Thu. Mar 23, 2023

Poster Site

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

[P1-2am] 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry

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

[P1-2am-01] Basis functions for molecular orbital calculations under high pressure

○Shigeru Ishikawa[1] (1. Tokai University)

[P1-2am-02] Designed antidotes for organophosphate insecticide toxicity treatment based on ONIOM calculations

○Nalinee Kongkaew[1], Alisa Vangnai[1], Panupong Mahalabutr[2], Phornphimon Maitarad[3], Thanyada Rungrotmongkol[1] (1. Chulalongkorn University, 2. khon kaen university, 3. Shaghai University)

[P1-2am-03] Virtual screening and experimental evaluation of furopyridine-based compounds towards EGFR and JAK2

Duangjai Todsaporn[1], Utid Suriya[2], Panupong Mahalapbutr[3], Athina Geronikaki[4], Kiattawee Choowongkomon[5,6], ○Thanyada Rungrotmongkol[1,6] (1. Center of Excellence in Biocatalyst and Sustainable Biotechnology, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 2. Program in Biotechnology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 3. Department of Biochemistry, Faculty of Medicine, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand, 4. Department of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece, 5. Department of Biochemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand, 6. Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand)

[P1-2am-04] Machine Learning-Based Retention Time Prediction of Phenols in HPLC Analysis

○Yushi Nakamura[1], Sha Koufu[1], Munakata Takuya[1], Yohei Oe[1], Tetsuo Ohta[1] (1. Doshisha University)

[P1-2am-05] FMO-guided structure-based design of darunavir analog against HIV-1 protease

○Hathaichanok Chuntakaruk[1], Kowit Hengphasatporn[4], Yasuteru Shigeta[4], Tanatorn Khotavivattana[1], Chanat Aonbangkhen[1], Vannajan Sanghiran Lee[2], Phornphimon Maitarad[3], Thanyada Rungrotmongkol[1], Supot Hannongbua[1] (1. The Chulalongkorn Univ., 2. The Univ. Malaya, 3. The Shanghai Univ., 4. The Univ. of Tsukuba)

[P1-2am-06] Total Electron Number Conservation and Fractional Occupation Number Based Divide-and-Conquer Time Dependent Coupled-Perturbed Method

○Ryusei Nishimura[1], Yoshikawa Takeshi[2], Ken Sakata[2], Hiromi Nakai[1,3] (1. Waseda University, 2. Toho University, 3. Waseda Research Institute for Science and Engineering)

[P1-2am-08] Prediction of site of metabolism for aldehyde oxidase by evaluating bond dissociation energy and atomic charges of substrates

○Yuto Shiotake[1], Toru Saito[1], Yu Takano[1] (1. Hiroshima City University)

[P1-2am-09] Electronic structure informatics for predicting spin-orbit coupling (2): Application to medium-scale complexes

○Yuika Takahashi[1], Nahoko Kuroki[1,2], Hirotoshi Mori[1] (1. Chuo University, 2. JCT ACT-X)

[P1-2am-10] Machine learning-based prediction of control landscape maps of laser-induced three-dimensional molecular alignment

○Tomotaro Namba[1], Ohtsuki Yukiyoshi[1] (1. Tohoku Univ.)

[P1-2am-11] Mechanism of bezlotoxumab reduction in binding capability to toxin B2 in *Clostridium difficile* by MD simulation studies

○Kun Karnchanapandh[1], Chonnikan Hanpaibool[2], Kamonpan Sanachai[3], Thanyada Rungrotmongkol[1,4] (1. Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 2. Biocatalyst and Environment Biotechnology Research Unit, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 3. Department of Biochemistry, Faculty of Science,

©The Chemical Society of Japan

Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand, 4. Center of Excellence in Biocatalyst and Sustainable Biotechnology, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand）

[P1-2am-12] Molecular Simulations of Metal-Organic Frameworks Using Neural Network Potential Force Field

○kuniya matsumura[1], norihumi yamamoto[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-2am-13] Theoretical analysis of the diffusion behavior of carbon dioxide in metal-organic frameworks

○Yuki Inoue[1], Norifumi Yamamoto[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-2am-14] Assessment of relativistic quantum chemical calculations for actinide/lanthanide separation techniques.

○Tsuyoshi Sumiyoshi[1], Nahoko Kuroki[1,2], Hirotoshi Mori[1] （1. Chuo University, 2. JST ACT-X）

[P1-2am-15] Description of σ-hole bonding interactions in Density-Functional Tight-Binding Methods

○Nichika Ozawa[1], Nahoko Kuroki[1,2], Hirotoshi Mori[1] （1. Chuo University, 2. JST ACT-X）

[P1-2am-16] Analysis of Solvent Electrostatic Potential Described by Solvation Models in Charged Systems

○Yuki Kanamaru[1], Toru Matsui[1] （1. Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba）

[P1-2am-17] Moleculer Orbital Study on Familly of Thiazolothiazole Molecule

○Sho Fukumura[1], Koki Kawase[1] （1. Yokohama Science Frontier High School）

[P1-2am-18] *In Silico* and *In Vitro* Screening for Anti SARS-CoV-2 Main Protease Inhibitors

○Piyatida Pojtanadithee[1], Kamonpan Sanachai[2], Phornphimon Maitarad[3], Kittikhun Wangkanont[1], Thanyada Rungrotmongkol[1] （1. Chulalongkorn University, 2. Khon Kaen University, 3. Shanghai University）

[P1-2am-19] Interaction analysis of DNA exonuclease mutants using molecular dynamics simulations and residue interaction network

○Hiroki Otaki[1] （1. Nagasaki University）

[P1-2am-21] Analyses of Raman intensities and electronic excited states of non-planar nanocarbons by singular value decomposition

○Keigo Yamaguchi[1], Yoshihiro Yamakita[1] （1. Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications）

[P1-2am-22] Theoretical Study of Zinc(II) Chloride-Catalyzed Grignard Addition Reaction of Nitriles

○Sahori Tsubaki[1], Miho Umezawa[1], Takeshi Yoshikawa[1], Ken Sakata[1], Kisara Kuwano[2], Riho Asukai[2], Ayako Nagayoshi[2], Haruka Hoshihara[2], Tsubasa Hirata[2], Manabu Hatano[2] （1. Toho University, 2. Kobe Pharmaceutical University）

[P1-2am-23] Theoretical study on the reaction mechanism of 1,4-addition of 1,3,5-trimethoxybenzene to N-methylmaleimide

○Chizuru Muguruma[1], Nobuaki Koga[2] （1. Chukyo University, 2. Nagoya University）

[P1-2am-24] Theoretical study on the synthesis pathway of polycyclic compounds from allene type zerumbone

○Noriko Tsuchida[1], Gengo Kashiwazaki[2], Takashi Kitayama[2] （1. Saitama Med. Univ., 2. Graduate School of Agriculture, Kindai Univ.）

[P1-2am-25] Theoretical study on the formation reactions of carbon chain molecules with excited states of diacetylene and ground state of propyne based on the molecular orbital theory

○Mizuki Nagafuji[1], Daisuke Nawata[1], Syouji Kudo[1], Hidenori Matsuzawa[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-2am-26] Metal phthalocyanine catalysts for NOx and CO decomposition using quantum chemical calculations

○Toshiki Adachi[1], Michinori Sumimoto[1] （1. The Univ. of Yamaguchi）

[P1-2am-27] Molecular Simulations on Electron-transfer Step Found in Baeyer-Villiger Monooxygenase

○Urabe Takayuki[1], Toru Saito[1], Yu Takano[1] （1. Hiroshima City University）

[P1-2am-28] Relativistic effects found in the chelates of ethylenediaminetetraacetic acids and heavy atoms on the spin-spin coupling.

○Shunsuke Fujii[1], Taisuke Kuwahara[1] （1. The

©The Chemical Society of Japan

University of Electro-Communications)

[P1-2am-29] A theoretical study on orbital levels of polymers for organic photovoltaic semiconductors using long-range corrected density functional theory

○Shingo Harada[1], Toru Matsui[2] (1. School of Science and Engineering, University of Tsukuba, 2. Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba)

[P1-2am-30] Development and proposal from "automated chemical research" to "autonomous chemical research" in the information age

○Kohtaro Yuta[1] (1. In Silico Data, Ltd.)

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

[P2-2am] 03. Physical Chemistry -Structure-

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

[P2-2am-01] Structural Rearrangement in Thin Films of Liquid Crystalline Organic Semiconductors

○Takayuki Oka[1], Nobutaka Shioya[1], Takafumi Shimoaka[1], Takeshi Hasegawa[1] (1. ICR, Kyoto Univ.)

[P2-2am-02] Phase transition behavior of 5-halosalicylidenealkylamines showing low melting points

○Haruka Ban[1], Ryo Koibuchi[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-2am-03] A study of hydrogen-bonded structures in liquid water by simultaneous measurements and multivariate analysis of high and low-frequency Raman spectra

○Yu Sato[1], Hajime Okajima[1] (1. Chuo University)

[P2-2am-04] Nonlinear Raman microspectroscopy with simultaneous detection of forward and backscattering

○Minami Yoshimura[1], Yusuke Murakami[3], Ryosuke Oketani[1], Christopher Takaya Knight[2], Makito Suzuki[2], Makiko Goto[2], Mariko Egawa[2], Hideaki Kano[1] (1. Kyushu University, 2. Shiseido Co., Ltd., 3. University of Tsukuba)

[P2-2am-05] Periodic array dependence of infrared absorption enhancement in silicon surface nanostructures

○Shiori Sato[1], Yushi Suzuki[2], Nobutaka Shioya[3], Takafumi Shimoaka[3], Takeshi Hasegawa[3], Toru Shimada[1] (1. Department of Education, Hirosaki University, 2. Department of Science and Technology, Hirosaki University, 3. ICR, Kyoto University)

[P2-2am-06] Synthesis and Structures of Hydrogen halide salts of Pyridinimines with Bridged Structures

○Naoya IWASAKI[1], Naoka INOUE[1], Akiko KIDO[1], Takayuki SUZUKI[1] (1. TOKYO DENKI UNIVERSITY)

[P2-2am-07] Vapor induced single crystallization of Pt(II) complex mediated by deliquescence

○Yasuhiro Shigeta[1], Motohiro Mizuno[1] (1. Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University)

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

[P3-2am] 05. Physical Chemistry -Chemical Kinetics and Dynamics-

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

[P3-2am-01] Reaction Mechanism of Reduction of Nitrite into NO by Copper(II) Complex: Difference between Nitrite and Nitro Complexes

○Yohei Kametani[1], Kei Ikeda[1], Yoshihito Shiota[1], Kazunari Yoshizawa[1] (1. IMCE, Kyushu Univ.)

[P3-2am-02] Micro Mechanical-motion of Small Particles Driven by Negative Radiation Pressure Based on Stimulated Emission

○Takato Mizoguchi[1], Masato Mori[1], Syoji Ito[1,2], Hikaru Sotome[1], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka Univ., 2. Osaka Metropolitan Univ.)

[P3-2am-03] Emission behavior of single nanoparticles (NPs) of perylene-diimide derivatives

○Tsukimi Iteya[1], Kageyama Hirotaka[1], Ali Eftekhari[3], Aude Bouchet[3], Michel Sliwa[3], Hamatani Shota[2], Kitagawa Daichi[2], Kobatake Seiya[2], Sotome Hikaru[1], Ito Syoji[1], Miyasaka Hiroshi[1] (1. Osaka University, 2. Osaka Metropolitan University, 3. Université de Lille)

[P3-2am-04] Temperature and excitation wavelength dependence in the photochromism of SBP-β-NP

○Yu Matsunaka[1], Tetsuya Yamamoto[1], Kazuki Hinago[1], Takayuki Murai[1], Sora Ishikawa[1], Yutaka Nagasawa[1] (1. Ritsumeikan Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P3-2am-05] Diffusion dynamics of electron ejected by multiphoton ionization in solution: relation with electron mobility
Tomoya Sawada[1], Hikaru Sotome[1], ○Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka University)

[P3-2am-06] Classical trajectory calculations for Penning ionization focusing on the orientation of benzene in a seeded molecular beam
○Jun Motoyoshi[1], Ryo Takahashi[2], Yoshihiro Yamakita[2] (1. School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, 2. Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications)

[P3-2am-07] Photodecarboxylation of Ketoprofen and Quantitative of Partial Molar Volume of Carbon Dioxide by Transient Grating Method
○Wataru Kashihara[1], Hyu Tamai[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-2am-08] Photo-oxidation dynamics of alcohol by a NAD^+-type zinc complex studied by femtosecond time-resolved spectroscopy
○Sora Ishikawa[1], Kazuki Hinago[1], Tetsuya Yamamoto[1], Yu Matsunaka[1], Takayuki Murai[1], Kazuki Shibahara[2], Ryo Kurata[2], Hideki Ohtsu[2], Yutaka Nagasawa[1] (1. Ritsumeikan Univ., 2. Univ. of TOYAMA)

[P3-2am-09] Ultrashort UV and Visible Pulse Laser Spectroscopic Study of the Photoisomerization
○Izumi Iwakura[1], Sena HASHIMOTO[2], Kotaro OKAMURA[1] (1. Kanagawa University, 2. JSPS)

[P3-2am-10] Peculiar oxidation reactions in the presence of ultrafine bubble oxygen
○Norimichi Takenaka[1], Yuriko Yamamoto[3], Yuta Michael Fujita[2], Tsuyoshi Kiriisshi[2], Yasuaki Maeda[1] (1. Osaka Metropolitan University, 2. Nano-Science Laboratory Corporation, 3. Osaka Prefecture University)

[P3-2am-11] Tracking of CO_2 reduction mechanism of Zn(II) porphyrin-Re(I) complex binary photocatalyst by time-resolved infrared spectroscopy
○Teruyuki Honda[1], Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Ren Sato[2], Yusuke Kuramochi[2], Akiharu Satake[2], Ken Onda[1] (1. Kyushu Univ., 2. Tokyo Univ. Sci.)

[P3-2am-12] Photoreaction of thionucleobases with normal nucleobases
○Kazuhisa Aritani[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-2am-13] Development of nanoscopic photoexcitation method by using up-conversion emission
○Makoto Yamada[1], Hirotaka Kageyama[1], Haruki Nagae[1], Hayato Tsurugi[1], Syoji Ito[1], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka University)

[P3-2am-14] Photoisomerization dynamics and temperature dependence of *cis*- N,N'-diacetylindigo
○Takayuki Murai[1], Kazuki Hinago[1], Tetsuya Yamamoto[1], Sora Ishikawa[1], Yu Matsunaka[1], Yutaka Nagasawa[1] (1. Ritsumeikan University)

Academic Program [Poster] | 07. Inorganic Chemistry | Poster

[P1-2vn] 07. Inorganic Chemistry

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

[P1-2vn-01] Low-temperature formation of α－alumina from polyhydroxoaluminum complex gels containing various amino acids
○Yuta Yamada[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P1-2vn-02] Synthesis and morphology control of swellable Li-taeniolite mica using Li-rich raw mixtures.
○Misuzu Yabuki[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu Univ.)

[P1-2vn-03] Synthetic method of metal substituted tetratitanium heptoxide
○Tomoko Kubota[1], Riku Seiki[1], Akito Fujisawa[1], Akhmad Fadel Fadilla[1], Shinichi Ohkoshi[2], Hiroko Tokoro[1] (1. The Univ. of Tsukuba, 2. The Univ. of Tokyo)

[P1-2vn-04] Crystal structure and Molecular dynamics simulation of zirconium cyclosilicates synthesized for short time by hydrothermal method
○Rie Shimanouchi[1], Takuro Ikeda[1], Shogo Inoue[1] (1. Kochi University)

[P1-2vn-05] Synthesis of tannic acid/silica hybrid nanoparticles by using only aminosilane as a silica source
○Yoshiki Aoto[1], Kumamoto Narumi[2], Mine Shinya[2],

©The Chemical Society of Japan

Matsuoka Masaya[2], Doshi Satoru[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Osaka Metropolitan University)

[P1-2vn-06] Synthesis of λ-Ti_3O_5 using titanium chloride as starting material

○Akhmad Fadel Fadilla[1], Akito Fujisawa[1], Riku Seiki[1], Fangda Jia[2], Shin-Ichi Ohkoshi[2], Hiroko Tokoro[1] (1. University of Tsukuba, 2. The Univ. of Tokyo)

[P1-2vn-07] Synthesis method of zirconium dioxide

○Asano Natsuki[1] (1. University of Tsukuba)

[P1-2vn-08] Single-step solvothermal synthesis of FeO_x–CeO_2 porous spheres and their applications to reverse water-gas shift reaction

○Honoka Kajimoto[1], Ayano Taniguchi[1], Kazuya Kobiro[1] (1. Kochi University of Technology)

[P1-2vn-09] Single-step solvothermal synthesis of porous RuO_2– IrO_2 nanoparticles

○Kenjiro Tanaka[1], Ayano Taniguchi[1], Kazuya Kobiro[1] (1. Kochi University of Technology)

[P1-2vn-10] Correlation between acid strength and equilibrium constant for Na-Cs ion exchange of zeollite

○Hayato Tamura[1], Riri Honda[1], Yuya Kawatani[2], Yu Moriwaki[2], Naonobu Katada[2] (1. Tottori University Junior High School, 2. Tottori University)

[P1-2vn-11] Preparation of Metal Organic Frameworks including Ag nanoparticles

○Junya Kato[1], Tomoyuki Haraguchi[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-2vn-12] Fabrication of oriented crystalline MOF thin film of $[Cu(bpy)_2(OTf)_2]$ by casting method

○Taisei Sato[1], Tomoyuki Haraguchi[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-2vn-13] Preparation of metal-organic frameworks encapsulating palladium nanoparticles

○Hideyuki Miyatake[1], Tomoyuki Haraguchi[1], Takashiro Akitsu[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-2vn-14] Efficient synthetic approach to reusable granular titanosilicate for strontium adsorption

○Masatoshi Onuki[1], Yuta Morioka[1], Ryohei Tanimoto[2], Naoki Asao[1,2], Taketoshi Minato[3], Natsuhiko Yoshinaga[4], Kazuto Akagi[4], Joseph Hriljac[5] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3. IMS, 4. AIMR, Tohoku University, 5. Diamond Light Source)

[P1-2vn-15] Synthesis of MgAl-Layered Double Hydroxides having long interlayer distance from polyhydroxoaluminum complex solutions and polyvalent organic anions

○Ryota Ochi[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P1-2vn-16] Amorphous Molybdenum Oxide Nanosheets/Organic Polymer Composites for Photochromic Materials

○Katsutoshi Fukuda[1], Masahito Morita[1], Kazuhiro Kumagai[2], Takeshi Abe[1] (1. Kyoto University, 2. AIST)

[P1-2vn-17] Incorporation of single-molecule magnet effect and optical thermometry in cyanido-bridged d-f assemblies

○Junhao Wang[1,2], Jakub Zakrzewski[3], Mikolaj Zychowicz[3], Michal Heczko[3], Koji Nakabayashi[2], Hiroko Tokoro[1], Szymon Chorazy[3], Shin-ichi Ohkoshi[2] (1. University of Tsukuba, 2. The University of Tokyo, 3. Jagiellonian University)

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

[P2-2vn] 08. Catalysts and Catalysis

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

[P2-2vn-01] Theoretical Study for the effect of Oxygen Vacancy in Au/ZnO catalyst

○Tomohisa Yonemori[1], Mitsutaka Okumura[1] (1. Osaka University)

[P2-2vn-02] Partially Thiolated Au Cluster Catalysts on Layered Double Hydroxide: Atomic-Level Size Effect on Oxidation Catalysis

○Shinya Masuda[1], Shinjiro Takano[1], Tatsuya Tsukuda[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-2vn-03] Application of dendritic polyphenylazomethine-encapsulated PdNPs for heterogeneous Suzuki-Miyaura coupling reaction and Suppression of the Pd leaching

○Akira Fujii[1] (1. Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture)

[P2-2vn-04] Mist Chemical Vapor Deposition and Characterization of Orientation Controlled Iron Oxide Photoelectrode.

©The Chemical Society of Japan

○Kazuki Shimazoe[1], Hiroyuki Nishinaka[1], Yoko Taniguchi[1], Kazutaka Kanegae[1], Masahiro Yoshimoto[1] （1. Kyoto Institute of Technology）

[P2-2vn-05] Tantalum Oxide Photocatalyst Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition (CVD) Method for Water Splitting

○Masamu Nishimoto[1], Koichi Yokosawa[1], Yoshiyuki Abe[1], Takehide Homma[1], Yuji Takatsuka[1], Hideto Furuno[2], Nobuo Saito[2], Tadachika Nakayama[2], Takashi Goto[2] （1. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 2. Nagaoka University of Technology）

[P2-2vn-06] Effects of CdS modification for $La_5Ti_2Cu_{0.9}Ag_{0.1}O_7S_5$ on photocatalytic hydrogen evolution activity

○Haruto Yonehara[1], Ryunosuke Iwaya[1], Yosuke Kageshima[1], Katsuya Teshima[1], Kazunari Domen[2], Hiromasa Nishikiori[1] （1. Shinshu University , 2. RISM）

[P2-2vn-07] Development of $Zn_xCd_{1-x}Se$ nanowire photoanodes intended for improved photovoltaic performances of nonaqueous photoelectrochemical cells

○Koki Miyama[1], Hiroto Takano[1], Mika Nishizawa[1], Yosuke Kageshima[1], Katsuya Teshima[1], Kazunari Domen[2], Hiromasa Nishikiori[1] （1. Shinshu University, 2. RISM）

[P2-2vn-08] Direct oxidation of cellulose in liquid phase using visible-light-responsive photoanodes

○Koh Ota[1], Hiromasa Wada[1], Kageshima Yosuke[1], Katsuya Teshima[1], Hiromasa Nishikiori[1] （1. Shinshu University）

[P2-2vn-09] Photocatalytic Degradation of Hydrogen Sulfide in Gas Phase Using g-C_3N_4 /CdS

○Tomofumi Katayama[1], Morio Nagata[1] （1. Tokyo University of Science）

[P2-2vn-10] Rutile TiO_2 photocatalysts modified with Au co-catalyst utilizing electron traps

○Tomoki Akiyama[1], Haruki Nagakawa[1], Tetsu Tatsuma[1] （1. IIS. The Univ. of Tokyo）

[P2-2vn-11] Efficient photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 using water as an electron donor over a Pd-Ru cocatalyst-loaded $NaTaO_3$:Sr photocatalyst

○Suguru Yagihashi[1], Yuichi Yamaguchi[1,2], Akihiko Kudo[1,2] （1. Tokyo Univ. of Science, 2. CVRC, RIST TUS）

[P2-2vn-12] Study on the synthesis of GaN:ZnO solid solutions with elemental substitution in sealed evacuated tubes and their photocatalytic activity

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

[P2-2vn-13] Investigation on the influence of starting materials on the synthesis of GaN:ZnO solid solutions in sealed evacuated tubes

○Hiroka Sandaiji[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3] （1. Shinshu University, 2. Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, 3. Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

[P2-2vn-14] Effect of polyethylene glycol addition on photocatalytic hydrogen production using graphene oxide as a co-catalyst

○Naoki Ito[1], Morio Nagata[1] （1. Tokyo University Of Science）

[P2-2vn-15] Study on oxygen evolution reactions using $SrTaO_2N$ from aqueous solutions of various electron acceptors

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

[P2-2vn-16] Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Disilicide/Ta_3N_5 Composite Powder

○Kensuke Akiyama[1], Tetsuya Okuda[1], Yasuhiro Naganuma[1], Hiroshi Irie[2] （1. Kanagawa Inst. of Ind. Sci. and Tec., 2. Univ. of Yamanashi）

[P2-2vn-17] Effects of co-catalysts on the photoelectrochemical properties of GaN:ZnO synthesized in sealed evacuated tubes

○Shuji Sekimori[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3] （1. The Univ

©The Chemical Society of Japan

Shinshu of Shinshu, 2. Graduate School of MedicineScience and Technology, Shinshu University, 3. Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency)

[P2-2vn-18] Preparation of TiO_2 photocatalyst supported on floating substrate and evaluation of water purification

○Riku Kanezawa[1], Morio Nagata[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-2vn-19] Study on origin of visible light absorption of layered oxyhalide photocatalysts with two different halogen layers

○Hajime Suzuki[1], Yusuke Ishii[1], Abe Ryu[1] (1. Kyoto University)

[P2-2vn-20] Application of oxyhydrides as electrocatalysts

○Issei Yamamoto[1], Kazuki Takaoka[2], Shunta Nishioka[1], Daichi Kato[2], Hiroshi Kageyama[2], Kazuhiko Maeda[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University)

[P2-2vn-21] Preparation of Cu-based nanoalloy catalysts for electrochemical nitrogen reduction reaction

○Kaichao Zhang[1], Takehiko Sasaki[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-2vn-22] Reaction mechanism of ammonia decomposition reaction on oxynitride supported Ni catalyst

○Kazuki Miyashita[1], Kiya Ogasawara[1], Masayoshi Miyazaki[1], Hideki Kato[2], Hideo Hosono[1], Masaaki Kitano[1] (1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University)

[P2-2vn-23] Pt-Rh coexistence effect on bioethanol steam reforming reaction over Pt-Rh/$LaAlO_3$ catalysts

○Asahi Sugawara[1], Kei Sato[1], Naoko Kikuchi[1], Tatsuya Yamazaki[1], Masahiro Katoh[2], Takushi Yoshikawa[3], Mamoru Wada[3] (1. Ishinomaki Senshu University, 2. Tokushima University, 3. Sanwa Starch Co. Ltd.)

[P2-2vn-24] Kinetic analysis of catalytic hydrothermal oxidative degradation of organic pollutants

○Yuzuka Ishibashi[1], Noritsugu Kometani[1] (1. Osaka Metropolitan Univ)

[P2-2vn-25] Effects of Au Addition onto Pt/MFI Catalysts on Partial Oxidation of Bioethanol to Acetaldehyde

○Kei Sato[1], Asahi Sugawara[1], Naoko Kikuchi[1], Tatsuya Yamazaki[1], Sayaka Kato[1], Masahiro Katoh[2], Takushi Yoshikawa[3], Mamoru Wada[3] (1. Ishinomaki Senshu University, 2. Tokushima University, 3. Sanwa Starch Co. Ltd.)

[P2-2vn-26] Oxidation of Alkanes Catalyzed by Cp* Iridium(III) Dichloro Complexes Bearing the NHC Ligand

○Sakura Yoshiyama[1], Yasutaka Kataoka[1] (1. Nara Women's University)

[P2-2vn-27] Hydrodechlorination of chlorophenol in water over platinum catalysts modified with an organophosphonic acid bearing a terminal azide group on an alumina support

○Tetsuya Yoneda[1], Ken-ichi Itou[1] (1. Nihon Univ.)

[P2-2vn-28] Synthesis of 1,7-disubstituted *peri*-Xanthenoxanthene

○Kouki Shibata[1], Toshiyuki Kamei[1] (1. National Institute of Technology, Nara College)

[P2-2vn-29] Synthesis and properties of acyl-substituted *peri*-xanthenoxanthene derivatives

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

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

[P3-2vn] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

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

[P3-2vn-01] Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions using a small amount of dioxane

○Kiyoshi Tanemura[1] (1. The Nippon Dental University)

[P3-2vn-02] γ-Selective Aldol Condensation Using β-Diketones

○Kyosuke Sugihara[1], Aki Tanaka[2], Hitoshi Abe[1] (1. Graduate School of Science and Engineering, Univ. of Toyama, 2. Faculty of Engineering, Univ. of Toyama)

[P3-2vn-03] Synthesis of DHHDP Group Based on Hypothetical Biogenetic Routes

©The Chemical Society of Japan

○Keito Murayama[1], Sae Kadomura[2], Hitoshi Abe[1]
（1. Graduate School of Science and Engineering, Univ. of Toyama, 2. Faculty of Engineering, Univ. of Toyama）

[P3-2vn-04] Synthesis of helical quinone derivatives by oxidative coupling reaction of 2-hydroxyhelicene derivatives and their rearrangement to various heterocyclic derivatives

○Soyu Uchibori[1], Nanami Kimura[1], Sharif Md. Hossain[1], Mahmuda Akter [1], Michinori Karikomi[1]
（1. Utsunomiya Univesity）

[P3-2vn-05] Synthesis and properties of guaiazulene dimers linked with heterocycles

○Junnosuke Ninomiya[1], Ohki Sato[1] （1. Saitama University）

[P3-2vn-06] Investigation of reductive allylation using diallyl sulfate

○Kohei Otake[1], Kazuhira Miwa[1], Shinobu Aoyagi[1], Shogo Morisako[2], Takahiro Sasamori[2], Hideki Yorimitsu[3] （1. Nagoya City University, 2. University of Tsukuba, 3. Kyoto University）

[P3-2vn-07] Synthesis and Properties of 2-Methoxy-[6]helicene

○Masaya Miyamoto[1], Makoto Miyamoto[1] （1. Tokyo Denki Univercity）

[P3-2vn-08] Synthesis, Properties Applications of V-shaped Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives

○Hyeonju Jeong[1], Makoto Miyasaka[1] （1. Tokyou Denki University）

[P3-2vn-09] Synthesis of Triazolium Salts from Triazenes and Unsaturated Hydrocarbons

○Daiki Sawaguchi[1], Masaaki Sakuma[1], Yuki Obara[1], Kaede Kawamatsu[1], Kentaro Sakamaki[1], Kazuhiro Nishio[1], Shunsuke Hayakawa[1], Ryosuke Haraguchi[1]
（1. Chiba Institute of Technology）

[P3-2vn-10] Synthesis of β-Carboline-1-ones via 3-Amino-2-pyridone Synthesis Using the Conjugate Addition Reaction of Diethyl 2-Aminomalonate to Alkynyl Imines

Hiroyoshi Masuda[1], ○Honoka Mori[1], Yuki Morisita[1], Rikuto Sasaki[1], Kaito Takahata[1], Kento Uemura[1], Iwao Hachiya[1] （1. Mie University）

[P3-2vn-11] Synthesis of Fused Aminopyridines with Unsubstituted Cyanamides by [2+2+2] Cycloaddition Reaction

○Yu-ki Sugiyama[1], Syota Horii[1], Masaki Amo[1] （1. National Institute of Technology, Anan College）

[P3-2vn-12] Synthesis of 3,6-Substituted 2-Aminopyridines by [2+2+2] Cycloaddition Reaction

○Syota Horii[1], Yu-ki Sugiyama[1] （1. National Institute of Technology, Anan College）

[P3-2vn-13] Synthesis of Pyranoindol-1-ones via 3-Amino-2-pyrone Synthesis Using the Conjugate Addition Reaction of Diethyl 2-Aminomalonate to Alkynyl Ketones

Kota Fukuoka[1], ○Ren Yamasaki[1], Katsutoshi Imai, Kotaro Hirano[1], Shinsuke Goto, Iwao Hachiya[1] （1. Mie University）

[P3-2vn-14] Efficient Synthesis of Helicene-like Molecules via Intramolecular Diazo Coupling of Binaphthyl Compounds as a Key Step

○Naoyuki Aso[1], Yasushi Yoshida[1], Takashi Mino[1], Masami Sakamoto[1] （1. Chiba University）

[P3-2vn-15] Synthesis of pyrimidines from amidines and allylic alcohols using catalytic dehydrogenation

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

[P3-2vn-16] Synthesis of Heterocyclic Compounds by Oxidative Coupling Reaction of Dihydroxyhelicene Derivatives

○Kensuke Ueki[1], Suzuki Koki[1], Kazuki Nagami[1], Yuutaro Narita[1], Michinori Karikomi[1] （1. Utsunomiya University）

[P3-2vn-17] Efficient method for the preparation of Imidazole-2-carboxylic acid derivatives

○Tatsuya Fujita[1], Masanori Murakami[1] （1. Toray Industries, Inc.）

[P3-2vn-18] Synthesis and Aldose Redactase Inhibitary Activity of Botryllazine B Analogues Modified with Arylsulfonyl and Arylsulfinyl Groups at the C2-Position

○Yu Shirai[1], Masaru Goto[1], Ryouta Saitou[1,2] （1. Toho University, 2. Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University）

[P3-2vn-19] Total Synthesis of Cleomiscosin D Based on Cycloaddition of *o*-Quinone

○Hiroki Sanechika[1], Ryota Kimura[1], Fumiya Tomokuni[2], Aki Miura[1], Kazuki Yasuda[2], Atsuhito

©The Chemical Society of Japan

Kuboki[1,2], Masayuki Haramura[1,2], Susumu Ohira[1,2] (1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Okayama Univ. of Sci.)

[P3-2vn-20] Pictet-Spengler reaction in subcritical water under non-catalytic conditions

○Manase Mizuno[1], Tsunehisa Hirashita[2] (1. Nagoya Inst. of Tech., 2. Grad. Sch. Eng., Nagoya Inst. of Tech.)

[P3-2vn-21] Synthesis of 7-Aryldihydropyrano[3,2-c]pyrazoles Derivatives

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

[P3-2vn-22] Synthesis and Properties of Peropyrene Derivatives with Nitrogen Atoms in Conjugating Frameworks

○Hotsuma Inada[1], Yoshimitsu Tachi[1], Masatoshi Kozaki[1] (1. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University)

[P3-2vn-23] Reaction of *N*-sulfonyl-1,2,3-triazole with β-Diketone

○Takuya Koizumi[1], Yuto Yabuuchi[1], Yuki Sakai[1], Taiga Fujimoto[1], Ryoto Itani[1], Naoki Michihira[1] (1. Kobe City College of Technology)

[P3-2vn-24] Synthesis and properties of dibiphenyl-substituted bridged (*R*)-binaphthyl derivatives

○Toru Kawaida[1], Keiji Mizuki[1], Masaharu Sugiura[1], Takunori Harada[2], Taizo Hatta[1] (1. Sojo University, 2. Oita University)

[P3-2vn-25] Synthesis and photophysical properties of heteroatom-rich polycyclic aromatic compounds derived from natural amino acids

○Yoshimitsu Tachi[1], Taisei Maeda[1], Masatoshi Kozaki[1] (1. Osaka Metropolitan University)

[P3-2vn-26] Synthesis and properties of bis(triarylamino)-substituted tetraarylimidazole and phenanthroimidazole

○Taizo Hatta[1], Momoka Fujimoto[1], Yusuke Shimada[1], Keiji Mizuki[1] (1. Sojo University)

[P3-2vn-27] Synthesis of V-shaped molecules bearing electron-deficient π-system and the development of columnar liquid crystals

○Kota Ono[1], Kensuke Suga[1], Katsuki Miyokawa[1], Shohei Saito[1] (1. Kyoto University)

[P3-2vn-28] Synthesis of a highly strained macrocyclic phenanthroline derivative

○Naruki Ishida[1], Yoshitaka Tsuchido[2], Takaki Kanbara[1], Junpei Kuwabara[1] (1. Univ. of Tsukuba TREMS, 2. Tokyo University of Science)

[P3-2vn-29] Synthesis of 2-Benzimidazolones from CO_2 Catalyzed by Alumina

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

[P3-2vn-30] Construction of 4-membered heterocycles by cycloisomerization

Ayami Osato[1], Takashi Fujihara[2], ○Hiroki Shigehisa[1] (1. Musashino university, 2. Saitama university)

[P3-2vn-31] Development of Domino 1,4-Addition Reactions of Ketene Silyl Acetals to Dialkynyl Ketones Catalyzed by Scandium Triflate: Synthesis of Multi-Substituted δ-Lactones

Isaka Keisuke[1], ○Atsuya Kawazoe[1], Suzuki Machiyo[1], Watanabe Yuya[1], Hachiya Iwao[1] (1. Mie university)

[P3-2vn-32] Palladium-Catalyzed Silylative Ring-Opening of Vinylepoxides and Vinylaziridines; Its Application to Heterocycle Synthesis

○Ikuru Anzai[1], Hidenori Kinoshita[1], Katsukiyo Miura[1] (1. The Univ. of Saitama)

[P3-2vn-33] Synthesis of novel 1-azaazulene derivatives fused quinazolinone skeleton

○Miyu Fujihara[1], Hiroyuki Fujii[2] (1. Yamaguchi University Graduate School, 2. Yamaguchi University Science Research Center)

[P3-2vn-34] Iron-Catalyzed C– H Activation and Cyclization of Ketones with Alkynes

○Yan Zhang[1], Eiichi Nakamura[1], Rui Shang[1] (1. The University of Tokyo)

[P3-2vn-35] Development of heavy-metal-free reductive coupling of benzothiazole sulfones with arylacetylenes

○Takuma Shimotori[1], Haruka Iwama[1], Hidemi Yoda[1], Tetsuya Sengoku[1] (1. Shizuoka University Graduate School of Integrated Science and Technology)

[P3-2vn-36] Facile Construction of 1,2,4-Triazoline Skeleton Based on Umpolung Reaction of α-Imino Esters

○Hidetoshi Ida[1], Yasushi Yoshida[1], Takashi Mino[1],

©The Chemical Society of Japan

Masami Sakamoto[1] (1. Chiba University)

[P3-2vn-37] Synthesis of Cyclic Carbonates from Diols and CO_2 Catalyzed by Nickel Bromide-DBU and Assisted by 2-Cyanopyridine

○Masatoshi Mihara[1], Tsuzumi Arai[2], Kengo Hyodo[2], Shuichi Nakao[1], Takeo Nakai[1], Takatoshi Ito[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Faculty of Science and Engineering, Kindai University)

[P3-2vn-38] Synthesis of Brachydins

○Mayuko Morita[1], Yoshiharu Okada[1] (1. Kindai University)

[P3-2vn-39] Synthesis and Complexation of Multidentate Ligands with Selenium-bridged Nitrogen-containing Heteroaromatic Rings

○Ryoya Suganuma[1], Miyabi Hirakawa[1], Osamu Niyomura[1] (1. Chubu University)

[P3-2vn-40] Synthesis of Selanyl Imidazopyridine Derivatives and Influence of Substituents for Halochromism

○Shunya Kojima[1], Osamu Niyomura[1] (1. Chubu University)

[P3-2vn-41] Synthesis of Chloroalmane derivatives bearing a bulky ferrocenyl group

○Togo Aznai[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Sciene and Engineering, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-42] Selenium-Catalyzed Enantioselective Chlorination of Allyl MIDA Boronetes

○Hiroto Kimura[1,2], Takuya Hashimoto[2], Maito Urushibata[1,2] (1. Chiba University, 2. RIKEN)

[P3-2vn-43] Synthesis and properties of naphthalene derivatives having sulfonium groups

○Naoya Kitamura[1], Kazunori Hirabayashi[1], Toshio Shimizu[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

[P3-2vn-44] Attempted Synthesis of a ferrocenylstibene

○Ayumi Kimura[1], Sasamori Takahiro[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-45] α-tosyloxylation of ketones using hypervalent organotellurium compounds.

○Tsubasa Nagano[1] (1. Graduate of Tokai)

[P3-2vn-46] Attempted synthesis of a Biphenyl-linked Phosphine-Alane Derivative Bearing a 9-Tryptycyl Group

○Takanori Iwasaki[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-47] Synthesis and Reaction a bis(ferrocenyl)stannylene

○Keisuke Iijima[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-48] Synthesis and Reactivities of 1,3-diphenyl-*1H*-dibenzo[d,f][1,3]dithiepin-1-ium

○Mai Umeoka[1], Yuuka Matsumura[1], Keiko Noguchi[1], Takayoshi Fujii[1] (1. Nihon University)

[P3-2vn-49] Identification and Property of a Reduced Hexaazatrinaphthylene

○Takahiro Oshima[1], Kan Wakamatsu[1], Kiyoshi Fujisawa[2], Hideyuki Higashimura[1] (1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Col. of Sci., Ibaraki Univ.)

[P3-2vn-50] Synthesis and properties of aminotroponimine dendrimers with *S*-alkyl linkers

○Yukino Imai[1], Raichi Takayasu[1], Ohki Sato[1] (1. The Univ. of Saitama)

[P3-2vn-51] Generation of a Binaphthalene-substituted Germylene

○Masaru Kanaoka[1], MORISAKO Shogo[2], SASAMORI Takahiro[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-52] Substituent effects on hyperconjugative antiaromaticity in dibenzo- and dinaphthosilepinyl dianions

○Hiroki Kuchiishi[1], Kana Kobayashi[2], Takuya Kuwabara[2], Youichi Ishii[1] (1. Chuo Univ., 2. Ochanomizu Univ.)

[P3-2vn-53] A strategy on synthesis of a common precursors for α-difluoromethyl amino acids

○Masaya Shiraishi[1], Toshimasa Katagiri[1], Shinji Hiramatsu[2] (1. Tokyo University of Technology, 2. Okayama University)

[P3-2vn-54] Synthesis of Bis(ferrocenyl)chlorostibine

©The Chemical Society of Japan

Bearing an Intramolecular Coordination Moiety

○Shin-ya Kawamoto[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-55] Attempted Synthesis of a Disila[2]ferrocenophane with Dibenzosiloles

○Shinnosuke Usuba[1], Shogo Morisako[2,3], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-56] Attempted Synthesis of a [2]Ferrocenophane Derivative Bridged by a Disilene Moiety with Triptycyl Groups

○Suzuka Ishibashi[1], Sasamori Takahiro[2,3] (1. Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 3. TREMS, University of Tsukuba)

[P3-2vn-57] Attempted Synthesis of a 5,6-Dihydro-6-stannaphenanthridine Derivative

○Ryo Hatsumi[1], Shogo Morisako[2,3], Sasamoro Takahiro[2,3] (1. Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-58] Attempted Synthesis of a 1,2-Dihydro-2-stannabenzoazete Derivative

○Riko Kato[1], Shogo Morisako[2,3], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-59] Attempted Synthesis of a Cyclic Digermene Bearing Bulky Ferrocenyl Groups

○Miwako Kawai[1], Takahiro Sasamori[2] (1. Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-60] Formation of Macrocyclic Pd Complexes and Their Conversion to Polyfluorocycloparaphenylene by Controlling Reactivity Using Ligands

○Hiroya Igarashi[1], Takaki Kanbara[1], Junpei Kuwabara[1] (1. Univ. of Tsukuba TREMS)

Academic Program [Poster] | 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology- | Poster

[P4-2am] 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology-

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

[P4-2am-01] Silver-Promoted Fluorination Reactions of α-Bromoamides: The Intermediacy of Aziridinone

○Satoshi Mizuta[1], Masahiro Tabira[2], Takeshi Ishikawa[2] (1. Grad. Sch. Biomed. Sci., Nagasaki Univ., 2. Grad. Sch. Sci. Eng., Kagoshima Univ.)

[P4-2am-02] Design, synthesis, and properties of *des*-D-ring interphenylene derivatives of 1α,25-Dihydroxyvitamin D_3

○Ryoji Hotta[1], Kota Ibe, Haruki Nakada, Mayu Ohgami, Takeshi Yamada[1], Sentaro Okamoto[1] (1. Kanagawa University)

[P4-2am-03] Development of Synthetic Methods for Substituted Cyclic Ketones and Application.

○Yuhao Wu[1], Issin Tomiya[1], Kengo Hyodo[1] (1. Kindai University)

[P4-2am-04] Asymmetric total synthesis of a bioactive lignanamide using ring-opening cyclization of Activated cyclopropylcarbinols and synthetic support for the reaction mechanism.

○Yusuke Araki[1], Taichi Saito[1], Kazuki Shibata[1], Ryohei Takagi[1], Yuka Shimizu[1], Naoya Takaki[1], Yoshinori Nishii[1] (1. Shinshu university)

[P4-2am-05] Central-to-axial chirality exchange from enantioenriched donor– acceptor cyclopropylcarbinols to axially chiral arylnaphthalenes via aryldihydronaphthalenes

○Taichi Saito[1], Yuka Shimizu[1], Yusuke Araki[1], Yoshinori Nishii[1] (1. The Univ. of Shinshu)

[P4-2am-06] Zinc(II) Chloride-Catalyzed Grignard Addition Reaction of Nitriles

○Manabu Hatano[1], Kisara Kuwano[1], Riho Asukai[1], Ayako Nagayoshi[1], Haruka Hoshihara[1], Tsubasa Hirata[1], Miho Umezawa[2], Sahori Tsubaki[2], Takeshi Yoshikawa[2], Ken Sakata[2] (1. Kobe Pharmaceutical University, 2. Toho University)

©The Chemical Society of Japan

[P4-2am-07] Chiral halonium salt catalyzed Mannich reaction of cyanoesters and ketimines to construct the vicinal chiral tetrasubstituted carbon center
○Maho Aono[1], Yasushi Yoshida[1], Takashi Mino[1], Masami Sakamoto[1] (1. Chiba University)

[P4-2am-08] Oxidative Intramolecular Cyclization of Allenylsilane-tethered Phenols
○Kazuhiko Sakaguchi[1], Ryoma Kishimoto[1], Yuka Iwakiri[1], Takahiro Nishimura[1] (1. Osaka Metropolitan University)

[P4-2am-09] Solvent effect on the introduction of silyl protecting groups into alcohols in the presence of iodine
○Yoshikazu HIRAGA[1], Takumi Nagai[1], Ryukichi Takagi[2], Mio Sugiura[1], Yuuki Nazuka[1], Mio Miyahama[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology, 2. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

[P4-2am-10] Pd(0)-catalyzed acyl rearrangement of enol esters through acyl C– O bond cleavage
○Yosuke Kanda[1], Yoshiki Otawa[1], Kenichi Michigami[2], Mitsuhiro Ueda[2], Masato Ohashi[2] (1. Osaka Prefecture University, 2. Osaka Metropolitan University)

[P4-2am-11] Asymmetric Synthesis of Arctigenin using Ir catalyzed Tischenko Reaction
○RUI JIANG[1], Ismiyarto Ismiyarto[1], Dayang Zhou[1], Kaori Asano[1], Takayoshi Suzuki[1], Takeyuki Suzuki[1] (1. Sanken, Osaka University)

[P4-2am-12] Synthetic studies of microbial hormones using biocatalytic reactions as key reactions
○Keigo Sugimoto[1], Monna Takashi[1], Keigo Kakumaru[1], Yusuke Suzuki[1], Ken-ichi Fuhshuku[1] (1. Meisei University)

[P4-2am-13] Development of biocatalytic asymmetric isomerization toward the synthesis of optically active butenolides
○Keigo Kakumaru[1], Atsushi Sakurai[1], Ken-ichi Fuhshuku[1] (1. Meisei University)

[P4-2am-14] Construction of a quaternary asymmetric carbon by using chiral phase transfer catalysts
○Cheng Han[1], Takuji Hirose[1], Koichi Kodama[1] (1. saitama university)

[P4-2am-15] Synthesis of Canadensolide
○Mina Nagarede[1], Yoshiharu Okada[1] (1. Kindai University)

[P4-2am-16] Niobate Nanowires as Visible-Light Responsive Photocatalysts for Oxidative Cleavage of Olefins
○Yushi Hikida[1], Naoki Asao[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University)

[P4-2am-17] Silver-Catalyzed Oxidative Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction of Cyclopentanol Derivatives to 1,5-Dicarbonyl Compounds
○Shingo Ishikawa[1], Keigo Fugami[1] (1. Tokyo Medical University)

[P4-2am-18] Difluorocyclopropanation of push-pull conjugated dienes
○Sekiguchi Daisuke[1], Sugiishi Tsuyuka[1], Amii Hideki[1] (1. Gunma University)

[P4-2am-19] Synthetic studies of Amijiols
○Tomoki Tanaka[1], Toyoharu Kobayashi[1], Yuichiro Kawamoto[1], Hisanaka Ito[1] (1. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

[P4-2am-20] Synthetic study of purpurolide A
○Moe Sato[1], Toyoharu Kobayashi[1], Yuichiro Kawamoto[1], Hisanaka Ito[1] (1. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

[P4-2am-21] Synthesis of α-Alkoxyamides via the *O*-Alkylation of α-Ketoamides
○Ayaki Yamamoto[1], Shunya Terasawa[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P4-2am-22] Umpolung Reactions of α-Imino Thioesters Having a Thiazoline Skeleton
○Yuji Iida[1], Takehiro Shimizu, Isao Mizota (1. Mie University)

[P4-2am-23] Development of Radical Reactions Utilizing Umpolung Reaction of α-Iminoesters .
○Daichi Sakurai[1], Mizuki Yamaguchi[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P4-2am-24] Development of Synthetic Approach for Petasin Derivatives
○Takuya Ochi[1], Eiji Yamaguchi[1], Akichika Ito[1] (1. Gifu Pharmaceutical University)

[P4-2am-25] A solid-supported cyclic telluride catalyst for solid-liquid biphasic disulfide bond formation of organothiols and peptidyl thiols
○Yuya Nishizawa[1], Yuri Sato[1], Arai Kenta[1] (1. Tokai Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P4-2am-26] Generation of 2-pheynl lithium and its reaction with bulky electrophiles using flow microreactor
○Masatomo Iwata[1], Yosuke Ashikari[1], Aiichiro Nagaki[1] （1. Hokkaido University）

[P4-2am-27] Environmentally benign lactam synthesis from alkenyl carboxylic acids under zeolite inclusion
○Hieoki Shinomiya[1], Yasunao Kuriyama[1], Akihiro Asakura （1. Yamagata University）

[P4-2am-28] Catalytic reactions in water using Pd-catalysts immobilized on thermo-responsive polymers.
○Rikito Arai[1], Yuko Takeoka[1], Masahiro Rikukawa[1], Noriyuki Suzuki[1] （1. Sophia University）

[P4-2am-29] Esterification and amidation by the use of ceramic catalysis under microwave irradiation
○Riko Arai[1], Kosuke Matsuda[1], Hirokazu Iida[1] （1. Kanto Gakuin Univ.）

[P4-2am-30] Glycosylation between Galactose and Sialic Acid Derivatives Using Low-Temperature Microwave Reaction
○Daiki Nawa[1], Nagomi Fujiwara[1], Hiroki Shimizu[2], Hirokazu Iida[1] （1. Kanto Gakuin University, 2. AIST）

[P4-2am-31] Friedel-Crafts reaction by the use of montmorillonite catalyst under microwave irradiation for the synthesis of 4-phenylbutanoic acid derivatives
○Akane Takahashi[1], Mika Sakai[1], Anju Wakabayashi[1], Shiho Asakura[1], Hirokazu Iida[1] （1. Kanto Gakuin Univ.）

[P4-2am-32] Investigation of microwave irradiation effect for the synthesis of pyrrole-imidazole polyamide
○Mika Fukatsu[1], Hirokazu Iida[1] （1. Kanto Gakuin University）

[P4-2am-33] Environmentally benign and efficient one-pot synthesis of polyaryl compounds by the tandem coupling reaction controlled on reaction temperatures
○Aki Miyoshi[1], Norikazu Miyoshi[1], Masaharu Ueno[1] （1. Graduate School of Science and Technology, Tokushima University）

[P4-2am-34] Preparation of 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-α-D-glucofuranose using a flow reactor
○Kurumi Ichikawa[1], Tsukasa Ito[1], Tomohiro Kawade[1], Shinya Nobata[1], Kaname Tsutsumiuchi[1] （1. Chubu University）

Academic Program [Poster] | 18. Polymer | Poster

[P1-2pm] 18. Polymer

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

[P1-2pm-01] Synthesis of CPL-emissive Vinyl Polymers
○Mako Ichimura[1], Shuhei Morita[1], Ryo Inoue[1], Yasuhiro Morisaki[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P1-2pm-02] Co-Catalyzed 2,7-selective hydroarylation polyaddition of carbazole
○Ryota Iwamori[1], Junpei Kuwabara[1], Takaki Kanbara[1] （1. Univ. of Tsukuba TREMS）

[P1-2pm-03] Synthesis and structural analysis of a polymer by oxidative polymerization of 2-methoxy-5-cyanophenol
○Shimon Takechi[1], Akiyuki Nakano[1], Hideyuki Higashimura[1] （1. Grad. Sci. of Sci., Okayama Univ. of Sci.）

[P1-2pm-04] Substituent Effect and Reaction Mechanism of Enzyme Model Catalysts in Oxidative Polymerization of 2-Phenylphenol
○Akiyuki Nakano[1], Naoki Asao[2], Kiyoshi Fujisawa[3], Hideyuki Higashimura[1] （1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Grad. Sch. of Sci. and Tech., Shinshu Univ., 3. Col. of Sci., Ibaraki Univ.）

[P1-2pm-05] Synthesis and benzannulation of poly(1,4-phenylene) bearing (4-acetoxy-3,5-di-*t*-butylphenyl)ethynyl groups at 2,6-positions
○Arata OKAZAKI[1], Masahiro TERAGUCHI[1], Toshiki AOKI[1], Takashi KANEKO[1] （1. Grad. Sch. of Sci. &Tech., Niigata Univ.）

[P1-2pm-06] Chain growth by orthogonal synthesis via thiolactone ring-opening and thiol-en-Michael addition reactions
○Ryota Sugawara[1], Masahiro Teraguchi[1], Toshiki Aoki[1], Takashi Kaneko[1] （1. Grad. Sch.Sci.&Tech.,Niigata Univ）

[P1-2pm-07] Photoinduced Polymerization using Two Visible Organic Photocatalysts and Carboxylic Acid
○Kota Matsumoto[1], Mugen Yamawaki[1] （1. National Institute of Technology, Fukui College.）

©The Chemical Society of Japan

[P1-2pm-08] Evaluation of Photo Reactivity of Photo-crosslinkable Silsesquioxane by Realtime FT-IR Technique
○Koji Mitamura[1], Takanari Yashiro[2], Masashi Nakamura[1], Mitsuru Watanabe[1], Toshiyuki Tamai[1], Hiroyuki Enomoto[2], Seiji Watase[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Osaka Electro-Communication University)

[P1-2pm-09] Molecular dynamics simulation of Tail-Tail dynamics of lactic oligomers in water
○katsuyuki namai[1], SHIN-ICHIRO SATO[1] (1. hokkaido university)

[P1-2pm-10] Molecular dynamics simulation of temperature-responsive aqueous polyacrylamide solutions without intramolecular hydrogen bonds
○Huimin WANG[1], SHIN-ICHIRO SATO[1] (1. hokkaido university)

[P1-2pm-11] Molecular Dynamics Simulation on the Adsorption of Cyclic and Linear Polyethylene Glycols to Gold Nanosheet
○Tsuyoshi Nakai[1], Shin-ichiro Sato[1] (1. Hokkaido university)

[P1-2pm-12] Thermo-Responsive Polymeric Micelles with Sulfobetaine as a Shell
○Dongwook Kim[1], Hideki Matsuoka[1], Yoshiyuki Saruwatari[2] (1. Kyoto University, 2. Osaka Organic Chemical Industry LTD.)

[P1-2pm-13] Liquid crystal formation of side-chain polymeric liquid crystals with acetyl groups in the side-chain and specificity of acetyl groups. .
○Satoshi Tanaka[1], Shougo Nakagawa[1], Masanori Nata[2], Seiji Ujiie[2] (1. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., 2. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ.)

[P1-2pm-14] Physical properties of films composed of hydrogel microparticles
○Yuto Tsukiji[1], Yuma Sasaki[1], Takumi Watanabe[1], Daisuke Suzuki[1,2] (1. Grad. Sch. of Textile Sci. &Tech., Shinshu Univ., 2. RISM, Shinshu Univ.)

[P1-2pm-15] Characterization of thermosetting resins made from calixarenes with different ring sizes
○Morio Yonekawa[1], Hajime Kimura[1], Keiko Ohtsuka[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

[P1-2pm-16] Control of physical property of supramolecular polymer networks *via* homoternary host-guest complex in water
○Shintaro Kawano[1], Kohei Nakano[2], Masahiro Muraoka[2], Motohiro Shizuma[1] (1. ORIST, 2. Osaka Inst. Tech.)

[P1-2pm-17] Study of individual solubilization of single-walled carbon nanotubes with yeast-derived β-glucans
○Keigo Inada[1], Shun-ichi Tamaru[1] (1. Sojo University)

[P1-2pm-18] Evaluation and control of complexation ability of side-chain-modified β-glucans
○masami okue[1], shun-ichi tamaru[2] (1. Faculty of Engineering,Sojo University, 2. Graduate school of Engineering, Sojo University)

[P1-2pm-19] Photoinduced solid– liquid transitions by thermally stable molecular switches
○Kaneda Naoki[1], Imato Keiichi[1], Ishii Akira[1], Imae Ichiro[1], Ooyama Yousuke[1] (1. Hiroshima University)

[P1-2pm-20] Synthesis and evaluation of polymers with thermally stable photoswitches for photoconversion of their bulk properties
○Taichi Hidaka[1], Keiichi Imato[1], Naoki Kaneda[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] (1. Hiroshima University)

[P1-2pm-21] Effect of Carbonyl Groups in Partially Fluorinated Polyimides on Optical Properties
○Hiroki Miyauchi[1], Tomoyuki Hirayama[1] (1. Kyushu Sangyo University)

[P1-2pm-22] Development of new photosensitive materials for long-wavelength optical communications
○Hideaki Tsutsumi[1], Tomoyuki Hirayama[1] (1. Kyushu Sangyo University)

[P1-2pm-23] Study on the development of new photosensitive resins with both heat-resistant transparency and flexibility
○Kouhei Dotemoto[1], Tomoyuki Hirayama[2] (1. Kyushu Sangyo University Graduate School, 2. Kyushu Sangyo University Associate Professor)

[P1-2pm-24] Development of ABA type block polymers for single component organic solar cell by click reaction

©The Chemical Society of Japan

○Naomasa Yomogita[1], Tsuyoshi Michinobu[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P1-2pm-25] Fabrication of Sulfonated GO-SiO_2-Nafion Electrolyte Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell

○Chunqing Li[1], Masahiro Fujita[1], Yuko Takeoka[1], Masahiro Rikukawa[1] (1. Sophia University)

[P1-2pm-26] Synthesis of temperature/pH dual-responsive graft copolymers for the development of novel drug delivery systems

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

[P1-2pm-27] Study of PVDF ultrafiltration membranes with low fouling properties

○Takashi Tachibana[1], Shun Shimura[1], Masayuki Hanakawa[1] (1. Toray Industries, Inc.)

[P1-2pm-28] Synthesis and Properties of Photoresponsive Slide-Ring Elastomers Containing Azobenzene in the Crosslinking Sites

○Yuito Hagiwara[1], Masatoshi Kidowaki[1] (1. Shibaura Institute of Technology)

[P1-2pm-29] Dimerization and gelation of sodium hyaluronate in water

○Shogo Takada[1], Nobuyuki Ichinose[1], Shota Inoue[1], Kanako Fujita[1], Takumi Hanaki[1] (1. Kyoto institute of technology)

[P1-2pm-30] Zonal Effects on Cell Growth and Proliferation by Gradient-Photopatterned Polymer Substrate

○Sugandha Singh[1], Harit Pitakjakpipop[2], Kazuaki Matsumura[1] (1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. National Nanotechnology Center)

[P1-2pm-31] Effect of stainless-steel corrosion products during hydrothermal dechlorination of polyvinyl chloride

○Douglas Hungwe[1], Satomi Hosokawa[1], Yuki Yamasaki[1] (1. Hosei University)

Academic Program [Poster] | 21. Energy and Related Chemistry, Geo and Space Chemistry | Poster

[P2-2pm] 21. Energy and Related Chemistry, Geo and Space Chemistry

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

[P2-2pm-01] Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 1 - Separation of Formic Acid from a Dilute Aqueous Solution by Extraction Using an Organic Base and Solvent -

○Yoshihiro Kikuzawa[1], Masahito Shiozawa[1] (1. TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.)

[P2-2pm-02] Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 2 - Improvement in the durability of highly active IrO_x electrodes for electrocatalytic oxygen evolution reaction -

○Masahito Shiozawa[1], Kousuke Kitazumi[1], Mina Iwai[1], Shintaro Mizuno[1], Naohiko Kato[1], Yasuhiko Takeda[1], Tsuyoshi Hamaguchi[1] (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

[P2-2pm-03] Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 3 - Separation of formic acid from a potassium phosphate buffer electrolyte -

○Naohiko Kato[1], Masahito Shiozawa[1], Yoshihiro Kikuzawa[1], Yasuhiko Takeda[1] (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

[P2-2pm-04] Fabrication and evaluation of bio-solar cell using photosynthetic complexs

○Tatsuya Yamamoto[1], Morio Nagata[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-2pm-05] Preparation of copper bismuth oxide photocathode electrodes by co-electrodeposition and characterization of photoelectrochemical water splitting

○Shota Sakata[1] (1. Osaka Institute of Technology)

[P2-2pm-06] Photoelectrochemical solar hydrogen production using a Fe^{2+}/Fe^{3+} redox system with $BiVO_4$ powder

○Fuga Shimmachi[1], Ene Shibuya[1], Harunaga Ogawa[1], Yuki Kojima[1] (1. Hiroo Gakuen Senior High School)

[P2-2pm-07] Green-Solvent-Soluble, Highly Efficient Dopant-Free Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells

○Nobuko Onozawa-Komatsuzaki[1], Daisuke Tsuchiya[2], Inoue Shinichi[2], Atsushi Kogo[1], Toshiya Ueno [2], Takurou N. Murakami[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Nippon Fine Chemical Co., Ltd.)

[P2-2pm-08] Control of Photoinduced Electron Transfer

©The Chemical Society of Japan

Utlizing Electrostatic Interactions in Polymer Matrix

○Yilin Cao[1], Yuichiro Kobayashi[1], Hiroyasu Yamaguchi[1] (1. Osaka Univ.)

[P2-2pm-09] Develepment of high-performance solid-state dye-sensitized solar cells with a multi-layered nanostructured TiO_2/PEDOT hybrid material

○Mei Matsui[1], Rina Harata[1], Shinapol Toranathumkul[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1] (1. Gifu University)

[P2-2pm-10] Elucidation of low-temperature crystallization mechanisms of TiO_2 derived from an titanium-oxo cluster and solar cells application

○Naohide Nagaya[1], Shinapol Toranathumkul[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1] (1. Gifu University)

[P2-2pm-11] Photoelectrochemical properties of $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ photoelectrodes prepared by co-electrodeposition

○Yui Hamada[1] (1. Osaka Institute of Technology)

[P2-2pm-12] Synthesis of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$-based mixed oxide ion-electron conductors and local structure analysis by MD-RMC method

○Masashi Watanabe[1], Naoto Kiamura[1], Chiaki ishibashi[1], Yasushi idemoto[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-2pm-13] Composition dependencies of conduction properties, average, local, and electronic structures of $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ with A-site deficient perovskite structure

○Yizhong Tang[1], Naoto Kitamura[1], Chiaki Ishibashi[1], Yasushi Idemoto[1] (1. Tokyo university of science)

[P2-2pm-14] Elucidation of local structure and electronic structure analysis during discharge process using first-principles calculation of spinel type 0.3Mg1.5Mn0.5O4-0.7Mg1.33V1.57Ni0.1O4 system oxide

○Yusuke Ogita[1], Chiaki Ishibashi[1], Naoto Kitamura[1], Yasushi Idemoto[1] (1. Tokyo University Of Science)

[P2-2pm-15] Introduction of substituents on terpyridine iron complex to improve its solubility and application to catholytes for redox-flow batteries

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

[P2-2pm-16] Characterization of azopolymers as cathode materials for sodium-ion batteries

○Ryo Matushima[1], Hirofumi Yoshikawa[1], Yuudai Aoi[1] (1. kwanseigakin university)

[P2-2pm-17] Electrochemical Mg^{2+} Insertion/Deinsertion into/from Rutile TiO_2 in Non-Grignard Solutions

○Keito Yamamoto[1], Masahiro Shimizu[1], TRUC THI THANH NGUYEN[1], Susumu Arai[1] (1. Shinshu University)

[P2-2pm-18] Relationship between physical properties of spinel-type Co_3O_4 used in air electrodes of metal air battery and oxygen generation/reduction reaction activity

○Seiryu Suzuki[1], Ikuma Takahashi[1] (1. Chiba Institute of Technology)

[P2-2pm-19] Spectroscopic and Biophysical Methods to Determine Differential Salt-Uptake by Primitive Membraneless Polyester Microdroplets

○Chen Chen[1], Ruiqin Yi[1], Motoko Igisu[3], Chie Sakaguchi[4], Rehana Afrin[1], Christian Potiszil[4], Tak Kunihiro[4], Katsura Kobayashi[4], Eizo Nakamura[4], Yuichiro Ueno[1,5,3], Andre Antunes[8], Anna Wang[7], Kuhan Chandru[6], Tony Z. Jia[1,2] (1. Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, 2. Blue Marble Space Institute of Science, 3. JAMSTEC, 4. Institute for Planetary Materials, Okayama Univ., 5. Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, 6. National University of Malaysia, 7. UNSW Sydney, 8. Macau University of Science and Technology (MUST))

[P2-2pm-20] Synthesis and Thermoelectric Properties of Nickel Complexes with One and Two-Dimensional π-Conjugated Systems

○Riku Fukuzaki[1], Kazuki Ueda[1], Takumu Ito[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] (1. Osaka Institute of Technology)

[P2-2pm-21] Fabrication of Thermoelectric Films Containing NiETT by Solution Process

○Tomoya Yaoita[1], Takumu Ito[1], Masahiro

©The Chemical Society of Japan

Muraoka[1], Michihisa Murata[1] (1. Osaka Institute of Technology)

[P2-2pm-22] Thermoelectric Properties of π-Conjugated Nickel Complex Containing Bithiophene Unit

○Devon Aditya Jobs[1], Ito Takumu[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] (1. Osaka Institute of Technology)

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

[P3-2pm] 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry

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

[P3-2pm-01] Development of Organic Electrolytic Reaction for the Lignin Degradation

○Tsubasa Kojima[1], Yoshiyuki Uruma[1], Tomohiro Yamada[2], Hirofumi Maekawa[2], Matsumi Doe[3], Kan Wakamatsu[4] (1. National Institute of Technology,(KOSEN) Yonago College, 2. Nagaoka University of Technology, 3. Osaka Metropolitan University., 4. Okayama University of Science)

[P3-2pm-02] Improving the weather resistane of transparent water-based wood paint using cellose nanofiber

○Shunpei Kuma[1], Yuki Taguri[1], Keiji Hoaki[1], Tomonori Hirai[1], Masayuki Yano[1] (1. Industrial Technology Center of SAGA)

[P3-2pm-03] Effect of calcination temperature on the synthesis of calcium phosphates by the reaction of calcium phytate with calcium chloride

○Kazuki Maeda[1], Yoshiki Aoto[1], Satoru Dohshi[1] (1. ORIST)

[P3-2pm-04] Synthesis and characteristic of benzoyl pyrazolone derivative for the selective extraction of metal-ions

○Rin Yamamura[1], Subaru Yamada[1], Mune-aki Sakamoto[1], Syunichi Oshima[1], Yasutada Suzuki[1] (1. Kanazawa Institute of Technolgy)

[P3-2pm-05] Synthesis and properties of thermosetting resins based on aquatic animal oil

○Yohtaro Inoue[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

[P3-2pm-06] Synthesis of a Non-Isocyanate Polyurethane with Isosorbide

○Miyu Takenoshita[1], Akihiro Nagao[1], Itsuumi Okada[1], Chitoshi Suzuki[2], Takashi Okazoe[2], Akihiko Tsuda[1] (1. Kobe Univ., 2. AGC Inc.)

[P3-2pm-07] Comparison of iron powders with different production methods in hydrogen generation and carbon dioxide fixation reactions

○Norika Nakazawa[1], Hiromi Eba[1] (1. Tokyo City University)

[P3-2pm-08] Overview of the Dependence of Extraction Efficiency of Activated Carbon as Sampling Agent for Work Environment Measurement on the Concentration of Organic Solvents

○Hironobu Abiko[1] (1. Japan Organization of Occupational Health and Safety)

[P3-2pm-09] Development of a New Method for Evaluating Metal Elution from Household Appliance Waste Using a New Elution Test that Replicates Rainfall Exposure

○Ota Yukari[1], Itoh Yuri[1], Inaba Kazuho[1] (1. Azabu University)

[P3-2pm-10] Pathways of chemical degradation of trichloroethylene by iron powder and effect of temperature

○Hiromori Gu[1], Wakana Mori[1], Narumi Fukuda[1], Anna Sugihara[1], Kazuho Inaba[1] (1. Azabu University)

[P3-2pm-11] Dissolving gold in sea water by alternating current electrolysis

○Tomohide Takami[1], Chihiro Suda[1] (1. Kogakuin University)

[P3-2pm-12] Elucidation of the correlation between soil chemistry and physical properties and prospects for an AI model for estimating soil chemistry

○masato ohsumi[1], shin nakayama[1], ryushi kimura[1], taku takada[2] (1. National Institute of Technology, Kochi College, 2. Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology)

[P3-2pm-13] Easily Collectable Floating-up adsorbents to remove pollutants

○Yoshihiro Mihara[1] (1. Hokkaido Univ. of Sci.)

[P3-2pm-14] Lamination Direction Dependence and Mechanical Properties of CNF Composites Using 3D Printers

○Yuto Nitami[1], Takashi Okamoto[1], Takayuki Tsukegi[1], Osamu Yoshimura[1] (1. Kanazawa Institute of Technology)

©The Chemical Society of Japan

[P3-2pm-15] Development of water-soluble catalysts for hydrogen production from formic acid

○Naoya Onishi[1], Yuichiro Himeda[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[P3-2pm-16] Dechlorination of polyvinyl chloride with amines under hydrothermal conditions

○Satomi Hosokawa[1], Kenji Sugiyama[1], Douglas Hungwe[1], Yuki Yamasaki[1] （1. Hosei University）

[P3-2pm-17] Sustainable promotion of cell division of microalgae Euglena by LED lighting.

○Kenshirou Ohta[1], Ryousuk Huzimura[1], Kenshi Tanaka[2], Jun Kurahashi[2], Junya Shiraishi[2], Syunpei Miyakoshi[2], Atushi Maeda[2], hiroshi Kaziyama[1,2] （1. Graduate School of Engineering,Tokushima Bunri University, 2. Department of Science &Engineering,Tokushima Bunri University）

[P3-2pm-18] Synthesis of aromatic compounds with selective recovery of noble metal elements

○Ryo Okuda[1], Takahito Imai[1], Masahiro Asano[2], Kin-ya Tomizaki[1] （1. Advanced Science and Technology, 2. Environmental Engineering Course）

©The Chemical Society of Japan

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

[P1-2am] 02. Theoretical Chemistry, Chemoinformatics, and Computational Chemistry

Thu. Mar 23, 2023 9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-2am-01] Basis functions for molecular orbital calculations under high pressure

○Shigeru Ishikawa[1] (1. Tokai University)

[P1-2am-02] Designed antidotes for organophosphate insecticide toxicity treatment based on ONIOM calculations

○Nalinee Kongkaew[1], Alisa Vangnai[1], Panupong Mahalabutr[2], Phornphimon Maitarad[3], Thanyada Rungrotmongkol[1] (1. Chulalongkorn University, 2. khon kaen university, 3. Shaghai University)

[P1-2am-03] Virtual screening and experimental evaluation of furopyridine-based compounds towards EGFR and JAK2

Duangjai Todsaporn[1], Utid Suriya[2], Panupong Mahalapbutr[3], Athina Geronikaki[4], Kiattawee Choowongkomon[5,6], ○Thanyada Rungrotmongkol[1,6] (1. Center of Excellence in Biocatalyst and Sustainable Biotechnology, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 2. Program in Biotechnology, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 3. Department of Biochemistry, Faculty of Medicine, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand, 4. Department of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece, 5. Department of Biochemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand, 6. Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand)

[P1-2am-04] Machine Learning-Based Retention Time Prediction of Phenols in HPLC Analysis

○Yushi Nakamura[1], Sha Koufu[1], Munakata Takuya[1], Yohei Oe[1], Tetsuo Ohta[1] (1. Doshisha University)

[P1-2am-05] FMO-guided structure-based design of darunavir analog against HIV-1 protease

○Hathaichanok Chuntakaruk[1], Kowit Hengphasatporn[4], Yasuteru Shigeta[4], Tanatorn Khotavivattana[1], Chanat Aonbangkhen[1], Vannajan Sanghiran Lee[2], Phornphimon Maitarad[3], Thanyada Rungrotmongkol[1], Supot Hannongbua[1] (1. The Chulalongkorn Univ., 2. The Univ. Malaya, 3. The Shanghai Univ., 4. The Univ. of Tsukuba)

[P1-2am-06] Total Electron Number Conservation and Fractional Occupation Number Based Divide-and-Conquer Time Dependent Coupled-Perturbed Method

○Ryusei Nishimura[1], Yoshikawa Takeshi[2], Ken Sakata[2], Hiromi Nakai[1,3] (1. Waseda University, 2. Toho University, 3. Waseda Research Institute for Science and Engineering)

[P1-2am-08] Prediction of site of metabolism for aldehyde oxidase by evaluating bond dissociation energy and atomic charges of substrates

○Yuto Shiotake[1], Toru Saito[1], Yu Takano[1] (1. Hiroshima City University)

[P1-2am-09] Electronic structure informatics for predicting spin-orbit coupling (2): Application to medium-scale complexes

©The Chemical Society of Japan

○Yuika Takahashi[1], Nahoko Kuroki[1,2], Hirotoshi Mori[1] （1. Chuo University, 2. JCT ACT-X）

[P1-2am-10] Machine learning-based prediction of control landscape maps of laser-induced three-dimensional molecular alignment

○Tomotaro Namba[1], Ohtsuki Yukiyoshi[1] （1. Tohoku Univ.）

[P1-2am-11] Mechanism of bezlotoxumab reduction in binding capability to toxin B2 in *Clostridium difficile* by MD simulation studies

○Kun Karnchanapandh[1], Chonnikan Hanpaibool[2], Kamonpan Sanachai[3], Thanyada Rungrotmongkol[1,4] （1. Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 2. Biocatalyst and Environment Biotechnology Research Unit, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand, 3. Department of Biochemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand, 4. Center of Excellence in Biocatalyst and Sustainable Biotechnology, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand）

[P1-2am-12] Molecular Simulations of Metal-Organic Frameworks Using Neural Network Potential Force Field

○kuniya matsumura[1], norihumi yamamoto[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-2am-13] Theoretical analysis of the diffusion behavior of carbon dioxide in metal-organic frameworks

○Yuki Inoue[1], Norifumi Yamamoto[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-2am-14] Assessment of relativistic quantum chemical calculations for actinide/lanthanide separation techniques.

○Tsuyoshi Sumiyoshi[1], Nahoko Kuroki[1,2], Hirotoshi Mori[1] （1. Chuo University, 2. JST ACT-X）

[P1-2am-15] Description of σ-hole bonding interactions in Density-Functional Tight-Binding Methods

○Nichika Ozawa[1], Nahoko Kuroki[1,2], Hirotoshi Mori[1] （1. Chuo University, 2. JST ACT-X）

[P1-2am-16] Analysis of Solvent Electrostatic Potential Described by Solvation Models in Charged Systems

○Yuki Kanamaru[1], Toru Matsui[1] （1. Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba）

[P1-2am-17] Moleculer Orbital Study on Familly of Thiazolothiazole Molecule

○Sho Fukumura[1], Koki Kawase[1] （1. Yokohama Science Frontier High School）

[P1-2am-18] *In Silico* and *In Vitro* Screening for Anti SARS-CoV-2 Main Protease Inhibitors

○Piyatida Pojtanadithee[1], Kamonpan Sanachai[2], Phornphimon Maitarad[3], Kittikhun Wangkanont[1], Thanyada Rungrotmongkol[1] （1. Chulalongkorn University, 2. Khon Kaen University, 3. Shanghai University）

[P1-2am-19] Interaction analysis of DNA exonuclease mutants using molecular dynamics simulations and residue interaction network

○Hiroki Otaki[1] （1. Nagasaki University）

[P1-2am-21] Analyses of Raman intensities and electronic excited states of non-planar nanocarbons by singular value decomposition

○Keigo Yamaguchi[1], Yoshihiro Yamakita[1] （1. Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications）

©The Chemical Society of Japan

[P1-2am-22] Theoretical Study of Zinc(II) Chloride-Catalyzed Grignard Addition Reaction of Nitriles

○Sahori Tsubaki[1], Miho Umezawa[1], Takeshi Yoshikawa[1], Ken Sakata[1], Kisara Kuwano[2], Riho Asukai[2], Ayako Nagayoshi[2], Haruka Hoshihara[2], Tsubasa Hirata[2], Manabu Hatano[2] （1. Toho University, 2. Kobe Pharmaceutical University）

[P1-2am-23] Theoretical study on the reaction mechanism of 1,4-addition of 1,3,5-trimethoxybenzene to N-methylmaleimide

○Chizuru Muguruma[1], Nobuaki Koga[2] （1. Chukyo University, 2. Nagoya University）

[P1-2am-24] Theoretical study on the synthesis pathway of polycyclic compounds from allene type zerumbone

○Noriko Tsuchida[1], Gengo Kashiwazaki[2], Takashi Kitayama[2] （1. Saitama Med. Univ., 2. Graduate School of Agriculture, Kindai Univ.）

[P1-2am-25] Theoretical study on the formation reactions of carbon chain molecules with excited states of diacetylene and ground state of propyne based on the molecular orbital theory

○Mizuki Nagafuji[1], Daisuke Nawata[1], Syouji Kudo[1], Hidenori Matsuzawa[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P1-2am-26] Metal phthalocyanine catalysts for NOx and CO decomposition using quantum chemical calculations

○Toshiki Adachi[1], Michinori Sumimoto[1] （1. The Univ. of Yamaguchi）

[P1-2am-27] Molecular Simulations on Electron-transfer Step Found in Baeyer-Villiger Monooxygenase

○Urabe Takayuki[1], Toru Saito[1], Yu Takano[1] （1. Hiroshima City University）

[P1-2am-28] Relativistic effects found in the chelates of ethylenediaminetetraacetic acids and heavy atoms on the spin-spin coupling.

○Shunsuke Fujii[1], Taisuke Kuwahara[1] （1. The University of Electro-Communications）

[P1-2am-29] A theoretical study on orbital levels of polymers for organic photovoltaic semiconductors using long-range corrected density functional theory

○Shingo Harada[1], Toru Matsui[2] （1. School of Science and Engineering, University of Tsukuba, 2. Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba ）

[P1-2am-30] Development and proposal from "automated chemical research" to "autonomous chemical research" in the information age

○Kohtaro Yuta[1] （1. In Silico Data, Ltd.）

©The Chemical Society of Japan

Basis Functions for Molecular Orbital Calculations Under High Pressure

([1]*School of Science, Tokai University*) ○Shigeru Ishikawa[1]
Keywords: Basis Functions, Finite Space, High Pressure

This study will propose new basis functions for the molecular orbital calculations to investigate the electronic structure of atoms and molecules under high pressure. The functions are defined in a finite space and set to be zero at the boundary. An s-type primitive function for the atom enclosed in a sphere with the radius of $L/2$ is defined as

$$f(r) = \left(\cos\frac{\pi r}{L}\right)^p, p = \frac{2\,\alpha\,L^2}{\pi^2}$$

This function converges to a gaussian function $g(r) = \exp(-\alpha r^2)$ when L is infinite. The ground state energy of H atom was calculated by adjusting two primitives to the 1s orbital as follows: First, the α values and the expansion coefficients of two gaussians were optimized to determine the p values, then the 1s orbital energy was calculated by optimizing the coefficients of two *f*s. The energy was evaluated at L=36, 9, 6, and 4 Bohr. The results are shown in Table 1. The energy at L=36 Bohr is almost the same as that obtained by the gaussian primitives (L=∞). The energy increases as L decreases and becomes positive when L approaches 4 Bohr, and the atom is ionized.

Table 1. The 1s orbital energy of H atom obtained by two-primitive expansion.

L/Bohr	∞	36	9	6	4
Energy/Hartree	-0.4858	-0.4853	-0.4679	-0.4045	+0.0704

Using the two-primitive expansion, the potential energy curve of H_2^+ was calculated by optimizing the orbital with respect to the nuclear distance. Each atom was placed in a box of side length L. The curves evaluated at L= 36, 9, and 6 Bohr and their minima are shown in Figure 1 and Table 2, respectively. We find that the minimum energy and the equilibrium nuclear distance decrease as L decreases.

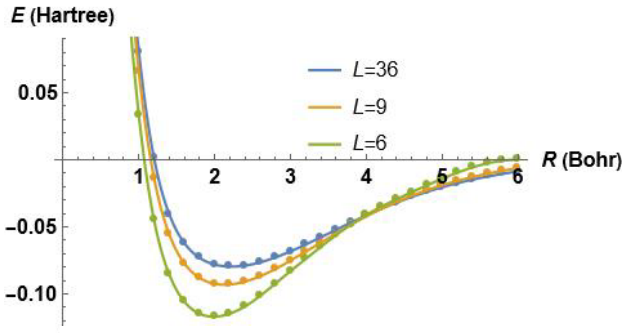


Figure 1. H_2^+ potential energy curve

Table 2. H_2^+ minimum energy (E_{min}) and nuclear distance (R)

L/Bohr	∞	36	9	6
R/Bohr	2.23	2.23	2.13	1.98
E_{min} /Hartree	-0.0788	-0.0796	-0.0931	-0.1169

© The Chemical Society of Japan

Designed antidotes for organophosphate insecticide toxicity treatment based on ONIOM calculations

([1]*Graduate School, Chulalongkorn University,* [2]*Faculty of Science, Chulalongkorn University,* [3]*Faculty of Medicine, Khon Kaen University,* [3]*Faculty of Medicine, Khon Kaen University,* [4] *Research Center of Nano Science and Technology, Shanghai University*) ○ Nalinee Kongkaew,[1] Alisa Vangnai,[2] Panupong Mahalapbutr,[3] Phornphimon Maitarad,[4] Thanyada Rungrotmongkol[2]

Keywords: *2-Pralidoxime derivatives; AChE; Organophosphate pesticides; ONIOM; electron-donating groups*

Organophosphate pesticides (OPs) are primarily used in agriculture and horticulture for controlling insect pests[1]. The World Health Organization estimates that OPs are associated with about 3 million poisoning and 200,000 deaths annually[2]. OPs mainly affect by the inhibition of acetylcholinesterase enzyme (AChE), resulting in accumulation and overstimulating cholinergic receptors leading to pathophysiology consisting of respiratory arrest, seizures, and often death. The 2-pralidoxime (2-PAM) is currently the only therapeutic FDA-approved drug for treating OP poisoning; however, its efficiency has only 24-34% reactivation of AChE in the peripheral nervous system. So, an increase in antidots' proficiency in effectively passing the blood-brain barrier and dephosphorylate-inhibited AChE with greater efficacy than the currently used antidotes remains necessary. We designed a series of 2-PAM analogs in silico by substituting the electron-donating groups on positions 2 and 6 of its pyridinium core. Among the 33 designed compounds, the 13 2-PAM analogs had a lower binding energy of 5-90 kcal/mol compared to the parent compound (-96.41 kcal/mol) based on ONIOM (MP2/6-31G*:PM7//HF/6-31G*:UFF) calculations. The newly potent analog with phenyl substitution on position R2 was stabilized by the residues Y72, Y124, W286, Y341, and Y337 better than 2-PAM by c.a. 2-4 kcal/mol, whilst S203 covalently bond with paraoxon provided ~1 kcal/mol for the binding of this analog.

1)Sapbamrer, R., & Hongsibsong, S. (2019). Effects of prenatal and postnatal exposure to organophosphate pesticides on child neurodevelopment in different age groups: a systematic review. Environ Sci Pollut Res Int, 26(18), 18267-18290. https://doi.org/10.1007/s11356-019-05126-w

2)Blumenberg, A., Benabbas, R., deSouza, I. S., Conigliaro, A., Paladino, L., Warman, E., Sinert, R., & Wiener, S. W. (2018). Utility of 2-Pyridine Aldoxime Methyl Chloride (2-PAM) for Acute Organophosphate Poisoning: A Systematic Review and Meta-Analysis. J Med Toxicol, 14(1), 91-98. https://doi.org/10.1007/s13181-017-0636-2

© The Chemical Society of Japan

Discovery of novel EGFR inhibitor targeting wild-type and mutant forms of EGFR: *in silico* and *in vitro* studies

([1] *Center of Excellence in Biocatalyst and Sustainable Biotechnology, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand,* [2] *North-Caucasian Zonal Research Veterinary Institute, 346406 Novocherkassk, Russia* [3] *InterBioScreen, 85355 Moscow, Russia,* [4] *Department of Biochemistry, Faculty of Science, Kasetsart University, Bangkok 10900, Thailand,* [5] *Department of Biochemistry, Faculty of Medicine, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand,* [6] *Department of Pharmaceutical Chemistry, School of Pharmacy, Aristotle University of Thessaloniki, Thessaloniki 54124, Greece,* [7] *Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*) ○ Duangjai Todsaporn[1], Alexander Zubenko[2], Victor Kartsev[3], Thitinan Aiebchun[4], Panupong Mahalapbutr[5], Athina Geronikaki[6*], Kiattawee Choowongkomon[4*], Thanyada Rungrotmongkol[1,7*]

Keywords: *furopyridine; molecular dynamics; drug screening; cytotoxicity; EGFR-TK*

Targeting L858R/T790M and L858R/T790M/C797S mutant EGFR is a critical challenge in developing EGFR tyrosine kinase inhibitors for overcoming drug resistance in non-small cell lung cancer (NSCLC). Herein, the discovery of a next-generation EGFR tyrosine kinase inhibitor (TKI) is necessary. A series of furopyridine derivatives were elucidated by a computational combined biological approach for their EGFR-based inhibition and antiproliferative activities. We found that several compounds derived from virtual screening based on molecular docking and solvated interaction energy (SIE) method showed the potential to suppress wild-type and mutant EGFR. The most promising PD13 displayed strong inhibitory activity against wild-type (IC_{50} of 11.64±1.30 nM), L858R/T790M (IC_{50} of 10.51±0.71 nM), which are more significant than known drugs. In addition, PD13 revealed the potent cytotoxic effect on A549 and H1975 cell lines with IC_{50} values of 18.09±1.57 and 33.87±0.86 μM, respectively. The 500-ns MD simulations indicated that PD13 formed a hydrogen bond with Met793 at the hinge region, which involved creating excellent EGFR inhibitory activity. Moreover, the binding of PD13 toward EGFRs was a major factor in stabilizing via hydrogen bonds and van der Waals (vdW) interactions. Altogether, PD13 is a promising novel EGFR inhibitor that could develop for fourth-generation EGFR-TKIs

© The Chemical Society of Japan

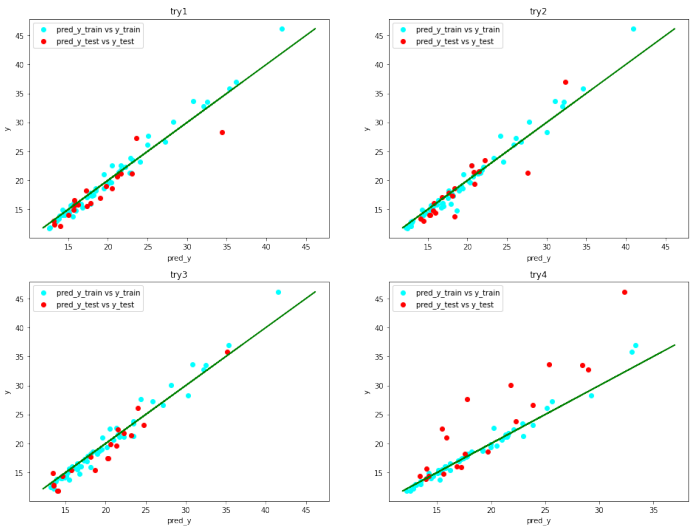
機械学習による HPLC 分析におけるフェノール類の保持時間の予測

（同志社大生命）○中村 祐士・余 光夫・大江 洋平・太田 哲男
Machine Learning-Based Retention Time Prediction of Phenols in HPLC Analysis ([1]*Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University*) ○Yushi Nakamura, Koufu Sha, Yohei Oe, Tetsuo Ohta

We investigated retention time (RT) prediction for phenols in high pressure liquid chromatography (HPLC) analysis. RT prediction model of phenols was built using random forest as a machine learning algorithm and its prediction performance was estimated by 4-fold cross validation (R-squared average score: 0.79, MAE average score: 2.07).
Keywords :　Chemoinformatics, HPLC, Machine Learning, Phenols

HPLC 分析は極めて優れた分離分析の一つであり，有機合成研究における合成サンプル分析手法の一つとしてだけではなく，品質管理や環境測定等といった幅広い分野において利用されている．HPLC 分析における各サンプルの保持時間を予測することができれば，分析条件やカラムの決定に有用な知見と成り得るため，保持時間予測モデルの構築に関する研究が古くから行われている．[1)] 本研究では，フェノール類をターゲットとした機械学習によるそれらの保持時間の予測について検討した．

具体的には，研究室で保有する 76 種類のフェノール類について，カラムとして Wakopak® Wakosil®-Ⅱ 5C18HG (4.6×100 mm) を用いた際の以下の分析条件における保持時間の予測について検討した (Flow rate: 0.1 mL/min, Solvent: CH_3CN/H_2O = 60/40, Temp.: 40℃). RDKit, Mordred, alvaDesc から生成した化学記述子について，相関関係を基準に約 1000 個まで絞りこみ，それらを説明変数とした．目的変数を保持時間とし，上述の説明変数を用い，ランダムフォレストにより予測モデルを構築し，k 分割交差検証 (k = 4) によりその予測精度を評価した (右図). k 分割交差検証における R_2 値の平均値は 0.79, MAE の平均値は 2.07 となり比較的良好な予測モデルが構築できることが分かった．また，重要度の高い変数として，logP のような保持時間への影響が良く理解されている変数だけでなく，分子グラフに由来する変数も複数確認された．詳細については本会で報告する．



1)　P. R. Haddad, M. Taraji, R. Szucs, *Anal. Chem.* **2021**, *93*, 228.

© The Chemical Society of Japan

FMO-guided Structure-based Design of Darunavir Analog against HIV-1 Protease

([1]*Graduate School*, *Chulalongkorn Univ.*, [2]*Center for Computational Sciences*, *Univ. of Tsukuba*, [3]*Center of Excellence in Natural Products Chemistry*, *Chulalongkorn Univ.*, [4]*Faculty of Science, Univ. Malaya*, [5]*Research Center of Nano Science and Technology*, *Shanghai Univ.*, [6]*Center of Excellence in Structural and Computational Biology*, *Chulalongkorn Univ.*, [7]*Center of Excellence in Computational, Chulalongkorn Univ.*)
○ Hathaichanok Chuntakaruk[1,6], Kowit Hengphasatporn[2], Yasuteru Shigeta[2], Tanatorn Khotavivattana[3], Chanat Aonbangkhen[3], Vannajan Sanghiran Lee[4], Phornphimon Maitarad[5], Thanyada Rungrotmongkol[1,6], Supot Hannongbua[7]
Keywords: HIV-1 protease inhibitors; Darunavir; Fragment molecular orbital; Molecular docking; Molecular dynamics simulation

By cleaving viral polyproteins that contribute to mature structural and functional proteins[1], human immunodeficiency virus type-1 protease (HIV-1 PR) is likely to be a key target in the suppression of acquired immunodeficiency syndrome (AIDS) progression. One of the effective HIV-1 PR inhibitors (PIs), darunavir (DRV), is approved by the Food and Drug Administration[2]; nonetheless, HIV-1 PR mutations alleviate DRV susceptibility. Modern structure-based drug design was enhanced by understanding the binding interaction between known drugs and target proteins obtained through quantum mechanical approaches[3]. Herein, the design of the DRV analog was guided by a decomposition analysis of pair interaction energy determined by the fragment molecular orbital approach. From 189 designed analogs, the top ten DRV analogs interacted considerably better with the HIV-1 PR's active site than DRV, according to molecular docking and molecular dynamics simulation. These analogs' potency and effectiveness make them potential candidates for PIs development. The most appropriate analogs will be synthesized and assessed for biological activity in further research.

1) Patel M, Mandava NK, Vadlapatla RK, Mitra AK. Recent patents and emerging therapeutics for HIV infections: a focus on protease inhibitors. *Pharm Pat Anal*. **2013**;2(4):513-38.
2) World Health Organization. Consolidated guidelines on the use of antiretroviral drugs for treating and preventing HIV infection: recommendations for a public health approach. In: 2, editor. Geneva. **2016**.
3) Ozawa M, Ozawa T, Ueda K. Application of the fragment molecular orbital method analysis to fragment-based drug discovery of BET (bromodomain and extra-terminal proteins) inhibitors. *J. Mol. Graph*. **2017**;74:73-82.

© The Chemical Society of Japan

全電子数保存条件と非整数占有数を用いた分割統治型時間依存結合摂動法の開発

（早大先進理工[1]・東邦大薬[2]・早大理工総研[3]）○西村 龍星[1]・吉川 武司[2]・坂田 健[2]・中井 浩巳[1,3]

Total Electron Number Conservation and Fractional Occupation Number Based Divide-and-Conquer Time Dependent Coupled-Perturbed Method ([1]*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*, [2]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*, [3]*Waseda Research Institute for Science and Engineering, Waseda University*) ○ Ryusei Nishimura,[1] Takeshi Yoshikawa,[2] Ken Sakata,[2] Hiromi Nakai[1,3]

Divide-and-conquer (DC) method, one of the linear scaling methods, reduces computational cost by partitioning the entire system into several subsystems. In the standard manner, the DC-based property and electron correlation calculations does not take the fractional occupation number (FON) and the condition of total-electron-number conservation (TEC) into account. The FON treatment or the TEC condition on electron correlation method were reported to improve the accuracy.[1-3] This study examined the FON treatment and the TEC condition in the DC-based time dependent coupled-perturbed method for evaluating polarizability. Numerical results clarified the accuracy improvement of static polarizability for the delocalized system.

Keywords : Linear-Scaling Method; Time Dependent Coupled-Perturbed Method; Hartree-Fock Method; Density Functional Theory; Non-Local excited state

分割統治(DC)法は系の分割により計算コストを低減する。DC 型の物性値計算・電子相関法では単純化のため、DC 型自己無撞着場計算とは異なり非整数占有数(FON)の取り扱い [1,2] と全電子数保存(TEC)条件の考慮を通常行わない。一方、電子相関法へ FON の取り扱いや TEC 条件を適用する研究 [3-5] では、一定の精度向上が報告されている。本研究では、分極率計算手法の DC 型時間依存結合摂動(TDCPHF)法へFONの取り扱いとTEC条件の導入を検討した。図1には非局在系である結合交替のないポリエン(H-(CH=CH)$_{20}$-H)の静的分極率の誤差率とバッファサイズの関係を示した。バッファサイズが大きくなることはより広い環境の効果を取り込むことを意味する。FON-DC-TDCPHF 法(図中橙・緑線)を用いることでバッファサイズ 5 units 以降では従来手法(図中青線)と比べ誤差率が減少した。発表では動的分極率より求めた励起エネルギーも報告する。

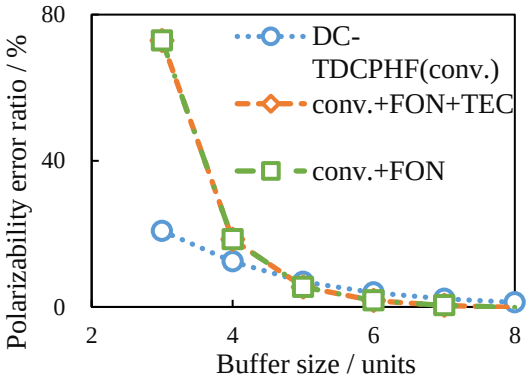


Fig. 1 Buffer-size dependence of polarizability error ratio (%) from TDCPHF result on polyene.

[1] H. Brandi, M. D. Matos, and R. Ferreira, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *110*, 659. [2] Y. Nishimoto, *J. Chem. Phys.* **2017**, *146*, 084101. [3] T. Yoshikawa and H. Nakai, *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *712*, 184. [4] M. Kobayashi and T. Taketsugu, *Theor. Chem. Acc.* **2015**, *134*, 106. [5] T. Yoshikawa, T. Takanashi, and H. Nakai, *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *134*, 106.

© The Chemical Society of Japan

基質の結合解離エネルギーと原子電荷に基づくアルデヒドオキシダーゼの代謝部位予測

（広市大院情報[1]）○塩竹 悠人[1]・齋藤 徹[1]・鷹野 優[1]

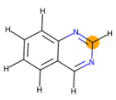
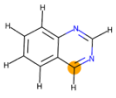
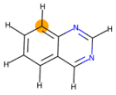
Prediction of Site of Metabolism for Aldehyde Oxidase by Evaluating Bond Dissociation Energy and Atomic Charges of Substrates ([1]*Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University*) ○Yuto Shiotake,[1] Toru Saito,[1] Yu Takano,[1]

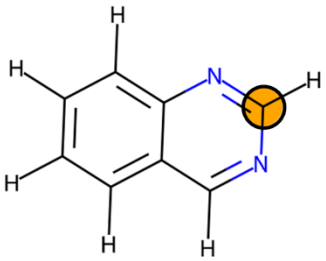
Aldehyde oxidase (AO) catalyzes the oxidation of heterocyclic compounds as well as aldehydes. Many late-stage drug candidates that consist of a heterocyclic moiety are prone to be metabolized by AO. As such, the prediction of site of metabolism for AO is essential for achieving rational drug design. We proposed an easy-to-handle and accurate method for this purpose. When a compound name is input, our Python code automatically calculates scores for each site by evaluating the bond dissociation energies of all C-H bonds and the atomic charges on the carbon atoms. The most likely site is then determined on the basis of the computed scores. The accuracy of our method was verified by comparing with experimental data and another approach that uses computed NMR chemical shifts as a descriptor[1)]. Details will be presented in the poster.

Keywords：Chemoinformatics; Aldehyde oxidase; Bond Dissociation Energy

薬剤候補分子の多くが複素環式化合物であり、アルデヒドオキシダーゼ（AO）によって代謝されてしまう。そのため、AO による代謝部位予測は薬剤設計に必要不可欠である。我々は簡便かつ高精度な手法を提案した。具体的には、化合物名を入力すると、Python コードにより全ての C-H 結合の結合解離エネルギーと炭素原子の原子電荷を評価し、それらに基づくスコアから代謝部位を予測するというものである。

先行研究の実験データおよび NMR 化学シフトに基づく予測結果[1)]との比較を行うことにより、本提案手法の精度の検証を行なった。計算結果等の詳細に関しては当日発表する。

	Compound name	image	BDEs (in kcal/mol)	Atomic charge	Score
0	Quinazoline9		112.638507	0.021282	0.200783
1	Quinazoline7		109.688087	-0.024373	0.150426
⋮					
5	Quinazoline3		115.062632	-0.143121	0.040243



○：代謝部位
●：予測部位

1) M. Monteflori et al., *Computational and Structural Biotechnology Journal, 17* (2019) 345-351

© The Chemical Society of Japan

電子状態インフォマティクスによるスピン軌道相互作用の予測（2）：中規模錯体への展開

（中央大理工[1]・JST ACT-X[2]）○高橋 唯華[1]・黒木 菜保子[1,2]・森 寛敏[1]

Electronic structure informatics for predicting spin-orbit coupling (2): Application to medium-scale complexes ([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Chuo University,* [2]*JST ACT-X*) ○Yuika Takahashi,[1] Nahoko Kuroki,[1,2] Hirotoshi Mori[1]

Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) molecules are mandatory in developing OLED materials with better luminescence properties and lower cost. Their efficiencies are governed by reverse intersystem crossing rate constant expressed by (1), where ΔE_{ST} is the energy difference between S_1 and T_1 states and $\langle S_1|\widehat{H_{SO}}|T_1\rangle$ is spin-orbit coupling (SOC) between them. In TADF, the molecular design to reduce ΔE_{ST} has been conducted by utilizing quantum chemical calculations. This study focused on Cu complexes, of which SOC are larger and more flexibly controlled by ligand substitution to develop a new design of TADF-EL molecules. We have shown that combining quantum chemical calculations and machine learning can predict SOC of small organic molecules [2]. This study focus on an investigation of seven $[Cu(phen)_2]^+$ based complexes.

Keywords : Spin-Orbit Coupling; Cu complex; Excited state; Machine Learning; El-Sayed rule

有機 EL 分野で発光特性の向上と低コスト化を実現する熱活性化遅延蛍光（TADF; Thermally Activated Delayed Fluorescence）を利用した材料開発が進んでいる。TADF-EL の発光効率は、次式で表される逆交換交差速度定数で支配される。

$$k_{RISC} \propto \left| \frac{\langle S_1|\widehat{H_{SO}}|T_1\rangle}{\Delta E_{ST}} \right| \quad (1)$$

ここで、ΔE_{ST} は S_1, T_1 状態のエネルギー差、$\langle S_1|\widehat{H_{SO}}|T_1\rangle$ はそれら状態間のスピン軌道相互作用（SOC; Spin-Orbit Coupling）を表す。従来、当該分野では量子化学計算を活用した ΔE_{ST} を小さくする分子設計が行われてきた。だが、この方針で分子設計を進めると発光強度が微弱化するため、ΔE_{ST} の適切な制御を強いられる。そこで、我々は SOC の積極的な制御による、新たな TADF-EL 分子の設計指針を拓きたいと考え、より SOC が大きく配位子置換による物性制御の自由度が高い Cu 錯体を基とした研究を行っている。一般に TADF-EL 研究では、安定構造でその発光特性を評価することが多い。だが、遷移金属錯体の発光特性、すなわち SOC は、励起状態での構造の揺らぎや遷移状態のエネルギー障壁などにより変化する [1]。 従って、上述の目的を達成するには、動的情報をも考慮した迅速な SOC 評価が必須となる。実際に $[Cu(phen)_2]$ では、両側についた phen 配位子が垂直関係に近いとき SOC は 100.00 cm^{-1}、平面関係に近いとき SOC は 0.05 cm^{-1} の値を示した。だが TADF-EL 材料となる Cu 錯体のサイズは、励起状態ダイナミクスを追跡しつつ SOC 評価するには大きすぎる。我々はこれまでに、量子化学計算と機械学習を組み合わせたアプローチで、有機小分子系の SOC を迅速予測できることを示した [2]。今回は、$[Cu(phen)_2]^+$ をはじめとする Cu 錯体 7 分子に対して検討を行ったので報告する。

1) C. Gourlaouen *et al*., *ChemPhysChem*. **2021**, *22*, 509. 2) Y. Takahashi *et al*., 102th CSJ, P1-3pm-07.

© The Chemical Society of Japan

レーザー誘起３次元分子整列の制御ランドスケープ図の機械学習に基づく予測

（東北大院理）○難波　知太郎・大槻　幸義
Machine learning-based prediction of control landscape maps of laser-induced three-dimensional molecular alignment (*Graduate School of Science, Tohoku University*)
○Tomotaro Namba, Yukiyoshi Ohtsuki

Ultrashort-laser-pulse-induced three-dimensional alignment control of molecules is an essential technique to measure and manipulate molecular dynamics in a molecule-fixed frame in a laser field-free condition. To achieve high degrees of alignment, the control parameters such as intensity and a time delay should be adjusted for each molecule. If we construct a distribution map of the maximum degrees of alignment as a function of the control parameters (called a control landscape map) for each molecule, we can determine the optimal control parameters and examine the control mechanisms from a bird's eye view. If we restrict ourselves to the case of two control parameters, however, constructing the control landscape maps requires high computational cost.

We developed a machine learning model that can predict the control landscape maps with reasonable computational cost. Molecules are characterized by the rotational constants and the components of polarizability tensor, the values of which are different by orders of magnitude. We thus define suitable dimensionless molecular inputs for the machine learning model. For each molecule, we search and define dimensionless polarizability interaction that leads to the high degree of alignment and discuss the relationship between the molecule and the fluence.
Keywords : Machine Learning Molecular Alignment, Quantum Control

超短レーザーパルス誘起の分子の 3 次元整列制御は，レーザー場の影響を避けつつ分子固定系でダイナミクスを測定，操作するための重要な技術である。高い整列度合いを実現するためには，分子ごとに強度や遅延時間などの制御パラメータを調整する必要がある。各制御パラメータに対する整列度合いの最大値を分布図（制御ランドスケープ図とよぶ）としで表せば，分子ごとに最適な制御パラメータを求められ，かつ俯瞰的に制御機構を見ることができる。しかし制御パラメータを強度と遅延時間の２つに限っても，制御ランドスケープ図の作成には大きな計算コストを要する。

我々は回転定数，分極率から制御ランドスケープ図を予測する機械学習モデルを作成した。オーダーが異なるこれらの分子のパラメータを扱うため、最大の回転定数Aと平均の分極率の平均を用いてそれぞれ無次元化し，機械学習の入力とした。また，分極相互作用に関しても無次元化を行い，異なる分子に対しても高い達成度が得られるフルエンスを探索した。予測された制御ランドスケープ図をもとに，分子とフルエンスの関係についても考察する。

© The Chemical Society of Japan

Mechanism of bezlotoxumab reduction in binding capability to toxin B2 in *Clostridium difficile* by MD simulation studies

Kun Karnchanapandh[a], Chonnikan Hanpaibool[b], Kamonpan Sanachai[c*], Thanyada Rungrotmongkol[a,d*]

[a]*Program in Bioinformatics and Computational Biology, Graduate School, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

[b]*Biocatalyst and Environment Biotechnology Research Unit, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

[c]*Department of Biochemistry, Faculty of Science, Khon Kaen University, Khon Kaen 40002, Thailand*

[d]*Center of Excellence in Biocatalyst and Sustainable Biotechnology, Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand*

* Corresponding address (E-mail: t.rungrotmongkol@gmail.com (T.R.), and kamosa@kku.ac.th (K.S.))

Clostridium difficile infection (CDI) is a symptomatic illness caused by the gram-positive anaerobic bacteria *Clostridioides difficile* (*C. difficile*), which is responsible for numerous hospitalizations. The main target protein preventing CDI recurrence is toxin B from *Clostridium difficile* (TcdB). According to the clinical study, bezlotoxumab's efficiency in neutralizing B2 is higher than that of the B1 strain. Herein, the interaction of the toxins B1 and B2 complexed with bezlotoxumab was investigated and compared using molecular dynamic (MD) simulation. The results were then analyzed with structural and dynamic analysis. It was found that bezlotoxumab preferable binding to the toxin B1 more than B2, which was confirmed by a significant decrease in all-atom contact, H-bonds, and binding free energy in B2 systems. This event is heavily influenced by the loss of residues 1878, 1902, and 2033 binding in toxin B2. The information acquired was essential in improving the toxin B2 targeting antibody/drug.

Keywords: *Clostridium difficile*; Bezlotoxumab; Molecular dynamic simulation

© The Chemical Society of Japan

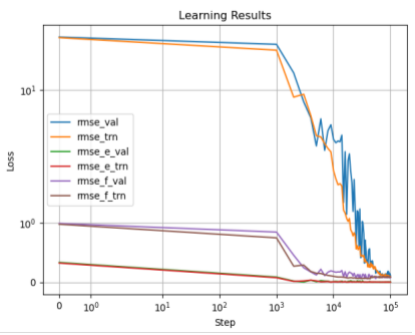
ニューラルネットワークポテンシャルを用いた金属有機構造体の分子動力学シミュレーション

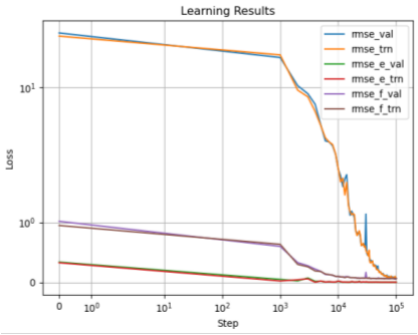
（千葉工大院工）〇松村 乙矢・福嶋 一晃・山本 典史
Molecular Dynamics Simulation of Metal Organic Frameworks Using Neural Network Potential
(*Grad. Sch. Eng., Chiba Tech*) 〇Kuniya Matsumura, Kazuaki Fukushima, Norifumi Yamamoto

Metal-organic frameworks (MOFs) are porous adsorbent materials whose structures can be flexibly deformed at a certain pressure or temperature to change their adsorption capacity. It is expected to be applied to various technologies, such as efficient separation and recovery of CO_2. In molecular simulations, conventional classical force fields are challenging to represent flexible structures. The first principal models are computationally demanding and unsuitable for large-scale or long-time calculations. In this study, we created a neural network potential (NNP) force field to reproduce the structural flexibility of ZIF-7 and performed MD simulations using the built NNP force field.

Keywords：Neural Network Potential, Metal Organic Frameworks, Molecular Dynamics Simulation

有機金属化合物（MOF）は、圧力や温度などの条件を変えると骨格構造が柔軟に変形し、内包するゲスト分子に対する吸着量が増減することから、さまざまな用途が期待される機能性多孔質吸着材である。代表的な MOF の一つである ZIF-7（Zeolitic Imidazolate Framework）は、Zn(II)イオンとベンズイミダゾラートから構成されるゼオライト様の構造を持つ金属錯体であり、化学的・熱的に安定であることが知られている。このため ZIF-7 は、温室効果ガスである CO_2 を大規模排出源である火力発電所などで分離回収するための基盤技術として、近年、注目を集めている。多様な有機配位子が用いられている MOF は、分子シミュレーションに用いる経験的な分子力場を適切に準備することが難しい。一方で、経験的な分子力場を用いない第一原理分子動力学計算では、必要となる計算コストが膨大となり、大規模・長時間のシミュレーションは困難である。本研究では、ZIF-7 の構造的柔軟性を再現するニューラルネットワークポテンシャル（NNP）を作成し、作成した NNP 力場を用いた MD 計算に取り組んだ。





© The Chemical Society of Japan

金属有機構造体における二酸化炭素の拡散挙動に関する理論的解析

（千葉工大院工）○井上 友希・山本 典史

Theoretical Insights of the Diffusion Behavior of CO_2 in Metal-Organic-Frameworks

(*Grad. Sch. Eng., Chiba Tech.*)○Yuki Inoue, Norifumi Yamamoto

Metal-Organic-Frameworks (MOF) is a functional porous material consisting of metals and organic compounds. One of the most distinctive features of MOF is its conformational flexibility. The molecular adsorption concentration in MOF can be controlled by altering the pore size according to the concentration of guest gas molecules. Thus, MOF has become a potential technology for the efficient separation and recovery of CO_2, a factor contributing to global warming in the present study, we have studied the CO_2 diffusion behavior in MIL-53, a typical MOF, using molecular simulations. There is no generic molecular force field to adequately describe the structural flexibility of MOFs. Therefore, in this study, molecular dynamics (MD) simulations were performed by building a molecular force field based on quantum chemical calculations.

Keywords : MOF(Metal-Organic-Frameworks); Molecular Dynamics ; QuickFF

有機金属構造体（MOF）は、多孔質材料の一種であり、金属と有機配位子で構成される。MOF の特徴として、「柔軟に構造変化すること」が挙げられる。MOF は、ゲスト分子の濃度に応じて細孔径が変化するため、その吸着量を制御することが可能であり、地球温暖化の要因である CO_2 を分離・回収するための技術として期待される。

本研究では、代表的な MOF である MIL-53 中における CO_2 の拡散挙動について、分子シミュレーションを用いた解析に取り組んだ。現状では、MOF の構造柔軟性を適切に記述するための汎用的な分子力場はない。本研究では、量子化学計算に基づいて分子力場を *ad hoc* に作成することで、分子動力学（MD）計算を実行した。量子化学計算には Gaussian 16、分子力場の作成には QuickFF、MD 計算には LAMMPS を用いた。下表に示すように、MOF 中における CO_2 の拡散定数の値について、今回作成した分子力場を用いて得られた結果は、MOF の構造を固定した剛体モデルに比べて、約 150 倍小さくなっていた。柔軟モデルの場合、CO_2 の濃度に応じて細孔径が小さくなるように変化したことで、ゲスト分子の拡散が阻害されたと考えられる。

表 1　柔軟モデル及び剛体モデルで記述した MOF 中の CO_2 の拡散係数

	柔軟モデル	剛体モデル
拡散係数 (m^2/s)	2.055×10^{-9}	1.300×10^{-7}

1) Lamar, A. A., Nicholas, K. M., *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 7644.

© The Chemical Society of Japan

アクチニド/ランタニドの分離技術を志向した相対論的量子化学計算の精度検証

（中央大理工[1]・JST ACT-X[2]）○住吉　剛[1]・黒木　菜保子[1,2]・森　寛敏[1]

Assessment of relativistic quantum chemical calculations toward actinide/lanthanide separation techniques. ([1]*Chuo University,* [2]*JST ACT-X*) ○ Tsuyoshi Sumiyoshi,[1] Nahoko Kuroki,[1,2] Hirotoshi Mori[1]

Actinide/Lanthanide (An/Ln) separation is essential for disposing of radioactive wastes. However, it is difficult to directly observe the interaction between An/Ln and the extractants. Theoretically, valence f-electronic states, which have been suggested as the origin of the separation behavior, have also been unclear due to electronic correlations and relativistic effects leading to strong demands for fundamental studies about the bonding states.

This study aims to understand the chemical bonds between An/Ln and extractants with unified computational approaches toward An/Ln separation. Focusing on Eu,Gd/Am,Cm separation, the accuracy of various density functional methods was investigated in this study.
Keywords : F block element; Chemical bond; Relativistic effect; Ab initio molecular orbital calculation; Density functional theory

放射性廃棄物処理には、アクチニドとランタニド（An/Ln）の分離が必須である。だが、分離配位子と An/Ln の相互作用を直接観測することは難しい。一方、理論的に分離挙動の起源として示唆されている原子価 f 電子状態は、電子相関と相対論効果に支配され、未解明な部分が多く残されている。即ち、多様な分離配位子との結合状態に関係した包括的な基礎研究が必要である。本研究の目的は、An/Ln の分離を志向して統一的な計算手法で、An/Ln と分離配位子の結合状態を理解することである。今回は、Eu,Gd/Am,Cm と配位子の結合に関する議論を行った。そこで、まず二成分相対論法 LUT-IOTC を用いた *ab initio* CR-CCSD(T)$_L$ 計算と pure、hybrid、double hybrid GGA 密度汎関数計算によるイオン化ポテンシャルの差分を比較した。続いて、精度とコストの観点から精良と評価された double hybrid GGA（B2PLYP）を用い（**Table 1**)、選択的分離能を持つことが報告されてきた[1,2]N,O,P,S ドナー配位子と、各種メタルの結合状態を NBO 解析した。詳細なデータに関しては当日紹介する。

Table 1. Absolute error of 3rd ionization potential (ΔIP_3) with respect to CR-CCSD(T)$_L$.

functional		**ΔIP_3 / eV**			
		Eu	Gd	Am	Cm
pure	PBE	1.06	0.46	0.98	N/A[a]
hybrid	PBE0	0.63	0.44	0.62	0.31
double hybrid	B2PLYP	0.38	0.11	0.37	0.01

[a] not converged.

1) M. P. Jensen, *et al., Radiochim. Acta*, **2002**, *90*, 205.
2) M. P. Jensen, *et al., J. Alloys Comp*., **2000**, *303-304*, 137.

© The Chemical Society of Japan

DFTB によるσホール結合の記述精度の検討

（中央大理工[1]・JST ACT-X[2]）○小澤二千夏[1]・黒木菜保子[1,2]・森寛敏[1]
Description of σ-hole Bonding Interactions in Density-Functional Tight-Binding Methods
([1]*Chuo University*, [2]*JST ACT-X*) ○Nichika Ozawa,[1] Nahoko Kuroki,[1,2] Hirotoshi Mori[1]

Group 15-17 elements and Lewis bases can form "σ-hole bonding interactions" with strong anisotropy. Among them, halogen bonding interactions have been applied for drug discovery with fewer side effects. Because the anisotropy is from the exchange-repulsion of the interacting species, quantum chemical calculation is required for their quantitative description. For accurate *in silico* binding affinity evaluation, the finite temperature effect, *i.e.*, entropy should also be considered in drug discovery.

With the backgrounds, we have focused on DFTB-MD, one of the quantum chemical molecular dynamics calculations with low calculational cost. However, DFTB yields too strong halogen bonding interactions than higher level quantum chemical methods.[1)] Recently, we have reported that a DFTB parameter related to energies of unoccupied d-orbitals is important to improve the problem.[2)] In this session, we are going to discuss the description accuracy of the other σ-hole bonding interactions using modified DFTB parameter.

Keywords : σ-hole bonding interactions, Density-Functional Tight-Binding methods

σホール結合は、σホールアクセプター（15~17族原子）が、ドナー（ルイス塩基）から結合軸方向に電子を受け取り形成される異方的な相互作用である。特に、ハロゲン結合相互作用は、低副作用創薬への応用が期待される。σホール結合の異方性は、相互作用する分子の交換反発に由来する。従って、その定量モデリングには量子化学計算が必須となる。また、創薬を志向した結合親和性の評価には、エントロピーの効果も考慮せねばならない。

我々は、理論的ハロゲン結合創薬を検討する中で、量子分子動力学計算 DFTB-MD に注目してきた。だが、DFTB はハロゲン結合相互作用を、より高精度な計算に比べて過大評価する[1)]。これまでに我々は、DFTB 計算で用いる d 軌道エネルギー制御パラメーター ε_d を適切に調整することで、ハロゲン結合の過大評価が改善されることを見出した（**図 1**）[2)]。本研究では、他の σ ホール結合について、ε_d を変化させた DFTB を適用し、精度検証を行った。

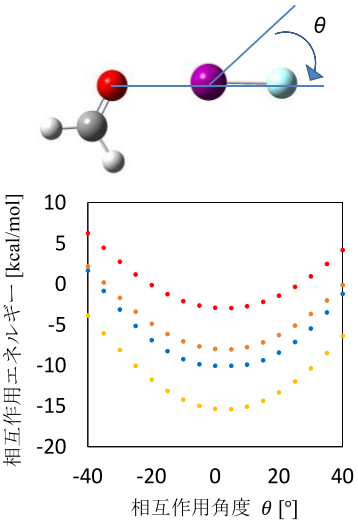


図 1（上）相互作用角度の定義
（下）FI…ホルムアルデヒド間
相互作用エネルギー
色：B3LYP-D3,
DFTB-D [ε_d = 0.02, 0.5, 2.0]

1) J. Rezac, *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*, 1633-1642.
2) 小澤ら, 生命情報学のための非共有結合相互作用の記述精度～ハロゲン結合を例とした密度汎関数強束縛法の検討～、第 45 回ケモインフォマティクス討論会、福岡、2022 年 11 月

© The Chemical Society of Japan

荷電系において溶媒和モデルが記述する溶媒静電ポテンシャルの解析

（筑波大院・数物 [1]）○金丸 雄基 [1]・松井 亨 [1]

Analysis of Solvent Electrostatic Potential Described by Solvation Models in Charged Systems

([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Yuki Kanamaru,[1] Toru Matsui[1]

Conductor-like polarizable continuum model (C-PCM), one of low-cost solvation models used in quantum chemical calculations, causes significantly large error in charged system. In our previous work, focusing on the error of oxidation Gibbs energy, we have investigated the important factors to modify. However, it is difficult to understand the fundamental origin of the error because the Gibbs energy integrates various phenomena.

In this study, we focus on reaction field, i.e., the electrostatic potential which solvent molecules form around a solute. We discuss the behavior of C-PCM in charged systems through comparison of reaction fields with other solvation models. Figure 1 shows the reaction fields received by phenol cations described by C-PCM and molecular dynamics (MD). Although the distributions are roughly similar, the gradient and the position of the minimum point around the OH group are significantly different. This difference in characteristics can lead to errors in C-PCM in charged systems.

Keywords : Quantum Chemical Calculation; Solvation Model; Polarizable Continuum Model; Molecular Dynamics

量子化学計算に用いられる溶媒和モデルの一つ C-PCM は非常に安価である一方で、特に荷電溶質を扱う際にエネルギーの誤差が大きくなる。我々はこれまで、酸化ギブズエネルギーの計算誤差に注目して、この問題の解決に重要な因子を調べてきた [1]。しかし、種々の現象を統合した結果であるギブズエネルギー差で議論する以上、根本的な原因を理解することが難しい。そこで本研究では問題を切り分け、溶媒が溶質の周りに形成する静電ポテンシャル(反応場)に注目し、他の溶媒和モデルとの反応場の比較を通して、荷電系における C-PCM の挙動について議論する。

図 1 に C-PCM と MD のそれぞれが記述するフェノールカチオンが受ける反応場を示した。この図から反応場の分布は類似しているものの、OH 基周辺の反応場の勾配と極少点の位置が著しく異なることが分かる。この特徴の違いが荷電系における C-PCM の誤差に関連すると考えられる。

1) Y. Kanamaru, T. Matsui, *J. Comput. Chem.* **2022**, *43*, 1504.

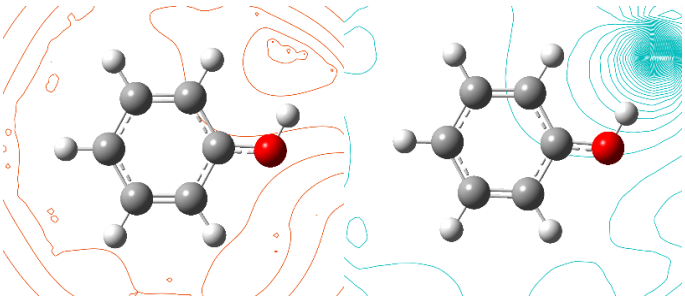


図 1. 水溶媒が成す反応場。(左) C-PCM の分極電荷が形成する静電ポテンシャル。(右) TIP3P モデルの水 5900 分子が形成する静電ポテンシャル。

© The Chemical Society of Japan

分子軌道法を用いたチアゾロチアゾール分子類縁体の研究

（横浜市立横浜サイエンスフロンティア高等学校 [1]）福村 翔 [1]・○川瀬 功暉 [1]
Molecular Orbital Study on Family of Thiazolothiazole Molecule ([1]*Yokohama Science Frontier High School*) Sho Fukumura,[1] ○Kouki Kawase[1]

Thiazolothiazole (TTz) is a heterocyclic compound with sulfur and nitrogen having aromaticity, and both ends can be replaced with various functional groups. Since the substitution changes the absorption and fluorescence wavelengths, it is expected to be applied to dye-sensitized solar cells and as chromic materials. To clarify the relationship between substituents and optical properties, we generated initial structural data for a total of 105 patterns of TTz molecular families with 15 different substituent combinations, and calculated absorption and fluorescence wavelengths by the PM6 semi-empirical molecular orbital method with MOPAC package. We implemented a program and ran to automatically perform a series of processes including initial structure creation, calculation, and analysis.
As a result, it was found that the fluorescence wavelength is shortest when the ionization energy is around 8.8 eV. We expect that the optical properties are related to the ionization energy, and are in the process of verifying this. We will report a detailed discussion with the results of other physical quantities at my poster session.
Keywords : Thiazolothiazole; Molecular orbital method; Fluorescence

チアゾロチアゾール(TTz) は芳香族性をもつ硫黄と窒素を有する複素環式化合物であり、両端を様々な官能基に置換できる。これにより吸収・蛍光波長が変化するため、色素増感太陽電池 [1)]やクロミック材料 [2)]としての応用が期待されている。そこで我々は、置換基と光学特性の関係を明らかにするために、15 種類の置換基を組み合わせた計 105 パターンの TTz 分子類縁体の初期構造データを作成、分子軌道法による吸収・蛍光波長の計算を行った。半経験的分子軌道計算には MOPAC[3)]の PM6 法を用い、初期構造の作成・計算・分析の一連の処理を自動で行うプログラムを作成し、実行した。

結果、イオン化エネルギーが 8.8eV 付近の時、蛍光波長が最短になることが分かった。光学特性にはイオン化エネルギーが関係すると予想しており、検証を進めている。当日は他の物理量の分析結果も交えて、詳しい考察を報告する。

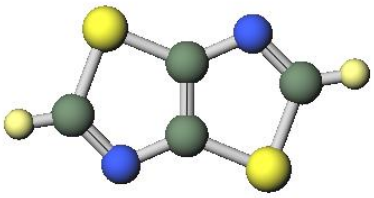


Figure1 Thiazolothiazole

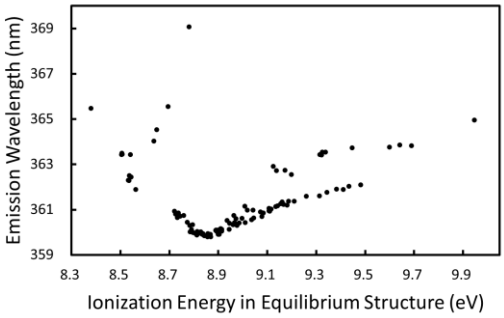


Figure2 Scatter plot of Ionization Energy and Emission Wavelength

1) A. Fitri, A. T. Benjelloun, M. Benzakour, M. Mcharfi, M. Hamidi, M. Bouachrine, *Spectrochim. Acta A* **2014**, 124, 646. 2) N. A. Sayresmith, A. Saminathan, J. K. Sailer, S. M. Patberg, K Sandor, Y. Krishnan, M. G. Walter, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 47, 18780. 3) MOPAC2016, J.J.P. Stewart, Stewart Computational Chemistry, Colorado Springs, CO, USA.

© The Chemical Society of Japan

In Silico and *In Vitro* Screening for Anti SARS-CoV-2 Main Protease Inhibitors

([1]*Chulalongkorn University,* [2]*Khon Kaen University,* [3]*Shanghai University*)
○ Piyatida Pojtanadithee,[1] Kamonpan Sanachai,[2] Phornphimon Maitarad,[3] Kittikhun Wangkanont,[1] Thanyada Rungrotmongkol[1]
Keywords: SARS-CoV-2; 3C-like protease; Pharmacophore; Molecular docking; MD simulation

The outbreak of the potentially fatal coronavirus disease 2019 (COVID-19), caused by the severe acute respiratory syndrome coronavirus-2 (SARS-CoV-2), is rapidly contributing to public health concerns across the world. The viral 3-chymotrypsin-like protease ($3CL^{pro}$) enzyme cleaves the polyproteins to generate individual functional proteins and is significant for its life cycle. Therefore, it is considered an attractive antiviral target protein. This study employed *in silico* and *in vitro* methods to identify new antiviral candidates targeting SAR-CoV-2 $3CL^{pro}$ from an in-house database. Drug-likeness properties were used for early screening to collect a set of compounds with highly successful drug discovery. The chemical features, binding modes and binding affinities, enzymatic activity, intermolecular interactions, and system stability of the entire system were then investigated using pharmacophore-based virtual screening, molecular docking, enzyme inhibition assays, and molecular dynamics (MD) simulations. This virtual screening was explored based on the pharmacophore model of three peptidomimetic inhibitors (11a, 13b, and N3) and approved drug (Nirmatrelvir) complexes with $3CL^{pro}$. Afterwards, they served as a reference compound during the docking process. There were 75 from a set of 1,052 compounds possessed a characteristic of drug-likeness, and 60 of them were selected as hit compounds from the pharmacophore-based virtual screening. As a result, three docked compounds (SWC422, SWC423, and SWC424) provide stronger binding affinity than Nirmatrelvir and suggested as antiviral candidates inhibiting $3CL^{pro}$ with key residues M49, G143, C145, M165, L167, and A191. The results revealed that their inhibitory efficiency was comparable. Thus, a candidate compound SWC423 was selected to determine the system stability through MD simulation, which will serve as a guide for further *in vitro* and *in vivo* experiments in the COVID-19 drug development.

© The Chemical Society of Japan

分子動力学シミュレーションと残基間相互作用ネットワークによる DNA 分解酵素変異体の相互作用解析

（長崎大院医歯薬 [1]）○大滝 大樹 [1]

Interaction analysis of DNA exonuclease mutants using molecular dynamics simulations and residue interaction network ([1]*Graduate School of Biomedical Sciences, Nagasaki University*) ○Hiroki Otaki[1]

The three prime repair exonuclease 1 (*TREX1*) gene encodes a nuclear protein (TREX1) with 3′ to 5′ DNA-specific exonuclease activity. Mutations in *TREX1* gene are associated with a wide spectrum of disorders, including systemic lupus erythematosus, Aicardi–Goutières syndrome, and familial chilblain lupus. In order to clarify the effect of mutations on the TREX1 system, we have modeled the complexes of TREX1 mutants with double-stranded DNA and conducted molecular dynamics simulations. By using a network graph to visualize residue interaction network, we have found the differences in the interaction network between the mutants and wild type. This work was supported by GSK Japan Research Grant 2021. The author acknowledges the support of the “Initiative on Promotion of Supercomputing for Young or Woman Researchers” of the Information Technology Center, the University of Tokyo. The numerical calculations were performed on the Oakbridge-CX supercomputer at the Information Technology Center, the University of Tokyo.
Keywords : Molecular Dynamics; Hydrogen Bond; Network Analysis; DNA Exonuclease

TREX1 遺伝子は DNA を 3′→5′方向に分解する DNA 分解酵素 TREX1 をコードする。*TREX1* 遺伝子の変異は，全身性エリテマトーデス，エカルディ・グティエール症候群，家族性凍傷状狼瘡など多くの疾患と関連していることが分かっている。本研究では, 変異の影響が TREX1 に及ぼす影響を調べるため, 変異型 TREX1 と二本鎖 DNA の複合体モデルを作成し分子動力学シミュレーションを行った。アミノ酸残基間の相互作用をネットワークグラフを用いて可視化することにより, 変異型と野生型における相互作用ネットワークの違いを見出した。 本研究は，GSK ジャパン研究助成 2021 の支援を受けて行われた。また，本研究は東京大学情報基盤センター，スーパーコンピューター「若手・女性利用者推薦」制度の支援を受けており，計算の一部は Oakbridge-CX を用いて行われた。

1) Y. Endo, T. Koga, **H. Otaki**, K. Furukawa, A. Kawakami, *Clin. Immunol.* **2021**, *227*, 108732.

© The Chemical Society of Japan

非平面ナノ炭素のラマン強度と電子励起状態の特異値分解による解析

（電通大院情報理工[1]）○山口 慶吾[1]・山北 佳宏[1]
Analyses of Raman intensities and electronic excited states of non-planar nanocarbons by singular value decomposition ([1]*Graduate School of Engineering, University of Electro-Communications*)
○Keigo Yamaguchi,[1] Yoshihiro Yamakita[1]

Non-planar nanocarbons, such as [2.2]paracyclophane (PC) in which two benzene rings are alkyl bridged, and prism-carbons C_{12}, new hexagonal carbon allotrope, have distorted ring structures. Their strong Raman intensities of low-frequency modes are likely to originate from characteristic electron distributions such as σ-π conjugation due to the bridge or distortion. Since the electronic excited states contribute as the intermediate state to Raman intensity, singly excited states were calculated for PC and C_{12} by the configuration interaction singles (CIS) method with 6-31G(d,p). Then, the singly excited wave functions were represented by a few pairs of representative occupied and virtual orbitals by using the singular value decomposition (SVD). The calculated singlet electronic excited states S_n (n=1–4, 7–9) are allowed by symmetry to contribute to the Raman intensities of the low-frequency modes. The transformed occupied ($\tilde{\psi}_1$, $\tilde{\psi}_2$) and virtual ($\tilde{\psi}_1'$, $\tilde{\psi}_2'$) orbitals of C_{12} contribute by 94.5 % to the S_2 wave function. Orbitals $\tilde{\psi}_1$, $\tilde{\psi}_2$ are composed-of original doubly degenerate HOMOs. Their electron distributions are mainly localized on four carbon atoms. The low-frequency modes show large atomic displacements of carbon atoms at (2,4,7,11) or (2,6,9,11) positions, which are correlated with the dominant lobes of $\tilde{\psi}_1$, $\tilde{\psi}_2$.
Keywords: Nanocarbons; Singular value decomposition; Raman scattering; Electronic excited state

ベンゼン環 2 枚がアルキル架橋された[2.2]パラシクロファン (PC) や、新奇炭素同素体である 6 角柱型のプリズム炭素 C_{12} などの非平面ナノ炭素は、ゆがんだ環構造を有し、σ-π 共役のような電子状態の変化で低振動数モードのラマン強度の増大をもたらすと考えられる。そこで、ラマン遷移の中間状態として寄与する電子励起状態に興味がもたれるため、配置間相互作用 (CIS) 法で計算した電子配置の展開係数を特異値分解 (SVD) し[1]、変換後の分子軌道を占有および仮想軌道の組み合わせで表現した。

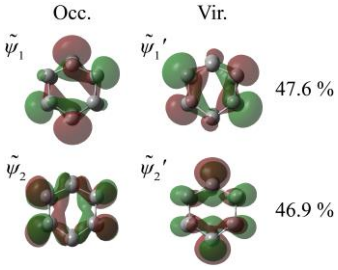


Fig. 1. Transformed occupied and virtual orbitals $\tilde{\psi}_1$, $\tilde{\psi}_2$ giving 94.5% contributions to the S_2 state of the C_{12}.

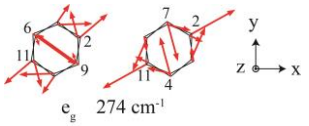


Fig. 2. Low-frequency strong Raman mode of the C_{12}.

非全対称振動の低振動数モードについて、C_{12} の励起一重項状態 S_n (n=1–4, 7–9) はラマン遷移の中間状態として寄与しうる。Fig. 1 は C_{12} の $S_2(\pi\rightarrow\pi^*)$ に対応する変換後の軌道である。変換前は、縮重した 2 組の HOMO から LUMO+1 への励起が合計 79.8%寄与し、ほかに HOMO−5 や LUMO+5 が含まれる。変換後は、$\tilde{\psi}_1\rightarrow\tilde{\psi}_1'$, $\tilde{\psi}_2\rightarrow\tilde{\psi}_2'$の 2 組が合計 94.5%の寄与を示す。占有軌道$\tilde{\psi}_1$, $\tilde{\psi}_2$は、2 重に縮重した HOMO が混合したものであり、4 つの炭素原子に電子が局在化している。Fig. 2 は C_{12} の強い低波数縮重振動モードだが、変位の大きい炭素原子（2,4,7,11 位ないし 2,6,9,11 位）で$\tilde{\psi}_1$, $\tilde{\psi}_2$の電子分布も大きいという相関が認められた。

1) I. Mayer, *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *437*, 284.

© The Chemical Society of Japan

塩化亜鉛触媒とグリニャール反応剤を用いるニトリルへのアルキル付加反応の理論的研究

(東邦大薬[1]・神戸薬大[2]) ○椿 紗穂里[1]・梅澤 美帆[1]・吉川 武司[1]・坂田 健[1]・桑野 葵咲[2]・飛鳥居 里穂[2]・永吉 絢子[2]・星原 遥花[2]・平田 翼[2]・波多野 学[2]
Theoretical Study of Zinc(II) Chloride-Catalyzed Grignard Addition Reaction of Nitriles ([1]*Toho University*, [2]*Kobe Pharmaceutical University*) ○Sahori Tsubaki,[1] Miho Umezawa,[1] Takeshi Yoshikawa,[1] Ken Sakata,[1] Kisara Kuwanoondo,[2] Riho Asukai,[2] Ayako Nagayoshi,[2] Haruka Hoshihara,[2] Tsubasa Hirata,[2] Manabu Hatano[2]

Recently, we improved the alkyl addition reaction of nitriles using Grignard reagents by using zinc(II)ates, which were derived from Grignard reagents and zinc(II) chloride catalyst. We could obtain the products in good yields under the mild reaction conditions. In this study, we theoretically investigate the reactivity of zinc chloride catalysts using density functional theory. We will discuss the interactions between nucleophiles and solvent molecules.
Keywords : Grignard reaction; Nitrile; Zinc; Ate complex; Density functional theory

グリニャール反応剤を用いるニトリルへのアルキル付加反応は、一般的に反応性があまり高くない。波多野らは最近、塩化亜鉛触媒とグリニャール反応剤に由来する亜鉛アート錯体を用いることで、温和な反応条件下でも対応する生成物を収率良く得ることに成功した[1]。先行研究により、ケトンへのアルキル付加反応において、グリニャール反応剤の多量化や、溶媒分子自身がその反応剤に配位することにより、反応が進みやすくなることが理論計算より示唆されてきた[2,3]。そこで本研究では、グリニャール反応剤や露わな溶媒分子（テトラヒドロフラン: THF）との相互作用に注目し、M06-2X/6-31G**レベルの密度汎関数理論を用いて、亜鉛アート錯体を用いたアルキル付加反応機構に関する理論的な検討を行った。グリニャール反応剤（MeMgCl）が過剰にある場合、Cl 原子が Mg 原子に配位して二量化する構造が安定である。ニトリルが配位しているグリニャール剤と同一のメチル基が求核攻撃する（geminal）場合と、隣接するグリニャール剤のメチル基が求核攻撃する（vicinal）場合の 2 つのパターンが存在する（図 1）。計算結果より geminal よりも vicinal のほうが有利であることがわかった。亜鉛アート錯体を用いる場合、メチル基の求核性が高まることにより、グリニャール反応剤だけの場合よりも反応障壁が小さく、実験事実とも一致する。

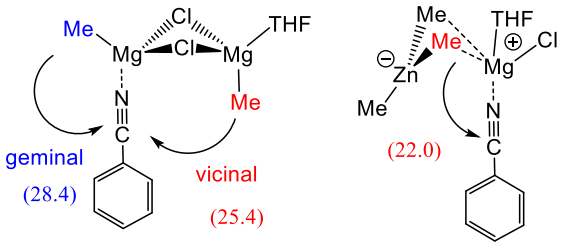


図 1. ニトリルへのアルキル求核付加反応の活性化自由エネルギー[kcal/mol](298K)

[1] 本年会「15. 有機化学–脂肪族・脂環式化合物, 新反応技術」部門でも研究成果を詳細に発表する。 [2] D. R. Armstrong, et al., *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 8333. [3] R. M. Peltzer, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 2984.

© The Chemical Society of Japan

1, 3, 5−トリメトキシベンゼンと *N*−メチルマレイミドの 1, 4−付加の反応機構に関する理論的研究

（中京大教養教育研究院[1]・名大院情報[2]）○六車 千鶴[1]・古賀 伸明[2]

Theoretical study on the reaction mechanism of 1,4-addition of 1,3,5-trimethoxybenzene to *N*-methylmaleimide ([1]*Faculty of Liberal Arts and Sciences, Chukyo University*, [2]*Graduate School of Informatics, Nagoya University*) ○Chizuru Muguruma,[1] Nobuaki Koga[2]

Recently, a synthetic method of 3-aryl succinimide via 1,4-addition of maleimide catalyzed by Brønsted acid was proposed and the results of reactivity under various reaction conditions were reported by Hor et al. In the present research, the reaction mechanism of 1,4-addition of 1,3,5-trimethoxybenzene (**R1**) to *N*-methylmaleimide (**R2**) was investigated by using density functional method. Solvent effects were estimated by the polarizable continuum model (PCM). As shown in **Fig. 1**, the whole reaction proceeded with nucleophilic attack of **R1** to protonated **R2** (**R2H**), deprotonation from the nucleophilic adduct, and keto-enol tautomerization to produce *N*-methyl-3-(2,4,6-trimethoxy) succinimide (**P**). A proton was transferred via Brønsted acid **HA** during these reactions. The differences in reactivity due to differences in acids and solvents and the effect of substituents in **R1** were also investigated.
Keywords : 1,3,5-trimethoxybenzene; N-methylmaleimide; 1,4-addition; density functional method; solvent effect

近年、Hor らにより、ブレンステッド酸を触媒としたマレイミドへの 1,4-付加による 3-アリールスクシンイミドの合成法が提案され、様々な反応条件での反応性を調べた結果が報告されている[1)]。本研究では密度汎関数法を用いて 1,3,5-トリメトキシベンゼン(**R1**)の *N*-メチルマレイミド(**R2**)への 1,4-付加の反応機構を調べた。溶媒効果は分極連続体モデル(PCM)によって見積もった。**Fig. 1** に示したように、全体の反応は **R1** のプロトン化された **R2** (**R2H**)への求核攻撃、求核付加体の脱プロトン化、ケト-エノール互変異性化と進んで *N*-メチル-3-(2,4,6-トリメトキシ)スクシンイミド(**P**)を生成した。これらの反応の間にプロトンはブレンステッド酸 **HA** を介して移動していた。酸と溶媒の違いや **R1** の置換基による反応性の違いについても検討した。

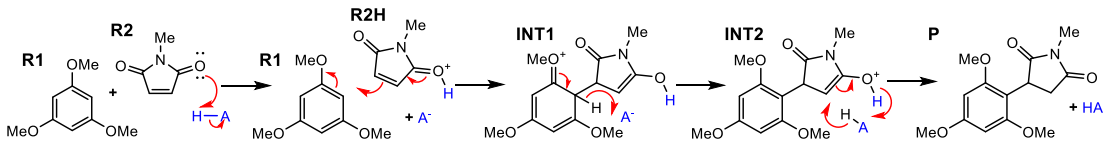


Fig. 1 1,4-addition of 1,3,5-trimethoxybenzene to *N*-methylmaleimide

1) S. Hor, K. Oyama, N. Koga, M. Tsukamoto, *Tetrahedron Letters* **2021**, *74*, 153100.

© The Chemical Society of Japan

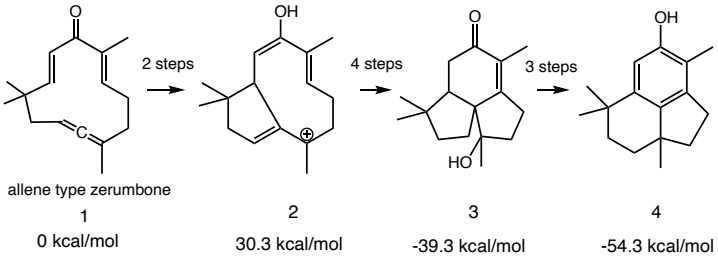
アレン型ゼルンボンを出発とする多環式化合物の合成経路に関する量子化学的研究

(埼玉医大[1]・近畿大院農[2]) ○土田敦子[1]・柏崎玄伍[2]・北山隆[2]

Theoretical study on the synthesis pathway of polycyclic compounds from allene type zerumbone ([1]*Saitama Med. University* [2]*Graduate School of Agriculture, Kindai University*)
○Noriko Tsuchida,[1] Gengo Kashiwazaki,[2] Takashi Kitayama[2]

The sesquiterpene zerumbone, obtained from wild ginger, has a unique structure and high reactivity, and is expected to be a lead compound that produces a variety of carbon skeletons.[1)] Recently, we have succeeded in synthesizing several new compounds from allene type zerumbone in ethyl acetate under hydrochloric acidic conditions by one-step process. However, the carbon skeleton changes from reactant to products are significant, and the reaction mechanisms have not yet been clarified in detail. In this study, DFT (B3LYP/6-31G* SCRF=ethyl acetate) calculations were performed for the synthetic route of the tricyclic compound **4**. The results indicate that the reaction is proceeds via the unstable intermediate **2** (ca. 30.3 kcal/mol), and the acidic condition is important factor because the reaction involves addition and elimination of protons for carbonyl.
Keywords : DFT, allene type zerumbone, polycyclic compound, synthesis pathway, acidic condition

南洋ハナショウガから得られるセスキテルペン・ゼルンボンはユニークな構造をもち，反応性が高いことから，多彩な炭素骨格を生み出すリード化合物として期待されている。最近、塩酸酸性条件の酢酸エチル溶液において，アレン型のゼルンボンから１ステップ合成によって複数個のアレン型ゼルンボンとは異なる骨格を持つ新規化合物の合成に成功した。反応の手軽さに反して得られた化合物は炭素骨格が元の構造とは大きく変化しており，反応機構の詳細はわかっていない。本研究では，三環式化合物 **4** の合成経路について DFT 計算を用いて追跡を行った。計算の結果，反応は不安定な中間体 2 を経由して進行する可能性が高く，反応を通してプロトンの出入りを繰り返すことから，酸性条件が重要であることを明らかにした。



Scheme 1

Acknowledgement: The computation was performed using Research Center for Computational Science, Okazaki, Japan (Project: 22-IMS-C146)

1) Y. Utaka et al., *J. Org. Chem.,* **2020**, *85*, 8371.

© The Chemical Society of Japan

分子軌道理論を用いた励起状態ジアセチレンと基底状態プロピンからの炭素鎖分子生成反応の解析

（千葉工大工）○永藤瑞生・縄田大輔・工藤翔慈・松澤秀則
Theoretical study on the formation reactions of carbon chain molecules with excited states of diacetylene and ground state propyne based on the molecular orbital theory (*Faculty of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Mizuki Nagafuji, Daisuke Nawata, Shoji Kudo, Hidenori Matsuzawa[1]

Formation reactions of carbon chain molecules with excited states of diacetylene (C_4H_2*) and ground state propyne (CH_3CCH) occurs in the titan atmosphere. Frost *et al.* showed the formation of the C_7H_4 and other carbon chain molecules with the C_4H_2* + CH_3CCH reaction. We investigated these reactions theoretically. Two hydrogen elimination processes with high reaction barrier are found in the formation of C_7H_4. In this study, the cause of the reaction barrier is explained with the molecular orbital theory. At first, two SOMOs are destabilized with the localization of the electron. After TS2, the orbital energies of two SOMOs become lower because one electron is localized in the H atom and another is localized carbon chain molecule. The orbital energy of HOMO-5 increases with the hydrogen elimination because the bonding character of H-C bond is kept in the reaction and the electrons are localized H-C bond.
Keywords : molecular orbital theory, diacetylene, propyne, carbon chain molecule

タイタン大気中では励起三重項ジアセチレン(C_4H_2*)と基底状態プロピン(CH_3CCH)から polyyne や enyne が生成すると考えられ、Frost らの実験では C_7H_4 など 4 種の炭素鎖分子の生成が確認された [1)]。当研究室では、この反応を理論的に解明しており、特に C_7H_4 の生成では、C_7H_6 の形成後、2 個の H 原子が順に脱離することがわかった。最初の H 脱離は中間体 2(INT2)から INT3 に至る過程で、反応障壁(TS2)は 40.9 kcal/mol である。本研究では、こうした反応障壁の原因を、軌道エネルギーと分子軌道の変化に注目して解明した。Fig.1 に軌道エネルギーの変化を示す。括弧内の値は INT2 を基準とする各軌道の相対エネルギー(kcal/mol)を示す。SOMO-1 は B 点で構造変化により(CC)-H の反結合性軌道が形成され、電子雲が左側の C_4 鎖に局在して不安定になる。SOMO-2 では構造変化により TS2 までに(CC)-H の反結合性軌道が形成され、その後、H 原子に電子が移動して安定化する。そして、HOMO-5 は(CC)-H の結合性軌道を形成したまま構造が変化し、TS2 以降も電子が(CC)-H に分布したまま H が脱離して不安定化する。したがって TS2 の反応障壁は、HOMO-5 のエネルギーが高くなることが要因の 1 つと推察される。

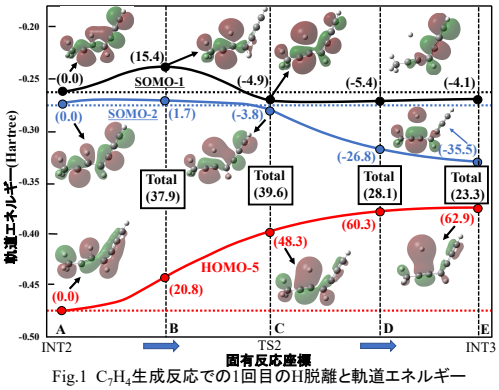


Fig.1 C_7H_4生成反応での1回目のH脱離と軌道エネルギー

1)R. K. Frost, *et al.* J. Am. Chem. Soc . **1996** , 118 , 4451-4461

© The Chemical Society of Japan

量子化学計算を用いたNOxおよびCO分解を可能にする金属フタロシアニン触媒の開発

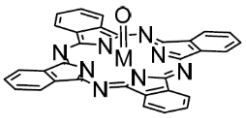
（山口大院創成科学[1]・熊本大院先端科学[2]）○足立 俊樹[1]・石原 和輝[1]・隅本 倫徳[1]・藤本 斉[2]

Metal phthalocyanine catalysts for NOx and CO decomposition using quantum chemical calculations ([1]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,* [2]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University*)○Toshiki Adachi,[1] Kazuki Ishihara[1], Michinori Sumimoto[1], Hitoshi Fujimoto[2]

Air pollutants are a major cause of disease worldwide, and among air pollutants NOx and CO are highly toxic, and at high concentrations NO and CO can replace oxygen, thereby causing a paralyzing effect through suffocation. Many researchers have conducted studies in recent years to remove and decompose NOx and CO, which are toxic to humans, to render them harmless. Currently, three-way catalysts and selective catalytic reduction and denitration systems are often used to remove NOx and CO, but they have problems such as the use of expensive and rare precious metals. As an alternative to these decomposition catalysts, this laboratory has been investigating oxometallic phthalocyanine (MOPc). In this study, we investigated the catalytic activity of TiOPc in the presence of NO, CO, and NO_2 in the system, and compared it with ZrOPc by quantum chemical calculations.

Keywords : Quantum chemical calculation; Titanyl phthalocyanine; Nitrogen oxides

大気汚染物質は世界的な疾病の主な原因であり、大気汚染物質の中でもNOxとCOは毒性が高く、高濃度ではNOとCOが酸素に取って代わり、それによって窒息による麻痺効果を引き起こす可能性がある。人類にとって有害であるNOxやCOを除去および分解無害化するための研究が、近年多くの研究者によって行われている。現在、NOxやCOを除去するために三元触媒や選択触媒還元脱硝装置がよく使われているが、高価で希少な貴金属を使用するなどの問題点がある。これらに代わる分解触媒として、本研究室ではオキソ金属フタロシアニン(MOPc)を検討してきた。これまでの研究から、NOおよびCO分子に対して、中心金属にZrを用いたZrOPcが触媒機能を有する可能性があることが明らかとなった。本研究では、NO, COに加えてNO_2が系中に存在するとき、ZrOPcおよびTiOPcに分解触媒としての機能の有無を検討した。本研究から、NOおよびCO分子の分解反応では、ZrOPcおよびTiOPcの両者でほぼ同様の反応機構が得られ、反応が進行する可能性が見られたが、NO, COおよびNO_2を含む系では、両者の反応機構は全く異なるものとなった。詳細な反応機構および自由エネルギー変化については、当日報告する。



(M = Ti, Zr)

Scheme. Structures of MOPc.

1) R. Fukuda, S. Sakai, N. Takagi, M. Matsui, M. Ehara, S. Hosokawa, T. Tanaka, S. Sakaki, *Catal. Sci. Technol.* **8**, 3383 (2018).

© The Chemical Society of Japan

Baeyer-Villiger 酸化酵素の電子移動反応過程の分子シミュレーション

（広市大院）○卜部 孝幸・齋藤 徹・鷹野 優
Molecular Simulations on Electron-Transfer Step Found in Baeyer-Villiger Monooxygenase (*Graduate School of Information Sciences, Hiroshima City University*) ○Takayuki Urabe, Toru Saito, Yu Takano

Baeyer-Villiger-monooxygenases (BVMOs) oxidize substrates regioselectively by using a flavin cofactor to activate molecular oxygen. We focused on the first electron-transfer (hydride transfer) from NADPH to FAD, leading to the reduced flavin, which is capable of activate molecular oxygen to generate hydroperoxide species. To this end, two model systems were examined, namely (i) a QM cluster model consisting of truncated NADPH and FAD and (ii) cyclohexanone monooxygenase (PDB ID: 5M10)as shown in Figure 1. For both cases, semiempirical GFN2-xTB and density functional theory (B3LYP/def2-SVP) methods were used as the QM method. For (ii), the QM/MM metadynamics simulations were performed. Our computed results strongly suggest that inclusion of the protein environment is crucial for investigating hydride transfer process. Details of the calculated results will be presented in the poster.
Keywords : flavin cofactor; DFT; QM/MM MD

Baeyer-Villiger-monooxygenase（BVMO）は、フラビン補酵素を用いて酸素分子を活性化することにより、基質を位置選択的に酸化する触媒反応である [1]。本研究では、NADPH から FAD への最初の電子移動（ヒドリド移動）により、還元型フラビンが生成され、これが分子状酸素を活性化してヒドロペルオキシド種を生成することに注目した。図 1 に示すように、本研究では(i)簡略化した NADPH と FAD、(ii) Cyclohexanone Monooxygenase（PDB ID：5M10）[2]、の 2 つのモデルを用いて NADPH から FAD への電子移動反応を検討した。モデル(i), (ii)ともに QM 計算には半経験的手法の GFN2-xTB と密度汎関数理論（B3LYP/def2-SVP）を用い、モデル(ii)には QM/MM メタダイナミクス計算を実施した。計算結果から、電子移動反応を正しく記述するにはタンパク質環境を考慮する必要があることがわかった。計算結果の詳細は当日発表する。

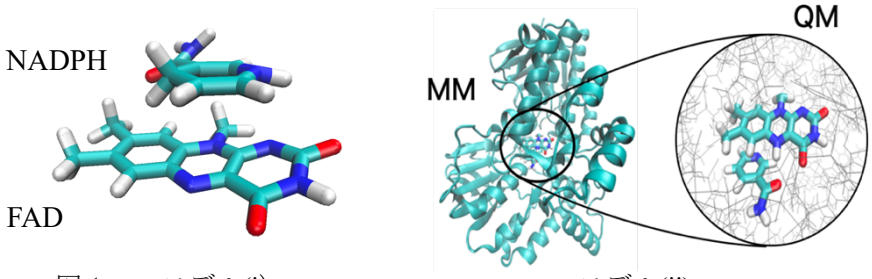


図 1　　モデル(i)　　モデル(ii)

1) J. L. Maximilian *et al.*, *ACS Catal.*, **2019**, *9*, 11207
2) E. Romero *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, *55*, 15852

© The Chemical Society of Japan

エチレンジアミン四酢酸キレート化合物中の重原子がスピン-スピン結合に及ぼす相対論的効果の研究

(電気通信大学[1])○藤井 俊介[1]、桑原 大介[1]
Relativistic effects found in the chelates of ethylenediaminetetraacetic acids and heavy atoms on the spin-spin coupling. ([1]*The University of Electro-Communications*)
○Shunsuke Fujii[1], Daisuke Kuwahara[1]

The phenomenon in which heavy atoms significantly affect the chemical shifts and spin-spin couplings in the NMR spectra of light atoms is known as the HALA effect (Heavy Atom Light Atom Effect). The HALA effect is one of the relativistic effects found in chemistry. In this study, we examined the relativistic effects on chelate complexes consisting of "ethylene-diaminetetraacetic acids (EDTA)" and heavy atoms with DFT calculation programs.
We calculated the spin-spin coupling constants between the heavy metals incorporated into EDTA and the atoms in EDTA using the DFT calculation programs.
The HALA effect was largely transferred from the oxygens coordinated to the heavy atoms to the atoms in EDTA. Experimentally, the spectra of protons near the oxygens showed splitting. On the other hand, the HALA effect was also transferred from the nitrogens coordinated to the heavy atoms to the atoms in EDTA, but not to protons, which has longer transfer pathways from oxygens. The experimental spectra of such protons showed no splitting.
At the meeting, we will discuss the validity of the above calculation results based on the experimental spin-spin couplings measured by shift-correlated 2D NMR.
Keywords : Chelate compound, Relativistic effect, Spin-spin coupling, Heavy atom

重原子が軽原子の NMR スペクトルの化学シフトやスピンスピン結合に大きな影響をもたらす現象は、相対論的効果の一つで HALA 効果 (Heavy Atom Light Atom Effect) として知られている。本研究ではキレート錯体を形成する「エチレンジアミン四酢酸(EDTA)-重原子」の系において DFT 計算プログラムで相対論的効果の影響を調べた。DFT 計算プログラムでは、EDTA に取り込まれた重金属と周りの原子とのスピンスピン結合定数を計算した。

HALA 効果は重原子に配位した酸素側からは大きく伝わっており、実験的にも酸素側近傍の ^{1}H スペクトルが分裂していた。一方 HALA 効果は重原子に配位した窒素側からも周辺に伝わっているが、酸素側からの伝達経路が長い ^{1}H には伝わらず、そのような ^{1}H の実験スペクトルは分裂していなかった。

会場ではシフト相関 2 次元 NMR によるスピンスピン結合の実測値を基に上記計算結果の妥当性を発表する。

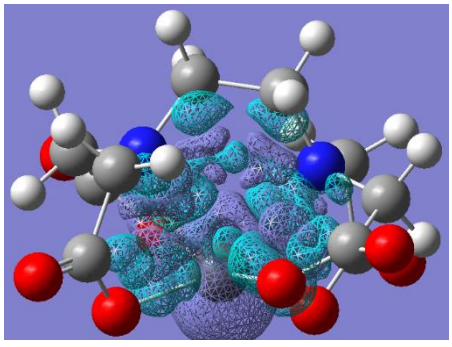


図 1. Pb-EDTA のスピン密度の可視化

© The Chemical Society of Japan

長距離補正密度汎関数理論を用いた有機薄膜太陽電池材料となる高分子の軌道準位の計算

(筑波大学理工[1]・筑波大院・数物[2]) ○原田 秦冴[1]・松井 亨[2]

A theoretical study on orbital levels of polymers for organic photovoltaic semiconductors using long-range corrected density functional theory ([1]*School of Science and Engineering, University of Tsukuba,* [2]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○ Shingo Harada[1], Toru Matsui[2]

The power conversion efficiency of an organic photovoltaic semiconductor is related to the frontier orbital levels of the polymers [1]. A highly accurate calculation for the orbital levels enables us to search for solar cell materials efficiently. To perform these calculations, the following two points are necessary: (1) a computational method to reproduce orbital levels and (2) a computational method to obtain the orbital levels of polymers by quantum chemical calculations. As for the former method, long-range corrected density functional theory (LC-DFT) is effective[2]. The latter is solved by incorporating a method based on the Hückel method to estimate the orbital levels of polymers from those of monomers and dimers[3]. In this study, we aim to combine these methods to calculate the orbital levels of polymers, mainly thiophene derivatives, which are used as materials for organic photovoltaic semiconductor. A long-range correction parameter μ included in LC-DFT was determined to be the optimal parameter for each target molecule using Janak's theorem. Also, it is necessary to verify the optimal value of μ for macromolecules. Details of the results will be shown on the poster presentation.

Keywords: organic photovoltaic semiconductor; density functional theory; long-range correction

有機薄膜太陽電池の電力変換効率は材料となる高分子のフロンティア軌道の準位に関係することが知られている[1]。軌道準位を高精度に計算することにより、太陽電池材料を効率よく探索することができると考えられる。このような計算においては、(1) 軌道準位を再現する計算手法 (2) 量子化学計算で高分子の軌道準位を求める方法 の 2 つが必要となる。 前者に関しては、長距離補正密度汎関数理論 (LC-DFT)が有効であると考えられる[2]。後者については Hückel 法に基づき、単量体・二量体の軌道準位から高分子の軌道準位を推測する方法を取り入れることで解決する[3]。

本研究では、これらを組み合わせて有機薄膜太陽電池材料となる高分子 (主にチオフェン誘導体)の軌道準位を算出することを目的とする。また、LC-DFT に含まれる長距離補正パラメータ μ はヤナクの定理を用いて、対象とする分子ごとに最適なパラメータを決定した。その際には高分子において最適となる μ の値について、検証する必要がある。結果の詳細は当日に発表する。

1) M. C. Scharber *et al*., *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 789.
2) T. Tsuneda *et al*., *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 174101.
3) T. Matsui *et al., J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 8305.

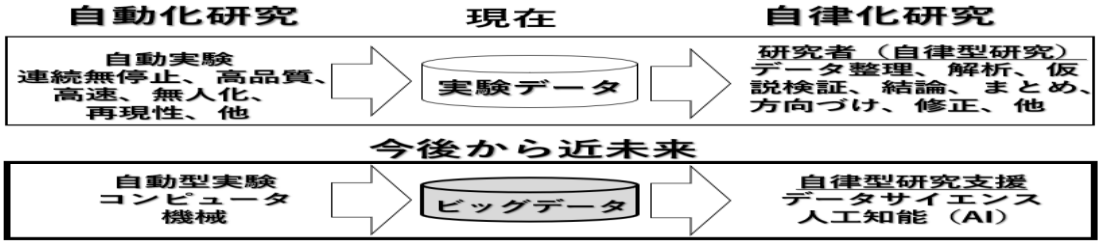
© The Chemical Society of Japan

情報化時代における「自動型化学研究」から「自律型化学研究」への展開および提案（IV）

（インシリコデータ）○湯田　浩太郎
Development and Proposal from "Automated Chemical Research" to "Autonomous Chemical Research" in the Information Age (In Silico Data, Ltd.) ○Kohtaro Yuta

Advances in IT technology have increased the functionality of automated experimental equipment, and the types and amounts of chemical experiment data have increased. As a result, it is becoming more difficult for researchers to organize and analyze data. In the future, data science and artificial intelligence, which are the latest IT technologies, will support “autonomous” research that involves analysis, verification, judgment, etc. conducted by researchers. This poster considers 'Autonomous Chemistry' research.
Keywords : Chemometrics; Data Science; Artificial Intelligence; Automatic; Autonomous

技術は、最初に人が動物の力を利用し、さらに蒸気の力を借りて産業革命に至った。続いてコンピュータの発展に伴い、機械とコンピュータの組合せにより産業の自動化が進み、現在は「**自動型**機械」の支配する**自動化時代**となった。今後は、コンピュータが生み出した多種多様、且つ大量データが支配する**情報化時代**となる。即ち、データが保有する「情報」を活用する「**自律型**機械」の時代となる。自動型機械は高速、無停止、高品質、大量といった人間が使用する機械では実施困難な事項を確実に実現することが最大の特徴である。この結果、人間が関与する作業を劇的に減少させ、作業効率は確実に向上し、出力としてのデータ量も急拡大した。この結果、データ入手後に研究者が実施するデータ整理や解析、結論、方向性等の知的作業は従来よりも高度で複雑、困難なものとなった。IT 関連技術は様々な面で拡大しているが、特にデータサイエンス及び人工知能（AI）分野の展開は急である。この二つの技術を組み合わせ、最新の自動化機械より創出される大量のデータ（ビッグデータ）を展開することで、研究者の実施する判断や決定をサポートすることが可能となる。本発表では、研究者の高度な研究を支援する、IT による「自律型化学研究」を提案する。



1) Proposal and Outline of the “Autonomous Chemistry” Research. K.Yuta, Chem-Bio Informatics Society(CBI) Annual Meeting 2022, P03-11.
2) 「化学研究の「自動化」時代から、「自律型（オートノマス）」時代への進化と対応」, 湯田　浩太郎, CBI 学会 2022 年大会, フォーカストセッション、FS-05, 3.
3) 自律型化学研究の提案と自律型創薬に関する考察, 湯田浩太郎, 第 50 回構造活性相関シンポジウム, KO-09.

© The Chemical Society of Japan

[P2-2am] 03. Physical Chemistry -Structure-

Thu. Mar 23, 2023 9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-2am-01] Structural Rearrangement in Thin Films of Liquid Crystalline Organic Semiconductors

○Takayuki Oka[1], Nobutaka Shioya[1], Takafumi Shimoaka[1], Takeshi Hasegawa[1] (1. ICR, Kyoto Univ.)

[P2-2am-02] Phase transition behavior of 5-halosalicylidenealkylamines showing low melting points

○Haruka Ban[1], Ryo Koibuchi[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-2am-03] A study of hydrogen-bonded structures in liquid water by simultaneous measurements and multivariate analysis of high and low-frequency Raman spectra

○Yu Sato[1], Hajime Okajima[1] (1. Chuo University)

[P2-2am-04] Nonlinear Raman microspectroscopy with simultaneous detection of forward and backscattering

○Minami Yoshimura[1], Yusuke Murakami[3], Ryosuke Oketani[1], Christopher Takaya Knight[2], Makito Suzuki[2], Makiko Goto[2], Mariko Egawa[2], Hideaki Kano[1] (1. Kyushu University, 2. Shiseido Co., Ltd., 3. University of Tsukuba)

[P2-2am-05] Periodic array dependence of infrared absorption enhancement in silicon surface nanostructures

○Shiori Sato[1], Yushi Suzuki[2], Nobutaka Shioya[3], Takafumi Shimoaka[3], Takeshi Hasegawa[3], Toru Shimada[1] (1. Department of Education, Hirosaki University, 2. Department of Science and Technology, Hirosaki University, 3. ICR, Kyoto University)

[P2-2am-06] Synthesis and Structures of Hydrogen halide salts of Pyridinimines with Bridged Structures

○Naoya IWASAKI[1], Naoka INOUE[1], Akiko KIDO[1], Takayuki SUZUKI[1] (1. TOKYO DENKI UNIVERSITY)

[P2-2am-07] Vapor induced single crystallization of Pt(II) complex mediated by deliquescence

○Yasuhiro Shigeta[1], Motohiro Mizuno[1] (1. Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University)

©The Chemical Society of Japan

液晶性有機半導体材料が薄膜中で示す構造再配列

（京大化研 [1]）○岡 昂徹 [1]・塩谷暢貴 [1]・下赤卓史 [1]・長谷川健 [1]

Structural Rearrangement in Thin Films of Liquid Crystalline Organic Semiconductors

([1]*ICR, Kyoto Univ*) ○Takayuki Oka,[1] Nobutaka Shioya,[1] Takafumi Shimoaka,[1] Takeshi Hasegawa[1]

Ph-BTBT-C$_n$ exhibits excellent performances for organic thin-film transistors, and the performances are greatly influenced by the molecular packing in thin films. In this work, the effect of aging on the film structure of Ph-BTBT-C$_n$ is investigated by a combination technique of X-ray diffraction and infrared spectroscopy. The results show that the film-specific structure (the thin-film phase) is converted to the single crystal structure by aging at room temperature. In addition, the conformational change of the alkyl chain during the structural conversion process is discussed.

Keywords : Polymorph; Infrared Spectroscopy ; X-ray Diffraction; BTBT; Spin Coating

高性能有機半導体材料である Ph-BTBT-C$_n$（Fig. 1）[1]は，薄膜中で“バルク相 [2]”および“薄膜相 [3]”と呼ばれる 2 種類の異なる結晶構造をとる．この中でも，バルク相の薄膜が特に優れた電荷輸送特性を示す [1]．したがって，これらの結晶多形の制御機構を解明することは，デバイス応用の観点から重要である．一般的に，有機半導体の薄膜相は熱アニールやエイジングによって，熱力学的により安定なバルク相へと構造転換する．一方，Ph-BTBT-C$_n$については，熱アニールによる構造変化を調べた研究例はあるものの，薄膜のエイジングに関する研究は行われていない．本研究では，スピンコート法により製膜した薄膜を室温で放置したときの，結晶構造の変化を X 線回折法によって調べた．さらに，赤外分光法を用いることで，アルキル側鎖のコンフォメーションの変化も明らかにした．

得られた X 線回折パターンの結果から，Ph-BTBT-C$_n$スピンコート膜を数週間程度放置すると，期待通り，薄膜相からバルク相へと構造転換することがわかった．従来の有機半導体材料が同様な構造転換に数ヶ月以上要することを考えると，この結果は興味深い．この要因を明らかにするために，アルキル鎖の構造を赤外スペクトルから明らかにした．その結果，エイジングに伴いアルキル鎖の自己凝集が促進されることがわかった．この結果はアルキル鎖間の相互作用が，この化合物の比較的早い構造転換に寄与することを示唆する．

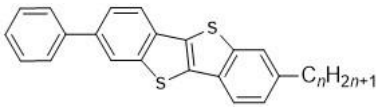


Fig. 1 Chemical structure of Ph-BTBT-C$_n$.

1) H. Iino, et al, *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6828.
2) H. Minemawari, et al, *APEX*. **2014,** 7, 091601.
3) S. Hofer, et al, *J. Phys. Chem. C.* **2021**, *125*, 28039-28047.

© The Chemical Society of Japan

低融点 5-ハロサリチルデンアルキルアミンの相転移挙動

(東大生研[1]・東大環安セ[2]) ○伴　遥[1]・鯉渕　領[1]・吉川功[1]・北條博彦[1,2]
Phase transition behavior of 5-halosalicylidenealkylamines showing low melting points ([1]Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo, [2]Env. Sci. Ctr., Univ. Tokyo) ○ BAN, Haruka;[1] KOIBUCHI, Ryo;[1] YOSHIKAWA, Isao;[1] HOUJOU, Hirohiko[1,2]

Abstract : It is reported that 5-halosalicylidene alkylamines with 13~18 carbons are solids at room temperatures and show photochromism when the number of carbons in the alkyl chain is even, while they show thermochromism when the number is odd. In this study, to verify if the similar odd-even rule holds for the chromic properties of homologous materials with 6~12 carbons showing low melting points, we measured thermophysical properties by DSC and temperature-dependent single-crystal UV-Vis absorption spectra by microscope spectroscopy.

Keywords : crystal engineering; Schiff base; chromic properties; odd-even effect; solid-state UV-Vis absorption spectra

１．緒言

アルキル鎖長の変化による集積構造の変化およびそれに伴う物性変調は結晶工学の観点から興味深い。最近我々は炭素鎖長(n)が13～18の5-クロロまたは5-ブロモサリチリデンアルキルアミンは、nが奇数のときサーモクロミズムを、偶数のときフォトクロミズムを示すことを報告した[1]。これらの化合物は常温で固体であり、融点付近では光着色状態からの緩和が速いため測定が困難であった。本研究では炭素数 6～12 の低融点の同系統物質のクロミック特性における偶奇効果を検証するとともに、相転移に伴う特性変化を調べることを目的とした。

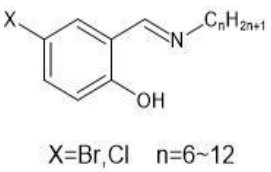


Figure 1
5-halosalicylidenealkylamines

２．実験

炭素鎖長 6~12 の 5-ブロモおよびクロロサリチリデンアルキルアミン (Fig. 1) を合成し、DSC による熱物性測定、相転移挙動の顕微鏡観察および温度制御下での顕微紫外可視吸収スペクトル測定を行った。また、紫外線照射時に発光を示した結晶については、発光スペクトルも測定した。

３．結果・考察

n が 6～12 の 5-ハロサリチリデンアルキルアミンの融点は 0～40℃であり、概して偶数体の方が低融点であった。溶融状態からの冷却時には 30℃以上の大きな過冷却を経た結晶化またはガラス化が観察され、ガラス状態からの過熱時に冷結晶化を示すものもあった。融点以下約 20℃の低い温度域では各化合物共通して固-固相転移がみられた。各化合物において、相転移に伴いフォトクロミック相、サーモクロミック相が複数出現したが、n = 6～12 にわたって偶奇則はおおむね保たれることがわかった。

相転移とクロミック挙動変調の関連については、発表にて詳しく報告する。

[1] Y.Yang, H. Ikedo, H. Huang, I. Yoshikawa, H.Houjou , *Cryst. Growth Des.* **2021**, *21*, 4122

© The Chemical Society of Japan

A study of hydrogen-bonded structures in liquid water by simultaneous measurements and multivariate analysis of high and low-frequency Raman spectra

([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*) ○ Yu Sato,[1] Hajime Okajima[1]
Keywords: Raman Spectroscopy; Hydrogen Bond; Water; Multivariate Analysis; High and Low-Frequency

Simultaneous analysis of OH stretching and intermolecular vibrations, which appear in high and low-frequency regions, is helpful in studying hydrogen-bonded structures in liquid water. So far, it was reported that Raman spectra of water around ambient temperature are decomposed into the two types of hydrogen-bonded components, structured hydrogen-bonded (SHB) and de-structured hydrogen-bonded (DHB), by the multivariate analysis [1]. The spectral change upon elevated or reduced temperatures was explained by the difference in the ratio of the two components. Here, to investigate the structures of SHB and DHB components in more detail, we examine the high and low-frequency Raman spectra of H_2O, D_2O, and an electrolyte solution.

Each sample was placed in a temperature-controlled cuvette holder (TLC 50, Quantum Northwest, Inc.) and heated from 15 to 45 ℃ with a 5-°C increment. Low and high-frequency (typically, −700 to +700 and 2000 to 5200 cm^{-1} in Raman shift) Raman spectra were recorded on a lab-made dual spectrometer equipped with a 532-nm excitation laser. After the temperature determinations from the Stokes and anti-Stokes Raman intensity ratios and conversion to reduced spectra, we carried out non-negative matrix factorization (NMF) to separate the temperature-dependent spectra into two components, using Python with NumPy, pandas, and scikit-learn [2] libraries. We classified them as SHB and DHB components, according to the previous report [1] (Fig. 1). By isotope substitution from hydrogen to deuterium atoms, the peaks in SHB spectra (solid lines) shift to the lower frequency side, not only for intramolecular OH stretching but for intermolecular low-frequency vibrations. For example, the peak at 191 cm^{-1} shifts to 181 cm^{-1}, suggesting it originates from intermolecular vibrations between water molecules. On the other hand, the low-frequency region of the DHB spectra (broken lines) does not show clear peak shifts and resembles that of a LiCl solution (12.2-mol%, Fig. 1−(c)). These results suggest that some part of the hydrogen-bonded structure in the DHB component is broken, like the effect that electrolytes destroy the hydrogen bonds in water.

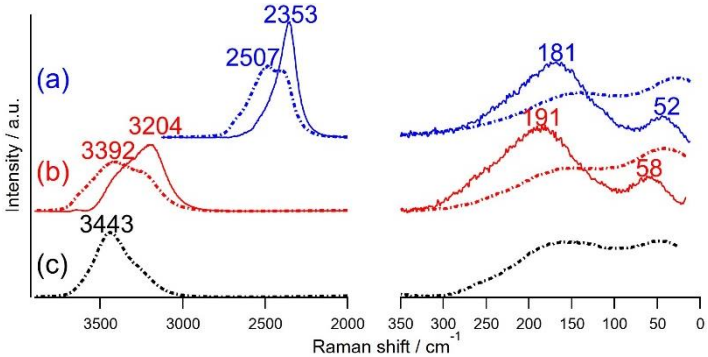


Fig.1 NMF decomposed Raman spectra of (a) D_2O and (b) H_2O. Solid and broken lines indicate the SHB and DHB spectral components, respectively. (c) Raman spectrum of 12.2-mol% LiClaq. at 20 °C.

1) H. Okajima; M. Ando; H, Hamaguchi. *Bull. Chem. Soc. Japan.* **2018**, *91*, 991.
2) F. Pedregosa; G. Varoquaux *et al. J. Mach. Learn. Res.* **2011**, *12*, 2825.

© The Chemical Society of Japan

非線形ラマンイメージングにおける前方・後方散乱の同時検出装置の開発

(九大院理[1]・筑波大院ヒューマニクス[2]・資生堂 みらい研[3])
○吉村美波[1]・村上優介[2]、桶谷亮介[1]・ナイトクリストファ鷹也[3]・鈴木牧人[3]・後藤真紀子[3]・江川麻里子[3]・加納英明[1]
Nonlinear Raman microspectroscopy with simultaneous detection of forward and backscattering ([1]*Department of Chemistry, Faculty of Science, Kyushu University*, [2]*MIRAI Technology Institute, Shiseido Co., Ltd,* [3]*Ph.D. program in Humanics, University of Tsukuba*)
○Minami Yoshimura[1], Yusuke Murakami[3], Ryosuke Oketani[1], Christopher Takaya Knight[2], Makito Suzuki[2], Makiko Goto[2], Mariko Egawa[2], and Hideaki Kano[1]

Coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) microspectroscopy is a valuable tool for label-free biomolecular imaging. However, the widespread application has been limited due to the low transmittance of thick tissues. Here, we developed a CARS imaging system for thick samples that can simultaneously measure backscattering in addition to transmitted forward scattering. We evaluated the spectroscopic imaging property of the system for each scattering and found the differences in the spectra of these scattering.

Figure (a,b) shows CARS images of skin with a thickness of 1.5 mm. Several small structures (red arrow) due to lipids are observed in the image of 2931 cm^{-1}. We found that the backscattering spectrum at this point (Fig. (d)) showed a relatively higher peak height at 2853 cm^{-1} than the forward one (Fig. (c)). We consider that the difference in the two spectra is due to the phase-matching conditions, which will be discussed in detail in this presentation.
Keywords : Raman, CARS, label free, spectroscopic imaging, bioimaging

分子イメージング法の中でも coherent anti-Stokes Raman scattering(CARS)顕微鏡は、非標識・非侵襲であるため生体試料の観察に適する。しかし、厚みのある生体組織の場合、従来の透過型検出系では測定が困難である。そこで我々は、透過方向の前方散乱に加え後方散乱も同時に測定できる CARS 顕微鏡を開発した。この顕微鏡の分光イメージング特性を評価すると、後方散乱と前方散乱のスペクトルに違いが表れた。

図 1 に厚さ約 1.5 mm の皮膚切片(角層)の測定結果を示す。2931 cm^{-1} の CARS イメージ(図 1(a, b))で、直径 5 μm 程度の微小構造物(赤矢印)が見られた。この箇所における Im[$\chi^{(3)}$]スペクトル(ラマンスペクトル相当；図 1(c, d)) で脂質由来の 2853 cm^{-1} が検出されたため、この構造物は脂質で形成されていると特定した。また、前方散乱に比べ、後方散乱のスペクトルでは、2853 cm^{-1} のピークが強く検出された。発表では、このスペクトルの違いと位相整合条件の関係について詳しく議論する。

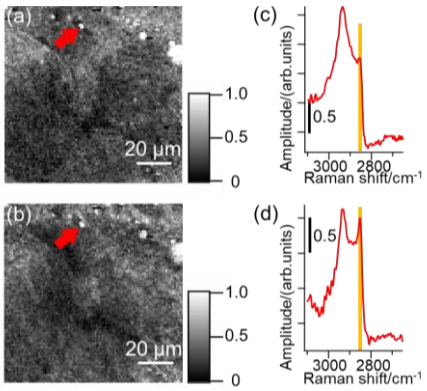


Figure: CARS images(2931cm^{-1}) of skin for forward(a) and backscattering(b) conditions, and the corresponding Im[χ(3)]spectra (c,d) at red arrow position.

© The Chemical Society of Japan

シリコン表面ナノ溝構造における赤外吸収増強の配列周期依存性

(弘大教育[1]・弘大院理工[2]・京大化研[3]) ○佐藤 栞[1]・鈴木 裕史[2]・塩谷 暢貴[3]・下赤 卓史[3]・長谷川 健[3] ・島田 透[1]

Periodic array dependence of infrared absorption enhancement in silicon surface nanostructures ([1]*Department of Science, Faculty of Education, Hirosaki University*, [2]*Graduate School of Science and Technology*, *Hirosaki University*,[3] *Institute for Chemical Research, Kyoto University*) ○ Shiori Sato[1], Yushi Suzuki[2], Nobutaka Shioya[3], Takafumi Shimoaka[3], Takeshi Hasegawa[3], Toru Shimada[1]

A Recent study[1)] suggested that the enhancement of infrared absorption, which has been thought to occur on metal nanostructured surfaces, also occurs non-metallic nanostructured surfaces. In this study, to clarify the enhancement mechanism on non-metallic surfaces, infrared absorption spectroscopy was performed on line-and-space nanostructures fabricated on silicon substrates. The line width of the line-and-space structure was 100 nm, and measurements were performed for four different line periods: 350 nm, 600 m, 850 nm, and 1100 nm. Polyacrylic acid (PAA) thin films of various thickness were fabricated on these nanostructures by spin-coating method, and the infrared measurement was performed by p-polarized multi-angle incident resolved spectroscopy (pMAIRS).

Based on the measured spectra, I'm currently estimating the enhancement in nanogroove structures on nonmetallic substrates with different array periods.

Keywords: Surface Enhanced Infrared Absorption; Multiple-angle Incidence Resolution Spectrometry; Nanostructure, Polyacrylic acid Thin Film

これまで金属のナノ構造表面で起こると考えられてきた赤外吸収の増強が、非金属のナノ構造表面でも起こることが、近年の研究[1)]により示唆された。本研究では、非金属表面における増強機構の解明を目指し、配列周期を変えたナノ溝構造をシリコン表面に作製し、それぞれの配列周期における赤外吸収の増強度の見積もりを行うこととした。作製したナノ溝構造は溝幅 100 nm、配列周期 350、600、850、1100 nm の 4 種類である。これらの基板にポリアクリル酸（PAA）薄膜をさまざまな膜厚で作製し、p 偏光多角入射分解分光法（pMAIRS）によりスペクトル測定を行った。

測定したスペクトルをもとに、現在、配列周期を変えた非金属基板上のナノ溝構造における増強度の見積もりを進めている。

1) What is the Key Structural Parameter for Infrared Absorption Enhancement. T. Shimada, H. Nagashima, Y. Kumagai, Y. Ishigo, M. Tsushima, A. Ikari, Y. Suzuki, *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 534.

© The Chemical Society of Japan

架橋構造を持つピリジンイミン類のハロゲン化水素塩の合成とその構造

（東京電機大工）○岩﨑 直也・井上 直香・木戸 晶子・鈴木 隆之

Synthesis and Structures of Hydrogen halide salts of Pyridinimines with Bridged Structures

(*Sch. Eng., Tokyo Denki Univ.*) ○Naoya IWASAKI, Naoka INOUE, Akiko KIDO, Takayuki SUZUKI

Hydrogen halide salts of methylene-bridged pyridinimines were synthesized and their structures and properties were investigated using spectroscopic and theoretical methods. From the results of 1H-NMR spectra of the HBr salt and the HI salt of the structure (HML-bis-2PI) in which the ring nitrogen of pyridine imine (PI) is bridged with a hexamethylene chain (HML), the chemical shift of the PI ring hydrogen was similar regardless of the type of hydrogen halide salt. On the other hand, the chemical shift of the PI ring hydrogen in the 1H-NMR spectrum of the HI salt of the bridged structure of 2MPI (HML-bis-2MPI) in which the PI imino group hydrogen is replaced by a methyl group is different from that of the HML-bis-2PI system. It was suggested that the PI ring hydrogen was not affected by the alkyl chain substituted for the ring nitrogen. The 1H-NMR spectra were compared for the HI salt of HML-bis-1MPI, in which the imino group hydrogen of 1M2PI was bridged with HML, and that of HML-bis-2MPI-HI, the chemical shifts of the PI ring hydrogens differed from each other. From the obtained NOESY spectrum, in HML-bis-2MPI-HI, the NOE peaks of HML and imino group hydrogen was observed, but the NOE peak was not observed in HML-bis-1MPI-HI.

Keywords : Pyridinimine derivatives; Bridged structure

メチレン鎖で架橋されたピリジンイミン類のハロゲン化水素塩の合成を行い，その構造と性質について分光学的および理論的手法を用いて検討した．その結果，ピリジンイミン(PI)の環窒素をヘキサメチレン鎖(HML)で架橋した構造(HML-bis-2PI)の HBr 塩と HI 塩における 1H-NMR スペクトルの結果から，PI 環水素のケミカルシフトはハロゲン化水素塩の種類によらず似通った．一方，PI イミノ基水素をメチル基で置換した 2MPI の架橋構造(HML-bis-2MPI)の HI 塩における 1H-NMR スペクトルの結果より，PI 環水素のケミカルシフトは HML-bis-2PI 系の 1H ピークよりも低磁場側へのシフトが見られた．このことから PI 環水素は環窒素に置換されたアルキル鎖による影響を受けないことが考えられた．続いて，環窒素をメチル基で置換した 1M2PI のイミノ基水素を HML で架橋した構造(HML-bis-1MPI)の HI 塩と，HML-bis-2MPI-HI の 1H-NMR スペクトルを比較したところ，PI 環水素のケミカルシフトに違いが見られた．さらに NOESY スペクトルの結果からは，HML-bis-2MPI-HI では HML とイミノ基水素との NOE ピークがみられたが，HML-bis-1MPI-HI では観測されなかった．このことから，PI 環窒素へ HML を置換した架橋構造のイミノ基窒素周辺は，置換基による立体障害を受けないことが考えられた．

© The Chemical Society of Japan

潮解を介した白金(II)錯体の蒸気曝露に伴う単結晶化

（金沢大ナノマリ）○重田 泰宏, 水野 元博
Vapor induced single crystallization of Pt(II) complex mediated by deliquescence (*Nanomaterials Research Institute, Kanazawa University*) ○Yasuhiro Shigeta, Motohiro Mizuno

Herein, we report process and mechanism of vapor induced single crystallization of Pt(II) complex(**1**). Figure shows microscopic observation results of powder samples of Pt(II) complex(**1a**) upon exposure to acetone vapor. After vapor exposure for 10 min, the powder was seemed to be immersed to acetone. After that, new single crystals grown up gradually. X-ray diffraction (XRD) study indicated crystal structure changed from **1a** to other form (**1b**) upon this process. To confirm the contribution of crystal structure changes, acetone vapor induced single crystallization for **1b** was examined. Obtained crystals of **1b** were ground and acetone vapor was further exposed. However, obvious single crystallization has not been observed. These results suggested that acetone vapor induced deliquescence and crystal structure changing from **1a** to **1b** are involved in this process.
Keywords : Crystal structure, Vapor exposure, Crystallization

近年、外部刺激によって物質の秩序性を変化させ、物性を変化させる研究が行われている。外部刺激の印加に伴う結晶構造の変化のみならず、固-液転移のように秩序性が大きく変化する例も知られている。このような中でも、単結晶はその秩序性の高さから外部刺激の印加では生成や維持が困難な形態といえ、我々の知る限り単結晶-単結晶転移という限られた状態でのみ報告されてきた。今回我々は、白金(II)錯体(=**1**)粉末状試料を蒸気に曝露すると単結晶が生成する系を発見したため、その機構について検討した結果を報告する。

図に合成時に得られた白金(II)錯体(**1a**)のアセトン蒸気曝露時の変化を顕微鏡にて観察した結果を示す。蒸気曝露開始 10 分後には錯体が液体に浸漬したような状態へと変化し、その後結晶が生成・成長する様子が観察された。得られた結晶は、単結晶 X 線構造解析による構造決定が可能であった。XRD 測定から、蒸気曝露後は曝露前とは結晶構造が異なる **1b** が生成していることが示唆された(図右)。そのため結晶構造の差異による影響を調べるべく、得られた **1b** の結晶をすり潰した後アセトン蒸気に曝露したが、明確な単結晶の生成は確認されなかった。これらのことから、この過程には潮解と構造変化が関わっていることが示唆された。詳細は当日報告する。

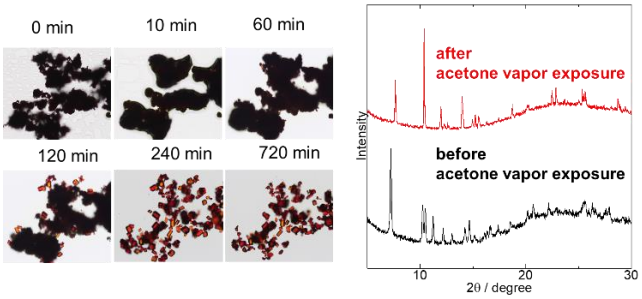


図 アセトン蒸気曝露時の顕微鏡像(左)及び XRD パターンの変化(右)

© The Chemical Society of Japan

[P3-2am] 05. Physical Chemistry -Chemical Kinetics and Dynamics-

Thu. Mar 23, 2023 9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P3-2am-01] Reaction Mechanism of Reduction of Nitrite into NO by Copper(II) Complex: Difference between Nitrite and Nitro Complexes

○Yohei Kametani[1], Kei Ikeda[1], Yoshihito Shiota[1], Kazunari Yoshizawa[1] (1. IMCE, Kyushu Univ.)

[P3-2am-02] Micro Mechanical-motion of Small Particles Driven by Negative Radiation Pressure Based on Stimulated Emission

○Takato Mizoguchi[1], Masato Mori[1], Syoji Ito[1,2], Hikaru Sotome[1], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka Univ., 2. Osaka Metropolitan Univ.)

[P3-2am-03] Emission behavior of single nanoparticles (NPs) of perylene-diimide derivatives

○Tsukimi Iteya[1], Kageyama Hirotaka[1], Ali Eftekhari[3], Aude Bouchet[3], Michel Sliwa[3], Hamatani Shota[2], Kitagawa Daichi[2], Kobatake Seiya[2], Sotome Hikaru[1], Ito Syoji[1], Miyasaka Hiroshi[1] (1. Osaka University, 2. Osaka Metropolitan University, 3. Université de Lille)

[P3-2am-04] Temperature and excitation wavelength dependence in the photochromism of SBP-β-NP

○Yu Matsunaka[1], Tetsuya Yamamoto[1], Kazuki Hinago[1], Takayuki Murai[1], Sora Ishikawa[1], Yutaka Nagasawa[1] (1. Ritsumeikan Univ.)

[P3-2am-05] Diffusion dynamics of electron ejected by multiphoton ionization in solution: relation with electron mobility

Tomoya Sawada[1], Hikaru Sotome[1], ○Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka University)

[P3-2am-06] Classical trajectory calculations for Penning ionization focusing on the orientation of benzene in a seeded molecular beam

○Jun Motoyoshi[1], Ryo Takahashi[2], Yoshihiro Yamakita[2] (1. School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications, 2. Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications)

[P3-2am-07] Photodecarboxylation of Ketoprofen and Quantitative of Partial Molar Volume of Carbon Dioxide by Transient Grating Method

○Wataru Kashihara[1], Hyu Tamai[1], Tadashi Suzuki[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-2am-08] Photo-oxidation dynamics of alcohol by a NAD^+-type zinc complex studied by femtosecond time-resolved spectroscopy

○Sora Ishikawa[1], Kazuki Hinago[1], Tetsuya Yamamoto[1], Yu Matsunaka[1], Takayuki Murai[1], Kazuki Shibahara[2], Ryo Kurata[2], Hideki Ohtsu[2], Yutaka Nagasawa[1] (1. Ritsumeikan Univ., 2. Univ. of TOYAMA)

[P3-2am-09] Ultrashort UV and Visible Pulse Laser Spectroscopic Study of the Photoisomerization

○Izumi Iwakura[1], Sena HASHIMOTO[2], Kotaro OKAMURA[1] (1. Kanagawa University, 2. JSPS)

[P3-2am-10] Peculiar oxidation reactions in the presence of ultrafine bubble oxygen

○Norimichi Takenaka[1], Yuriko Yamamoto[3], Yuta Michael Fujita[2], Tsuyoshi Kiriisshi[2], Yasuaki Maeda[1] (1. Osaka Metropolitan University, 2. Nano-Science Laboratory Corporation, 3. Osaka Prefecture University)

©The Chemical Society of Japan

[P3-2am-11] Tracking of CO_2 reduction mechanism of Zn(II) porphyrin-Re(I) complex binary photocatalyst by time-resolved infrared spectroscopy

○Teruyuki Honda[1], Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Ren Sato[2], Yusuke Kuramochi[2], Akiharu Satake[2], Ken Onda[1] （1. Kyushu Univ., 2. Tokyo Univ. Sci.）

[P3-2am-12] Photoreaction of thionucleobases with normal nucleobases

○Kazuhisa Aritani[1], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] （1. Aoyama Gakuin University）

[P3-2am-13] Development of nanoscopic photoexcitation method by using up-conversion emission

○Makoto Yamada[1], Hirotaka Kageyama[1], Haruki Nagae[1], Hayato Tsurugi[1], Syoji Ito[1], Hiroshi Miyasaka[1] （1. Osaka University）

[P3-2am-14] Photoisomerization dynamics and temperature dependence of *cis*-N,N'-diacetylindigo

○Takayuki Murai[1], Kazuki Hinago[1], Tetsuya Yamamoto[1], Sora Ishikawa[1], Yu Matsunaka[1], Yutaka Nagasawa[1] （1. Ritsumeikan University）

©The Chemical Society of Japan

銅錯体による亜硝酸還元におけるニトリト錯体とニトロ錯体との反応性比較：DFT 計算に基づく反応機構解析

（九大先導研）○亀谷 陽平・池田 京・塩田 淑仁・吉澤 一成

Reaction Mechanism of Reduction of Nitrite into NO by Copper(II) Complex: Difference between Nitrite and Nitro Complexes

(*IMCE, Kyushu Univ.*) ○Yohei Kametani, Kei Ikeda, Yoshihito Shiota, Kazunari Yoshizawa

Reduction of nitrite (NO_2^-) into nitric oxide (NO) plays a key role in the nitrogen cycle, physiology, and purification of water. There have been several reports of transition-metal-mediated nitrite reduction, especially by metal complexes. Kundu and co-workers recently reported a nitrite reduction by a copper(II) complex supported by a tripodal-cryptand ligand.[1] Here, we investigated the nitrite reduction by the copper(II) complex based on DFT calculations. We determined two reaction pathways which are started from the O-coordinated (nitrite) complex **[Cu(II)ONO]$^+$**, and the N-coordinated (nitro) complex **[Cu(II)NO$_2$]$^+$**. Calculated results showed the two pathways are achieved by different types of concerted proton-electron transfers.

Keywords : Nitrite Reduction; Copper Complex; DFT Calculation; Concerted Proton-Electron Transfer

亜硝酸イオン（NO_2^-）から一酸化窒素（NO）への還元反応（亜硝酸還元）は窒素循環、生体反応および浄化触媒の開発に関わる重要な反応である。過去に、三脚型配位子を有する銅錯体を用いた亜硝酸還元が報告されている。[1] 我々は DFT 計算を用いてその反応機構を理論的に解析した。計算結果から、ニトリト錯体**[Cu(II)ONO]$^+$**またはニトロ錯体**[Cu(II)NO$_2$]$^+$**を出発錯体とする 2 つの反応経路を決定した（Figure 1）。**[Cu(II)ONO]$^+$**から始まる経路では、犠牲還元剤からの協奏的プロトン-電子移動（CPET）と N–O 結合開裂が同時に進行することで、一段階でヒドロキシル錯体**[Cu(II)OH]$^+$**と NO が生成する。一方、**[Cu(II)NO$_2$]$^+$**から始まる経路は多段階反応であり、CPET により**[Cu(I)HONO]$^+$**中間体が生成したのち、N–O 結合開裂により**[Cu(II)OH]$^+$**と NO が生成する。また、固有反応座標（IRC）解析により、2 つの反応経路は互いに異なる様式の CPET を経て達成されていることが示唆された。

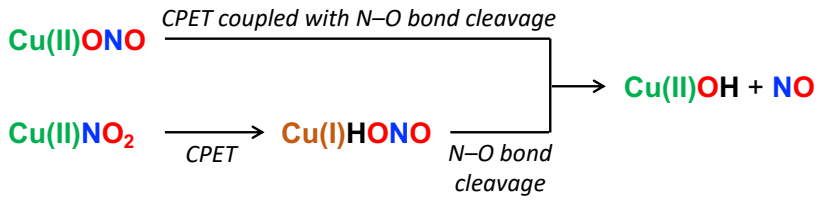


Figure 1. Two calculated reaction pathways of nitrite reduction by the copper(II) complex

[1] Mondal, A.; Reddy, K. P.; Bertke, J. A.; Kundu, S. Phenol Reduces Nitrite to NO at Copper(II): Role of a Proton-Responsive Outer Coordination Sphere in Phenol Oxidation. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 1726–1730.

© The Chemical Society of Japan

誘導放出に基づく負の光圧による微粒子の微小機械運動

（阪大院基礎工[1]・阪公大 LAC-SYS 研[2]）○溝口 貴斗[1]・森 真人[1]・伊都 将司[1,2]・五月女 光[1]・宮坂 博[1]

Micromechanical Motion of Small Particles Driven by Negative Radiation Pressure Based on Stimulated Emission

([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Research Institute for Light-induced Acceleration System (RILACS), Osaka Metropolitan University*)
○Takato Mizoguchi[1], Masato Mori[1], Syoji Ito[1,2], Hikaru Sotome[1], Hiroshi Miyasaka[1]

Change of the momentum of photons by light-matter interactions can act as optical forces to the small object. Optical force generated via the photo-absorption (absorption force) acts in the propagation direction of the incident laser, leading to the transportation of small particles along this direction. On the other hand, stimulated emission, taking place through the interaction between the incident photon and excited states, can induce, in principle, the optical force toward the opposite direction of the light propagation. The present study aims to pioneer an optical manipulation by using this “negative absorption force” through the resonant coupling between the excited states of materials and photons. To realize this, a polymer micro-particle containing resonant dyes was optically trapped in solution by NIR pulsed laser. The trapped particle was photo-excited with VIS light pulses to produce excited states of the dyes, and the stimulated emission was induced by the trapping pulses (Fig. 1). The displacement of the particle toward the light source by the negative absorption force was confirmed and quantitatively analyzed.

Keywords : Radiation Pressure; Negative Absorption Force; Laser Trapping; Optical Manipulation; Stimulated Emission

微小物体による光の吸収や散乱に伴って光子の運動量が変化し、物体に対して光圧が発生する。光吸収による光圧（吸収力）は光の進行方向に作用し、微小物体の光輸送が実現される。一方、入射光子に対して光子を光の進行方向に放出する誘導放出では、運動量保存則から光の進行方向と逆方向の「負の吸収力」が発生する。本研究では、誘導放出を用いることで負の光圧の発生と制御を行い、微小物体に対する負の吸収力による光操作を実証した。

試料として、近赤外域に誘導放出を示すベンゾチアゾール誘導体色素を内包した高分子マイクロ粒子の水分散液を作製した。Fig. 1 に示すように、微粒子を近赤外パルスで光捕捉し、励起パルスにより色素励起状態を生成し、捕捉光で誘導放出を誘起した。自作の光学系を用いて２パルスの照射タイミングを制御することで負の吸収力をスイッチングし、微粒子の光軸方向の位置変化を非点収差イメージングによって追跡した。同様の実験を種々の条件で行い、負の光圧を定量的に評価し、誘導放出による運動を確認した。

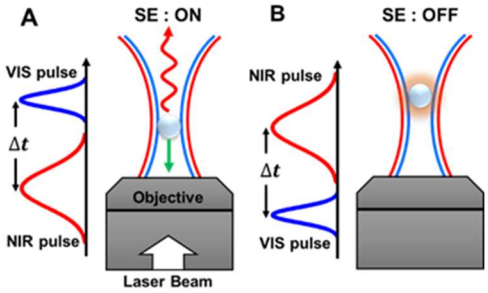


Fig. 1. Schematic illustration of the switching of “negative absorption force” by changing time delay between the VIS and NIR pulses, Δt; (A) $\Delta t > 0$, (B) $\Delta t < 0$.

© The Chemical Society of Japan

ペリレンジイミド誘導体の単一ナノ粒子発光挙動

○射手矢 つきみ [1], 蔭山 浩崇 [1], Ali Eftekhari[3], Aude Bouchet[3], Michel Sliwa[3], 濱谷 将太 [2], 北川 大地 [2], 小畠 誠也 [2], 五月女 光 [1], 伊都 将司 [1,2], 宮坂 博 [1] (1.大阪大学, 2.大阪公立大学, 3.CNRS-リール大学)

Emission behavior of single nanoparticles (NPs) of perylene-diimide derivatives

○Tsukimi Iteya[1], Hirotaka Kageyama[1], Ali Eftekhari[3], Aude Bouchet[3], Michel Sliwa[3], Syota Hamatani[2], Daichi Kitagawa[2], Seiya Kobatake[2], Hikaru Sotome[1], Syoji Ito[1,2], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka University, 2. Osaka Metropolitan University, 3. CNRS-Univ. Lille)

Excitation energy transfer (EET) plays an important role in photo-energy conversion processes. Many studies using time-resolved spectroscopy have so far elucidated the EET dynamics of various molecular systems with well-defined intermolecular distances and mutual orientations. On the other hand, it is still difficult to rationally predict the EET rate and diffusion length of the excited state in molecular aggregates with intrinsic inhomogeneity in size, shape, and internal structure, although actual photo-conversion systems include these molecular assemblies. Elucidating the EET dynamics in these systems can therefore provide a guiding principle for the rational design of efficient photo-functional meso-systems. The present study aims to obtain the correlation between the EET length and the character of conjugated nanoparticles (NPs). To attain this purpose, we have measured the emission behaviors of single NPs (size: 200 nm) of perylene-diimide derivatives (Fig.1). Photon correlation measurements revealed that most of DIPDI NPs and small number of DMPDI (2,6) NPs showed photon-antibunching behavior, while photon-bunching behavior was observed for major part of DMPDI (2,6) and most of DMPDI (3,5) NPs. These results strongly implied a longer EET length of DIPDI NPs than those of the other NPs. At the conference, we discuss EET length in terms of the size and crystallinity of NPs, by introducing the emission lifetime and spectra of NPs with different sizes.

Keywords : Single-particle spectroscopy; excitation energy transfer; perylene-diimide ; photon-correlation measurement; nanoparticles

分子集合体における励起エネルギー移動（EET）は、多くの光エネルギー変換系において光子利用効率を決める重要な過程であり、これまで分子間距離や配向が制御されている光合成のアンテナ系などに対しては多くの研究がなされてきた。一方、ナノ粒子などの分子集合系ナノ材料はサイズ、形状、内部構造に分布があり、分子間距離や配向が場所ごとに異なる。このような系における励起移動ダイナミクスと、構造的因子との相関の解明は、高効率メゾスコピックシステムの合理的設計指針の構築に重要な知見を与える。そこで本研究では図 1 に示す置換基の異なるペリレンジイミド(PDI)誘導体ナノ粒子を作製し、その発光挙動測定から集合体サイズや分子間距離と励起移動ダイナミクスの相関の取得に取り組んだ。粒径約 200nm の単一ナノ粒子の光アンチバンチング挙動の測定の結果、ほとんどの DIPDI と少数の DMPDI(2,6)ナノ粒子はアンチバンチングを示したのに対し、ほとんどの DMPDI(3,5)ナノ粒子はバンチング挙動を示した。このことは、DIPDI ナノ粒子中では、他のナノ粒子に比べてより長距離の励起移動が可能であることを示唆する。発表では、粒径 100 nm のナノ粒子に対して同様の実験を行った結果に加えて蛍光寿命、光子相関や励起・発光スペクトル測定結果からナノ粒子の励起移動過程に関して議論する。



図 1. 各ペリレンジイミド誘導体の構造.

© The Chemical Society of Japan

SBP-β-NP のフォトクロミズムにおける温度依存性と励起波長依存性

（立命館大）○松中　由有・山本 哲也・日名子 一起・邨井 孝行・石川 宙・長澤 裕
Temperature and excitation wavelength dependence in the photochromism of SBP-β-NP (*Ritsumeikan University*) ○Yu Matsunaka, Tetsuya Yamamoto, Kazuki Hinago, Takayuki Murai, Sora Ishikawa, Yutaka Nagasawa

SBP is a photochromic spiropyran derivative with a symmetrical molecular structure (C_2 symmetry), while SBP-β-NP has an asymmetric structure in which one of the phenyl groups on either side of the molecule is substituted by a naphthalene. For SBP, since two C-O bonds on the central spiro-carbon atom are equivalent, they can photo-cleave with the same probability. On the other hand, the C-O bonds of SBP-β-NP are no longer equivalent and different photoproduct could be generated as shown in Figure 1. In this study, the photochromism of SBP-β-NP at low temperatures was monitored and excitation wavelength dependence was studied. As a result, two different visible absorption spectra were obtained in acetonitrile solution at -40 °C, with changing the excitation wavelength. The lifetimes of these spectra were also different, suggesting the presence of two different photo-products. The dynamics of photochromism at room temperature was also monitored by femtosecond time-resolved spectroscopy.

Keywords : Photochemical reaction; Photochromism; SBP

SBP は対称的な分子構造（C_2 対称性）をしたスピロピラン誘導体であり、フォトクロミズムを示す。これに対し、SBP の両側のベンゼン環のうち一つをナフタレンに置換した SBP-β-NP は非対称な分子である。SBP は二つの等価な C-O スピロ結合を持つため、そのどちらかが当確率で紫外光照射により開裂する。非対称な SBP-β-NP は C-O 結合の開裂確率も不等価になり、図 1 のように二つの異なる光開裂生成物が生じることが期待される。本研究では、SBP-β-NP の低温におけるフォトクロミズムについて、励起波長依存性を検討した。−40 ℃のアセトニトリル溶液において、励起波長に依存して二つの異なる可視吸収スペクトルが観測された。その減衰についても、長寿命と短寿命の二成分が観測され、二種類の開環体が存在することが示唆された。スピロピラン類は中心のスピロ炭素で分子がほぼ 90° 捻じれることにより、両側のπ共役系が孤立化するため、それぞれ異なる波長で開裂するか可能性が示唆された。また、常温におけるフォトクロミズムのダイナミクスも時間分解分光により観測したのが、この場合は顕著な励起波長依存性は観測されなかった。

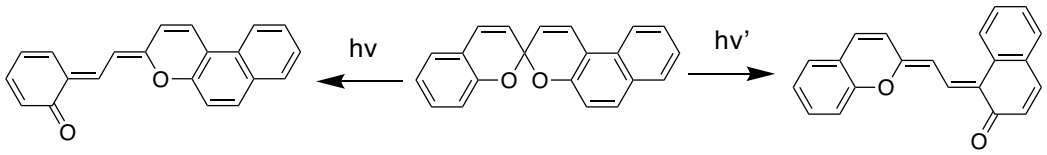


Figure 1. Photochromism of SBP-β-NP.

1) M. Vladimir I. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 2751-2776.

© The Chemical Society of Japan

液相多光子イオン化における放出電子の拡散ダイナミクス：電子易動度との相関

（阪大院基礎工）澤田 知弥・五月女 光・○宮坂 博
Diffusion Dynamics of Electron Ejected by Multiphoton Ionization in Solution: Relation with Electron Mobility (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*)
Tomoya Sawada, Hikaru Sotome, ○Hiroshi Miyasaka

To elucidate the factors regulating the initial distance between the cation and electron produced by the photoionization in solutions, we have investigated the diffusion process of a cation-electron pair produced by 2-photon ionization of perylene in solutions with different electron mobility. Fast recombination within 1 ps was observed for the pair in *n*-hexane solution, while, in isooctane with a larger electron mobility, long-living pair was detected even in ns time range. These results indicated that the mobility of the electron affects the initial distance in addition to the excitation energy.
Keywords: *Photoionization*; *Femtosecond Dynamics*; *Electron-cation Pair*; *Geminate Recombination*; *Multiphoton Excitation*

凝縮相における光イオン化では、生成初期の電子ー親カチオンの距離は 3-4 nm 程度と見積もられている。この電子ーカチオンの初期対間距離は、その後の再結合、解離過程を特徴づける。本研究ではこの距離を決定する因子の解明を目的とし、電子易動度の異なる種々の無極性溶媒を用いてペリレンの 2 光子イオン化により生成したカチオンー電子対のダイナミクスを過渡吸収分光により測定した。Fig.1 に示すように *n*-ヘキサン中では、サブピコ秒の時間領域でカチオンと電子が再結合したが、電子易動度の大きなイソオクタン中では、一部のラジカルカチオンがナノ秒領域でも観測された。さらに第２パルスの励起波長を 350 から 300 nm にすると、ラジカルカチオンだけでなくペリレンラジカルアニオンも観測された。これらの結果から励起エネルギーと電子の易動度が初期の対間距離に大きな影響を与えることが示された。

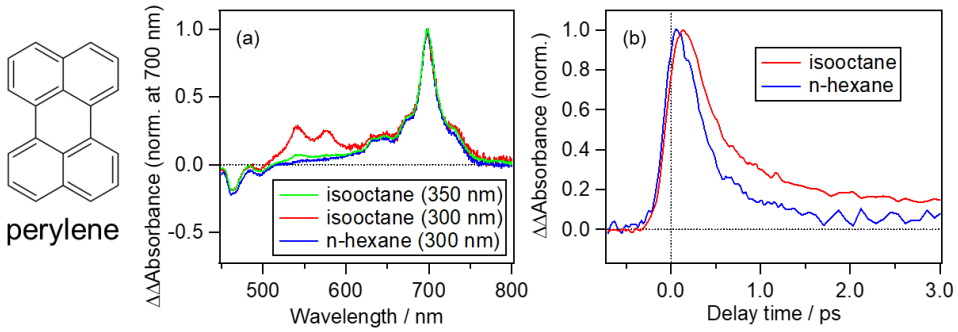


Fig. 1. (a) Transient absorption spectra of perylene in isooctane and *n*-hexane. The delay time was 1.5 ns (Pump1; 400 nm, Pump2; 350 or 300 nm). (b) Time profiles of transient absorbance at 540 nm.

【参考文献】

[1] T. Kawakami, M. Koga, H. Sotome, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22**, 17472-17481 (2020).
[2] H. Sotome, M. Koga, T. Sawada, H. Miyasaka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 14187-14197 (2022).

© The Chemical Society of Japan

シード分子線中のベンゼンの配向に着目した ペニングイオン化反応の古典トラジェクトリ計算

（電通大情報理工[1]・電通大院情報理工[2]）○本吉 順[1]・高橋 涼[2]・山北 佳宏[2]

Classical trajectory calculations for Penning ionization focusing on the orientation of benzene in a seeded molecular beam

([1]*School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications*, [2]*Graduate School of Informatics and Engineering, University of Electro-Communications*) ○Jun Motoyoshi,[1] Ryo Takahashi,[2] Yoshihiro Yamakita[2]

Keywords: Supersonic Molecular Beams; Penning ionization; Trajectory calculations; Molecular orientation; Seeded molecular beam

The orientation distribution of benzene in a He-seeded supersonic molecular beam was studied by classical trajectory calculations for Penning ionization of the metastable excited He*(2^3S) atom and the target benzene molecule. Experimental results indicate that Penning ionization cross-sections σ of π orbitals (σ orbitals) are smaller (larger) in the case of the supersonic beam compared to the effusive gas. This propensity is due to that the benzene plane is aligned along the direction of molecular beam by collisions with the He seed gas. Calculations were performed assuming that the orientation distribution function is expressed as $F(\theta) = \sin^2\theta$, where θ is the angle between the molecular beam direction $\boldsymbol{z}$ and the normal vector $\boldsymbol{n}$ of the benzene plane. 1000 Trajectories were calculated for the orientation angle in a range θ = 0–90° with a 10° increment assuming rotational temperature 0 K. Intermolecular interactions were calculated by replacing He*(2^3S) with Li. The weakening of the π orbital bands can be explained by the frisbee-like orientation distribution $F(\theta)$. Disagreements for bands 6,10 could be due to the limit of the Li approximation.

準安定励起原子 A^*と標的分子 M によるペニングイオン化 $(A^* + M \rightarrow A + M^+ + e)$ の古典トラジェクトリ計算で、超音速分子線にシードされたベンゼンの配向分布を研究した。これまでに赤外分光で研究されているが[1]、十分な情報が得られていない。Fig. 1(a)は、He*(2^3S)とベンゼンの実験ペニングイオン化断面積σを示す。超音速分子線のπ軌道のバンドは漏出気体の場合に比べて弱く、σ軌道のバンドは強くなる。この傾向は、シード気体 He の衝突で、ベンゼン環平面が分子線進行方向に揃った配向分布に近くなったためと考えられる。Fig. 1(b)は、分子線方向 $\boldsymbol{z}$ とベンゼン環平面の法線ベクトル $\boldsymbol{n}$ のなす角をθとしたとき、配向分布関数が $F(\theta) = \sin^2\theta$で表されると仮定したときの計算結果である。θ = 0 ~ 90°まで10°刻みの角度について、回転温度を0 Kの条件で1000本の古典トラジェクトリ計算を行い、$F(\theta)$の重みづけで足し合わせた。分子間相互作用は He*(2^3S)を Li で置き換えて計算した。計算は、バンド 6,10 を除く実験結果を再現した。つまり、フリスビー飛行のような配向分布 $F(\theta)$によって説明できる。バンド 6,10 の傾向が再現されないことは、He*と分子との相互作用とイオン化確率に対する近似が不十分なことによると考えられる。

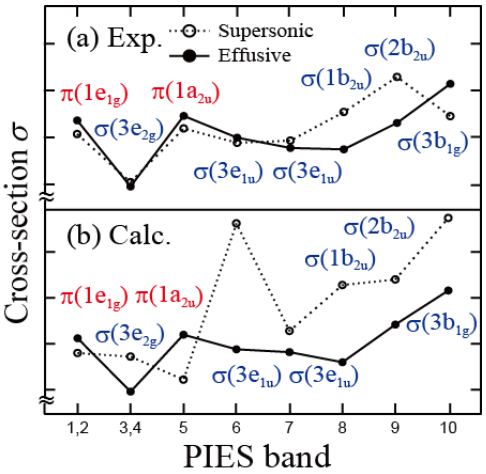


Fig. 1. (a) Experimental and (b) calculated Penning ionization cross-sections σ.

1) F. Pirani, M. Bartolomei, V. Aquilanti, M. Scotoni, M. Vescovi, D. Ascenzi, D. Bassi, and D. Cappelletti, J. Chem. Phys. **119**, 265 (2003).

© The Chemical Society of Japan

過渡回折格子法によるケトプロフェンの光脱炭酸反応と二酸化炭素の部分モル体積の定量

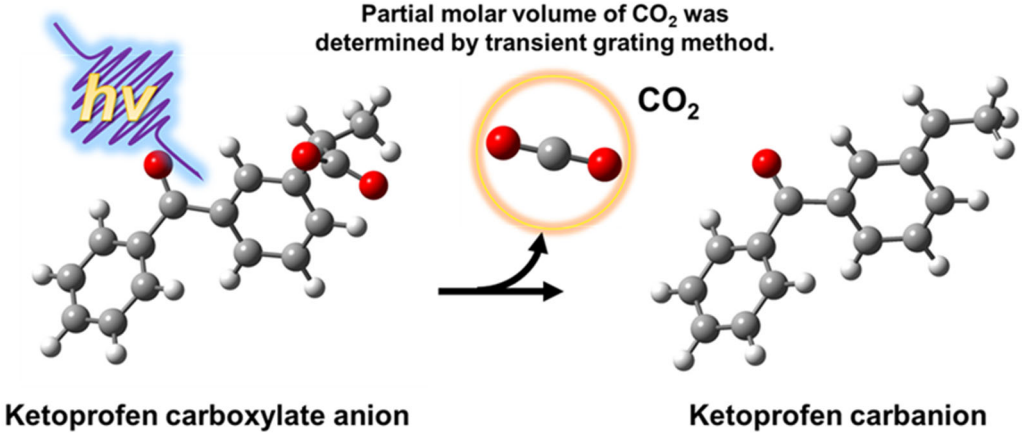
（青学大院理工）○柏原 航, 玉井 悠雲, 鈴木 正

Photodecarboxylation of Ketoprofen and Estimation of Partial Molar Volume of Carbon Dioxide by Transient Grating Method (*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Wataru Kashihara, Hyu Tamai, Tadashi Suzuki

The photochemical reaction of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) is crucial for understanding the mechanism of the drug-induced photosensitivity. The photodecarboxylation is the trigger step for the drug-induced photosensitivity of NSAIDs. The photodecarboxylation of ketoprofen, a widely used NSAID, affording a carbanion and a carbon dioxide, was intensively investigated by the transient grating (TG) method. From the intensity of the TG signal for carbon dioxide coupled with the quantitative analysis of HPLC, we successfully determined the partial molar volume of carbon dioxide in methanol for the first time.

Keywords : Nonsteroidal anti-inflammatory drug; Ketoprofen; Transient grating method; Carbon dioxide; Partial molar volume

非ステロイド系抗炎症薬 (NSAIDs) は、解熱・鎮痛作用が認められる一方で、副作用として薬剤性光線過敏症が知られている。NSAIDs の光反応は、薬剤性光線過敏症を理解するために重要である。特に NSAIDs の光脱炭酸反応は、薬剤性光線過敏症を引き起こすトリガーとなる過程である。広く用いられている NSAIDs の一種であるケトプロフェン (KP) は光脱炭酸反応により、カルボアニオンと二酸化炭素を生成する[1]。HPLC による定量分析から、メタノール中における KP の二酸化炭素の生成量子収率を決定した。加えて、二酸化炭素に由来する過渡回折信号の強度から、メタノール中の部分モル体積を決定することに初めて成功した。



1) F. Boscá, M. A. Miranda, *J. Photochem. Photobiol. B* **1988**, *43*, 1.

© The Chemical Society of Japan

NAD⁺型亜鉛錯体によるアルコールの光酸化ダイナミクスのフェムト秒時間分解計測

（立命館大学[1]・富山大学[2]）○石川 宙[1]・日名子 一起[1]・山本 哲也[1]・松中 由有[1]・邨井 孝行[1]・柴原 一綺[2]・倉田 遼[2]・大津 英揮[2]・長澤 裕[1]
Photo-oxidation dynamics of alcohol by a NAD⁺-type zinc complex studied by femtosecond time-resolved spectroscopy ([1]*Ritsumeikan University*, [2]*University of Toyama*) ○ Sora Ishikawa,[1] Kazuki Hinago,[1] Tetsuya Yamamoto,[1] Yu Matsunaka,[1] Takayuki Murai,[1] Kazuki Shibahara,[2] Ryo Kurata,[2] Hideki Ohtsu,[2] Yutaka Nagasawa[1]

A new NAD⁺-type zinc complex, $[Zn(pbn)_2(H_2O)](ClO_4)_2$ (Fig. 1), which shows a similar reaction mechanism as NAD⁺, has been developed. The Zn complex is characterized by a higher excited state reduction potential energy than the Ru complex. The Zn complexes oxidize 2-propanol (2-PrOH), and $[Zn(pbnH\text{-}pbnH)](ClO_4)_2$ (Fig. 1) is produced as its reduced form. Femtosecond time-resolved transient absorption (TRTA) measurement of the acetonitrile solution of the zinc complex with and without 2-PrOH was performed. TRTA measurements were also performed on the acetonitrile solution of the pure reduced reaction product. As a result, we succeeded in observing the extremely complex photo-oxidation process of 2-PrOH by the zinc complex.

Keywords : Time-resolved spectroscopy; ultrafast spectroscopy, excited state dynamics; zinc complex; photooxidation dynamics

生体内で酸化還元反応を起こすNAD⁺と類似した反応機構（Fig. 1）を示す亜鉛錯体$[Zn(pbn)_2(H_2O)](ClO_4)_2$を新規に開発した[1]。このZn錯体はRu錯体と比べて励起状態における還元電位が高いという特徴を持ち、2-プロパノール(2-PrOH)などのアルコール類を光酸化することができる。このZn錯体を光励起すると、2-PrOHはアセトンとなり、Zn錯体自体はその2電子還元体である$[Zn(pbnH\text{-}pbnH)](ClO_4)_2$になる（Fig. 1）。今回、$[Zn(pbn)_2(H_2O)](ClO_4)_2$のアセトニトリル溶液に2-PrOHを加えた場合と加えていない場合について、フェムト秒時間分解過渡吸収(TRTA)スペクトル測定を行い、比較した。さらに、光酸化生成物である純粋な$[Zn(pbnH\text{-}pbnH)](ClO_4)_2$のアセトニトリル溶液についてもTRTA測定を行い、比較した。その結果、$[Zn(pbn)_2(H_2O)](ClO_4)_2$が2-PrOHを酸化するきわめて複雑な光反応過程の観測に成功したので報告する。

[1] H. Ohtsu, et al., *Chem. Commun.,* **2021***, 57,* 13574.

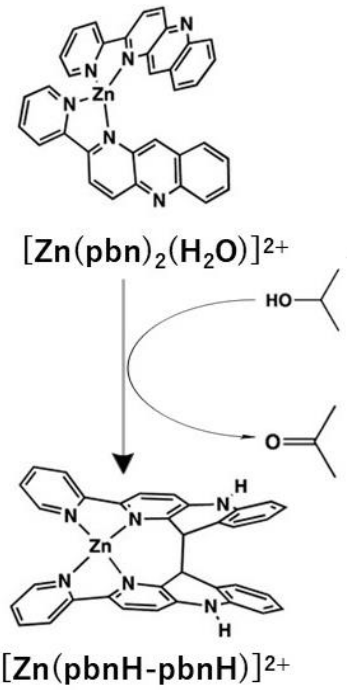


Figure 1. Photo-oxidation process of $[Zn(pbnH\text{-}pbnH)](ClO_4)$.

© The Chemical Society of Japan

紫外および可視超短パルス分光による異性化機構解析

（神奈川大工[1]・学振[2]）○岩倉 いずみ[1]・橋本 征奈[2]・岡村 幸太郎[1]
Ultrashort UV and Visible Pulse Laser Spectroscopic Study of the Photoisomerization
([1]*Faculty of Engineering, Kanagawa University*, [2]*JSPS*) ○Izumi Iwakura[1], Sena Hashimoto[2], Kotaro Okamura[1]

Phenomena that are too fast to be directly observed by our eye, can be visualized using fast strobe light. Ultrashort pulse laser, the duration of which is much shorter than molecular vibrational period of general organic molecules, has enabled visualization of the change in the molecular structure during the chemical reaction. As typical molecular vibrations, carbon–carbon single bond stretching mode, double bond stretching mode, and triple bond stretching mode are appeared at about 1150, 1600 and 2200 cm^{-1}, respectively. Exciting organic molecules much faster than molecular vibration, molecular structure of all of the excited molecules start to change simultaneously from equilibrium structure in the electronic ground state to equilibrium structure in the electronic excited state, resulting in excitation of coherent molecular vibration (Fig. 1). As results, the molecular structural change during the chemical reaction can be traced as the changes in the instantaneous frequency of molecular vibrations. The real-time frequency change of the molecular vibrational modes can be visualized by applying short-time Fourier transform to the measured ΔA signal. Here we report that we analyzed photoisomerization mechanism by using of ultrashort UV and visible pulse laser.
Keywords : Femtosecond Laser; Spectroscopy; Photoisomerization

我々人の目で見ることが不可能な高速現象は、高速ストロボ光を利用することで、可視化できる。同様に、化学反応に伴う構造変化は一般的な有機分子の振動周期よりも閃光時間が十分に短い超短パルスレーザー光を利用することにより、可視化できる。有機分子の炭素－炭素単結合伸縮振動は 1150 cm^{-1}、二重結合伸縮振動は 1600 cm^{-1}、三重結合伸縮振動は 2200 cm^{-1} 付近に現れ、これらは 29、21、15 fs 周期の振動である。そのため、これらの分子振動周期よりも、閃光時間が十分に短い超短パルスレーザー光を利用して有機分子を電子励起すると、電子基底状態の平衡構造から電子励起状態の平衡構造へと、励起された分子の構造が同時に変化し、コヒーレントな分子振動が誘起される（図1）。その結果、分光計測される差吸光度信号（ΔA）が分子振動周期で変調する。計測された周期的な ΔA 変化を、短時間フーリエ変換解析することで得られる分子振動の瞬時瞬時の周波数変化から、化学反応に伴う分子構造変化を解析できる。今回、我々は紫外超短パルスレーザー光と可視超短パルスレーザー光を利用して、異性化反応の機構を解析したので報告する。

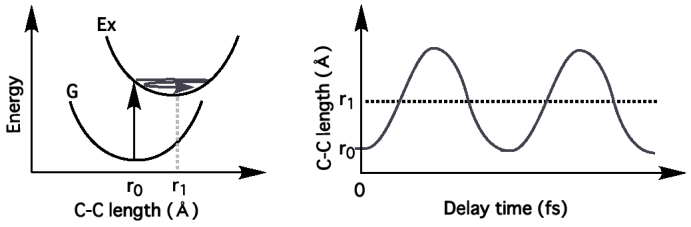


Fig. 1 Schematic of the coherent molecular vibration

© The Chemical Society of Japan

ウルトラファインバブル酸素の存在による特異的酸化反応

（阪公大院現シス[1]・超微細科学研究所[2]・阪府大院現シス[3]）○竹中 規訓[1]、山元 佑里子[3]、藤田 雄大マイケル[2]、切石 壮[2]、前田 泰昭[1]
Peculiar oxidation reactions in the presence of ultrafine bubble oxygen ([1]*Graduate School of Sustainable System Sciences, Osaka Metropolitan University*, [2]*Nano-Science Laboratory Corporation,* [3]*Deprtment of Sustainable System Sciences, Osaka Prefecture University*) ○ Norimichi Takenaka,[1] Yuriko Yamamoto,[3] Yuta Michael Fujita,[2] Tsuyoshi Kiriisshi,[2] Yasuaki Maeda[1]

In recent years, various effects of ultrafine bubbles (UFB) have been reported, but little is known about why these effects are achieved. To elucidate this specific effect, we investigated the reactions that are and are not accelerated by the presence of UFB oxygen. We found that UFB oxygen exists independently of dissolved oxygen. We also found that the oxidation of sulfurous acid was greatly accelerated, but the oxidation of iron (II) and nitrous acid was not (Fig. 1). Furthermore, we found that UFB was not lost after the reaction. This could mean that UFB oxygen is not directly involved in the oxidation reaction, but that UFB catalyzes the oxidation reaction. In the presentation, we will show detailed results of several oxidation reactions in the presence of UFB oxygen.
Keywords : Ultrafine bubble, Dissolved oxygen , Sulfurous acid , Nitrous acid, Oxidation reaction

近年、ウルトラファインバブル（UFB）の様々な効果が報告されているが、なぜそのような効果が得られるのかについてはほとんど分かっていない。この具体的な効果を解明するために、UFB 酸素の存在によって促進される反応とされない反応について調べたところ、UFB 酸素は溶存酸素とは独立して存在することがわかった。また、亜硫酸の酸化は大きく促進されるが、鉄（II）および亜硝酸の酸化は促進されないことを見いだした（Fig. 1）。さらに、反応後、UFB が消失していないことも確認した。このことは、酸化反応には UFB 酸素が直接関係しているのではなく、UFB が酸化反応を触媒していることを意味していると考えられる。本発表では、UFB 酸素存在下でのいくつかの酸化反応について、詳細な結果を示す。

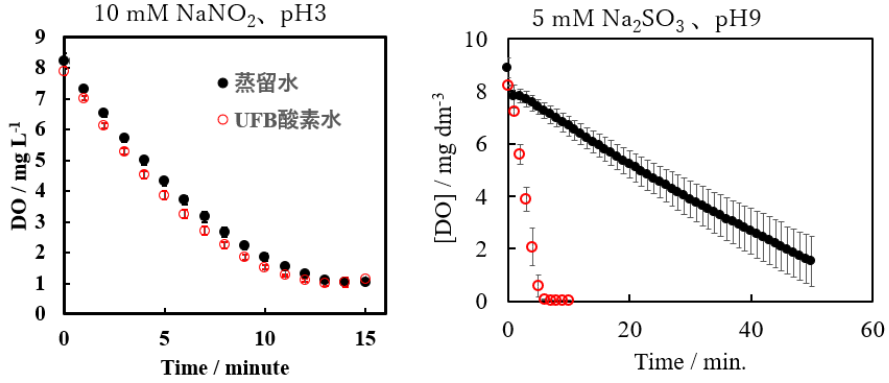


Fig. 1 Results of oxidation of nitrite and sulfurous acid in the presence of UFB oxygen

© The Chemical Society of Japan

時間分解赤外分光による Zn(II)ポルフィリン-Re(I)錯体二元系光触媒の CO_2 還元機構の追跡

（九大院理[1]・東理大院理[2]）○本田 瑛之[1]・江原 巧[1]・宮田 潔志[1]・佐藤 廉[2]・倉持 悠輔[2]・佐竹 彰治[2]・恩田 健[1]

Tracking of CO_2 reduction mechanism of Zn(II) porphyrin-Re(I) complex binary photocatalyst by time-resolved infrared spectroscopy ([1]*Kyushu University*, [2]*Tokyo university of science*) ○ Teruyuki Honda[1], Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Ren Sato[2], Yusuke Kuramochi[2], Akiharu Satake[2], Ken Onda[1]

The dyad complex consisting of a Zn(II) porphyrin photosensitizer (ZnP) and a Re(I) carbonyl catalyst reduces CO_2 after photoirradiation efficiently in the presence of sacrificial reagents; however, the photoreduction mechanism is unclear. Herein, we have investigated the processes from the intersystem crossing to the one-electron reduced species formation using time-resolved spectroscopy. In the picosecond visible transient absorption spectra, the signals of S_1 and T_1 were observed, and the intersystem crossing rate constant is estimated to be $(20\ \mathrm{ps})^{-1}$. It is very fast compared to only ZnP. In the picosecond time-resolved infrared spectra (TR-IR), the CO stretching vibrational modes were immediately red-shifted after photoexcitation, indicating that the excited electron is delocalized over the ZnP and Re carbonyl moieties in the S_1 state. We also observed the CO stretching vibrational modes of one electron reduced species of the Re carbonyl moiety caused by the electron transfer.

Keywords : Re(I)carbonyl Catalyst ;Zn(II)porphyrin ; Transient Asorption ; TR-IR

Zn(II)ポルフィリンを光増感部として Re 錯体と連結した二元系光触媒 **ZnP-phen＝Re** (Fig. 1) は適切な犠牲還元在存在下、光照射により CO_2 を高効率で還元する分子である。[1] しかし、その光還元過程のメカニズムは未解明な点が多い。本研究では、時間分解分光法を用いて ZnP 励起後に生じる項間交差から一電子還元までの過程を調べた。可視領域の過渡吸収測定によって、項間交差が 20 ps と、単独の亜鉛ポルフィリンと比べて二桁程度高速で生じることがわかった。また、TR-IR の結果から励起直後 **ZnP-phen＝Re** の CO 伸縮振動の低波数シフトが観測された。これは S_1 状態において ZnP と Re 触媒部に電子が非局在化していることを示唆する。また、続く ZnP から Re 触媒部への電子移動によって生じた一電子還元種由来の CO 伸縮振動の信号も捉えられ(Fig. 2)、2 μs で立ち上がっていることが確認された。

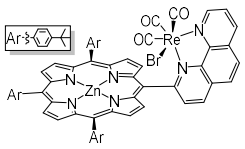


Fig. 1. Molecular structure of **ZnP-phen=Re**

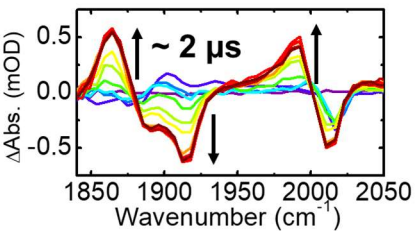


Fig. 2. TR-IR spectra of **ZnP-phen=Re**

[1] Kuramochi, Y.; Fujisawa, Y.; Satake, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 705–709.

© The Chemical Society of Japan

チオ核酸塩基と通常核酸塩基の光反応

（青学大院理工）○有谷 和久・柏原 航・鈴木 正
Photoreaction of thionucleobases with normal nucleobases (*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Kazuhisa Aritani, Wataru Kashihara, Tadashi Suzuki

Thionucleobases are known to absorb UVA light and produce singlet molecular oxygen, which would induce apoptosis. In this study, the photoreaction of 2-thiothymine (2TT) with normal nucleobase was investigated. After photoirradiation, it was found that 2TT reacts with singlet molecular oxygen to afford an oxidized product. The reactivity of 2TT with normal nucleobases will be discussed.
Keywords : thionucleobases, singlet molecular oxygen, photoreaction

通常核酸塩基の誘導体であるチオ核酸塩基は、光線力学療法における光増感剤として期待されている。UVA 光照射によって、励起一重項酸素を生成し、細胞死を誘導することが知られている。またチオ核酸塩基と一重項酸素との光化学反応により、チオ核酸塩基の酸化体が生成し、この酸化体が細胞死を誘導する可能性が示唆されている。しかし、この酸化体の生成とその後の反応についての知見は少ない。本研究では、チオ核酸塩基として 2-チオチミン (2TT) を用いて、いくつかの通常核酸塩基との光化学反応について調べた。

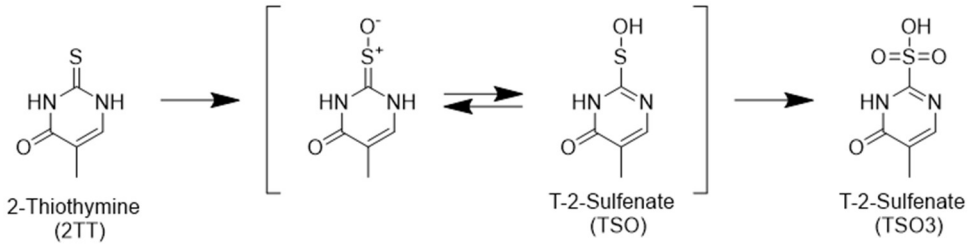


Fig. 1 Photooxidation reaction of 2TT.

2TT と Guanosine の混合溶液に光照射を行い、反応物及び生成物はHPLCによって定量を行った。光照射後、2TT は一重項酸素と反応して酸化体を生成し、通常核酸塩基を消失させることが明らかになった。これらの結果から、2TT と通常核酸塩基との反応性について議論する。

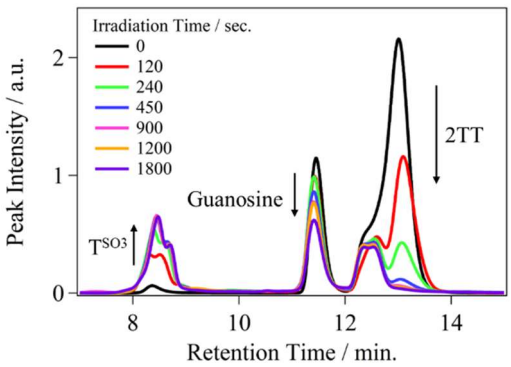


Fig. 2 HPLC chart of the mixed solution (2TT and Guanosine) before and after light irradiation.

© The Chemical Society of Japan

アップコンバージョン発光を用いた局所ナノ励起法の開発

（阪大院基礎工）○山田真琴、蔭山浩崇、長江春樹、劒隼人、伊都将司、宮坂博

Development of nanoscopic photoexcitation method by using up-conversion emission

(*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) Makoto Yamada, Hirotaka Kageyama, Haruki Nagae, Hayato Tsurugi, Syoji Ito, Hiroshi Miyasaka

Space-selective excitation of molecules is an important method for the spatial and temporal detection of the subsequent processes taking place in mesoscopic systems. The diffraction limit of the light, however, restricts the spatial resolution of the photo-excitation and typical value of the localization is ≥ ca. 200 nm. In this study, we have developed a method to produce the excited states in nanoscale area using excitation energy transfer from up-conversion (UC) nanomaterials. Nanoparticles of Os complex/rubrene mixed system exhibits the UC emission via the triplet-triplet annihilation. At the conference site, we will introduce the evaluation of the diffusion length of the exciton (excited state) to the guest acceptor molecules by using this local light source.

Keywords : Upconversion emission; local photoexcitation; Triplet-triplet annihilation

分子集合系における光機能の発現には、励起移動による励起子の輸送が大きな役割を果たしている場合も多い。ナノスケールの空間分解能で励起分子を特定の位置に生成し、そこからの励起エネルギー移動過程を空間分解検出できれば、直接的な励起子の拡散長に関わる知見を得ることが期待できる。しかし一般には光の回折限界のために光吸収による空間選択的な励起状態サイズは約 200 nm 以上となってしまう。本研究では、近赤外光励起により可視発光を示すアップコンバージョン（UC）ナノ材料用いてナノ空間に励起状態を局在させることを目的とした。

三重項エネルギー供与体となる Os 錯体は文献[1]に基づき合成した。この Os 錯体とルブレンを混合した溶液からナノ粒子を作製した。このナノ粒子を PVA と共にスピンコート法によりガラス基板上に分散させたフィルムを試料とした。Fig.1 には 940nm レーザー光を照射したナノ粒子群からの可視発光像を示す。発光は主にルブレンからの蛍光に対応し、940 nm 励起により三重項エネルギー移動と UC を経てルブレンからの発光を行うナノ粒子が確認できた。講演ではナノ粒子のサイズや組成と発光強度の関係、またゲスト励起エネルギー受容体を加えた場合の波長選択蛍光画像解析の結果などを紹介する。

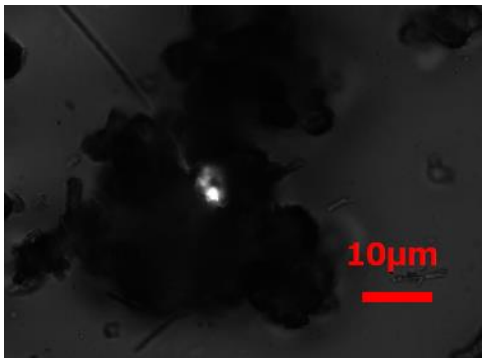


Fig. 1. Emission image of an aggregate of nanoparticles composed of Os complex and rubrene in PVA film under 940 nm NIR excitation.

[1] S. Amemori, Y. Sasaki, N. Yanai, N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138*, 8702−8705.

© The Chemical Society of Japan

cis-N,N'-ジアセチルインジゴにおける光異性化反応のダイナミクスと温度依存性

（立命館大学）○村井 孝行・東 岳人・清水 勇揮・日名子 一起・山本 哲也・石川 宙・松中 由有・長澤 裕

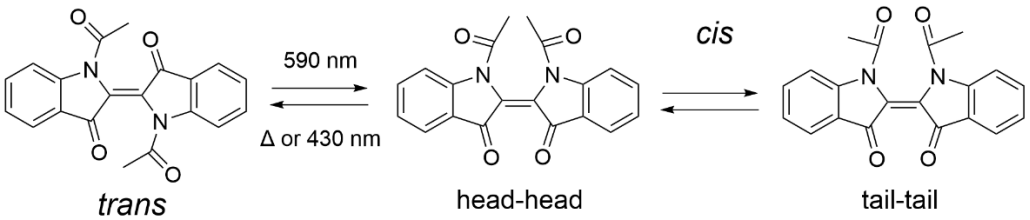
Photoisomerization dynamics and temperature dependence of *cis-N,N'*-diacetylindigo

(*Ritsumeikan University*)○Takayuki Murai, Yamato Higashi, Yuki Shimizu, Kazuki Hinago, Tetsuya Yamamoto, Sora Ishikawa, Yu Matsunaka, Yutaka Nagasawa

Indigo derivatives exhibit photochromism due to *trans-cis* photoisomerization. By femtosecond time-resolved transient absorption (TRTA) spectroscopy, we have found that substitution of an electron-donating group to the amino group shortens the excited state lifetime of indigo derivatives [1]. However, since the *cis*-isomer is thermally unstable, the *cis*→*trans* photoisomerization is not yet well studied. Here, we performed TRTA spectroscopy of the *cis*-form of N,N'-diacetylindigo (DAI) and found that the excited state lifetime of *cis*-DAI is significantly short. In addition, the UV-visible absorption spectrum of *cis*-DAI is broader than those of N,N'-dimethylindigo and thioindigo. *cis*-DAI is considered to have two structural isomers depending on the orientation of the acetyl group [2]. The temperature dependence of the UV-visible absorption spectrum of *cis*-DAI was compared with other indigo derivatives.

Keywords : time-resolved spectroscopy, photochromism, isomerization, indigo dyes

インジゴ誘導体は、*trans-cis* 光異性化反応によって色が変化するフォトクロミズムを示す。時間分解分光法により我々は、アミノ基に電子供与基を付加することや、極性溶媒中で、インジゴ誘導体の励起状態寿命が短くなることを見出している[1]。しかし、*cis* 体は熱的に不安定であるため、*cis*→*trans* 方向の光異性化反応については、研究例が少ない。今回我々は、*N,N'*-diacetylindigo（DAI）の *cis* 体について、フェムト秒時間分解過渡吸収（TRTA）スペクトルが行い、その結果、*cis*-DAI の励起状態寿命は *trans*-DAI よりも短いことが判明した。また、*cis*-DAI の紫外可視吸収スペクトルは、*N,N'*-dimethylindigo や thioindigo 等の *cis* 体と比較して有意にブロードである。*cis*-DAI には、acetyl 基の向きにより tail-tail と head-head の２種の構造異性体が存在すると予測され[2]、これがスペクトルのブロード化に寄与していると考えられるため、*cis*-DAI の紫外可視吸収スペクトルの温度変化測定を行い、その他のインジゴ誘導体との比較を行ったので報告する。



[1] Y. Kihara, et al., *J. Phys. Chem. B*, **126**(19), 3539–3550 (2022).
[2] J. Abe, et al., *J. Chem. Phys.*, **91**(6), 3431-3434 (1989).

© The Chemical Society of Japan

Academic Program [Poster] | 07. Inorganic Chemistry | Poster

[P1-2vn] 07. Inorganic Chemistry

Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-2vn-01] Low-temperature formation of α－alumina from polyhydroxoaluminum complex gels containing various amino acids

○Yuta Yamada[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] （1. Shinshu University）

[P1-2vn-02] Synthesis and morphology control of swellable Li-taeniolite mica using Li-rich raw mixtures.

○Misuzu Yabuki[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] （1. Shinshu Univ.）

[P1-2vn-03] Synthetic method of metal substituted tetratitanium heptoxide

○Tomoko Kubota[1], Riku Seiki[1], Akito Fujisawa[1], Akhmad Fadel Fadilla[1], Shinichi Ohkoshi[2], Hiroko Tokoro[1] （1. The Univ. of Tsukuba, 2. The Univ. of Tokyo）

[P1-2vn-04] Crystal structure and Molecular dynamics simulation of zirconium cyclosilicates synthesized for short time by hydrothermal method

○Rie Shimanouchi[1], Takuro Ikeda[1], Shogo Inoue[1] （1. Kochi University）

[P1-2vn-05] Synthesis of tannic acid/silica hybrid nanoparticles by using only aminosilane as a silica source

○Yoshiki Aoto[1], Kumamoto Narumi[2], Mine Shinya[2], Matsuoka Masaya[2], Doshi Satoru[1] （1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Osaka Metropolitan University）

[P1-2vn-06] Synthesis of λ-Ti_3O_5 using titanium chloride as starting material

○Akhmad Fadel Fadilla[1], Akito Fujisawa[1], Riku Seiki[1], Fangda Jia[2], Shin-Ichi Ohkoshi[2], Hiroko Tokoro[1] （1. University of Tsukuba, 2. The Univ. of Tokyo）

[P1-2vn-07] Synthesis method of zirconium dioxide

○Asano Natsuki[1] （1. University of Tsukuba）

[P1-2vn-08] Single-step solvothermal synthesis of FeO_x– CeO_2 porous spheres and their applications to reverse water-gas shift reaction

○Honoka Kajimoto[1], Ayano Taniguchi[1], Kazuya Kobiro[1] （1. Kochi University of Technology）

[P1-2vn-09] Single-step solvothermal synthesis of porous RuO_2– IrO_2 nanoparticles

○Kenjiro Tanaka[1], Ayano Taniguchi[1], Kazuya Kobiro[1] （1. Kochi University of Technology）

[P1-2vn-10] Correlation between acid strength and equilibrium constant for Na-Cs ion exchange of zeollite

○Hayato Tamura[1], Riri Honda[1], Yuya Kawatani[2], Yu Moriwaki[2], Naonobu Katada[2] （1. Tottori University Junior High School, 2. Tottori University）

[P1-2vn-11] Preparation of Metal Organic Frameworks including Ag nanoparticles

○Junya Kato[1], Tomoyuki Haraguchi[1] （1. Tokyo University of Science ）

[P1-2vn-12] Fabrication of oriented crystalline MOF thin film of $[Cu(bpy)_2(OTf)_2]$ by casting method

○Taisei Sato[1], Tomoyuki Haraguchi[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-2vn-13] Preparation of metal-organic frameworks encapsulating palladium nanoparticles

○Hideyuki Miyatake[1], Tomoyuki Haraguchi[1], Takashiro Akitsu[1] （1. Tokyo University of Science）

©The Chemical Society of Japan

[P1-2vn-14] Efficient synthetic approach to reusable granular titanosilicate for strontium adsorption

○Masatoshi Onuki[1], Yuta Morioka[1], Ryohei Tanimoto[2], Naoki Asao[1,2], Taketoshi Minato[3], Natsuhiko Yoshinaga[4], Kazuto Akagi[4], Joseph Hriljac[5] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, 3. IMS, 4. AIMR, Tohoku University, 5. Diamond Light Source)

[P1-2vn-15] Synthesis of MgAl-Layered Double Hydroxides having long interlayer distance from polyhydroxoaluminum complex solutions and polyvalent organic anions

○Ryota Ochi[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P1-2vn-16] Amorphous Molybdenum Oxide Nanosheets/Organic Polymer Composites for Photochromic Materials

○Katsutoshi Fukuda[1], Masahito Morita[1], Kazuhiro Kumagai[2], Takeshi Abe[1] (1. Kyoto University, 2. AIST)

[P1-2vn-17] Incorporation of single-molecule magnet effect and optical thermometry in cyanido-bridged d-f assemblies

○Junhao Wang[1,2], Jakub Zakrzewski[3], Mikolaj Zychowicz[3], Michal Heczko[3], Koji Nakabayashi[2], Hiroko Tokoro[1], Szymon Chorazy[3], Shin-ichi Ohkoshi[2] (1. University of Tsukuba, 2. The University of Tokyo, 3. Jagiellonian University)

©The Chemical Society of Japan

アミノ酸を添加したポリヒドロキソ Al 複合ゲルからのαアルミナの低温析出

（信州大院総合理工[1]・信州大工[2]）○山田悠太[1]・山口朋浩[2]・樽田誠一[2]

Low-temperature formation of α–alumina from polyhydroxoaluminum complex gels containing various amino acids (*[1]Grad. Sch. Sci. Technol., Shinshu Univ.・[2]Fac. Eng., Shinshu Univ.*) ○Yuta Yamada[1], Tomohiro Yamaguchi[2], Seiichi Taruta[2]

Low-temperature formation of α–alumina from polyhydroxoaluminum complex gels containing various amino acids was investigated. The amino acids used as additives in the present study are glycine, β–alanine, asparagine, aspartic acid and serine. The complex gels containing the amino acid (1~10mol%) began to transform into α-alumina at much lower temperature of around 500℃ on calcination, depending on the species and amount of the amino acid. The fraction of α-alumina reached about 80% when the complex gel containing 4 mol% of asparagine was calcined at 800℃.
Keywords: Polyhydroxoaluminum Complex, Alumina, Sol-gel, Low-temperature Transformation, Amino Acid

【緒言】αアルミナ(コランダム)は Al_2O_3の熱力学的安定相であり、遷移アルミナ相からαアルミナへの転移は通常 1100~1200℃で生じる。一方、当研究室では、少量の有機酸を添加して作製したポリヒドロキソ Al(PHA)複合ゲルから、500℃付近でαアルミナが析出し始めることを見出した[1]。しかし、この場合も完全にα化させるには 1000℃以上での熱処理が必要である。本研究では、様々なアミノ酸を添加して作製した PHA 複合ゲルからの低温α化条件を調査し、1000℃以下での完全α化を試みた。

【実験方法】高濃度の PHA 水溶液(Al_2O_3 換算濃度＝23.1 wt%, OH/Al=2.51)にグリシン、β-アラニン、アスパラギン、アスパラギン酸またはセリンを 0～10 mol%添加した。この混合溶液を、60℃で 24 h 保持して PHA-アミノ酸複合ゲルを作製した。これらの複合ゲルを 200～900℃で 3 h 仮焼し、アルミナ試料を作製した。各アルミナ試料について、XRD によりαアルミナの析出挙動を調べるとともに、回折線積分強度比から見かけ上のα化率を算出した。また、SEM により粒子形態を観察した。

【結果・考察】PHA ゲルおよび PHA-アミノ酸複合ゲルを仮焼すると、PHA ゲルからは 900℃付近までαアルミナは析出せずにγアルミナのみが析出したが、PHA-アミノ酸複合ゲルからは添加したアミノ酸種およびその量に依存して 500℃付近からαアルミナが析出しはじめた。特に、アスパラギンを 4 mol%添加した複合ゲルを 800℃で仮焼した場合、α化率は約 81%に達し、XRD パターンからは単一相のαアルミナが得られたと判断された。また、この条件では、凝集が少なく一様な形態のαアルミナ粒子が析出した。その他のアミノ酸を添加した場合には、α化率は約 30～70%程度にとどまったが、構造中の炭素原子数が少ないアミノ酸の添加がα化をより促進する傾向が見られた。以上より、本系においてはα化に有効に作用する-NH_2 基を 2 つ持ち、比較的炭素原子数の少ないアスパラギンの添加が低温α化をより顕著に促進させたと判断した。

[1] T. Yamaguchi et al. Ceram. Int. 37 (2011) 201-206.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

LiF 過剰組成原料を用いる Li 型膨潤性マイカ結晶の合成と形態制御

（信州大院総合理工[1]・信州大工[2]）○矢吹 海鈴[1]・山口 朋浩[2]・樽田 誠一[2]
Synthesis and morphology control of swellable Li-taeniolite mica using Li-rich raw mixtures ([1]Graduate School of Science and Technology, Shinshu University・[2]Faculty of Engineering, Shinshu University) ○Misuzu Yabuki,[1] TomohiroYamaguchi,[1] Seiichi Taruta[1]

Synthesis of swellable Li-taeniolite mica ($LiMg_2LiSi_4O_{10}F_2$) from Li-rich raw mixtures containing LiF as a flux and morphology control of the mica crystals thus obtained were studied. Li-taeniolite mica was formed as a single phase by calcining raw mixtures at 850℃-900℃ in sealed platinum tubes. By adding LiF flux, the formation of mica was promoted further without the co-precipitation of impurities. The aspect ratio of plate-like mica crystals changed, depending on the applied pressure for molding raw mixture powders.
Keywords : Swellable Fluorine Mica; Li-taeniolite; Flux, Solid Phase Reaction; Morphology Control

【緒言】合成フッ素雲母(マイカ)は天然雲母に比べ耐熱性や白色性に優れており、不純物が少なく多機能であるため、その用途は多岐にわたる。また、合成フッ素雲母の一部は膨潤性を示し、この性質を利用した複合体形成能も注目される。合成フッ素雲母の 1 つである Li 型テニオライト($LiMg_2LiSi_4O_{10}F_2$)は、溶融法または固相反応法によって合成が可能であるが、結晶性のよいものは得にくい。本研究では、LiF をフラックスとして含有する Li 過剰組成原料から、固相反応によって Li 型テニオライトを合成し、析出粒子の形態制御を試みた。

【実験方法】$LiMg_2LiSi_4O_{10}F_2$ の組成に一致するように原料(LiF, MgO およびフュームドシリカ)を秤量し、さらに過剰量の LiF を生成マイカ 1 mol あたり 0.5 mol となるように添加し、乾式混合して原料混合物とした。また、この原料混合物を 75 MPa で真空一軸加圧成形した。原料混合物またはその成形体を白金容器に入れ、400℃で 2 h 仮焼した。その後、白金容器を密封し、750～1250℃で 3 h 焼成し、徐冷を行った後に炉外に取り出して結晶塊を得た。これを粉砕し、試料とした。生成試料について、XRD、SEM および FT-IR 等で分析・評価を行った。

【結果と考察】XRD の結果から、750～1250℃のいずれの温度で焼成した試料においても、膨潤性マイカが生成したことがわかった。過剰量の LiF を添加すると、それらはフラックスとして作用し、マイカの生成がより促進され、共生物の析出を抑制できた。原料混合物またはその成形体を 850～900℃で焼成すると、生成試料中にはマイカが単一相として析出した。これらの試料では、焼成後に徐冷をしなかった試料と比較して、徐冷を行った試料には結晶性が良好でアスペクト比の大きいフレーク状のマイカ結晶が生成した。また、生成するフレーク状のマイカ結晶のアスペクト比は、原料混合物の成形圧に依存して変化した。

© The Chemical Society of Japan

Synthetic method of metal substituted tetratitanium heptoxide

([1]*Department of Material Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Department of Chemistry, School of Sciences, University of Tokyo*) ○T. Kubota,[1] R. Seiki,[1] A. Fujisawa,[1] Akhmad Fadel Fadilla,[1] S. Ohkoshi,[2] H. Tokoro[1]
Keywords: *Titanium Oxide, Metal-Semiconductor Phase Transition*

[Introduction] Tetratitanium heptoxide, Ti_4O_7, one of the titanium oxides containing Ti^{3+}, is an interesting material since it has high electrical conductivity among titanium oxides and exhibits a two-step phase transition from metal to semiconductor (150 K) and semiconductor to semiconductor (140-130 K) phases. In this study, we have tried to develop a synthesis method for metal-substituted Ti_4O_7 with the purpose of controlling physical properties such as phase transition temperature and electrical conductivity.

[Method] Sample **1**; a microemulsion of H_2O, $TiCl_4$, and NH_3 was prepared in a flask and stirred in an oil bath at 50 °C for 20h to form $Ti(OH)_4$ precipitate. The precipitate was gained by centrifugation, washed with ethanol, and heated at 60 °C for 24h on a hot plate. The obtained precipitate which was then called by precursor calcinated under hydrogen flow 0.5 dm^3min^{-1} at 1,000 °C for 5h, which produced blue-black powder sample. Sample **2**; as a metal substituted sample, we prepared the microemulsion of H_2O, $TiCl_4$, $GaCl_3$ and NH_3, reducing $TiCl_4$ and adding $GaCl_3$ of 5% of the titanium molar ratio in the flask. Then, the precursor was synthesized, and it was sintered under hydrogen flow 1.0 dm^3min^{-1} at 1,000 °C for 5h, which produced blue-black powder sample.

[Result] X-ray diffraction (XRD) pattern and Rietveld analysis at room temperature were shown in Figure 1. The sample of **1** is a single-phase of Ti_4O_7 with triclinic crystal structure (space group *P*1) of the lattice constants of a = 5.5972 Å, b = 7.1208 Å, c = 12.4586 Å, α = 95.051°, β = 95.172°, γ = 108.753°. The crystallite size estimated by Rietveld analysis is 32.1 ± 0.4 nm. As for sample **2**, the results of XRD pattern and Rietveld analysis will be presented at the poster session.

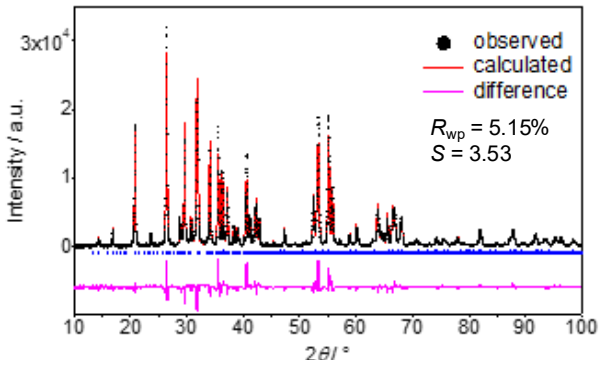


Fig. 1. XRD and Rietveld analysis.

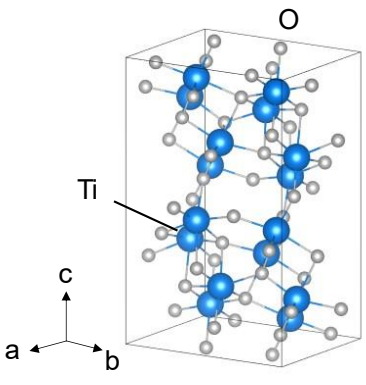


Fig. 2. Crystal structure of Ti_4O_7.

© The Chemical Society of Japan

水熱法により短時間合成したシクロケイ酸ジルコニウム化合物の結晶構造と分子動力学シミュレーション

（高知大理工）○島内 理恵・池田 拓朗・井上 奨吾

Crystal Structure and Molecular Dynamics Simulation of Zirconium Cyclosilicates Synthesized for Short Time by Hydrothermal Method (*Faculty of Science and Technology, Kochi University*) ○Rie Shimanouchi, Takuro Ikeda, Shogo Inoue

Sodium zirconium cyclosilicate is known as a therapeutic drug for hyperkalemia by ion-exchanging Na^+ in the structure with K^+. In this study, we found the conditions under which this substance can be synthesized in a short time using the hydrothermal method. Also, using LAMMPS, molecular dynamics simulation was performed with Ensemble nvt, Time step 2.0 fs, #of Time steps 100000, temperature 310K. As a result, we were able to observe the phenomenon that K^+ approached the target substance. In addition, the details of the crystal structure were examined by Rietveld analysis of the XRD measurement results.

Keywords : Hydrothermal Synthesis; Sodium Zirconium Cyclosilicate; Potassium Zirconium Cyclosilicate; Crystal Structure; Molecular Dynamics

シクロケイ酸ジルコニウムナトリウムは特徴的な微孔質３次元構造をとることが知られている。酸素に八面体配位された３個の Zr と、同じく酸素四面体配位された４個の Si からなる非対称７員環の微孔開口部が存在し、そのチャンネルの大きさは約 3Åである。これらのチャンネルに存在する Na^+が溶液中の K^+と容易にイオン交換することから、この物質は高カリウム血症の新しい治療薬として注目を集めている。本研究ではカリウム塩とナトリウム塩を水熱法を用いて合成を試みた。

出発物質としてコロイダルシリカ(SiO_2)、$ZrCl_2O・8H_2O$、NaOH（カリウム塩の場合は KOH）を用いた。所定の割合の SiO_2 と $ZrCl_2O・8H_2O$ を水に懸濁させ、撹拌しながら NaOH（または KOH）水溶液をゆっくり滴下混合し、透明な粘性の高い液状の前駆体を得た。この前駆体をオートクレーブに入れ 250℃で 1～24h 水熱合成を行った後、吸引ろ過により得られた白色粉末をデシケーター内で乾燥した。これらの試料について XRD 測定、SEM 観察、TG-DTA 測定をおこなった。また XRD 測定結果について Rietveld 解析を行ない、精密化された結晶構造データを元に、LAMMPS を用いて分子動力学シミュレーションを試みた。

図 1 に示したようにシクロケイ酸ジルコニウムナトリウムを 8 時間程度の短時間で合成できる条件を見出した。また、Ensemble nvt、Time step 2.0 fs、#of Time steps 100000、temperature 310K でおこなった分子動力学シミュレーションにより、カリウムイオンがこの物質にアプローチする様子を確認した。

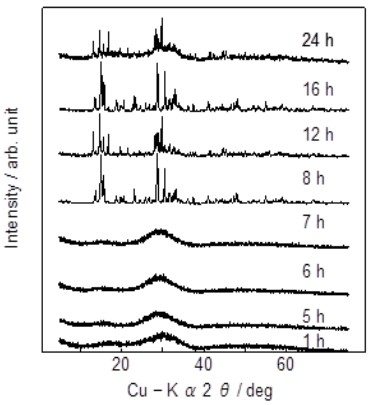


図 1　250℃で水熱合成した試料の XRD パターン

© The Chemical Society of Japan

アミノシランのみをシリカ源として用いたタンニン酸/シリカ複合ナノ粒子の合成

（大阪技術研[1]・大阪公立大学[2]）○青戸 義希[1]・熊本 成美[2]・峯 真也[2]・松岡 雅也[2]・道志 智[1]

Synthesis of tannic acid/silica hybrid nanoparticles by using only aminosilane as a silica source

([1]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Yoshiki Aoto,[1] Narumi Kumamoto,[2] Shinya Mine,[2] Masaya Matsuoka,[2] Satoru Dohshi[1]

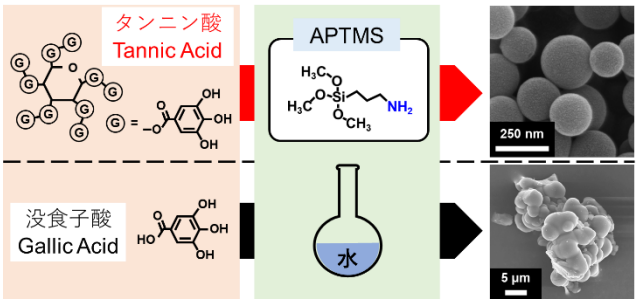
Aminosilanes such as 3-aminopropyl trimethoxysilane (APTMS) are stable in solvents. For example, APTMS forms a stable cage-like molecule, silsesquioxane, in water. Therefore, it is difficult to synthesize silica nanomaterials from APTMS alone by the sol-gel method. On the other hand, Tannic acid (TA), a plant-derived polyphenol, has good affinity with amines and metal ions, since it contains catechol groups in its molecular structure. In this study, we revealed that TA/silica hybrid nanoparticles could be synthesized by using APTMS alone as a silica source and TA as a gelation accelerator.

TA/silica hybrid nanoparticles could be synthesized under lower pH conditions (< pH 10) in comparison with silica nanoparticles synthesized by using Stöber method. When gallic acid that is a substructure of TA was used as a gelation accelerator, non-spherical microparticles were obtained. These results suggested that the molecular structure of TA was important for the gelation of APTMS. Furthermore, the synthetic mechanism in this study was suggested to be completely different from that of the conventional sol-gel method.

Keywords : Tannic Acid; Aminosilanes; Silica Nanoparticles

3-aminopropyl trimethoxysilane (APTMS)などのアミノシランは溶媒中で安定である。例えば APTMS は安定なかご状分子であるシルセスキオキサンを水中で形成する。そのため、APTMS のみを原料として、ゾル-ゲル法でシリカナノ材料を作ることは困難である。一方、タンニン酸は植物由来のポリフェノールであり、分子構造に多く含まれるカテコール基はアミンや金属イオンとの親和性を有することが知られている。本研究では、タンニン酸を APTMS のゲル化促進剤として活用することで、APTMS のみをシリカ源としてタンニン酸/シリカ複合ナノ粒子を合成することに成功した。

一般的なシリカナノ粒子合成法である Stöber 法よりも酸性条件においても、真球状のタンニン酸/シリカ複合ナノ粒子が得られた。また、ゲル化促進剤としてタンニン酸の部分構造である没食子酸を用いたところ、粗大な粒子が形成された。以上の結果から、タンニン酸の分子構造が APTMS のゲル化に必要であり、その反応メカニズムはゾル-ゲル法とは全く異なることが示唆された。



© The Chemical Society of Japan

Synthesis of λ-Ti_3O_5 using Titanium Chloride as Starting Material

([1]*Departement of Material Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Departement of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo*)
○Akhmad Fadel Fadilla[1], Akito Fujisawa[1], Riku Seiki[1], Fangda Jia[2], Shin-Ichi Ohkoshi[2], Hiroko Tokoro[1]
Keywords: Titanium Oxides; Pressure-induced Phase Transition; Heat-storage

[Introduction] The novel lambda-type trititanium pentoxide (λ-Ti_3O_5) nanoparticles are reported to show a reversible phase transition with the beta-type trititanium pentoxide (β-Ti_3O_5) by various external stimuli: light, heat, pressure, and electric current.[1,2] This material is expected to be applied as a heat storage material due to its properties.[2] Controlling material properties is certainly one of the fundamental aspects of functional technologies, and metal doping is one of the most effective approaches. In this study, we studied a synthesis method for λ-Ti_3O_5 nanocrystals that enables metal doping.

[Method] A microemulsion of H_2O, $TiCl_4$, and NH_3 was prepared in a flask and stirred in an oil bath at 50°C for 20 hours to form $Ti(OH)_4$ precipitate. The precipitate was gained by centrifugation, washed with ethanol, and heated at 60°C for 24 hours on a hot plate. The obtained precipitate then calcinated under a hydrogen flow of 0.5 $dm^3\,min^{-1}$ at 1100°C for 5 hours, producing λ-Ti_3O_5 nanocrystals.

[Result] Rietveld analysis result of X-ray diffraction (XRD) pattern and crystal structure (Fig.1) shows the obtained sample is a single-phase λ-Ti_3O_5 (monoclinic system, C2/m; a = 9.8332 Å, b = 3.7857 Å, c = 9.9690 Å, β = 91.2567°). The pressure-induced phase transition was confirmed with the pressure threshold being ~300 MPa, and the heating process returned β-Ti_3O_5 to λ-Ti_3O_5. Hence, a reversible phase transition on account of pressure and heat was confirmed.

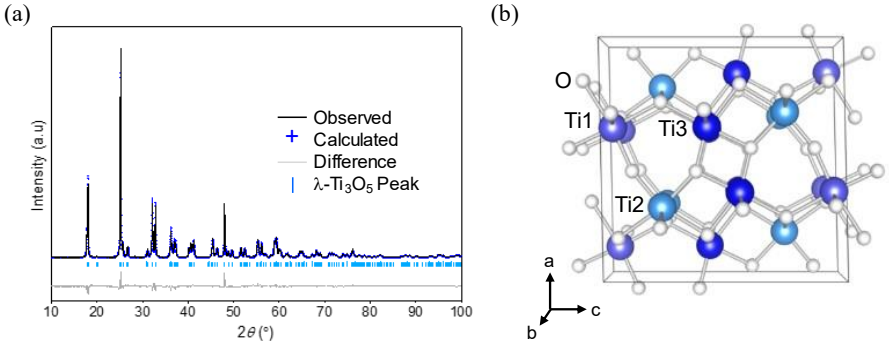


Fig. 1 (a) XRD and Rietveld analysis. (b) Crystal structure of λ-Ti_3O_5.

[1] S. Ohkoshi, Y. Tsunobuchi, T. Matsuda, K. Hashimoto, A. Namai, F. Hakoe, H. Tokoro, *Nature Chem.*, **2**, 539 (2010).
[2] H. Tokoro, M. Yoshikiyo, K. Imoto, A. Namai, T. Nasu, K. Nakagawa, N. Ozaki, F. Hakoe, K. Tanaka, K. Chiba, R. Makiura, K. Prassides, S. Ohkoshi, *Nature Commun.*, **6**, 7037 (2015).

© The Chemical Society of Japan

Study of thermal expansion property of zirconium dioxide

([1] *Department of Materials Science, Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2] *Department of Chemistry, School of Science, The University of Tokyo*)
○N. Asano[1], K. Imoto[2], S. Ohkoshi[2], H. Tokoro[1]
Keywords: Zirconium dioxide; Structural phase transition; Thermal expansion

Introduction Zirconium dioxide (ZrO_2) is a colorless material and a bulk crystal undergoes a structural phase transition from monoclinic to tetragonal around 1170 °C ~ 2370 °C and to cubic around 2370 °C. Regarding the thermal expansion, since the temperature range of appearance of tetragonal- and cubic-phases are limited, there are no report of the thermal expansion properties around room temperature. In this work, we studied a method for the synthesis of tetragonal phase-containing ZrO_2 at room temperature and investigated the thermal expansion properties.

Synthesis A microemulsion of H_2O, $ZrCl_4$, and NH_3 was prepared in a flask and stirred in an oil bath at 50 ºC for 20 h to form precipitate. The precipitate was gained by centrifugation, washed with ethanol, and heated at 60 ˚C for 24 h on a hot plate. The obtained precipitate was sintered at 900 °C for 2h using flat-dish container (sample **1**) or a pot-type container (sample **2**).

Result and Discussion XRD patterns and Rietveld analyses of **1** and **2** are shown in Fig. 1 and Fig. 2, respectively. **1** had 82.95% monoclinic phase (lattice constants a = 5.15 Å, b = 5.20 Å, c = 5.31 Å, β = 99.17 º) and 17.05% tetragonal phase (a = b = 3.60 Å, c = 5.18 Å). **2** had 87.92 % monoclinic (a = 5.15 Å, b = 5.21 Å, c = 5.32 Å, β = 99.23 º) and 12.08 % tetragonal (lattice constants a = 3.60 Å, b = 3.60 Å, c = 5.19 Å). Rietveld analysis indicated that tetragonal phases were more produced in **1** than in **2**. In this study, we have synthesized tetragonal phase of ZrO_2 at room temperature. Thermal expansion properties of the tetragonal phase will be presented at the poster session.

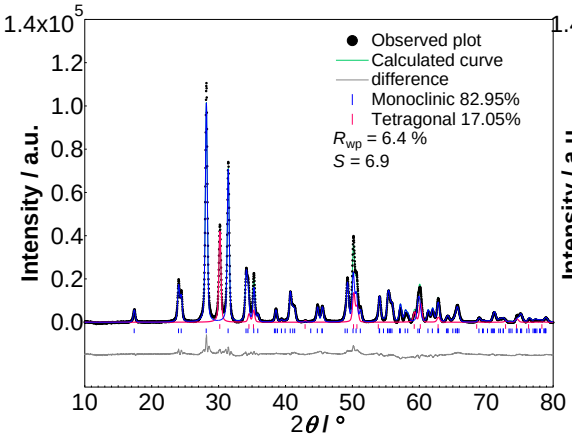


Fig. 1 XRD pattern and Rietveld analysis of Sample **1**.

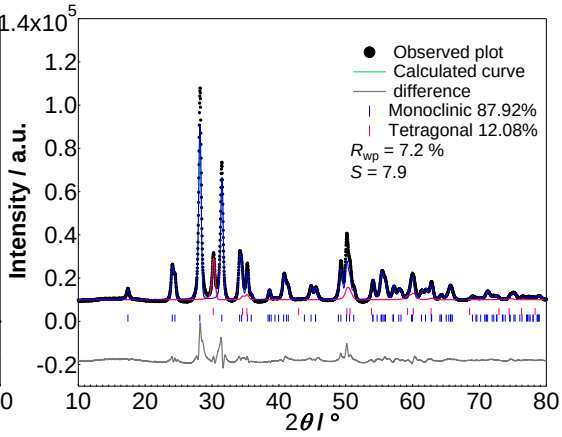


Fig. 2 XRD pattern and Rietveld analysis of Sample **2**.

© The Chemical Society of Japan

FeO_x–CeO_2 球状多孔体の一段階ソルボサーマル合成と逆水性ガスシフト反応への応用

（高知工大環境理工 [1]・高知工大院工 [2]）○梶本 穂乃香 [1]・谷口 彩乃 [2]・小廣 和哉 [1,2]

Single-step solvothermal synthesis of FeO_x–CeO_2 porous spheres and their applications to reverse water-gas shift reaction ([1]*Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology,* [2]*Graduate school of Engineering, Kochi University of Technology*) ○Honoka Kajimoto,[1] Ayano Taniguchi,[2] Kazuya Kobiro[1,2]

Iron oxide (FeO_x) has been used and studied as a catalyst for various reactions in vapor and liquid phases due to its redox properties between $FeO⇔Fe_3O_4⇔Fe_2O_3$. One of such catalytic reactions is the reverse water-gas shift reaction ($CO_2+H_2→CO+H_2O$, RWGS reaction). The sintering suppression and enhancement of redox behavior have been reported to be enhanced by combining CeO_2 with oxygen storage capacity into FeO_x. In this study, FeO_x–CeO_2 porous spheres, in which FeO_x and CeO_2 are homogeneously mixed at the nanometer level, were synthesized by our one-pot and single-step solvothermal method. As references, FeO_x–CeO_2 composites with different mixing conditions were prepared by coprecipitation method and physical mixing.

Actually, the FeO_x–CeO_2 porous spheres showed the highest catalytic activity at 700 °C for a long time in the RWGS reaction. Interestingly, catalysts prepared by coprecipitation and physical mixing methods produced Fe^0, which is inert in the RWGS reaction, whereas no Fe^0 production was observed in the case of the FeO_x–CeO_2 porous spheres.

Keywords : reverse water-gas shift reaction; solvothermal reaction

酸化鉄 (FeO_x) は、$FeO⇔Fe_3O_4⇔Fe_2O_3$ 間のレドックス特性をもち、気相・液相における様々な反応の触媒に利用されている。その一つに reverse water–gas shift reaction ($CO_2+H_2→CO+H_2O$, RWGS 反応) があり、FeO_x 粒子のシンタリング抑制とレドックス促進には酸素貯蔵能をもつ CeO_2 の複合が有効であるとされている [1]。そこで本研究では、ソルボサーマル法を用いて FeO_x と CeO_2 をナノメートルレベルで均一に複合した FeO_x–CeO_2 球状多孔体 (Figure 1) をワンポット・単工程で合成し、その触媒能を共沈法や物理混合により得られた複合触媒と比較した。

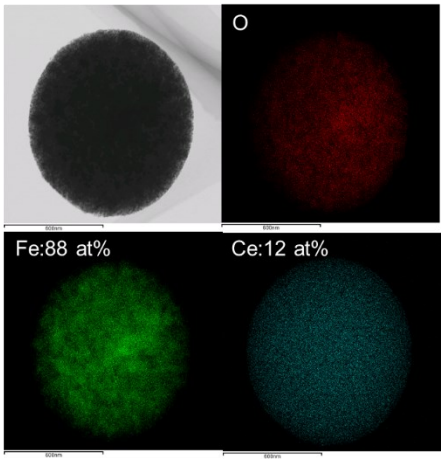


Figure 1. STEM and EDX mapping images of FeO_x–CeO_2 porous spheres.

得られた複合触媒を RWGS 反応に用いたところ、FeO_x–CeO_2 球状多孔体は 700 °C の高温において長時間に亘り高い触媒活性を示した。反応後の触媒を分析したところ、共沈法や物理混合で調製した触媒では RWGS 反応に不活性な Fe^0 が生成していたが、FeO_x–CeO_2 球状多孔体では Fe^0 が生成していないことが明らかになった。

1) N. V. R. A. Dharanipragada et al., *Ind. Eng. Chem. Res.* **2016**, *55*, 5911–5922.

© The Chemical Society of Japan

RuO_2–IrO_2 ナノ粒子多孔体の一段階ソルボサーマル合成

（高知工大環境理工[1]・高知工大院工[2]）○田中 健二郎[1]・谷口 彩乃[2]・小廣 和哉[1,2]
Single-step solvothermal synthesis of porous RuO_2–IrO_2 nanoparticles ([1]*School of Environmental Science and Engineering, Kochi University of Technology*, [2]*Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology*) ○Kenjiro Tanaka,[1] Ayano Taniguchi,[2] Kazuya Kobiro[1,2]

Mixed oxides of RuO_2 and IrO_2 (RuO_2–IrO_2 composites) are promising electrocatalysts for oxygen evolution reaction (OER) due to high catalytic activity of RuO_2 and stability of IrO_2 in acidic environments. To enhance the catalytic activity of RuO_2–IrO_2, high specific surface area, porosity and homogeneity of RuO_2 and IrO_2 mixing are highly desirable for the catalysts. However, almost no report has been published on the simple and rapid synthetic method of them. On the other hand, we have reported single-step synthetic approaches to obtain sub-micron size porous spheres including two or more kinds of metal oxides by the solvothermal method. In this study, we plan to develop a simple solvothermal synthetic method of porous RuO_2–IrO_2 nanoparticles, in which RuO_2 and IrO_2 are homogeneously mixed in nanometer scale. The effects of reaction conditions such as metal sources, solvents, additives, reaction temperature and reaction time on the morphology and crystallinities of the products were investigated.

As a result, RuO_2–IrO_2 composite with assembled nanoparticles was prepared by solvothermal reaction using acetylacetonate complexes as raw material at 400 °C for 10 minutes, which was successfully converted to porous RuO_2–IrO_2 composite by subsequent calcination at 400 °C for 1 hour in air.

Keywords : Solvothermal method; RuO_2–IrO_2; Nanoparticles

RuO_2 と IrO_2 の混合物 (RuO_2–IrO_2 複合体) は、RuO_2 の高い触媒活性と IrO_2 の酸性環境に対する安定性を兼備するため、酸素発生反応 (OER) の電極触媒として有望視されている[1]。RuO_2–IrO_2 の触媒性能を高めるためには、高比表面積化、多孔構造化、RuO_2 と IrO_2 のナノメートルレベルでの均一混合などが求められ、そのような RuO_2–IrO_2 複合体の簡便な合成手法の開発が希求されている。一方、我々は、ソルボサーマル法により、二種類以上の金属酸化物を含むサブミクロンサイズの多孔体を一段階で簡便に合成する手法を既に開発している[2]。そこで本研究では、RuO_2 と IrO_2 がナノメートルスケールで均一に複合した RuO_2–IrO_2 多孔体の簡便な合成法の開発を目的とした。金属源、溶媒、添加剤の種類や濃度、温度や加熱時間などの反応条件が生成物の形状や結晶構造に与える影響を、網羅的に調べた。

実際に、アセチルアセトナート錯体を原料とする反応温度 400 °C・反応時間 10 分のソルボサーマル反応により、ナノ粒子が集合した Ru–Ir 複合体を得た。これを 400 °C で 1 時間、空気中で焼成することで多孔質 RuO_2–IrO_2 複合体を得た。

1) M. Carmo, D. L. Fritz, J. Mergel, D. Stolten, *Int. J. Hydrogen Energy* **2013**, *38*, 4901–4934.
2) H. T. T. Nguyen, T. Habu, M. Ohtani, K. Kobiro, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2017**, *24*, 3017–3023.

© The Chemical Society of Japan

ゼオライトの酸強度と Na-Cs イオン交換平衡定数の相関

（鳥取大附属中[1]・鳥取大工[2]）○田村 隼央[1]・本多 凛々[1]・川谷 優也[2]・森脇 優[2]・片田 直伸[2]
Correlation between Acid Strength and Equilibrium Constant for Na-Cs Ion Exchange of Zeolite ([1]*Tottori University Junior High School*, [2]*Faculty of Engineering, Tottori University*)
○Hayato Tamura,[1] Riri Honda,[1] Yuya Kawatani,[2] Yu Moriwaki,[2] Naonobu Katada[2]

Ion exchange function of zeolite has been utilized for such a purpose as removal of radioactive species from wastewater of nuclear facilities. Here the ion exchange was performed using Na-form zeolites with various framework topologies and Al concentrations in aqueous solutions containing Cs^+ under the co-presence of plenty of Na^+. Equilibrium constant of $Na^+(z) + Cs^+(aq) \fallingdotseq Na^+(aq) + CS^+(z)$ was largely different among zeolites with different framework topologies, where (z) and (aq) showed species in zeolite and aqueous solution, respectively. Logarithm of the equilibrium constant showed a linear relationship against the heat of ammonia adsorption of the corresponding H-form zeolite. The zeolite framework which induced the strong acidity in H-form resulted in the strong holding of Cs^+ compared to Na^+. It is estimated that the found nature significantly affects the performance in removal of radioactive Cs species.
Keywords : Ion Exchange; Zeolite; Acid Strength; Cesium; Sodium

ゼオライトのイオン交換機能は核施設の排水からの放射性核種の除去などに使われている．本研究ではさまざまな骨格構造と Al 濃度をもつ Na 型ゼオライトと Cs 水溶液の間のイオン交換を大過剰の Na イオンの共存下で行った．Na+ (z) + Cs+ (aq) ⇌ Na+ (aq) + Cs+ (z)の平衡定数はゼオライトの骨格構造によって大きく異なっていた．ここで(z)はゼオライト上，(aq)は水溶液中の状態を示す．平衡定数の対数はこれらのゼオライトが H 型であるときのアンモニア吸着熱[1,2]と直線関係にあり，ゼオライトの酸性が強いほど Na^+より Cs^+をより強く保持することがわかった（図 1）．このことは放射性 Cs の除去性能に大きく影響することを試算した．

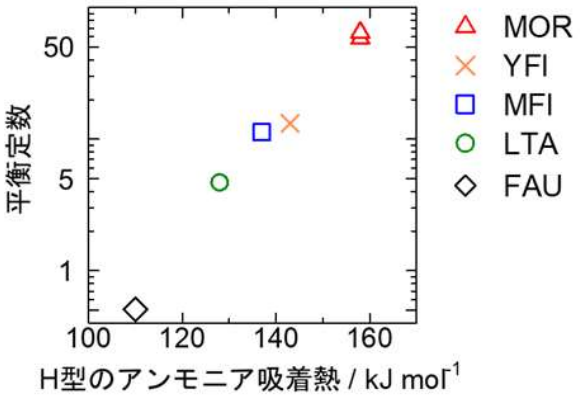


図 1: 室温における各種骨格構造を持つゼオライト上での $Na^+(z) + Cs^+(aq) \fallingdotseq Na^+(aq) + Cs^+(z)$の平衡定数と，そのゼオライトが H 型であるときのアンモニア吸着熱の関係．

謝辞　本研究の一部は JST 次世代人材育成事業の支援を受け鳥取大学ジュニアドクター育成塾環境探究プログラムとして行われた．

1) 片田，触媒, **2011**, *53*, 359.
2) N. Katada et al., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **2022**, *330*, 111592.

© The Chemical Society of Japan

銀ナノ粒子を内包した多孔性配位高分子の作製

（東理大院理[1]）○加藤 準也[1]・原口 知之[1]

Preparation of Metal Organic Frameworks including Ag nanoparticles ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Junya Kato[1], Tomoyuki Haraguchi[1]

Metal Organic Frameworks (MOF) have attracted much attention because of their potential applications such as gas separation, catalysis, and so on. Recently, many studies have been carried out to construct MOF/metal nanoparticles composites for catalysts. However, it is difficult to form nanoparticles densely into MOF pores by conventional chemical reduction methods. We introduced Ag^+ ions into HKUST-1 and reduced them by an electrochemical method to form Ag@HKUST-1. Single crystal X-ray structure analysis of Ag@HKUST-1 confirmed that the structure of HKUST-1 was maintained. Elemental mapping of Ag@HKUST-1 single-crystal cross section by SEM-EDS confirmed formation of Ag in the pores.

Keywords : Metal Organic Frameworks; metal nanoparticles

多孔性配位高分子(MOF)は、ガスの分離や触媒などの多彩な機能を示す。MOF 内部に金属ナノ粒子を固定化した MOF/金属ナノ粒子複合材料は効率的なガス分離と触媒作用が期待されることから盛んに研究されている [1)]。しかしながら、従来の化学的な還元法では MOF 細孔に密にナノ粒子を形成することは困難であった。本研究では、Fig.1 に示すような構造の MOF、HKUST-1 内に Ag^+ イオンを導入し、電気化学的な還元法で銀ナノ粒子を形成することで Ag@HKUST-1 を作製した。

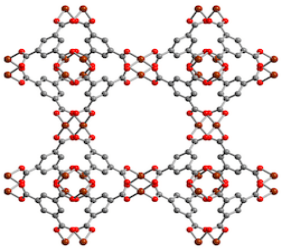


Fig.1 HKUST-1

HKUST-1 単結晶は既報に従って、硝酸銅(Ⅱ)三水和物とトリメシン酸を水、エタノール、DMF の混合溶媒に溶かし、酢酸を加えた後に密閉容器内で 55 ℃、3 日間加熱することで合成した [2)]。HKUST-1 が Ag^+イオンに対して安定であることを確認し、その細孔内に Ag^+イオンを導入し、電気化学的な還元法で銀ナノ粒子を形成することで Ag@HKUST-1 を作製した。Ag@HKUST-1 に対して、単結晶 X 線構造解析によって HKUST-1 の構造の保持を確認した。また、Fig.2 に示した SEM-EDS による Ag@HKUST-1 単結晶断面の元素マッピングによって、断面全体に銀が分布していることから、細孔内に銀が導入されていることを確認した。

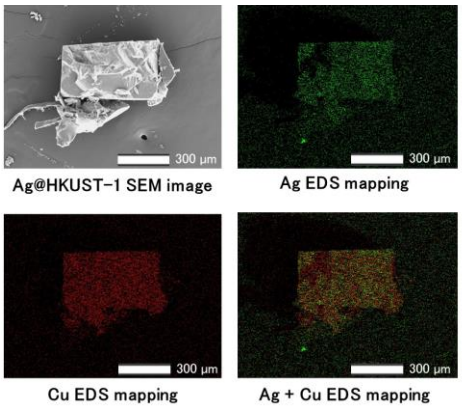


Fig.2 SEM-EDS of Ag@HKUST-1

1) Y. Liu, et al., *Adv. Mater*. **2010**, *22*, 4112
2) Kae Jye Si, et al., *Adv. Sci*. **2018**, *5*, 1700179.

© The Chemical Society of Japan

[Cu(bpy)$_2$(OTf)$_2$] MOF 配向膜のキャスト法による構築

(東理大院理) ○佐藤 泰聖・原口 知之
Fabrication of oriented crystalline MOF thin film of [Cu(bpy)$_2$(OTf)$_2$] by casting method
([1]*Graduate School of Science,, Tokyo University of Science*) ○Taisei Sato, Tomoyuki haraguchi

Metal-Organic Frameworks (MOFs), which are formed by self-assembly of metal ions and organic ligands, have various applications such as gas storage and separation, and so on. Recently, highly oriented crystalline MOF thin films have been intensively desired, which are expected to be applied as functional devices such as gas sensors, membranes, and so on. We have already succeeded in fabricating oriented crystalline MOF thin films by-casting method using a colloidal solution of charge-neutral MOF nanosheets. In this study, we fabricated 2D ELM-12 - [Cu(bpy)$_2$(OTf)$_2$] thin film on a substrate using the casting method.

First, we synthesized ELM-12 MOF nanosheets through the solution diffusion method. Next, we fabricated 2D ELM-12 thin film on a substrate using the casting method. The pillar ligand SiF_6^{2-} was then introduced to form 3D MOF thin film of [Cu(bpy)$_2$ SiF_6]. High crystallinity and orientation of the films were confirmed by X-ray diffraction measurements in both parallel (in-plane) and vertical (out-of-plane) directions to the substrate.

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、触媒などの様々な機能を示す。近年、高配向性と結晶性を有する MOF 薄膜はセンサーや分離膜としての応用が期待されている。我々は電荷中性の MOF ナノシートのコロイド溶液を用いて乾燥・塗布するだけの簡便なキャスト法による MOF 配向膜の構築に既に成功している。[1] 本研究ではアニオン性無機配位子を含む MOF である ELM-12、[Cu(bpy)$_2$(OTf)$_2$]を用いて、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、ELM-12 を合成した。次に ELM-12 のコロイド溶液を用いてキャスト法により、薄膜を作製した。さらに、この薄膜に対してアニオン性無機ピラー配位子として SiF_6^{2-}を導入することにより三次元骨格を有する MOF、[Cu(bpy)$_2$ SiF_6]の配向膜を作製した。図 1 に示すように X 線回折(XRD)測定を行ったところ、Out-of Plane 方向(基盤垂直方向、図左)ではレイヤー間の周期構造由来の(*h*00)の回折ピークのみが、In-plane(基盤水平方向、図右)ではレイヤー内の周期構造由来の(0*kl*)の回折ピークのみが観測され、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。

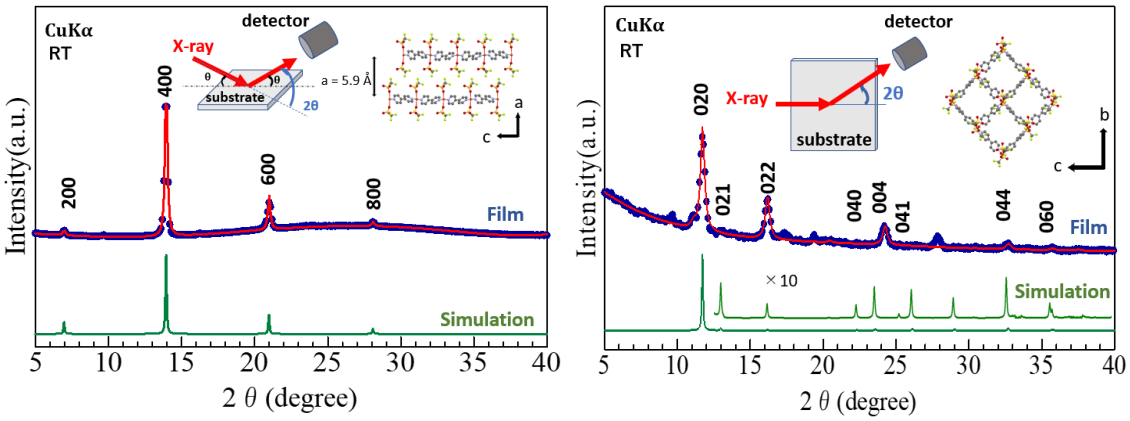


図 1　ELM-12 配向膜の XRD パターン(CuKα, RT) : Out-of-Plane(左)、In-Plane(右)

1) T. Haraguchi *et al., 70th JSCC*, **2020**.
2) A. Kondo *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133, 10512-10522.

© The Chemical Society of Japan

パラジウムナノ粒子を内包した多孔性配位高分子の作製

（東理大院理[1]）○宮武秀幸[1]・原口知之[1]・秋津貴城[1]

Preparation of porous coordination polymers encapsulating palladium nanoparticles (*Tokyo university of Science*) ○Hideyuki Miyatake, Tomoyuki Haraguchi, Takashiro Akitsu

Metal-Organic Frameworks (MOF), which are constructed by self-assembly of metal ions and organic ligands, can encapsulate nanoparticles and polymers and have been utilized in the investigation of nanocomposite materials based on MOF. We synthesized HKUST-1 MOF enclosing Pd nanoparticles (Pd@HKUST-1) through electrochemical reduction of metal salts introduced into the pores of HKUST-1. Single crystal X-ray diffraction and SEM-EDS analysis confirmed that the framework of HKUST-1 was maintained, and the single-crystal cut surface of Pd@HKUST-1 indicated the presence of Pd inside HKUST-1.

Key words; *Metal Organic Frameworks*; *Metal Nanoparticles*

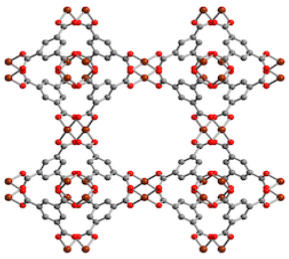


Fig.1 HKUST-1 の構造

金属イオンと有機配位子の自己集合により構築される多孔性配位高分子（MOF）は金属ナノ粒子などを内包させたナノコンポジット材料の研究に応用されている。しかしながら、従来の化学的な還元法では MOF 細孔に密にナノ粒子を形成することは困難であった。本研究では Fig.1 に示す MOF、HKUST-1 細孔中に Pd^{2+}イオンを導入し、電気化学的に還元することで HKUST-1 内部に Pd を内包した Pd@HKUST-1 を合成した。

HKUST-1 単結晶は既報に従い、硝酸銅三水和物とトリメシン酸を用いて低温ソルボサーマル法で合成した[1)]。HKUST-1 細孔内に Pd^{2+}イオンを導入し、電気化学的な還元法で Pd@HKUST-1 を作製した。単結晶 X 線構造解析から HKUST-1 の骨格構造が保持されていることを確認した。また Fig.2 に示すように、Pd@HKUST-1 の単結晶切断面における SEM-EDS 分析において Pd と HKUST-1 由来の Cu の分布が一致したことから、HKUST-1 内部に Pd が形成されたことが明らかになった。

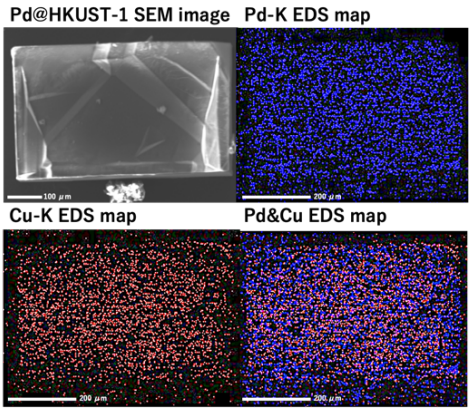


Fig.2 SEM-EDS による分析結果

1) Benzheng *et al., Adv. Funct. Mater.,* **2020**, 30, 1909701.

© The Chemical Society of Japan

粒状ケイチタン酸塩の新規合成法の開発とストロンチウム吸着における再利用性評価

(信州大院総理工 [1]、信大繊維 [2]、分子研 [3]、東北大 材料科学高等研究所 [4]、Diamond Light Source[5]) ○小貫 雅敏 [1] 、森岡 佑太 [1] 、谷本 龍平 [2] 、浅尾 直樹 [1,2] 、湊 丈俊 [3] 、義永 那津人 [4] 、赤木 和人 [4] 、Joseph Hriljac[5]
Efficient synthetic approach to reusable granular titanosilicate for strontium adsorption ([1]Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, [2]Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University, [3]IMS, [4]AIMR, Tohoku University, [5]Diamond Light Source) ○Masatoshi Onuki,[1] Yuta Morioka,[1] Ryohei Tanimoto,[2] Naoki Asao,[1,2] Taketoshi Minato,[3] Natsuhiko Yoshinaga,[4] Kazuto Akagi,[4] Joseph Hriljac[5]

Adsorbents are generally produced as a powder form, which are granulated to millimeter sizes for the column operation in the decontamination process. In this study, we prepared granular Na-GTS type titanosilicate by a novel synthetic approach via phosphate intermediates. The materials exhibit remarkable Sr ion-exchange properties even in the artificial seawater conditions, and they can be reused without a significant decrease of adsorption performance. Furthermore, we report the evaluation results of adsorption properties in a column test with simulated contaminated water for applying to the decontamination at the Fukushima Daiichi Nuclear Power Plant.
Keywords ： Na-GTS type titanosilicate, Ion-exchange, Strontium, Microporous, Reuse

一般に吸着剤は、汚染水を通水処理で除染するために、粉末状の生成物を適した形状に造粒する過程が必要である。今回我々は、リン酸塩を経由する新たな作製法によって、造粒化することなく粒状の Na-GTS 型チタノシリケートを簡便に合成することに成功した。本材料は、カルシウムやマグネシウムなど競合イオンが高濃度で存在する人工海水中においてストロンチウムイオンを選択的に除去することが可能であり、さらに吸着性能を損なうことなく再利用が可能である（図 1)。また、福島第一原子力発電所での汚染水処理を想定した模擬汚染水でのカラム通水試験でストロンチウムの吸着特性を評価した結果についても報告する。

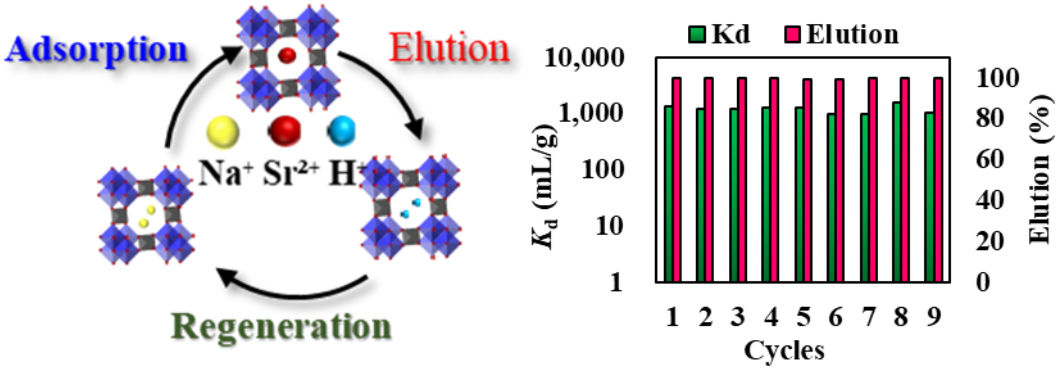


図 1 再利用過程（左）とサイクル毎の分配係数 K_d と溶離率（右）

© The Chemical Society of Japan

ポリヒドロキソ Al 錯体溶液と多価有機アニオンを用いる層間距離の大きい MgAl 系層状含水酸化物の合成

（信州大院総合理工[1]・信州大工[2]）○越智 涼太[1]・山口 朋浩[2]・樽田 誠一[2]

Synthesis of MgAl-layered double hydroxides having long interlayer distance from polyhydroxoaluminum complex solutions and polyvalent organic anions

([1]*Graduate School of Technology and Science, Shinshu University,* [2]*Faculty of Engineering, Shinshu University*) ○Ryota Ochi[1], Tomohiro Yamaguchi[2], Seiichi Taruta[2]

Mg-Al LDHs were synthesized from polyhydroxoaluminum complex solutions by a homogeneous precipitation method. In this study, to increase the interlayer distance of LDHs, the synthesis was carried out under the coexistence with polyvalent organic anion salts such as trisodium citrate or disodium malate. The LDHs having long interlayer distance were formed depending on the amount of polyvalent organic anion salts. The coexistence of trivalent citiric anion led to the formation of LDHs having longer interlayer distance, compared with the case of the coexistence of divalent malate anion.

Keywords: Polyhydroxoaluminum Complex; Layered Double Hydroxide; Homogeneous Precipitation Method; Polyvalent Organic Anion; Trisodium Citrate; Disodium Malate

【緒言】層状複水酸化物（LDH）は一般式$[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}[A_{x/n}^{n-}\cdot yH_2O]^{x-}$で表され、層間アニオン種によってもその性質が変化する。本研究では、ポリヒドロキソ Al 錯体（PHA）を Al 源として均一沈殿法を利用し、層間に有機アニオンを含む層間距離の大きい MgAl 系 LDH を一段階で合成することを試みた。

【実験方法】0.625 M の PHA 溶液に、$MgCl_2\cdot 6H_2O$（Mg/Al=3（モル比））、尿素（尿素/Al=2（同））を加え、有機種としてクエン酸三ナトリウム（TC, TC/Al=0～0.49（同））またはリンゴ酸二ナトリウム（Dm, Dm/Al=0～1.36（同））を加えた。この混合溶液を 100℃で 24 時間還流し、得られた沈殿物をろ過し蒸留水で洗浄して、48 時間乾燥させたものを試料とした。これらの各試料を、XRD および FTIR 等により分析・評価した。

【結果と考察】生成物の XRD パターンにおいて、有機種を添加していない試料では、LDH に帰属される非常にシャープな回折線が現れた。一方、TC または Dm を添加した試料では、LDH の回折線は添加量に依存してブロードになり、底面反射による 003 回折線が低角側に明瞭にシフトした。これは結晶性の低い LDH の層間に有機種が挿入され、層間距離が拡大したことを示唆する。また、TC 添加系および Dm 添加系のいずれも、添加量を増加させると、層間距離は一定の値に達し、それ以上は拡大しなかった。最も拡大した層間距離は、TC 試料では 0.75 nm、Dm 試料では 0.62 nm 程度であり、TC を添加した試料の方が Dm を添加した試料よりも層間距離が大きくなった。

© The Chemical Society of Japan

アモルファス酸化モリブデンナノシート・有機高分子複合体の調光材料への応用

(京大産官学[1]・産総研[2]・京大院工[3]) ○福田 勝利[1]・森田 将史[1]・熊谷 和博[2]・安部 武志[3]

Amorphous Molybdenum Oxide Nanosheets/Organic Polymer Composites for Photochromic Materials ([1]*Office of Society Academia Collaboration for Innovation, Kyoto University*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,* [3]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○ Katsutoshi Fukuda[1], Masahito Morita[1], Kazuhiro Kumagai[2], Takeshi Abe[3]

Composites of MoO_2 nanosheets exfoliated from layered molybdenum oxides and several cationic polymers were prepared on transparent substrates. Simple calcination of the films at 250°C in air triggered pseudo-topotactic change from crystalline MoO_2 nanosheets into amorphous MoO_{3-x} nanosheets. Depending on the starting composite structure, the resultant films exhibited color change upon UV-irradiation with high efficiency.

Keywords : nanosheets; photochromism; molybdenum oxides

層状化合物の単層剥離から得られた剥離ナノシートは、母相の結晶構造を反映した結晶性と二次元性に由来する大きな比表面積を有することから、表面が関わる物性・特性の研究において興味深いナノ材料となっている。我々は長年、剥離ナノシートを前駆体として別の二次元材料へ変換できることを報告してきた。ごく最近では、層状モリブデン酸化物を出発物質として得られた酸化モリブデンナノシート[1]をさらに加熱することでトポタクティックにアモルファス酸化モリブデンナノシートへ変換できることを知見している[2]。本研究では、アモルファス酸化モリブデンナノシートが結晶性を保った前駆体の状態より多数の吸着サイトを持つであろうことに着目し、フォトクロミズム特性が発現しやすいナノ構造体を構築することで調光材料への応用可能性を検討したので報告する。

酸化モリブデンナノシートと複数の有機高分子(PDDA や PVA 共重合体などのポリカチオン)との自己組織化交互吸着反応を通して超薄膜を得た。また、ナノシートゾルと直接ポリカチオン種を混合することで再積層反応を誘発し厚膜も作製した。これらを大気下 250℃で加熱することで、アモルファス構造を有するナノシート状形態の酸化モリブデン薄膜へ誘導した。次に、これら青みがかった膜に紫外線を照射したところ、非常に濃い青色へ着色するフォトクロミズムを示すことがわかった。当日は、製膜方法による違いについて詳細を報告する。

1) Kim, D. S.; Ozawa, T.; Fukuda, K.; Ohshima, S.; Nakai, I.; Sasaki, T. Soft-Chemical Exfoliation of $Na_{0.9}Mo_2O_4$: Preparation and Electrical Conductivity Characterization of a Molybdenum Oxide Nanosheet. *Chemistry of Materials* **2011**, 23, 2700.

2) Morita, M.; Toyoda, S.; Kiuchi, H.; Abe, T.; Kumagai, K.; Saida, T.; Fukuda, K. Chromogenic Amorphous MoO_{3-x} Nanosheets and Their Nanostructured Films for Smart Window Applications. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4*, 8781.

© The Chemical Society of Japan

Incorporation of single-molecule magnet effect and optical thermometry in cyanido-bridged d-f assemblies

([1]University of Tsukuba, [2]The University of Tokyo, [3]Jagiellonian University) ○Junhao Wang,[1,2] Jakub Zakrzewski,[3] Mikolaj Zychowicz,[3] Michal Heczko,[3] Koji Nakabayashi,[2] Hiroko Tokoro,[1] Szymon Chorazy,[3] Shin-ichi Ohkoshi[2]

Keywords: Single-molecule magnet, luminescence thermometry, Emission, Absorption

Single-molecule magnets (SMMs) can exhibit slow relaxation of magnetization at subnanometer-sized molecular level, thus, promising for futuristic ultrahigh-density magnetic storage and molecular spintronics. Notably, their magnetic relaxation mechanism is analogous to superparamagnets, which show strong temperature dependences, thus, accurately monitoring of their temperature is critical for precise SMM operations. By implementing structure matrix of cyanido-bridged d–f assemblies, we have realized incorporation of luminescence and SMM effects with lanthanide(3+) ions as optical centers, and found that the optical properties can serve as temperature monitoring tools, i.e., optical thermometry. Herein, we present two examples of lanthanide SMMs serving as optical thermometers (Figure 1): 1) a cyanido-bridged trinuclear {Co–Yb–Co} SMM using Yb^{III}-centered near-infrared emission to build thermometer,[2] and 2) a series of cyanido-bridged dinuclear {M–Ho} (M = Co/Rh/Ir) SMMs using Ho^{III}-centered re-absorption behavior to construct thermometers.[3] Finally, we showcase our ongoing approach towards self-temperature monitorable SMMs.

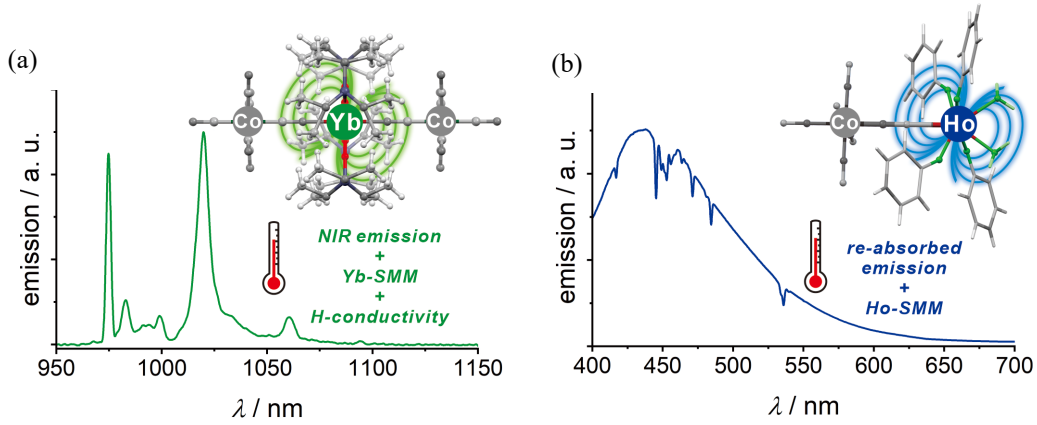


Figure 1. cyanido-bridged d–f SMMs working as optical thermometers using near-IR emission (a) and visible re-absorption effect (b)

1) J, Wang, J. J. Zakrzewski, M. Heczko, M. Zychowicz, K. Nakagawa, K. Nakabayashi, B. Sieklucka, S. Chorazy, S. Ohkoshi. ***J. Am. Chem. Soc.***, 2020, *142*, 3970. 2) J. Wang, J. J. Zakrzewski, M. Zychowicz, V. Vieru, L. F. Chibotaru, K. Nakabayashi, S. Chorazy, S. Ohkoshi. ***Chem. Sci.***, 2021, *12*, 730.

© The Chemical Society of Japan

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

[P2-2vn] 08. Catalysts and Catalysis

Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-2vn-01] Theoretical Study for the effect of Oxygen Vacancy in Au/ZnO catalyst

○Tomohisa Yonemori[1], Mitsutaka Okumura[1] (1. Osaka University)

[P2-2vn-02] Partially Thiolated Au Cluster Catalysts on Layered Double Hydroxide: Atomic-Level Size Effect on Oxidation Catalysis

○Shinya Masuda[1], Shinjiro Takano[1], Tatsuya Tsukuda[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-2vn-03] Application of dendritic polyphenylazomethine-encapsulated PdNPs for heterogeneous Suzuki-Miyaura coupling reaction and Suppression of the Pd leaching

○Akira Fujii[1] (1. Industrial Technology Center of Wakayama Prefecture)

[P2-2vn-04] Mist Chemical Vapor Deposition and Characterization of Orientation Controlled Iron Oxide Photoelectrode.

○Kazuki Shimazoe[1], Hiroyuki Nishinaka[1], Yoko Taniguchi[1], Kazutaka Kanegae[1], Masahiro Yoshimoto[1] (1. Kyoto Institute of Technology)

[P2-2vn-05] Tantalum Oxide Photocatalyst Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition (CVD) Method for Water Splitting

○Masamu Nishimoto[1], Koichi Yokosawa[1], Yoshiyuki Abe[1], Takehide Homma[1], Yuji Takatsuka[1], Hideto Furuno[2], Nobuo Saito[2], Tadachika Nakayama[2], Takashi Goto[2] (1. Sumitomo Metal Mining Co., Ltd., 2. Nagaoka University of Technology)

[P2-2vn-06] Effects of CdS modification for $La_5Ti_2Cu_{0.9}Ag_{0.1}O_7S_5$ on photocatalytic hydrogen evolution activity

○Haruto Yonehara[1], Ryunosuke Iwaya[1], Yosuke Kageshima[1], Katsuya Teshima[1], Kazunari Domen[2], Hiromasa Nishikiori[1] (1. Shinshu University , 2. RISM)

[P2-2vn-07] Development of $Zn_xCd_{1-x}Se$ nanowire photoanodes intended for improved photovoltaic performances of nonaqueous photoelectrochemical cells

○Koki Miyama[1], Hiroto Takano[1], Mika Nishizawa[1], Yosuke Kageshima[1], Katsuya Teshima[1], Kazunari Domen[2], Hiromasa Nishikiori[1] (1. Shinshu University, 2. RISM)

[P2-2vn-08] Direct oxidation of cellulose in liquid phase using visible-light-responsive photoanodes

○Koh Ota[1], Hiromasa Wada[1], Kageshima Yosuke[1], Katsuya Teshima[1], Hiromasa Nishikiori[1] (1. Shinshu University)

[P2-2vn-09] Photocatalytic Degradation of Hydrogen Sulfide in Gas Phase Using g-C_3N_4/CdS

○Tomofumi Katayama[1], Morio Nagata[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-2vn-10] Rutile TiO_2 photocatalysts modified with Au co-catalyst utilizing electron traps

○Tomoki Akiyama[1], Haruki Nagakawa[1], Tetsu Tatsuma[1] (1. IIS. The Univ. of Tokyo)

[P2-2vn-11] Efficient photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 using water as an electron donor over a Pd-Ru cocatalyst-loaded $NaTaO_3$:Sr photocatalyst

○Suguru Yagihashi[1], Yuichi Yamaguchi[1,2], Akihiko Kudo[1,2] (1. Tokyo Univ. of Science, 2.

©The Chemical Society of Japan

CVRC, RIST TUS）

[P2-2vn-12] Study on the synthesis of GaN:ZnO solid solutions with elemental substitution in sealed evacuated tubes and their photocatalytic activity

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

[P2-2vn-13] Investigation on the influence of starting materials on the synthesis of GaN:ZnO solid solutions in sealed evacuated tubes

○Hiroka Sandaiji[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3] （1. Shinshu University, 2. Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University, 3. Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

[P2-2vn-14] Effect of polyethylene glycol addition on photocatalytic hydrogen production using graphene oxide as a co-catalyst

○Naoki Ito[1], Morio Nagata[1] （1. Tokyo University Of Science）

[P2-2vn-15] Study on oxygen evolution reactions using $SrTaO_2N$ from aqueous solutions of various electron acceptors

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

[P2-2vn-16] Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Disilicide/Ta_3N_5 Composite Powder

○Kensuke Akiyama[1], Tetsuya Okuda[1], Yasuhiro Naganuma[1], Hiroshi Irie[2] （1. Kanagawa Inst. of Ind. Sci. and Tec., 2. Univ. of Yamanashi）

[P2-2vn-17] Effects of co-catalysts on the photoelectrochemical properties of GaN:ZnO synthesized in sealed evacuated tubes

○Shuji Sekimori[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3] （1. The Univ Shinshu of Shinshu, 2. Graduate School of MedicineScience and Technology, Shinshu University, 3. Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

[P2-2vn-18] Preparation of TiO_2 photocatalyst supported on floating substrate and evaluation of water purification

○Riku Kanezawa[1], Morio Nagata[1] （1. Tokyo University of Science）

[P2-2vn-19] Study on origin of visible light absorption of layered oxyhalide photocatalysts with two different halogen layers

○Hajime Suzuki[1], Yusuke Ishii[1], Abe Ryu[1] （1. Kyoto University）

[P2-2vn-20] Application of oxyhydrides as electrocatalysts

○Issei Yamamoto[1], Kazuki Takaoka[2], Shunta Nishioka[1], Daichi Kato[2], Hiroshi Kageyama[2], Kazuhiko Maeda[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Kyoto University）

[P2-2vn-21] Preparation of Cu-based nanoalloy catalysts for electrochemical nitrogen reduction reaction

○Kaichao Zhang[1], Takehiko Sasaki[1] （1. The University of Tokyo）

[P2-2vn-22] Reaction mechanism of ammonia decomposition reaction on oxynitride supported Ni catalyst

©The Chemical Society of Japan

○Kazuki Miyashita[1], Kiya Ogasawara[1], Masayoshi Miyazaki[1], Hideki Kato[2], Hideo Hosono[1], Masaaki Kitano[1] （1. Tokyo Institute of Technology, 2. Tohoku University）

[P2-2vn-23] Pt-Rh coexistence effect on bioethanol steam reforming reaction over Pt-Rh/$LaAlO_3$ catalysts

○Asahi Sugawara[1], Kei Sato[1], Naoko Kikuchi[1], Tatsuya Yamazaki[1], Masahiro Katoh[2], Takushi Yoshikawa[3], Mamoru Wada[3] （1. Ishinomaki Senshu University, 2. Tokushima University, 3. Sanwa Starch Co. Ltd.）

[P2-2vn-24] Kinetic analysis of catalytic hydrothermal oxidative degradation of organic pollutants

○Yuzuka Ishibashi[1], Noritsugu Kometani[1] （1. Osaka Metropolitan Univ）

[P2-2vn-25] Effects of Au Addition onto Pt/MFI Catalysts on Partial Oxidation of Bioethanol to Acetaldehyde

○Kei Sato[1], Asahi Sugawara[1], Naoko Kikuchi[1], Tatsuya Yamazaki[1], Sayaka Kato[1], Masahiro Katoh[2], Takushi Yoshikawa[3], Mamoru Wada[3] （1. Ishinomaki Senshu University, 2. Tokushima University, 3. Sanwa Starch Co. Ltd.）

[P2-2vn-26] Oxidation of Alkanes Catalyzed by Cp* Iridium(III) Dichloro Complexes Bearing the NHC Ligand

○Sakura Yoshiyama[1], Yasutaka Kataoka[1] （1. Nara Women's University）

[P2-2vn-27] Hydrodechlorination of chlorophenol in water over platinum catalysts modified with an organophosphonic acid bearing a terminal azide group on an alumina support

○Tetsuya Yoneda[1], Ken-ichi Itou[1] （1. Nihon Univ.）

[P2-2vn-28] Synthesis of 1,7-disubstituted *peri*-Xanthenoxanthene

○Kouki Shibata[1], Toshiyuki Kamei[1] （1. National Institute of Technology, Nara College）

[P2-2vn-29] Synthesis and properties of acyl-substituted *peri*-xanthenoxanthene derivatives

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

©The Chemical Society of Japan

Au/ZnO 界面における酸素欠陥効果に関する理論研究

（阪大院理）○米森 朋久・奥村 光隆
Theoretical Study for the effect of Oxygen Vacancy in Au/ZnO Catalyst(*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Tomohisa Yonemori, Mitsutaka Okumura

Although gold is chemically inert, it exhibits various catalytic activities when it is supported on metal oxides as a nanometer-size cluster. Quantum chemical calculations have been used to investigate the effect of oxygen vacancies at the interface between ZnO and Au cluster. The oxygen vacancy formation energy at the surface of ZnO was found to be +3.4 eV(unstable), whereas that at the bottom of Au in Au/ZnO was +1.8 eV(unstable), which is relatively stable than that without Au cluster. This stabilization is thought to be caused by the charge transfer from ZnO to Au cluster. Also, it has been investigated that when oxygen vacancy exists, the adsorbed oxygen molecule receives more charge from the surface, which is thought to affect the catalytic activity. In the presentation, we will discuss the charge transfer around the oxygen vacancy, and the effect of the vacancy to the gold catalyst's representative reaction, CO oxidation. This reaction is applied to fuel cells and automobiles, so development of catalysts which exhibit high activity at low temperature is desired.
Keywords：Gold Nanoparticle Catalyst; Oxygen Vacancy; CO Oxidation Reaction; Quantum Chemical Calculation

化学的に不活性な金は、ナノメートルオーダーのクラスターで金属酸化物上に担持すると様々な触媒活性を示す。本研究では量子化学計算を用いて Wurtzite 型構造の酸化亜鉛と金クラスターの界面における酸素欠陥に関して調査した。酸化亜鉛上の酸素欠陥生成エネルギーは 3.4 eV の不安定化であるのに対して、金クラスター存在下で 1.8 eV の不安定化と、比較的欠陥ができやすくなることが分かった。欠損の安定化は酸素欠陥の生成時に酸化亜鉛-金クラスター界面において電荷が金クラスターに移動することによるものと考えられる。また、欠損周辺に吸着した酸素分子は欠損が存在しない場合に比べて多くの電荷を表面から受け取ることが調べられ、触媒活性に影響をもたらすことが考えられる。発表では、酸化亜鉛-金クラスター界面にできた酸素欠陥周辺における電荷移動に関して、また、金触媒の代表的な反応である一酸化炭素の酸化反応に対する、酸素欠陥効果に関して議論する。この反応は燃料電池や自動車に応用される重要な反応であり、低温で高い活性を示す触媒の開発が望まれる。

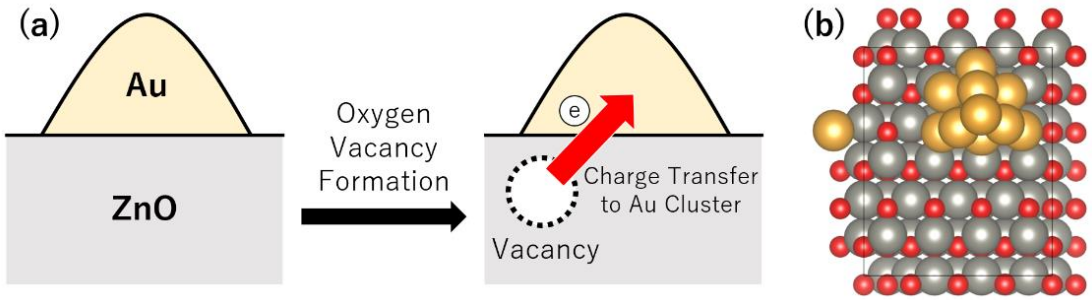


Fig. (a)Oxygen Vacancy Formation and Charge Transfer to Au Cluster
(b)Used Slab Model (red；Oxygen, gray；Zinc, yellow；Gold)

© The Chemical Society of Japan

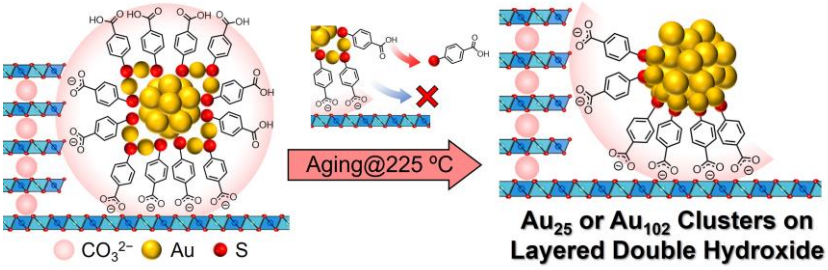
Partially Thiolated Au Cluster Catalysts on Layered Double Hydroxide: Atomic-Level Size Effect on Oxidation Catalysis

([1] *Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Shinya Masuda,[1] Shinjiro Takano,[1] Tatsuya Tsukuda[1]

Keywords: Au Cluster Catalyst; Ligated Au Cluster; Layered Double Hydroxide; Oxidation Catalysis

Gold nanoparticles smaller than ~2 nm exhibit size-specific oxidation catalysis.[1)] However, the size effects is still poorly understood at the atomic level and the scope of the catalytic applications remains limited for two reasons: difficulty in the atomically precise synthesis of active site and low durability of the Au clusters. The former issue has been overcome by removing the ligands from pre-synthesized ligated Au_n clusters immobilized on solid substrates.[2)] For the latter issue, we have recently found that residual ligands after controlled calcination stabilized the Au_n cluster on carbon supports by van der Waals interaction without affecting the catalytic activity.

In this work, we attempted to extend the scope of this approach by stabilizing partially ligated Au clusters on a support using electrostatic interactions. Specifically, we calcined *p*-mercaptobenzoic acid (*p*MBA)-protected Au_n clusters (n = 25 or 102) with anionic charge on a layered double hydroxide (LDH) with intercalated charge compensating anions between brookite-type lamellar structures. Au L_3-edge X-ray absorption fine structure analysis suggested that some of the *p*MBA ligands remained while retaining the original size of Au_n sites even after long-term aging at 225 °C under air (Scheme 1). Thanks to the residual *p*MBA ligands, Au_n-immobilized LDHs showed high stability during the oxidation of 5-hydroxymethylfurfural (HMF) at 80 °C. We revealed a significant size effect on a rate-determining step of the HMF oxidation for the first time. More details on the structures and the difference of reactivity will be given in the presentation.



Scheme 1. Atomically precise synthesis of Au_n active sites on LDH by electrostatic interactions

1) H. Tsunoyama, N. Ichikuni, H. Sakurai, T. Tsukuda, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7086. 2) T. Kawawaki, Y. Kataoka, M. Hirata, Y. Iwamatsu, S. Hossain, Y. Negishi, *Nanoscale Horiz.* **2021**, *6*, 409.

© The Chemical Society of Japan

フェニルアゾメチンデンドリマー内包型 PdNPs 触媒を用いた不均一系鈴木・宮浦カップリング反応と Pd リーチングの抑制

（和歌山県工業技術センター[1]・和歌山県産業技術政策課[2]）○藤井　亮[1]・芳井　朝美[1]・西山　靖浩[2]・森　一[1]

Application of dendritic polyphenylazomethine-encapsulated PdNPs for heterogeneous Suzuki-Miyaura coupling reaction and Suppression of the Pd leaching ([1]*Industiral Technology Center of Wakayama Prefecture,* [2]*Wakayama Prefecture, Industrial Technology Policy Planning and Evaluation Division*) ○ Akira Fujii,[1] Asami Yoshii,[1] Yasuhiro Nishiyama,[2] Hajime Mori[1]

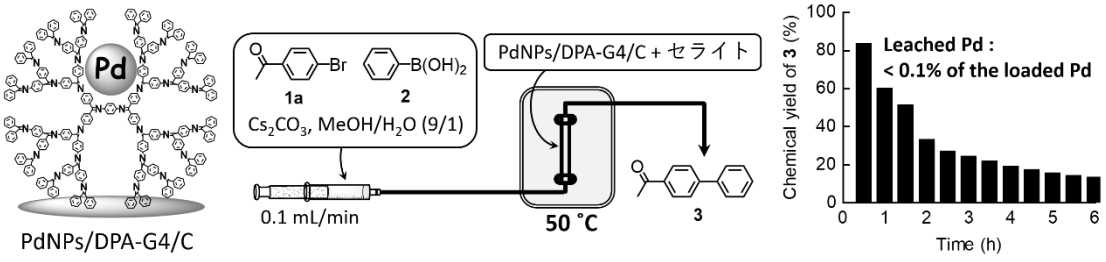
Pd leaching is one of the subjects of heterogeneous Pd catalysts in continuous flow synthesis. We applied 4th generation of dendritic polyazomethine-encapsulated PdNPs immobilized on carbon support for suppression of Pd leaching in Suzuki-Miyaura coupling reaction. Strong base induced Pd leaching more effectively than aryl halide from ICP analysis in batch. Use of milder base brought short reaction time and lower amount of leached Pd, even at higher turnover number. In continuous flow, the chemical conversion was decreased, however, the leached Pd was only a low amount.

Keywords : Heterogeneous Pd catalyst, Dendrimer, Continuous flow synthesis, Cross coupling reaction

不均一系触媒を用いるフロー系クロスカップリング反応において、担体からの Pd 浸出が課題の一つとして挙げられる[1]。本研究では、不均一系鈴木・宮浦カップリング中の Pd 浸出抑制を目的として、活性炭担持第４世代フェニルアゾメチンデンドリマー[2]内包型 Pd ナノ粒子（PdNPs/DPA-G4/C）を適用した。

ろ過試験によって Pd 浸出の要因を調査したところ、反応に使用する水酸化ナトリウムの作用によって Pd 浸出量が増加することが示唆された。MeOH/水混合溶媒中、比較的マイルドな塩基である炭酸セシウムを使用することで、バッチでの反応が 30 分で完結し、かつ浸出 Pd 量が導入した Pd の 1%未満であることがわかった。

また、PdNPs/DPA-G4/C とセライトの混合物を PTFE チューブに充填し、フロー系鈴木・宮浦カップリング反応を行った。その結果、時間経過とともに目的物の収率の低下が見られたが、浸出した Pd 量はごくわずかであった。



1) D. Cantillo, C. O. Kappe, *ChemCatChem* **2014**, *6*, 3286-3305.
2) K. Yamamoto, M. Higuchi, S. Shiki, M. Tsuruta, H. Chiba, *Nature* **2002**, *415*, 509-511.

© The Chemical Society of Japan

配向制御した酸化鉄光電極のミスト CVD 成長とその評価

（京都工繊大電子）○島添 和樹・西中 浩之・谷口 陽子・鐘ケ江 一考・吉本 昌広

Mist Chemical Vapor Deposition and Characterization of Orientation Controlled Iron Oxide Photoelectrode (*Department of Electronics, Kyoto Institute of Technology*) ○ Kazuki Shimazoe, Hiroyuki Nishinaka, Yoko Taniguchi, Kazutaka Kanegae, Masahiro Yoshimoto

α-Fe_2O_3, which exhibits a bandgap of 2.2 eV, has been widely studied as a photoelectrode taking advantage of the absorption of visible light, consisting of abundant minerals, and stability in the water. α-Fe_2O_3 photoelectrode has anisotropic properties depending on the crystal orientation.[1,2] Therefore, crystal plane control of α-Fe_2O_3 is essential. In this study, we featured corundum-structured rhombohedral indium tin oxide (rh-ITO), which exhibits the same crystal structure as α-Fe_2O_3, for the under-epitaxial electrode. α-Fe_2O_3 can be grown in the same direction as rh-ITO, which can be grown on various planes. α-Fe_2O_3 with orientated in c-, a-, m-, and r-plane were successfully grown on the same orientation of rh-ITO under epitaxial electrode. Structural and photoelectrochemical properties of these heteroepitaxial grown samples were investigated. Figure 1 shows cyclic voltammetry of m-plane α-Fe_2O_3 thin films. The illumination of the Xe lamp increased the current density; therefore, photo-excited hole-electron pairs contributed to the electrode surface reaction.

Keywords : α-Fe_2O_3, photoelectrode, mist CVD, oxide, thin film

酸化鉄(α-Fe_2O_3)は可視光利用なバンドギャップ(2.2 eV)、資源の豊富さ、水中での安定性の高さから光電極として広く研究されている。光電極として用いる際の下部電極に、従来は不純物添加して導電率を高めた酸化錫(SnO_2)が多く用いる。α-Fe_2O_3 はその結晶面によって電気導電性などに異方性があることが知られているため、面方位の制御は重要である [1,2]。しかし SnO_2 と α-Fe_2O_3 の結晶構造は異なり面方位の制御は難しい。そこで、本研究では α-Fe_2O_3 と同じ結晶構造の錫添加酸化インジウム(rh-ITO)に着目した。rh-ITO は種々の面方位をもつサファイア基板上にエピタキシャル成長可能である。c、a、m、r 面配向した rh-ITO 上に同じ配向を持つ α-Fe_2O_3 のエピタキシャル成長を行いその評価を行った。図 1 に m 面 α-Fe_2O_3 薄膜のサイクリックボルタンメトリー測定の結果を示す。光源には Xe ランプを用いた。光照射によって電流密度が増加しており、生成された電子正孔対が電極反応に寄与していることが分かった。

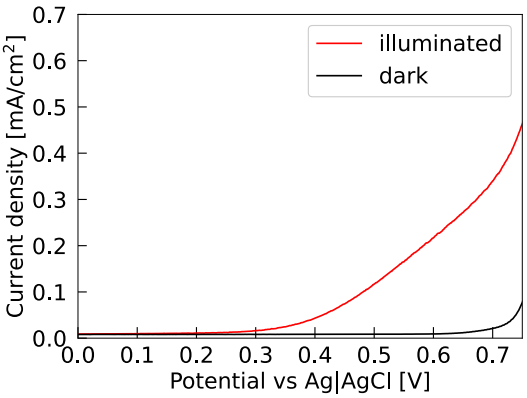


Fig. 1 Cyclic voltammetry measurements of m-plane α-Fe_2O_3 thin film with growth time 1 minute.

1) H. Mashiko, et al., J. Phys. Chem. C, 120, pp.2747(2016)
2) T. Nakau, J. Phys. Soc. Jpn. 15, pp. 727(1960)

© The Chemical Society of Japan

熱 CVD 法を用いて合成した酸化タンタル光触媒による水分解

（住友金属鉱山（株）[1]・長岡技術科学大学[2]）○西本 大夢[1]・横沢 公一[1]・阿部 能之[1]・本間 剛秀[1]・高塚 裕二[1]・古野 豪人[2]・齊藤 信雄[2]・中山 忠親[2]・後藤 孝[2]

Tantalum Oxide Photocatalyst Synthesized by Thermal Chemical Vapor Deposition (CVD) Method for Water Splitting

([1]*Sumitomo Metal Mining Co., Ltd.*, [2] *Nagaoka University of Technology*)
○Masamu Nishimoto[1], Koichi Yokosawa[1], Yoshiyuki Abe[1], Takehide Homma[1], Yuji Takatsuka[1], Hideto Furuno[2], Nobuo Saito[2], Tadachika Nakayama[2], Takashi Goto[2]

Thermal chemical vapor deposition method was used for the preparation of Tantalum oxide nanoparticles. The CVD process with a set temperature of 700 ℃ produced the nanoparticles with small average particle size of 13 nm and high specific surface area of 46.5 m^2/g. The obtained Ta_2O_5 nanoparticles showed a higher photocatalytic activity for the water splitting reaction under UV irradiation than those synthesized by a conventional hydrolysis method.
Keywords : Chemical Vapor Deposition; Nanoparticles; Photocatalyst; Tantalum Oxide; Water Splitting

半導体光触媒粒子を用いた水分解による水素製造はクリーンな水素製造技術として注目されている。本研究では熱化学気相析出（Thermal Chemical Vapor Deposition, 熱 CVD）法を用いることで比表面積の大きな光触媒粒子を合成することを目的とし、合成した Ta_2O_5 ナノ粒子の光触媒性能を従来法である加水分解法で合成した粒子と比較した[1)]。

熱 CVD 法による合成法は以下の通りである。気化させたタンタル(V)エトキシドとキャリアガスである Ar-O_2（O_2: 10 vol%）混合ガスを 600～1000℃に加熱した反応管へ送り込んだ。反応管内でタンタルエトキシドは熱分解し、酸化タンタル粒子となって析出し、反応管出口のフィルター上で回収された。反応管内の圧力は 5 kPa、反応時間は 2 時間とした。

反応温度を 700℃としたときに得られた Ta_2O_5 ナノ粒子の STEM 像を図 1 に示す。比表面積が 46.5 m^2/g と大きな Ta_2O_5 ナノ粒子を合成できた。また、反応管内の流体解析の結果、粒子を回収するフィルターの表面温度は 593℃と算出された。UV 光照射下における水分解光触媒性能を評価した結果、熱 CVD 法により合成した Ta_2O_5 ナノ粒子は従来法である加水分解法で合成したものと比較して高い触媒活性を示した。これは比表面積が大きいことが原因と考えられる。

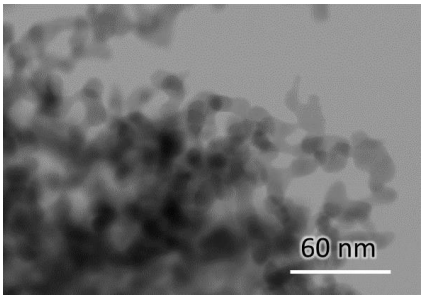


図 1　熱 CVD 法により合成した Ta_2O_5 ナノ粒子の STEM 像

1) 西本大夢，横沢公一，阿部能之，本間剛秀，高塚裕二，古野豪人，齊藤信雄，中山忠親，後藤孝，粉末および粉末冶金，69，2022，200-207.

© The Chemical Society of Japan

$La_5Ti_2Cu_{0.9}Ag_{0.1}O_7S_5$ 粉末に対する CdS 修飾が光触媒的水素生成活性に与える影響

(信州大工 [1]・信州大先鋭材料研 [2]・東大 [3]) ○米原 温人 [1]・岩谷龍之介 [1]・影島 洋介 [1,2]・手嶋 勝弥 [1,2]・堂免 一成 [2,3]・錦織 広昌 [1,2]

Effects of CdS modification for $La_5Ti_2Cu_{0.9}Ag_{0.1}O_7S_5$ on photocatalytic hydrogen evolution activity ([1]*Faculty of Engineering, Shinshu University*, [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University,* [3]*The University of Tokyo*) ○ Haruto Yonehara,[1] Ryunosuke Iwaya,[1] Yosuke Kageshima,[1,2] Katsuya Teshima,[1,2] Kazunari Domen,[2,3] Hiromasa Nishikiori[1,2]

It is known that modification of CdS, an n-type semiconductor, on the surface of a photocathode consisting of a p-type semiconductor can significantly improve the photoelectrochemical properties.[1)] However, there are few reports of activity enhancement by p-n junction formation in the case of photocatalytic powder suspension systems.

In this study, we aimed to improve the photocatalytic hydrogen evolution activity of the powder suspension systems by modifying the p-type semiconducting $La_5Ti_2Cu_{0.9}Ag_{0.1}O_7S_5$ (LTCA) with CdS. CdS was modified by the impregnation and sulfurization method, whereas Pt cocatalyst by the impregnation and hydrogen reduction. The dependence of the hydrogen production rate of Pt/CdS/LTCA on the amount of CdS modifier is shown in Fig.1. The maximum hydrogen production activity was observed when the modification amount was 1 wt%. However, the activity is still lower than that of unmodified LTCA, suggesting that the modification method needs to be improved. In the presentation, the effects of various CdS modification methods on the activity and physical properties will be discussed in detail.

Keywords : Photocatalysts, Hydrogen evolution, Oxysulfide, Surface modifications, Powder

p 型半導体から成る光カソード表面に、n 型半導体である CdS を修飾することで、光電気化学特性が大幅に向上することが知られている [1)]。しかし、光触媒粉末懸濁系においては p-n 接合形成による活性向上の報告例はほとんどない。

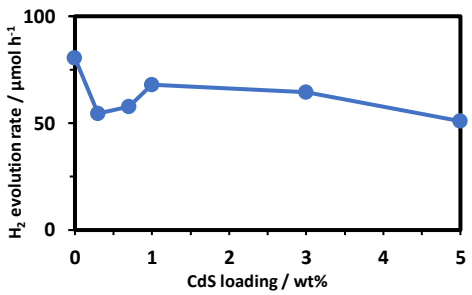


Fig.1. The dependence of the H_2 evolution rate on the amount of CdS loaded on the Pt/CdS/LTCA photocatalyst.

本研究では、p 型半導体である $La_5Ti_2Cu_{0.9}Ag_{0.1}O_7S_5$ (LTCA)光触媒粉末に CdS を修飾することで、粉末懸濁系における光触媒的水素生成活性の向上を目指した。含浸・硫化法によって CdS を、含浸・水素還元法によって Pt 助触媒を修飾した。Pt/CdS/LTCA の水素生成速度の CdS 修飾量依存性を Fig.1 に示す。修飾量が 1wt%のときに最大の水素生成活性を示した。しかし、CdS 未修飾の場合に比べ活性は低下しており、修飾方法の改善が必要と考えられる。発表では種々の CdS 修飾方法が活性・物性に与える影響についても議論する。

1) M. Moriya, et. al., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 3733−3735.

© The Chemical Society of Japan

非水系湿式太陽電池の発電特性向上を志向した $Zn_xCd_{1-x}Se$ ナノワイヤー光アノードの開発

(信州大工[1]・信州大先鋭材料研[2]・東大[3]) ○見山 晃樹[1]・高野 裕人[1]・西澤 実花[1]・影島 洋介[1,2]・手嶋 勝弥[1,2]・堂免 一成[2,3]・錦織 広昌[1,2]

Development of $Zn_xCd_{1-x}Se$ nanowire photoanodes intended for improved photovoltaic performances of nonaqueous photoelectrochemical cells ([1]*Faculty of Engineering, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University,* [3]*The University of Tokyo*) ○Koki Miyama,[1] Hiroto Takano,[1] Mika Nishizawa,[1] Yosuke Kageshima,[1,2] Katsuya Teshima,[1,2] Kazunari Domen,[2,3] Hiromasa Nishikiori[1,2]

We have reported a nonaqueous photoelectrochemical cell capable of generating larger photovoltage than the thermodynamic onset voltage for water splitting *via* one-step photoexcitation process with using a particulate $Zn_xCd_{1-x}Se$ photoanode. However, since the external quantum efficiency was only 10-20 %, there was still room for improvement. In this study, we developed $Zn_xCd_{1-x}Se$ nanowire photoanodes for the improved photocurrent.

The current-potential curves in nonaqueous electrolyte obtained from $Zn_xCd_{1-x}Se$ nanowire photoanodes synthesized at different temperatures are shown in Fig. 1. All specimens showed anodic photocurrent under simulated sunlight. The photocurrent increased according to the increasing of the synthesis temperature, resulted in the maximum performances at 600 °C. This may be attributed to the increased crystallinity of the light-absorbing layer due to synthesis at high temperatures. In the presentation, the effects of synthesis conditions of the nanowire and surface modifications on the photoelectrochemical performances will also be discussed.

Keywords : Photocatalysts; Photoanodes; Nanowire; Surface modification; Photoelectrochemical cells

$Zn_xCd_{1-x}Se$ 粉末光アノードを用いることで、一段階光励起過程で水の理論電解電圧以上の高光起電力を発電可能な非水系湿式太陽電池を報告している[1)]。しかし外部量子効率は 10～20 %程度であり、改善の余地が残る。本研究では、$Zn_xCd_{1-x}Se$ のナノワイヤー化による光電流値の向上を試みた。

異なる温度で合成した $Zn_xCd_{1-x}Se$ ナノワイヤー光アノードの、非水系電解液中における電流-電位曲線を Fig. 1 に示す。いずれのサンプルも疑似太陽光照射下で酸化的な光電流を示した。合成温度の上昇に伴って光電流値は向上し、600 ℃において最大の特性を示した。これは、高温での合成による光吸収層の結晶性向上に起因すると考えられる。発表では、合成条件や表面修飾が光電気化学特性に及ぼす影響についても報告する。

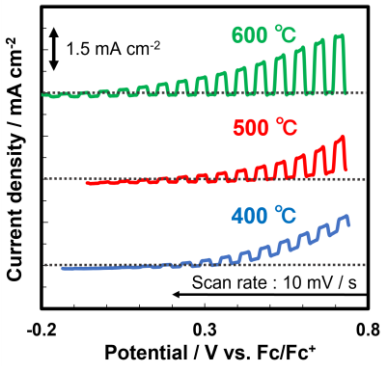


Fig. 1. Current-potential curves of $Zn_xCd_{1-x}Se$ nanowire photoanodes synthesized at different temperatures under simulated sunlight in non-aqueous electrolyte.

1) Y. Kageshima, *et. al.*, *Sustainable Energy Fuels* **2019**, *3*, 273.

© The Chemical Society of Japan

可視光応答性光アノードを用いた液相中セルロースの直接酸化

(信州大工[1]・信州大先鋭材料研[2]) ○太田 亘[1]・和田 裕誠[1]・影島 洋介[1,2]・手嶋 勝弥[1,2]・錦織 広昌[1,2]
Direct oxidation of cellulose in liquid phase using visible-light-responsive photoanodes (*[1]Faculty of Engineering, Shinshu University, [2]Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University*) ○Koh Ota,[1] Hiromasa Wada,[1] Yosuke Kageshima,[1,2] Katsuya Teshima,[1,2] Hiromasa Nishikiori[1,2]

A photo-fuel cell consisting of a TiO_2 photoanode can generate electricity by directly oxidizing cellulose dissolved in a strong alkaline solution under ultraviolet light irradiation.[1)] Although cellulose oxidation by using long wavelength light should be desirable intended for application under sunlight, most visible-light-responsive photocatalysts have low durability in strong alkaline solution. In this study, we developed a visible-light-responsive photoanode active for cellulose oxidation in strong alkaline solution by introducing protective coatings.

Current-potential curves for WO_3 photoanodes prepared by particle transfer method in the cellulose aqueous solution are shown in Fig. 1. Anodic photoresponse was certainly observed after RuO_2 modification, while the WO_3 generated no photocurrent under strong alkaline environment. However, the photocurrent was lower than that obtained in neutral electrolyte, suggesting that coverage of the protective layer was insufficient and thus further improvement of the modification conditions should be necessary. In the presentation, the characterization of the photoanodes before and after the measurements will also be discussed.

Keywords : Photocatalysts, Photoanodes, Photo-fuel cell, Cellulose oxidation, Strong alkaline

TiO_2 光アノードから成る光燃料電池は、紫外光照射下で強塩基に溶解させたセルロースを直接酸化することで、外部回路での発電が可能である[1)]。太陽光照射下での運用を想定すると、長波長光を用いたセルロースの直接酸化が望ましいが、ほとんどの可視光応答性光触媒は強塩基に対する耐久性が低い。本研究では、適切な保護膜を導入することで、強塩基環境下におけるセルロース酸化に活性な可視光応答性光アノードの開発を試みた。

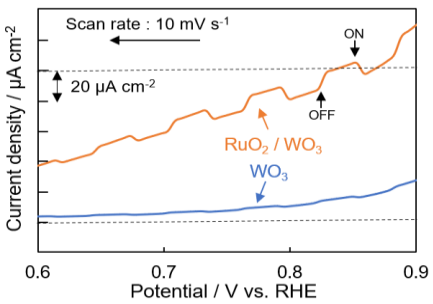


Fig. 1 Current-potential curves for the WO_3 and RuO_2/WO_3 photoanodes in 2 M NaOH aqueous solution containing cellulose equivalent to 0.15 M glucose unit.

粒子転写法によって作製した WO_3 光アノードの、セルロース水溶液中における電流-電位曲線を Fig. 1 に示す。WO_3 は強塩基環境下で光電流を示さなかったのに対して、RuO_2 を修飾することで光アノード応答が発現した。ただし、中性電解液を用いた場合と比べ光電流値は非常に低いため、保護層の被覆が不十分であり、修飾条件の更なる改良が必要と考えられる。発表では、測定前後の粉末光アノードのキャラクタリゼーションについても議論する。

1) 和田ら，第 130 回触媒討論会，**2022**，A12F06.

© The Chemical Society of Japan

g-C_3N_4 /CdS 複合光触媒を用いた硫化水素の気相分解性能評価

（東京理科大工[1]）片山 智文[1]・○永田 衞男[1]
Photocatalytic Degradation of Hydrogen Sulfide in Gas Phase Using g-C_3N_4 /CdS ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Tomofumi Katayama,[1] Morio Nagata[1]

Hydrogen Sulfide is harmful gas generated from chemical plants and geothermal powerplants. In this study, carbon nitride (g-C_3N_4) based composite photocatalysts modified with cadmium sulfide are prepared for the low-concentration gas-phase decomposition of hydrogen sulfide. The photocatalyst has successfully treated 10 ppm of hydrogen sulfide to less than 0.5 ppm, recognized as one of the highest efficiency on gas-phase decomposition of hydrogen sulfide.

Also, it is found that g-C_3N_4 synthesized from several precursors show different surface states and decomposition performance of hydrogen sulfide.
Keywords : Photocatalyst; Hydrogen Sulfide; Carbon Nitride.

硫化水素(H_2S)は特徴的な強い刺激臭を持つ有害気体であり、化学工場や地熱発電所等から発生する。触媒を用いた H_2S 分解法は処理に要するエネルギーが小さくて済む点から古くから研究がなされているものの、アルカリ吸着を行った後犠牲試薬として分解する手法や、100 ppm 以上の比較的高濃度な条件下での気相分解が多い。[1)] 低濃度条件下での酸化チタン(TiO_2)による H_2S 分解は報告されているが、[2)] TiO_2 には可視光応答性がないため紫外光の照射で H_2S を分解している。

本研究では、可視光下での低濃度 H_2S 気相分解を実現することを目的に、カーボンナイトライド(g-C_3N_4)を修飾した複合光触媒を作成した。硫化カドミウム(CdS)を用いた複合光触媒で 10 ppm の H_2S を 0.5 ppm 未満まで処理することに成功した(下図)。加えて、g-C_3N_4 を複数の前駆体から合成し評価を行ったところ、前駆体により H_2S の分解性能や表面状態が異なることが分かった。

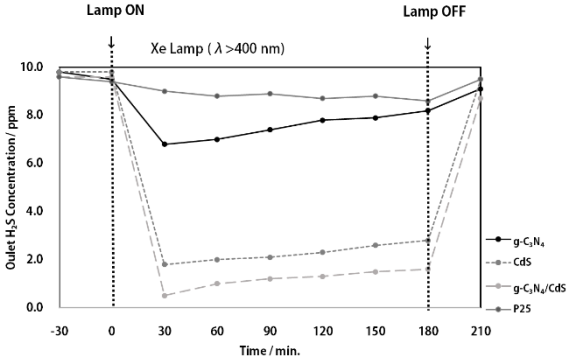


Figure 1. 可視光照射による硫化水素の光触媒分解

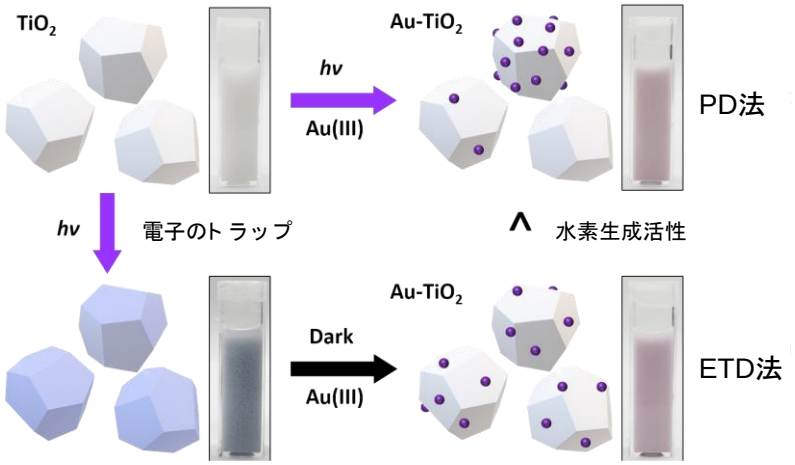
1) M. Dan, S. Yu, Y Li, et al, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **2020**, 42, 100339.
2) Y. Uesugi, H. Nagakawa, M. Nagata, *ACS Omega*, **2022**, 7, 14, 11946-11955.

© The Chemical Society of Japan

電子トラップを活用した Au 助触媒担持型ルチル TiO_2 光触媒

（東大生研）〇秋山 倫輝・長川 遥輝・立間 徹
Rutile TiO_2 photocatalysts modified with Au co-catalyst utilizing electron traps (*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) 〇Tomoki Akiyama, Haruki Nagakawa, Tetsu Tatsuma

Photocatalysis is attracting attention as a sustainable technology for hydrogen production. For semiconductor photocatalysts such as TiO_2, it is essential to modify them with co-catalysts, such as metal nanoparticles, to achieve sufficiently high efficiencies. However, studies focusing on dispersibility of metal nanoparticles have not been reported so far. In this study, we prepared Au co-catalyst (Au-TiO_2) by an electron trap-mediated deposition (ETD) method and evaluated the hydrogen evolution rates. In the ETD method, electrons are accumulated in oxygen vacancies of TiO_2 as electron trap sites under UV light, and Au^{3+} is reduced by the accumulated electrons to Au nanoparticles under dark conditions. The Au nanoparticles thus deposited are better dispersed on the TiO_2 surface than those deposited by a conventional photodeposition (PD) method. The Au-TiO_2 obtained by the ETD method was 2.5 times more active than that obtained by the PD method in the hydrogen production.
Keywords : Photocatalyst, Au Nanoparticles, Electron Traps, Hydrogen Production



光触媒反応は持続可能な水素製造手法として注目されている。TiO_2などの半導体光触媒では、高効率を得るために、金属ナノ粒子のような助触媒で修飾することが不可欠である。しかしながら、金属ナノ粒子の分散性に着目した研究は、これまでに報告されていない。本研究では、電子トラップを介した担持（ETD）法により Au-TiO_2を作製し、水素生成速度を評価した[1]。ETD 法では、紫外線照射下において、TiO_2の酸素欠陥を電子トラップサイトとして電子を蓄積させる。さらに、蓄積した電子により、暗所において Au^{3+}を Au ナノ粒子に還元する。このプロセスにより析出した Au ナノ粒子は、従来の光析出（PD）法で析出したものよりも分散性が高いことが明らかになった。また、ETD 法で得られた Au-TiO_2は、PD 法で得られたものよりも 2.5 倍高い水素生成活性を示した。

1) Well-dispersed Au co-catalyst deposited on rutile TiO_2 photocatalyst via electron traps. T. Akiyama, H. Nagakawa, T. Tatsuma, submitted.

© The Chemical Society of Japan

Pd-Ru 複合助触媒を担持した $NaTaO_3$:Sr 光触媒を用いた水を電子源とする CO_2 還元における CH_4 生成の高活性化

（東理大理[1]・東理大総研カーボンバリュー[2]）○八木橋 克[1]・山口 友一[1,2]・工藤 昭彦[1,2]

Efficient Photocatalytic CO_2 Reduction to CH_4 Using Water as an Electron Donor over a Pd-Ru Cocatalyst-loaded $NaTaO_3$:Sr Photocatalyst ([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*, [2]*Carbon Value Research Center, Research Institute for Science and Technology, Tokyo University of Science*) ○Suguru Yagihashi,[1] Yuichi Yamaguchi,[1,2] Akihiko Kudo[1,2]

Recently, we have found that a Pd-Ru cocatalyst-loaded Sr-doped $NaTaO_3$ ($NaTaO_3$:Sr) photocatalyst evolves CH_4 as an 8-electron reductant using water as an electron donor by photocatalytic CO_2 reduction.[1)] Here, it is required to investigate the reaction condition to improve CH_4 formation activity and clarify the mechanism of CH_4 formation. In the present study, we investigated the effect of CO_2 partial pressure on the photocatalytic CO_2 reduction over a Pd-Ru/$NaTaO_3$:Sr photocatalyst.

We performed the photocatalytic CO_2 reduction over a Pd-Ru/$NaTaO_3$:Sr photocatalyst under the various CO_2 partial pressures (3, 17, 33, 67, 100%, total 1 atm, Ar balance). The photocatalytic activity of CO_2 reduction for CH_4 gradually decreased during light irradiation under 33-100% CO_2 partial pressure. On the other hand, the stabler CH_4 formation and high CH_4 formation activity were observed under 17% CO_2 pressure. The selectivity for CH_4 formation was more than 10% under 17-100% CO_2 pressure. Although the e^-/h^+ ratio was more than 1 during light irradiation, it became almost unity after turning off the light, evolving a large amount of O_2. In conclusion, efficient photocatalytic CO_2 reduction to CH_4 under low partial CO_2 pressure over Pd-Ru/$NaTaO_3$:Sr has been achieved.

Keywords : CO_2 reduction; CH_4 formation; Pd-Ru dual cocatalyst; Metal oxide; Photocatalyst

近年，当研究室では，Pd-Ru 助触媒を担持した Sr ドープ $NaTaO_3$(Pd-Ru/$NaTaO_3$:Sr) 光触媒が水を電子源とした CO_2 還元によって 8 電子還元体である CH_4 を生成することを見いだした [1)]．ここで本反応の詳細な反応条件を調べることは，高活性化および CH_4 生成メカニズム解明のために重要である．そこで本研究では，種々の CO_2 分圧下における Pd-Ru/$NaTaO_3$:Sr 光触媒を用いた CO_2 還元を行った．

種々の CO_2 分圧下(3, 17, 33, 67, 100%, 全圧 1 atm, Ar バランス)における Pd-Ru/$NaTaO_3$:Sr 光触媒を用いた CO_2 還元を行ったところ，33-100%の CO_2 分圧下で光触媒反応時間と共に CH_4 生成に失活がみられたが，17%の CO_2 分圧下のときに比較的高活性かつ安定的に CH_4 が生成した．また，17-100%の CO_2 分圧下において，10%以上の CH_4 生成選択率が得られた．いずれの CO_2 分圧下においても光照射時には電子-正孔比が 1 を上回ったが，光消灯後に酸素の生成が見られ，最終的な電子-正孔比は 1 に近づいた．以上より，CO_2 分圧を低くすることで，Pd-Ru/$NaTaO_3$:Sr 光触媒を用いた水を電子源とした CO_2 還元における高活性かつ安定な CH_4 生成を達成した．

1) 八木橋，吉野，山口，工藤，日本化学会第 102 春季年会, B304-4pm-07 (2022).

© The Chemical Society of Japan

元素置換されたGaN:ZnO固溶体の真空封管合成と光触媒活性の検討

(信大院総合理工[1]・信大院総合医理工[2]・信大先鋭材料研[3]・JST さきがけ[4])
○阿部慎太郎[1]・岩佐捺伽[2]・久富隆史[3,4]・堂免一成[3]

Study on the Synthesis of GaN:ZnO Solid Solutions with Elemental Substitution in Sealed Evacuated Tubes and their Photocatalytic Activity ([1] *Department of Engineering, Shinshu University, Shinshu University*, [2] *Department of Science and Technology, Shinshu University*, [3] *Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University*, [4] *PRESTO, Japan Science and Technology Agency*)
○Shintaro Abe[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3]

GaN:ZnO having a higher ZnO content and elementally substituted was synthesized in sealed evacuated tubes to extend the absorption edge, and the water splitting activity was studied. GaN:ZnO was obtained, although impurities such as AlN, AlOCl and In were included due probably to reaction with flux and thermal decomposition. In the case of the co-catalyst was loaded on unsubstituted GaN:ZnO by microwave heating in water, the overall water splitting activity was effectively improved if the CoO_x co-catalyst was additionally loaded.

Keywords : Oxynitride; Doping; Visible light

GaN:ZnOは、ウルツ鉱型のGaNとZnOの固溶体であり、ZnO濃度が高くなるにつれて吸収端が長波長化する。従来のアンモニア気流下での加熱窒化で得られるGaN:ZnOは吸収端が460 nm程度であった。一方、真空封管法で合成されるGaN:ZnOは、ZnO濃度を高く維持することができるため、より長波長域（約 540 nm）までの可視光を吸収する。しかし、その水分解活性は従来よりも一桁以上低い[1)]。そこで、本研究では、元素置換によるGaN:ZnOの吸収端の制御や水分解活性の改善を試みた。

出発原料にIn添加Ga_2O_3を用いた場合、主相のGaN:ZnOの他に単体Inを含む混合物が得られた（図 1d）。加熱温度が高く、窒化されて生じたInNが単体Inと窒素に熱分解したと考えられる。一方、Al添加Ga_2O_3を用いた場合、GaN:ZnO、AlN、AlOClの混合物が得られた（図 1c）。GaN:ZnO中にAlNが固溶できず Al 成分が原料中の塩化物と反応したと考えられる。したがって、真空封管法では、GaN:ZnO中のGaをAlやInに置換するのはGeの場合[2)]とは異なり困難なことが分かった。そこで、未置換のGaN:ZnOに対し、各種助触媒を担持して水分解活性を検討した。助触媒担持工程に水溶媒中でのマイクロ波加熱を含む場合に、CoO_x助触媒を追加担持した際に効果的に水分解活性が向上することが分かった。

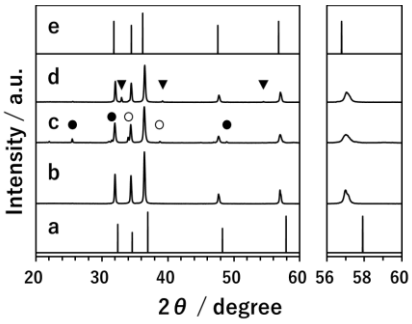


図 1　粉末X線回折パターン：(a) GaN (ref), (b) GaN:ZnO (未置換), (c) GaN:ZnO (Al 10 mol% 置換), (d) GaN:ZnO (In 10 mol% 置換), (e) ZnO (ref), ●: AlOCl, ○: AlN, ▼: In.

1) Maeda *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 8286.
2) 阿部ら, 第 130 回触媒討論会, **2022**, 1F03.

© The Chemical Society of Japan

GaN:ZnO 固溶体の真空封管合成における出発原料の影響の検討

(信大工[1]・信大院工[2]・信大先鋭材料研[3]・ JST さきがけ[4])○三大寺 広花[1]・岩佐 捺伽[2]・久富 隆史[3,4]・堂免 一成[3]

Investigation on the influence of starting materials on the synthesis of GaN:ZnO solid solutions in sealed evacuated tubes([1]*Department of Materials Chemistry, Shinshu University,*[2]*Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University,*[3] *Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University,* [4]*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*)○Hiroka Sandaiji [1], Natsutogi Iwasa [2], Takashi Hisatomi [3,4], Kazunari Domen [3]

GaN:ZnO solid solutions (GaN:ZnO) with high ZnO contents can be synthesized by reacting Zn_3N_2 and Ga_2O_3 in the presence of zinc halides in sealed evacuated tubes. In this study, the formation process and physical properties of GaN:ZnO prepared from Ga_2O_3 with various phases and degrees of crystallinity were investigated. GaN:ZnO with a high ZnO content was formed by using Ga_2O_3 with low crystallinity. The sample showed water splitting activity under visible light when co-loaded with hydrogen and oxygen evolution cocatalysts.
Keywords： Cocatalyst；Visible light response；Water splitting；

GaN-ZnO 固溶体(GaN:ZnO)は、480 nm 程度の光を吸収して水分解活性を示す光触媒であり、その吸収端は ZnO 含有量によって変化することが知られている。従来のアンモニア気流下での合成では ZnO が揮発しやすいため、高 ZnO 含有量と高結晶性の両立は困難であった[1)]。最近、適当な出発原料と固体窒素源を真空封管中で反応させることで、長波長の可視光に応答する GaN:ZnO が得られることが報告された[2)]。本研究では、様々な相・結晶化度の Ga_2O_3 を出発原料に用い、GaN:ZnO の生成過程や物性を検討した。

固体窒素源及び亜鉛源として Zn_3N_2、ガリウム源として種々の Ga_2O_3 を ZnI_2 存在下、真空封管中で加熱して GaN:ZnO を合成した。低結晶性の Ga_2O_3 を用いると、XRD パターンのピークが ZnO 側にシフトし、吸収端が長波長化したことから、GaN:ZnO 中の ZnO 含有量が増加したことが示唆された（図 1）。Ga_2O_3 の反応性の違いが GaN:ZnO の物性に変化を生じさせたと考えられる。得られた GaN:ZnO は適当な後処理後に水素生成助触媒と酸素生成助触媒を共担持すると水分解反応に活性を示した。

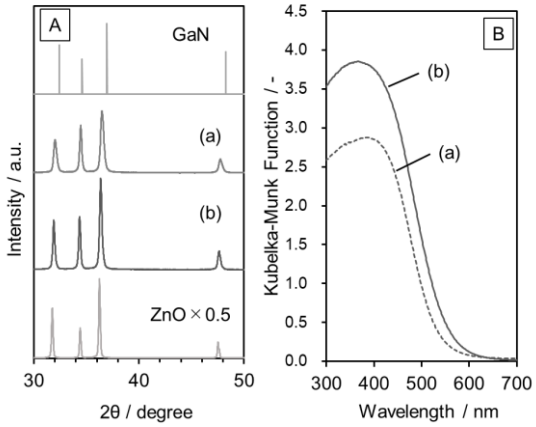


図 1 (a) 結晶性 Ga_2O_3、(b)低結晶性 Ga_2O_3 から調製した GaN:ZnO の(A)XRD パターンと(B)拡散反射スペクトル

1) Maeda *et al.*, *Nature*, **2006**, 440, 295.
2) Liu *et al.*, *ACS Catal.*, **2022**, 12, 14637.

© The Chemical Society of Japan

酸化グラフェン助触媒担持した光触媒を用いた水素生成反応におけるポリエチレングリコール添加の影響

（東京理科大工 [1]）○伊藤直紀 [1]・永田衞男 [1]

Effect of polyethylene glycol addition on photocatalytic hydrogen production using graphene oxide as a co-catalyst ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Naoki Ito[1], Morio Nagata[1]

Hydrogen is an attractive alternative to fossil fuels. One way to produce hydrogen from water is by using a photocatalyst with platinum as co-catalyst. However, since platinum is expensive, researches have been conducted to find new co-catalyst materials. Graphene is considered as one of the suitable substitutions, but it has the difficulty to adsorb protons in the photocatalytic reaction due to its hydrophobicity. To overcome this problem, our research is aiming to improve hydrogen production activity of graphene-supported photocatalyst by adding polyethylene glycol (PEG) into the reaction solution to make it easier for protons to exist near graphene.

When PEG was added to the suspension of titanium dioxide (TiO_2) / graphene oxide (GO) with triethanolamine (TEOA) , the activity of hydrogen production was twice as high as when PEG was absent (Figure1). This enhancement was considered to have occured because GO was intercalated by PEG, resulting in the improvement of its hydrophilicity.

Keywords: photocatalyst, hydrogen production, graphene oxide, polyethylene glycol

化石燃料に替わるエネルギーとして水素が注目されている。中でも光触媒による水素生成は二酸化炭素を排出しないことから注目が大きい。光触媒による高効率な水素生成法として白金助触媒を担持した光触媒を用いる方法が知られている。しかしながら、白金は高価であるため、より安価な材料が必要である。そのような材料の 1 つとしてグラフェンがある。だが、グラフェン表面にプロトンが吸着しにくいため水素生成活性が低い。助触媒表面のプロトン吸着能向上のために親水的な官能基の導入などが報告されている。[1)]ところが、これらの方法ではグラフェンの導電性の由来である sp^2 平面を破壊してしまう。そこで本研究は、ポリエチレングリコール(PEG)を TiO_2 / 酸化グラフェン(GO)光触媒の懸濁液に添加することで、グラフェンの sp^2 平面を破壊せずに親水性を向上させ、水素生成活性の増大を目指した。

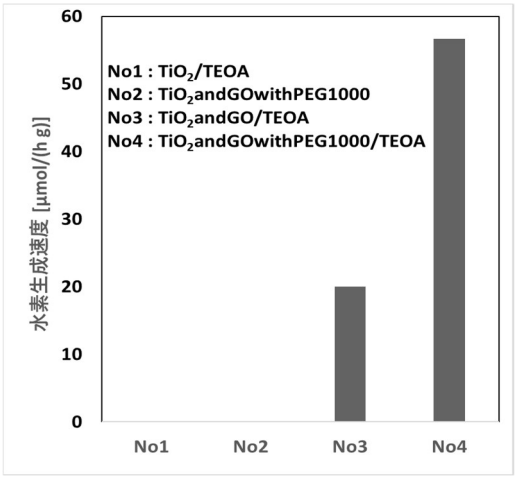


Figure 1. 水素生成速度の比較

PEG をトリエタノールアミン(TEOA)を含む水素生成溶液に添加したところ、Figure1 の No3 と No4 に示したように水素生成速度は PEG 無しの場合に比べて 2 倍になった。これは、PEG が GO の層間に侵入したことで親水性が向上したためと考えられる。

1) P. Wang, P. Deng, Y. Cao, *Int. J. Hydrogen Energy*, **2022**, 47, 2, 1006-1015.

© The Chemical Society of Japan

$SrTaO_2N$ を用いた各種電子受容体水溶液からの酸素生成反応の検討

（信大院工[1]・信大先鋭材料研[2]・JST さきがけ[3]）○平子秋生[1]・大槻丈碩[1]・久富隆史[2,3]・堂免一成[2]

Study on oxygen evolution reactions using $SrTaO_2N$ from aqueous solutions of various electron acceptors ([1]*Graduate School of Engineering, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials, Shinshu University,* [3]*PRESTO, Japan Science and Technology Agency)* ○ Akio Hirako[1] , Takehiro Otsuki[1], Takashi Hisatomi[2,3], Kazunari Domen[2]

CoO_x-loaded $SrTaO_2N$ single-crystal particles exhibit high oxygen evolution activity from $AgNO_3$ aqueous solution. In this study, the oxygen evolution activity of $SrTaO_2N$ from various electron acceptor aqueous solutions was investigated toward the application of $SrTaO_2N$ to the Z-scheme system. Oxygen was evolved from $Na_2S_2O_8$ aqueous solution when reduction and oxidation cocatalysts were coloaded, but the rate was 1/80 that from $AgNO_3$ aqueous solution. In addition, oxygen was not evolved from $NaIO_3$ and $K_3[Fe(CN)_6]$ aqueous solutions. Photoelectrochemical measurements of CoO_x-loaded $SrTaO_2N$ showed that the cocatalyst promoted the oxygen evolution reactions. This result suggests that the reduction of the electron acceptors other than $AgNO_3$ was difficult to occur on cocatalyst-loaded $SrTaO_2N$.
Keywords : Oxynitride, cocatalyst, coloading

CoO_xを担持した$SrTaO_2N$単結晶微粒子は$AgNO_3$水溶液から高効率に酸素を生成する[1]。この材料をZスキーム型水分解の酸素生成光触媒に用いることができれば高いSTHが期待できる。そこで本研究では、$SrTaO_2N$のZスキーム系への応用を目指し、各種電子受容体水溶液からの酸素生成活性を検討した。また、助触媒の酸化反応への影響を光電気化学測定により調べた。

フラックス法で合成した$SrTaO_2N$にCoO_xを含浸法で担持した。その後、還元助触媒としてPt、Rh、Au、Irを含浸法又は光電着法を用いて共担持した。得られた$SrTaO_2N$に対して可視光を照射し、$AgNO_3$、$Na_2S_2O_8$、$NaIO_3$、$K_3[Fe(CN)_6]$水溶液からの酸素生成活性を測定した。助触媒を共担持すると$Na_2S_2O_8$水溶液から酸素が生成したが、$AgNO_3$水溶液の場合の80分の1の速度であった。また、$NaIO_3$、$K_3[Fe(CN)_6]$水溶液からは酸素を生成しなかった。また、$NaIO_3$、$K_3[Fe(CN)_6]$水溶液からは酸素を生成しなかった。

CoO_xが酸素生成助触媒として機能しているかを確かめるため、粒子転写法を用いて$SrTaO_2N$光電極を作製し、pH=13における光アノード電流を測定した。CoO_xの担持により光電流開始準位は卑な電位にシフトした（図1）。したがって、$AgNO_3$以外の電子受容体を用いた時は、電子受容体の還元が起こりにくいために酸素生成活性が低かったと考察した。

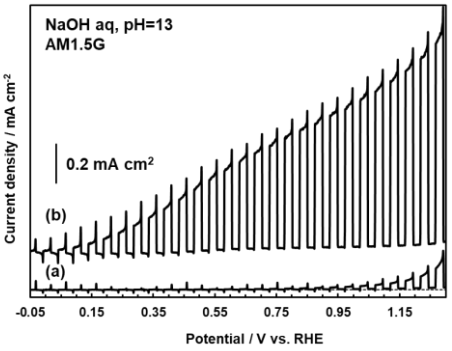


図1　$SrTaO_2N$(a)、CoO_x/$SrTaO_2N$(b)の電流・電位曲線

1)　平子ら，日本化学会第102春季年会，B304-3pm-16 (2022)

© The Chemical Society of Japan

鉄シリサイド／窒化タンタル複合粒子の光触媒効果による水分解

（神奈川産技総研[1]・山梨大クリーンエネ研[2]）○秋山賢輔[1]・長沼康弘[1]・奥田徹也[1]・入江 寛[2]

Synthesis and Photocatalytic Properties of Iron Disilicide/Ta_3N_5 Composite Powder

([1] *Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology*, [2] *University of Yamanashi, Clean Energy Research Center,*) ○Kensuke Akiyama,[1] Yasuhiro Naganuma,[1] Tetsuya Okuda,[1] Hiroshi Irie,[2]

Photocatalytic water-splitting is an ideal method for solar energy harvesting. Some photocatalysts that can split water under UV light have been discovered. However, development of visible-light sensitive photocatalysts is indispensable due to the effective utilization of incoming solar energy. On the other hand, semiconducting iron disilicide (β-$FeSi_2$) has a band gap of approximately 0.80 eV and a very large optical absorption coefficient over 1×10^5 /cm at 1 eV. Moreover, it has recently been reported that this semiconducting material acts as a hydrogen evolution photocatalyst. As a hydrogen-evolution photocatalyst, β-$FeSi_2$ is expected to enable the use of infrared light longer than 1300nm, which is the longest wavelength of light to be utilized. In this paper, we report on the novel fabrication method of β-$FeSi_2$ and Ta_3N_5 composite powder.

Keywords : Iron disilicide; Composite Powder; Photocatalysis

β-$FeSi_2$ は水素発生光触媒材料として報告されているが、バンドギャップが 0.8eV と小さいため単一粒子での水分解は困難である[1)]。報告者等はルチル型 TiO_2 粒子表面に β-$FeSi_2$ ナノ結晶粒を合成した複合粒子を作製し、水溶液中での紫外光照射による光触媒効果からの水素、及び酸素発生を確認した[2)]。本研究ではスパッタ法を用いて窒化タンタル（Ta_3N_5）表面に β-$FeSi_2$ ナノ結晶粒が分散した複合粒子 (図 1) を作製し、この複合粒子を純水中で紫外光及びキセノン光照射により水素、及び酸素の発生を報告する。

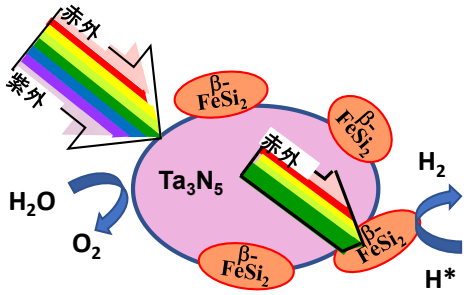


Fig.1. Schematic diagram of β-$FeSi_2$ / Ta_3N_5 composite powder.

1) M. Yoshimizu, R. Kobayashi, M. Saegusa, T. Takashima, H. Funakubo, K. Akiyama, Y. Matsumoto and H. Irie, Chem. Comm. **51**, (2015) 2818.
2) K. Akiyama, S. Nojima, Y. Ito, M. Ushiyama, T. Okuda and H. Irie, ACS Omega **43,** (2022) 38744.

© The Chemical Society of Japan

真空封管法で合成した GaN:ZnO の光電気化学的特性に対する助触媒の効果

(信大工[1]・信大院工[2]・信大先鋭材料研[3]・JST さきがけ[4]) ○関森 柊二[1]・岩佐 捺伽[2]・久富 隆史[3,4]・堂免 一成[3]
Effects of co-catalysts on the photoelectrochemical properties of GaN:ZnO synthesized in sealed evacuated tubes (*[1]Faculty of Engineering, Shinshu University [2] Graduate School of Medicine, Science and Technology, Shinshu University [3] Research Initiative for Supra-Materials, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University,[4] PRESTO, Japan Science and Technology Agency*) ○ Shuji Sekimori[1], Natsutogi Iwasa[2], Takashi Hisatomi[3,4], Kazunari Domen[3]

Well-crystallized GaN:ZnO with a narrow band gap was synthesized by using sealed evacuated tubes, and the effect of cocatalyst loading on the photoelectrochemical characteristics of the GaN:ZnO photoanode was investigated. The addition of NH_4Cl during the synthesis decreased the particle size of GaN:ZnO and increased the photoanodic current of the GaN:ZnO photoanode. The onset potential of the photoanodic current was shifted negatively by loading CoO_x onto the photoanode by photoelectrochemical deposition, indicating that CoO_x functioned as an oxygen evolution cocatalyst on GaN:ZnO.
Keywords : Oxynitride; Particle transfer; Visible light; Cocatalyst

真空封管法で合成される GaN:ZnO 固溶体は、550 nm までの光を吸収して水分解反応を駆動する。また、酸素生成助触媒として CoO_x や IrO_x を担持することで電荷分離が促進され。酸素生成活性が向上する[1]。バンドギャップの狭い酸窒化物光触媒を用いて高効率に水を分解するには、酸素生成助触媒の種類や機能性の理解が重要であり、光アノードを用いた光酸化過程に特化した検討が有効だと期待される。本研究では、粒子転写法を用いて真空封管法で合成された GaN:ZnO の光アノードを作製し、各種助触媒を担持したときの光電気化学的特性への影響を検討した。

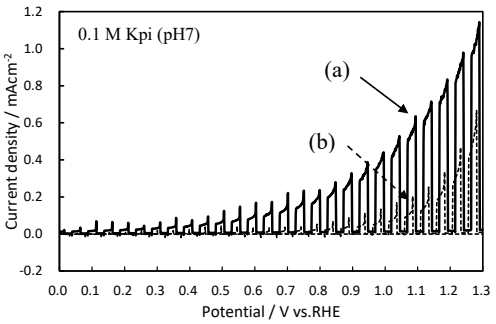


図 1　各種 GaN:ZnO(NH_4Cl 添加)の疑似太陽光照射下における電流電位特性
(a) CoO_x 担持、(b) 未担持

Zn_3N_2、Ga_2O_3、$ZnCl_2$ を真空封管中で反応させて GaN:ZnO を得た。この際、微量の NH_4Cl を添加しておくことで、やや小径な GaN:ZnO が得られ、GaN:ZnO 光アノードの光電流が増加した。また、光アノードに対し、光電析法により CoO_x を担持すると光電流開始電位が卑な電位にシフトし、光電流が増加した（図 1)。したがって、光電析法で担持された CoO_x が GaN:ZnO 粒子上で酸素生成助触媒として機能していることが確認された。

1) Liu *et al. ACS Catal.* **2022**, *12*, 14637.

© The Chemical Society of Japan

浮遊性基材に担持させた TiO_2 光触媒の作製と水浄化評価

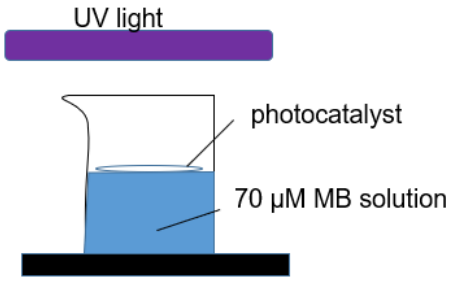
（東理大工 [1]）〇金沢　陸玖 [1]・永田　衛男 [1]

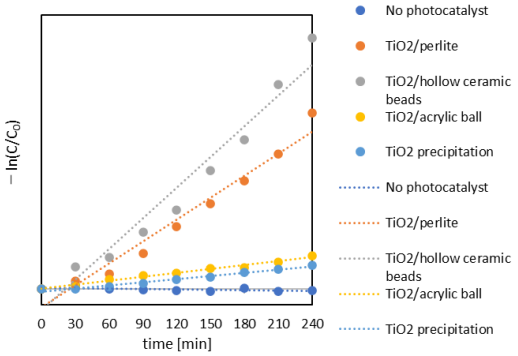
Preparation of TiO_2 photocatalyst supported on floating substrate and evaluation of water purification ([1]*Faculty of Engineering*, [1]*Tokyo University of Science*) ○Riku Kanezawa[1], Morio Nagata[1]

Photocatalyst can decompose organic matter in water through a redox reaction under light irradiation, and are expected to be a functional material as a countermeasure against water pollution, which has become increasingly serious in recent years. However, powder photocatalyst are difficult to separate from solution. In this study, we fabricated a floating photocatalyst by supporting photocatalyst on a material with small density, and succeeded in making it float in water. Since the floating photocatalyst floats in water, there is no need for filtration when collecting it, and it can be collected by scooping it with a net. The performance of levitated photocatalyst was compared by using multiple (perlite, hollow ceramic beads, acrylic balls) levitated substrates to fabricate levitated photocatalyst by sol-gel and dip-coating methods. Evaluation of water purification by photoirradiation degradation of 70 μM methylene blue (hereafter MB) solution (left figure below) showed that after 4 hours of UV irradiation (>360 nm), the suspended photocatalyst was able to degrade MB in solution (right figure below). The best performance was achieved with TiO_2/hollow ceramic beads, which could decompose about 80% of MB in solution.

光触媒は、水中の有機物を光照射での酸化還元反応で分解でき、近年深刻化している水質汚染の対策として期待される機能性材料である。しかしながら、粉体光触媒では溶液との分離が困難である。本研究では、密度が小さい物質に光触媒を担持させることで、浮遊性光触媒を作製し、水に浮くことに成功した。浮遊性光触媒は水に浮いているため、回収の際にろ過の必要が無く、網などですくうことで回収できる。複数（パーライト、中空セラミックビーズ、アクリルボール）の浮遊性基材を用いて、ゾル-ゲル法とディップコート法で浮遊性光触媒を作製することで、浮遊性光触媒の性能の比較をした。

70 μM メチレンブルー（以下 MB）溶液の光照射分解（下左図）による水浄化評価を行ったところ、4 時間の UV 照射（360 nm 以上）で、浮遊性光触媒は溶液中の MB を分解することができた（下右図）。一番性能が良かったのは TiO_2/中空セラミックビーズで、溶液中の MB を約 80%分解できた。





© The Chemical Society of Japan

二種類のハロゲン層を有する層状酸ハロゲン化物光触媒が示す可視光吸収の起源追究

（京大院工）○鈴木 肇・石井 佑典・阿部 竜
Study on origin of visible light absorption of layered oxyhalide photocatalysts with two different halogen layers (*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○ Hajime Suzuki, Yusuke Ishii, Ryu Abe

Layered oxyhalides have attracted much attention as photocatalysts for water splitting under visible light. Recent studies have unveiled a part of the structure-property relationship of the materials; however, it has not fully been understood. In this study, we studied a Sillén-type oxyhalide $SrBi_3O_4Cl_3$ with single and double halide layers, in comparison with $SrBiO_2Cl$ and BiOCl only with single and double halide layer, respectively. Interestingly, $SrBi_3O_4Cl_3$ showed visible-light-response (bandgap: 2.68 eV), while $SrBiO_2Cl$ and BiOCl did not. DFT calculation and Madelung potential calculation showed that the Bi-Bi interaction across the single halogen layer and the electrostatic destabilization of Cl in double halogen layer probably lead to the narrow bandgap of $SrBi_3O_4Cl_3$.
Keywords : photocatalyst, water splitting, oxyhalide, visible light, band structure

近年、可視光水分解光触媒として層状酸ハロゲン化物が注目されている。最近、詳細なバンド構造解析等によって、この物質群の有する特異な価電子帯バンド構造が可視光吸収能と高い安定性の両立を可能としていることが明らかにされたものの [1), 2)]、依然として構造ー物性相関は不明な点が多く存在する。本研究では、可視光応答型 Sillén 系酸ハロゲン化物 $SrBi_3O_4Cl_3$ と類似構造を有する紫外光応答型 $SrBiO_2Cl$、BiOCl との結晶構造、バンド構造を詳細に比較することで、$SrBi_3O_4Cl_3$ が特異的に示す可視光吸収の起源解明を行った。$SrBi_3O_4Cl_3$ はシングルハロゲン層とダブルハロゲン層の二種類が交互に積層する構造を有する（Fig. 1a）。一方で、$SrBiO_2Cl$ および BiOCl は、それぞれシングルハロゲン層とダブルハロゲン層のみを構成層として含む（Fig. 1b, c）。電気化学測定によりバンド位置を推定したところ（Fig. 1d）、$SrBi_3O_4Cl_3$ の伝導帯下端（CBM）と価電子帯上端（VBM）は、他の Sillén 化合物に比べて正側および負側にそれぞれ位置しており、CBM と VBM の両方がシフトすることでバンドギャップが狭窄化されていることが示された。DFT 計算とマーデルングポテンシャル計算の結果から、$SrBi_3O_4Cl_3$ の特異的な可視光吸収は、シングルハロゲン層を介した Bi-Bi 間相互作用による CBM の低下とダブルハロゲン層の Cl アニオンの静電的不安定化による VBM の上昇に由来することが強く示唆され、２種のハロゲン層の存在が可視光吸収能の発現に重要であることが明らかとなった。

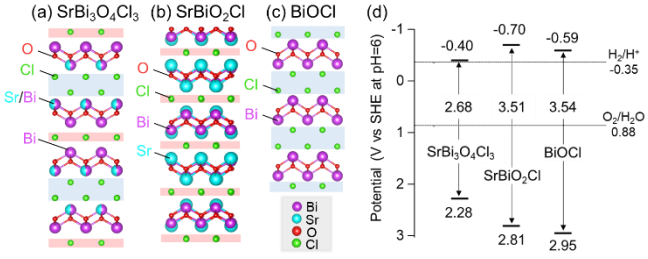


Fig. 1 (a-c) Crystal structures and (d) band levels of $SrBi_3O_4Cl_3$, $SrBiO_2Cl$, and BiOCl.

1) H. Kunioku, H. Kageyama, R. Abe *et al.*, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 3100.
2) D. Kato, R. Abe, H. Kageyama *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 18725.

© The Chemical Society of Japan

酸水素化物の電極触媒としての活用

(東工大理[1]・京都大学[2]) ○山本 壱成[1]・高岡 和輝[2]・西岡 駿太[1]・加藤 大地[2]・陰山 洋[2]・前田 和彦[1]
Application of oxyhydrides as electrocatalysts ([1]*Tokyo Institute of Technology,* [2]*Kyoto University*) ○Issei Yamamoto,[1] Kazuki Takaoka,[2] Shunta Nishioka,[1] Daichi Kato,[2] Hiroshi Kageyama,[2] Kazuhiko Maeda[1]

Oxyhydrides are compounds in which a portion of the oxide ion of a metal oxide is replaced by a hydride ion. It is expected to be used as an electrocatalyst because its electrical conductivity changes depending on the amount of hydride ions. Our laboratory has demonstrated that electrochemical CO_2 reduction reaction proceeds by using an electrode with a perovskite structure of $SrVO_2H$ supported on carbon paper. However, it was shown that the reaction rate is slow due to the low current value and the Faraday efficiency of the CO_2 reduction products is low. In this study, we focused on $MTiO_{3-x}H_x$ (M=Ca, Sr, Ba), which has the same perovskite structure as $SrVO_2H$, as an oxyhydride and systematically investigated the effect of different metal cation species on the catalytic activity. The results showed that when the metal cations were changed from Ba^{2+} to Ca^{2+}, the amount of formic acid produced increased and the production Faraday efficiency was improved by about 10%.
Keywords : Oxyhydrides; Electrocatalysts

酸水素化物とは金属酸化物の酸化物イオンの一部がヒドリドイオンに置換された化合物である。酸水素化物はメタネーションの熱触媒などとしての触媒機能を示すことが知られており、貴金属フリーの新規触媒材料として注目されている[1)]。またヒドリドイオンの量によって電気伝導性が変化するため、電極触媒として期待できる。当研究室ではカーボンペーパーにペロブスカイト構造の $SrVO_2H$ を担持した電極を用いることで、電気化学的CO_2還元反応が進行することを明らかにしている[2)]。しかし、電流値が小さいために反応速度が遅く、CO_2還元生成物のファラデー効率も低いという問題点があることが示された。

そこで本研究では、酸水素化物として $SrVO_2H$ と同じペロブスカイト構造の $MTiO_{3-x}H_x$ (M=Ca, Sr, Ba)に注目し、金属カチオン種の違いによる触媒活性の影響を系統的に調べた。その結果、Ba^{2+}から Ca^{2+}に変えたところ、ギ酸の生成量が増加し、生成ファラデー効率は 10%ほど向上した。

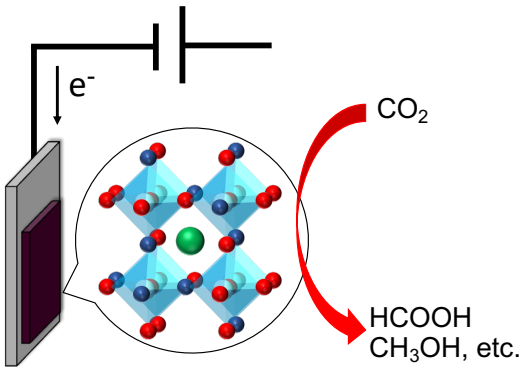


図 1. 電気化学的 CO_2 還元反応

1) Y. Tang, Y. Kobayashi, C. Tassel, T. Yamamoto, H. Kageyama, *Adv. Energy Mater.*, **2018,** *8* , 1800800.
2)日本化学会第 102 回春季年会　P2-3am-06　山本ら

© The Chemical Society of Japan

Preparation of Cu-based nanoalloy catalysts for electrochemical nitrogen reduction reaction

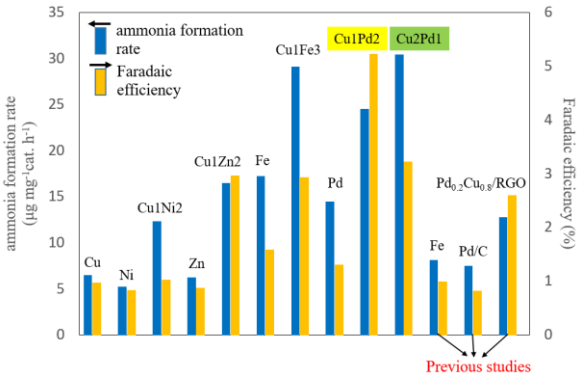
(*[1]Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Kaichao Zhang[1], Takehiko Sasaki[1]

Keywords: alloy nanoparticle, ammonia synthesis, N_2RR, Faradaic efficiency

Major problems in electrochemical ammonia synthesis are low activity and selectivity with currently available electrocatalysts for N_2 reduction. In this study, Cu-based nanoalloy catalysts were synthesized and used for electrochemical nitrogen reduction reaction. As to synthesis of Cu-based nanoparticles, a typical precursor solution was prepared by mixing metal nitrates in deionized water. PH of the solution was adjusted with NaOH. Then, $N_2H_4 \cdot H_2O$ was added slowly with stirring. The obtained solution was transferred into Teflon autoclave and heated. After cooling down to room temperature, the solid product was filtered, washed and dried to yield a powder. Synthesized catalyst and Nafion solution were dispersed in a solution containing ethanol and water. After forming a homogeneous ink through sonicating, catalyst ink was loaded onto a carbon paper and dried under ambient condition.

A three-electrode configuration (working electrode: prepared catalyst electrode; counter electrode: Pt wire; reference electrode: Ag/AgCl) was used in an H-type electrochemical cell. Each compartment was filled with 0.1 M Na_2SO_4 aqueous solution. N_2 gas was bubbled into the chamber before and during the measurement. LSV (linear sweep voltammetry), CA (Chronoamperometry) and CV (cyclic voltammetry) were tested. After reduction, working electrode-side electrolyte was collected for the indophenol blue method with UV-Vis measurements for determination of produced ammonia. Catalysts were characterized with EXAFS, XRD and TEM.

Compared with previous studies, synthesized CuNi and CuZn nanoparticles did not have a better catalytic performance. However, as shown in Fig.1, Cu_1Fe_3 achieved Faradaic efficiency (2.94%) and ammonia yield rate (29.13 μg mg^{-1} cat. h^{-1}), which is better than previous study (2.43% and 20.48 μg mg^{-1} cat. h^{-1}). With Cu_1Pd_2, Faradaic efficiency (5.23%) and ammonia yield rate (24.57 μg mg^{-1} cat. h^{-1}) were obtained. Meanwhile, Faradaic efficiency of Cu_2Pd_1 reached 3.23%, with ammonia formation rate reaching 30.47 μg mg^{-1} cat. h^{-1}, which are superior to the previous studies.[1-3] It was also discovered that synthesized CuFe and CuPd nanoparticles had a better catalytic performance for electrochemical nitrogen reduction reaction than Cu, Fe and Pd pure metal nanoparticles.



[1] Liu, H. M.; Han, S. H.; Zhao, Y.; Zhu, Y. Y.; Tian, X. L.; Zeng, J. H.; Jiang, J. X.; Xia, B. Y.; Chen, Y. J. Mater. Chem. A 2018, 6, 3211-3217

[2] Wang, J.; Yu, L.; Hu, L.; Chen, G.; Xin, H.; Feng, X. Nat. Commun. 2018, 9, 1795.

[3] Shi, M. M.; Bao, D.; Li, S. J.; Wulan, B. R.; Yan, J. M.; Jiang, Q. Adv. Energy Mater. 2018, 8, 1800124.

Fig1. Ammonia formation rate and Faradaic efficiency for synthesized nanoalloy catalysts in this research

© The Chemical Society of Japan

酸窒化物担持 Ni 触媒によるアンモニア分解反応の反応機構

（東京工業大[1]・東北大[2]）○宮下 和聡[1]・小笠原 気八[1]・宮崎 雅義[1]・加藤 英樹[2]・細野 秀雄[1]・北野 政明[1]
Reaction mechanism of ammonia decomposition reaction on oxynitride supported Ni catalyst
([1]*Tokyo Institute of Technology*, [2]*Tohoku University*) ○Kazuki Miyashita,[1] Kiya Ogasawara,[1] Masayoshi Miyazaki,[1] Hideki Kato,[2] Hideo Hosono,[1] Masaaki Kitano[1]

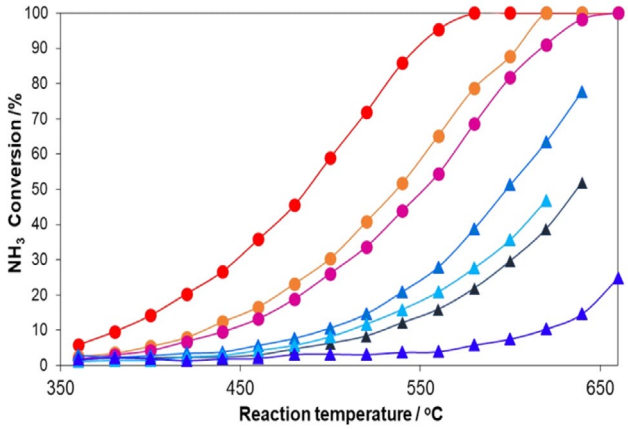
Ni is studied as an alternative catalyst to Ru, but it requires high reaction temperature to achieve high conversion in the ammonia decomposition . Recently, we have found that CaNH significantly promotes the activity of supported Ni catalyst at low reaction temperature. However, the CaNH is highly sensitive toward air and water. In this study, we investigated air stable oxynitrides as catalyst supports of Ni catalyst.

Oxynitride supported Ni catalysts exhibited 3-18 times higher activity for ammonia decomposition at 500°C than oxide supported Ni catalysts (Figure 1). Among them, Ni/$BaTiO_{3-x}N_y$ catalyst has best catalytic performance, which is comparable to Ni/CaNH catalyst. TPD profile and DFT calculation suggests that the catalytic activity correlates with the desorption temperature of N_2 from oxynitride support and ammonia is activated at N vacancies on the oxynitride.

Keywords : Ammonia decomposition; Oxynitride; Supported Ni Catalyst

Ni はアンモニア分解において Ru 代替触媒として研究されているが、高い転化率を得るために高い反応温度が必要であった。最近、我々は CaNH が低温で担持 Ni 触媒上でのアンモニア分解を大きく促進することを見いだしている [1)]。しかしながら、CaNH は大気や水に対して不安定である。本研究では、大気安定な酸窒化物を Ni 触媒の担体として調べた。

酸窒化物担持 Ni 触媒は、酸化物担持 Ni 触媒と比較して、500°C の反応温度で 3-18 倍程度の高いアンモニア転化率を示した(Fig. 1)。その中でも Ni/$BaTiO_{3-x}N_y$ 触媒が最も高い活性を示し、Ni/CaNH に匹敵する性能を示した。TPD 測定および DFT 計算により、担体格子中の窒素の脱離温度が反応活性と強く相関しており、酸窒化物担体上の窒素欠陥でアンモニアが活性化されることが示唆された。



Fig．1 Temperature dependence of NH_3 conversion by various Ni catalysts
Ni/h-$BaTiO_{3-x}N_y$(●),Ni/$BaTaO_2N$(●),Ni/$LaTiO_2N$(●),
Ni/$BaTiO_3$(▲),Ni/h-$BaTiO_{3-x}$(▲),Ni/$Ba_5Ta_4O_{15}$(▲),Ni/$La_2Ti_2O_7$(▲)

1)K. Ogasawara, T. Nakao, K. Kishida, T. N. Ye, Y. Lu, H. Abe, Y. Niwa, M. Sasase, M. Kitano, H. Hosono, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11005.

© The Chemical Society of Japan

Pt-Rh coexistence effect on bioethanol steam reforming reaction over Pt-Rh/$LaAlO_3$ catalysts

([1]*Faculty of Science & Engineering., Ishinomaki Senshu Univ.;* [2]*Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima Univ.;* [3]*Sanwa Starch Co., Ltd.*)
○Asahi Sugawara,[1] Kei Sato,[1] Naoko Kikuchi,[1] Tatsuya Yamazaki,[1] Sayaka Kato,[1] Masahiro Katoh,[2] Takushi Yoshikawa,[3] Mamoru Wada,[3]

Keywords: Steam Reforming Reaction of Bioethaol, Pt-Rh Coexisting Effect, Perovskite Support, Hydrogen Yield, Catalyst Deactivation

Problem in steam reforming reaction of bioethanol (BESR) are low activity at low temperature and deactivation due to coking. We found that some Pt-Rh base catalysts were different behavior for BESR from those of mono metal catalysts[1)]. In this study, to investigate coexistence effects of Pt and Rh, several Pt-Rh catalysts supported on $LaAlO_3$ perovskite were prepared, and influences on BESR behavior and on state of noble metals were examined.

$LaAlO_3$ perovskite support was prepared by the citrate method.[2)] Pt(n)-Rh(m) catalysts were obtained by impregnation of H_2PtCl_6 and $RhCl_3$ aqua solutions onto $LaAlO_3$ support and calcination at 1073K in air, where n and m are Pt and Rh supporting amount(wt%), respectively. EtOH and BioET (ethanol/H_2O mol ratio = 1/9) used as reactant solutions were prepared by dilution of reagent ethanol and real bioethanol (Sanwa Starch, ethanol 74wt%) with distilled water. Reaction tests were carried out at 673-973K at 0.20 mL/min of the reactant solution and 50 mL/min of N_2 carrier with 0.1 g of catalyst.

H_2 yields of Pt(2) and Pt(1)-Rh(0.5) catalysts for EtOH were shown in Fig.1. The yields were higher at higher reaction temperature, but decreased with time on stream at all temperature. The activities of Pt(2) were low, but the activities were significantly improved with addition of Rh. Considering other reaction products (CO_2, CH_4, and acetaldehyde), H_2 on Pt(2) catalyst was mainly produced with acetaldehyde by dehydrogenation reaction of ethanol, whereas on Pt(1)-Rh(0.5) catalyst, steam reforming reaction of ethanol proceeded. Since the Pt particle sizes on Pt(2) and Pt(1)-Rh(0.5) were nearly equal (30~40nm), and the surface area of Pt(1)-Rh(0.5) was smaller than that of Pt(2), the enhancement of H_2 formation activity may be due to coexistence effect of Pt and Rh.

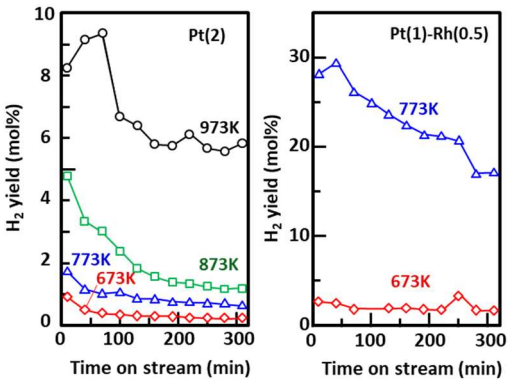


Fig.1 H_2 yields on Pt(2)/$LaAlO_3$ and Pt(1)-Rh(0.5)/$LaAlO_3$ catalysts for EtOH

1) H. Abe, *et.al.,* 124th CATSJ Meetings (2019) **P097**
2) Asiel Hernández Martínez, *et. al., Catalysis Today,* **372**, 59-69 (2021)

© The Chemical Society of Japan

有機汚染物質の触媒促進水熱酸化分解に関する速度論的解析

（阪公大院工 [1]）○石橋 柚佳 [1]・米谷 紀嗣 [1]
Kinetic analysis of catalytic hydrothermal oxidative degradation of organic pollutants ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Yuzuka Ishibashi,[1] Noritugu Kometani,[1]

The hydrothermal oxidation process is attracting attention as an environmentally friendly treatment technology for wastewater containing harmful organic substances. Hydrothermal oxidation is a method of oxidizing and decomposing organic substances in a fluid mixture of water and oxidizing agent under high temperature and pressure conditions. In this study, hydrogen peroxide is used as an oxidant. In high temperature and high pressure water, hydrogen peroxide produces hydroxyl radicals having high oxidizing power by thermal decomposition. To accelerate the decomposition reaction, this study also uses a decomposition method in combination with a Fenton-type reaction, using Cu catalysts. However, the detailed mechanism of this reaction is not known. Therefore, the details of this decomposition reaction are discussed in terms of kinetics.1,4-Dioxane was employed as a target pollutant and the experiments were carried out in a continuous tube reactor at 200 °C and 10 MPa. The results of the experiments under non-catalyst conditions are shown in Figure 1. In the presentation, the results of the experiments under different reaction conditions will be reported.

Keywords : Hydrothermal Oxidation, Fenton like reaction, 1,4-Dioxane

有機汚染物質を含む排水の無害化技術として、水熱酸化処理が注目されている。水熱酸化処理とは、高温高圧水中で汚染物質と酸化剤を加えた混合流体を分解する方法で、本研究では、酸化剤に過酸化水素を用いた。過酸化水素は高温高圧水中では熱分解により、酸化力の高いヒドロキシルラジカルを生成する。また、分解反応を促進するため、Cu 触媒を用いてフェントン型反応と併用した手法を用いた。しかし、この触媒促進水熱酸化分解は詳しいメカニズムが分かっていない。そこで、この分解反応の詳細を速度論の観点から考察した。

分解対象物質は 1,4-ジオキサンとし、連続式反応管を用いて 200 ℃、10 MPa の条件下で行った。Fig.1 は無触媒条件での 1,4-ジオキサン分解率と TOC 除去率の反応時間による変化を示している。発表では、様々な反応条件を変更させて実験を行った結果を報告する。

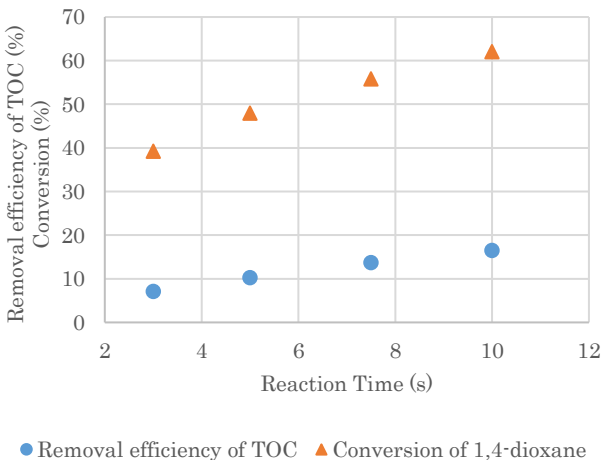


Fig.1 Removal efficiency of TOC and Conversion of 1,4-Dioxane after treatment at 200 ℃ and 10MPa

© The Chemical Society of Japan

Effects of Au Addition onto Pt/MFI Catalysts on Partial Oxidation of Bioethanol to Acetaldehyde

([1]*Faculty of Science & Engineering., Ishinomaki Senshu Univ.;* [2]*Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima Univ.;* [3]*Sanwa Starch Co., Ltd.*)
○Kei Sato,[1] Asahi Sugawara,[1] Naoko Kikuchi,[1] Tatsuya Yamazaki,[1] Sayaka Kato,[1] Masahiro Katoh,[2] Takushi Yoshikawa,[3] Mamoru Wada,[3]

Keywords: Partial Oxidation of Ethanol, Acetaldehyde, MFI Zeolite, Au-Pt Coexisting Effect, Bioethanol

Acetaldehyde synthesis via partial oxidation of bioethanol is a green process that may replace Wacker process depending on fossil resources. We have found that Pt/MFI catalysts adding a small amount of Au provided higher acetaldehyde yield than those of Pt/MFI and Au/MFI catalysts[1)]. In this study, in order to gain more insights about the coexistence effect of Pt and Au, optimization of preparation condition for highest performance catalyst, Au(0.05)-Pt(0.95)/MFI zeolites, in previous report[1)] catalysts was attempted, and effects of pretreatment on the electronic state of precious metals and the reaction behavior were studied. Furthermore, the influence of impurities in real bioethanol on the reaction was investigated.

Pt-Au/MFI were prepared by impregnation of $HAuCl_4$ and H_2PtCl_6 aqua solutions on MFI (Si/Al = 45). Pt and Au contents supported on MFI were 0.95wt% and 0.05wt%, respectively. To change the sates of Pt-Au cluster, Pt-Au/MFI(n) were calcinated at different temperature (n = 773K-1073K). EtOH and BioET (ethanol content 10wt%) used as reactant solutions were prepared by dilution of reagent ethanol and real bioethanol (Sanwa Starch, ethanol 74wt%) with distilled water. Reaction tests were carried out at 533-583K at 0.05mL/min of the reactant solution and 12.4 mL/min of air with 0.1 g of catalyst.

Acetaldehyde yields on Pt-Au/MFI(n) catalysts at 533K were shown in Fig.1. The yield was strongly depending on calcination temperature, and the highest yield achieved with Pt-Au/MFI(873). Surface areas of four catalysts were nearly equal to 350 m^2/g, but Pt particle sizes of Pt-Au/MFI(873) and Pt-Au/MFI(773) were smaller than those of Pt-Au/MFI(973) and Pt-Au/MFI(1073). The higher calcination temperature than 973K leaded to sintering of Pt particles, which decreased dehydrogenation activity. On the other hand, Pt-Au(773) is less active than Pt-Au(873), and the activity may decrease for reasons other than sintering.

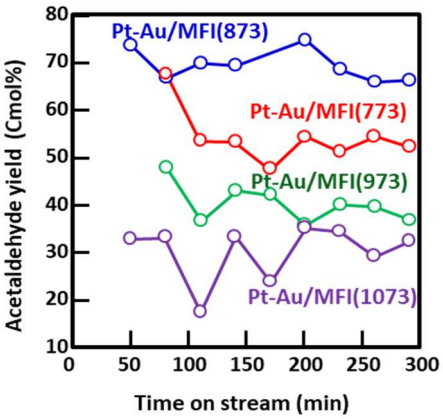


Fig.1 Acetaldehyde yields on Pt-Au/MFI catalysts at 533K for EtOH as a function of time on stream

1) Sayaka Kato, *et.al.,* Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies**(2021)**, **2P082**.

© The Chemical Society of Japan

NHC 配位子を有するイリジウム錯体触媒によるアルカンの酸化反応

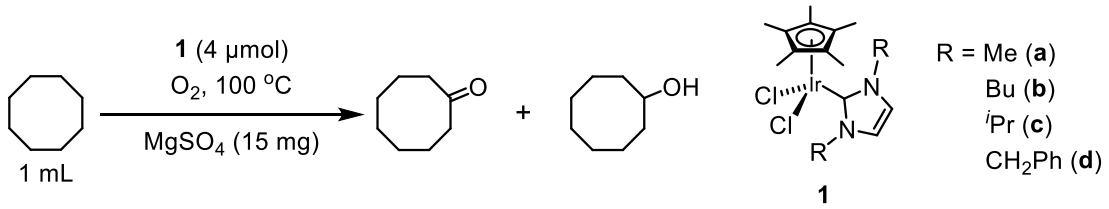
(奈良女大理) ○芦山さくら・片岡靖隆
Oxidation of Alkanes Catalyzed by Cp* Iridium(III) Dichloro Complexes Bearing the NHC Ligand (*Faculty of Science, Nara Women's University*) ○ Sakura Yoshiyama, Yasutaka Kataoka

A metal-catalyzed oxidation of alkanes to obtain functional compounds such as ketones and alcohols using O_2 as a sole oxidant has attracted much attention as environmentally benign methods that H_2O is the only byproduct. We report here that Cp* iridium(III) dichloro complexes bearing the NHC ligand can catalyze oxidation of cyclooctane at 100 °C under O_2 atmosphere to afford cyclooctanone and cyclooctanol. Addition of $MgSO_4$ improves the TON of the products due to the removal of H_2O generated in the oxidation with O_2.
Keywords : NHC ligand; iridium complex; oxidation; oxygen atmosphere; alkane

分子状酸素を酸化剤として，遷移金属錯体触媒によりアルカンをアルコールやケトンなどの機能性含酸素化合物に変換する手法は，主な副生成物が水のみとなる環境にかける負荷が少ない魅力的な系である。今回私達は，NHC 配位子を有するペンタメチルシクロペンタジエニルイリジウム III 価ジクロロ錯体 **1** が，アルカンの酸化反応の触媒として機能することを見出した。

酸素雰囲気下，シクロオクタン(1 mL)に錯体 **1a** (4 μmol)と $MgSO_4$ (15 mg)を加え 100 ℃で 15 h 加熱撹拌したところ，シクロオクタンの酸化反応が進行し，シクロオクタン(TON = 370, 19%)とシクロオクタノール(TON = 43, 2%)が得られた。この酸化反応を $MgSO_4$ の添加なしで行うと，生成するシクロオクタノンとシクロオクタノールの TON は低下した。この反応におけるシクロオクタンの転化率(61%)に比べ，シクロオクタノンとシクロオクタノールの収率が低いことから，反応系中でシクロオクタノンとシクロオクタノールに対する更なる酸化反応が進行していることが示唆された。また，反応の系時変化から，触媒活性種の調製に必要な誘導期が存在することがわかった。一方、反応温度を 80 ℃にするとシクロオクタンの転化率は 4 %と低下し，シクロオクタンの酸化反応がほとんど進行しなかった。

種々の錯体(**1a~d**)を用いてこの酸化反応における NHC 配位子の置換基の効果について検討した。反応温度を 100 ℃に設定するとどの錯体を用いても顕著な差は観測されなかったが，80 ℃まで反応温度を下げるとベンジル基を有する錯体 **1d** の反応性（シクロオクタンの転化率およびシクロオクタノンとシクロオクタノールの TON）が高くなることがわかった。



© The Chemical Society of Japan

末端にアジド基を有する有機ホスホン酸でアルミナ担体に修飾した白金触媒によるクロロフェノールの水中での水素化脱塩素反応

（日大理工[1]）○米田 哲也[1]・伊藤 賢一[1]

Hydrodechlorination of Chlorophenol in Water over Platinum Catalysts Modified with an Organophosphonic Acid Bearing a Terminal Azide Group on an Alumina Support ([1]*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Tetsuya Yoneda,[1] Ken-ichi Itou [1]

Organophosphonic acids are widely known to form strong covalent bonds with metal oxides such as alumina or titania. Surface modification with the organophosphonic acids allows the surface of oxides to function as hydrophobic or hydrophilic, thereby using them as surface modifiers that are more resistant to desorption than silylating agents. Although few examples of reactions using heterogeneous catalysts modified with organophosphonic acids on the support surface are available [1], there are no applications on alumina catalysts. Here, we reported the hydrodechlorination of 4-chlorophenol in 98 vol.% aqueous solution at 1 MPa of hydrogen and 373 K over an alumina-supported Pt catalyst modified with an organophosphonic acid bearing an azide group at the termination. The hydrodechlorination yield was significantly enhanced to 93% in 30 min using the modified Pt/Al_2O_3 catalyst with 12-azidododecyl-phosphonic acid (Fig.1), compared to 71% for the unmodified catalyst.

Keywords : Organophosphonic Acid; Surface Modification; Hydrodechlorination; Chlorophenol; Azide Group;

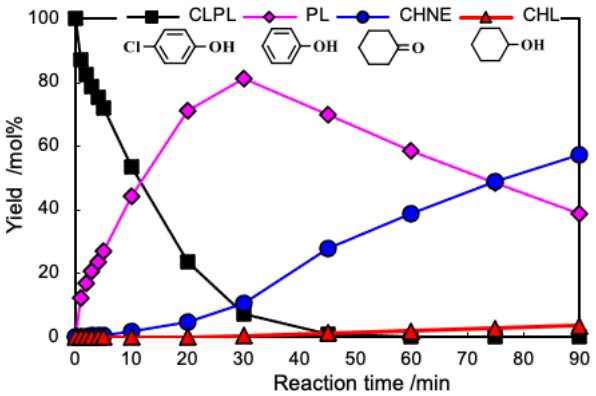


Fig.1 Hydrodechlorination of 4-chlorophenol over the modified catalyst with 12-azidododecyl phosphonic acid.

有機ホスホン酸はホスホン酸位置でアルミナやチタニアなどの金属酸化物と強固な共有結合を作ることが知られている。有機ホスホン酸による表面修飾によって酸化物表面を疎水または親水性の機能を持たせることができ、有機シリル化剤よりも脱離しにくい表面加工剤として利用される。担体表面に有機ホスホン酸を修飾した不均一系触媒による反応例は少なく[1]、ホスホン酸がより強固に結合するアルミナ触媒での応用例はない。本研究では、末端にアジド基を有する有機ホスホン酸を修飾したアルミナ担持白金触媒を用いて水中での水素化脱塩素反応を検討した。98vol.%水溶液中、4-クロロフェノールの水素化を 1 MPa、373 K で行った。未修飾の Pt/Al_2O_3 触媒を用いた場合、水素化脱塩素化率は 30 分で 71%であった。一方、12-アジドドデシルホスホン酸を導入した触媒を用いた場合、脱塩素反応は 30 分で 93%まで著しく促進された（Fig.1）。この触媒活性の向上は、触媒表面の 12-アジドドデシル基が 4-クロロフフェノールを捕捉する能力によると推察された。

1) For example, T. Yoneda, *Chem. Lett.* **2018**, *47(7)*, 945.

© The Chemical Society of Japan

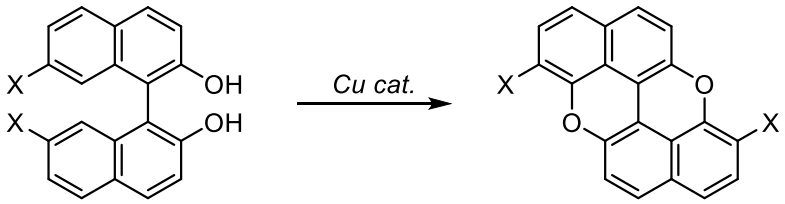
１，７ - 二置換ペリキサンテノキサンテンの合成

(奈良高専物化工)　○柴田 紘希・亀井 稔之
Synthesis of 1,7-disubstituted *peri*-Xanthenoxanthene *(Department of Chemical engineering, National Institute of Technology, Nara College*) ○Kouki Shibata, Toshiyuki Kamei

peri-Xanthenoxanthene (PXX) derivatives are known as thermally stable compounds with high carrier mobility. Therefore, PXX-based molecules have been studied as electronically attractive compounds, such as hole-injection materials for rollable display.[1] Our laboratory has recently reported the efficient synthesis of PXX and functionalization at 3,9 and 4,10 positions of PXX. In this report, we successfully synthesized 1,7-disubstituted PXX from 7,7'-disubstituted binaphthols using an inexpensive copper catalyst. We examined the scope and limitations of this reaction under the optimized condition.

Keywords : peri-Xanthenoxanthene; extended π-system

ペリキサンテノキサンテン(PXX)誘導体は熱に安定かつ、高いキャリア移動度をもつ化合物として知られている。PXX を母骨格に持つ分子は魅力的な電子材料として研究されおり、巻き取ることのできる有機 EL ディスプレイの材料として利用されていることが知られている [1)]。これまでに我々の研究室では PXX の効率的合成法の開発 [2)]、および 3,9 位及び 4,10 位への置換基導入法について報告した [2)]。今回我々は、あらかじめ 7,7’位に置換基を導入したビナフトール誘導体を用いた銅触媒による環化反応を行うことにより 1,7-二置換 PXX を簡便に合成できることを見出した。最適条件に基づいて基質範囲の検討を行った。



1) Kobayashi, N.; Sasaki, M.; Nomoto, K. *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 552-556.
2) Kamei, T.; Uryu, M.; Shimada, T. *Org Lett.* **2017**,*19*, 2714−2717.
3) (a) Kamei, T.; Nishino, S.; Shimada, T. *The 97th CSJ Annual Meeting*, 4D4-04. (b) Yoshimura, K.; Minamino, N.; Kamei, T. T. *The 102th CSJ Annual Meeting*, P1-1am-02.

© The Chemical Society of Japan

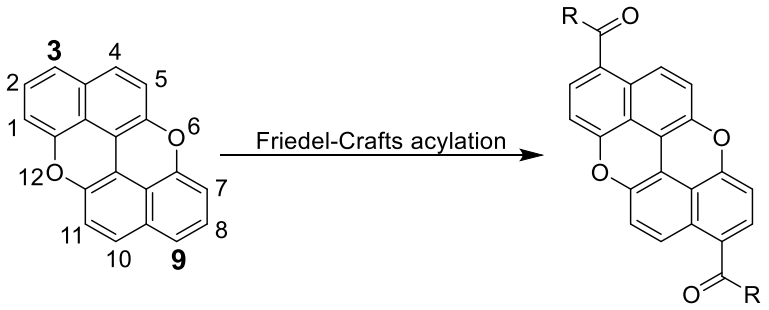
アシル化ペリキサンテノキサンテン誘導体の合成と物性

(奈良高専物化工)　○上田　倖資・南野　直人・亀井　稔之
Synthesis and properties of acyl-substituted *peri*-xanthenoxanthene derivatives (*Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College*)○Kosuke Ueda, Naoto Minamino, Toshiyuki Kamei

peri-Xanthenoxanthene (PXX) derivatives are well-studied for p-type OLED materials because of their high hole transportability and thermal stability. Recently, we have focused on the functionalization of PXX and reported their arylation and borylation. In this report, we synthesized acyl-substituted PXX derivatives through Friedel-Crafts acylation and evaluated their physical properties. The acylation of PXX was performed with 8 equivalent of Benzoyl chloride and 10 equivalent of $AlCl_3$ in CH_2Cl_2 at 50 ºC to afford 3,9–diacyl-substituted PXX derivatives.

Keywords : peri-Xanthenoxanthene;　π-conjugated system; Friedel-Crafts acylation

ペリキサンテノキサンテン(PXX)誘導体は、熱に安定かつ高いホール輸送性を示す化合物として知られている[1]。我々の研究室ではこれまでに、PXX の修飾反応を検討しておりアリール化反応ならびにボリル化反応を報告した[2]。今回我々は、PXX 誘導体にフリーデルクラフツアシル化を用いてアシル化を行い、複数の位置異性体を合成した。また、各種物性について評価を行った。PXX に対して 8 当量のベンゾイルクロリドと 10 当量の塩化アルミニウムを加え、ジクロロメタン中で 50 °C で反応させたところ、PXX の 3, 9-ジアシル化体が得られた。



1) Kobayashi, N.; Sasaki, M.; Nomoto, K. *Chem. Mater*. **2009**, *21*, 552-556.
2) (a) Kamei, T.; Uryu, M.; Shimada, T. *Org Lett.* **2017**,*19*, 2714−2717. (b) Kamei, T.; Nishino, S.; Yagi, A.; Segawa, Y.; Shimada, T. *J. Org. Chem*. **2019**, *84*, 14354–14359. (c) Yoshimura, K.; Minamino, N.; Kamei, T. T. *The 102th CSJ Annual Meeting*, P1-1am-02.

© The Chemical Society of Japan

[P3-2vn] 14. Organic Chemistry -Aromatic, Heterocyclic, and Heteroatom Compounds-

Thu. Mar 23, 2023 4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P3-2vn-01] Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions using a small amount of dioxane

○Kiyoshi Tanemura[1] (1. The Nippon Dental University)

[P3-2vn-02] γ-Selective Aldol Condensation Using β-Diketones

○Kyosuke Sugihara[1], Aki Tanaka[2], Hitoshi Abe[1] (1. Graduate School of Science and Engineering, Univ. of Toyama, 2. Faculty of Engineering, Univ. of Toyama)

[P3-2vn-03] Synthesis of DHHDP Group Based on Hypothetical Biogenetic Routes

○Keito Murayama[1], Sae Kadomura[2], Hitoshi Abe[1] (1. Graduate School of Science and Engineering, Univ. of Toyama, 2. Faculty of Engineering, Univ. of Toyama)

[P3-2vn-04] Synthesis of helical quinone derivatives by oxidative coupling reaction of 2-hydroxyhelicene derivatives and their rearrangement to various heterocyclic derivatives

○Soyu Uchibori[1], Nanami Kimura[1], Sharif Md. Hossain[1], Mahmuda Akter [1], Michinori Karikomi [1] (1. Utsunomiya Univesity)

[P3-2vn-05] Synthesis and properties of guaiazulene dimers linked with heterocycles

○Junnosuke Ninomiya[1], Ohki Sato[1] (1. Saitama University)

[P3-2vn-06] Investigation of reductive allylation using diallyl sulfate

○Kohei Otake[1], Kazuhira Miwa[1], Shinobu Aoyagi[1], Shogo Morisako[2], Takahiro Sasamori[2], Hideki Yorimitsu[3] (1. Nagoya City University, 2. University of Tsukuba, 3. Kyoto University)

[P3-2vn-07] Synthesis and Properties of 2-Methoxy-[6]helicene

○Masaya Miyamoto[1], Makoto Miyamoto[1] (1. Tokyo Denki Univercity)

[P3-2vn-08] Synthesis, Properties Applications of V-shaped Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives

○Hyeonju Jeong[1], Makoto Miyasaka[1] (1. Tokyou Denki University)

[P3-2vn-09] Synthesis of Triazolium Salts from Triazenes and Unsaturated Hydrocarbons

○Daiki Sawaguchi[1], Masaaki Sakuma[1], Yuki Obara[1], Kaede Kawamatsu[1], Kentaro Sakamaki[1], Kazuhiro Nishio[1], Shunsuke Hayakawa[1], Ryosuke Haraguchi[1] (1. Chiba Institute of Technology)

[P3-2vn-10] Synthesis of β-Carboline-1-ones via 3-Amino-2-pyridone Synthesis Using the Conjugate Addition Reaction of Diethyl 2-Aminomalonate to Alkynyl Imines

Hiroyoshi Masuda[1], ○Honoka Mori[1], Yuki Morisita[1], Rikuto Sasaki[1], Kaito Takahata[1], Kento Uemura[1], Iwao Hachiya[1] (1. Mie University)

[P3-2vn-11] Synthesis of Fused Aminopyridines with Unsubstituted Cyanamides by [2+2+2] Cycloaddition Reaction

○Yu-ki Sugiyama[1], Syota Horii[1], Masaki Amo[1] (1. National Institute of Technology, Anan College)

©The Chemical Society of Japan

[P3-2vn-12] Synthesis of 3,6-Substituted 2-Aminopyridines by [2+2+2] Cycloaddition Reaction

○Syota Horii[1], Yu-ki Sugiyama[1] （1. National Institute of Technology, Anan College）

[P3-2vn-13] Synthesis of Pyranoindol-1-ones via 3-Amino-2-pyrone Synthesis Using the Conjugate Addition Reaction of Diethyl 2-Aminomalonate to Alkynyl Ketones

Kota Fukuoka[1], ○Ren Yamasaki[1], Katsutoshi Imai, Kotaro Hirano[1], Shinsuke Goto, Iwao Hachiya[1] （1. Mie University）

[P3-2vn-14] Efficient Synthesis of Helicene-like Molecules via Intramolecular Diazo Coupling of Binaphthyl Compounds as a Key Step

○Naoyuki Aso[1], Yasushi Yoshida[1], Takashi Mino[1], Masami Sakamoto[1] （1. Chiba University）

[P3-2vn-15] Synthesis of pyrimidines from amidines and allylic alcohols using catalytic dehydrogenation

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

[P3-2vn-16] Synthesis of Heterocyclic Compounds by Oxidative Coupling Reaction of Dihydroxyhelicene Derivatives

○Kensuke Ueki[1], Suzuki Koki[1], Kazuki Nagami[1], Yuutaro Narita[1], Michinori Karikomi[1] （1. Utsunomiya University）

[P3-2vn-17] Efficient method for the preparation of Imidazole-2-carboxylic acid derivatives

○Tatsuya Fujita[1], Masanori Murakami[1] （1. Toray Industries, Inc.）

[P3-2vn-18] Synthesis and Aldose Redactase Inhibitary Activity of Botryllazine B Analogues Modified with Arylsulfonyl and Arylsulfinyl Groups at the C2-Position

○Yu Shirai[1], Masaru Goto[1], Ryouta Saitou[1,2] （1. Toho University, 2. Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University）

[P3-2vn-19] Total Synthesis of Cleomiscosin D Based on Cycloaddition of *o*-Quinone

○Hiroki Sanechika[1], Ryota Kimura[1], Fumiya Tomokuni[2], Aki Miura[1], Kazuki Yasuda[2], Atsuhito Kuboki[1,2], Masayuki Haramura[1,2], Susumu Ohira[1,2] （1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Okayama Univ. of Sci.）

[P3-2vn-20] Pictet-Spengler reaction in subcritical water under non-catalytic conditions

○Manase Mizuno[1], Tsunehisa Hirashita[2] （1. Nagoya Inst. of Tech., 2. Grad. Sch. Eng., Nagoya Inst. of Tech.）

[P3-2vn-21] Synthesis of 7-Aryldihydropyrano[3,2-c]pyrazoles Derivatives

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

[P3-2vn-22] Synthesis and Properties of Peropyrene Derivatives with Nitrogen Atoms in Conjugating Frameworks

○Hotsuma Inada[1], Yoshimitsu Tachi[1], Masatoshi Kozaki[1] （1. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University）

[P3-2vn-23] Reaction of *N*-sulfonyl-1,2,3-triazole with β-Diketone

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

©The Chemical Society of Japan

Michihira[1] (1. Kobe City College of Technology)

[P3-2vn-24] Synthesis and properties of dibiphenyl-substituted bridged (*R*)-binaphthyl derivatives

○Toru Kawaida[1], Keiji Mizuki[1], Masaharu Sugiura[1], Takunori Harada[2], Taizo Hatta[1] (1. Sojo University, 2. Oita University)

[P3-2vn-25] Synthesis and photophysical properties of heteroatom-rich polycyclic aromatic compounds derived from natural amino acids

○Yoshimitsu Tachi[1], Taisei Maeda[1], Masatoshi Kozaki[1] (1. Osaka Metropolitan University)

[P3-2vn-26] Synthesis and properties of bis(triarylamino)-substituted tetraarylimidazole and phenanthroimidazole

○Taizo Hatta[1], Momoka Fujimoto[1], Yusuke Shimada[1], Keiji Mizuki[1] (1. Sojo University)

[P3-2vn-27] Synthesis of V-shaped molecules bearing electron-deficient π-system and the development of columnar liquid crystals

○Kota Ono[1], Kensuke Suga[1], Katsuki Miyokawa[1], Shohei Saito[1] (1. Kyoto University)

[P3-2vn-28] Synthesis of a highly strained macrocyclic phenanthroline derivative

○Naruki Ishida[1], Yoshitaka Tsuchido[2], Takaki Kanbara[1], Junpei Kuwabara[1] (1. Univ. of Tsukuba TREMS, 2. Tokyo University of Science)

[P3-2vn-29] Synthesis of 2-Benzimidazolones from CO_2 Catalyzed by Alumina

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

[P3-2vn-30] Construction of 4-membered heterocycles by cycloisomerization

Ayami Osato[1], Takashi Fujihara[2], ○Hiroki Shigehisa[1] (1. Musashino university, 2. Saitama university)

[P3-2vn-31] Development of Domino 1,4-Addition Reactions of Ketene Silyl Acetals to Dialkynyl Ketones Catalyzed by Scandium Triflate: Synthesis of Multi-Substituted δ-Lactones

Isaka Keisuke[1], ○Atsuya Kawazoe[1], Suzuki Machiyo[1], Watanabe Yuya[1], Hachiya Iwao[1] (1. Mie university)

[P3-2vn-32] Palladium-Catalyzed Silylative Ring-Opening of Vinylepoxides and Vinylaziridines; Its Application to Heterocycle Synthesis

○Ikuru Anzai[1], Hidenori Kinoshita[1], Katsukiyo Miura[1] (1. The Univ. of Saitama)

[P3-2vn-33] Synthesis of novel 1-azaazulene derivatives fused quinazolinone skeleton

○Miyu Fujihara[1], Hiroyuki Fujii[2] (1. Yamaguchi University Graduate School, 2. Yamaguchi University Science Research Center)

[P3-2vn-34] Iron-Catalyzed C– H Activation and Cyclization of Ketones with Alkynes

○Yan Zhang[1], Eiichi Nakamura[1], Rui Shang[1] (1. The University of Tokyo)

[P3-2vn-35] Development of heavy-metal-free reductive coupling of benzothiazole sulfones with arylacetylenes

○Takuma Shimotori[1], Haruka Iwama[1], Hidemi Yoda[1], Tetsuya Sengoku[1] (1. Shizuoka University Graduate School of Integrated Science and Technology)

[P3-2vn-36] Facile Construction of 1,2,4-Triazoline Skeleton Based on Umpolung Reaction of α-Imino Esters

○Hidetoshi Ida[1], Yasushi Yoshida[1], Takashi Mino[1], Masami Sakamoto[1] (1. Chiba University)

©The Chemical Society of Japan

[P3-2vn-37] Synthesis of Cyclic Carbonates from Diols and CO_2 Catalyzed by Nickel Bromide-DBU and Assisted by 2-Cyanopyridine

○Masatoshi Mihara[1], Tsuzumi Arai[2], Kengo Hyodo[2], Shuichi Nakao[1], Takeo Nakai[1], Takatoshi Ito[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Faculty of Science and Engineering, Kindai University)

[P3-2vn-38] Synthesis of Brachydins

○Mayuko Morita[1], Yoshiharu Okada[1] (1. Kindai University)

[P3-2vn-39] Synthesis and Complexation of Multidentate Ligands with Selenium-bridged Nitrogen-containing Heteroaromatic Rings

○Ryoya Suganuma[1], Miyabi Hirakawa[1], Osamu Niyomura[1] (1. Chubu University)

[P3-2vn-40] Synthesis of Selanyl Imidazopyridine Derivatives and Influence of Substituents for Halochromism

○Shunya Kojima[1], Osamu Niyomura[1] (1. Chubu University)

[P3-2vn-41] Synthesis of Chloroalmane derivatives bearing a bulky ferrocenyl group

○Togo Aznai[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Sciene and Engineering, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-42] Selenium-Catalyzed Enantioselective Chlorination of Allyl MIDA Boronetes

○Hiroto Kimura[1,2], Takuya Hashimoto[2], Maito Urushibata[1,2] (1. Chiba University, 2. RIKEN)

[P3-2vn-43] Synthesis and properties of naphthalene derivatives having sulfonium groups

○Naoya Kitamura[1], Kazunori Hirabayashi[1], Toshio Shimizu[1] (1. Tokyo Metropolitan University)

[P3-2vn-44] Attempted Synthesis of a ferrocenylstibene

○Ayumi Kimura[1], Sasamori Takahiro[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-45] α-tosyloxylation of ketones using hypervalent organotellurium compounds.

○Tsubasa Nagano[1] (1. Graduate of Tokai)

[P3-2vn-46] Attempted synthesis of a Biphenyl-linked Phosphine-Alane Derivative Bearing a 9-Tryptycyl Group

○Takanori Iwasaki[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-47] Synthesis and Reaction a bis(ferrocenyl)stannylene

○Keisuke Iijima[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-48] Synthesis and Reactivities of 1,3-diphenyl-*1H*-dibenzo[d,f][1,3]dithiepin-1-ium

○Mai Umeoka[1], Yuuka Matsumura[1], Keiko Noguchi[1], Takayoshi Fujii[1] (1. Nihon University)

[P3-2vn-49] Identification and Property of a Reduced Hexaazatrinaphthylene

○Takahiro Oshima[1], Kan Wakamatsu[1], Kiyoshi Fujisawa[2], Hideyuki Higashimura[1] (1. Grad. Sch. of Sci., Okayama Univ. of Sci., 2. Col. of Sci., Ibaraki Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P3-2vn-50] Synthesis and properties of aminotroponimine dendrimers with *S*-alkyl linkers

○Yukino Imai[1], Raichi Takayasu[1], Ohki Sato[1] (1. The Univ. of Saitama)

[P3-2vn-51] Generation of a Binaphthalene-substituted Germylene

○Masaru Kanaoka[1], MORISAKO Shogo[2], SASAMORI Takahiro[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-52] Substituent effects on hyperconjugative antiaromaticity in dibenzo- and dinaphthosilepinyl dianions

○Hiroki Kuchiishi[1], Kana Kobayashi[2], Takuya Kuwabara[2], Youichi Ishii[1] (1. Chuo Univ., 2. Ochanomizu Univ.)

[P3-2vn-53] A strategy on synthesis of a common precursors for α-difluoromethyl amino acids

○Masaya Shiraishi[1], Toshimasa Katagiri[1], Shinji Hiramatsu[2] (1. Tokyo University of Technology, 2. Okayama University)

[P3-2vn-54] Synthesis of Bis(ferrocenyl)chlorostibine Bearing an Intramolecular Coordination Moiety

○Shin-ya Kawamoto[1], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-55] Attempted Synthesis of a Disila[2]ferrocenophane with Dibenzosiloles

○Shinnosuke Usuba[1], Shogo Morisako[2,3], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-56] Attempted Synthesis of a [2]Ferrocenophane Derivative Bridged by a Disilene Moiety with Triptycyl Groups

○Suzuka Ishibashi[1], Sasamori Takahiro[2,3] (1. Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, 3. TREMS, University of Tsukuba)

[P3-2vn-57] Attempted Synthesis of a 5,6-Dihydro-6-stannaphenanthridine Derivative

○Ryo Hatsumi[1], Shogo Morisako[2,3], Sasamoro Takahiro[2,3] (1. Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-58] Attempted Synthesis of a 1,2-Dihydro-2-stannabenzoazete Derivative

○Riko Kato[1], Shogo Morisako[2,3], Takahiro Sasamori[2,3] (1. School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, 3. TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-59] Attempted Synthesis of a Cyclic Digermene Bearing Bulky Ferrocenyl Groups

○Miwako Kawai[1], Takahiro Sasamori[2] (1. Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba, 2. Faculty of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba)

[P3-2vn-60] Formation of Macrocyclic Pd Complexes and Their Conversion to Polyfluorocycloparaphenylene by Controlling Reactivity Using Ligands

©The Chemical Society of Japan

○Hiroya Igarashi[1], Takaki Kanbara[1], Junpei Kuwabara[1] （1. Univ. of Tsukuba TREMS）

©The Chemical Society of Japan

Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions using a small amount of dioxane

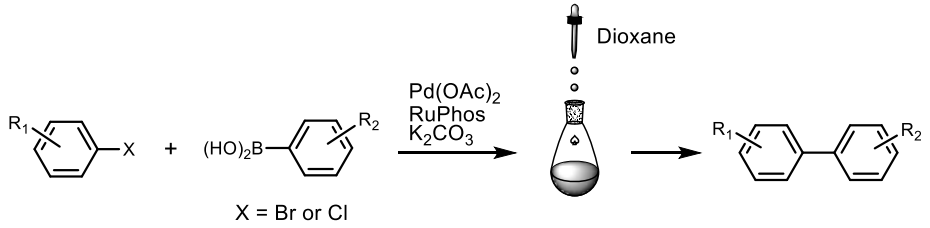
(School of Life Dentistry at Niigata, *Nippon Dental University*) ○Kiyoshi Tanemura
Keywords: Cross-coupling; Aryl Chlorides; Biaryls; Palladium; Solvent-drop conditions

Suzuki-Miyaura cross-coupling are useful reactions in the synthesis of pharmaceuticals and other products. On the other hand, solvent-free reactions are environmentally friendly synthetic methods, but when the substrates are solids, the reactions hardly proceed. In such cases, the method by the addition of a small amount of solvents is known. We found that Suzuki-Miyaura cross-coupling reactions were largely accelerated by the addition of a small amount of the solvent.

First, the reactions of solid bromides with boronic acids were studied under nitrogen. The highest yields of biaryls were obtained when $Pd(OAc)_2$, RuPhos, K_2CO_3, and dioxane were used. The reactions were largely accelerated by the addition of a small amount of dioxane, whereas the reaction hardly proceeded under solvent-free conditions. Under normal conditions, in the presence of a large amount of dioxane, the yields were considerably lower. The reactions of liquid bromides also proceeded under solvent-free conditions, but stirring was difficult because of the high viscosity of the reaction mixture. On the other hand, biaryls were formed in good yields under our conditions. The products were obtained in good yields for various bromides and chlorides. Biaryls were obtained in high yields for base-sensitive esters.

Interestingly, the reactions of aryl chlorides were faster than those of bromides. The reaction of 4-$MeOC_6H_4Cl$ completed within 1 h at room temperature using 1 mol% $Pd(OAc)_2$ under our conditions. On the other hand, it required 21 h using 1.5 mol% $Pd(OAc)_2$ under Buchwald's conditions.[1)]

Thus, various aryl bromides and chlorides reacted with boronic acids at room temperature in the presence of a small amount of dioxane to give the corresponding biarys in good yields. 0.2-1.0 mol% of $Pd(OAc)_2$ was sufficient for the reactions of most of aryl chlorides. This procedure is especially useful for the reactions of aryl chlorides.



1) J. P. Wolfe and S. L. Buchwald, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38** (1999) 2413-2416.

© The Chemical Society of Japan

β-ジケトンに対する γ 位選択的アルドール縮合

（富山大院理工[1]・富山大工[2]）○杉原 匡祐[1]・田中 亜希[2]・阿部 仁[1]
γ-Selective Aldol Condensation Using β-Diketones ([1]*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama,* [2]*Faculty of Engineering, University of Toyama*) ○ Kyosuke Sugihara,[1] Aki Tanaka,[2] Hitoshi Abe [1]

The α-proton which is adjacent to two carbonyl groups in β-diketone, referred as to active methylene, has high acidity, and can be easily deprotonated by weak bases. Then, the resulting anion reacts with electrophiles affording α-substituted products. On the other hand, the γ-proton of β-diketones is less acidic than the α-proton, therefore, if two equivalents of a strong base such as LDA are used, the dianion species will be formed and react with electrophiles only at the γ-position. However, this method is not suitable for industrial use because of employing the strong base. In this study, toward the end to obtain the β-diketones which are substituted only at their γ-position, we planned aldol condensation under milder conditions by a functional group manipulation. The product was converted into β-diketone, which finally succeeded in the aldol reaction at the γ-position of β-diketone in moderate yields.
Keywords : β-Diketones, γ-Selective, Aldol Condensation, Functional Group Manipulation

β-ジケトン化合物の α 位は酸性度が高いことから比較的弱い塩基を用いて脱プロトン化を行うことができ、生じたエノラートが求電子剤と反応することで α 位へ置換基導入が行える。一方で LDA などの強塩基を 2 等量用いるとジアニオンが形成し、反応性の高い γ 位が求電子剤と反応することで β-ジケトン化合物の γ 位への置換基導入を行うことができる[1]。しかしながら強塩基を用いることからこの方法は工業利用や大量合成には適していない。そこで我々は、強塩基を用いない温和な条件下で γ 位に置換基が導入された β-ジケトン化合物の合成を試みた。

本研究ではアセチルアセトンの β-ジケトン部分の官能基変換を行うことで強塩基を用いずにアルドール縮合を進行させ、アルドール縮合終了後に再び β-ジケトンに変換した (Figure 1)。最終的に γ 位に置換基が導入された様々な β-ジケトン化合物が中程度の収率で得られた。

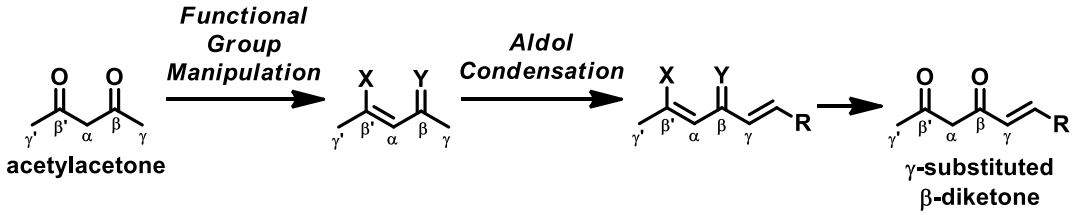


Figure 1. γ-Selective aldol condensation of β-diketones

1) Kel'in, A. V.; Mioli, A. *Curr. Chem. Org.* **2003**, *7*, 1855.

© The Chemical Society of Japan

生合成仮説に基づく DHHDP 基の合成

（富山大院理工[1]・富山大工[2]）○村山 慧斗[1]・門村 紗英[2]・阿部 仁[1]
Synthesis of DHHDP Group Based on Hypothetical Biogenetic Routes ([1]*Graduate School of Science and Engineering, University of Toyama*, [2]*Faculty of Engineering, University of Toyama*) ○Keito Murayama,[1] Sae Kadomura,[2] Hitoshi Abe[1]

Geraninn (Fig. 1) is a natural product isolated from *Geranium thunbergii* which has been used as a medicinal herb for centuries [1)]. This natural product is a representative of ellagitannins containing a dehydrohexahydroxydiphenoyl (DHHDP) group. The DHHDP group is known to be biosynthesized by oxidative coupling of two galloyl esters, and several pathways have been proposed [2)]. However, there are no examples of chemical synthesis and isolation of the DHHDP structure. In this study, we attempted the direct synthesis of the DHHDP group by oxidative coupling of the two galloyl esters. Initially, the glucose derivative possessing two galloyl esters at the 4- and 6-positions of the glucose was prepared. Then, the intramolecular coupling reaction with the prepared ester was examined by treating with PIFA. As a result, an equilibrium mixture of the DHHDP group was obtained in an inseparable form (Fig. 1).

Keywords :Ellagitannin; DHHDP Group; Hypothetical Biogenetic Routes; Oxidative Coupling

古くから薬草として用いられてきたゲンノショウコから単離された天然物である geraniin (Fig. 1) は、dehydrohexahydroxydiphenoyl (DHHDP) 基を含むエラジタンニンである [1)]。DHHDP 基は没食子酸エステル 2 分子の酸化的カップリングにより生合成されることが知られているが、化学合成によりこの部分構造を構築し、純粋な形で単離した例は知られていない [2)]。そこで本研究では、グルコース骨格上で 2 つの没食子酸エステルを酸化的にカップリングすることにより、DHHDP 基の直接合成を試みた。没食子酸 2 分子を導入したグルコース誘導体を合成し、これに PIFA を作用させることで分子内カップリングを試みたところ、平衡関係にある 2 種類の化合物を混合物として得た (Fig. 1)。

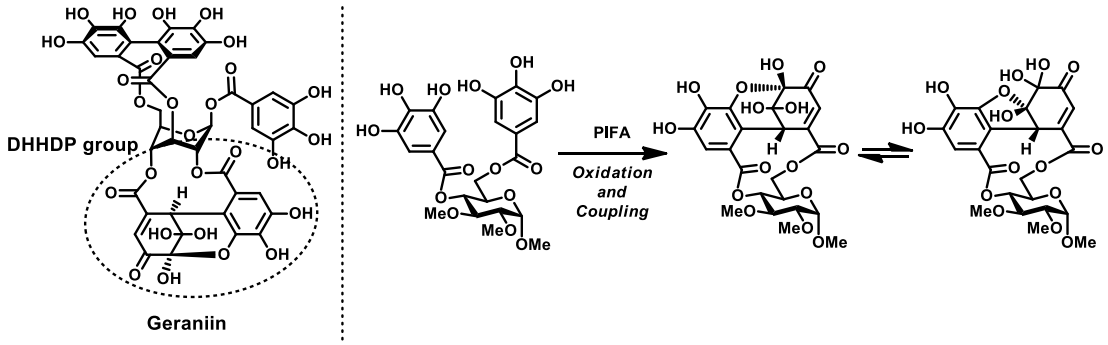


Fig. 1. The structure of geraniin and synthesis of the DHHDP group on the glucose skeleton

1) Okuda, T.; Yoshida, T.; Nayeshiro, H. *Chem. Pharm. Bull*. **1977**, *25*, 1862-1869.
2) Yamashita, T.; Matsuo, Y.; Saito, Y.; Tanaka, T. *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 1735-1740.

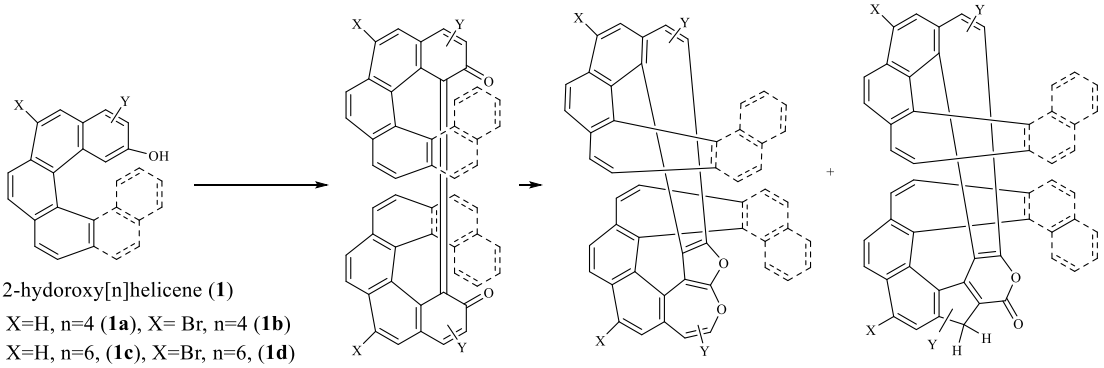
© The Chemical Society of Japan

２－ヒドロキシヘリセン誘導体の酸化的カップリング反応によるらせん型キノン誘導体の合成とその転位による種々のヘテロ環誘導体の合成

（宇都宮大院工）○内堀 宗雄・木村 なゝ実・Sharif Md. Hossain1・Mahmuda Akter・刈込 道徳
Synthesis of helical quinone derivatives by oxidative coupling reaction of 2-hydroxyhelicene derivatives and their rearrangement to various heterocyclic derivatives (Faculty of Engineering, Utsunomiya Univ.) ○Soyu Uchibori, Nanami Kimura, Sharif Md. Hossain, Mahmuda Akter, Michinori Karikomi

Three helical quinone derivatives (**2c-e**) were synthesized via oxidative coupling reactions of 2-hydroxy[6]helicene derivatives (**1c-e**). The rearrangement reactions of these derivatives were carried out under various heating conditions to elucidate the reaction conditions for the selective synthesis of oxepine derivatives (**3c**,**d**) and pyranone derivatives (**4c**,**d**), respectively. These rearrangement reactions proceeded under milder conditions compared to the quinone derivative (**1a**,**b**) obtained from 2-hydroxy[4]helicene (2-hydroxybenzo[*c*]phenanthrene) (1a,b). On the other hand, the keto-dimer obtained by the oxidative coupling reaction of 2-hydroxy[5]helicene (**1f**) did not yield the corresponding quinone derivative (**2f**).
Keywords: helicene; oxidative coupling; rearrangement; keto form; quinone

2-ヒドロキシ[6]ヘリセン誘導体(**1c-e**)の酸化的カップリング反応を経て三種類のらせん型キノン誘導体(**2c-e**)を合成した。これらを種々の加熱条件下、転位反応させ、オキセピン誘導体(**3c**,**d**)および、ピラノン誘導体(**4c**,**d**)それぞれを選択的に合成するための反応条件を明らかにした。これらの転位反応は、2-ヒドロキシ[4]ヘリセン(2-ヒドロキシベンゾ[*c*]フェナントレン) (**1a**,**b**)から得られたキノン誘導体(**2a**,**b**)と比較して、より穏やかな条件で進行することがわかった。一方、2-ヒドロキシ[5]ヘリセン(**1f**)の酸化的カップリング反応により得られたケト二量体からは相当するキノン誘導体(**2f**)は得られなかった。



2-hydoroxy[n]helicene (**1**)
X=H, n=4 (**1a**), X= Br, n=4 (**1b**)
X=H, n=6, (**1c**), X=Br, n=6, (**1d**)
X=H, n=6, Y=-(CH=CH)$_2$- (**1e**)
X=H, n=5 (**1f**)

quinone (**2a-e**)　oxepin (**3a**,**b**,**d**)　pyranone (**4c**,**d**)

© The Chemical Society of Japan

複素環で連結されたグアイアズレン二量体の合成と性質

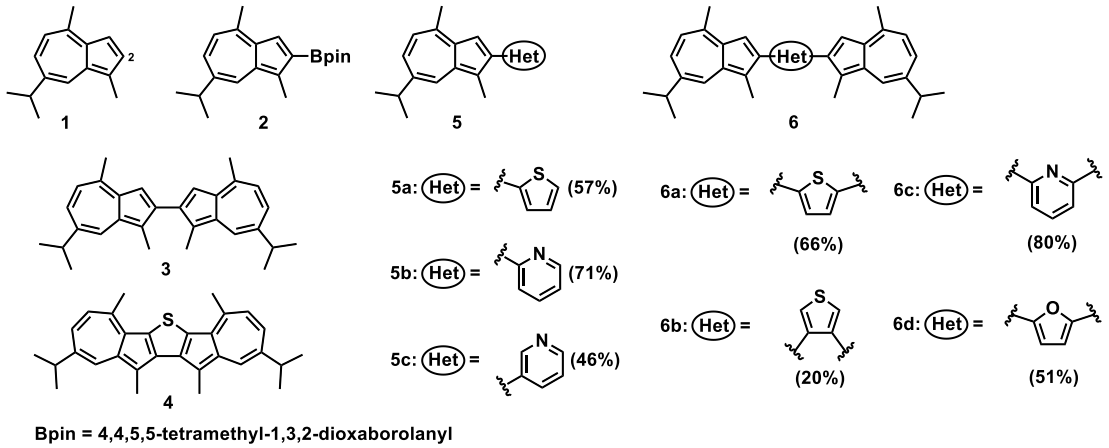
（埼玉大院理工） ○二宮 準之助・佐藤 大
Synthesis and properties of guaiazulene dimers linked with heterocycles (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Junnosuke Ninomiya and Ohki Sato

Suzuki-Miyaura cross coupling reaction of 2-(pinacolboryl)guaiazulene **2**[1] and bromoheterocyclic compounds (2-bromothiophene, 2-bromopyridine and 3-bromopyridine) with palladium cataylst [$(PPh_3)_4Pd(0)$] gave 2-(heteroaryl)guaiazulene **5a-5c**. We tried the similar reaction of **2** with dibromoheterocycles (2,5-dibromothiophene, 3,4-dibromothiophene, 2,6-dibromopyridine and 2,5-dibromofuran). As a result, corresponding guaiazulene dimers linked with heterocycles **6a-6d** were obtained, successfully. The electrochemical properties of **5** and **6** were also investigated by their cyclic voltammetry.
Keywords : guaiazulene dimer; Suzuki-Miyaura cross coupling reaction; dibromothiophene; dibromopyridine; dibromofuran

当研究室では、グアイアズレン **1** から誘導される 2-(ピナコールボリル)グアイアズレン **2**[1]のパラジウム触媒を用いた二量化による 2,2’-ビグアイアズレン **3** ならびに、**3** の硫化環化によるチオフェンが縮合したグアイアズレン二量体 **4** の合成を報告している[2]。今回、複素環で連結されたグアイアズレン二量体の合成を目指した。

まず、$Pd(PPh_3)_4$ を用いた鈴木-宮浦クロスカップリング反応により **2** と臭素化複素環化合物(2-ブロモチオフェン, 2-ブロモピリジン, 3-ブロモチオフェン)を反応させ、2-ヘテロアリール置換グアイアズレン **5a-5c** を合成した。この反応を二臭素化複素環化合物(2,5-ジブロモチオフェン, 3,4-ジブロモチオフェン, 2,6-ジブロモピリジン, 2,5-ジブロモフラン)に適用した。その結果、複素環がグアイアズレンの 2 位で連結するグアイアズレン二量体 **6a-6d** の合成に成功した。

得られた **5** および **6** の電気化学的な性質の調査を、サイクリックボルタンメトリーを用いて行ったので合わせて報告する。



1) T. Murafuji, K. Kurotobi, M. Miyauchi, K. Takakura and Y. Sugihara, *Eur. J. Org. Chem*. **2003**, 18, 3663-3665.
2) O. Sato and R. Sakai, *Heterocycles*, **2018**, 96, 1259-1265.

© The Chemical Society of Japan

硫酸ジアリルを用いた還元的アリル化反応の検討

(名市大理[1]・筑波大院数理[2]・京大院理[3]) ○大竹 耕平[1]・三輪 和平[1]・青柳 忍[1]・森迫 祥吾[2]・笹森 貴裕[2]・依光英樹[3]
Investigation of reductive allylation using diallyl sulfate ([1]*School of Biology and Integrated Sciences and Graduate School of Science, Nagoya City University,* [2]*Division of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS), University of Tsukuba,* [3]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Kohei Ohtake,[1] Kazuhira Miwa,[1] Shinobu Aoyagi,[1] Shogo Morisako,[2] Takahiro Sasamori,[2] Hideki Yorimitsu[3]

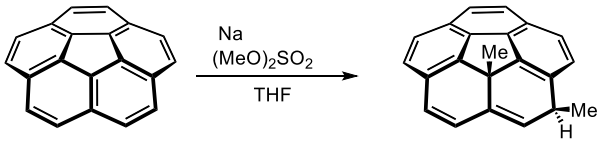
Reaction of dialkyl sulfate with C_{60} fullerene in the presence of sodium dispersion (SD) efficiently yields multiply alkylated C_{60}.[1)] Corannulene ($C_{20}H_{10}$) with a partial structure of C_{60} is also multiply alkylated by the reaction. This reaction is potentially applicable to various multiple functionalization of C_{60} and corannulene by using suitable dialkyl sulfate. We have thus synthesized diallyl sulfate and performed the reaction with corannulene in the presence of SD to examine reductive multiple allylation of corannulene.

Diallyl sulfate was obtained by a reaction of allyl iodide and silver sulfate.[2)] The synthesized diallyl sulfate was reacted with corannulene anions generated by an excess amount of SD in THF at room temperature. We obtained diallyl corannulene as a product. The reaction will be applicable to reductive multiple allylation of C_{60}.

Keywords : Sodium dispersion; Corannulene; Allylation; Fullerene; Diallyl Sulfate

硫酸ジアルキルをナトリウム分散体（SD）の共存下で C_{60} と反応させると、効率的に多重アルキル化 C_{60} が得られる[1)]。C_{60} の部分構造を有するコランニュレン（$C_{20}H_{10}$）も、この反応により多重アルキル化される（下図）。硫酸ジアルキルを適切に選ぶことで、この反応を C_{60} とコランニュレンの多様な多重官能基化に応用できる可能性がある。本研究では硫酸ジアルキルとして硫酸ジアリルを合成し、ナトリウム分散体の共存下でコランニュレンと反応させることで、コランニュレンの還元的多重アリル化反応を検討した。

硫酸ジアリルはヨウ化アリルと硫酸銀との反応により得た[2)]。合成した硫酸ジアリルを過剰量の SD で発生したコランニュレンアニオンと THF 中、室温で反応させた。生成物としてジアリルコランニュレンを得た。この反応は C_{60} の還元的多重アリル化反応に応用できる可能性がある。



1) K. Miwa, S. Aoyagi, T. Sasamori, S. Morisako, H. Ueno, Y. Matsuo, H. Yorimitsu, *Molecules* **2022**, *27*, 450.
2) S. Karsch, D. Freitag, P. Schwab, P. Metz, *Synthesis* **2004**, *10*, 1696.

© The Chemical Society of Japan

2-メトキシ-[6]ヘリセンの合成およびその特性

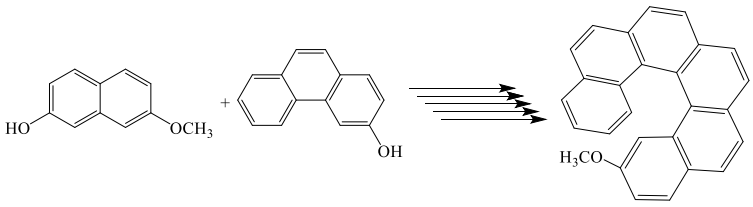
(東電大工)○宮本　誠也・宮坂　誠
Synthesis and Properties of 2-Methoxy-[6]helicene([1]*School of Engineering, Tokyo Denki University*)○Masaya Miyamoto, Makoto Miyasaka

[*n*]Helicenes are inherent chiral molecule. Due to its chirality based on the helical structure, it has been attracting attention in the field of chiral materials in recent years. Specific features include high optical properties such as high optical rotation, circularly polarized luminescence (CPL), and circular dichroism (CD). On the other hand, helicenes have the disadvantage of low fluorescence quantum yields and exhibited poor luminescence. In our laboratory, we are trying to improve the fluorescence quantum yields by introducing fluorescent groups and substituents. In our laboratory, odd helicenes such as [5] and [7]helicenes have been reported, while even helicenes have not been reported.
In this study, we have reported the synthesis of both racemic and chiral 2-methoxy-[6]helicene.

Keywords : [6] Helicene derivatives; luminescent materials

ヘリセンとはベンゼン環がオルト位で縮環したらせん状の多環芳香族化合物である[1)]。らせん構造に基づくキラリティーにより近年、キラル材料の分野で注目されている。具体的な特徴としては高い旋光性、円偏光発光(CPL)、円偏光二色性(CD)などの優れた光学特性が挙げられる[2)]。一方でヘリセンは蛍光量子収率が低く発光性に乏しいという欠点が挙げられる[3)]。これに対し当研究室では蛍光団や置換基の導入により、蛍光量子収率の向上を目指している。当研究室において、[5]、[7]ヘリセンなどの奇数ヘリセンを報告してきている。

本研究では[6]ヘリセンにメトキシ基を導入したラセミ体の 2-メトキシ-[6]ヘリセンおよびキラル[6]ヘリセンの合成と光学特性評価について報告する。



1) Matsuda, C. *et al*., Chem. Eur. J., 2022, 28, e202200132
2) Abhervé, A. *et al*., Chem. Eur. J., 2022, e202200010
3) Sapir, M. *et al*., Chem. Phys. Lett., 1975, 36, 108~110

© The Chemical Society of Japan

V 字型多環芳香族炭化水素誘導体の合成とその特性応用

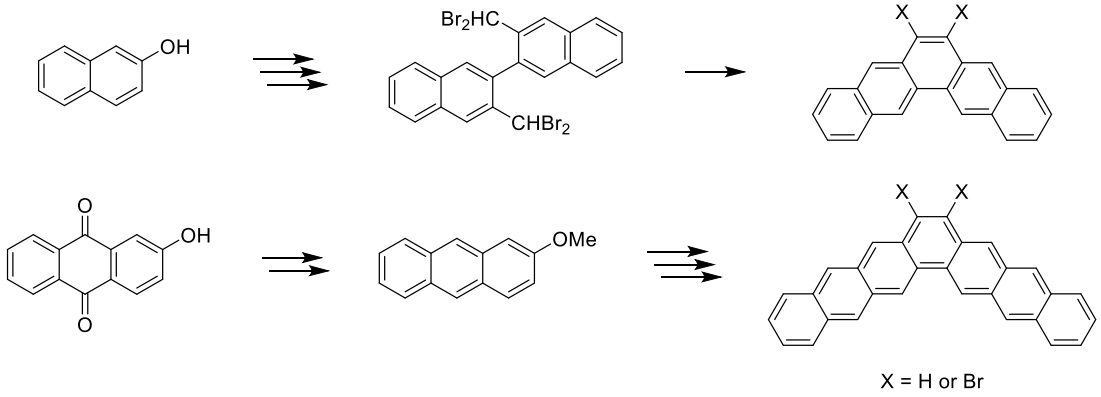
（東電大工）○鄭　賢柱・宮坂　誠
Synthesis, Properties Applications of V-shaped Polycyclic Aromatic Hydrocarbon Derivatives(*Faculty of Engineering, Tokyo Denki University*) ○ Hyeonju Jeong, Makoto Miyasaka

Compounds with multiple benzene rings fused together, such as anthracene and pyrene, are called polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), and non-planar PAHs are currently the focus of interest because they exhibit unique structure-derived chiroptical properties. However, due to destabilization of the π-conjugated system by distortion, their fluorescence quantum yields are not high. Therefore, it is expected to improve the luminescence properties by expanding the π-conjugated system and promoting delocalization of π-electrons by condensing them.

In our laboratory, we have reported the synthesis of achiral V-shaped PAHs, such as pentaphene and heptaphene, and they exhibited excellent optical properties. In this study, we synthesized V-shaped PAH derivatives and investigated their optical properties.
Keywords : V-shaped polycyclic aromatic hydrocarbon derivatives

アントラセンやピレンのように、複数のベンゼン環が縮環した化合物を多環芳香族炭化水素(PAHs)と呼び、現在、非平面型 PAHs はユニークな構造由来のキロプティカル特性を示すことから関心が注がれている。しかしながら、歪みによるπ共役系の不安定化により、蛍光量子収率は高くない[1]。そこで、これらを縮環させπ共役系を拡張し、π電子の非局在化を促すことで、発光特性の改善が期待される[2]。

当研究室では、アキラルな V 字型 PAH 誘導体であるペンタフェンおよびヘプタフェンの合成および、その優れた光学特性について報告しており、本研究では、V 字型 PAH 誘導体の合成とその特性評価ならびに応用を目的としている。



1) M. Gingras, *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42,* 968.
2) R. Mokrai *et.at., New J. Chem.*, **2021**, *45*, 8118.

© The Chemical Society of Japan

トリアゼンと不飽和炭化水素を用いたトリアゾリウム塩の合成

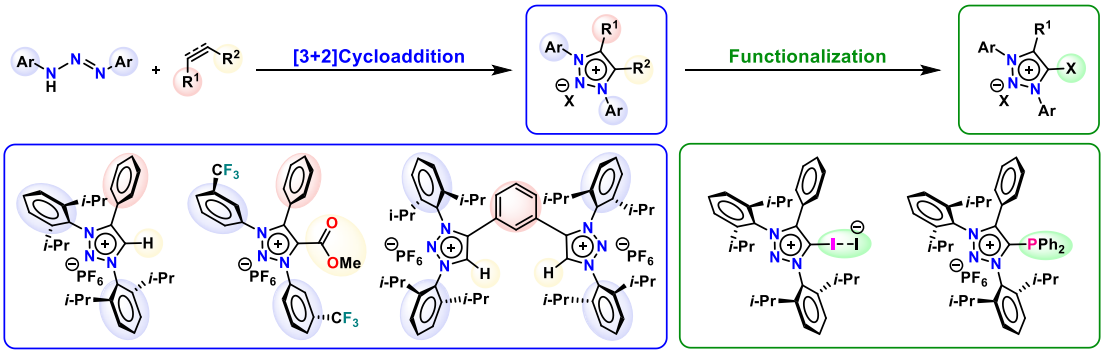
（千葉工大院工）○澤口 大輝・佐久間 正彬・小原 優輝・川松 楓・酒巻 賢太郎・西尾 和優・早川 峻輔・原口 亮介
Synthesis of Triazolium Salts from Triazenes and Unsaturated Hydrocarbons (*Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Daiki Sawaguchi, Masaaki Sakuma, Yuki Obara, Kaede Kawamatsu, Kentaro Sakamaki, Kazuhiro Nishio, Shunsuke Hayakawa, Ryosuke Haraguchi

The triazolium skeleton is a cationic heteroaromatic ring with a positive charge on the nitrogen, and it is widely used as the parent skeleton of functional molecules due to their high structural diversity. One of the most efficient methods to construct the triazolium skeleton is an oxidative [3+2] cycloaddition of triazenes with alkynes. Nevertheless, the effect of reaction parameters and substrate scope in the reaction have not yet been fully studied.

In this paper, we developed a practical protocol for the synthesis of triazolium salts and significantly expanded the substrate scope of triazenes and alkynes. Moreover, we succeeded in synthesizing triazolium salts using simple alkenes instead of alkynes. Furthermore, deprotonative functionalization reactions of triazolium salts were achieved.
Keywords : Cycloaddition; Triazolium Salt; Cationic Heteroaromatics

トリアゾリウム環は窒素上に正電荷を有するカチオン性複素芳香環であり、その高い構造多様性から機能性分子の母骨格として広く利用されている。この骨格の最も効率的な構築法の一つとしてトリアゼンとアルキンとの酸化的[3+2]環化付加反応が報告されている [1]。本反応は無触媒かつ空気下で進行するため有用なトリアゾリウム塩合成法であるが、基質適用範囲や反応条件については十分調べられていなかった。

今回我々は本反応におけるトリアゼンとアルキンの適用範囲を大幅に拡大し、構造多様性に富んだトリアゾリウム塩の合成を達成した。さらに、アルキンの代わりにアルケンを用いたトリアゾリウム塩合成にも成功した。加えて、その後の変換反応により、触媒や配位子といった機能性分子の合成も達成したので併せて報告する。



1) W. Wirschun, M. Winkler, K. Lutz, J. C. Jochims, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1998**, 1755.

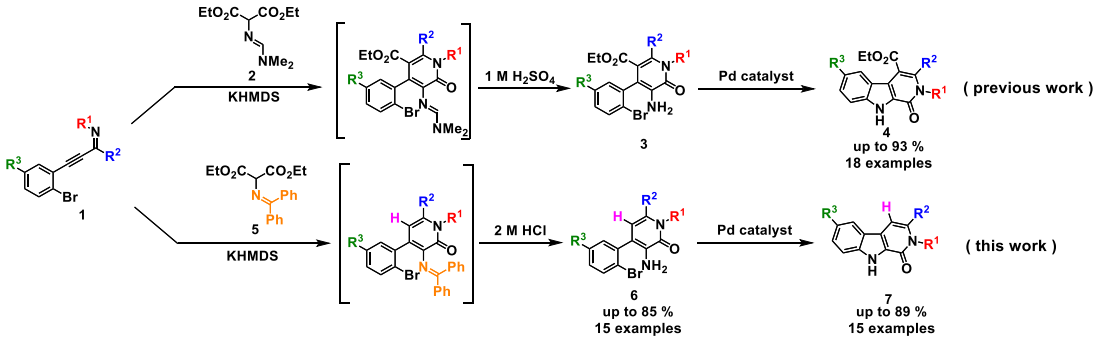
© The Chemical Society of Japan

2-アミノマロン酸ジエチルのアルキニルイミンへの共役付加反応を用いた3-アミノ-2-ピリドン合成を経るβ-カルボリン-1-オンの合成

（三重大院工）増田 大慶・○森 保乃華・森下 裕貴・佐々木 陸斗・高畑 海渡・植村 健人・八谷 巖
Synthesis of β-Carboline-1-ones via 3-Amino-2-pyridone Synthesis Using the Conjugate Addition Reaction of Diethyl 2-Aminomalonate to Alkynyl Imines (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Hiroyoshi Masuda, ○Honoka Mori, Hiroki Morishita, Rikuto Sasaki, Kaito Takahata, Kento Uemura, Iwao Hachiya

Synthesis of 2,3-disubstituted β-carbolin-1-ones is disclosed using palladium-catalyzed intramolecular amination of 3-amino-4-(2-bromophenyl)-2-pyridones prepared by the conjugate addition reaction of diethyl 2-aminomalonate having a bulkier ketimine moiety to alkynyl imines. The transformation of the synthesized 3-amino-4-(2-bromophenyl)-2-pyridones using palladium-catalyzed intramolecular amination produced 2,3-disubstituted β-carbolin-1-ones in good to high yields.
Keywords ： Conjugate Addition Reaction; 2-Pyridone; β-Carbolin-1-one

β-カルボリノンは、様々な生理活性を有しており、その薬効は、その置換基(R)によって様々である。そのため、豊富な種類の置換基を導入できる合成法が望まれている。しかし、従来の β-カルボリノンの合成法では、置換基 R^1、R^2、R^3 それぞれに任意の置換基を導入することは困難だった。近年我々は、ジメチルアミノメチレン保護基を有する 2-アミノ-マロン酸エステル **2** のアルキニルイミン **1** への共役付加反応により合成した 3-アミノ-5-エトキシ-2-ピリドン **3** の分子内アミノ化による基質適用範囲の広い 2,3-二置換 4-エトキシカルボニル-β-カルボリン-1-オン **4** の新規合成法を報告している [1]。今回、新たな求核剤としてジフェニルメチレン保護基を有する 2-アミノ-マロン酸エステル **5** を用いた共役付加反応と脱保護を行った結果、脱エトキシカルボニル化した 3-アミノ-2-ピリドン **6** が得られることを見出した。次に、Pd 触媒を用いた分子内アミノ化反応により、対応する β-カルボリン-1-オン **7** を得ることができた。本ポスター発表では、基質適用範囲および反応機構に関して詳細に報告する [2]。



1) Miura, R.; Goto, S.; Hashimoto, T.; Hachiya, I. *ACS Omega.* **2020**, *5*, 15631. 2) Masuda, H.; Morishita, H.; Sasaki, R.; Takahata, K.; Uemura, K.; Hachiya, I. *ChemistrySelect*, **2022**, *7*, e202201737.

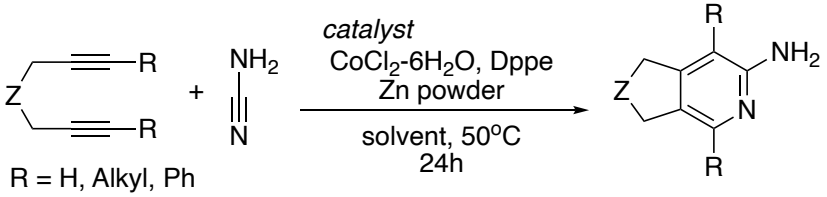
© The Chemical Society of Japan

[2+2+2]環化付加反応による無置換シアナミドを用いた縮環アミノピリジン類の合成

（阿南工業高等専門学校）○杉山 雄樹・堀井 翔太・天羽 正紀
Synthesis of Fused Aminopyridines with Unsubstituted Cyanamide by [2+2+2] Cycloaddition Reaction (National Institute of Technology, Anan College) ○Yu-ki Sugiyama, Shota Horii, Masaki Amo

2-Aminopyridine with an unsubstituted amino group can be converted into transformation reactions, and various synthetic methods have been developed for 2-aminopyridine, the raw material for these reactions. The classic methods for synthesizing 2-aminopyridines include the Chichibabin reaction and condensation reactions, such as the Konevenagel method. However, these methods are not necessarily sufficient in terms of generality due to the specificity of the raw material synthesis and each reaction. In this study, the cycloaddition of 1,6-diynes with unsubstituted cyanamides using the catalytic system $CoCl_2$-$6H_2O$/dppe/Zn for the [2+2+2] cycloaddition of alkynes/nitriles has been used to synthesize fused ring 2-aminopyridines with the corresponding unsubstituted amino groups. In particular, the reaction of 1,6-diyne derivatives with cyanamides in 1,4-dioxane or NMP solvent in the presence of 5-15 mol% cobalt catalyst afforded the corresponding 2-aminopyridines in 37-79% isolated yield.
Keywords : Cycloaddition reaction, 2-Aminopyridine

アミノ基が無置換の 2-アミノピリジンは種々の変換反応が可能であり，その原料となる 2-アミノピリジンの様々な合成法が開発されている。2-アミノピリジン類の合成は，古典的なものとして Chichibabin 反応や，Konevenagel 法などの縮合反応による合成法が挙げられるが，これらは原料合成やそれぞれの反応に特異性があり一般性の点で必ずしも十分ではない。本研究では，アルキン/ニトリルの[2+2+2]環化付加反応の触媒系 $CoCl_2$-$6H_2O$/dppe/Zn 触媒を用いて，1,6-ジインと無置換シアナミド類の環化付加反応を行うことで，対応するアミノ基が無置換の縮環 2-アミノピリジンが合成を行った。具体的に，1,6-ジイン誘導体とシアナミドを 1,4-ジオキサン又は NMP 溶媒中，コバルト触媒を 5〜15mol%存在下で反応を行うと，対応する 2-アミノピリジン類が単離収率 37〜79%で得られた。



[1] Y. Sugiyama, S. Okamoto, *SYNTHESIS*, **2011**, 2247, S. Okamoto, Y. Sugiyama, *SYNLETT*, **2013**, 1044, Y. Sugiyama, S. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 345.

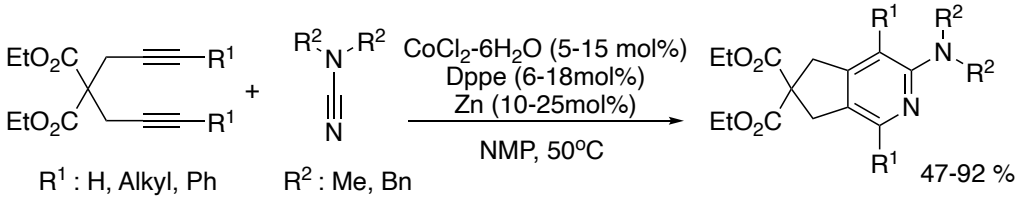
© The Chemical Society of Japan

[2+2+2]環化付加反応による 3,6-置換 2-アミノピリジン類の合成

（阿南工業高等専門学校）○堀井 翔太・杉山 雄樹
Synthesis of 3,6-Substituted 2-Aminopyridines by [2+2+2] Cycloaddition Reaction (National Institute of Technology, Anan College) ○Yu-ki Sugiyama, Shota Horii

2-Aminopyridines are used in organometallic chemistry, pharmaceutical intermediates, and organic materials. 2-Aminopyridine derivatives are classically synthesized by condensation reactions such as the Knovenagel and Hantzsch methods. However, these methods need to be more general because they require multiple steps in raw material synthesis and have specific reaction formats. Recently, one-step synthesis of 2-aminopyridine derivatives by cycloaddition of alkynes with cyanamides using transition metal catalysts such as Ni, Rh, Fe, Ir, and Co has been reported. Meanwhile, our laboratory is developing a $CoCl_2$-$6H_2O$/dppe/Zn-catalyzed [2+2+2] cycloaddition reaction of alkynes/nitriles. In contrast to the above catalyst system, this system is characterized by its high practicability, allowing cycloaddition reactions to be performed easily without isolating the complexes using stable metal hydrates and phosphorus ligands. In this study, cycloaddition reactions of 1,6-diynes with cyanamides were carried out in the presence of a cobalt catalyst. The results revealed that the corresponding 2-aminopyridine derivatives were obtained in 47-92% isolated yields.
Keywords : Cycloaddition reaction, 2-Aminopyridine

2-アミノピリジン類は，有機金属化学，医薬中間体，有機材料などに使用されている。2-アミノピリジン誘導体は，古典的には Knovenagel 法や Hantzsch 法などの縮合反応による合成が挙げられるが，原料合成を考慮すると多工程を必要とし，反応形式にも特異性があることからも一般性には乏しい。最近，Ni, Rh, Fe, Ir, Co 等の遷移金属触媒を用いてアルキンとシアナミドの環化付加反応により一段階で 2-アミノピリジン誘導体を合成する手法が報告されている。一方，当研究室では，$CoCl_2$-$6H_2O$/dppe/Zn 触媒を用いたアルキン/ニトリルの[2+2+2]環化付加反応を開発している。この触媒系は上記の触媒系と異なり，安定な金属水和物，リン配位子を用いて錯体を単離せずに簡便に環化付加反応を行うことができる実践性が高い点が特徴にある。本研究は，1,6-ジインとシアナミド類をコバルト触媒存在下で環化付加反応を行った。その結果，対応する 2-アミノピリジン誘導体が 47-92%の単離収率で得られることが明らかになった。



[1] Y. Sugiyama, S. Okamoto, *SYNTHESIS*, **2011**, 2247, S. Okamoto, Y. Sugiyama, *SYNLETT*, **2013**, 1044, Y. Sugiyama, S. Okamoto, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2016**, 54, 345.

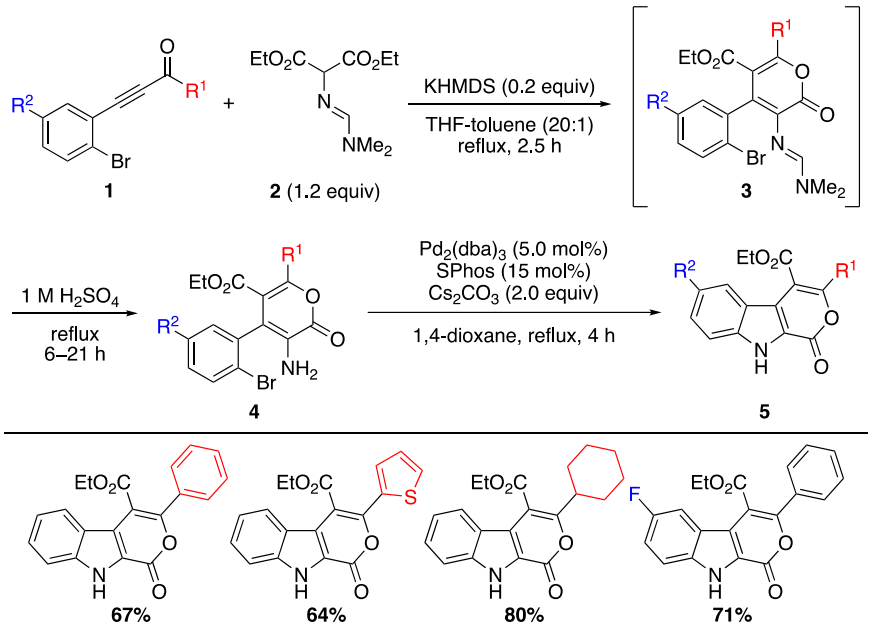
© The Chemical Society of Japan

2-アミノマロン酸ジエチルのアルキニルケトンへの共役付加反応を用いた3-アミノ-2-ピロン合成を経るピラノインドール-1-オンの合成

（三重大院工）福岡 宏太・○山崎 蓮・今井 克俊・平野 航太郎・後藤 信介・八谷 巌
Synthesis of Pyranoindol-1-ones via 3-Amino-2-pyrone Synthesis Using the Conjugate Addition Reaction of Diethyl 2-Aminomalonate to Alkynyl Ketones (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Kota Fukuoka, ○Ren Yamasaki, Katsutoshi Imai, Kotaro Hirano, Shinsuke Goto, Iwao Hachiya

Pyranoindol-1-ones have attracted much attention due to their interesting biological activities such as anti-tumor and cancer effects. Therefore, the development of an efficient synthesis of multi-substituted pyranoindol-1-ones has been highly desired. We report that the synthesis of multi-substituted pyranoindol-1-ones is developed using palladium-catalyzed intramolecular amination of 3-amino-4-(2-bromophenyl)-2-pyrones prepared by the conjugate addition reaction of diethyl 2-aminomalonate to alkynyl ketones.
Keywords : 3-Amino-2-pyrone; Pyranoindol-1-one

ピラノインドール-1-オン骨格を有する化合物は、抗腫瘍、抗がん作用などを示し、その興味深い生物活性から注目されている含窒素ヘテロ環骨格の一つである。それゆえに、多置換ピラノインドール-1-オンの新規合成法の開発は強く望まれている。今回、アルキニルケトン **1** と 2-アミノマロン酸ジエチル **2** の共役付加反応とそれに続く脱保護により、3-アミノ-2-ピロン **4** を得た。続くパラジウム触媒を用いた 3-アミノ-2-ピロン **4** の分子内アミノ化により多置換ピラノインドール-1-オン **5** が得られることを見出したので報告する [1]。



1) K. Fukuoka, K. Imai, K. Hirano, S. Goto, R. Miura, I. Hachiya, *Asian J. Org. Chem*. **2022**, *11*, e202200110.

© The Chemical Society of Japan

ビナフチル化合物の分子内ジアゾカップリングを鍵とするヘリセン様化合物の高効率合成

（千葉大院工）○麻生 尚之・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Efficient Synthesis of Helicene-like Molecules via Intramolecular Diazo Coupling of Binaphthyl Compounds as a Key Step

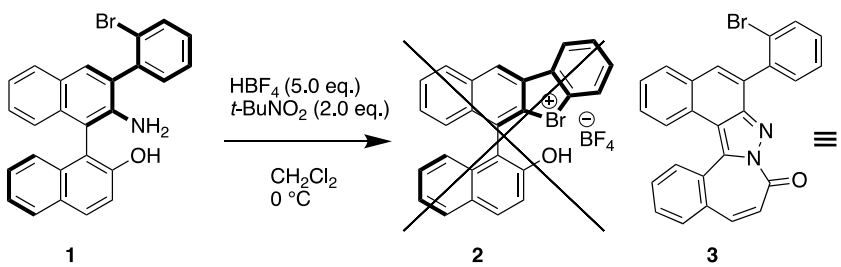
(*Faculty of Engineering, Chiba University*) ○Naoyuki Aso, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

We have developed the halogen-bonding catalysts with chiral binaphthyl backbones in these years.[1)] In the course of our research, we tried the development of a chiral halogen-bonding catalyst with a hydroxyl group **2**. However, in the step of diazotization reaction of **1**, an unknown compound was obtained as a sole product, which was identified as a helicene-like molecule **3** by X-ray crystallographic analysis of single crystal. In this study, the efficient syntheses and substrate scopes of **3** was investigated. The reaction condition optimization revealed the use of hydrochloric acid in dichloromethane at 0 °C provided the product in 95% yield. The investigation of the physical properties of **3** revealed its interesting fluorescence patterns.

Keywords: Helicene-like molecule; Diazo coupling; Ring Expansion; Heteroaromatic Compound

近年、当研究室ではキラルビナフチルを母骨格とした、ハロゲン結合触媒の開発に取り組んでいる[1)]。その一環で、我々は水酸基を有するキラルハロゲン結合触媒 **2** の開発を目指しており、その最終合成段階である **1** のジアゾ化反応において目的ではない化合物が単一の生成物として得られた。その単結晶 X 線構造解析の結果、ヘリセン様化合物 **3** であると判明し、我々は本生成物の構造や物性、およびその生成過程に関心を持ったため、本研究ではそれらの調査を行うこととした。

まず反応の最適化を行ったところ、亜硝酸 *tert*-ブチルを 2.0 当量、塩酸を 5.0 当量用いて、ジクロロメタン中 0 °C で 30 分反応を行うことで、95%収率で生成物が得られることがわかった。次に基質適用範囲の調査を行い、電子供与基、電子求引基等を導入した場合においても問題なく反応が進行することがわかった。得られたヘリセン様化合物の物性調査を行ったところ、興味深い発光パターンを有することが判明した。



1) Y. Yoshida, T. Mino, M. Sakamoto, *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13028–13033.

© The Chemical Society of Japan

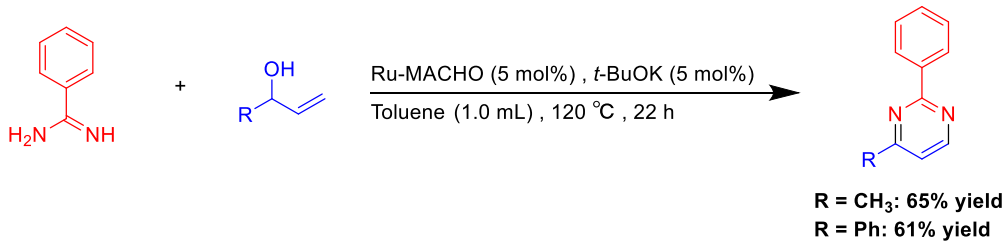
触媒的脱水素反応を利用したアミジン類とアリルアルコール類からのピリミジン類の合成

（同志社大生命）○名須川 雄仁・中村 祐士・大江 洋平・太田 哲男
Synthesis of pyrimidines from amidines and allylic alcohols using catalytic dehydrogenation
(*Department of Biomedical Information, Faculty of Life and Medical Sciences, Doshisha University*) ○Takehito Nasukawa, Yushi Nakamura, Yohei Oe , Tetsuo Ohta

We developed the synthetic method of pyrimidines from easily available allylic alcohols and amidines using dehydrogenation catalyst. Thus, the reaction of benzamidine and 3-buten-2-ol or 1-phenyl-2-propen-1-ol with Ru-MACHO as a catalyst in toluene gave the corresponding desired products in up to 65% yield.
Keywords : Dehydrogenation; Pyrimidines; Amidines; Allylic Alcohols; Cyclization

ピリミジン骨格を有する化合物は生理活性を示すものも多く、医農薬品をはじめとして様々な用途で利用されている。ピリミジン骨格の構築手法として、α,β-不飽和カルボニル化合物とアミジン類との反応を利用した手法が知られている。[1,2] しかしながら、α,β-不飽和カルボニル化合物は反応性が高くその合成や取扱いが難しいことから、よりアクセスが容易な基質の利用が求められる。このような背景から、本研究では、α,β-不飽和カルボニル化合物の 1,2-還元体であり、安定かつ入手容易なアリルアルコール類に着目し，アリルアルコール類の触媒的脱水素による α,β-不飽和カルボニル化合物の系内生成を鍵とした、新規触媒的ピリミジン合成手法の開発について検討した。

様々な検討の結果、Ru-MACHO 触媒存在下、アリルアルコール類として 3-buten-2-ol (R = CH_3) あるいは 1-phenyl-2-propen-1-ol と、benzamidine との反応から目的とするピリミジン化合物が最大 65%の収率で得られることを見出した。本会では、基質適用範囲やその反応機構等について報告する。



R = CH_3: 65% yield
R = Ph: 61% yield

1) K. S. Vadagaonkar, H. P. kalmode, K. Murugan, A. C. Chaskar, *Lett. Org. Chem,* **2015**, *12*, 447-458.
2) D. R. Fandrick, D. Reinhardt, J.-N. Desrosiers, S. Sanyal, K. R. Fandrick, S. Ma, N. Grinberg, H. Lee, J. J. Song, C. H. Senanayake, *Org. Lett,* **2014**, *16*, 2834-2837.

© The Chemical Society of Japan

ジヒドロキシヘリセン誘導体の酸化的カップリング反応によるヘテロ環化合物の合成

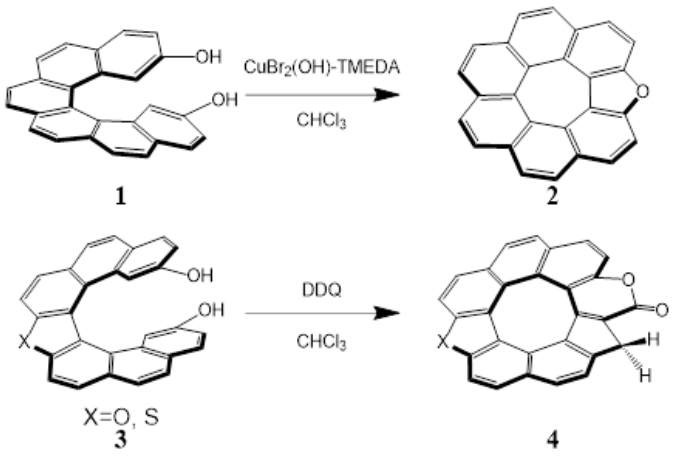
(宇都宮大院工) ○植木 健介・鈴木 康生・永見 一起・成田 雄太郎・刈込 道徳
Synthesis of heterocyclic compounds by oxidative coupling reaction of dihydroxyhelicene derivatives (Faculty *of Engineering, Utsunomiya Univ.*) ○Kensuke Ueki, Suzuki Koki, Kazuki Nagami, Yutaro Narita, Michinori Karikomi

Oxidative coupling reactions of fused ring phenols with helicene skeletons dimerize to form helicene-like molecules. On the other hand, the oxidative coupling reaction of a helicene derivatives with two hydroxy groups was found to yield a circulene-like derivatives that underwent an intramolecular oxidative coupling reaction. The reaction of 2,15-dihydroxy[6]helicene derivative (**1**) in the presence of 5 mol% copper-amine complex in chloroform resulted in a dimer by intermolecular reaction. Depending on the reaction conditions, the oxa[7]circulene derivative (**2**) was obtained after an intramolecular coupling reaction proceeded and a furan ring was formed by a dehydration reaction. In the case of the dihydroxyhetero[7]helicene derivative (**3**), in which the benzene ring was partially replaced by a furan or thiophene ring, the reaction with DDQ resulted in a heterocirculene-like derivative (**4**) containing a pyranone ring.

Keywords : helicene; circulene; oxidative coupling; Intermolecular coupling; rearrangement

これまでヘリセン骨格を有する縮環フェノール類の酸化的カップリング反応によって二量体し、ヘリセン類似のらせん型化合物が生成する事を明らかにした。一方、二つのヒドロキシ基を有するヘリセン誘導体の酸化的カップリング反応を行ったところ、分子内の酸化的カップリング反応を経た環状のサーキュレン類似の誘導体が得られることを明らかにした。

2,15-ジヒドロキシ[6]ヘリセン誘導体(**1**)をクロロホルム中、5mol%の銅-アミン錯体存在下で反応させた結果、分子間反応による二量体が得られた。また、反応条件によっては分子内でカップリング反応が進行した後、脱水反応でフラン環が形成されたオキサ[7]サーキュレン誘導体(**2**)が得られた。ベンゼン環の一部をフラン環やチオフェン環で置き換えたジヒドロキシヘテロ[7]ヘリセン誘導体(**3**)の場合には、DDQ による反応の結果、ピラノン環を有する、ヘテロサーキュレン類似の誘導体(**4**)が得られた。



© The Chemical Society of Japan

イミダゾール-2-カルボン酸誘導体の合成法開発

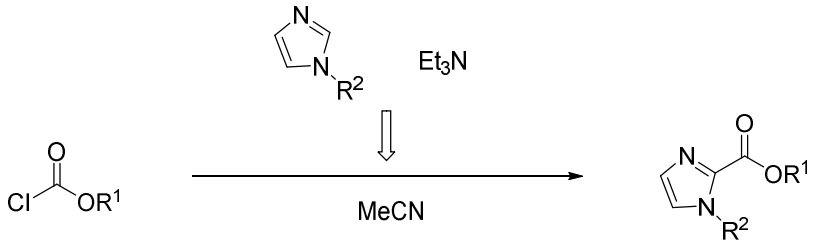
（東レ株式会社）○藤田達也・村上正徳

Efficient method for the preparation of Imidazole-2-carboxylic acid derivatives (Toray Industries, Inc.) ○Tatsuya Fujita, Masanori Murakami

Imidazole-2-carboxylic acid derivatives have been recognized as an important structural motif in Pharmaceuticals and their intermediates. Imidazole-2-carboxylic acid derivatives can be synthesized by adding Chloroformate to a solution containing Imidazole derivative and base such as Triethylamine[1]. However this method is difficult to scale up due to the reduction in yield. We herein report an efficient scale-up method for preparation of Imidazole-2-carboxylic acid derivatives. Using this method, Imidazole-2-carboxylic acid derivatives can be synthesized in high yield without depending on the reaction scale[2].

イミダゾール-2-カルボン酸誘導体は、医薬品またはそれらの製造中間体の中に数多く見られる有用な構造であり、一般的な合成法としては、イミダゾール誘導体とトリエチルアミン等の塩基を含む溶液に、クロロギ酸エステル誘導体を添加する方法が報告されている [1]。本法を用いることにより、1 g 程度の小スケールであれば、イミダゾール-2-カルボン酸誘導体が高収率で合成可能であるが、スケールアップとともに収率が低下することが、文献中に記載されている。実際に我々の実験においても、数十 g スケールの反応では収率が大幅に低下し、スケールアップが困難であった。

本研究では、スケールアップ可能なイミダゾール-2-カルボン酸誘導体の合成法開発を目指して検討を進めた結果、前記合成法を改良し、クロロギ酸エステル誘導体溶液に対してイミダゾール誘導体を添加する方法を取ることにより、反応のスケール、試薬の添加時間等の因子によらず、目的のイミダゾール-2-カルボン酸誘導体が高収率で得られることを見出したので報告する [2]。また、本合成法について、塩基、溶媒等の影響についても検討したので、その詳細についても合わせて報告する。



1) K. Krowicki, J. W. Lown, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3493.
2) T. Kanno, JP6507976, 2019.

© The Chemical Society of Japan

2 位をアリールスルホニル基及びアリールスルフィニル基で修飾した Botryllazine B 類縁体の合成とアルドース還元酵素阻害活性

（東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]）○白井 祐生[1]・後藤 勝[1]・齋藤 良太[1,2]

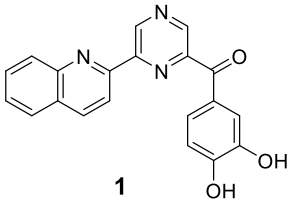
Synthesis and Aldose Reductase Inhibitory Activity of Botryllazine B Analogues Modified with Arylsulfonyl and Arylsulfinyl Groups at the C2-Position

([1]*Toho University,* [2]*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University*)
Yu Shirai[1], Masaru Goto[1], Ryota Saito[1,2]

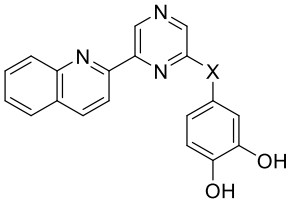
Inhibition of aldose reductase (AR) in the polyol metabolic pathway is considered to be effective in the treatment of diabetic complications, and various aldose reductase inhibitors (ARIs) have been developed. We have been demonstrating structure-activity relationship studies of botryllazine B analogues as aldose reductase inhibitors. In this study, we designed and synthesized new analogues (**2-4**) in which the carbonyl group at the C2-position of botryllazine B was converted into sulfonyl, sulfinyl, and sulfide groups, to investigate whether these transformations affect the AR inhhibitary activity or not. The results showed that **2** with sulfonyl group was the most potent, followed by the sulfinyl derivative **3**. The sulfide derivative showed only moderate activity, indicating that the acidity of the hydroxyl group on the C2 benzoyl is important for increasing the AR inhibitory activity.

Keywords:Aldose reductase inhibitor; Pyrazine; Sulfonyl group; Sulfinyl group; Structure-activity relationship study

ポリオール代謝経路の律速酵素であるアルドース還元酵素 (AR) の阻害は糖尿病合併症の治療に効果的とされ、これまでに様々なアルドース還元酵素阻害剤 (ARI) の開発がなされてきた。当研究室では、アルドース還元酵素の阻害剤として botryllazine B を鍵構造とした化合物の構造活性相関研究を行い、その結果、ピラジンの C6 位に二環式複素環を導入し、かつ C2 位のアロイル基が 2 つの水酸基を持つ誘導体 (**1**) で高い阻害活性を示した。[1)] 本研究では、新たに C2 位のカルボニル基を電子求引性のスルホニル基及びスルフィニル基に変換した類縁体 **2** 及び **3** と、これらの還元体 **4** をそれぞれ合成し、それらのアルドース還元酵素阻害活性評価を行なった。その結果、**2-4** の中ではスルホニル基を有する誘導体 **2** が最も阻害活性が高く、次いでスルフィニル誘導体 **3** であった。スルフィド誘導体 **4** は中程度の活性しか示さず、水酸基の酸性度がアルドース還元酵素の阻害活性を上げるのに重要であることが示された。



1



2: X = SO_2 (IC_{50} = 3.67 ± 1.54 μM)
3: X = SO (IC_{50} = 7.73 ± 1.62 μM)
4: X = S (IC_{50} = 23.4 ± 1.1 μM)

1) R. Saito *et al*., 247th ACS National Meeting, Mar. 16-20, 2014, Dalles, TX, U.S.A.

© The Chemical Society of Japan

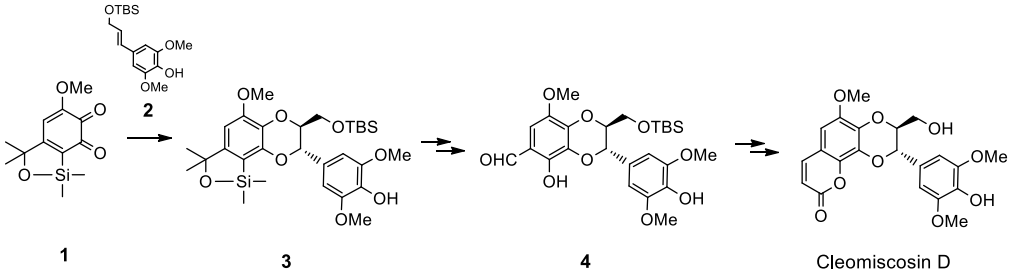
オルトキノンの環化付加反応を利用したクレオミスコシン D の全合成

(岡山理大院理 [1]・岡山理大理 [2]) ○實近　大樹 [1]・木村　亮太 [1]・友國　史弥 [2]・三浦　晶 [1]・安田和貴 [2]・窪木　厚人 [1,2]・原村　昌幸 [1,2]・大平　進 [1,2]
Total Synthesis of Cleomiscosin D *via* Cycloaddition of *o*-Quinone ([1]Graduate School of Science, Okayama University of Science, [2]Department of Biochemistry, Okayama University of Science.) ○Hiroki Sanechika[1], Ryota Kimura[1], Fumiya Tomokuni [2], Aki Miura[1], Kazuki Yasuda [2], Atsuhito Kuboki[1,2], Masayuki Haramura[1,2], Susumu Ohira[1,2]

Cleomiscosin D, which has 1,4-benzodioxane and coumarin, was isolated from seeds of *Cleome viscose* and exhibits antioxidant and antibacterial activities. In the presentation, we wish to report a total synthesis of Cleomiscosin D using a regioselective cycloaddition of *o*-quinone and protected sinapyl alcohol unit which affords 1,4-benzodioxane and has been reported by our group recently.[1] *o*-Quinone **1** was derived from acetosyringone by sequential procedure involving cyclization of TMS ether of tertiary alcohol and oxidation of phenol by IBX. Cycloaddition of **1** and **2** proceeded regioselectively to give 1,4-benzodioxane **3**, and then was converted to aldehyde **4**. The coumarin skeleton was constructed by Wittig reaction and isomerization of double bond to accomplish a total synthesis of Cleomiscocin D.
Keywords :　o-Quinon; Cycloaddition Reaction; 1,4-Benzodioxane

クレオミスコシン D は、*Cleome viscoa* の種子より単離された抗酸化作用、抗菌活性を有する化合物であり、クマリンおよび 1,4-ベンゾジオキサン骨格を併せ持つことが構造的特徴である。今回、我々が開発したオルトキノンの位置選択的な環化付加反応による 1,4-ベンゾジオキサン構築 [1] を鍵段階とした全合成について検討した。

アセトシリンゴンより出発し、TMS エーテルの分子内環化、IBX によるフェノールのオルトキノン変換反応を利用することにより、環化付加前駆体であるオルトキノン **1** を得た。鍵段階である **1** と **2** の環化付加反応は位置選択的に進行し、付加体 **3** を単一のジアステレオマーとして得ることができた。**3** のアリールシランをフェノールへ、三級アルコールをアルデヒドへ変換することによって **4** とした後、Wittig 反応および異性化によりクマリン骨格を構築し、クレオミスコシン D を得ることができた。



1) Kuboki, A.; Yamamoto, T.; Taira, M.; Arishige, T.; Konishi, R.; Hamabata, M.; Shirahama, M.; Hiramatsu, T.; Kuyama, K.; Ohira, S., *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 2558.

© The Chemical Society of Japan

亜臨界水中における無触媒条件下での Pictet-Spengler 反応

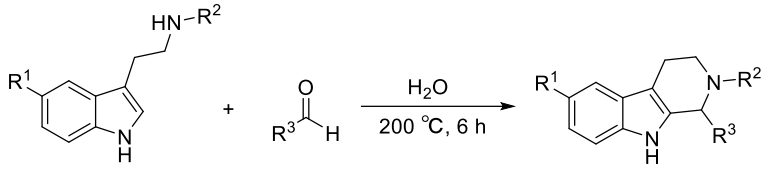
(名工大[1]・名工大院工[2]) ○水野 愛星[1]・平下 恒久[2]
Pictet-Spengler reaction in subcritical water under non-catalytic conditions ([1]*Nagoya Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Manase Mizuno,[1] Tsunehisa Hirashita[2]

In subcritical water, various β-ethylaminoarenes underwent the Pictet-Spengler reaction with formaldehyde to give the corresponding cyclization products without the addition of catalysts. We report that benzyl protection of the amino group of β-ethylaminoarenes allowed the reaction to proceed with a variety of aromatic and aliphatic aldehydes, yielding the corresponding tetrahydro-β-carbolines in moderate yields.
Keywords : Pictet-Spengler reaction; Subcritical water; Hydrothermal reaction; Green Chemistry

亜臨界水 (沸点から臨界点までの領域の水) は常温・常圧の水と比べ、有機化合物の溶解性が向上し、イオン積が約 1000 倍大きくなるなどの性質を有しているため、特異な反応媒体として機能することが期待される。当研究室では以前に、亜臨界水中、無触媒で β-エチルアミノアレーンの Pictet-Spengler 反応がホルムアルデヒドでは高収率で進行することを報告した[1)]。今回、β-エチルアミノアレーンのアミノ基をベンジル保護したところ、ホルムアルデヒド以外のアルデヒドからも Pictet-Spengler 反応が進行し、対応するテトラヒドロ-β-カルボリンが得られたため、その詳細を報告する。

トリプタミンとベンズアルデヒドを 200 ℃ の水中で 6 時間反応させると、対応する環化生成物 **3** が 17%で得られたが、大部分はイミンとして回収された (entry 1)。トリプタミンのアミノ基をベンジル保護して反応させると、ベンズアルデヒドからは 49%、3-フェニルプロピオンアルデヒドからは 40%で環化生成物 **3** が得られた (entries 2 and 3)。4-メトキシベンジル基でトリプタミンのアミノ基を保護した場合には収率に変化はなかったが (entry 4)、インドールにメトキシ基を導入すると、収率が向上した (entry 5)。

Table 1. The Pictet-Spengler reaction in subcritical water



1 **2** **3**

entry	R^1	R^2	R^3	^{1}H NMR yield (%)	
				3	recovery of **1**
1 [1)]	H	H	Ph	17	0
2	H	Bn	Ph	49	16
3	H	Bn	$C_6H_5CH_2CH_2$	40[a]	22
4	H	4-$MeOC_6H_4CH_2$	Ph	50	24
5	OMe	Bn	Ph	62	7

[a] Isolated yield.

1) 小川昌輝, 平下恒久, 荒木修喜, *日本化学会第 94 春季年会*, **2014**, 2A2-17.

© The Chemical Society of Japan

7-アリールジヒドロピラノ[3,2-c]ピラゾール誘導体の合成

（日大院生産工[1]・日大生産工[2]）○古家 康明[1]・市川 隼人[2]

Synthesis of 7-Aryldihydropyrano[3,2-c]pyrazole Derivatives ([1]*Department of Applied Molecular Chemistry, Graduate School of Industrial Technology, Nihon University,* [2]*Department of Applied Molecular Chemistry, College of Industrial Technology, Nihon University*) ○Yasuaki Furuya,[1] Hayato Ichikawa[2]

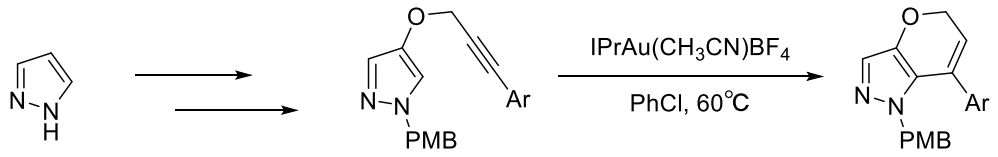
Pyrazoles have been useful compounds on pharmaceuticals, agrochemicals and advanced materials. Thus, new synthetic methods for pyrazole derivatives are attracting much attention. We have previously reported the selective synthesis of pyrazole-fused compounds via regioselective Claisen rearrangement of 4-aryloxypyrazoles[1)]. On the other hand, gold-catalyzed intramolecular aromatic electrophilic substiution reaction of 4-propargyloxyisoxazoles which has similar skeleton of pyrazole has reported[2)].

In this study, we report the synthesis of 4-propargyloxypyrazoles **2** and their subsequent conversion to 7-aryldihydropyrano[3,2-c]pyrazoles **1** by gold-catalyzed cyclization. As a result, various pyrano[3,2-c]pyrazoles were obtained good to excellent yields.

Keywords : Intramolecular Cyclization; Pyrazoles

ピラゾールは現在使用されている医薬、農薬に広く見られる。そのためピラゾール誘導体の新たな合成手法の開発に注目が集まっている。当研究室ではこれまでに 4-アリルオキシピラゾールの位置選択的クライゼン転位を利用したピラゾール縮環化合物の合成を報告している [1)]。一方ピラゾールと類似骨格をもつイソオキサゾールにおいて、4-プロパルギルオキシイソオキサゾールに金触媒を用いると、分子内芳香族求電子置換反応により環状エーテルが縮環したイソオキサゾール誘導体が生成すると報告されている [2)]。

ピラゾールの 4 位の炭素に酸素が結合するピラノピラゾールは統合失調症やアルツハイマー型認知症治療薬の開発において、M4 陽性アロステリックモジュレータとして注目されているにもかかわらず、報告例がほとんどないことから、本研究では 4-プロパルギルオキシピラゾール類 **2** を合成し、続いて金触媒を用いた環化反応により 7-アリールジヒドロピラノ[3,2-c]ピラゾール **1** への変換を行った。その結果、穏やかな条件下、良好な収率で **1** が得られた。



2 **1**

1） Ichikawa, H.; Takashima, H.; Shimizu, S. *Heterocycles* **2021**, 103, 980, Ichikawa, H.; Watanabe, R.; Fujino, Y.; Usami, Y. *Tetrahedron Lett.* **2011**, 52, 4448.
2） Morita, T.; Fukuhara, S.; Fuse, S.; Nakamura, H. *Org. Lett.* **2018**, 20, 433.

© The Chemical Society of Japan

縮合多環骨格に窒素原子を有するペロピレン誘導体の合成と物性

(阪公大院理) ○稲田 秀真・舘 祥光・小嵜 正敏

Synthesis and Properties of Peropyrene Derivatives with Nitrogen Atoms in Conjugating Frameworks

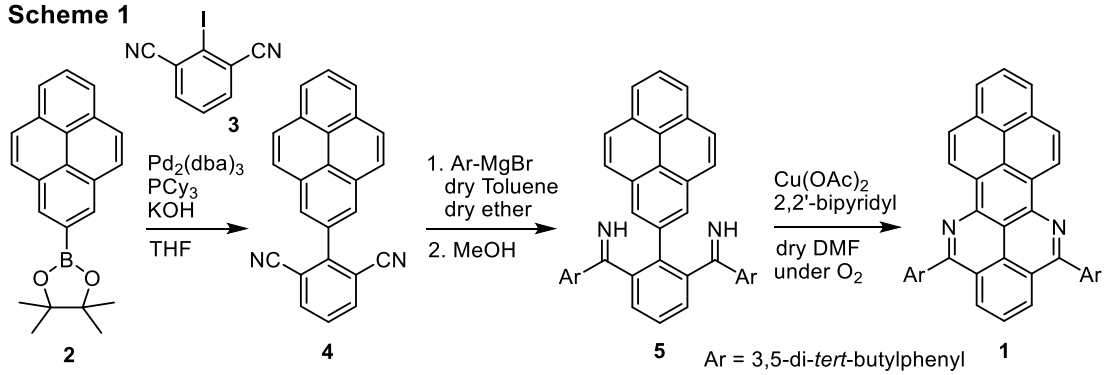
(*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Hotsuma Inada, Yoshimitsu Tachi, Masatoshi Kozaki

A nitrogen-containing peropyrene **1** with a polar π-conjugated system was synthesized in three steps from boronic acid ester **2** and 2-iodoisophthalonitrile (**3**) using two kinds of aromatic C-H activation reactions. The compound **1** has good solubility for common organic solvents due to 3,5-di-*tert*-butylphenyl groups. Toluene solution of **1** showed an absorption band with clear vibrational structure at λ_{max} = 428, 456, 487 nm and fluorescence at λ_{max} = 506 nm (λ^{ex} = 342 nm). In this presentation, we will report the synthesis and properties of **1**.

Keywords: nitrogen-containing peropyrene; UV-Vis absorption, fluorescence

新規電子材料の開発を目的として分極型共役系を有する含窒素ペロピレン **1** を合成しその性質を評価した。二種類の芳香環 C-H 活性化法を用いる独自の合成法を応用して化合物 **1** をボロン酸エステル **2** と 2-ヨードイソフタロニトリル (**3**) から 3 段階で合成した (Scheme 1) [1]。3,5-ジ-*tert*-ブチルフェニル基を有する **1** は有機溶媒に良好な溶解度をもっていた。トルエン中で **1** の紫外可視吸収スペクトルを測定すると振動構造をもつ吸収 (λ_{max} = 428, 456, 487 nm) が観測された。また **1** のトルエン溶液を波長 342 nm の光で励起すると 506 nm に極大波長をもつ蛍光が観測された。発表では、含窒素アザペロピレン誘導体の合成と性質を詳細に報告する。

Scheme 1



[1] Y. Omura, Y. Tachi, K. Okada, M. Kozaki *J. Org. Chem.* **2019**, *84*, 2032–2038.

© The Chemical Society of Japan

Reaction of *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazoles with *β*-Diketones

([1]*Department of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*, [2]*Advanced Course of Applied Chemistry, Kobe City College of Technology*) ○Takuya Koizumi,[1] Yuto Yabuuchi,[2] Yuki Sakai,[1] Taiga Fujimoto,[1] Ryoto Itani,[1] and Naoki Michihira[1]

Keywords: *N*-Sulfonyl-1,2,3-Triazole; Imino carbenoid; Rhodium carboxylate; Substituent effect

Imino carbenoids **I** derived from *N*-sulfonyl-1,2,3-triazoles **1** can undergo useful tandem reactions, because they have a nucleophilic imino group in addition to an electrophilic carbenoid moiety.[1,2] In the present study, we investigated that Rh(II)-catalyzed reaction of *N*-mesyl-1,2,3-triazoles (**1a**) with cyclic *β*-diketones **2**.

Enaminones **3a** were formed as a major product by the 2 mol% $Rh_2(piv)_4$-catalyzed reactions of **1a** with 3 equiv. of **2a**–**c** (Table 1, Entries 1, 2, and 4). On the other hand, 2,3-fused pyrrole **4ac** were obtained in moderate yield by the 2 mol% $Rh_2(hex)_4$-catalyzed reaction of **1a** with 3 equiv. of dimedone (**2c**) (Table 1, Entry 3). The 2 mol% $Rh_2(piv)_4$-catalyzed reaction of **1a** with 3 equiv. 1,3-cyclopentanedione (**2e**), or 3 equiv. of 5-phenyl-1,3-cyclohexanedione (**2d**) gave triazole skeleton-remained products **5ae** and **5'ad**, respectively (Table 1, Entries 5, and 6). In addition, triazole skeleton-remained product was confirmed as a major product of the 2 mol% $Rh_2(piv)_4$-catalyzed reactions of **1a** with 1 equiv. of **2d**. However, triazole skeleton-remained product was not confirmed in the 5 mol% $Rh_2(piv)_4$-catalyzed reactions of **1a** with 1 equiv. of **2d**.

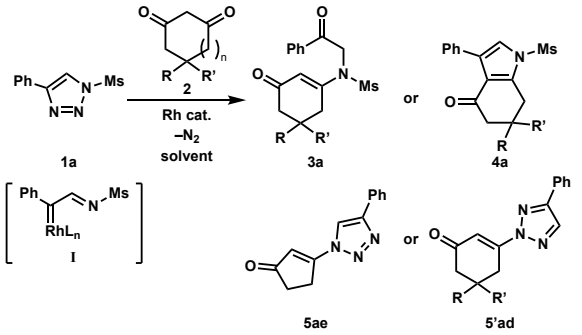


Table 1. Reaction of triazole 1a with cyclic *β*-diketones 2 under various conditions[a]

Entry	2	R	R'	n	Rh cat.	Solvent	Temp.	Yield[b] (%)			
								3a	4a	5a	5'a
1	2a	H	H	1	$Rh_2(piv)_4$	Toluene	100 °C	42	–	–	–
2	2b	CH_3	H	1	$Rh_2(piv)_4$	Toluene	100 °C	58	–	–	–
3	2c	CH_3	CH_3	1	$Rh_2(hex)_4$	Toluene	100 °C	23	22	–	–
4	2c	CH_3	CH_3	1	$Rh_2(piv)_4$	Toluene	100 °C	33	12	–	–
5	2d	Ph	H	1	$Rh_2(piv)_4$	Toluene	100 °C	–	–	–	49
6	2e	H	H	0	$Rh_2(piv)_4$	1,2-DCE	reflux	–	–	33	–

[a]Conditions: 1 (1.0 mmol), 2 (3.0 mmol), 4 Å MS (400 mg), and Rh(II) catalyst (2 mol%) were combined in solvent (5 ml) and stirred under an argon atmosphere. [b]Isolated yield.

1) a) Davies, H. M. L.; Alford, J. S. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *143*, 5151. b) Gevorgyan, V.; Chattopadhyay, B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 862. 2) a) Cheng, W.; Tang, Y.; Xu, Z.-F.; Li, C.-Y. *Org. Lett.* **2016**, *18*, 6168. b) Mi, P.; Yuan, H.; Wang, H.; Liao, P.; Zhang, J.; Bi, X. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 1289.

© The Chemical Society of Japan

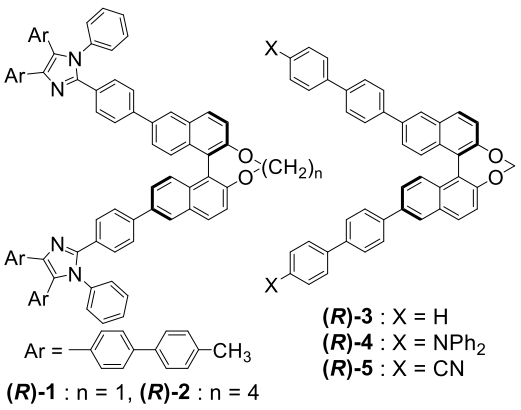
ジビフェニル置換架橋型(*R*)-ビナフチル誘導体の合成と物性

（崇城大院工[1]・崇城大薬[2]・大分大理工[3]）○川井田 徹[1]・水城 圭司[1]・杉浦 正晴[2]・原田 拓典[3]・八田 泰三[1]

Synthesis and Properties of Dibiphenyl-substituted Bridged (*R*)-Binaphthyl Derivatives

(*[1]Graduate School of Engineering and [2]Faculty of Pharmaceutical Science, Sojo University, [3]Faculty of Science and Technology, Oita University*) ○ Toru Kawaida,[1] Keiji Mizuki,[1] Masaharu Sugiura,[2] Takunori Harada,[3] Taizo Hatta[1]

Circularly polarized luminescent (CPL) materials have recently attracted attention because they can be used as light-emitting materials for circularly polarized organic light-emitting diodes (CP-OLEDs) that can be applied to quantum computing, bioresponsive imaging, asymmetric synthesis, and three-dimensional displays. On the other hand, it is known that the introduction of dye units into non-centrochirality unit results in remarkable chiroptical properties.



Therefore, in this study, we have developed blue fluorescent bridged (*R*)-binaphthyl derivatives **(*R*)-1** and **(*R*)-2** having tetraarylimidazole units that function as blue light-emitting moieties[1)], and dibiphenyl-substituted bridged (*R*)-binaphthyl derivatives **(*R*)-3**, **(*R*)-4** and **(*R*)-5**, and have compared the chiroptical properties of **(*R*)-1** ~ **(*R*)-5**.

(*R*)-3, **(*R*)-4**, and **(*R*)-5** all exhibited blue fluorescence in the same as **(*R*)-1** and **(*R*)-2**, and their CD properties, absorption dissymmetry factors ($|g_{abs}|$), were 1.7×10^{-3}, 1.7×10^{-3}, and 4.9×10^{-4}, respectively. It was revealed that the $|g_{abs}|$ values of **(*R*)-3** and **(*R*)-4** were larger than **(*R*)-1** (4.5×10^{-4}) and **(*R*)-2** (5.5×10^{-4}). Their CPL properties, the luminescence dissymmetry factor ($|g_{lum}|$), are currently under investigation.

Keywords : Circularly polarized luminescence; Circular dichroism; Binaphthyl derivatives; Blue fluorescence; Chiroptical property

円偏光発光（CPL）材料は、量子コンピューティング、生体応答イメージング、不斉合成、3 次元ディスプレイへの応用が可能な円偏光有機発光ダイオード（CP-OLED）の発光材料となることから、最近注目を集めている。一方、非中心不斉に色素ユニットを導入すると、顕著なキロプティカル特性を発現することが知られている。

そこで本研究では、青色発光部位として機能するテトラアリールイミダゾールユニットを架橋型(*R*)-ビナフチル誘導体に導入した青色蛍光性**(*R*)-1**, **(*R*)-2** と、ビフェニル基を直結したジビフェニル置換架橋型(*R*)-ビナフチル誘導体**(*R*)-3**, **(*R*)-4**, **(*R*)-5** を開発すると共に、**(*R*)-1**～**(*R*)-5** のキロプティカル特性ついて比較検討した。

(*R*)-3, **(*R*)-4**, **(*R*)-5** は**(*R*)-1**, **(*R*)-2** と同様に、いずれも青色蛍光性を示し、CD 特性である異方性因子（$|g_{abs}|$）は、それぞれ 1.7×10^{-3}, 1.7×10^{-3}, 4.9×10^{-4} となり、**(*R*)-3**, **(*R*)-4** は**(*R*)-1**（4.5×10^{-4}）、**(*R*)-2**（5.5×10^{-4}）よりも大きいことが明らかになった。なお、CPL 特性（$|g_{lum}|$）については、現在検討中である。

1) Y. Shimada, S. Matsumoto, K. Mizuki, T. Hatta, The 100th CSJ Annual Meeting, **2020**.

© The Chemical Society of Japan

天然アミノ酸を用いた複素多環芳香族化合物の合成および発光特性

（阪公大院理）○舘祥光・前田 泰聖・小嵜正敏
Syntheses and photophysical properties of heteroatom-rich polycyclic aromatic compounds derived from natural amino acids. (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Yoshimitsu Tachi, Taisei Maeda, Masatoshi Kozaki

Polycyclic heteroaromatic compounds, which are constructed by incorporating hetero atoms into polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH), are expected to have unique electronic and optical properties. We focused on natural amino acids as a starting material for heteroatom-rich aromatic compounds and developed a synthetic method of polycyclic hetero aromatic compounds by amide condensation. This time, we synthesized a series of polycyclic compounds (His-His, His=His, Gly-His, Gly=His) with a diketopiperazine ring from histidine and glycine derivatives and evaluated their properties.

Keywords: Polycyclic Heteroaromatics; Amino Acids; *Hetero Atom*; *Diketopiperazine*

多環芳香族炭化水素 (PAH) にヘテロ原子を導入した化合物は、複素多環芳香族化合物と呼ばれ、対応する PAH と比較して電子物性、光学的性質等の向上が期待される。我々は、ヘテロ原子を多く含む多環芳香族化合物の原料として天然アミノ酸に注目し、出発原料である L-ヒスチジンからアミド縮合により複素多環芳香族化合物を合成する方法を開発した。

今回、ヒスチジン誘導体およびグリシン誘導体の縮合により、アミド縮合によってジケトピペラジン環をもつ複素多環芳香族化合物群 (His-His, His=His, Gly-His, Gly=His) を合成した。発表では、これら標的分子群の合成、物性評価について述べる。

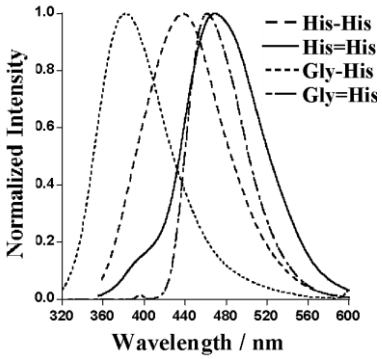
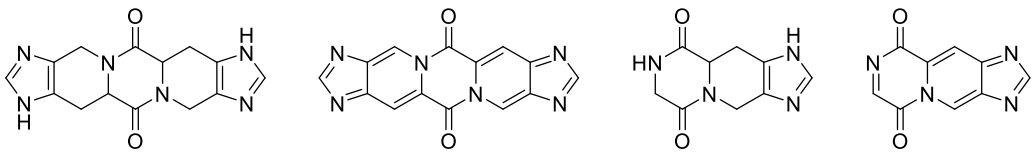


Figure 1. (His-His, His=His, Gly-His, Gly=His) の蛍光スペクトル



© The Chemical Society of Japan

ビス（トリアリールアミノ）置換テトラアリールイミダゾールおよびフェナントロイミダゾールの合成と物性

（崇城大院工 [1]）○八田 泰三 [1]・藤本 ももか [1]・島田 祐輔 [1]・水城 圭司 [1]
Synthesis and Properties of Bis(triarylamino)-substituted Tetraarylimidazole and Phenanthroimidazole ([1]*Graduate School of Engineering, Sojo University*) ○Taizo Hatta,[1] Momoka Fujimoto, Yusuke Shimada, Keiji Mizuki

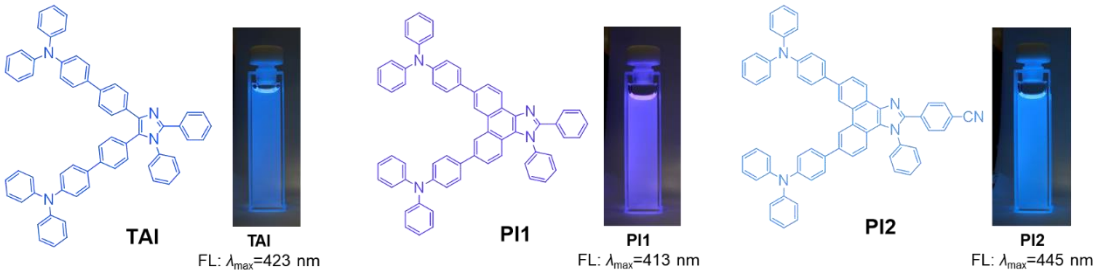
Organic light-emitting diodes (OLEDs) are attracting much attention as a light source for the next generation flat panel displays and lightings. However, practical OLEDs generally have a complicated multi-layered structure, which has increased the cost of OLED devices and has hindered their widespread use. In recent years, solution-coatable non-doped emitters have attracted attention as materials that can reduce the cost of OLED devices.[1)]

In this study, 4,5-disubstituted tetraarylimidazole and 6,9-disubstituted phenanthroimidazole with two triarylamino groups were synthesized, respectively. It was revealed that they were amorphous, thermally and electrochemically stable, solution-coatable, bipolar, deep blue fluorescent materials.

Keywords : Tetraarylimidazole; Phenanthroimidazole; Deep Blue Fluorescent Material; Bipolar Property; Solution-coatable Property

次世代フラットパネルディスプレイ・照明の光源として、Organic light emitting diode (OLED)が注目されている。しかし、実用的な OLED は、一般的に複雑な多層構造をしているためデバイスのコストが高く、普及の妨げとなっている。近年、OLED デバイスの低コスト化を可能とする材料として、溶液塗布可能なノンドープエミッターに関心がもたれている [1)]。

本研究では、塗膜性を持つ深青色ノンドープエミッターの開発を目指して、2 個のトリアリールアミノ基を持つ 4,5-ジ置換テトラアリールイミダゾールおよび 6,9-ジ置換フェナントロイミダゾールを合成した。いずれも、高いアモルファス性と熱安かつ電気化学的定性を持ち、溶液塗布可能なバイポーラ性深青色強蛍光材料であることが明らかとなった。



1) J. D. Girase, S. R. Nayak, J. Tagare, Shahnawaz, M. R. Nagar, J.-H. Jou, S. Vaidyanathan, *J. Information Display,* **2022**, *23,* 53–67.

© The Chemical Society of Japan

電子不足な含窒素π共役系を両翼にもつV字型分子の合成とカラムナー液晶材料への展開

（京大院理[1]）○大野 滉太[1]・須賀 健介[1]・御代川 克輝[1]・齊藤 尚平[1]
Synthesis of V-shaped molecules bearing electron-deficient π-system and development of columnar liquid crystals ([1]*Graduate School of Science, Kyoto University*) ○Kota Ono,[1] Kensuke Suga,[1] Katsuki Miyokawa,[1] Shohei Saito[1]

Recently, photofunctional soft materials with a real-time photoresponse has attracted attentions.[1] Photoresponsive molecules can be applied to a variety of materials, including reworkable adhesives.[2] Flapping V-shaped molecules (FLAP) are one of the photoresponsive molecules. FLAP has rigid π-wings and a flexible cyclooctatetraene (COT) ring, which shows conformational planarization in excited state.[3] In addition, FLAP tends to columnarly assemble by a two-fold π-stacked structure.[4] Here, we expect that the use of electron-deficient dipyridophenazine (dppz) skeletons for the rigid π-wings would lead to more robust columnar stacking structure. In this study, we introduced long alkyl chains at the dppz-FLAP skeleton for developing highly cohesive photoresponsive columnar liquid crystals. In this presentation, we will discuss aggregation structures and phase transition properties of dppz-FLAP.

Keywords：Columnar stacking; Nitrogen-doped π-system; Liquid crystal; two-fold π-stacking

近年、光照射の on-off によって即座に応答する分子を組み込んだ機能性ソフトマテリアルが注目を集め[1]、リワーク可能な接着材料など様々な応用が期待されている[2]。

剛直な π 共役部位と柔軟な 8 員環からなる V 字型分子 FLAP は励起状態で平面化し、基底状態では V 字型に戻るリアルタイム光応答分子である[3]。それに加え、FLAP は両翼の π 共役部位による二重 π スタッキングに由来して強固なカラムナー集積構造を示す傾向がある[4]。本研究では、この FLAP 分子の両翼に電子不足なジピリドフェナジン(dppz)部位を用いることで、より強固な二重 π スタッキング構造を構築し、凝集力の高い光応答性カラムナー液晶材料の開発を試みた。本発表では、複数の長鎖アルキル基を導入した dppz-FLAP の合成、その集積構造と相転移特性を報告する。

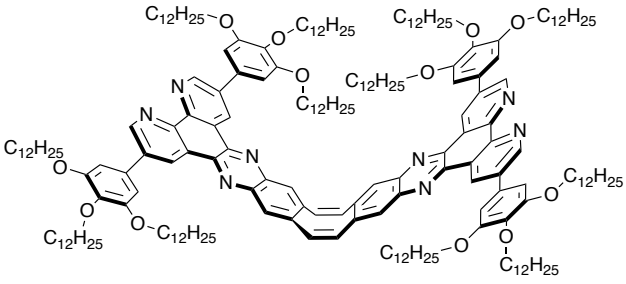


Fig. 1. dppz-FLAP

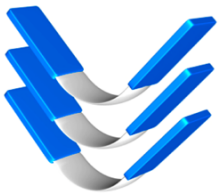


Fig. 2. Columnar stacking of **FLAP** molecules

1) S. Honda, T. Toyota, *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 502.
2) S. Saito, S. Nobusue, M. Hara *et al*., *Nat. Commun*. **2016**, *7*, 12094.
3) C. Yuan, S. Saito, *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 8842–8845.
4) C. Yuan, S. Saito, *et al*., *Chem. Eur. J.* **2014**, *20,* 2193–2200.

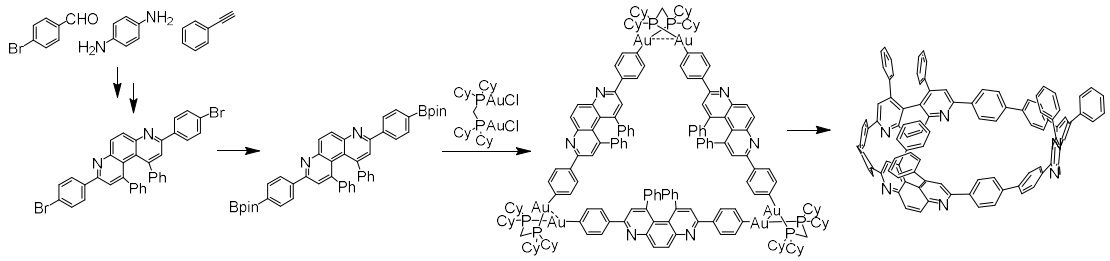
© The Chemical Society of Japan

大きな歪みを持つ大環状 phenanthroline 誘導体の合成

（筑波大院数理物質 TREMS[1]・東京理科大学[2]）○石田 成輝[1]、土戸 良高[2]、神原 貴樹[1]、桑原 純平[1]
Synthesis of a highly strained macrocyclic phenanthroline derivative ([1]*Univ. of Tsukuba TREMS*, [2]*Tokyo University of Science*) ○ Naruki Ishida[1], Yoshitaka Tsuchido[2], Takaki Kanbara[1], Junpei Kuwabara[1]

Aza-Diels-Alder reaction is known as a simple and useful synthetic method for quinoline-based molecules from amines, aldehydes, and alkynes. We recently reported a unique regioselectivity of this reaction, which produced a highly strained phenanthroline derivatives from *p*-phenylenediamine[1)]. As macrocyclic aromatic compounds such as cycloparaphenylenes have been paid attention as strained conjugated systems, this research aims to incorporate the strained phenanthroline derivative into the macrocyclic structure via a macrocyclic Au complex[2)]. The macrocyclic product is expected to have unique properties due to the strained structure caused by the phenanthroline units and cyclic structure. The dynamics of the macrocyclic product were evaluated by variable temperature NMR spectroscopy and compared with those of the parent phenanthroline derivative.
Keywords : aza-polycyclic aromatic hydrocarbons, aza-Diels-Alder reaction, macrocyclic Au complex, macrocyclic compound

含窒素多環芳香族化合物の合成法の一つである aza-Diels-Alder 反応は、アミン、アルデヒド、アルキンの三成分連結によりキノリン誘導体を与える反応である。最近我々は、本反応が特異的な位置選択性を有し、立体障害の大きな phenanthroline 誘導体が選択的に生成することを報告している [1)]。Cycloparaphenylene 等の大環状化合物は、環構造に由来する歪んだ共役系を形成することから、aza-Diels-Alder 反応で得られる歪んだ phenanthroline 誘導体を大環状構造に組み込むことを試みた。これによって、phenanthroline 自身の歪みと環構造の歪みが同時に存在するため、特異な性質が発現することを期待した。本研究では、環状金錯体を経由した cycloparaphenylene 合成法 [2)]を応用し、phenanthroline 誘導体を大環状体へと変換した。得られた大環状体は、温度可変 NMR によって動的挙動を評価し、単位構造にあたる phenanthroline 誘導体と比較した。



1) Yamamoto, S.; Kuwabara, J.; et al., *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 7920.
2) Tsuchido, Y.; Abe, R.; Ide, T.; Osakada, K. *Angew. Chem. - Int. Ed.* **2020**, *59*, 22928.

© The Chemical Society of Japan

アルミナを触媒とした二酸化炭素からの2-ベンゾイミダゾロン合成

（産総研触媒化学融合研究センター）○藤田 賢一・松尾 英明・崔 準哲

Synthesis of 2-Benzimidazolones from CO_2 Catalyzed by Alumina

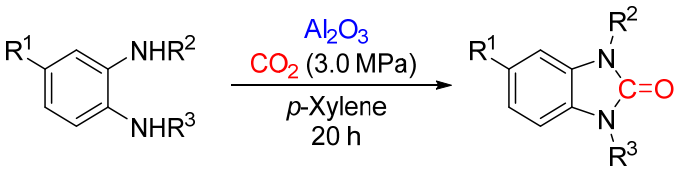
(*Interdisciplinary Research Center for Catalytic Chemistry, AIST*) ○Ken-ichi Fujita,* Hideaki Matsuo, Jun-Chul Choi

Biological carbon fixation can convert carbon dioxide (CO_2) into chemicals with a variety of uses, and has thus attracted considerable attention, as CO_2 is nonhazardous, inflammable and plentiful in the environment. 2-Benzimidazolones are among the most important heterocyclic units used in the production of a wide range of bio-based products and medicines. We report here that alumina (Al_2O_3) can by itself catalyze the carbonylation of *o*-phenylenediamines with CO_2 to produce 2-benzimidazolones. Such alumina-catalyzed carbonylation with CO_2 is applicable to various diamine derivatives to provide the corresponding cyclic ureas. Furthermore, after the reaction, we were able to recover the alumina catalyst by filtration and reuse it.

Keywords : *Carbon dioxide; 2-Benzimidazolone; Alumina*

二酸化炭素は無毒かつ不燃性で豊富に存在するため、二酸化炭素を原料とした化学品の合成が求められている。今回我々はアルミナを触媒として用いることにより、二酸化炭素加圧下で *o*-フェニレンジアミン類から対応する 2-ベンゾイミダゾロン類が得られることを見出したので報告する。

3.0 MPa の二酸化炭素雰囲気下、触媒としてアルミナを用い、*p*-キシレン中表に示した反応温度で *o*-フェニレンジアミン類 **1** のカルボニル化反応を行ったところ、対応するベンゾイミダゾロン類 **2** を収率よく得ることができた。また反応終了後アルミナは濾過により回収され、再利用も可能であり、5 回以上の再利用でも収率の低下は小さく、本二酸化炭素固定化反応における良好なリサイクル性能が確認された [1]。



1 **2**

R^1	R^2	R^3	Temp. (°C)	Yield (%)
H	H	H	150	93
Me	H	H	150	85
Cl	H	H	170	84
H	Me	H	170	95
H	Me	Me	150	97

この成果は、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO) の委託業務 (JPNP16010) の結果得られたものである。

1) H. Matsuo, J.-C. Choi, T. Fujitani, K. Fujita *Tetrahedron Lett.* **2022**, *96*, 153772.

© The Chemical Society of Japan

環化異性化反応による４員環複素環の構築法

（武蔵野大薬[1]・埼玉大科学分析支援センター[2]）大里 彩水[1]・藤原 隆司[2]・○重久 浩樹[1]

Formation of four-membered heterocycles by cycloisomerization ([1]*Faculty of Pharmacy, Musashino University*, [2]*Comprehensive Analysis Center for Science, Saitama University*) Ayami Osato,[1] Takashi Fujihara,[2] ○Hiroki Shigehisa[1]

Four-membered heterocycles have attracted much attention in recent years because they provide various advantages to small molecules treated in drug discovery research. Therefore, they have become important research targets not only in drug discovery research but also in synthetic chemistry.

Herein, we have developed a new method for the construction of oxetane and azetidine rings by cycloisomerization of cobalt hydrides via MHAT/RPC (metal hydride hydrogen atom transfer/radical polar crossover). This method has excellent functional group tolerance and can cover a wide range of substrates including spirostructures, which are important in drug discovery research. It is particularly suitable for the synthesis of polysubstituted four-membered heterocycles.

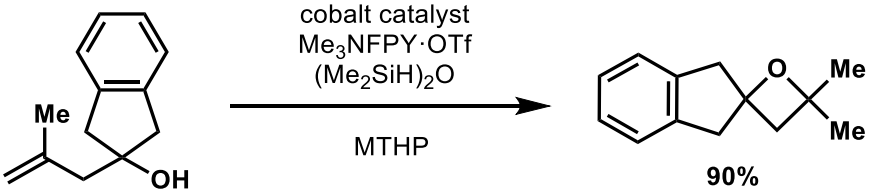
For example, treatment of homoallylic alcohols with cobalt catalyst, oxidants, and silylhydride, as shown in the figure below, led to cycloaddition isomerization and oxetane in 90% yield. The azetidine was also obtained from homoallylamine derivatives under similar reaction conditions. The products could also be derivatized to various 4-membered heterocyclic building blocks.

Keywords : Oxetane; Azetidine; Hydrogen atom transfer; Radical polar crossover

４員環複素環は創薬研究で扱われる低分子に様々なメリットを与えるため、近年注目されている．創薬研究にもならず合成化学的にも重要な研究対象となっている．

今回、我々はコバルトヒドリドの MHAT/RPC(metal hydride hydrogen atom transfer/radical polar crossover)を介した環化異性化によってオキセタン環およびアゼチジン環の新規構築法を開発した．この方法は官能基許容性に優れているため、創薬研究において重要なスピロ構造を含む広い基質範囲をカバーすることができる． 特に多置換４員環素環の合成に適していることがわかった．

例えば、下図のようなホモアリルアルコールをコバルト触媒、酸化剤、シリルヒドリドで処理したところ、環化異性化が進行しオキセタンが収率 90%で得られた．ホモアリルアミン誘導体からも類似の反応条件によってアゼチジンが得られることもわかった．生成物は様々な４員環複素環ビルディングブロックへ誘導することも可能であった．



1) Osato, A.; Fujihara, T.; Shigehisa, H. *Chem. Rxiv.*

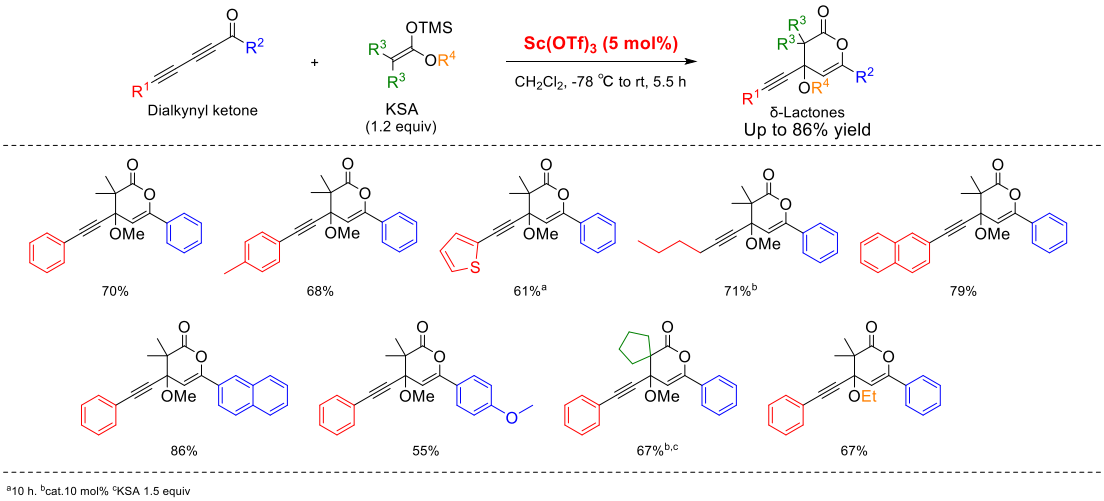
© The Chemical Society of Japan

スカンジウムトリフラートを用いたジアルキニルケトンへのケテンシリルアセタールのドミノ 1, 4–付加反応の開発：多置換δ–ラクトンの合成

（三重大院工）井阪 圭佑・○川添 敦也・鈴木 麻知代・渡辺 裕也・八谷 巌
Development of Domino 1,4-Addition Reactions of Ketene Silyl Acetals to Dialkynyl Ketones Catalyzed by Scandium Triflate: Synthesis of Multi-Substituted δ-Lactones *(Graduate School of Engineering, Mie University*) Keisuke Isaka, ○Atsuya Kawazoe, Machiyo Suzuki, Yuya Watanabe Iwao Hachiya

We have already reported that scandium triflate promoted domino 1,4- and 1,4-addition reactions of silyl thioacetals (KSTA) to dialkynyl imines to give a variety of alkynyl alkylthio-δ-lactams in moderate to good yields. In this work, we examined scandium triflate catalyzed domino 1,4- and 1,4-addition reactions of ketene silyl acetals (KSA) to dialkynyl ketones to give a variety of multi-substituted δ-lactones in high yields, which are often found in natural products and biologically active compounds.
Keywords：δ-Lactone; Domino Reaction; 1,4-Addition Reaction; Alkynyl Ketone; Scandium

ドミノ反応は最初の一つの反応が引き金となり、別の反応を連鎖的に引き起こし、多段階の反応がワンポットで進行する反応である。ドミノ反応は多段階の反応がワンポットで進行するため、中間生成物の精製・分離操作が省略可能であること、溶媒・試薬の消費や廃棄物を削減できるといった利点が存在する。これらの利点はグリーンケミストリーの実践につながるためドミノ反応の開発は重要視されている。今回、ジアルキニルケトンに対して触媒量(5 mol%)のスカンジウムトリフラートの存在下、求核剤としてケテンシリルアセタール(KSA)を作用させることにより、ドミノ 1,4-付加反応が進行し、天然物や生物活性化合物中にしばしば見られる多置換δ-ラクトンが高収率で得られることを見出した。



1） Watanabe, Y.; Isaka, K.; Sato, K.; Kokado, S.; Mizutani, A.; Hachiya, I. *Asian J. Org. Chem.* **2022,** *11,* e202100672.

© The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒によるビニルエポキシドおよびビニルアジリジンの開環的シリル化とヘテロ環合成への応用

（埼大院理工）○安齋 活塁・木下 英典・三浦 勝清

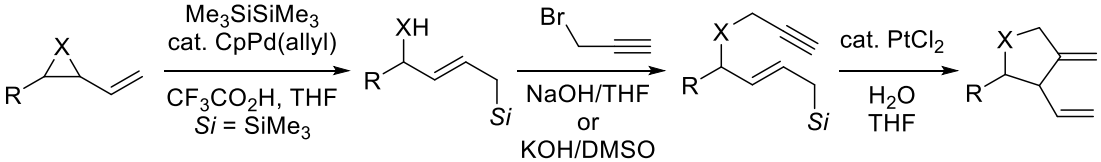
Palladium-Catalyzed Silylative Ring-Opening of Vinylepoxides and Vinylaziridines; Its Application to Heterocycle Synthesis (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Ikuru Anzai, Hidenori Kinoshita, Katsukiyo Miura

Allylsilanes have been frequently used as allylating agents for fine organic synthesis because of their easily controllable reactivity and high compatibility to functional groups. Many synthetic methods for allylsilanes have been developed so far, but there is much room for exploring new methods for convenient synthesis of allylsilanes having a functional group close to the reaction site. We herein report that, in the presence of allyl(cyclopentadienyl)palladium (CpPd(allyl)) and trifluoroacetic acid (CF_3CO_2H), a variety of vinylepoxides and vinylaziridines react with hexamethyldisilane ($Me_3SiSiMe_3$) to give δ-functionalized allylsilanes in good yields. The ring-opening products are useful for the synthesis of multisubstituted tetrahydrofurans and pyrrolidines.

Keywords : Palladium Catalyst, Silylation, Allylsilane, Heterocycle

アリルシランは、反応制御が容易で官能基許容性が高いことから、アリル化剤として精密有機合成によく利用されている。アリルシランの合成法はこれまでに数多く開発されているが、反応点の近接位に官能基を有するアリルシランの簡便合成法については、開発の余地が十分にある。本研究では、パラジウム−酸触媒とジシランを用いるビニルエポキシドやビニルアジリジンの開環的シリル化により[1]、δ位にヘテロ官能基を有するアリルシランを合成し、ヘテロ環合成に利用したので報告する。

アリル(シクロペンタジエニル)パラジウム（CpPd(allyl)）とトリフルオロ酢酸を触媒として、ビニルエポキシドやビニルアジリジンとヘキサメチルジシランとの反応を行ったところ、δ位にヒドロキシ基やアミノ基を有するアリルシランが高位置及び高立体選択的に収率良く得られた。これらのアリルシランの酸素あるいは窒素上でのプロパルギル化と、続く塩化白金(II)による分子内環化反応により[2]、メチレン基とビニル基を有する多置換テトラヒドロフランやピロリジンの合成に成功した。



R = $Ph(CH_2)_2$, X = O:	79%	66%	41%
R = Ph, X = NTs:	94%	61%	51%

1) 太田和希、木下英典、三浦勝清、日本化学会第 95 春季年会、4E4-14.
2) C. F. Rivas, M. Méndez, C. N. Oberhuber, A. M. Echavarren, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 5197.

© The Chemical Society of Japan

キナゾリノン骨格を縮環した新規 1-アザアズレン誘導体の合成

(山口大学大学院[1]・山口大学総合科学実験センター[2]) ○冨士原 深唯[1]・藤井 寛之[2]

Synthesis of novel 1-azaazulene derivatives fused quinazolinone skeleton (*[1]Yamaguchi University Graduate School, [2]Yamaguchi University Science Research Center*) ○ Miyu Fujihara,[1] Hiroyuki Fujii[2]

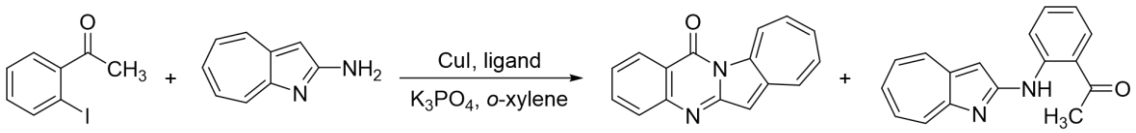
1-azaazulene derivatives, which are non-alternant aza-heterocyclic systems, are well known to have various functionalities, though there are fewer reports compared to alternant systems. However, it is interesting to the creation of new lead compounds using 1-azaazulene derivatives, an unexplored non-alternant system. In this reaction, we investigated the synthesis of novel 1-azaazulene derivatives fused quinazolinone skeleton, which is important for pharmacological activity. As a results of investigating various reaction conditions for reactant **1** and **2**, we succeeded in synthesis of the target compound **3**. We have also succeeded in the isolation of the synthetic intermediate **4** for the synthesis of the target compound **3** in this reaction.

In fact, as a result of the action of amino acids as additives, reaction intermediate **4** were obtained in yields of up to 66%. Therefore, we decided to focus on synthesizing the target compound **3** from reaction intermediate **4**.

Keywords : 1-azaazulene derivatives; non-alternant aza-heterocyclic systems; quinazolinone skeleton; pharmacological activity; amino acids

1-アザアズレン誘導体は非交互共役系含窒素複素環化合物であり、様々な機能性を有することが知られるが、交互共役系化合物と比較して報告例が少ない。しかし未開拓な非交互系の発展として、1-アザアズレン誘導体を利用した新たなリード化合物の創出には興味が持たれる。そこで本研究では、薬理活性に関して重要なキナゾリノン骨格を縮環した新規 1-アザアズレン誘導体の合成を検討することとした。反応物 **1** と **2** において、種々の反応条件を検討した結果、目的化合物 **3** の合成に成功した。また、本反応における目的化合物 **3** の合成中間体 **4** の単離にも成功している。

実際に、添加剤としてアミノ酸を作用させた結果、反応中間体 **4** が最大 66%の収率で得られた。そのため、反応中間体 **4** から目的化合物 **3** を合成することに注力することとした。



1 **2** **3 (Target compound)** **4**

1) Matthias Brendel, Priyanka R. Sakhare, Gaurav Dahiya, Parthasarathi Subramanian, and Krishna P. Kaliappan, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 8102-8110.

© The Chemical Society of Japan

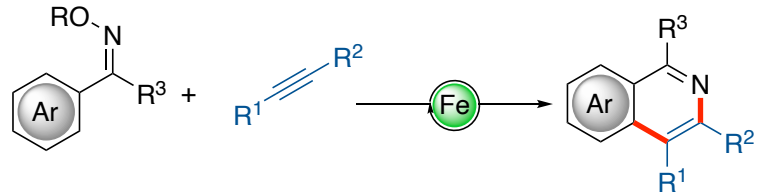
• Iron-Catalyzed C–H Activation and Cyclization of Oxime Derivatives with Alkynes to Produce Isoquinoline

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Yan Zhang,[1] Rui Shang,[1] Eiichi Nakamura[1]

Keywords: Iron, Cyclization, C–H Activation, Isoquinoline

Transition-metal-catalyzed cyclization via C–H activation as a key step has been recognized as an efficient method for the synthesis of isoquinolines. Such reactions have been well developed with costly *4d*- or *5d*- transition-metal catalysts with an external oxidant to enable a catalytic process.[1] In the light of beneficial features of naturally abundant 3d transition metals, the focus has shifted in recent years to the application of environmental-friendly and less cheap base metal catalysts for C–H transformation process. As the most abundant heavy element in the universe, iron has been well applied as the catalyst for chemo-selective C–H functionalization in the past decade.[2]

Previously, we demonstrated that with $AlMe_3$ as a base and trisphosphine as a ligand, *ortho* C–H bond in aromatics and heteroaromatics bearing simple monodentate directing group could be smoothly converted into methyl group using iron catalysts.[3] We envisioned that with additives to generate an [Al]-Me reagents as a base to suppress undesired C–H methylation reactions, other types of C–H functionalization with electrophiles could be achieved. Herein we disclosed an iron-catalyzed cycloaddition of aromatic oxime derivatives with alkynes via ortho C–H bond activation to afford 3,4-disubstituted isoquinoline frameworks using trisphosphine, $AlMe_3$, and a diol as an additive under an oxidant-free condition. Versatile directing groups were found efficient for the observed C–H activation reactivity.



1. (a) Guimond, N.; Fagnou, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 12050. (b) Fukutani, T.; Umeda, N.; Hirano, K.; Satoh, T.; Miura, M. *Chem. Commun.* **2009**, 5141.
2. Shang, R.; Ilies, L.; Nakamura, E. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 9086−9139.
3. Shang, R.; Ilies, L.; Nakamura, E. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10132−10135.

© The Chemical Society of Japan

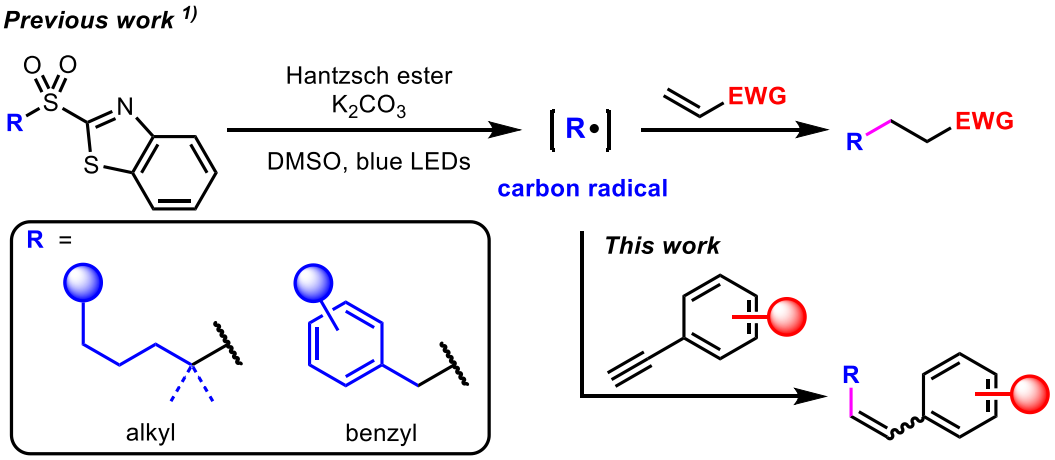
ベンゾチアゾールスルホンとアリールアセチレンの重金属フリーな還元的カップリング反応の開発

(静大院総合科学技術) ○霜鳥 拓磨・岩間 春香・依田 秀実・仙石 哲也
Development of heavy-metal-free reductive coupling of benzothiazole sulfones with arylacetylenes (*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*), ○Takuma Shimotori, Haruka Iwama, Hidemi Yoda, Tetsuya Sengoku

We have reported a heavy-metal-free desulfonylative Giese-type reaction based on the carbon radical generation from benzothiazole sulfones under visible-light conditions. In the present work, we report its application to reductive coupling with arylacetylenes. Reactions of alkyl or benzylic benzothiazole sulfones with arylacetylenes successfully underwent in the presence of Hantzsch ester and K_2CO_3 to afford the corresponding alkenes in moderate to good yields.
Keywords : Benzothiazole sulfone, Arylacetylenes, Blue LEDs, Heavy-metal-free, Hantzsch ester

これまでに我々は、可視光照射下でのベンゾチアゾールスルホンと電子不足アルケンの Giese 型付加反応に成功している [1]。本反応は、ベンゾチアゾールスルホンからの重金属を必要としない炭素ラジカル発生に基づくものであった。本研究では、これをアリールアセチレン類との還元的カップリングに拡張することを検討した。

Hantzsch エステルと炭酸カリウム共存下、ベンゾチアゾールスルホン誘導体とアリールアセチレン類の混合溶液に青色 LED 光を照射したところ、アリールスルホニル基の脱離を伴う還元的カップリング反応が進行し、*Z* 体を主生成物とするアルケン体が得られた。本反応は電子供与性基、電子求引性基、ハロゲン基をもつアリールアセチレンに対して適用できた。



1) Sengoku, T.; Ogawa, D.; Iwama, H.; Inuzuka, T.; Yoda, H. *Chem. Commun*. **2021**, *57*, 9858.

© The Chemical Society of Japan

α–イミノエステルの極性転換反応を基盤とする 1,2,4–トリアゾリン骨格の簡易構築

（千葉大院工）○井田 英寿・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳
Facile Construction of 1,2,4-Triazoline Skeleton Based on Umpolung Reaction of α-Imino Esters (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Hidetoshi Ida, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

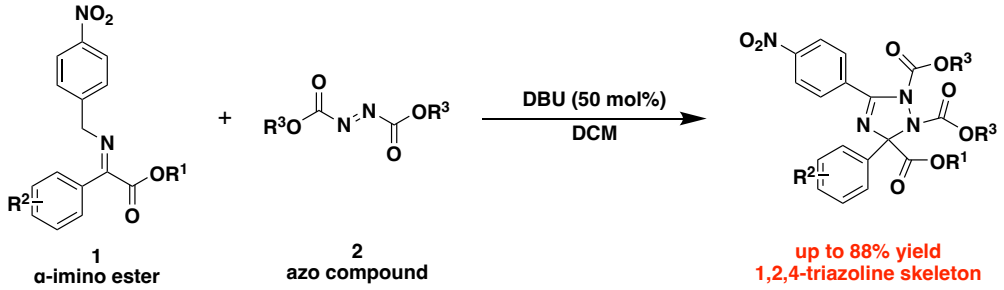
The umpolung reaction have been researched due to their great potential applications for the effective molecular transformations. Previously, we have developed the asymmetric umpolung reaction of α-imino esters with electrophiles, however, only α,β-unsaturated carbonyl compounds and haloalkanes have been employed as reaction partners. In this presentation, we would like to discuss about the umpolung reaction of α-imino esters with azo compounds.

When the conjugate addition reaction of α-imino esters **1** with azo compounds was conducted in the presence of DBU as a base in dichloromethane, the corresponding products bearing 1,2,4-triazoline skeleton were obtained with up to 88% yields. The substrate scope revealed that the present protocol could be applied to the various series of substrates and reactants.

Keywords: Umpolung reaction; α-Imino ester; Domino reaction; 1,2,4-Triazoline

極性転換とは官能基本来の反応性を逆転させることであり，シントンの組み合わせを拡大できるため，分子変換を柔軟かつ効率的に行う上で優れた合成戦略である。当研究室では近年，α–イミノカルボニル化合物を基質とする不斉極性転換反応に関する研究を行っており，これまでに種々のアミノ酸誘導体の触媒的不斉合成を達成している[1]。その一方で，同反応に用いられている求電子剤としてはα,β–不飽和カルボニル化合物やハロアルカンに限られていた。そこで本研究では，アゾ化合物を新たな求電子剤とした新規極性転換反応を開発することで，同反応の有用性拡大を試みた。

α–イミノエステル **1** に対しジクロロメタン溶媒中，塩基である DBU を 50 mol%用いる条件下，アゾ化合物 **2** に対し共役付加反応させたところ 1,2,4–トリアゾリン骨格を有する化合物が最高 88%収率で得られることがわかった。さらに基質適用範囲を調査したところ，幅広い基質において高収率で生成物を得ることに成功した。



1) (a) Y. Yoshida *et al*. *Chem. –Eur. J.*, **2017**, *23*, 12749; (b) Y. Yoshida *et al. J. Org. Chem.*, **2019**, *84*, 7362; (c) Y. Yoshida *et al*. *Org. Biomol. Chem.*, **2021**, *19*, 4551.

© The Chemical Society of Japan

臭化ニッケル-DBU 触媒と 2-シアノピリジンアシストによるジオールと二酸化炭素からの環状カーボネートの合成

（大阪技術研 [1]・近畿大理工 [2]）○三原　正稔 [1]・荒井　鼓 [2]・兵藤　憲吾 [2]・中尾　秀一 [1]・中井　猛夫 [1]・伊藤　貴敏 [1]

Synthesis of Cyclic Carbonates from Diols and CO_2 Catalyzed by Nickel Bromide-DBU and Assisted by 2-Cyanopyridine

([1]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*, [2]*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Masatoshi Mihara,[1] Tsuzumi Arai,[2] Kengo Hyodo,[2] Shuichi Nakao,[1] Takeo Nakai,[1] Takatoshi Ito[1]

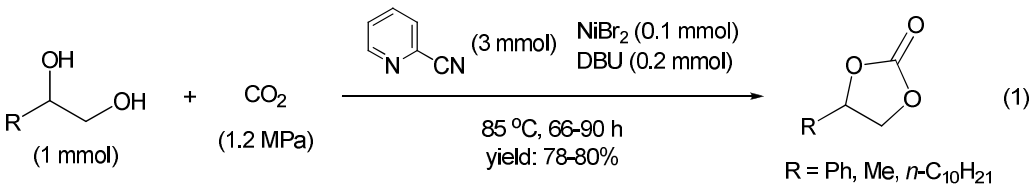
Direct carboxylation of diols with CO_2 is regarded as one of the most useful methods for transformation of CO_2 because of the only by-production of water. We have already reported that styrene carbonate could be prepared from styrene glycol and CO_2 by using $NiBr_2$, DBU and 2-cyanopyridine under relatively mild conditions.[1] Herein, the present method was applied to other diols.

The use of nickel bromide (0.1 eq) and DBU (1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene; 0.2 eq) in the presence of 2-cyanopyridine (3 eq) under pressurized CO_2 (1.2 MPa) at 85 °C for 66-90 h gave propylene carbonate and dodecylene carbonate in good yields (eq 1). Although the present method requires a long reaction time, it proceeds under milder conditions compared with a previous one.[2]

Keywords : Carbon Dioxide; Carbonates; Diols

二酸化炭素によるジオール類の直接カルボキシル化は、水だけを副生することから、最も有用な二酸化炭素変換法の一つとしてみなされる。既に我々は、臭化ニッケルと DBU と 2-シアノピリジンを用いることにより、スチレングリコールと二酸化炭素からスチレンカーボネートが比較的温和な条件下で合成できることを報告している [1]。ここでは、本法を他のジオールへ適用した。

2-シアノピリジン（3 eq）存在下、臭化ニッケル（0.1 eq）と DBU（1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ene; 0.2 eq）を用いて、二酸化炭素加圧下（1.2 MPa）、85 ℃で 66-90 時間反応させたところ、プロピレンカーボネートやドデシレンカーボネートが良好な収率で得られた (式 1)。本法は、長時間を要するものの、従来に比べて [2]、より温和な条件で進行する。



1) M. Mihara, K. Satake, H. Hyodo, S. Nakao, T. Nakai, T. Ito, *The 102th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan*, **2022**, P2-1am-09. 2) M. Honda, M. Tamura, K. Nakao, K. Suzuki, Y. Nakagawa, K. Tomishige, *ACS Catal.*, **2014**, *4*, 1893.

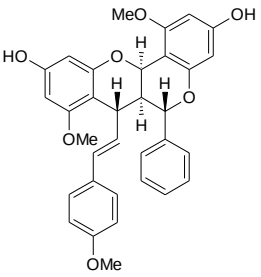
© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Brachydins

(*Graduate School of Systems Engineering, Kindai University*) ○Mayuko Morita, Yoshiharu Okada

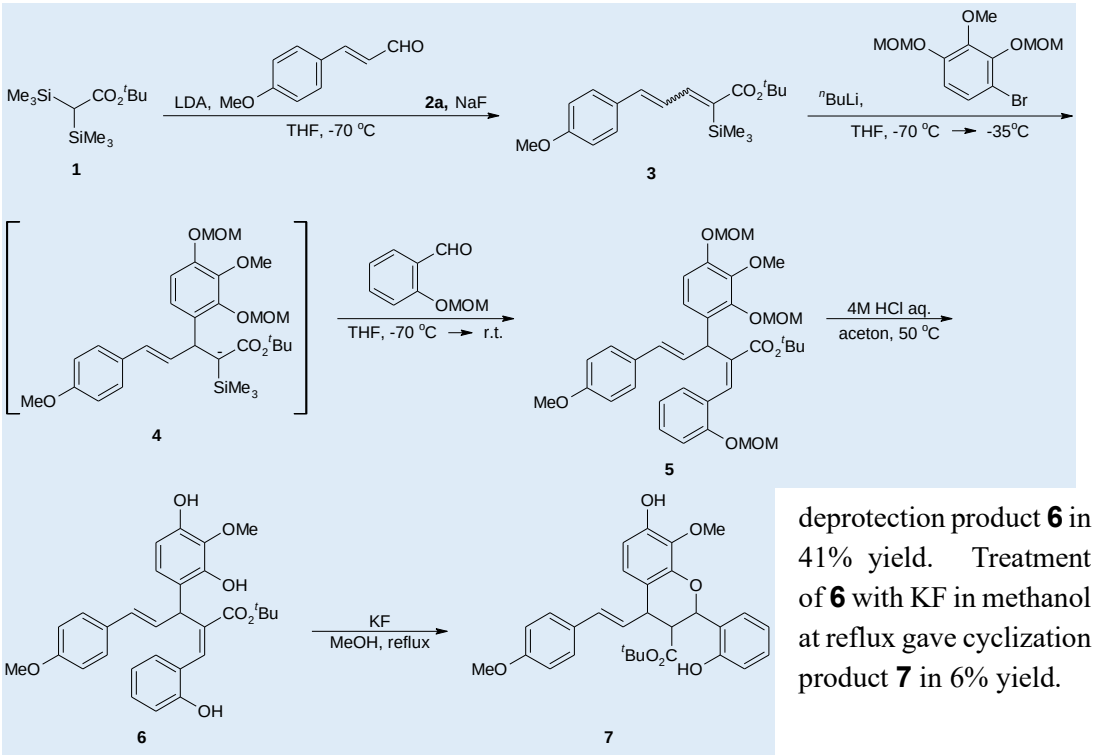
Keywords: Brachydin B; Butadienylsilane; *tert*-Butyl Bis(trimethylsilyl)acetate; Peterson Reaction

The brachydin B, was isolated from *Arrabidaea brachypoda* roots, have high activity against *Trypanosoma cruzi* which is protozoan parasite causing Chagas disease [1]. On the other hand, the vinylsilanes bearing dimethylphosphono or *tert*-butoxycarbonyl groups at α-position were versatile synthetic intermediates for the synthesis of natural products. In this study, we investigated the synthesis of brachydin B and its analogues with continuous Michael addition and Peterson reaction as key reaction from *tert*-butyl 5-(4-methoxyphenyl)-2- trimethylsilyl-2,4-pentadienoate.



Brachydin B

Reaction of **3** with 3-methoxy-2,4-di(methoxymethoxy)phenyllthium prepared from 1-bromo-3-methoxy-2,4-di(methoxymethoxy)benzene and ^{n}BuLi, and subsequent Peterson reaction with 2-methoxymethoxybenzaldehyde gave the corresponding tandem reaction product **5** in 42% yield. Treatment of **5** with 4M HCl solution in acetone was afforded all deprotection product **6** in 41% yield. Treatment of **6** with KF in methanol at reflux gave cyclization product **7** in 6% yield.



[1] C. Rocha, *et al.*, *J. Nat. Prod.*, 2014, *77*, 1345-1350.

© The Chemical Society of Japan

含窒素複素芳香環をセレンで架橋した多座配位子の合成と錯化の検討

（中部大工）○菅沼 諒哉・平川 雅・饒村 修
Synthesis and Complexation of Multidentate Ligands with Selenium-bridged Nitrogen-containing Heteroaromatic Rings (*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University*)
○Ryoya Suganuma, Miyabi Hirakawa, Osamu Niyomura

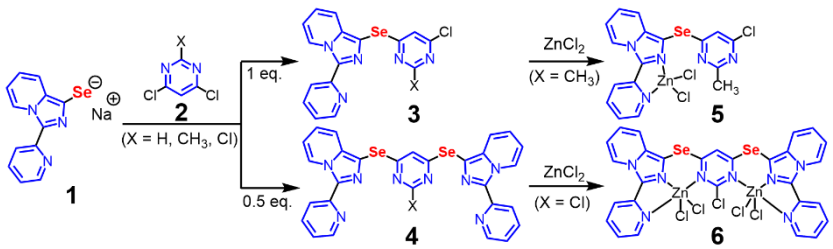
We have previously reported that selenium compounds with imidazopyridine moiety form bidentate coordination complexes **I** and that the emission intensity and emission wavelength differ significantly depending on the metal. In this study, we investigated the synthesis and complexation of novel selenoethers with nitrogen-containing heteroaromatic rings such as pyrimidines having multiple nitrogen atoms as metal coordination sites and compared their physical properties. The selenoethers **3** (50%) and **4** (71%) were synthesized from **1** and **2** (X=H), Complex **5** obtained from **3** and zinc chloride was predicted from NMR to be a bidentate coordination type, but in the case of ligand **4**, a tridentate binuclear complex **6** may be formed. In the UV-Vis spectrum of zinc complex **6**, a maximum absorption wavelength was observed to be shifted by 24 nm compared to ligand **4**.
Keywords : Nitrogen-containing Heteroaromatic Rings; Imidazo[1,5-a]pyridine; Selenoether; Complex; Absorption Spectrum

当研究室ではこれまでにイミダゾピリジン骨格を有するセレン化合物が二座配位錯体 **I** を形成し、金属に配位することで発光強度や発光波長が大きく変化することを報告してきた。本研究では金属配位部位となる窒素原子を複数有するピリミジンなどの含窒素複素芳香環を導入した新規セレノエーテルの合成とその錯化を検討し、NMR スペクトルや吸収スペクトルを測定することで構造や光物性を比較した。



I

具体的にはセレノラート **1** に対して 4,6-ジクロロピリミジン **2** (X=H) を 1 当量作用させることで、モノセラニル体 **3** (50%) が、0.5 当量ではビスセラニル体 **4** (71%) がそれぞれ主生成物として得られた。得られたセレノエーテルは亜鉛や銅などの金属塩との反応により錯化を検討した。**3** と塩化亜鉛との反応で得られた **5** は NMR から二座配位形態と予測されたが、**4** を塩化亜鉛と作用させて得られた **6** はピリミジン窒素が配位に関与した三座配位の二核錯体の構造が予想された。また UV-Vis スペクトルを測定したところ、亜鉛錯体 **6** の極大吸収波長は配位子 **4** と比較して 24 nm の長波長シフトが確認された。



© The Chemical Society of Japan

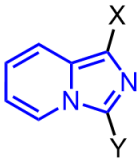
セラニルイミダゾピリジン誘導体の合成とハロクロミズムにおける置換基の影響

（中部大工）○小島 駿也・饒村 修
Synthesis of Selanyl Imidazopyridine Derivatives and Influence of Substituents for Halochromism (*Department of Applied Chemistry, College of Engineering, Chubu University*)
○Shunya Kojima, Osamu Niyomura

We have studied synthesis, structure and properties of imidazo[1,5-*a*]pyridine derivatives having a selanyl group and a pyridyl group. In the course of our research of their photophysical properties, halochromism was observed upon acid addition, and it was found that the introduction of selanyl group enhanced the halocromic property. However, the details of the effect of substituents on halochromism properties were not clear. In this study, we synthesized various imidazopyridine derivatives **I** and compared the effect of substituents on the structure and photophysical properties from NMR, UV/vis spectra and theoretical calculations at the addition of trifluoroacetic acid (TFA).
Keyword：*Imidazo[1,5-a]pyridine*; *Halochromism*; *Selenium*; *Absorption Spectrum*

当研究室ではセラニル基とピリジル基を持つイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン誘導体を合成し、その物性と構造について研究を行ってきた。その過程で酸添加によりハロクロミズムが見られ、セラニル基の導入によりハロクロミズム特性が高められることが確認された。しかし、ハロクロミズム特性に対する置換基の影響の詳細は明らかではない。そこで、本研究ではさらに様々な置換基を導入したイミダゾピリジン誘導体 **I** を合成し、トリフルオロ酢酸 (TFA) 添加時の NMR, UV/vis スペクトルおよび理論計算から、置換基が構造や光物性に及ぼす影響を比較検討した。

その結果、セラニル基を有する誘導体 **Ia** (X＝Se-Me, Y=2-Py) はセラニル基を持たない **Ib** (X=H, 2-Py) に対して色の変化量の増大が確認できた。一方、2-ピリジル基を持たない化合物 **Ic** (X=H, Y=Ph) では可視光領域でのハロクロミズムを示さなかった (**Figure 1**)。その他種々の置換基を有するイミダゾ[1,5-*a*]ピリジン誘導体 **I** を比較したところ 2-Py 基とセラニル基がイミダゾピリジン骨格に隣接していることによりハロクロミズム特性を強めていると示唆された。



X = H, Se-Me, Se-Bn, Se-C$_6$H$_4$-*p*-NO$_2$, S-Bn, S-C$_6$H$_4$-*p*-NO$_2$, etc.
Y = H, Ph, 2-Py, 3-Py, S-Bn

I

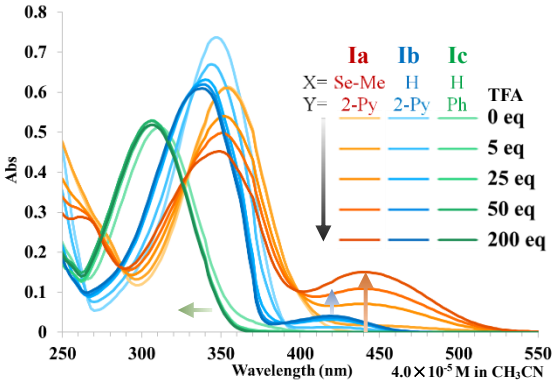


Figure 1. TFA 添加時の **Ia-c** の吸収スペクトル変化

© The Chemical Society of Japan

かさ高いフェロセニル基を有するクロロアルマン誘導体の合成

（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○安濟 統瑚[1]・笹森 貴裕[2,3]

Synthesis of Chloroalmane derivatives bearing a bulky ferrocenyl group ([1]*Graduate School of Science and Engineering,* [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,* [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Togo Anzai,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

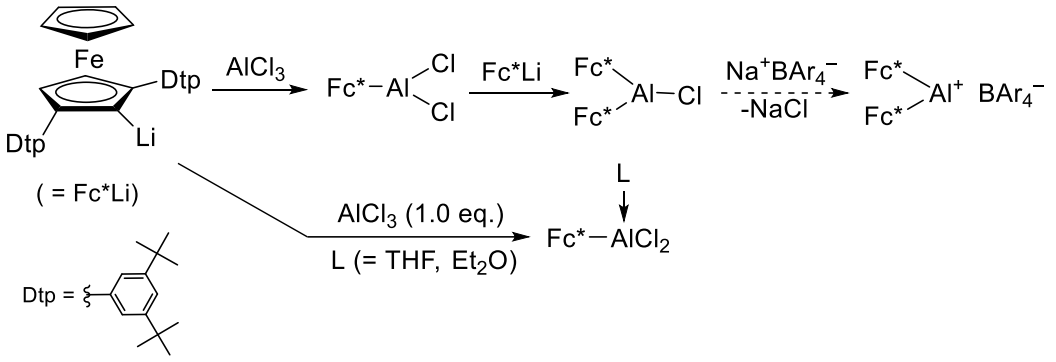
Two-coordinated cationic compounds of group 13 (B^+, Al^+, etc.) are expected to have high Lewis acidity/electrophilicity due to their positive charge and low-lying empty p-orbitals, which would lead their potentials as small-molecule-activator. However, there are only a few examples of the isolation of such reactive species. Especially, their unique chemical and physical properties have been concealed and actively studied.

In this study, we have successfully synthesized chloroalumane derivatives as potential precursors for the corresponding two-coordinated aluminum cations with bulky ferrocenyl groups. Their attempted dichlorination reactions in the expectation of the generation of the corresponding two-coordinated aluminum cation will also be reported.

Keywords : Aluminum chloride; Aluminum; Ferrocenyl group; Steric Protection

二配位のカチオン性 13 族元素(B^+や Al^+など)は、その正電荷と空軌道に由来して、極めて高いルイス酸性や求電子性が予想され、新たな小分子活性化などの触媒機能の発現が期待されている。しかし、このような極めて高い反応性をもつ 13 族元素二配位カチオン種は、ほんの数例の報告があるのみであり、これらの特異な反応性や性質も含めほとんど分かっておらず、現在精力的に研究がおこなわれている[1,2]。

今回我々は、かさ高いフェロセニル基を有する二配位アルミニウムカチオンの合成を目的とし、その適切な前駆体と考えられる種々のクロロアルマン誘導体を合成した。得られたクロロアルマン誘導体の脱塩化物イオン反応により、対応する二配位アルミニウムカチオンの合成を検討したので併せて報告する。



1) J. D. Young, M. A. Khan, and R. J. Wehmschulte, *Organometallics.* **2004**, *23*, *9*, 1965-1967.
2) Y. Shoji, N. Tanaka, K. Mikami, M. Uchiyama, and T. Fukushima, *Nature Chemistry.* **2014**, *6*, 498-503.

© The Chemical Society of Japan

セレン触媒を用いたアリルボロン酸 MIDA エステルのエナンチオ選択的塩素化反応

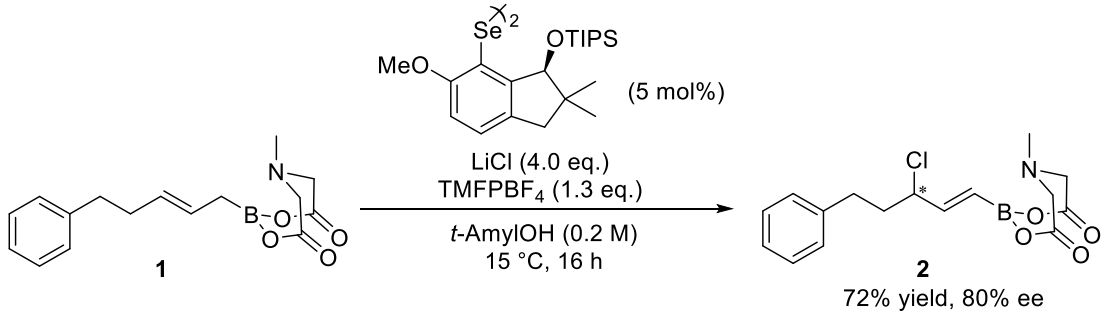
（千葉大理[1]・理研 CPR[2]）○木村 碩斗[1,2]・漆畑 舞人[1,2]・橋本 卓也[2]
Selenium-Catalyzed Enantioselective Chlorination of Allyl MIDA Boronates ([1]*School of Science, Chiba University*, [2]*RIKEN Cluster for Pioneering Research*) ○Hiroto Kimura,[1,2] Urushibata Maito,[1,2] Takuya Hashimoto[2]

We have previously succeeded in realizing highly enantioselective lactonization of β,γ-unsaturated carboxylic acids by using a chiral selenium catalyst with a rigid indanol moiety.[1)] Recently, we have been working on the development of enantioselective intermolecular heterofunctionalizations.[2)] As one development in this maneuver, we report herein an enantioselective chlorination of allyl MIDA boronates, which was originally developed by Honggen and co-workers for the synthesis of racemic allyl chlorides, [3)] by use of our chiral selenium catalyst.

For example, the enantioselective chlorination of Allyl MIDA boronate **1** was carried out at 15 °C in the presence of lithium chloride, $TMFPBF_4$ and 5 mol% chiral selenium catalyst, in *tert*-amyl alcohol. The corresponding allyl chloride **2** were obtained in 72% yield and 80% ee.
Keywords : Selenium, Asymmetric Catalysis

当研究室では剛直なインダノール骨格を有するキラルセレン触媒を用いることで、β,γ-不飽和カルボン酸のラクトン化反応を高エナンチオ選択的に実施することに成功している[1)]。また最近ではエナンチオ選択的分子間ヘテロ官能基化反応への展開にも取り組んでいる[2)]。本研究ではその展開の一つとして、最近 Honggen らのグループによって報告されたアキラルなセレン触媒によるアリルボロン酸 MIDA エステルの塩素化反応を[3)]、我々の開発したキラルセレン触媒を用いて高エナンチオ選択的に実現したので報告する。

実際にアリルボロン酸 MIDA エステル **1** の塩素化反応を 5 mol%のキラルセレン触媒を用いて塩化リチウム、$TMFPBF_4$ 存在下、*tert*-アミルアルコール溶媒中、15 ℃で行ったところ、対応するアリルクロリド **2** が 72%収率、80% ee で得られた。



1) Y. Kawamata T. Hashimoto, K. Maruoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 5206–5209.
2) 漆畑 舞人, 大塚 祐太, 橋本 卓也, 日本化学会第 103 春季年会
3) L. Yang, Y. Liu, W.-X. Fan, D.-H. Tan, Li Q., W. Honggen, *Chem. Sci.,* **2022**, *13*, 6413–6417.

© The Chemical Society of Japan

複数のスルホニウム部位を有するナフタレン誘導体の合成と性質

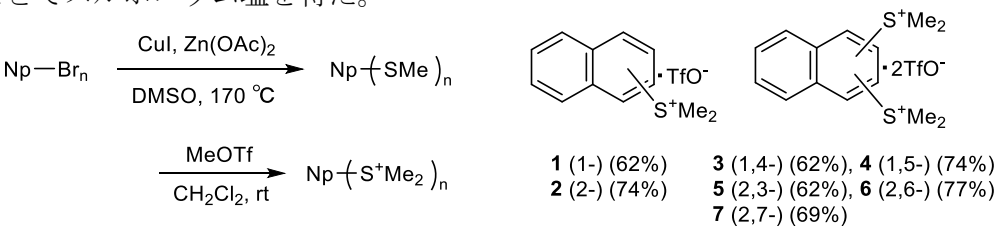
（都立大院理）○北村 尚也・平林 一徳・清水 敏夫
Synthesis and Properties of Naphthalene Derivatives Having Sulfonium Groups (*Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○Naoya Kitamura, Kazunori Hirabayashi, Toshio Shimizu

The reactions of naphthalene derivatives having methylthio groups with methyl trifluoromethanesulfonate afforded corresponding sulfonium salts. The UV spectra of sulfonium salts **1** and **2** showed absorption maxima at around 280 nm. On the contrary, absorption maxima were observed at around 320-340 nm in the cases of **3** – **7**. The crystal structures of the sulfonium salts obtained were determined by X-ray analysis. In addition, the electrochemical properties of sulfonium salts were examined by cyclic voltammetry.

Keywords :sulfonium salts; naphthalene derivatives; ultraviolet and visible absorption spectra; crystal structure; redox behavior

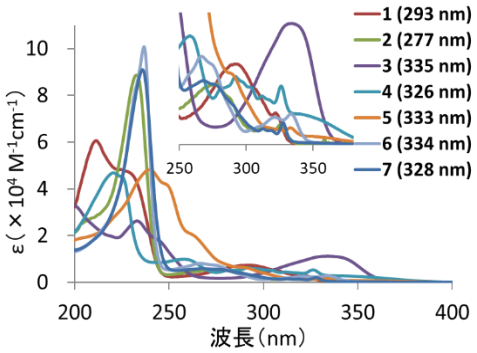
当研究室では、スルホニウム部位を有する不飽和チアクラウンエーテルの合成に成功している [1]。本研究では、ナフタレン環上に複数のスルホニウム部位を有する化合物の合成を行い、その性質を調べることを目的とした。

CuI と $Zn(OAc)_2$ の存在下、ブロモナフタレン誘導体 と DMSO との反応によりスルフィドを合成した [2]。スルフィドと MeOTf との反応を塩化メチレン中、室温で行うことでスルホニウム塩を得た。



1 (1-) (62%)
2 (2-) (74%)
3 (1,4-) (62%), **4** (1,5-) (74%)
5 (2,3-) (62%), **6** (2,6-) (77%)
7 (2,7-) (69%)

得られたスルホニウム塩の長波長側の吸収スペクトルを比較すると、スルホニウム部位を 1 つ有する化合物 **1**、**2** は 280 nm 付近に、スルホニウム部位を 2 つ有する化合物 **3** – **7** は 320～340 nm に観測され、スルホニウム部位の数が多くなると長波長側にシフトすることが分かった。特に、**3** は 335 nm に大きな吸収が観測された。また、X 線結晶構造解析によりスルホニウム塩の結晶構造を明らかにするとともに、CV 法より酸化還元挙動の比較を行った。



1) K. Hirabayashi, M. Nakashizuka, T. Shimizu, *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202101329.
2) P. J. A. Joseph, S. Priyadarshini, M. L. Kantam, B. Sreedhar, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 8276-8283.

© The Chemical Society of Japan

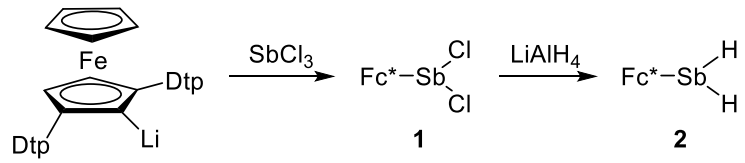
フェロセニルスチベン誘導体の合成検討

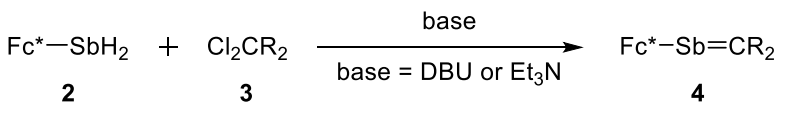
（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS(エネルギー物質科学研究センター)[3]）○木村鮎水[1]・笹森貴裕[2,3]
Attempted Synthesis of a ferrocenylstibene ([1] *School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba*, [2] *Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,* [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*)
○Ayumi Kimura,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

Multiple-bond compounds containing a heavier main group element are known to be highly reactive, and thus they are very difficult to be isolated. Especially, a π-bond between main group elements of different rows should be very week due to the small overlap of the different p-orbitals. In this presentation, we will describe the attempted synthesis of an antimony-carbon double bond compound, a stibene, which is a heavy analogue of an imine, bearing a bulky ferrocenyl group as a steric protection group.
Keywords : Stibene; Ferrocene; Ferrocenylstibene; Antimony; Steric Protection

高周期典型元素を含む多重結合化合物は、そのπ結合距離が長いため、p 軌道同士の重なりは小さくなり、π結合が弱くなる。そのため、極めて反応性が高く、単離困難な化学種として知られている。特に、周期が離れた元素同士では、軌道エネルギーも軌道サイズが大きく異なるため、安定なπ結合を形成することが難しい。

今回我々は、立体保護能をもつフェロセニル基を活用し、アンチモン–炭素二重結合化合物の合成を検討した。まず、フェロセニルジクロロスチビン **1** を合成し[1]、次いで $LiAlH_4$ との反応により、フェロセニルスチビン **2** を合成した[2]。さらに、**2** に対して Cl_2CR_2 (CR_2 = CPhH or CPh_2)および DBU などの塩基を加えることで、イミンの高周期元素類縁体といえる、第五周期元素のアンチモンと第二周期元素の炭素の間にπ結合をもつ、スチベン誘導体の合成を検討したので報告する。





1) M. Sakagami, T. Sasamori, H. Sakai, Y. Furukawa, N. Tokitoh, *BCSJ* **2013**, *86*, 1132–1143.

2) T. Sasamori, N. Takeda, N. Tokitoh, *Chem. Commun.* **2000**, 1353–1354.

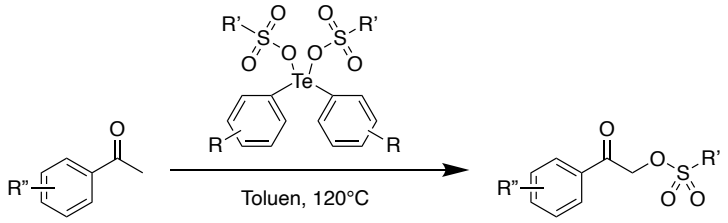
© The Chemical Society of Japan

ジアリールテリルムスルホナートを用いたケトンのトシルオキシル化反応

（東海大学院理[1]・東海大学院総理工[2]・東海大理[3]）○永野　翼[1]・澁谷　優我[2]・小口真一[3]
(*[1]Graduate School of Science, Tokai University, [2]Graduate School of Science and Technology, Tokai University, [3]Department of Chemistry, Tokai University*) ○ Tsubasa Nagano,[1] Yuga Shibuya,[2] Shinichi Koguchi[3]

Many studies have been reported on organosulfur and organoselenium compounds belonging to chalcogen, however there are few examples of their application to the synthesis of organic organotellurium compounds and organic reactions. So far, we have reported a new synthetic method for tellurides[1)] and an oxidation reaction using diaryltellurium carboxylates[2)]. In this study, we newly synthesis of diaryltellurium sulfonates by reacting telluride with various sulfonic acids. The molecular structures of diaryltellrium sulfonates were determined using single-crystal X-ray diffraction analysis. As exemplary applications for the obtained diaryltellurium sulfonates, we examined the α-tosyloxylation to ketons. As a result, we discovered that these diaryltellurium sulfonates can be used to α-tosyloxylation under mild reaction conditions. In this presentation, we will introduce the comparison of these reactivities, detailed synthetic methods and reaction mechanisms.
Keywords：*Hypervalent compounds; Organotellurium compounds; Ketones; α-tosyloxylation; Single-crystal X-ray diffraction analysis*

カルコゲンに属する有機硫黄、有機セレン化合物に関しては数多くの研究が多く報告されているが有機テルル化合物の合成や有機反応への応用例は数が少ない。これまで我々はテルリドの新規合成法[1)]や、ジアリールテルリウムカルボキシラートを用いた酸化反応[2)]の報告をしている。今回我々は新たにテルリドと種々のスルホン酸を反応させ、ジアリールテルリウムスルホナートの合成を行った。得られたジアリールテルリウムスルホナートは*X*線結晶構造解析を用いて構造を明らかとした。またジアリールテルリウムスルホナートをケトンと反応させ、ケトンの*α*位がトシルオキシル化された化合物を得た。更に条件検討を行い、最適な条件下でジアリールテルリウムスルホナートを他の種々のケトンと反応させた。本発表ではこれらの反応性についての比較、詳細な合成法および反応機構について報告する。



(1) S. Koguchi, Y.Shibuya, Y.Igarashi, H. Takemura, *Synlett*, **2019**, 30, 99. (2) Y.Shibuya, A. Toyoda, S. Ohmura, G.Higashikawa, S.Koguchi, *RSC Adv*, **2021**, 11, 32837.

© The Chemical Society of Japan

9-トリプチシル基を有するビフェニル架橋ホスフィンアラン誘導体の合成検討

(筑波大院数理[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3])○岩崎貴紀[1]・笹森貴裕[2,3]

Attempted synthesis of a Biphenyl-linked Phosphine-Alane Derivative Bearing a 9-Tryptycyl Group

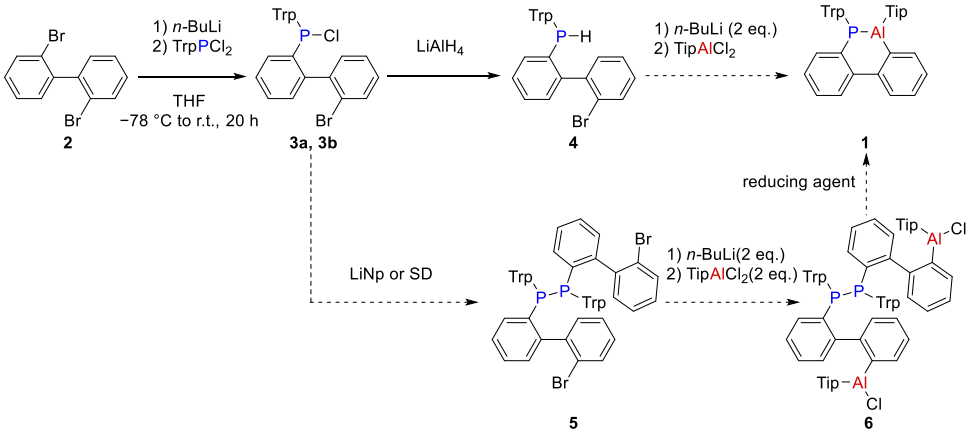
(*Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba, Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba, TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Takanori Iwasaki, Takahiro Sasamori

The complex of trivalent tricoordinate phosphine and tricoordinate aluminum compound should be interesting species as a donor-acceptor complex which is expected to be small molecule activatable FLP.[1)] In this study, we will report the attempted synthesis of biphenyl-bridged phosphanylalumane with intramolecular flexible phosphorus-aluminum coordination sites in the molecule. Lithiation of 2,2'-dibromobiphenyl with *n*-BuLi in THF at –78°C followed by the addition of $TrpPCl_2$ (Trp = Tryptycyl) afforded the corresponding bromobiphenylphosphine derivative **3a** and **3b** in 48% and 14% yields, respectively. We also report the attempted reduction of **3a**, **3b** with $LiAlH_4$ and the attempted synthesis of dimer **5**.

Keywords : Phosphinealane; FLP; Biphenyl; Phosphine; Aluminum

三価三配位ホスフィンと三配位アルミニウム化合物の錯体は、小分子活性化可能な FLP として期待されるドナー・アクセプター錯体である[1)]。今回我々は、分子内にフレキシブルなリン－アルミニウム配位部位を持つ FLP として、ビフェニル架橋ホスファニルアルマン **1** を設計し、その合成について検討を行った。

2,2'-ジブロモビフェニルを THF 中、–78 ℃で *n*-BuLi によりモノリチオ化した後 $TrpPCl_2$（Trp = Tryptycyl）と反応させたところ[2)]、対応する 1'-ブロモビフェニルホスフィン誘導体の回転異性体 **3a**、**3b** がそれぞれ 48%、14%の収率で得られた。また、得られたブロモビフェニル誘導体 **3a**、**3b** の $LiAlH_4$ 還元および 2 量体 **5** の合成について検討を行ったので、併せて報告する。



1) a) D. W. Stephan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*, 20002. (b) T. Yanagisawa, Y. Mizuhata, N. Tokitoh, *Chem. Eur. J.*, **2021**, *27*, 11273.
2) A. Nagaki, N. Takabayashi, Y. Tomida, J. Yoshida, *Org. Lett.,* **2008,** *10,* 3937-3940.

© The Chemical Society of Japan

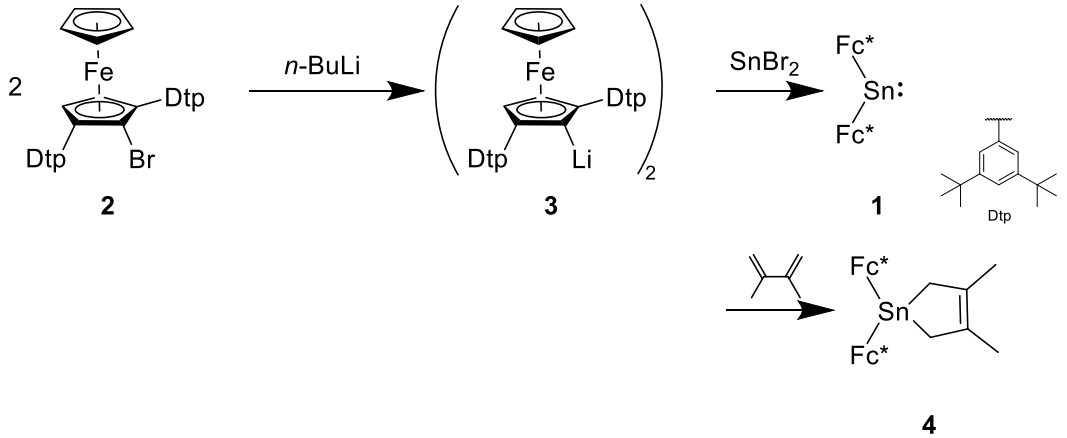
ビス(フェロセニル)スタンニレンの合成と反応

（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○飯島 慶介[1]・笹森 貴裕[2,3]
Synthesis and Reaction a bis(ferrocenyl)stannylene ([1] *School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,* [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Keisuke Iijima,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

Divalent tin species so-called as stannylenes, heavier analogues of a carbene, are known to be highly reactive towards small molecules, and thus they are expected to be candidates as a small-molecule-activating reagent due to its extremely high electrophilicity. Conversely, the synthesis and isolation of a stannylene should be very difficult due to their high reactivity. In this study, we have succeeded in the synthesis of a bis(ferrocenyl)stannylene **1** bearing bulky ferrocenyl groups. Lithiation of bromoferrocene derivative **2** with *n*-BuLi afforded the corresponding lithioferrocene **3** as isolable orange solids. Bis(ferrocenyl)stannylene **1** was successfully synthesized by the reaction of monolithioferrocene **3** with tin(II) bromide. Stannylene **1** was trapped by 2,3-dimethyl-1,3-butadiene to give the corresponding stannolene **4**.

Keywords: Stannylene; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)stannylene; Tin; Steric Protection

カルベンの高周期元素類縁体である二価スズ化学種「スタンニレン」は、高い反応性を持ち、小分子活性化反応への活用に注目されている。一般的に、炭素置換のスタンニレンは、極めて反応性が高く、自己多量化や加水分解を起こしやすいため、単離が困難である。今回我々は、かさ高いフェロセニル基を用いることで、安定なビス(フェロセニル)スタンニレン **1** の合成に成功したので報告する。まず、Dtp 基を二つ有したブロモフェロセン誘導体 **2**[1)]を *n*-BuLi によりリチオ化することで、リチオフェロセン二量体 **3**[2)]を合成した。続いて、**3** と臭化スズ(Ⅱ)の反応により、ビス(フェロセニル)スタンニレン **1** を合成することに成功した。スタンニレン **1** の、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエンによる捕捉反応を行ったところ、**4** が得られた。



2 **3** **1** **4**

1) T. Sasamori, Y. Suzuki, M. Sakagami, H. Miyake, N. Tokitoh, *Chem. Lett*. **2014**, *43*, 1464-1466.
2) T. Sasamori, Y. Suzuki, N. Tokitoh, *Organometallics*. **2014**, *33*, 6696-6699

© The Chemical Society of Japan

1,3-ジフェニル-1*H*-ジベンゾ[*d*,*f*][1,3]ジチエピン-1-ニウムの合成と反応性

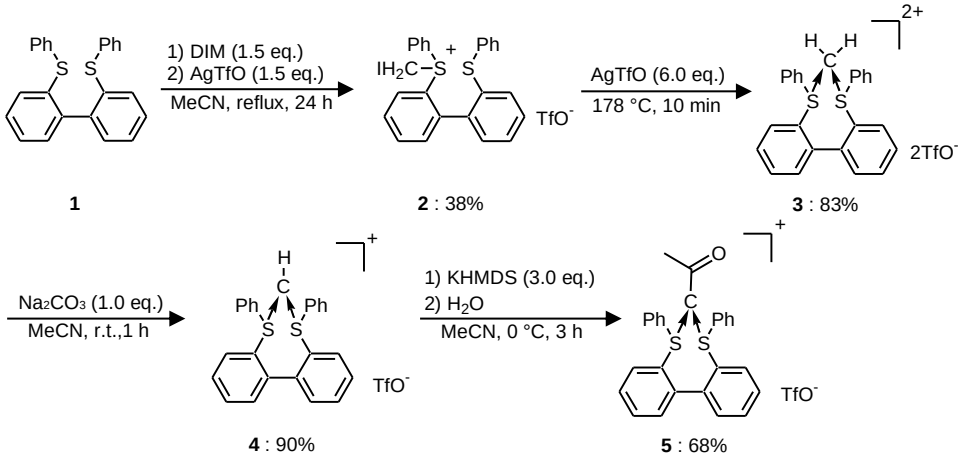
（日大生産工）○梅岡舞・松村優花・野口桂子・藤井孝宜

Synthesis and Reactivities of 1,3-diphenyl-1*H*-dibenzo[*d*,*f*][1,3]dithiepin-1-ium (*College of Industrial technology, Nihon University*) ○Mai Umeoka, Yuuka Matsumura, Keiko Noguchi, Takayoshi Fujii[1]

Carbones consist of two ligands coordinated to a central zero-valent carbon atom, which maintains four valence electrons as two lone pairs. Our study aims to synthesis of sulfur-stabilized seven-membered ring carbones. We report here synthesis and reactivities of 1,3-diphenyl-1*H*-dibenzo[*d*,*f*][1,3]dithiepin-1-ium **4**. The compound **4** was synthesized following to Scheme1. The reaction of **4** with three equivalents of KHMDS in CH_3CN afforded **5** in 68% yield.

Keywords : Carbones, Divalent Carbone (0) Compounds, Carbon Complexes, Cyclic Carbones

カルボンとは, 2 組のローンペア(LP)を有する 0 価の炭素原子が 2 つの配位子によって安定化された化合物であり, 中心炭素はσ性とπ性の LP による 4 電子供与性を示す [1)]。本研究室では, 硫黄によって安定化されたカルボンの合成と構造及び, 反応性について検討している [2)]。今回, 我々は 7 員環カルボンの合成を目的に前駆体である 1,3-ジフェニル-1*H*-ジベンゾ[*d*,*f*][1,3]ジチエピン-1-ニウム **4** を合成・単離し, その脱プロトン化を試みたので報告する。化合物 **4** の合成は Scheme1 に示す方法で行った。まず, **1** と CH_2I_2 を AgTfO 存在下で反応させ, **2** を得た後, 更に 6 当量の AgTfO と 178 ℃で反応させることで **3** を得た。次に **3** を脱プロトン化することで **4** を得た。化合物 **4** をアセトニトリル中 0 ℃で KHMDS と反応させたところ, 対応するカルボンとアセトニトリルとが反応し, その後加水分解することで **5** が得られたと考えられる。化合物 **5** の構造は単結晶 X 線構造解析により明らかにした。



Scheme1. Synthesis of **2-4**.

1) R. Tonner, F. Oxler, B. Neumuller, W. Petz, and G. Frenking, *Angew. Chem. lnt. Ed.,* **45**, 8038 (2006).
2) T. Morosaki and T. Fujii, *Adv. Organomet. Chem*. *Ed*. **68**, 3, 137 (2017)

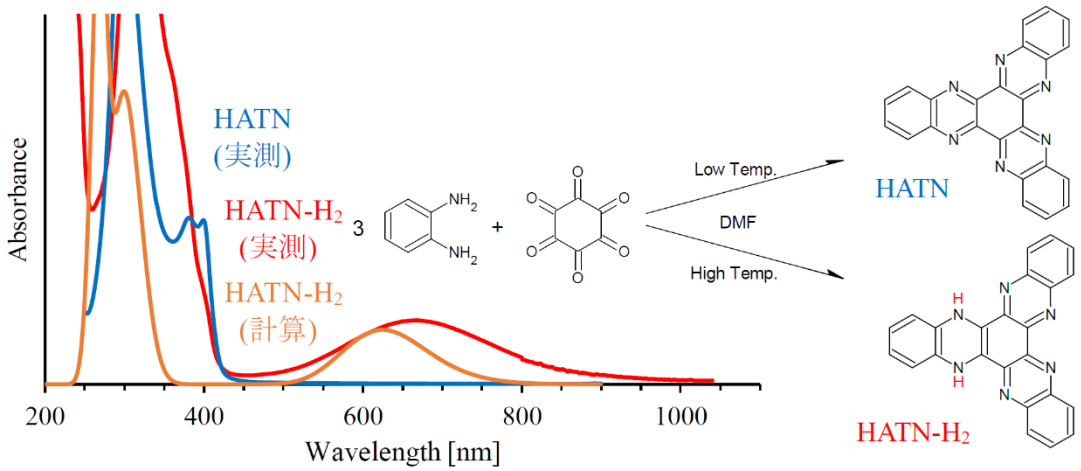
© The Chemical Society of Japan

ヘキサアザトリナフチレン還元体の同定と性質

（岡山理大院理[1]・茨城大理[2]）○大島 貴宏[1]・若松 寛[1]・藤澤 清史[2]・東村 秀之[1]
Identification and Property of a Reduced Hexaazatrinaphthylene ([1]*Graduate School of Science, Okayama University of Science*, [2]*College of Science, Ibaraki University*) ○Takahiro Oshima,[1] Kan Wakamatsu,[1] Kiyoshi Fujisawa,[2] Hideyuki Higashimura[1]

It is known that hexaazatrinaphthylene (HATN) can be synthesized generally by the reaction of hexaketocyclohexane with 1,2-phenylenediamine at 60-120 °C as pale-yellow colored powder, but we have found that the reaction at higher temperature produces the deep-blue product as a single crystal.[1)] By comparing the single-crystal structure, FT-IR, and ^{1}H-NMR analysis of the deep-blue product with DFT calculations, the product was identified as an HATN reductant (HATN-H_2). HATN-H_2 has characteristics of a broad long-wavelength absorption band at 667 nm in solution under Ar in the UV-Vis spectrum. The characteristic would come from the narrow band gap of HATN-H_2, which has two amino groups and four imines. It is also noted that HATN-H_2 is stable in solid-state under air atmosphere, but unstable in solution-state and gradually oxidized to HATN.
Keywords : Hexaazatrinaphtylene; Reductant; Lower energy absorption; DFT calculation

ヘキサアザトリナフチレン (HATN) はヘキサケトシクロヘキサンと 1,2-フェニレンジアミンの 60-120 °C での反応で淡黄色粉末として合成できるが、より高温で反応させると濃青色結晶が得られることを見出している[1)]。濃青色結晶の単結晶構造、FT-IR、^{1}H-NMR の分析結果を DFT 計算と比較することで HATN 還元体 (HATN-H_2) であることが判明した。HATN-H_2 はアルゴン下溶液中の UV-Vis で 667 nm に幅広い長波長吸収帯を持つことが特徴であり、2 つのアミノ基と 4 つのイミンをもつため、バンドギャップが狭くなったと考えられる。なお HATN-H_2 は大気中、固体では安定だが、溶液では不安定で徐々に HATN に酸化された。



1) 大島貴宏, 世良一真, 中野晟志, 若松寛, 藤澤清史, 田邉洋一, 東村秀之, 日本化学会第 102 春季年会, P2-1am-11 (2022).

© The Chemical Society of Japan

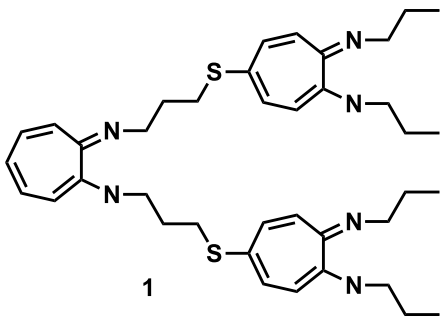
S-アルキル鎖をリンカーとするアミノトロポンイミン系デンドリマーの合成と性質

（埼玉大院理工）○今井雪乃・高安玲智・佐藤　大
Synthesis and properties of aminotroponimine dendrimers with *S*-alkyl linkers (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Yukino Imai, Raichi Takayasu, Ohki Sato

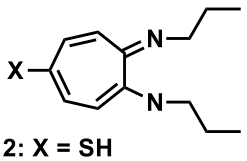
We focused on dendrimers with aminotroponimine (ATI) moieties, which have unique metal coordination properties. Treatment of a mixture of ATI-5-thiol **2** and disulfide **3** with *N*-Boc protected iodide **4** in the presence of $NaBH_4$ gave a side chain of the G1 ATI dendrimer **5**. Deprotection of **5** with TFA gave a primary amine **6**. The reaction of **6** with ethylenedioxytropylium ion derived from tropolone with 10-camphorsulfonic acid afforded the G1 ATI dendrimer **1**, successfully. Treatment of **1** with $Ni(acac)_2$ produced a trinuclear Ni(II) complex.
Keywords : Aminotroponimine; Dendrimer; S-Alkyl linker; Metal coordination property

デンドリマーは規則的な分岐構造をもつ樹状高分子であり、分岐の数を世代という。その中で、配位サイトをもつデンドリマーは金属イオンの分子内部への取り込みや表面での高密度な修飾による金属錯体の形成が可能である。本研究では、デンドリマーの基本骨格として、特異な金属配位能をもつアミノトロポンイミン(ATI)に注目した。ATI の *N* 原子に加え *S* 原子での配位も期待される *S*-アルキル鎖をリンカーとする ATI 系第一世代(G1)デンドリマー**1** の合成を目指した。

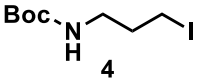
5-チオール体 **2** とジスルフィド体 **3** の混合物に対し、還元剤かつ塩基として水素化ホウ素ナトリウムを用いて *N*-ブトキシカルボニル(Boc)保護ヨード体 **4** との反応を行うことで G1 デンドリマー側鎖部の前駆体 **5** を得た(88%)。トリフルオロ酢酸を用いて脱保護を行ったところ、*S*-アルキル鎖をもつ 1 級アミン **6** を得た(99%)。トロポロンにカンファースルホン酸を作用させて誘導したエチレンジオキシトロピリウムイオンに対し、G1 デンドリマー側鎖アミン **6** とのカップリング反応を行った。その結果、目的の ATI 系 G1 デンドリマー**1** を収率 58%で得た。同様の方法を G2 デンドリマーの合成に適用した。



1



2: X = SH
3: X = SSATI
5: X = S(CH$_2$)$_3$NH-Boc
6: X = S(CH$_2$)$_3$NH$_2$



4

また、ATI 系 G1 デンドリマー**1** の Ni(II)及び Pd(II)に対する配位能も検討した。ニッケル(II)アセチルアセトナートを作用させたところ、*N* 原子に加えて *S* 原子でも配位した三核錯体の形成が示唆された。

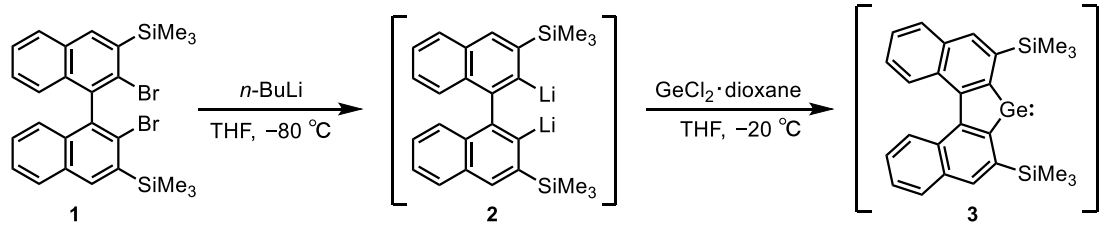
© The Chemical Society of Japan

ビナフタレン置換ゲルミレンの発生

（筑波大院数理[1]・筑波大数理物質[2]）○金岡優[1]・森迫祥吾[2]・笹森貴裕[2]
Generation of a Binaphthalene-Ssubstituted Germylene ([1]*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba*, [2]*Department of Chemistry, Faculty of Pure and Applied Sciences, and Tsukuba Research Center for Energy Materials Sciences (TREMS),* ○Masaru Kanaoka,[1] Shogo Morisako,[2] Takahiro Sasamori[2]

A divalent two-coordinate germanium species, a germylene, exhibits both nucleophilic and electrophilic characters derived from the lone-pair and the vacant orbital on the Ge atom. Germylenes show various reactivity depending on the substituents on the Ge atom. For example, carbon-substituted germylenes have been revealed to be highly reactive and capable of cleaving σ-bonds of dihydrogen, in contrast to the stable diamino germylenes. In this study, we aimed to develop a new carbon-substituted germylene with tunable electronic structure. Herein, we report the generation of a binaphthalene-substituted germylene, bearing trimethylsilyl groups on the binaphthalene-scaffold.
Keywords : Germylene; Germanium; Binaphthalene; Metallylene

二価二配位ゲルマニウム化学種であるゲルミレンは、ゲルマニウム上の孤立電子対と空軌道に由来する求核性と求電子性を合わせ持ち、ゲルマニウム上の置換基により多様な反応性を示す[1)]。例えば、安定な窒素置換ゲルミレンであるジアミノゲルミレンとは対照的に、炭素置換ゲルミレンは高い反応性をもち、水素分子のσ結合を切断してジヒドロゲルマンを生じることが知られている[2)]。一方、炭素置換ゲルミレンはその高い反応性から自己多量化や分解反応を起こすため、これまでに単離・構造解析された例は限られており[1)]、電子状態を制御することは困難である。そこで我々は、電子状態の制御が可能な新規炭素置換ゲルミレンの開発を目的とした。本研究では、堅固な炭素骨格であるビナフタレン骨格にかさ高い置換基であるトリメチルシリル基が置換した、ビナフタレン置換ゲルミレンの発生検討を行った。ジブロモビナフチル誘導体 **1** のジリチオ化に次いで、$GeCl_2$·dioxane との反応を行うことで、対応するゲルミレン **3** の合成検討を行なった。その結果、反応混合物の紫外可視分光測定によりゲルミレンに由来すると考えられる特徴的な可視光領域に吸収が観測され、ゲルミレン **3** の発生が示唆された。



1) Y. Mizuhata, T. Sasamori, N. Tokitoh, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 3479–3511. 2) Y. Peng, J.-D. Guo, B. D. Ellis, Z. Zhu, J. C. Fettinger, S. Nagase, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16272–16282.

© The Chemical Society of Japan

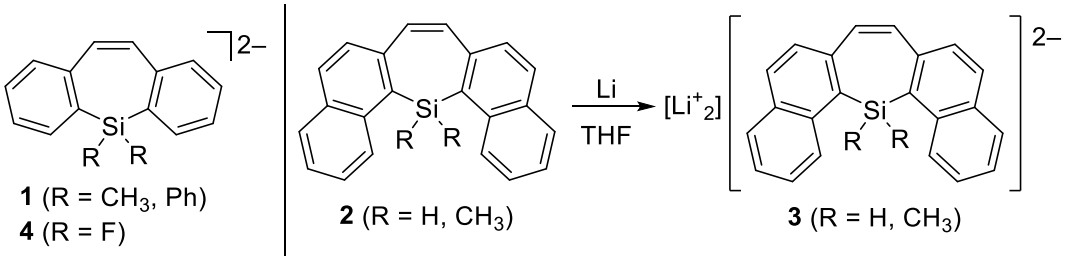
ジベンゾおよびジナフトシレピニルジアニオンの超共役的反芳香族性に及ぼす置換基効果

（中大院理工[1]・お茶大院理[2]）○口石 大貴[1]・小林 加奈[2]・桑原 拓也[2]・石井 洋一[1]
Substituent Effects on Hyperconjugative Antiaromaticity in Dibenzo- and Dinaphthosilepinyl Dianions ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Chuo University*, [2]*Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University*) ○Hiroki Kuchiishi,[1] Kana Kobayashi,[2] Takuya Kuwabara,[2] Youichi Ishii[1]

Recently, hyperconjugative aromaticity and antiaromaticity have gained increasing attention owing to the unique electron delocalization system involving hyperconjugation as well as π-conjugation. Our group has reported the synthesis and hyperconjugative antiaromaticity of dibenzosilepinyl dianions **1** in which the negative charges play a crucial role to enable efficient hyperconjugation.[1] In this study, we have investigated the effects of the substituents on the silicon atom and π-extension toward the antiaromatic character in silepinyl dianions.
Reaction of dinaphthosilepins **2** and Li yielded the corresponding dianions **3**, which has a similar degree of hyperconjugative antiaromaticity to the dibenzo derivatives **1**. In contrast, theoretical calculations revealed that the antiaromaticity of F-substituted dibenzosilepinyl dianion **4** is stronger than that of **1**.
Keywords : hyperconjugation; anion; antiaromaticity; silepin

近年、超共役的芳香族・反芳香族性は、古典的なπ共役に加え超共役を介した独自の非局在系のために注目を集めている。当研究室ではごく最近、sp^3混成のSi原子を共役系に含む反芳香族化合物 **1** を単離し、その反芳香族性の発現にσ*(Si–R)軌道とアニオン性π軌道間の超共役が重要であることを明らかにした[1]。本研究では超共役的反芳香族性への更なる理解のため、ケイ素原子上にフッ素原子を導入した **4** 及びナフト縮環型の **3** の合成検討と、その反芳香族性を調査した。

ジナフトシレピン **2** をリチウム還元することで対応するジアニオン種 **3** を合成した。^{1}H NMRにおける高磁場シフト及び理論計算から **3** は **1** と同程度の反芳香族性をもつことがわかった。一方、ケイ素上に電子求引基であるフッ素置換基を有する **4** の反芳香族性は、**1** よりも強いことが理論計算より示された。



1) (a) Ito, S.; Ishii, Y.; Ishimura, K.; Kuwabara, T. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 11330−11333. (b) Ito, S.; Ishii, Y.; Kuwabara, T. *Dalton Trans.*, **2022**, *51*, 16397–16402.

© The Chemical Society of Japan

α-ジフルオロメチルアミノ酸の共通前駆体の合成戦略

（東京工科大院工[1]・岡大院自然[2]）○白石聖弥[1]・平松信志[2]・片桐理音[1]・藤田真里亜[1]・片桐利真[1]

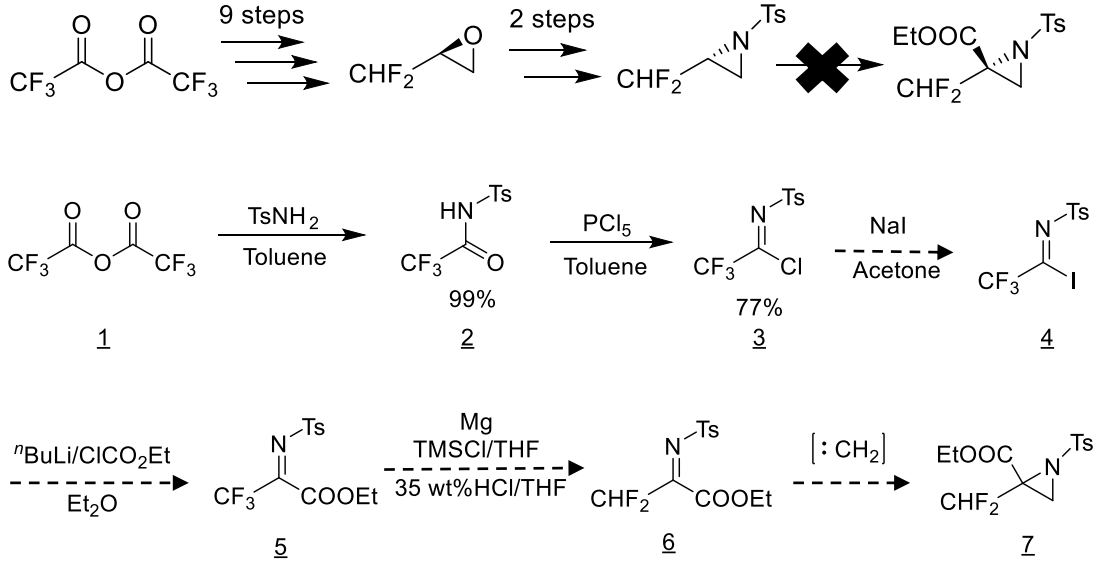
A strategy on synthesis of a common precursors for α-difluoromethyl amino acids

([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Technology,* [2]*Graduate School of Science and Technology, Okayama University*) ○Masaya Shiraishi,[1] Shinji Hiramatsu,[2] Satone Katagiri,[1] Maria Fujita,[1] Toshimasa Katagiri,[1]

We report on our trials of synthesis of *N*-tosyl-2-difluoromethyl-2-alkyloxycarbonylaziridine, a common precursor for α-difluoromethyl amino acids. In our laboratory, we tried to synthesis via DFPO (2,3-epoxy-1,1-difluoropropane). However, it resulted in unsuccessful. Alternative route to the aimed compound in underway.

Keywords : Organic fluorine compound; Amino acids; Common precursors

α-ジフルオロメチルアミノ酸の共通前駆体の合成について報告する。α-ジフルオロメチルアミノ酸の共通前駆体となる、*N*-トシル-2-ジフルオロメチル-2-アルキルオキシカルボニルアジリジンの合成を検討している。当研究室の平松らは、DFPO(2,3-epoxy-1,1-difluoropropane)を経由した合成法を試た。しかし、いまだ合成に至っていない。現在、新しい合成ルートを検討している。



1) T. Katagiri, Y. Katayama, M. Taeda, N. Iguchi, and K. Uneyama, *J. Org. Chem*, **2011**, *76*, 9305.
2) S. Hiramatsu, *Master Course Thesis, Okayama University*, March, **2014**.
3) S. Katagiri, *Master Course Thesis, Tokyo University of Technology,* March, **2022.**
4) M. Fujita, *Master Course Thesis, Tokyo University of Technology,* March, **2021.**
5) Y. V. Rassukana, P. P. Onys'ko, A. G. Grechukha, A. D. Sinitsa, *Eur. J. Org. Chem*, **2003**, 4181.

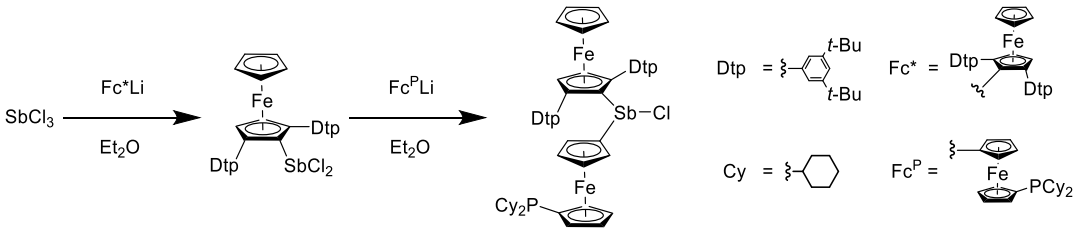
© The Chemical Society of Japan

分子内配位部位を有するビス(フェロセニル)クロロスチビンの合成

（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○川元 慎也[1]・笹森 貴裕[2,3]
Synthesis of Bis(ferrocenyl)chlorostibine Bearing an Intramolecular Coordination Moiety
([1]*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba*, [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Shin-ya Kawamoto,[1] Takahiro Sasamori,[2,3]

Compounds containing a main-group-element with six valence electrons, such as carbenes, are strongly electrophilic, highly reactive, and usually observed only as short-lived intermediates in chemical reactions. Recently, stable divalent species of group 14 elements have been well known and widely used as small molecule activators. However, group 15 elements with six valence electron species such as nitrenium and phosphenium ions have not been well studied due to their difficulty in isolation of such hifhly reactive species. Stibenium, a two-coordinated cation species of antimony, has an isoelectronic structure with stannylene and has attracted attention as a small molecule activation reagent. Here, the synthesis of a bis(ferrocenyl)stibenium ion with intramolecular phosphine-coordination, incorporated within [2]ferrocenophane framework, was attempted. Due to its high reactivity, we intended to use a bulky ferrocenyl group which can prevent self-oligomerization. As the other substituent at the stibenium center, a ferrocenyl group containing intramolecular donor-stabilizing unit of a di(cyclohexyl)phosphino group was selected for flexible thermodynamic stabilization. We present here the bis(ferrocenyl)chlorostubine precursor was synthesized.
Keywords : Stibenium; Ferrocene; Bis(ferrocenyl)chlorostibine; Antimony

カルベン等の価電子数が 6 つの二価二配位 14 族元素化合物は、その空の p 軌道に由来する強い求電子性を持ち、極めて反応性が高く、通常は化学反応中の短寿命な中間体としてのみ観測される。こうした電子不足の不飽和化学種は、カルベンやシリレンなど 14 族元素で多く知られており、小分子活性剤などで広く使用されている。しかし、ニトレニウムやホスフェニウムなど、6 つの価電子をもつ三価二配位 15 族元素化合物は、合成・単離が困難であるため、あまり研究が進んでいない[1,2]。15 族元素であるアンチモンの二配位カチオン種であるスチベニウムは、スタンニレンと等電子構造をとり、小分子活性化試剤として注目されている。本研究では、フェロセン分子内ホスフィン配位のスイッチング可能な新規スチベニウムとして、[2]フェロセノファン骨格を持つスチベニウムを設計し、その合成前駆体となりうるビス（フェロセニル）クロロスチビンの合成を達成した。



1) M.Olaru, D.Duvinage, E.Lork, S.Mebs, J. Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 10080-10084.
2) M.Olaru, S.Mebs, J.Beckmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 19133-19138.

© The Chemical Society of Japan

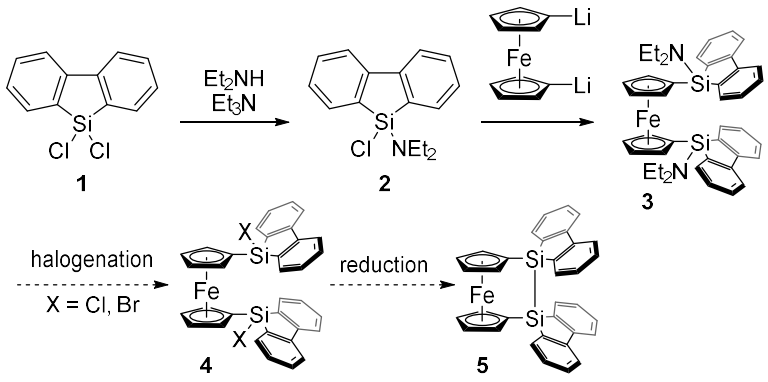
ジベンゾシロール骨格を有するジシラ[2]フェロセノファンの合成検討

（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○薄羽 慎之介[1]・森迫 祥吾[2,3]・笹森 貴裕[2,3]

Attempted Synthesis of a Disila[2]ferrocenophane with Dibenzosiloles ([1]*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba,* [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,* [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*), ○Shinnosuke Usuba,[1] Shogo Morisako,[2,3] Takahiro, Sasamori[2,3]

As the electronic and thermal properties of carbon nanotubes, graphene, and other nanocarbons vary depending on the stacking structure, three-dimensional control of molecular arrangement should be an effective strategy for the development of new materials by expressing new properties and functions. Herein, we have designed intramolecularly stacked dibenzosiloles, which are expected to be applied as conductive and photo-functional materials. 1,1'-Disilaferrocene **3** was successfully synthesized by the reaction of dilithioferrocene with aminochlorodibenzosilole **2**, which was prepared by monoamination of dichlorodibenzosilole **1**. We are currently investigating reactions to convert the amino group to halogen providing **4**.
Keywords: Ferrocenophane; Disilane; Dibenzosilole

カーボンナノチューブ、グラフェン等のナノカーボンが積層することにより単層状態とは異なる電気・熱物性を発現するように、分子配列の三次元的精密制御は新たな性質や機能を発現し、新規材料開発への有効な手法である。そこで我々は、導電性材料や光機能材料としての応用が期待されるジベンゾシロール[1)]を分子内に積層させたジシラ[2]フェロセノファン **5** を設計し、合成標的化合物とした。まず、ジクロロジベンゾシロール **1**[2)]をモノアミノ化することで **2** を合成し、次いでジリチオフェロセンとの反応を行うことにより、1,1'-ジシラフェロセン **3** を合成することに成功した。こうして得た **3** のアミノ基をハロゲンに変換し、還元反応を行うことで **5** の合成を検討しているので報告する。



1) M. Shimizu, K. Mochida, M. Katoh, T. Hiyama, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 10004–10014.
2) L. J. P. van der Boon, J. H. Hendriks, D. Roolvink, S. J. O'Kennedy, M. Lutz, J. C. Slootweg, A. W. Ehlers, K. Lammertsma, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2019,** 3318–3328.

© The Chemical Society of Japan

9-トリプチシル基を有するジシレン架橋[2]フェロセノファン誘導体の合成検討

（筑波大院数理[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○石橋 涼香[1]・笹森 貴裕[2,3]

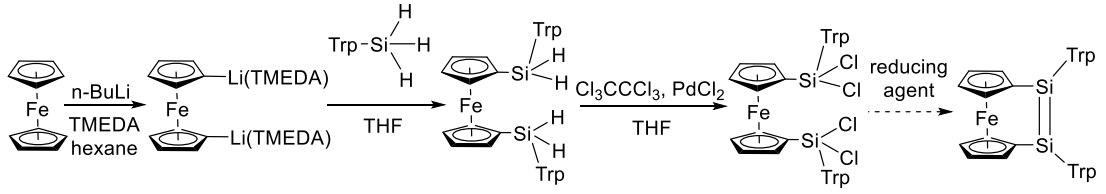
Attempted Synthesis of a [2]Ferrocenophane Derivative Bridged by a Disilene Moiety with Triptycyl Groups ([1]*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba,* [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,* [3]*TREMS, University of Tsukuba*) ○Suzuka Ishibashi,[1] Takahiro Sasamori[2,3]

A [2]ferrocenophane bridged by a π-electron system is expected to have unique properties due to the interaction between the iron atom and the π-electron system. In this study, we will report the attempted synthesis of a novel [2]ferrocenophane derivative with a π-bond between silicon atoms (disilene) as the bridging unit. For the kinetic stabilization of the disilene unit, which generally undergoes facile oligomerization, 9-triptycyl groups were introduced on the silicon atoms. Since the corresponding 1,1'-dichlorosilylferrocene has been successfully synthesized, we will report the attempted synthesis of the disilene with [2]ferrocenophane skeleton by the reduction of the obtained 1,1'-dichlorosilyl ferrocene derivative.

Keywords : [2]Ferrocenophane; Ferrocene; Silicon; Disilene; Steric Protection

これまで知られている重要な小分子変換反応の触媒としては、パラジウムやロジウムなどの遷移金属元素が用いられることが多い。一方、毒性の低いケイ素やアルミニウムなど、地球上に豊富に存在する典型元素を用いた小分子変換触媒の開発は重要であり、精力的に研究されており、特に小分子活性化に有効な化学種として、高周期典型元素の低配位化学種が注目されている。ケイ素など高周期 14 族元素同士の二重結合は結合距離が長く、容易に開裂し対応する二価化学種が生じることが知られている。二価二配位のケイ素化学種（シリレン）は孤立電子対と空軌道を持つ化学種であり、小分子を活性化することができるほど高活性であると考えられる。一方、π電子系で架橋された[2]フェロセノファンは、鉄原子とπ電子系の相互作用をもつ化合物である。今回我々は、斬新な小分子活性化試剤を開拓する目的で、架橋ユニットとしてケイ素間π結合（ジシレン）をもつ、新規な[2]フェロセノファン誘導体の合成検討を行った。この化合物は、外部刺激により二つのシリレンユニットを生じると期待できる。

容易に多量化が進行するジシレンユニットの速度論的安定化のために、ケイ素上に9-トリプチシル(Trp)基を導入し、1,1’-ジクロロシリルフェロセン誘導体の合成・単離に成功した。得られた 1,1'-ビス（ジクロロシリル）フェロセン誘導体の還元反応により、対応する[2]フェロセノファン誘導体の合成を検討したので併せて報告する。



© The Chemical Society of Japan

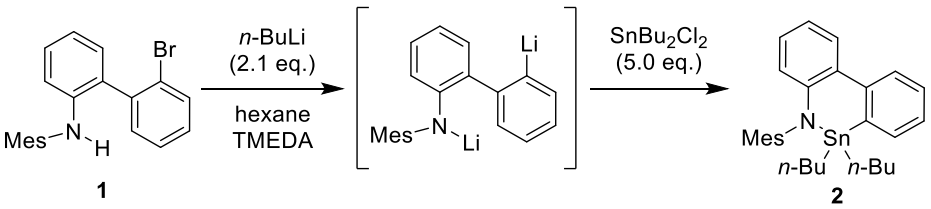
5,6-ジヒドロ-6-スタンナフェナントリジン誘導体の合成検討

(筑波大院数理[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]) ○初見諒[1]・森迫祥吾[2,3]・笹森貴裕[2,3]
Attempted Synthesis of a 5,6-Dihydro-6-stannaphenanthridine Derivative ([1]*Graduate School of Science and Technology, Univ. of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba*, [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○ Ryo Hatsumi,[1] Shogo Morisako,[2,3] Takahiro Sasamori[2,3]

Stannyl-incorporated π-electron systems are expected to be candidates for the building block of optoelectronic materials because of their low-lying unoccupied orbitals due to the hyperconjugation between the Sn-C σ* orbital and the π* orbital of the π-electron system. Besides, the stannyl moiety can be easily replaced by a heteroatom via a transmetallation reaction. In this study, we have attempted the synthesis of a new six-membered 5,6-dihydro-6-stannaphenanthridine derivative.

Keywords : 5,6-Dihydro-6-stannaphenanthridine; Tin; Hyper conjugation

芳香族化合物の炭素原子をヘテロ原子で置き換えたヘテロ芳香族化合物は、ヘテロ原子の元素特性に由来する特異な電子状態を示し、機能性材料への応用が期待されている[1)]。スズ原子が環状有機π電子系に組み込まれた化合物は、σ*(Sn–C)軌道と、有機π電子系のπ*軌道との超共役により空軌道のエネルギー準位が低下することが知られている。また、スズ原子は，トランスメタル化反応を経て各種ヘテロ原子へ容易に変換できるため、多様なヘテロ芳香環化合物を合成する上で、重要な鍵前駆体となりうる。本研究では、窒素–スズ結合を含む新規環状化合物である 5,6-ジヒドロ-6-スタンナフェナントリジン誘導体 **2** の合成検討を行ったので報告する。ジアリールアミン **1** を *n*-BuLi を用いてジリチオ化し、次いでジブチルジクロロスズと反応させることで化合物 **2** の合成を検討した。



1 **2**

1) S. M. Parke, M. P. Boone, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9485–9505.

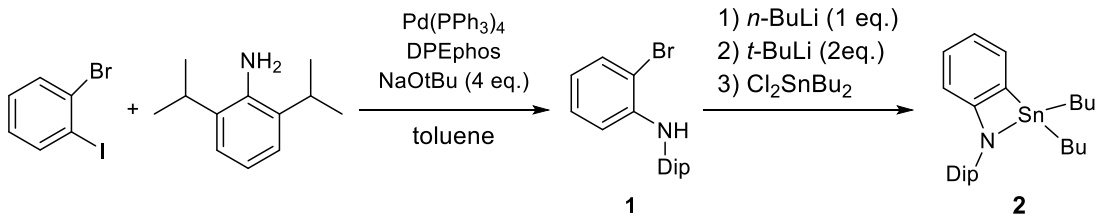
© The Chemical Society of Japan

1,2-ジヒドロ-2-スタンナベンゾアゼト誘導体の合成検討

(筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3])○加藤 莉子[1]・森迫 祥吾[2,3]・笹森 貴裕[2,3]
Attempted Synthesis of a 1,2-Dihydro-2-stannabenzoazete Derivative ([1]*School of Science and Engineering, Univ. of Tsukuba,* [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, Univ. of Tsukuba,* [3]*TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Riko Kato,[1] Shogo Morisako,[2,3] Takahiro Samamori[2,3]

Stannyl-incorporated cyclic π-conjugated compounds are expected to be candidates for the building block of optoelectronic materials because of their low-lying unoccupied orbitals due to the hyperconjugation between the Sn-C antibonding σ* orbital and the π* orbital of the cyclic π-electron system. In addition, the tin atom can be easily replaced by heteroatoms via a transmetallation to give a variety of heterocyclic compounds. In this study, we have attempted the synthesis of a new tin-containing four-membered ring system fused by a benzene ring, 1,2-dihydro-2-stannabenzoazete derivative **2**. We attempted the dilithiation of **1**, which was prepared according to the reported procedure, followed by the treatment with Cl_2SnBu_2 in the expectation of the generation of **2**.
Keywords : 1,2-Dihydro-2-stannabenzoazete; Tin; Hyper conjugation

スタンニル基 SnR_3 を含む π 電子環状共役系化合物は，σ*(Sn–C)軌道と π 電子系の π*軌道との超共役により，著しく低い空軌道を有するため，光機能材料への応用が期待されている[1)]。また，スタンニル基はトランスメタル化により，容易に種々のヘテロ原子へ変換できるため，多様な有機 π 電子系環状化合物を合成する上での鍵前駆体となるものと期待できる。今回我々は，窒素－スズ結合を含む四員環化合物がベンゼン環に縮環した化合物である 1,2-ジヒドロ-2-スタンナベンゾアゼト誘導体 **2** の合成検討を行なったので報告する。まず，論文既知の方法に従いジアリールアミン **1** を合成した[2)]。さらに，**1** のジリチオ化に次いで Cl_2SnBu_2 を加えることにより，化合物 **2** の合成を検討したので報告する。



1 **2**

1) S. M. Parke, M. P. Boone, E. Rivard, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9485–9505.
2) A. D. Ibrahim, K. Tokmic, M. R. Brennan, D. Kim, E. M. Matson, M. J. Nilges, J. A. Bertke, A. R. Fout, *Dalton Trans*. **2016**, *45*, 9805-9811.

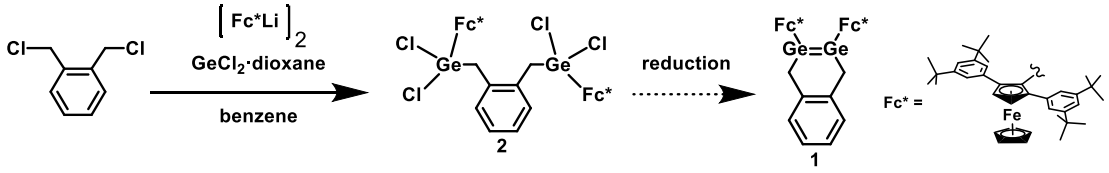
© The Chemical Society of Japan

かさ高いフェロセニル基を有する環状ジゲルメンの合成検討

（筑波大院数理[1]・筑波大数理物質・TREMS[2]）○川井 美羽子[1]・笹森 貴裕[2]
Attempted Synthesis of a Cyclic Digermene Bearing Bulky Ferrocenyl Groups ([1]*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, and TREMS, Univ. of Tsukuba*) ○Miwako Kawai,[1] Takahiro Sasamori[2]

A digermene, which is a double-bond compound between germanium atoms, is a unique class of compounds from viewpoints of their extremely high reactivity. A variety of digermenes with bulky substituents have been synthesized and isolated as stable compounds so far. In particular, the stable 1,2-digermabenzene, where a digermene unit was involved in the aromatic ring system, has been reported to work as a reagent for small molecule activations.[1)] Conversely, there are still a few examples of catalysts using main group elements. We will report here the synthesis of bis(ferrocenyldichlorogermyl)xylene **2** as a precursor for cyclic digermene **1**. We will also report the attempted synthesis of compound **1** with the rigid *Z*-conformation of the Ge=Ge unit by the reduction of **2**.
Keywords : Digermene; 2,3-Digerma-1,4-dihydronaphthalene; Germanium; Heavier Group 14 Elements; Steric Protection

高周期 14 族元素であるゲルマニウム間の二重結合化合物であるジゲルメンは、極めて高い反応性を有する特異な化合物である。これまで、かさ高い置換基をゲルマニウム上に導入した種々のジゲルメンが安定な化合物として合成・単離され、その構造や性質が解明されてきた。特に我々は、芳香環に組み込まれた環状ジゲルメンとして 1,2-ジゲルマベンゼンの合成に成功し、これが小分子変換反応試剤として機能することを報告している[1)]。今回我々は、新しい環状ジゲルメンの合成を目指し、その前駆体として期待できる、かさ高いフェロセニル置換基をゲルマニウム上に導入したα,α'-ビス(ジクロロゲルミル)キシレン(**2**)誘導体の合成を達成した。さらに **2** の還元反応による環状ジゲルメン **1** の合成について検討を行ったので併せて報告する。



1) (a) T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, Y. Karatsu, Y. Furukawa, A. Espinosa Ferao, S. Nagase, and N. Tokitoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2016**, *89*, 1375-1384. (b) T. Sugahara, J.-D. Guo, T. Sasamori, S. Nagase, N. Tokitoh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3499-3503. (c) T. Sasamori, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 6507-6517.

© The Chemical Society of Japan

大環状 Pd 錯体の形成と配位子を利用した反応性制御によるポリフルオロシクロパラフェニレンへの変換

（筑波大院数理物質 TREMS[1]）○五十嵐 大也[1]・神原 貴樹[1]・桑原 純平[1]

Formation of Macrocyclic Pd Complexes and Their Conversion to Polyfluoro-cycloparaphenylene by Controlling Reactivity Using Ligands

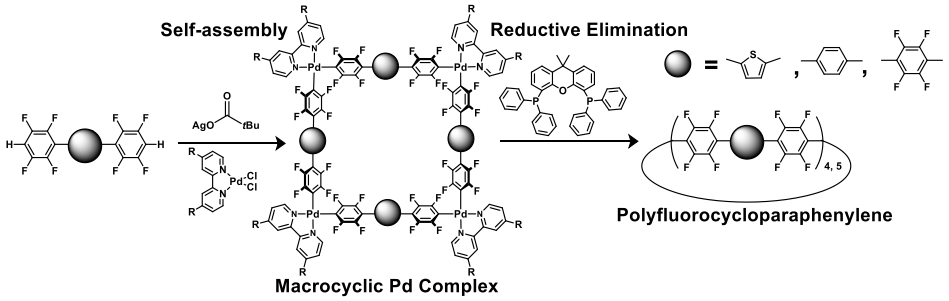
([1]*Univ. of Tsukuba TREMS*) ○Hiroya Igarashi[1], Takaki Kanbara[1], Junpei Kuwabara[1]

Recently, cycloparaphenylene (CPP) has attracted much attention due to its beautiful structure and unique properties, and the synthesis of CPP derivatives with various aromatic units has been reported. In this study, we have succeeded in synthesizing highly fluorinated cycloparaphenylene by self-assembling macrocyclic Pd complexes via a reversible transmetalation reaction in the Pd/Ag system developed in our laboratory, followed by reductive elimination via ligand exchange. The synthesis of polyfluorocycloparaphenylene was achieved by two-step reactions using three different substrates with thienylene, phenylene, and tetrafluorophenylene introduced between two tetrafluorophenylenes. The formation of tetrameric and pentameric polyfluorocycloparaphenylene derivatives with three different units was confirmed by NMR and mass spectra.

Keywords : Cycloparaphenylene; Supramolecular Metal Complex; Reductive Elimination; Organo-fluorine Compound

近年、シクロパラフェニレン (CPP) はその美しい構造やユニークな性質から多くの注目を集め、様々な芳香族ユニットをもつ CPP 誘導体の合成も報告されている。本研究では、当研究室で開発した Pd/Ag 系 [1] の可逆的なトランスメタル化反応を利用して自己組織的に大環状 Pd 錯体を形成し、その後の配位子交換を経た還元的脱離反応により、高度にフッ素化されたシクロパラフェニレン誘導体の合成に成功した。

2 つの Tetrafluorophenylene の間に Thienylene, Phenylene, Tetrafluorophenylene をそれぞれ導入した 3 種類の基質を使用して、2 段階の反応によりポリフルオロシクロパラフェニレンの合成を行った。現在までに、それぞれの基質の 4 量体および 5 量体のポリフルオロシクロパラフェニレン誘導体の生成を NMR スペクトルおよび Mass スペクトルから確認している。合成条件等の詳細は当日発表する。



1) Y. Shimoyama, J. Kuwabara, T. Kanbara; *ACS Catal.* **2020**, *10*, 3390.
2) H. Shudo, Y. Segawa, K. Itami, *et al.*; *Nat. Commun*. **2022**, *13*, 3713.

© The Chemical Society of Japan

[P4-2am] 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology-

Thu. Mar 23, 2023 9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P4-2am-01] Silver-Promoted Fluorination Reactions of α-Bromoamides: The Intermediacy of Aziridinone

○Satoshi Mizuta[1], Masahiro Tabira[2], Takeshi Ishikawa[2] (1. Grad. Sch. Biomed. Sci., Nagasaki Univ., 2. Grad. Sch. Sci. Eng., Kagoshima Univ.)

[P4-2am-02] Design, synthesis, and properties of *des*-D-ring interphenylene derivatives of 1α,25-Dihydroxyvitamin D_3

○Ryoji Hotta[1], Kota Ibe, Haruki Nakada, Mayu Ohgami, Takeshi Yamada[1], Sentaro Okamoto[1] (1. Kanagawa University)

[P4-2am-03] Development of Synthetic Methods for Substituted Cyclic Ketones and Application.

○Yuhao Wu[1], Issin Tomiya[1], Kengo Hyodo[1] (1. Kindai University)

[P4-2am-04] Asymmetric total synthesis of a bioactive lignanamide using ring-opening cyclization of Activated cyclopropylcarbinols and synthetic support for the reaction mechanism.

○Yusuke Araki[1], Taichi Saito[1], Kazuki Shibata[1], Ryohei Takagi[1], Yuka Shimizu[1], Naoya Takaki[1], Yoshinori Nishii[1] (1. Shinshu university)

[P4-2am-05] Central-to-axial chirality exchange from enantioenriched donor–acceptor cyclopropylcarbinols to axially chiral arylnaphthalenes via aryldihydronaphthalenes

○Taichi Saito[1], Yuka Shimizu[1], Yusuke Araki[1], Yoshinori Nishii[1] (1. The Univ. of Shinshu)

[P4-2am-06] Zinc(II) Chloride-Catalyzed Grignard Addition Reaction of Nitriles

○Manabu Hatano[1], Kisara Kuwano[1], Riho Asukai[1], Ayako Nagayoshi[1], Haruka Hoshihara[1], Tsubasa Hirata[1], Miho Umezawa[2], Sahori Tsubaki[2], Takeshi Yoshikawa[2], Ken Sakata[2] (1. Kobe Pharmaceutical University, 2. Toho University)

[P4-2am-07] Chiral halonium salt catalyzed Mannich reaction of cyanoesters and ketimines to construct the vicinal chiral tetrasubstituted carbon center

○Maho Aono[1], Yasushi Yoshida[1], Takashi Mino[1], Masami Sakamoto[1] (1. Chiba University)

[P4-2am-08] Oxidative Intramolecular Cyclization of Allenylsilane-tethered Phenols

○Kazuhiko Sakaguchi[1], Ryoma Kishimoto[1], Yuka Iwakiri[1], Takahiro Nishimura[1] (1. Osaka Metropolitan University)

[P4-2am-09] Solvent effect on the introduction of silyl protecting groups into alcohols in the presence of iodine

○Yoshikazu HIRAGA[1], Takumi Nagai[1], Ryukichi Takagi[2], Mio Sugiura[1], Yuuki Nazuka[1], Mio Miyahama[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology, 2. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

[P4-2am-10] Pd(0)-catalyzed acyl rearrangement of enol esters through acyl C– O bond cleavage

○Yosuke Kanda[1], Yoshiki Otawa[1], Kenichi Michigami[2], Mitsuhiro Ueda[2], Masato Ohashi[2] (1.

©The Chemical Society of Japan

Osaka Prefecture University, 2. Osaka Metropolitan University)

[P4-2am-11] Asymmetric Synthesis of Arctigenin using Ir catalyzed Tischenko Reaction

○RUI JIANG[1], Ismiyarto Ismiyarto[1], Dayang Zhou[1], Kaori Asano[1], Takayoshi Suzuki[1], Takeyuki Suzuki[1] (1. Sanken, Osaka University)

[P4-2am-12] Synthetic studies of microbial hormones using biocatalytic reactions as key reactions

○Keigo Sugimoto[1], Monna Takashi[1], Keigo Kakumaru[1], Yusuke Suzuki[1], Ken-ichi Fuhshuku[1] (1. Meisei University)

[P4-2am-13] Development of biocatalytic asymmetric isomerization toward the synthesis of optically active butenolides

○Keigo Kakumaru[1], Atsushi Sakurai[1], Ken-ichi Fuhshuku[1] (1. Meisei University)

[P4-2am-14] Construction of a quaternary asymmetric carbon by using chiral phase transfer catalysts

○Cheng Han[1], Takuji Hirose[1], Koichi Kodama[1] (1. saitama university)

[P4-2am-15] Synthesis of Canadensolide

○Mina Nagarede[1], Yoshiharu Okada[1] (1. Kindai University)

[P4-2am-16] Niobate Nanowires as Visible-Light Responsive Photocatalysts for Oxidative Cleavage of Olefins

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

[P4-2am-17] Silver-Catalyzed Oxidative Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction of Cyclopentanol Derivatives to 1,5-Dicarbonyl Compounds

○Shingo Ishikawa[1], Keigo Fugami[1] (1. Tokyo Medical University)

[P4-2am-18] Difluorocyclopropanation of push-pull conjugated dienes

○Sekiguchi Daisuke[1], Sugiishi Tsuyuka[1], Amii Hideki[1] (1. Gunma University)

[P4-2am-19] Synthetic studies of Amijiols

○Tomoki Tanaka[1], Toyoharu Kobayashi[1], Yuichiro Kawamoto[1], Hisanaka Ito[1] (1. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

[P4-2am-20] Synthetic study of purpurolide A

○Moe Sato[1], Toyoharu Kobayashi[1], Yuichiro Kawamoto[1], Hisanaka Ito[1] (1. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

[P4-2am-21] Synthesis of α-Alkoxyamides via the *O*-Alkylation of α-Ketoamides

○Ayaki Yamamoto[1], Shunya Terasawa[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P4-2am-22] Umpolung Reactions of α-Imino Thioesters Having a Thiazoline Skeleton

○Yuji Iida[1], Takehiro Shimizu, Isao Mizota (1. Mie University)

[P4-2am-23] Development of Radical Reactions Utilizing Umpolung Reaction of α-Iminoesters .

○Daichi Sakurai[1], Mizuki Yamaguchi[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P4-2am-24] Development of Synthetic Approach for Petasin Derivatives

○Takuya Ochi[1], Eiji Yamaguchi[1], Akichika Ito[1] (1. Gifu Pharmaceutical University)

[P4-2am-25] A solid-supported cyclic telluride catalyst for solid-liquid biphasic disulfide bond formation of organothiols and peptidyl thiols

○Yuya Nishizawa[1], Yuri Sato[1], Arai Kenta[1] (1. Tokai Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P4-2am-26] Generation of 2-pheynl lithium and its reaction with bulky electrophiles using flow microreactor

○Masatomo Iwata[1], Yosuke Ashikari[1], Aiichiro Nagaki[1] （1. Hokkaido University）

[P4-2am-27] Environmentally benign lactam synthesis from alkenyl carboxylic acids under zeolite inclusion

○Hieoki Shinomiya[1], Yasunao Kuriyama[1], Akihiro Asakura （1. Yamagata University）

[P4-2am-28] Catalytic reactions in water using Pd-catalysts immobilized on thermo-responsive polymers.

○Rikito Arai[1], Yuko Takeoka[1], Masahiro Rikukawa[1], Noriyuki Suzuki[1] （1. Sophia University）

[P4-2am-29] Esterification and amidation by the use of ceramic catalysis under microwave irradiation

○Riko Arai[1], Kosuke Matsuda[1], Hirokazu Iida[1] （1. Kanto Gakuin Univ.）

[P4-2am-30] Glycosylation between Galactose and Sialic Acid Derivatives Using Low-Temperature Microwave Reaction

○Daiki Nawa[1], Nagomi Fujiwara[1], Hiroki Shimizu[2], Hirokazu Iida[1] （1. Kanto Gakuin University, 2. AIST）

[P4-2am-31] Friedel-Crafts reaction by the use of montmorillonite catalyst under microwave irradiation for the synthesis of 4-phenylbutanoic acid derivatives

○Akane Takahashi[1], Mika Sakai[1], Anju Wakabayashi[1], Shiho Asakura[1], Hirokazu Iida[1] （1. Kanto Gakuin Univ.）

[P4-2am-32] Investigation of microwave irradiation effect for the synthesis of pyrrole-imidazole polyamide

○Mika Fukatsu[1], Hirokazu Iida[1] （1. Kanto Gakuin University）

[P4-2am-33] Environmentally benign and efficient one-pot synthesis of polyaryl compounds by the tandem coupling reaction controlled on reaction temperatures

○Aki Miyoshi[1], Norikazu Miyoshi[1], Masaharu Ueno[1] （1. Graduate School of Science and Technology, Tokushima University）

[P4-2am-34] Preparation of 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-α-D-glucofuranose using a flow reactor

○Kurumi Ichikawa[1], Tsukasa Ito[1], Tomohiro Kawade[1], Shinya Nobata[1], Kaname Tsutsumiuchi[1] （1. Chubu University）

©The Chemical Society of Japan

アジリジノン中間体を経由するフッ化銀を用いたフッ化アミド類の合成法の開発

（長大院医歯薬[1]・鹿大院理工[2]）○水田 賢志[1]・田平 将大[2]・石川 岳志[2]

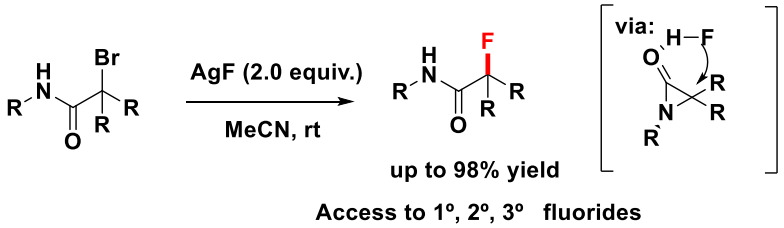
Silver-Promoted Fluorination Reactions of α-Bromoamides: The intermediacy of aziridinone

([1]*Graduate School of Biomedical Sciences, Nagasaki University*, [2]*Graduate School of Science and Engineering, Kagoshima University*) ○Satoshi Mizuta,[1] Masahiro Tabira,[2] Takeshi Ishikawa[2]

The introduction of fluorine with a small size and high electronegativity onto bioactive compounds impacts preferably their bioavailability. The nucleophilic fluorination approach limits scope of substrates due to the S_N2 pathway. We herein report silver-promoted C–F bond formation in α-bromoamides by using Ag–F under mild conditions. This simple method enables access to tertiary, secondary, and primary alkyl fluorides involving biomolecular scaffolds. When optically active α-bromoamide was used in this transformation, the identical stereospecificity (i.e., retention of configuration) was observed. This result implicated a double inversion process through an aziridinone intermediate. In addition, DFT calculation revealed the formation of aziridinone intermediate in the reaction process.

Keywords : Fluorination; Silver; Aziridinone; Amide; DFT

小さく、堅固なフッ素原子は、生理活性物質に置換しても、薬剤のサイズを大きく変化することなく、物性を大きく変化させることができるので医薬品プロセスで重宝される。フッ化物イオンをフッ素源とする求核置換反応は、一般的に S_N2 反応で進行するため、嵩高い基質には適さず、基質適用範囲が狭い。ゆえに、カルボン酸、エステル・アミドといったカルボニル誘導体のα位への求核的フッ素化は、嵩高い第 2、3 級アルキル基の反応性を制御する必要がある。本発表では、フッ素源としてフッ化銀（AgF）を用いることで、α－ブロモアミド誘導体から１～３級フッ素化アミド化合物を高収率で得ることに成功した。光学活性な基質を用いたとき、生成物の絶対配置が維持されていたことから、カチオン性アジリジノン中間体を経由した"double inversion"で反応が進行していることが示唆された。さらに、密度汎関数理論を用いて、カルボカチオンを経由した活性中間体（アリジリノン）の存在を検証し、遷移状態、活性中間体を同定した。



1) Silver-Promoted Fluorination Reactions of α-Bromoamides. S. Mizuta, K. Kitamura, A. Kitagawa, T. Yamaguchi, T. Ishikawa, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 5930-5935.

© The Chemical Society of Japan

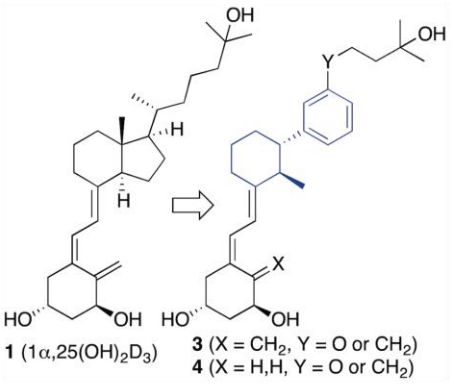
Design, synthesis, and properties of *des*-D-ring interphenylene derivatives of 1α,25-Dihydroxyvitamin D_3.

(*Graduate School of Engineering, Kanagawa University*) Kota Ibe, ○Ryoji Hotta, Haruki Nakada, Mayu Ohgami, Takeshi Yamada, Sentaro Okamoto

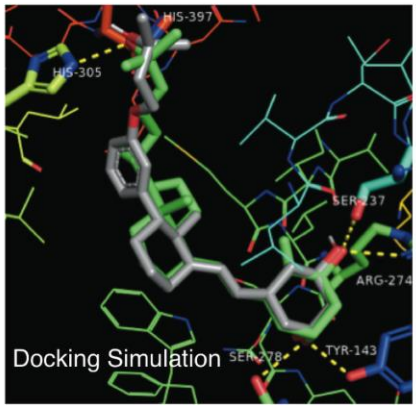
Keywords: Vtamin D analogs; Vitamin D receptor; Reporter gene assay; Des-D-ring; Suzuki-Miyaura coupling

Design and synthesis of analogs of 1α,25-dihydroxyvitamin D_3 (**1**) has been continuous attention to achieve development of selective and effective drugs. Most of them were furnished by connecting modifying the A-ring and/or side chain counterparts to the natural-type CD-ring unit derived from vitamin D_2 by oxidative degradation.[1] Meanwhile, fully artificial analogs having a modified CD-ring have been reported and they exhibited 1α,25$(OH)_2D_3$-like activities.[2,3]

In this paper, novel *des*-D-ring interphenylene analogs of vitamin D_3 **3** and **4** were designed on the basis of their conformational analysis and affinity to vitamin D receptor (VDR) estimated using ligand–protein docking simulation. According to this design, a series of the *des*-D-ring interphenylene analogs were synthesized via Suzuki–Miyaura coupling reactions of *des*-D, C-ring and A-ring intermediates. A fluorescence polarization VDR competitor assay, a TR-FRET VDR coactivator binding assay, and a human VDR (NR1I1) reporter assay revealed that the *des*-D-ring interphenylene analogs exhibited a certain VDR binding affinity and ability to promote gene transcription. In particular, analogs having a side chain with an appropriate length at *meta* position showed high gene transcription promoting activities comparable to those of 1α,25-dihydroxyvitamin D_3 and its 19-*nor* derivative



1 (1α,25$(OH)_2D_3$) **3** (X = CH_2, Y = O or CH_2) **4** (X = H,H, Y = O or CH_2)



References: (1) K.L. Perlman, R.R. Sicinski, H.K. Schnoes, H.F. DeLuca, *Tetrahedron Lett. 31* (**1990**) 1823–1824. (2) P. Gogoi, S. Seoane, R. Sigüeiro, T. Guiberteau, M.A. Maestro, R. P´erez-Fern´ andez, N. Rochel, A. Mourino, *J. Med. Chem. 61* (**2018**) 4928–4937. (3) F. Ciesielsk, Y. Sato, Y. Chebaro, D. Moras, A. Dejaegere, *J. Med. Chem. 55* (**2012**) 8440–8449.

© The Chemical Society of Japan

・置換型環状ケトン類の合成法の開発と応用

(近大理工)　○武　宇浩・富家　唯深・兵藤　憲吾
Development of Synthetic Methods for Substituted Cyclic Ketones and Application (*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Yuhao Wu, Ishin Tomiya, Kengo Hyodo

Cyclobutanones are often seen skeletons in natural products and pharmaceuticals, and various compounds can be synthesized by ring-opening and ring-expansion utilizing ring strain of cyclobutanone. Lactam could be obtained from cyclic ketones *via* Beckmann rearrangement. In our laboratory, we are developing ring-opening reactions of cyclic ketones and synthesizing γ-animobutyric acid (GABA). In this work, we will establish efficient synthetic methods for cyclobutanone and applied to synthesize various cyclic ketones.

β-substituted cyclobutanones were prepared from olefin as starting materials, which were converted to 1,1-dichlorocyclobutanone catalyzed by Zn-Cu. Finally, 1,1-dichlorocyclobutanone transformed to cyclobutanone through elimination of chlorine atoms.[1)]
Keywords : Cyclobutanone, [2+2] cyclization, Ring-opening reaction.

シクロブタノン類 (Cyclobutanone) は環状ケトンであり，その誘導体は天然物および医薬品に頻出する骨格である．そしてシクロブタノンの環のひずみを利用した開環及び環拡大により，様々な化合物を合成することができる (Figure 1)．ラクタムはベックマン転移を経由して容易に合成できる．当研究室では，環状ケトンを用いた開環反応の開発を実施しており，本研究ではその効率的な合成手法の確立と様々なシクロブタノン類の合成を行った．

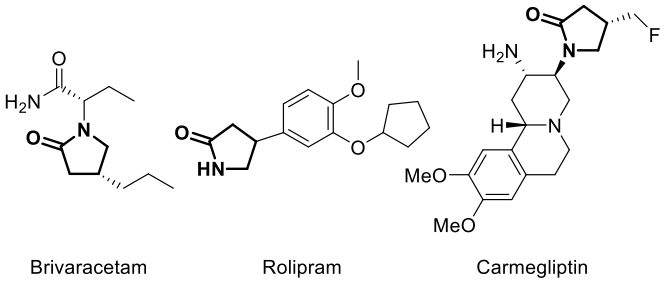
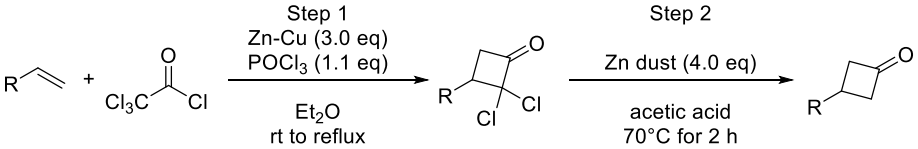


Figure 1. γ-Lactamを含む医薬品

β 置換シクロブタノンは Zn-Cu の遷移金属触媒を用いて，オレフィンから 1,1-dichlorocyclobutanone を調製し，脱クロロ化反応により対応するシクロブタノンの合成を行った (Scheme 1)．[1)]その他に，*α* 置換シクロブタノンやシクロペンタノンなどの合成も行ったので，その詳細を報告する。



Scheme 1. Zn-Cu を用いた *β* 置換シクロブタノンの合成法

1) W. J. Xiao, J. R. Chen, P. Z. Wang, B. Q. He, Y. Cheng, *Org. Lett.* **2019**, *21*, 6924–6929.

© The Chemical Society of Japan

活性化シクロプロパンの開環–環化反応の機構解明と生物活性リグナンアミドの不斉合成への応用

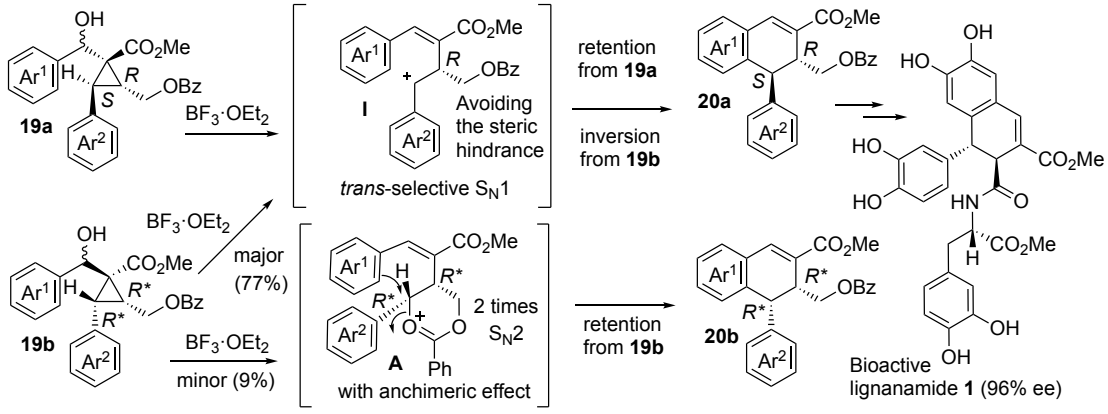
（信州大繊維）○荒木優介・齊藤泰千・柴田和輝・高木諒平・清水祐花・高木直也・西井良典

Asymmetric total synthesis of a bioactive lignanamide using ring-opening cyclization of Activated cyclopropylcarbinols and synthetic support for the reaction mechanism. ([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*) ○Yusuke Araki, Taichi Saito, Kazuki Shibata, Ryohei Takagi, Yuka Shimizu, Naoya Takaki, and Yoshinori Nishii

The first enantioselective total synthesis of a bioactive lignanamide was achieved with high enantiomeric excess. Key synthetic steps include an organocatalytic enantioselective cyclopropanation and a Lewis-acid-mediated chirality-transferring ring-opening cyclization that proceeds with a very high degree of stereoinduction. The proposed mechanism of the key reaction is supported by the experimental results. Based on these experimental results, the ring-opening cyclization of a cyclopropylcarbinol proceeds predominantly via an S_N1 mechanism with high *trans*-selectivity, which arises from the steric hindrance of the neighboring substituent. Minor pathways include the anchimeric participation of (i) the oxygen atom of the benzoyl group in an S_N2 mechanism and/or (ii) a benzene-coordinated transition state in an S_N1-like mechanism.

Keywords : Cyclopropane; Ring-opening; Cyclization; Enantioselective; mechanism

最近、活性化シクロプロパンの開環環化の立体選択性と反応機構が注目されている[1),2)]。今回、下式に示すように、有機分子触媒による不斉シクロプロパン化および不斉転写を伴う活性化シクロプロパンの開環環化を鍵反応とする生物活性リグナンアミド **1** の最初のエナンチオ選択的全合成を達成した[3)]。また、合成化学的根拠に基づいて鍵反応として用いた活性化シクロプロパンの開環環化の反応機構はカチオンを経由する S_N1 機構で進行し、立体反発に起因して高立体選択的にトランス体 **20a** を与えることを解明した。隣接基関与がある場合には２回の S_N2 反転を経由してシス体 **20b** を低収率で与えたが、S_N1 機構経由のトランス体 **20a** が主生成物であった。



1) I. Marek *et al*., *Chem. Sci*. **2019**, *10*, 9548. 2) I. V. Alabugin *et al*., *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 13952. 3) Y. Nishii *et al*., *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202200563.

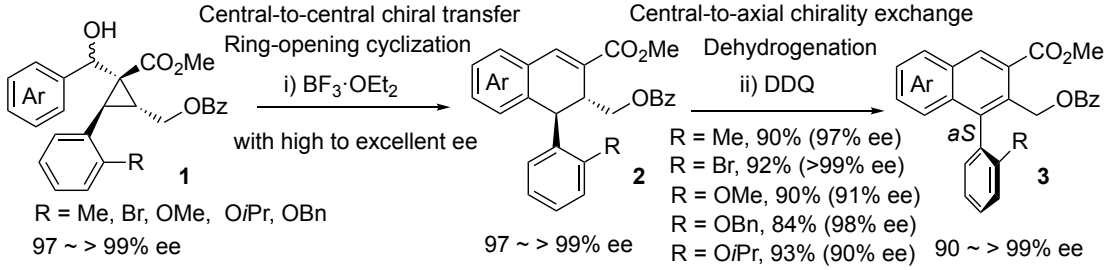
© The Chemical Society of Japan

光学活性シクロプロパン用いる中心不斉ジヒドロナフタレンの構築と軸不斉アリールナフタレンへの不斉変換

（信州大繊維）○齊藤泰千・清水祐花・荒木優介・西井良典
Central-to-axial chirality exchange from enantioenriched donor–acceptor cyclopropylcarbinols to axially chiral arylnaphthalenes via aryldihydronaphthalenes
([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*) ○Taichi Saito, Yuka Shimizu, Yusuke Araki, and Yoshinori Nishii

Transformations of enantioenriched donor–acceptor (D–A) cyclopropylcarbinols to enantioenriched 1-arylnaphthalenes that bear an *ortho*-substituent on a benzene ring provided a successful chirality-exchange method with a high level of stereoinduction. A central-to-central chirality-transfer step, i.e., a Lewis-acid-mediated ring-opening cyclization of enantioenriched D–A cyclopropylcarbinols (97 to >99% ee), afforded 1-aryl-1,2-dihydronaphthalenes with an *ortho*-substituent (Me, Br, OMe, OBn, or OiPr) on the benzene ring with high enantioselectivity (97 to >99% ee). The central-to-axial chirality-exchange step, i.e., the dehydrogenation of the obtained enantioenriched 1-aryl-1,2-dihydronaphthalenes using DDQ, furnished the axially chiral 1-arylnaphthalenes with high ee (97 to >99% ee).
Keywords : Cyclopropane; Chiral transfer; Chiral exchnage; Dihydronaphthalene; Arylnaphthalene

中心から軸への不斉変換法は有用な不斉合成手段の一つである。我々は中心不斉を有する光学活性シクロプロパンから軸不斉のみを有する光学活性アリールナフタレンへの不斉変換が高い不斉伝搬率で進行することを見出した[1]。この不斉伝搬反応の Scope and limitation を検討した結果を併せて報告する。まず、中心から中心への不斉転写により光学活性シクロプロパンから高 ee のアリールジヒドロナフタレン **2** を与え、続く DDQ による脱水素芳香族化により、軸不斉のみを有するアリールナフタレン **3** を高 ee で与える。２段階目は中心から軸への不斉変換反応であるが、他の方法では難しいとされるオルト位アルコキシ基を有する基質でも高 ee を実現した。まず、オルト位アルコキシ基の場合、詳細な経時変化の観察を行なったところ、110 ℃以上ではアリールナフタレン **3** が徐々にラセミ化してしまうことがわかった。そこで、反応温度を室温~83℃にすることでアリールナフタレン **3** を与える反応の ee を向上させた。特に、R = OBn の場合には 98% ee まで改善できた。



1) T. Saito, Y. Shimizu, Y. Araki, Y. Ohgami, Y. Kitazawa, Y. Nishii, *Eur. J. Org. Chem.* **2022**, e202101213.

© The Chemical Society of Japan

塩化亜鉛触媒とグリニャール反応剤を用いるニトリルへのアルキル付加反応

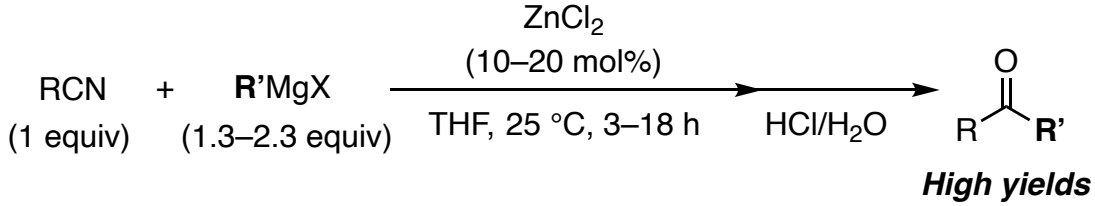
(神戸薬大[1]・東邦大薬[2]) ○波多野 学[1]・桑野 葵咲[1]・飛鳥居 里穂[1]・永吉 絢子[1]・星原 遥花[1]・平田 翼[1]・梅澤 美帆[2]・椿 紗穂里[2]・吉川 武司[2]・坂田 健[2]

Zinc(II) Chloride-Catalyzed Grignard Addition Reaction of Nitriles ([1]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Kobe Pharmaceutical University*, [2]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Toho University*) ○ Manabu Hatano,[1] Kisara Kuwano,[1] Riho Asukai,[1] Ayako Nagayoshi,[1] Haruka Hoshihara,[1] Tsubasa Hirata,[1] Miho Umezawa,[2] Sahori Tsubaki,[2] Takeshi Yoshikawa,[2] Ken Sakata[2]

In the alkyl addition reaction of nitriles using Grignard reagents, ketones are generated. However, the addition reaction often does not proceed efficiently. In this study, we improved the reaction by using zinc(II)ates, which were derived from Grignard reagents and zinc(II) chloride catalyst. As a result, we could obtain the corresponding products in good yields under the mild reaction conditions. In the presentation, the reaction mechanism using computational calculations will also be considered.

Keywords: *Grignard reaction; Nitrile; Zinc; Ate complex; Alkyl addition*

グリニャール反応剤を用いるニトリルへのアルキル付加反応は、塩酸等で処理することによりケトンが生成するが、実際には付加反応そのものが効率良く進行しない。そこで今回、塩化亜鉛とグリニャール反応剤に由来する亜鉛アート錯体[1]を用いて本反応を改善することを目的とした。検討の結果、亜鉛アート錯体を用いると様々なニトリルに対して温和な反応条件で収率良く対応する生成物を得ることに成功した。興味深いことに、化学量論量の亜鉛アート錯体を用いた場合よりも、触媒量の塩化亜鉛を用いた場合の方が反応が円滑に進行した。発表では、理論計算科学を用いた反応機構も考察する[2]。



(1) (a) Hatano, M.; Suzuki, S.; Ishihara, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9998–9999. (b) Hatano, M.; Suzuki, S.; Ishihara, K. *Synlett* **2010**, *2010*, 321–324. (c) Hatano, M.; Ito, O.; Suzuki, S.; Ishihara, K. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 5008–5016.

(2) 本年会「02. 理論化学・情報化学・計算化学」部門でも研究成果を詳細に発表する。

© The Chemical Society of Japan

キラルハロニウム塩触媒を用いたシアノエステルとケチミンの不斉 Mannich 反応による連続不斉四置換炭素構築

（千葉大院工）○青野 真穂・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Chiral Halonium salt catalyzed Mannich reaction of cyanoesters and ketimines to construct the vicinal chiral tetrasubstituted carbon center (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Maho Aono, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

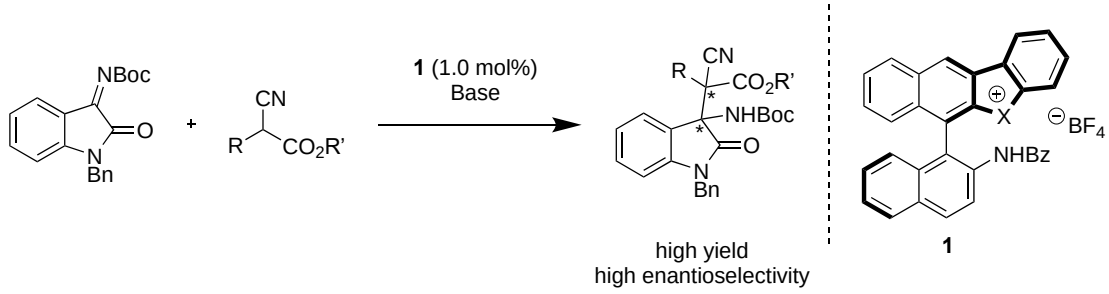
Halogen-bonding is a non-covalent interaction between electron-deficient halogen atoms with Lewis bases. Although, they have been applied in organic chemistry, their applications in asymmetric catalysis are still rare. We have recently developed the chiral halonium salts possessing amide functionalities, which have been utilized in several asymmetric catalysis successfully.[1)] In this presentation, we would like to discuss about their applications in Mannich reaction of cyanoesters with ketimines to construct the vicinal chiral tetrasubstituted carbon center in enantioselective fashion.

Ketimines were reacted with cyanoesters under basic conditions in the presence of catalytic amount of **1**, and the Mannich adducts were isolated in high yield with high enantioselectivity.

Keywords: Halogen Bond; Asymmetric Catalysis; Halonium Salts; Asymmetric Mannich Reaction; Tetrasubstituted Carbon Center

ハロゲン結合は, ハロゲン原子と Lewis 塩基の間で形成される非共有結合性相互作用であり，有機合成における応用が盛んである。その一方で不斉反応への応用例は限られている。当研究室では最近，アミド部位を有するキラルハロニウム塩の開発とその不斉ハロゲン結合触媒としての応用を行っており, 生成物への高度な不斉導入を達成している [1)]。本研究では、我々の触媒をシアノエステルとケチミンの不斉 Mannich 反応に用いることで，連続不斉四置換炭素の構築を行った。

アミド部位を有するキラルハロニウム塩 **1** を触媒として用い, 塩基性条件下でケチミンとシアノエステルを反応させる事で Mannich 反応が進行し, 生成物が高収率かつ高エナンチオ選択的に得られることがわかった。



1) (a) Y. Yoshida *et al*. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2519; (b) Y. Yoshida *et al*. *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13028; (c) Y. Yoshida *et al*. *Molecules*, **2023**, *28*, 384.

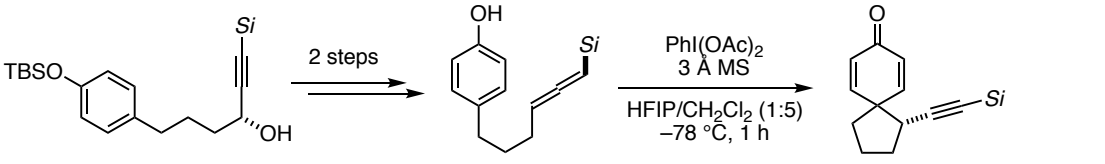
© The Chemical Society of Japan

アレニルシランが連結したフェノール類の酸化的分子内環化

（阪公大院理）○坂口 和彦・岸本 遼真・岩切 夕香・西村 貴洋
Oxidative Intramolecular Cyclization of Allenylsilane-tethered Phenols (*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Kazuhiko Sakaguchi, Ryoma Kishimoto, Yuka Iwakiri, Takahiro Nishimura

Reaction of phenols having a methylene-tethered chiral allenylsilane at the para position with hypervalent iodine underwent chirality-transferring oxidative intramolecular cyclization accompanied by dearomatization of phenol to give spirodienones with silylethynyl group stereoselectively.
Keywords : Allenylsilane; Hypervalent Iodine; Intramolecular Cyclization; Spirodienone; Chirality Transfer

アレニルシランがメチレン鎖を介してパラ位に連結したフェノール **2** を光学活性な第二級プロパルギルアルコール **1** より合成した。**2** を超原子価ヨウ素と反応させると、ケイ素のγ位での分子内環化が進行し、アレンの軸不斉が転写されたシリルエチニル置換スピロジエノン **3** を立体選択的に与えることが分かった。不斉転写率（es）はシリル基の種類に影響し、かさ高い TIPS 基のときに最も高かった（**3a'**, 88% es）。アルキル基またはハロゲンが置換した 2,6-二置換フェノールを用いても分子内環化により対応するスピロジエノンを与えた（**3b**–**e**）。かさ高い置換基（**3c**）および 3,5-二置換フェノール（**3f**）では環化体の収率は低下した。3 位にメチル基をひとつ持つフェノール体（**3g**）およびナフトール体（**3h**）の反応では環化体をジアステレオマー混合物（1.1–1.4 / 1）として与えた。スピロジエノン **3** の化学変換についてもいくつか報告する。

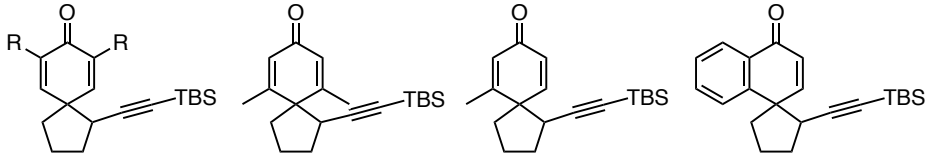


1a: *Si* = TBS (87% ee)
1a': *Si* = TIPS (99% ee)

2

3a: *Si* = TBS , 75% (75% ee, 86% es)
3a': *Si* = TIPS, 43% (87% ee, 88% es)
(3 steps yield)

HFIP = hexafluoroisopropanol　　es = (ee of **3** / ee of **1**) x 100 (%)



3b: R = Me, 67%
3c: R = *t*-Bu, 29%
3d: R = F, 57%
3e: R = Cl, 51%

3f, 37%

3g, 62%
dr = 1.1 / 1

3h, 62%
dr = 1.4 / 1

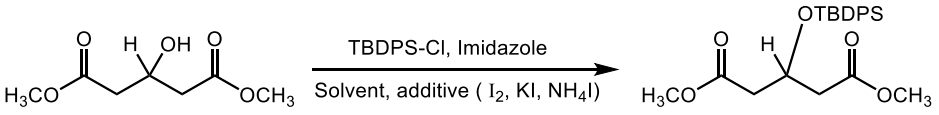
© The Chemical Society of Japan

ヨウ素存在下でのアルコールへのシリル保護基の導入における溶媒効果

（広島工業大院生命[1]・広島大院先進理工[2]）○平賀良知[1]・永井拓己[1]・高木隆吉[2]・杉浦美桜[1]・名塚優希[1]・宮濱水桜[1]
Solvent effect on the introduction of silyl protecting groups into alcohols in the presence of iodine ([1]*Graduate School of Science and Technology*, *Hiroshima Institute of Technology*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering*, *Hiroshima University*) ○Yoshikazu Hiraga[1], Takumi Nagai[1], Ryukichi Takagi[2], Mio Sugiura[1], Yuuki Nazuka[1], Mio Miyahama[1]

In this study, we investigate the solvent effects in the introduction of silyl protecting groups to secondary alcohols in the presence of iodine (I_2) and iodide ion (KI and NH_4I) was investigated. 1,5-Dimethyl ester with a hydroxy group at 3-position was used as a secondary alcohol, and TBDPS group was introduced as silyl protecting group. Imidazole was used as a base, and cyclohexane, benzene, and THF were used as solvents. As a result, in non-polar solvents (cyclohexane and benzene), the addition of iodine and iodide ions greatly improved the yield of the introduction of TBDPS group into the alcohol. Furthermore, the solvent effects on the introduction of other silyl protecting groups (TIPS, TBDMS) to other secondary alcohols in the presence of iodine and iodide ion were also investigated.
Keywords : Secondary alcohol, Silyl protective group, Solvent effect, Iodine

嵩高いシリル保護基である *tert*-ブチルジフェニルシリル（TBDPS）基の第二級アルコールへの導入に関しては，様々な手法が検討されている。本研究では，第二級アルコールとして，３位にヒドロキシ基をもつ 1,5-ジメチルエステルを用い，このヒドロキシ基への TBDPS 基導入を検討した。溶媒は，シクロヘキサン，ベンゼン，テトラヒドロフラン（THF），塩基はイミダゾール，添加剤として，ヨウ素（I_2），ヨウ化カリウム（KI），ヨウ化アンモニウム（NH_4I）をそれぞれ用いた。



Cyclohexane				Benzene				THF			
None	I_2	KI	NH_4I	None	I_2	KI	NH_4I	None	I_2	KI	NH_4I
85	97	99	98	78	93	88	96	5	59	-	9

Yield was determined by ^{1}H NMR spectra of the reaction mixture (reaction time 24 h).

調査した溶媒のうち，無極性溶媒であるシクロヘキサンならびにベンゼンにおいて，I_2，KI，NH_4I の添加によりほぼ定量的に反応が進行した。一方，THF は，I_2 の添加により収率が向上した。現在，他の第二級アルコール（2-pentanol，3-pentanol）に対しても，ヨウ素およびヨウ化物イオンの存在下，シリル基（TIPS，TBDMS）の導入における溶媒効果を調査するとともに，反応機構について調査している。

© The Chemical Society of Japan

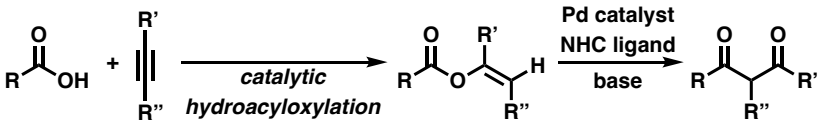
Pd(0)触媒によるエノールエステルのアシル C–O 結合切断を伴うアシル転位反応の開発

（阪府大理 [1]・阪府大院理 [2]・阪公大院理 [3]）○神田 洋輔 [1]・大多和良紀 [2]・道上 健一 [2,3]・植田 光洋 [2,3]・大橋 理人 [2,3]
Pd(0)-catalyzed acyl rearrangement of enol esters through acyl C–O bond cleavage ([1]*School of Science, Osaka Prefecture University*, [2]*Graduate School of Science*, *Osaka Prefecture University*, [3]*Graduate School of Science*, *Osaka Metropolitan University*) ○Yosuke Kanda,[1] Yoshiki Otawa,[2] Kenichi Michigami,[2,3] Mitsuhiro Ueda,[2,3] Masato Ohashi[2,3]

Ni(0)- or Pd(0)-catalyzed molecular transformations *via* acyl C–X bond cleavage (X = O, N, etc.) of carboxylic acid derivatives have been emerged as a potent tool for the synthesis of carbonyl compounds. However, the substrates for these reactions are generally prepared from carboxylic acids in the presence of a stoichiometric amount of coupling reagents. Besides, a part of the substrates is discarded by the aforementioned transition metal catalysis. We thus focused on enol esters, comprising an acyl electrophile and a nucleophilic enolate. Enol esters can be prepared from carboxylic acid and alkyne with 100% atom economy,[1] thereby we envisaged that the acyl transposition of enol esters *via* acyl C–O bond scission would provide 1,3-diketones with high atom efficiency. We herein disclosed a combination of Pd catalyst, *N*-heterocyclic carbene ligand, and base promoted the acyl transposition through regioselective acyl C–O bond cleavage of enol esters, prepared by hydroacyloxylation of alkynes, giving various 1,3-diketones in good yields.

Keywords : enol ester; palladium; 1,3-diketone; atom efficiency; C–O bond cleavage

電子豊富な Ni(0)錯体や Pd(0)錯体を活用したエステル C–O 結合やアミド C–N 結合の切断を伴う触媒的分子変換が近年盛んに研究されている。しかしながら、これらの基質の多くはカルボン酸から縮合剤等を用いて合成されることに加え、基質の一部は目的化合物に導入されることなく廃棄されてしまうため、これらの反応の原子効率には改善の余地が残されている。そこで我々は、求電子的なアシル基と求核的なエノラート部位から成るエノールエステルに着目した。エノールエステルはカルボン酸とアルキンから触媒的かつ原子効率 100%にて得られることが知られており [1)]、エノールエステルのアシル基を転位させることで、高い原子効率にて 1,3-ジケトンが得られると考えた。本研究では、アルキンの触媒的ヒドロアシロキシ化により合成した種々のエノールエステルに対し、塩基存在下、Pd 触媒と含窒素ヘテロ環状カルベン (NHC) 配位子を作用させることで、アシル C–O 結合の選択的切断を伴うアシル転位により 1,3-ジケトンを収率良く得ることに成功した。



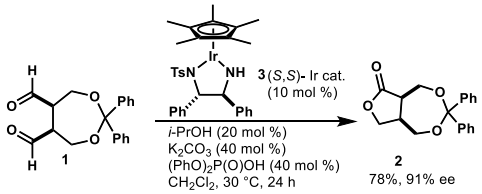
1) Selected example for gold catalysis; P. J. González-Liste, S. E. García-Garrido, V. Cadierno, *Org. Biomol. Chem*. **2017**, *15*, 1670. Selected example for Ru catalysis; V. Cadierno, J. Francos, J. Gimeno, *Organometallics* **2011**, *30*, 852.

© The Chemical Society of Japan

Asymmetric Synthesis of Arctigenin using Ir catalyzed Tishchenko Reaction

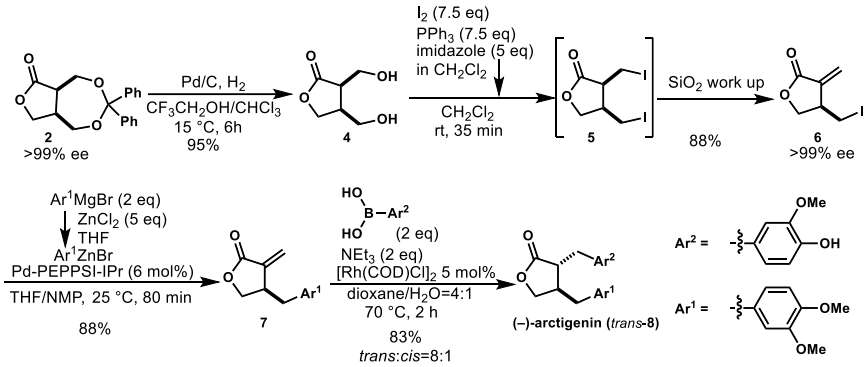
(*SANKEN, Osaka University*) ○ Rui Jiang, Ismiyarto, Dayang Zhou, Kaori Asano, Takayoshi Suzuki, Takeyuki Suzuki

Keywords: Asymmetric synthesis; Iridium; Arctigenin; Tishchenko Reaction



Scheme 1. asymmetric Tishchenko reaction

Arctugenin is classified as a lignan and belongs to the phenylpropanoid compound group. In 1929, Shinoda and Kawagoye isolated it from burdock. It has attracted much attention from researchers over the past few decades due to its potential therapeutic effects against inflammation, infections, metabolic disorders, and dysfunction of the central nervous system. Recently, we reported this first catalytic asymmetric Tishchenko reaction using chiral Ir complex **3** (Scheme 1). Lactone **2** was obtained in 78% yield with 91% ee from *meso*-dialdehyde **1**.[1] We have successfully applied this reaction to the asymmetric synthesis of enterolactones.[2] Herein, we report the asymmetric synthesis of arctigenin using this Ir complex.



Scheme 2. asymmeric synthesis of (–)-arctigenin

We investigated a process starting from lactone **2**. Optically pure **2** can be obtained via the recrystallization. *cis*-Diol **4** was obtained by hydrogenolysis of lactone **2** under neutral condition and the converted to the diiodide intermediate with preformed iodine-phosphine reactive species. Olefine **6** was obtained after SiO_2 work up. The sp^3(RX)-sp^2(ArZnX) type Negishi coupling gave the compound **7** in 88% yield. Finally, the Rh catalyze 1,4-addition afforded arctigenin in 83 % yield with 8:1 *trans*/*cis* ratio. Then, pure (–)-arctigenin was obtained by HPLC.

1) Ismiyarto, N. Kishi, Y. Adachi, R. Jiang, D.Y. Zhou, K. Asano, Y. Obora, T. Suzuki, H. Sasai, T. Suzuki, *RSC Adv*. **2021**, *11*, 11606. 2) R. Jiang, Ismiyarto, T. Abe, D.Y. Zhou, K. Asano, T. Takayoshi, H. Sasai, T. Suzuki, *J. Org. Chem*. **2022**, *87*, 5051.

© The Chemical Society of Japan

生体触媒反応を鍵反応とする微生物ホルモンの合成研究

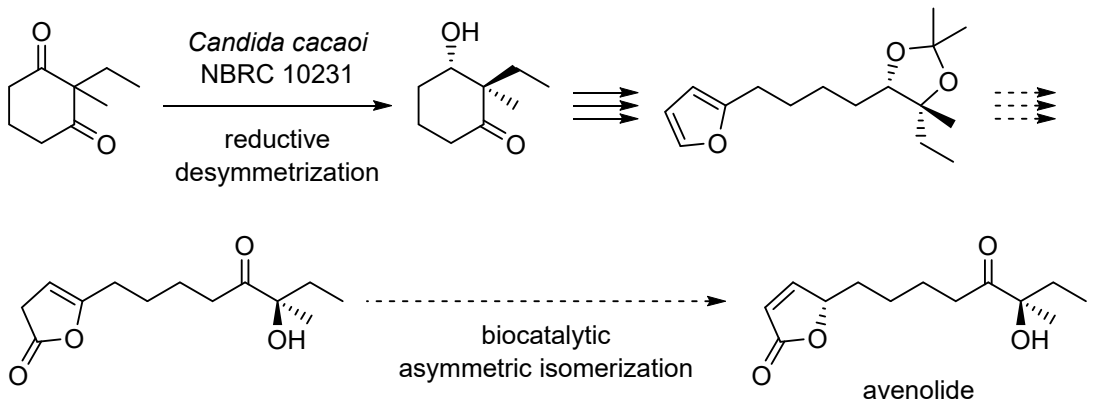
（明星大理工）○杉本 圭伍・門奈 嵩士・角丸 啓悟・鈴木 悠介・冨宿 賢一
Synthetic studies of microbial hormones using biocatalytic reactions as key reactions
(*Department of Interdisciplinary Science and Engineering, Meisei University*)
○Keigo Sugimoto, Takashi Monna, Keigo Kakumaru, Yusuke Suzuki, Ken-ichi Fuhshuku

Avenolide is a signaling molecule called a microbial hormone produced by *Streptomyces avermitilis* as a secondary metabolite. It is essential for eliciting the production of the antibiotic avermectin, the important intermediate to produce ivermectin, an antiparasitic agent, at low concentrations.

Starting from the stereochemically pure hydroxyketone prepared by the microbial reduction using the yeast *Candida cacaoi* NBRC 10231, the synthesis of the microbial hormone avenolide was studied. The hydroxyketone was converted to the alcohol corresponding to the side chain of avenolide via several steps of transformation. The introduction of β,γ-unsaturated butenolide structure via coupling with furan is being investigated. and the conversion to the α,β-unsaturated butenolide structure will utilize the biocatalytic asymmetric isomerization reaction under development in our laboratory.
Keywords : Asymmetric Synthesis; Biocatalyst; Butenolide; Desymmetrization; Isomerization

エバノライドは、放線菌 *Streptomyces avermitilis* が二次代謝産物として生産する微生物ホルモンとよばれるシグナル伝達物質である。その作用として、熱帯病オンコセルカ症に対する特効薬イベルメクチンの生産に重要な抗生物質エバーメクチンの産生を低濃度で誘導することが挙げられる。

本研究では、酵母 *Candida cacaoi* NBRC 10231 が触媒する微生物還元により合成できる光学活性なヒドロキシケトンを用い、エバノライドの合成に取り組んだ。ヒドロキシケトンから数段階の変換を経て、エバノライドの側鎖に相当するアルコールへと変換した。次いで、フランとのカップリングを経て、β,γ-不飽和ブテノライド構造の導入を検討している。α,β-不飽和ブテノライド構造への変換には、当研究室で開発中の生体触媒不斉異性化反応を利用する予定である。



© The Chemical Society of Japan

光学活性なブテノライドの合成を志向する生体触媒不斉異性化反応の開発

（明星大理工）○角丸 啓悟・櫻井 篤・冨宿 賢一

Development of biocatalytic asymmetric isomerization toward the synthesis of optically active butenolides (*Department of Interdisciplinary Science and Engineering, Meisei University*)

○Keigo Kakumaru, Atsushi Sakurai, Ken-ichi Fuhshuku

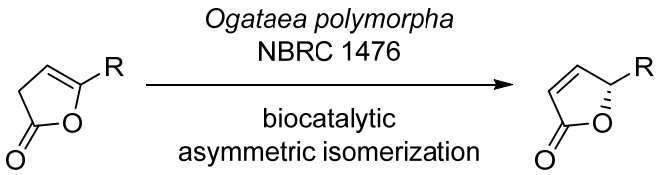
For the synthesis of natural products, optically active α,β-unsaturated butenolides play an important role as synthetic intermediates, and hence many methods for stereoselective synthesis have been reported. The development of efficient and asymmetric synthesis of optically active α,β-unsaturated butenolides is of great importance in modern organic synthesis.

In this study, we focused on a biocatalytic asymmetric isomerization reaction to develop a new method for the asymmetric synthesis of optically active α,β-unsaturated butenolides. We screened for microorganisms capable of asymmetric isomerization of achiral β,γ-unsaturated butenolides to the corresponding optically active α,β-unsaturated butenolides, and found the yeast *Ogataea polymorpha* NBRC 1476. We synthesized various β,γ-unsaturated butenolides, investigated their conversion to their corresponding optically active α,β-unsaturated butenolides by biocatalytic asymmetric isomerization, and worked on the purification and characterization of the enzyme which catalyzes this reaction.

Keywords : Asymmetric Protonation; Asymmetric Synthesis; Biocatalyst; Butenolide; Isomerization

天然有機化合物の合成において、光学活性なα,β-不飽和ブテノライドは合成中間体として重要な役割を担っており、そのため、数多くの立体選択的な合成法が報告されている。光学活性なα,β-不飽和ブテノライドの効率的な不斉合成法の開発は、現代の有機合成においても非常に重要な課題である。

本研究では、生体触媒を用いた不斉異性化反応に着目し、光学活性なα,β-不飽和ブテノライドの不斉合成法を開発することを目的とした。アキラルなβ,γ-不飽和ブテノライドから対応する光学活性なα,β-不飽和ブテノライドへの不斉異性化反応が可能な微生物をスクリーニングし、酵母 *Ogataea polymorpha* NBRC 1476 を見出した。各種のβ,γ-不飽和ブテノライドを合成し、生体触媒不斉異性化反応により対応する光学活性α,β-不飽和ブテノライドへの変換を検討した。さらに、この反応を触媒する酵素の精製とその諸性質の解明に取り組んだ。



© The Chemical Society of Japan

キラルな相間移動触媒を用いた第四級不斉炭素の構築反応

（埼大院理工 [1]）○Han Cheng[1]・廣瀬 卓司 [1]・小玉 康一 [1]
Construction of a quaternary asymmetric carbon by using chiral phase transfer catalysts ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*,) ○Han Cheng,[1] Takuji Hirose,[1] Koichi Kodama[1]

There are many compounds in pharmaceuticals and foods that have asymmetric quaternary carbons, and it is important to develop methods for the efficient and enantioselective synthesis of these compounds. However, it is often difficult to construct the compounds with a quaternary carbon.

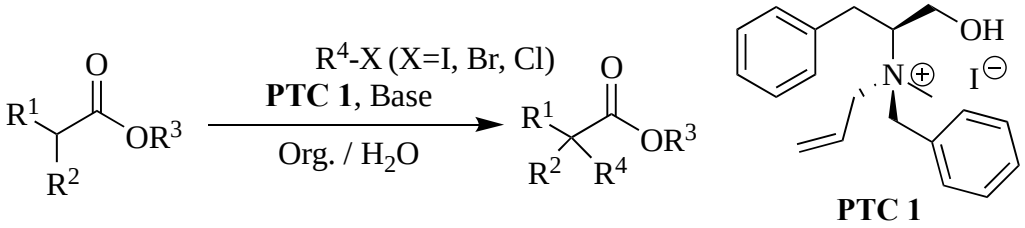
One method for asymmetric synthetic reactions is the use of phase transfer catalysts that can transfer between heterogeneous two phases. Most of the known chiral phase transfer catalysts are cinchona alkaloid derivatives. They have disadvantages such as toxicity and limitations in catalyst design. In this study, we studied the asymmetric synthesis of acetate derivatives with a quaternary chiral carbon by using chiral quaternary ammonium salts as phase transfer catalysts, which have chirality on their nitrogen atom.

Keywords : Phase transfer catalysts; Asymmetric synthesis; Quaternary ammonium salts

医薬品や食品などの化合物の中には，第四級不斉炭素を持つ化合物が数多く存在しており，これらの化合物を効率的かつ片方の鏡像異性体を選択的に合成する方法の開発が重要である。しかし，実際には第四級炭素自体の構築が困難なことが多い。

不斉合成反応を行う方法の一つとして、不均一な二相系で行き来できるキラルな相間移動触媒を用いる方法がある。既知のキラル相間移動触媒のほとんどがシンコナアルカロイド誘導体であるが、これらは毒性や触媒設計における制限などの欠点を有している。そこで、本研究ではシンコナアルカロイド誘導体とは異なる不斉な窒素原子を有するキラルな第四級アンモニウム塩を相間移動触媒として用い、第四級不斉炭素を持つ酢酸エステル誘導体の不斉合成を試みた。

天然アミノ酸である L-フェニルアラニンを原料として窒素原子上に不斉点を有する第四級アンモニウム塩（**PTC 1**）を合成し、以下の反応に適用したところ、わずかではあるが不斉が誘起された。現在、不斉源となるアミノ酸の検討を行なっている。



PTC 1

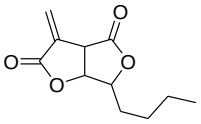
1) M. O'Donnell, *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2353-2355.
2) Hua-Fang Wu, *et al., Helv. Chim. Acta* ,**2009**, 92, 677-687.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Canadensolide

(*Graduate School of Systems Engineering, Kindai University*) ○Mina Nagarede, Yoshiharu Okada

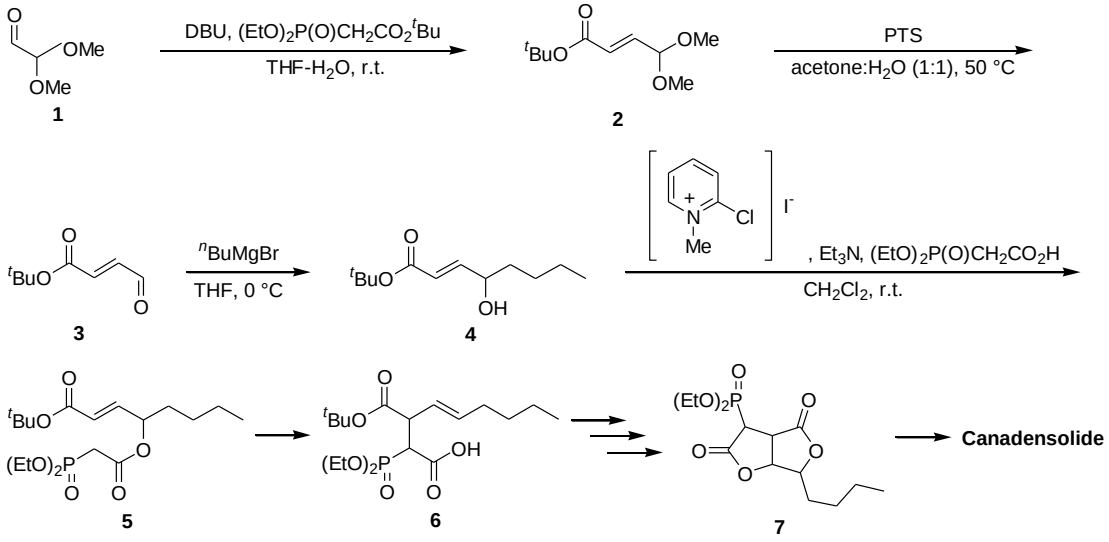
Keywords: Canadensolide; Claisen rearrangement



Canadensolide

Canadensolide, which has been isolated and determined structure as a metabolite of *Penicillium canadense*, a species of *Penicillium*, is an antibiotic bearing a bis-lactone structure.[1)] It has also been found to inhibit the germination of phytopathogenic fungi such as *Botryis alii*. Synthesis of Canadensolide has already been reported.[2)] In this study, we investigated a simple synthesis of Canadensolide using Claisen-Ireland rearrangement[3)] as a key reaction.

Horner-Wadsworth-Emmons reaction of 2,2-dimethoxyacetaldehyde **1** with *tert*-butyl (diethylphosphono)acetate was carried out using DBU as a base in THF to give *tert*-butyl 4,4-dimethoxy-2-butenoate **2** in 97% yield. Deprotection of **2** using *p*-toluenesulfonic acid as an acid catalyst at 50 °C in acetone-water (1:1) gave *tert*-butyl 4-oxo-2-butenoate **3** in 86% yield. Reaction of **3** with *n*-butylmagnesium bromide at 0 °C in THF gave *tert*-butyl 4-hydroxy-2-octenoate **4** in 27% yield. Condensation of **4** with (diethylphosphono)acetic acid using Mukaiyama reagent (2-chloro-1-methylpyridinium iodide) gave *tert*-butyl 4-(diethyl-phosphono)acetoxy-2-octenoate **5** in 72% yield. The Claisen-Ireland rearrangement of **5** was investigated to give **6**.



1) N. J. McCorkindale, J. L. C. Wright, P. W. Brian, S. M. Clarke, and S. A. Hutchinson, *Tetrahedron Lett*., **6**, 727-730 (1968). 2) M. Kato, M. Kageyama, R. Tanaka, K. Kuwahara, and A. Yoshikoshi, *J. Org. Chem*., **40**, 1932-1941 (1975). 3) R. E. Ireland and R. H. Mueller, *J. Am. Chem. Soc*., **94**, 5897-5898 (1972).

© The Chemical Society of Japan

可視光応答ニオブ酸ナノワイヤー光触媒によるオレフィンの酸化的開裂反応

（信州大院総理工）○疋田 侑士・浅尾 直樹
Niobate Nanowires as Visible-Light Responsive Photocatalysts for Oxidative Cleavage of Olefins(*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*) ○Yushi Hikida, Naoki Asao

Oxidative cleavage of olefins has been widely used as a synthetic approach to carbonyl compounds. A variety of oxidizing agents, such as H_2O_2, ozone, and OsO_4, are frequently employed, but the hazardous and poisonous nature of ordinary oxidizing agents are problematic. Here we report the photocatalytic aerobic oxidative cleavage of styrene derivatives with niobate nanowires, prepared by the dealloying oxidation method. The reaction proceeds by irradiation with blue-LED lamps under an O_2 atmosphere, and the corresponding carbonyl compounds are produced in moderate to high yields.
Keywords : Niobate Nanowire; Visible-Light; Photocatalyst; Aerobic Oxidative Cleavage of Olefins

オレフィンの酸化的開裂反応はカルボニル化合物の合成法として有用である。現在、過酸化水素、オゾン、四酸化オスミウムなどの様々な試薬が利用されているが、従来型の酸化反応の多くは反応の危険性や試薬の毒性等が問題となっているため、より安全な新たな酸化手法の開発が望まれている。今回我々は、脱合金酸化法により作製したニオブ酸ナノワイヤー（Fig. 1）が、スチレン誘導体の酸化的開裂反応において光触媒として働くことを見出した。反応は酸素雰囲気下で青色 LED を照射することにより進行し、対応するカルボニル化合物を中程度から高収率で得ることができたので報告する（eq 1）。

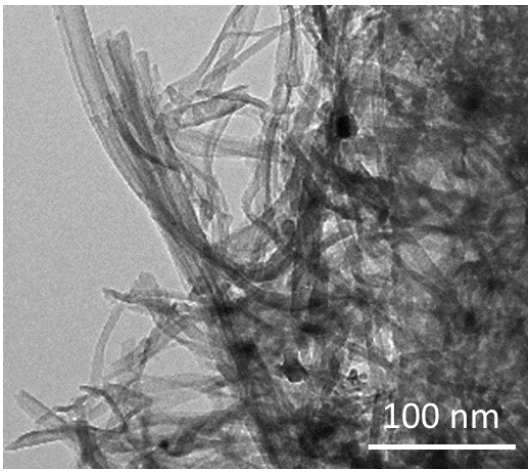
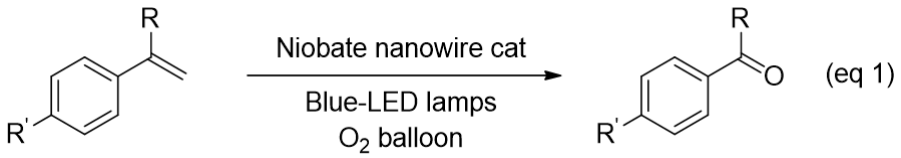


Fig. 1 ニオブ酸ナノワイヤーのTEM像



(eq 1)

© The Chemical Society of Japan

銀塩を触媒とした酸化的炭素結合開裂反応を伴うシクロペンタノール誘導体から 1,5-ジカルボニル化合物への変換反応

（東医大化）○石川 慎吾・普神 敬悟

Silver-Catalyzed Oxidative Carbon-Carbon Bond Cleavage Reaction of Cyclopentanol Derivatives to 1,5-Dicarbonyl Compounds

(*Department of Chemistry, Tokyo Medical University*) ○Shingo Ishikawa, Keigo Fugami

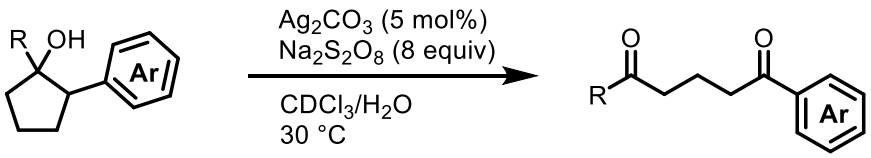
1,5-Dicarbonyl compounds are one of the most important building blocks in the preparation of pyridines and other heterocyclic compounds. These compounds are classically synthesized by Michael addition of enamines to α,β-unsaturated carbonyl compounds. In this study, we report the oxidative transformation of cyclopentanol derivatives to 1,5-dicarbonyl compounds via an oxidative carbon-carbon bond cleavage reaction using silver salts as catalysts.

Treatment of cyclopentanol derivatives 1 with Ag_2CO_3 (5 mol%) and $Na_2S_2O_8$ (8 equiv) in a 1:1 mixture of $CDCl_3/H_2O$ at 30 ºC gave desired 1,5-diketones in moderate yield.

Keywords : silver, catalyst, oxidative cleavage reaction, cyclopentanol derivatives, 1,5-dicarbonyl compounds

1,5-ジカルボニル化合物は、ピリジンをはじめとする複素環化合物を合成するうえで重要なビルディングブロックの一つである。これらの化合物は古典的には、エナミンの α,β-不飽和カルボニル化合物へのマイケル付加反応によって合成される。本研究では銀塩を触媒として、シクロペンタノール誘導体をプラットホームとした酸化的な炭素―炭素結合開裂反応を伴う 1,5-ジカルボニル化合物への変換反応を行ったのでこれを報告する。

シクロペンタノール誘導体に対して、炭酸銀（5 mol%）と過硫酸ナトリウム（8 equiv）を $CDCl_3/H_2O$ の 1:1 混合溶液中、30℃で反応させると、目的とする 1,5-カルボニル化合物を良好な収率で得ることができた。置換基 R は芳香族化合物、脂肪族化合物いずれも利用可能で、対応する 1,5-ジケトンを得ることができた。Ar 部位が電子豊富な芳香族環である化合物では、R 部位が水素 H でも反応が進行し、このときは 1,5-ケトアルデヒドを与えることがわかった。



1 R = aryl, alkyl, H **2**

© The Chemical Society of Japan

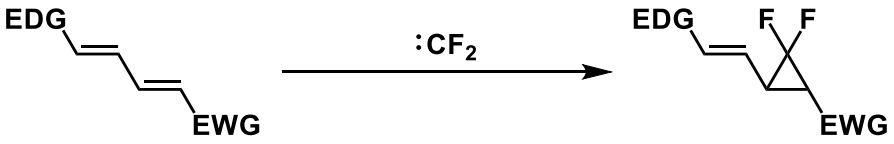
Push-Pull 型共役ジエンのジフルオロシクロプロパン化

（群馬大院理工[1]）○関口 大介[1]・杉石 露佳[1]・網井 秀樹[1]
Difluorocyclopropanation of push-pull conjugated dienes ([1]*Guraduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Daisuke Sekiguchi[1], Tsuyuka Sugiishi[1], Hideki Amii[1]

Fluoro-organic compounds are widely used in pharmaceuticals due to their biologically active properties. A *gem*-difluorocyclopropane, which is obtained by the addition of difluorocarbene to an alkene,[1)] is useful as a building block that can be converted into various organofluorine compounds through ring-opening reactions. Difluorocarbene tends to prefer electron-rich alkenes to electron-poor alkenes for cycloaddition reactions because of the electronegativity of fluorine atoms. Various conjugated dienes endowed with both electron-donating and electron-withdrawing groups were reacted with difluorocarbene to afford vinyl difluorocyclopropanes. Unexpectedly, the difluorocyclopropanation of the diene substituted with a phenyl group and an ester group was occurred at the alkene position adjacent to the ester group. In this presentation, we report on the substrate scope and the regioselectivity, and discuss the effect of substituents on the push-pull conjugated dienes in the present difluorocyclopropanation.
Keywords : Fluorine, Conjugated diene, Carbene, cyclopropanation, Effect of Substituent

フッ素原子の特異的な性質により、分子内にフッ素原子を有する化合物は医薬品などの生物活性化合物に広く用いられている。私たちは、アルケンへのジフルオロカルベンの環化付加により得られる *gem*-ジフルオロシクロプロパンが、開環反応によって様々な有機フッ素化合物へ変換できる合成ブロックであることに注目し、研究を進めている。

ジフルオロカルベンは電子不足な性質をもち、一般的には電子不足なアルケンよりも電子豊富なアルケンに優先して付加する。そこで、分子内に電子供与基と電子求引基の両者が置換された種々の Push-Pull 型共役ジエンを設計し、これらにジフルオロカルベンを作用させ、ビニルジフルオロシクロプロパンを得る実験を行った。特に、フェニル基とエステル基を置換した共役ジエンにジフルオロシクロプロパン化を行うと予想に反して電子求引性であるエステル基に近いアルケン部位で反応が起こった。その置換基効果の調査に重点を置いて報告する。



1) K. Oshiro, Y. Morimoto, H. Amii, *Synthesis.* **2010**, 2080-2084

© The Chemical Society of Japan

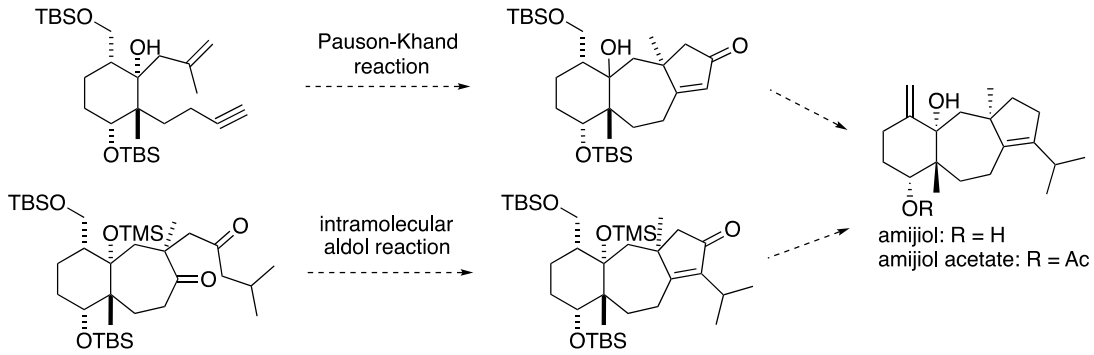
Amijiol 類の三環性骨格構築法の開発研究

（東京薬科大学[1]）○田中 友基[1]・小林 豊晴[1]・川本 諭一郎[1]・伊藤 久央[1]
Development of method for constructing tricyclic skeleton of Amijiols ([1]*Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences*) ○Tomoki Tanaka,[1] Toyoharu Kobayashi,[1] Yuichiro Kawamoto,[1] Hisanaka Ito[1]

Dolastane diterpenes amijiol and amijiol acetate were isolated from *Dictyota linearis* and amijiol acetate exhibits antitumor activity. Toward the total synthesis of amijiols, we decided to investigate two synthetic plan using the Pauson-Khand reaction and intramolecular aldol reaction as key reactions. The synthesis of precursors for the key reactions were achieved from 2-methyl-1,3-cyclohexanedione in 16 steps, respectively. Currently, we are investigating the Pauson-Khand reaction and intramolecular aldol reaction.

Keywords : dolastane diterpenes; antitumor activity; Pauson-Khand reaction; intramolecular aldol reaction

Amijiol と Amijiol acetate は *Dictyota linearis* から単離されたドラスタン型ジテルペノイドであり、Amijiol acetate は抗腫瘍活性を有する[1]。我々は、三環性骨格構築法の確立を目指しポーソンカーン反応および分子内アルドール反応を鍵反応とする二つの合成経路にて検討することにした。2-メチル-1,3-シクロヘキサンジオンを出発物質とし、それぞれ 16 工程で鍵反応の前駆体までの合成を達成した。現在は、ポーソンカーン反応および分子内アルドール反応の検討をしている。



1) S.-E. N. Ayyad et al. *Eur. J. Med. Chem.* **2011**, *46*, 175-182

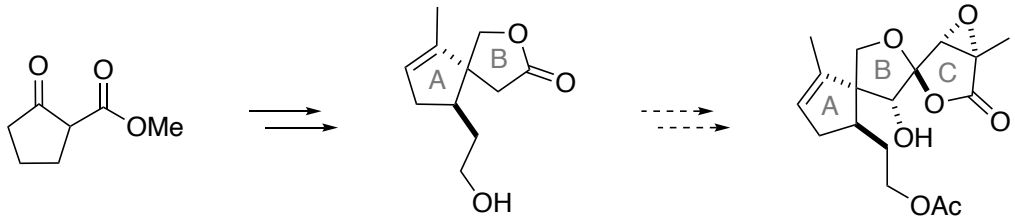
© The Chemical Society of Japan

特異な骨格を有するセスキテルペノイド Purpurolide A の合成研究

（東京薬科大学[1]）○佐藤 萌惠[1]・小林 豊晴[1]・川本 諭一郎[1]・伊藤 久央[1]
Synthetic study of sesquiterpenoid purpurolide A possessing unique tricyclic skeleton ([1] *Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences*) ○Moe Sato,[1] Toyoharu Kobayashi,[1] Yuichiro Kawamoto,[1] Hisanaka Ito[1]

Purpurolide A is a novel sesquiterpene lactone with an unprecedent 5/5/5 spirocyclic skeleton, isolated from a plant endophyte culture medium in 2018. Towards the total synthesis of purpurolide A, we have succeeded in stereoselectively constructing a bicyclic compound corresponding to the AB ring moiety via eleven-step transformations using methyl 2-oxocyclopentanecarboxylate as a starting material. We are currently studying the construction of the C-ring moiety and the total synthesis of purpurolide A.
Keywords : sesquiterpenoid ;sesquiterpene lactone; spirocyclic skeleton

Purpurolide A は、2018 年に植物内生菌の培養液より単離された前例のないジスピロ環状骨格を持つ新規セスキテルペンラクトンである[1)]。我々は purpurolide A の全合成に向け、2-オキソシクロペンタンカルボン酸メチルを出発物質とし、11 工程の変換により AB 環部に相当する二環性化合物を立体選択的に構築することに成功した。現在、C 環部の構築及び全合成達成に向け検討を行っている。



purpurolide A

1) H.-W. Zhang et al. *Org. Lett*. **2018**, *20*, 7341-7344.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

α-ケトアミドへの *O*-アルキル化反応を活用した α-アルコキシアミド合成

（三重大院工）○山本 彩輝・寺澤 俊也・溝田 功

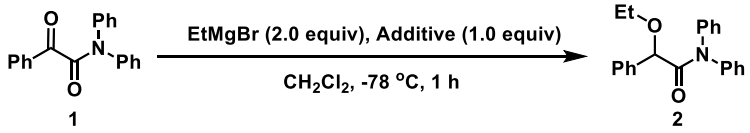
Synthesis of α-Alkoxyamides via the *O*-Alkylation of α-Ketoamides (*Graduate School of Engineering, Mie University*)○Ayaki Yamamoto, Shunya Terasawa, Isao Mizota

Ether (R-O-R') is one of the most fundamental class of organic compounds widely existing around us. Among them, α-alkoxycarbonyl compounds are very important skeletons in that they are found in natural products and biologically active compounds, and are also synthetic intermediates of such compounds. In particular, α-alkoxyamides are known as compounds having fungicidal and PDE10A inhibitory (antipsychotic) effects, and many synthetic methods have been reported so far. On the other hand, we have already developed umpolung reactions of α-imino esters (*N*-alkylation) and integrated various reactions using *N*-alkylation. In this study, we report the umpolung reaction (*O*-alkylation) for α-ketoamides including the detailed optimized reaction conditions.

Keywords : α-Ketoamide; Umpolung Reaction; O-Alkylation; α-Alkoxyamides; Nucleophilic Addition

α-アルコキシアミドは、抗真菌性や PDA10A 阻害活性をはじめとする様々な生物活性物質中に広く見られ、またそのような化合物の合成中間体であるという点で非常に重要な骨格である。当研究室では α-イミノエステルに対する *N*-アルキル化反応が円滑に進行することを見出し、多くの反応集積化に成功している。[1,2]今回 α-ケトアミドに対する有機金属反応剤による極性転換反応（*O*-アルキル化）で、対応する α-アルコキシアミドが得られ、副生成物の制御を目指した反応条件を検討したので詳細に報告する。

α-ケトアミド **1** に対しエチル Grignard 反応剤を 2.0 当量、各種添加剤を 1.0 当量とともにジクロロメタン溶液中、-78 ℃で 1 時間反応させたところ望みの α-アルコキシアミド **2** を得た。



1 **2**

Entry	Additive	Yield (%)	Entry	Additive	Yield (%)	Entry	Additive	Yield (%)
1	—	47	4	$ZnCl_2$	5	7	$SnCl_4$	6
2	$SbCl_5$	25	5	$GeCl_4$	4	8	$GaCl_3$	5
3	$CuCl_2$	22	6	$RuCl_3$	10	9	$Ti(O^iPr)_4$	19

1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.
2) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4168.

© The Chemical Society of Japan

チアゾリン骨格を有するα−イミノチオエステルに対する極性転換反応

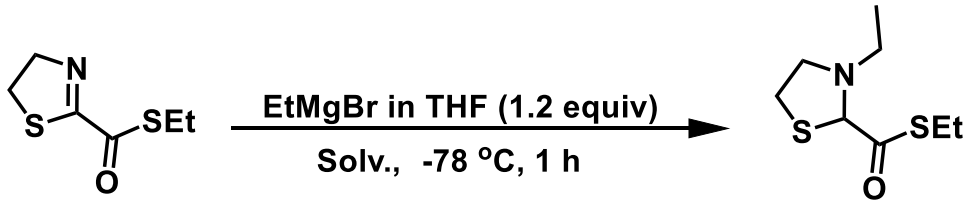
（三重大院工）清水 健弘・○飯田 裕司・溝田 功
Umpolung Reaction of α-Imino Thioesters Having a Thiazoline Skeleton (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Takehiro Shimizu, ○Yuji Iida, Isao Mizota

We have already reported that the umpolung reaction of *α*-imino esters with organometallic reagents proceeded smoothly to give corresponding *N*-alkylated products in high yields. In this study, we examined umpolung reaction of α-imino thioesters having a thiazoline skeleton as novel starting materials and found the desired reaction proceeded to give the *N*-alkylated products in high yields.

Keywords : α-Imino Thioester,Umpolung Reaction, N-Alkylation, Tandem Reaction, Thiazoline Skeleton

当研究室では *α*-イミノエステルに対し、有機金属反応剤を用いることで、極性転換反応である *N*-アルキル化が円滑に進行することを見出し報告している。[1, 2] 中でも *α*-イミノチオエステルを出発物質に用いた場合、極めて温和でかつ短時間で *N*-アルキル化が進行することを見出している。[3] 今回出発物質としてチアゾリン骨格含有 *α*-イミノチオエステルに対する極性転換反応を種々検討したため詳細に報告する。

チアゾリン骨格を有する *α*-イミノチオエステル **1** に対し、1.2 当量のエチル Grignard 反応剤を各種溶媒中-78 ºC で 1 時間反応させたところ、いずれも望みの *N*−アルキル化反応が円滑に進行し、目的の *N*-エチル化体 **2** を中程度から良好な収率で得た。



1 **2**

Entry	Solv.	Yield (%)	Entry	Solv.	Yield (%)
1	THF	60	4	MeCN	22
2	Toluene	25	5	Et_2O	22
3	DCM	38			

1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.

2) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021***, 23,* 4168.

3) I. Mizota, C. Ueda, Y. Tesong, Y. Tsujimoto, M. Shimizu, *Org. Lett*. **2018**, *20*, 2291.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

α-イミノエステルに対する極性転換反応を活用した新規ラジカル反応の開発

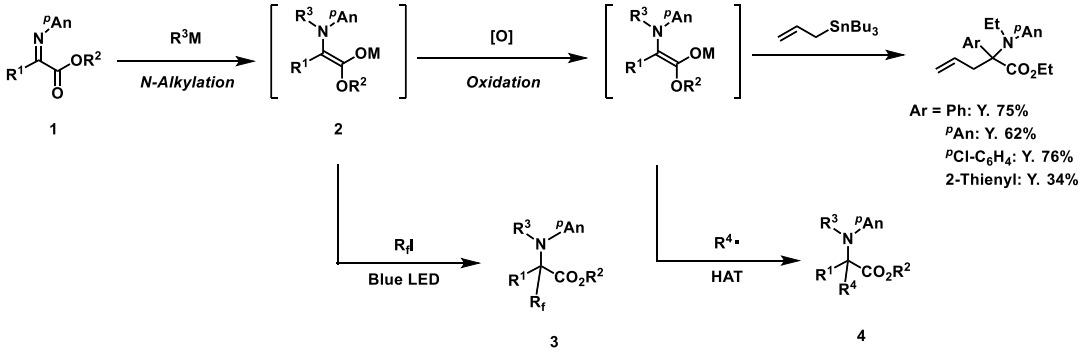
（三重大院工）○櫻井 大智・山口 瑞貴・溝田 功
Development of Radical Reactions Utilizing Umpolung Reaction of α-Iminoesters
(Graduate School of Engineering, Mie University) ○ Daichi Sakurai, Mizuki Yamaguchi, Isao Mizota

We have already reported that the umpolung reaction of α-iminoesters with organometallic reagents proceeded smoothly to give corresponding *N*-alkylated products in good to high yields. In this study, we investigated the new type of tandem *N*-alkylation/radical reaction under the irradiation conditions to give the corresponding radical addition product.

Keywords : α-Iminoester; Umpolung Reaction; N-Alkylation; Tandem Reaction; Radical Reaction

当研究室では、α-イミノエステルに対し有機金属反応剤を用いることで、極性転換反応である *N*-アルキル化が円滑に進行することを見出している。また、*N*-アルキル化で調製したエノラートに対し、酸化剤を作用させることでイミニイウム塩を形成させ、第二求核剤であるアリルトリブチルスズが良好に付加することも見出している。[1] 一方で、不飽和ケトンの 1,4-還元によるエノラートに対し、光照射下ラジカル的 α-ペルフルオロアルキル化が円滑に進行することも見出している。[2] 今回 α-イミノエステルへの *N*-アルキル化により調製したエノラートに対する、光照射を含む様々なラジカル反応条件を検討し、新たなラジカル反応を見出したので報告する。

α-イミノエステル **1** に対しエチル Grignard 反応剤 1.5 当量を用いて *N*-アルキル化を進行させエノラート **2** を調製した。**2** に対し Blue LED 照射下 C_4F_9I を反応させることで α-ペルフルオロアルキル化体 **3** を、酸化剤存在下ラジカル種と反応させることで α-四級アミノエステル **4** の生成を確認した。



1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.
2) K. Jana, I. Mizota, A. Studer, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1280.

© The Chemical Society of Japan

ペタシン誘導体の合成に関する研究

（岐阜薬大[1]）○越知 拓哉[1]・山口 英士[1]・伊藤 彰近[1]

Development of Synthetic Approach for Petasin Derivatives

([1]*Gifu Pharmaceutical University*)
○Takuya Ochi,[1] Eiji Yamaguchi,[1] Akichika Itoh[1]

Petasin is a compound isolated and produced from butterbur, a member of the butterbur family, Asteraceae. Petasin is the angelica acid ester of petasol, a 15-carbon sesquiterpenoid. Petasin has been shown to have anti-cancer activity against almost all cancers, including breast and stomach cancer. The anticancer activity of petasin is expressed by inhibiting ETCC1, which is known as the mitochondrial respiratory chain complex. Although there have been a number of studies aiming at the practical use of ETCC1 inhibition as an anticancer reagent, it has not been practical because of its low selectivity between normal cells and cancer cells and the strong side effects it causes. Petasin shows high selectivity and is expected to be a new anticancer reagent.
In this study, we report the recent progress in the synthesis of derivatives of petasins based on the synthetic methods we have previously identified in our laboratory.

Keywords：Total synthesis, Terpenoids, Derivatization,

ペタシンは、キク科フキ属植物であるフキや早春の花茎であるフキノトウから単離生成される化合物であり、炭素数 15 のセスキペノイドであるペタソールのアンゲリカ酸エステルである。これまでに、ペタシンは乳がんや胃がんなどのほぼすべてのがんに対し抗がん作用を示すことが明らかになっている。[1]

ペタシンの抗がん作用は、ミトコンドリアの呼吸鎖複合体として知られる ETCC1 を阻害することで発現する。これまでに ETCC1 を阻害することで、抗がん剤への実用化を目指した検討はいくつもなされてはいるものの、正常細胞とがん細胞との選択性が低く副作用が強く出るため実用的ではなかった。ペタシンはこの選択性が高く、新たな抗がん剤として期待されている。

本研究では、これまでに当研究室で明らかにした合成方法をもとにペタシン類の誘導体群の合成を検討したため、最近の進展を報告する。[2]

1.Heishima K. *et al.* **2021**, *J. Clin. Investig.17*, e139933.
2.Yamaguchi E. *et al. Tetrahedron Lett.* **2022**, *107*, 154092.

© The Chemical Society of Japan

固-液二層系における有機チオールおよびペプチドチオールの酸化的ジスルフィド形成反応を促す固相担持型環状テルリド触媒

(東海大理化[1], 東海大先進生命研[2]) ○西沢 優也[1]・佐藤 有里[1]・荒井 堅太[1,2]・
A solid-supported cyclic telluride catalyst for solid-liquid biphasic disulfide bond formation of organothiols and peptidyl thiols ([1]*Department of Chemistry, School of Science, Tokai University*, [2]*Institute of Advanced Biosciences, Tokai University*) ○Yuya Nishizawa,[1] Yuri Sato,[1] Kenta Arai[1,2]

Disulfide (SS) bond formation between two thiol groups is an important two-electron oxidation in organic synthesis and protein science. On the other hand, the chemoselectivity of conventional oxidants and catalysts employed for SS bond formation is generally poor. Moreover, purification processes are generally required to remove the oxidants and catalysts after the reaction, and thus a simpler SS-forming method is desirable. Cyclic telluride **1**, which is previously developed by our group, can effectively promote the conversion of thiols to corresponding SS forms by peroxides (Fig. 1a)[1)]. To facilitate removal of the catalyst after the reaction, telluride **2** was prepared, in which telluride **1** was supported on a resin. Using the obtained telluride **2** as the catalyst, SS formations of 10 thiol substrates were then carried out in the presence of a peroxide (H_2O_2 or ^{t}BuOOH) in a solid-liquid biphasic reaction system. As a result, telluride **2** enabled selective and rapid SS formation in peptide chains as well as in small organothiols. Importantly, byproducts such as over-oxidized compound were not observed, and highly pure corresponding SS forms were yielded by filtration of **2** and subsequent evaporation of the solvent after the reaction.
Keywords : Catalyst; Telluride; Peptide; Thiol; Oxidation

二つのチオール基間におけるジスルフィド（SS）結合形成は、有機合成化学およびタンパク質科学における重要な二電子酸化反応である。一方、SS 形成反応に用いられる従来的な酸化剤および触媒は、化学選択性に乏しい。加えて、反応後の試薬および触媒の除去には精製工程が必要であり、より簡便な SS 架橋法の開発が望まれる。以前に当研究室で開発した環状テルリド（**1**）は、過酸化物によるチオールの SS 体への変換を効果的に促進する（Fig. 1a）[1)]。反応後の触媒の除去を容易にするため、テルリド **1** を樹脂に坦持したテルリド **2** を合成した（Fig. 1b）。続いて、得られた **2** を触媒とし、過酸化物（H_2O_2 あるいは ^{t}BuOOH）の存在下、10 種のチオール基質の SS 形成反応を固-液二相反応系で行った。結果として、低分子有機化合物だけでなくペプチド鎖中においても、選択的かつ迅速な SS 形成反応が進行した。重要なことに、反応後に過剰酸化物などの副生成物は観測されず、**2** のろ過による除去と溶媒の減圧除去のみで高純度な目的物を得ることができた。

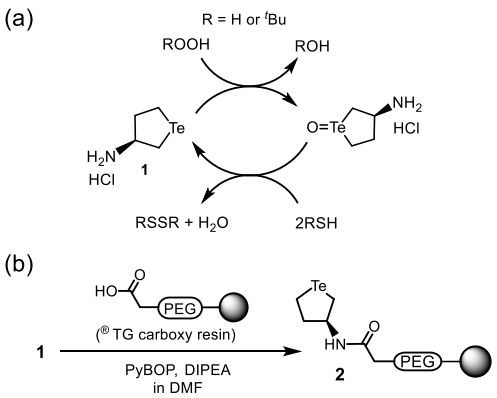


Fig. 1: (a) 環状テルリド化合物 **1** による触媒的 SS 形成反応。(b) 樹脂担持型環状テルリドの合成。

[1)] K. Arai., *et al.*, *Catal. Sci. Technol.*, **2019**, *9*, 3647–3655.

© The Chemical Society of Japan

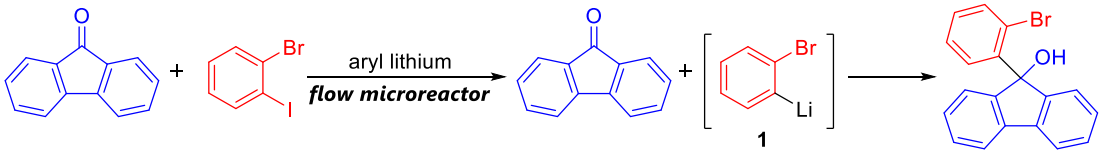
フローマイクロリアクターによる 2-bromophenyl lithium の発生と嵩高い求電子剤との反応

（北大院理）○岩田真朋・芦刈洋祐・永木愛一郎
Generation of 2-pheynl lithium and its reaction with bulky electrophiles using flow microreactor (*Faculty of Science, Hokkaido University*) ○Masatomo Iwata, Yosuke Ashikari, and Aiichiro Nagaki

2-Bromophenyl lithium (**1**) has attracted a considerable attention because **1** can introduce 2-bromophenyl group, a functional group with a wide range of synthetic utilities. However, because **1** can rapidly decompose to a benzyne with liberating a lithium bromide, and the generated benzyne also rapidly reacts with **1** to form the oligomers, the synthetic use of **1** has been limited. We had reported that the flow microreactor, which has the unique characteristics such as a rapid mixing ability and a precise controllability of the temperature and reaction time, enabled the reaction of **1** with electrophiles before **1** decomposed.[1)] Although a wide range of the electrophiles were applicable for this transformation, bulky electrophiles such as benzophenone showed a lower efficiency. This is because that during the slow reaction with the bulky electrophiles **1** seemed decomposed before its intermolecular addition. We found that the selectivity control based on the flow microreactors enables the generation of **1** in the presence of the bulky electrophiles, which led to an enough time for them to react before **1** decomposed.

Keywords : Flow microreactor; highly selective reaction; bulky electrophiles; 2-bromophenyl lithiums

2-bromophenyl lithium (**1**) は求電子的に臭化アリール部位を導入可能な活性種である。しかし lithium bromide の脱離とともにベンザインへ分解する極めて不安定な化学種であり、また生じるベンザインが速やかに **1** と反応してオリゴマー化してしまうことから、その合成利用は制限されていた。以前、我々はフローマイクロリアクターの高速混合、精密温度制御および精密反応時間制御を活用し、生じた **1** が分解する前に求電子剤と反応させる方法論を報告している [1)]。しかし嵩高い求電子剤との反応では、反応が進行する前に **1** が分解するため、反応収率が低下する課題があった。今回我々は、フローマイクロリアクターの高選択的な反応が可能な性質を利用し、嵩高い求電子剤が共存する条件において 1 を発生させ、速やかに求電子剤と反応させる手法を開発したため、その詳細について発表する。



1) Usutani, H.; Tomida, T.; Nagaki, A.; Okamoto, H.; Nokami, T.; Yoshida, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3046–3047; Nagaki, A.; Tomida, Y.; Usutani, H.; Kim, H.; Takabayashi, N.; Nokami, T.; Okamoto, H.; Yoshida, J. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1513–1523.

© The Chemical Society of Japan

ゼオライト包摂化におけるアルケニルカルボン酸からの環境調和型ラクタム合成

（山大院理工学研究科[1]・山大理学部[2]）○篠宮 広樹[1]・栗山 恭直[2]・朝倉 彰啓

Environmentally benign lactam synthesis from alkenyl carboxylic acids under zeolite inclusion

([1]*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*, [2]*Faculty of Science Yamagata University*) ○Hiroki Shinomiya[1], Yasunao Kuriyama[2], Akihiro Asakura

We have been studying of lactams from amides under HY-zeolite inclusion. We found that lactams could be synthesized from lactones and amines by changing the reaction temperature without activating the zeolite. Furthermore, we were able to synthesis of lactams from alkenyl carboxylic acids and amines. This reaction facilitated the synthesis of lactams.

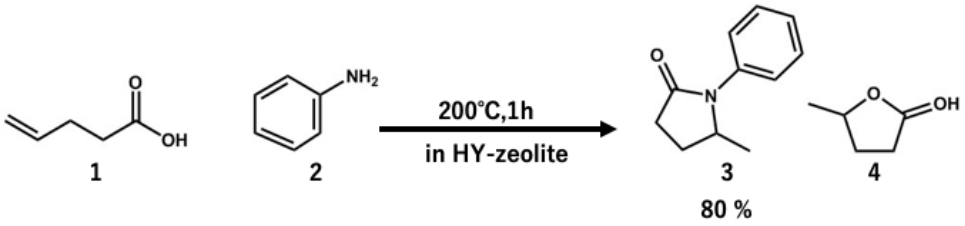
In fact, when HY-zeolite was heated with 4-pentenoic acid and aniline at 200℃ for 2 hour, the target substance, N-phenyl-γ-methyl-γ-butyrolactams, was obtained in 80% yield.

The reaction pathways is reported from the results of changing the reaction conditions.

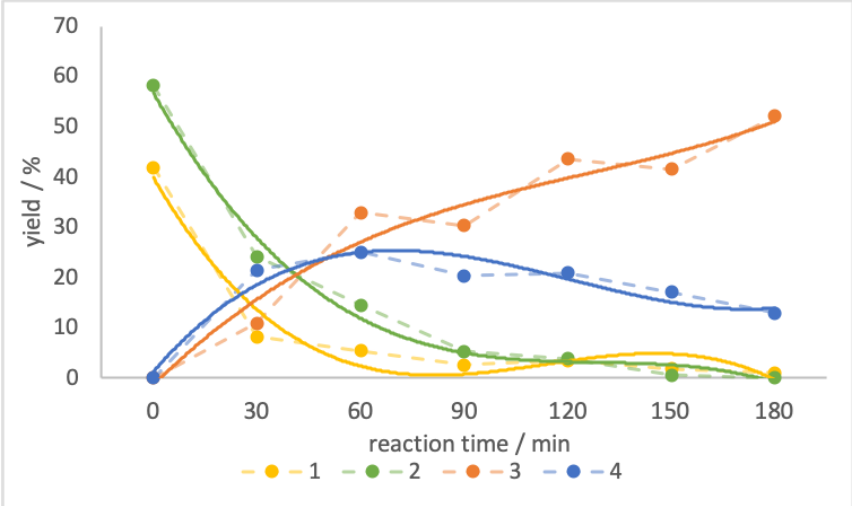
HY-ゼオライト包摂下でアミドからラクタムを合成する研究を行なっています。ゼオライトを活性化させることなく、反応温度を変化させることにより、ラクトンとアミンからラクタムを合成できることを見出した。更に、アルケニルカルボン酸とアミンからラクタムを合成することができた。この反応により、ラクタムの合成が容易になった。

実際、HY-ゼオライトに 4-ペンテン酸とアニリンを包摂させ、200℃で 1 時間加熱すると目的物質である N-フェニル-γ-メチル-γ-ブチロラクタムが 80%の収率で得られた。

反応条件を変化させた結果より反応経路を報告する。



Lactam Synthesis from Alkenyl carboxylic Acids and Amines in Zeolite Encapsulation



Change in yield for each reaction time when the reaction temperature is 150℃

© The Chemical Society of Japan

温度応答性ポリマーに固定化した Pd 錯体触媒を用いる水中触媒反応

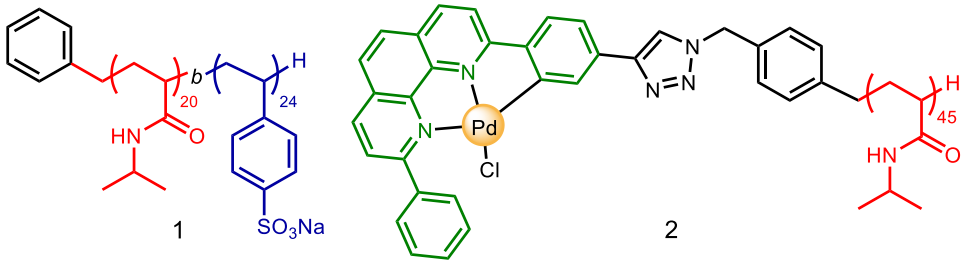
（上智大理工）○新井 力飛・竹岡 裕子・陸川 政弘・鈴木 教之
Catalytic reactions in water using Pd-catalysts immobilized on thermo-responsive polymers. (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○ Rikito Arai, Yuko Takeoka, Masahiro Rikukawa, Noriyuki Suzuki

Organic reactions using water as a solvent attract attentions from the view point of green chemistry. We recently reported organic reaction in water using thermos-responsive micelles using thermos-responsive diblock copolymer **1** that consists of poly(N-isopropylacrylamide), which show LCST at 32 °C in water, and a hydrophilic segment.[1] The copolymer forms micelles above LCST, while the micelles collapse below LCST, and that can make extraction process easier. In this study, we prepared the polymer-tethered palladium complex **2** and investigated Mizoroki-Heck reactions in water using **2**. The reactions proceeded quantitatively in water with **2** (0.1 mol%), reductant, base and polymer **1**. Immobilized palladium complex dissolved in water after the reaction, and the aqueous solution could be reused for 6 times. The TON reached 6,000.

Keywords : thermo-responsive polymer; organic reaction in water; Mizoroki-Heck reaction;

近年グリーンケミストリーの観点から毒性が低く、安価で、枯渇の心配の少ない水を溶媒に用いた有機合成反応が注目されている。当研究室では最近、下限臨界溶液温度(LCST)を 32℃にもつポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)(NIPAAm)鎖と親水性鎖からなる温度応答性ジブロックコポリマー**1** を用い、ミセルを反応場とする水中有機合成反応を報告した [1]。温度変化によりミセルの形成を制御し、LCST 以下でのミセル崩壊に伴い抽出が容易となる利点がある。本研究では合成したポリマー**1** と温度応答性ポリマーに固定化した Pd 錯体触媒 **2** を用いて水中溝呂木-Heck 反応を行った。

Pd 錯体触媒 **2**(0.1 mol%)、還元剤、ポリマー**1**、塩基存在下で様々な基質を用いて水中溝呂木-Heck 反応を定量的に達成した。Pd 錯体触媒に温度応答性部位を固定化したことで、反応終了後に触媒を水層に維持しやすくなった。したがって温度応答性部位を固定化しない場合 3 回であった触媒の再利用回数は、今回倍の 6 回まで再利用可能となり、触媒のターンオーバー数も約 6000 まで向上した。



[1] N. Suzuki, S. Koyama, R. Koike, N. Ebara, R. Arai, Y. Takeoka, M. Rikukawa, F.-Y. Tsai, Polymers 2021, 13, 2717.

© The Chemical Society of Japan

マイクロ波照射下でのセラミックス触媒を用いたエステル化・アミド化の検討

（関東学院大理工[1]）○荒井 りこ[1]・松田 康佑[1]・飯田 博一[1]

Esterification and amidation by the use of ceramic catalysis under microwave irradiation

([1]*College of Science and Technology, Kanto Gakuin University*) ○Riko Arai,[1] Kosuke Matsuda,[1] Hirokazu Iida[1]

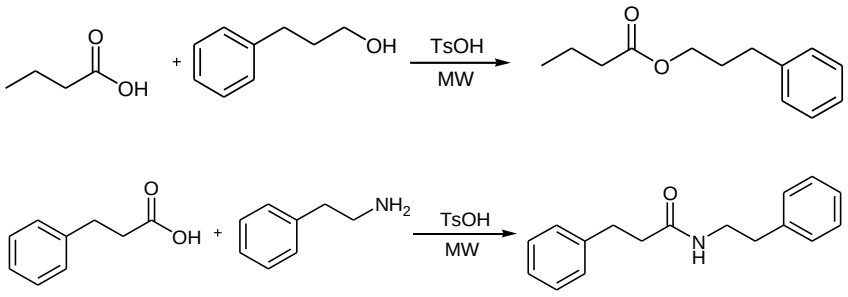
Methods to synthesize compounds in a shorter time and fewer reaction steps are required from various aspects such as cost and so on. Microwave irradiation is one of the methods that has been attracting attention in recent years. In this study, we focused on esterification and amidation, and examined whether microwave irradiation might synthesize compounds in a shorter time than conventional heating methods. In addition, we examined the effect of horticultural microporous foamed ceramics as a dehydrating agent. As a result we could achieve some esters and amides in a shorter time and higher yield.

In the esterification, the reaction between butyric acid and 3-phenylpropanol in the presence of *p*-toluene sulfonic acid and ceramics under microwave irradiation yielded 3-phenylpropylbutanoate in 94% yield. In the amidation, the reaction of 3-phenylpropanoic acid with 2-phenethyl amine under the same conditions gave *N*-(2-phenylethyl) benzenepropanamide in 91% yield.

Keywords : Microwave; Ultra-microporous foamed ceramics

より短い時間かつ少ない反応段階で化合物を合成する手法は、コスト等様々な側面において重要である。マイクロ波照射法はその手法の一つとして近年注目を集めている。そこで本研究ではエステル化とアミド化に焦点を当て、マイクロ波による照射を行うことで従来の加熱方法よりも短時間での化合物の合成が可能であるかを検討した。併せて、反応時に脱水剤として園芸用超微多孔性発泡セラミックスの使用で短時間・高収率の化合物合成を進めた。

その結果エステル化では酪酸と 3-フェニルプロパノールをマイクロ波照射下で *p*-トルエンスルホン酸、セラミックスとともに反応を行うと、目的の 3-フェニルプロピルブタン酸エステルが 94%収率で得られた [1)]。また、アミド化では 3-フェニルプロピオン酸とフェネチルアミンを同条件で反応を行うと、目的の N-(2-フェニルエチル)ベンゼンプロパンアミドが 91%収率で得られた。



1)「マイクロ波照射下でのカルボン酸のエステル化反応における触媒検討」、松田康佑、*関東学院大学修士学位論文*、**2022**、p 32.

© The Chemical Society of Japan

低温マイクロ波反応を用いたガラクトース誘導体とシアル酸誘導体のグリコシル化

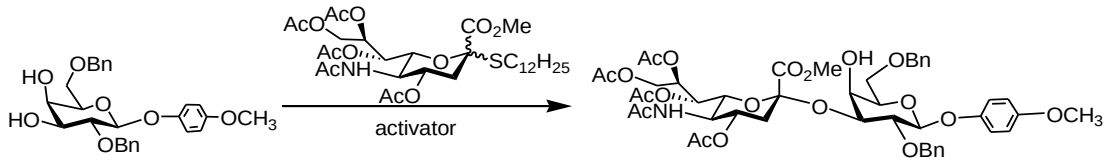
（関東学院大学[1]・産業技術総合研究所[2]）○縄　大輝[1]・藤原　和実[1]・清水　弘樹[2]・飯田　博一[1]

Glycosylation between Galactose and Sialic Acid Derivatives using Low-Temperature Microwave Reaction ([1]*Kanto Gakuin University*, [2]*AIST*) Daiki Nawa,[1] Nagomi Fujiwara,[1] Hiroki Shimizu,[2] Hirokazu Iida[1]

Carbohydrate antigens that appear in association with cancer development are called cancer-associated oligosaccarides. Tn antigen, T antigen, and disialyl T antigen are known as cancer-associated sugar chains. Efficient syntheses of these sugar chains are expected to contribute to research on antibodies, vaccines, immunotherapy, and medicinal science. These sugar chains are composed of galactose, sialic acid, and galactosamine. In this study, we examined the synthesis of sialylgalactose, which is a component of the disialyl T antigen. Sialylgalactose is composed of a galactose unit and a sialic acid unit. Galactose and sialic acid derivatives were synthesized from β-D-galactosepentaacetate and *N*-acetylneuraminic acid as starting compounds, respectively. Glycosylations of galactose and sialic acid derivatives were performed under various conditions, including low-temperature microwave irradiation.

Keywords：Glycosylation, Microwave, Galactose, Sialic Acid

がんの発生に関連して出現する糖鎖抗原は、がん関連糖鎖抗原と呼ばれている。Tn 抗原や T 抗原、ジシアリル T 抗原はがん関連糖鎖である。これらの糖鎖を効率よく合成できるようになれば、抗体、ワクチン、免疫治療、糖関連医薬の研究に貢献できると期待されている。ジシアリル T 抗原はガラクトース、シアル酸、ガラクトサミンからできている。今回の研究ではジシアリル T 抗原を構成しているシアリルガラクトースの合成を検討した。シアリルガラクトースはガラクトース単位とシアル酸単位から構成されている。構成単位であるガラクトース誘導体とシアル酸誘導体をβ-D-ガラクトースペンタアセテートと*N*-アセチルノイラミン酸を原料として合成を行った。その後ガラクトース誘導体とシアル酸誘導体を低温マイクロ波照射下などの様々な条件下でグリコシル化の検討を行った。



© The Chemical Society of Japan

マイクロ波照射下でのモンモリロナイトを用いた Friedel-Crafts 反応による 4-フェニル酪酸等の合成検討

（関東学院大理工[1]）○高橋 朱音[1]・酒井 美佳[1]・若林 杏樹[1]・朝倉 志帆[1]・飯田 博一[1]

Friedel-Crafts reaction by the use of montmorillonite catalyst under microwave irradiation for the synthesis of 4-phenybutanoic acid derivatives

([1] *College of Science and Engineering, Kanto Gakuin University*) ○Akane Takahashi,[1] Mika Sakai,[1] Anju Wakabayashi,[1] Shiho Asakura,[1] Hirokazu Iida

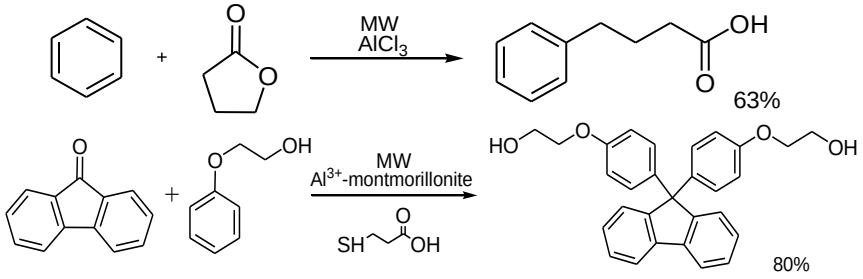
Microwave irradiation is one of the most efficient methods because it can heat inside the substrate easily in a short time. In this study, we investigated more practical synthesis of 4-phenylbutanoic acid derivatives, fluorene derivatives and meldrum's acid using microwave assisted Friedel-Crafts reaction. In addition, fluorene derivatives and meldrum's acid are generally known to be synthesized using sulfuric acid, which needs an environmentally hazardous disposal process. Therefore, we used montmorillonite instead of sulfuric acid. Montmorillonite disposal processing has the advantage of being environmentally friendly, cost-effective, easily and reusable.

Microwave assisted reaction of benzene and γ-butyrolactone in the presence of aluminum chloride yielded the desired 4-phenylbutyric acid. The reaction between 9-fluorene and 2-phenylethanol in the presence of 3-mercaptopropionic acid and Al^{3+}-montmorillonite under microwave irradiation yielded fluorene derivatives.

Keywords : Microwave; Montmorillonite; 4-phenylbutanoic acid; Friedel-Crafts reaction

マイクロ波照射法は内部まで短時間で効率よく加熱できる手法として知られている。そこで本研究ではマイクロ波照射法を利用した Friedel-Crafts 反応により、4-フェニル酪酸誘導体やフルオレン誘導体、メルドラム酸の合成をより効率的に合成する方法を検討した。また、フルオレン誘導体やメルドラム酸は一般的に硫酸を触媒とした合成方法が知られているが、硫酸は廃棄処理にコストや環境に影響があるため、その代替法が求められている。そこで硫酸の代わりにモンモリロナイトを使用して合成を行った。モンモリロナイトは処理する際、環境に優しく、コストや手間がかからないことや再利用可能という利点がある。

ベンゼンとγ-ブチロラクトンを塩化アルミニウム存在下でマイクロ波照射すると 4-フェニル酪酸を得られた。また、9-フルオレンと 2-フェノキシエタノールに 3-メルカプトプロピオン酸と Al^{3+}-モンモリロナイト存在下、マイクロ波照射下で反応させるとフルオレン誘導体を得た。



© The Chemical Society of Japan

ピロール-イミダゾールポリアミド合成に向けたマイクロ波照射効果の検討

（関東学院大学大学院工学研究科[1]）○深津　美佳[1]、飯田　博一[1]

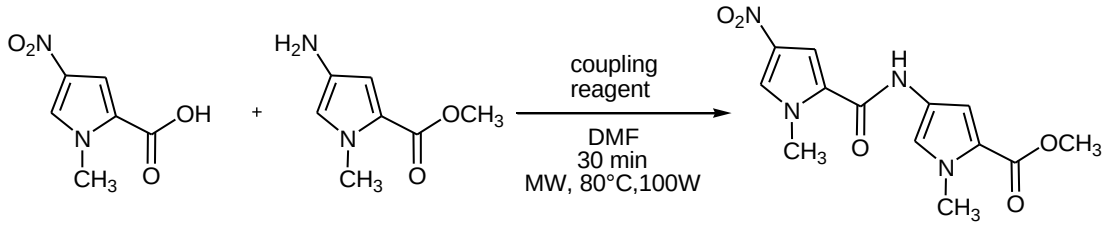
Investigation of Microwave Irradiation Effect for the Synthesis of Pyrrole-Imidazole Polyamide ([1]*Graduate School of Engineering, Kanto Gakuin University*) ○Mika Fukatsu[1] and Hirokazu Iida[1]

Pyrrole (Py)-imidazole (Im) polyamides are compounds that are thought to have the potential to bind to any region of DNA. Py-Im polyamides are synthesized by amide bond formation reactions; otherwise, due to their low reactivity, the products of long-chain polyamide synthesis are always complex mixtures that require purification by HPLC. To attempt the practical synthesis of dipyrrole, 1-methyl-4-nitropyrrole-2-carboxylic acid and methyl 4-amino-1-methyl-2-pyrrolecarboxylate were reacted in the presence of HBTU as a coupling reagent and Hunig Base as a base in DMF by conventional heating (80°C) for two hours to obtain the corresponding amide in 7% yield. To solve the difficulty, the amide bond formation reactions were performed under microwave irradiation, which are expected to increase the reactivity.

Using the same coupling reagent and a base, the reaction was carried out under microwave irradiation (80℃, 100 W) for 30 minutes. As a result, corresponding dipyrrole was obtained in 72% yield. This result suggests that the microwave irradiation method is useful for the synthesis of Py-Im polyamides.

ピロール(Py)-イミダゾール(Im)ポリアミドは DNA の任意の領域に結合できる化合物になり得ると考えられており、様々な分野の研究者の注目を集めている化合物である。Py-Im ポリアミドはアミド結合生成反応によって合成されるが、反応性の低さから長鎖ポリアミド合成の際の生成物は複雑な混合物となり、HPLC 等での精製が必要となる。実際にジピロールの合成を試みるために 1-メチル-4-ニトロピロール-2-カルボン酸と 4-アミノ-1-メチル-2-ピロールカルボン酸エステルを縮合剤として HBTU、塩基として Hunig Base を用いて DMF 溶液中で通常加熱 (80℃) で 2 時間反応を行ったところ、収率は 7%であった。その問題を解決するため、反応効率の上昇が期待できるマイクロ波照を用いてアミド結合生成反応を検討した。

通常加熱での実験と同じ縮合剤と塩基を用い、マイクロ波照射下(80℃、100W)で反応を 30 分行ったところ、ジピロールは 72%の収率で得られた。この結果、マイクロ波照射法の Py-Im ポリアミド合成への有用性が示唆された。



© The Chemical Society of Japan

温度制御によるタンデムカップリング反応を用いたワンポット・ポリアリール化合物の環境調和型効率的合成

（徳大院理工）○三好 亜季・三好 徳和・上野 雅晴

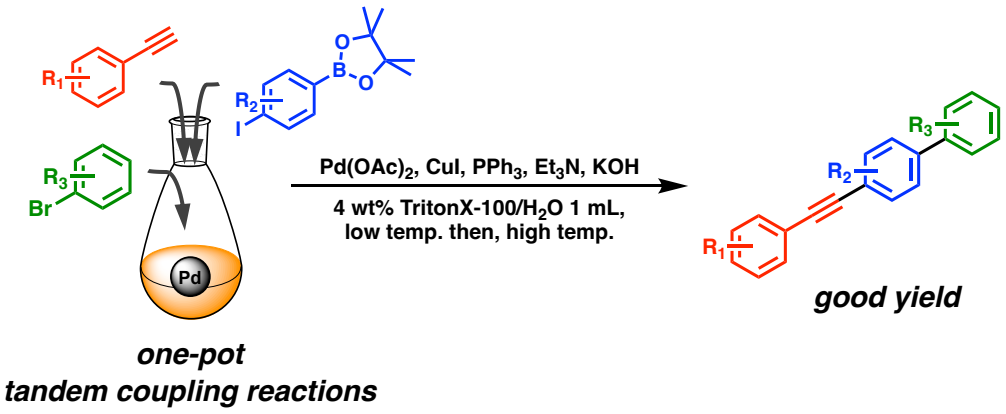
Environmentally benign and efficient one-pot synthesis of polyaryl compounds by the tandem coupling reaction controlled on reaction temperatures (*Graduate School of Science and Technology, Tokushima University*) ○Aki Miyoshi, Norikazu Miyoshi, Masaharu Ueno

Polyaryl compounds are one of the important basic skeletons for pharmaceuticals and functional materials, however their synthesis requires multi-step operations to combine multiple units. We have developed the Sonogashira-Suzuki one-pot tandem coupling reaction proceeded smoothly in water using a surfactant by the addition of the reagents, as follows. In this study, we investigated the further simplification of the synthetic method. As the result, we succeeded in controlling the reaction of the several reagents containing multiple reaction sites only by changing of the reaction temperature, even if there presents at first. This method could be considered an environmentally friendly synthetic method.

Keywords : One-pot; Tandem; Pd; Polyaryl; Green chemistry

ポリアリール化合物は医薬品や機能性材料において重要な基本骨格の１つであるが，その合成は複数のユニットを結合するため多段階の操作が必要となる。我々は既に界面活性剤 (TritonX-100) を用いた水溶媒の下，試薬の逐次投入による薗頭-鈴木ワンポットタンデムカップリング反応を開発している。

一方，ポリアリール化合物の合成を逐次投入することなく，全ての基質を加えた上で，ワンポットで一挙に合成を遂行できれば，より簡便かつ効率的であり有用であると考えた。そこで，薗頭反応と鈴木反応における用いる塩基や反応条件の違いを，精査熟考の上，種々検討した結果，複数の反応点を含む基質全てを最初から存在させても昇温操作のみで反応位置を制御することに成功した。その詳細と更なる応用について報告する。



© The Chemical Society of Japan

フローリアクターを用いた 1,2:5,6-ジ-*O*-イソプロピリデン-α-D-グルコフラノースの調製

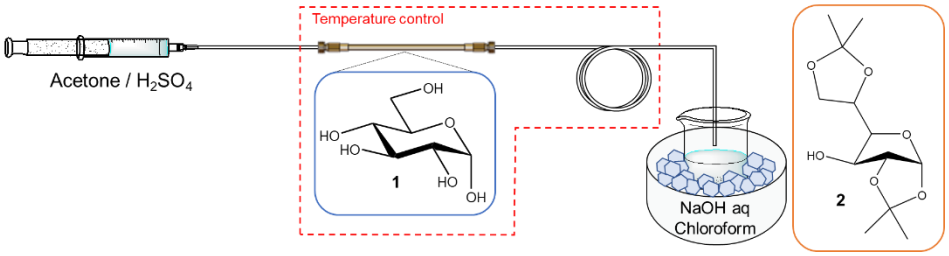
（中部大応生 [1]）○市川 くる美 [1]・伊藤 司 [1]・河出 倫寛 [1]・野畑 真也 [1]・堤内 要 [1]

Preparation of 1,2:5,6-di-*O*-isopropylidene-α-D-glucofuranose using a flow reactor ([1]*College of Bioscience and Biotechnology, Chubu University*) ○Kurumi Ichikawa,[1] Tsukasa Ito,[1] Tomohiro Kawade,[1] Shinya Nobata,[1] Kaname Tsutsumiuchi[1]

Acetonidation of sugars are important as diol protection for synthesizing bioactive molecules[1]. 1,2:5,6-Di-*O*-isopropylidene-α-D-glucofuranose (**2**) has been synthesized from α-D-glucose (**1**) using silica sulfuric acid or ferric chloride as catalysts[2,3]. Although various catalysts have been reported, we selected the cheapest method with sulfuric acid in acetone to prepare **2**. Several researchers have attempted this approach, but consequently, they have shown low yields of **2** about 50%[4,5]. In this study, we investigated a flow reactor to obtain **2** more efficiently. It is a serious problem that **1** is difficult to dissolve in acetone. To overcome this undesirable condition, we investigated two methods: (I) mixing a dimethyl sulfoxide solution of **1** with acetone containing a catalyst in a flow reactor, (II) feeding a mixture of acetone and catalyst to a column packed with **1**. Temperature control, which is considered difficult in batch reactors, was achieved with these reaction systems. After optimization of reaction conditions such as temperature, time, and concentration of reagents, the yield of **1** was improved to 83%.

Keywords: flow chemistry; glycochemistry; green chemistry; acetonidation; 1,2:5,6-di-O-isopropylidene-α-D-glucofuranose

糖のアセトニド化は生物活性分子合成のためのジオール保護反応として重要である [1]。1,2:5,6-ジ-*O*-イソプロピリデン-α-D-グルコフラノース (**2**) は α-D-グルコース (**1**)から硫酸シリカゲルや塩化第二鉄を触媒に用いて合成される [2, 3]。様々な触媒が用いられているが、我々は安価な硫酸を用いて **2** の調製を検討した。アセトン中で硫酸を用いる不均一系反応を採用した報告では収率が 50%ほどと低い値に留まっている [4, 5]。そこで本研究ではより高効率で **2** を得るためにフローリアクターを検討することとした。その際の課題として、**1** がアセトン溶媒に溶解しにくいことが挙げられる。解決法として、① **1** をジメチルスルホキシド溶液として、アセトンと触媒の混合液とフローリアクターで混合する方法と② **1** をカラムに充填し、アセトンと触媒の混合溶液を送液する方法の２つを検討した。バッチリアクターでは難しいとされる温度制御は、これらの反応系を用いることにより容易となった。カラム内およびカラムから溶出する反応液の温度を室温から 55℃に制御するなどの検討したところ、83%まで収率を向上させることができた。



[1] A. Goi *et al.*, *Arzneim.-Forsch./Drug Res.*, **1979**, *29*, 986. [2] V. K. Rajput *et al.*, *Tetrahedron Lett.*, **2006**, *47*, 5939. [3] Y. Tang *et al.*, *Adv. Mater. Res.*, **2012**, *441*, 408. [4] M. N. Oskooie *et al.*, *J. Polym. Res.*, **2019**, *26*, 268. [5] H. Namazi *et al.*, *Polym. Bull.*, **2022**, *79*, 4891.

© The Chemical Society of Japan

[P1-2pm] 18. Polymer

Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-2pm-01] Synthesis of CPL-emissive Vinyl Polymers

○Mako Ichimura[1], Shuhei Morita[1], Ryo Inoue[1], Yasuhiro Morisaki[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P1-2pm-02] Co-Catalyzed 2,7-selective hydroarylation polyaddition of carbazole

○Ryota Iwamori[1], Junpei Kuwabara[1], Takaki Kanbara[1] (1. Univ. of Tsukuba TREMS)

[P1-2pm-03] Synthesis and structural analysis of a polymer by oxidative polymerization of 2-methoxy-5-cyanophenol

○Shimon Takechi[1], Akiyuki Nakano[1], Hideyuki Higashimura[1] (1. Grad. Sci. of Sci., Okayama Univ. of Sci.)

[P1-2pm-04] Substituent Effect and Reaction Mechanism of Enzyme Model Catalysts in Oxidative Polymerization of 2-Phenylphenol

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

[P1-2pm-05] Synthesis and benzannulation of poly(1,4-phenylene) bearing (4-acetoxy-3,5-di- *t* -butylphenyl)ethynyl groups at 2,6-positions

○Arata OKAZAKI[1], Masahiro TERAGUCHI[1], Toshiki AOKI[1], Takashi KANEKO[1] (1. Grad. Sch. of Sci. &Tech., Niigata Univ.)

[P1-2pm-06] Chain growth by orthogonal synthesis via thiolactone ring-opening and thiol-en-Michael addition reactions

○Ryota Sugawara[1], Masahiro Teraguchi[1], Toshiki Aoki[1], Takashi Kaneko[1] (1. Grad. Sch.Sci.&Tech.,Niigata Univ)

[P1-2pm-07] Photoinduced Polymerization using Two Visible Organic Photocatalysts and Carboxylic Acid

○Kota Matsumoto[1], Mugen Yamawaki[1] (1. National Institute of Technology, Fukui College.)

[P1-2pm-08] Evaluation of Photo Reactivity of Photo-crosslinkable Silsesquioxane by Realtime FT-IR Technique

○Koji Mitamura[1], Takanari Yashiro[2], Masashi Nakamura[1], Mitsuru Watanabe[1], Toshiyuki Tamai[1], Hiroyuki Enomoto[2], Seiji Watase[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology, 2. Osaka Electro-Communication University)

[P1-2pm-09] Molecular dynamics simulation of Tail-Tail dynamics of lactic oligomers in water

○katsuyuki namai[1], SHIN-ICHIRO SATO[1] (1. hokkaido university)

[P1-2pm-10] Molecular dynamics simulation of temperature-responsive aqueous polyacrylamide solutions without intramolecular hydrogen bonds

○Huimin WANG[1], SHIN-ICHIRO SATO[1] (1. hokkaido university)

[P1-2pm-11] Molecular Dynamics Simulation on the Adsorption of Cyclic and Linear Polyethylene Glycols to Gold Nanosheet

○Tsuyoshi Nakai[1], Shin-ichiro Sato[1] (1. Hokkaido university)

©The Chemical Society of Japan

[P1-2pm-12] Thermo-Responsive Polymeric Micelles with Sulfobetaine as a Shell
○Dongwook Kim[1], Hideki Matsuoka[1], Yoshiyuki Saruwatari[2] （1. Kyoto University, 2. Osaka Organic Chemical Industry LTD.）

[P1-2pm-13] Liquid crystal formation of side-chain polymeric liquid crystals with acetyl groups in the side-chain and specificity of acetyl groups. .
○Satoshi Tanaka[1], Shougo Nakagawa[1], Masanori Nata[2], Seiji Ujiie[2] （1. Grad. Sch. of Eng., Oita Univ., 2. Fac. of Sci. and Tech., Oita Univ. ）

[P1-2pm-14] Physical properties of films composed of hydrogel microparticles
○Yuto Tsukiji[1], Yuma Sasaki[1], Takumi Watanabe[1], Daisuke Suzuki[1,2] （1. Grad. Sch. of Textile Sci. &Tech., Shinshu Univ., 2. RISM, Shinshu Univ.）

[P1-2pm-15] Characterization of thermosetting resins made from calixarenes with different ring sizes
○Morio Yonekawa[1], Hajime Kimura[1], Keiko Ohtsuka[1] （1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology）

[P1-2pm-16] Control of physical property of supramolecular polymer networks *via* homoternary host-guest complex in water
○Shintaro Kawano[1], Kohei Nakano[2], Masahiro Muraoka[2], Motohiro Shizuma[1] （1. ORIST, 2. Osaka Inst. Tech.）

[P1-2pm-17] Study of individual solubilization of single-walled carbon nanotubes with yeast-derived β-glucans
○Keigo Inada[1], Shun-ichi Tamaru[1] （1. Sojo University）

[P1-2pm-18] Evaluation and control of complexation ability of side-chain-modified β-glucans
○masami okue[1], shun-ichi tamaru[2] （1. Faculty of Engineering,Sojo University, 2. Graduate school of Engineering, Sojo University）

[P1-2pm-19] Photoinduced solid– liquid transitions by thermally stable molecular switches
○Kaneda Naoki[1], Imato Keiichi[1], Ishii Akira[1], Imae Ichiro[1], Ooyama Yousuke[1] （1. Hiroshima University）

[P1-2pm-20] Synthesis and evaluation of polymers with thermally stable photoswitches for photoconversion of their bulk properties
○Taichi Hidaka[1], Keiichi Imato[1], Naoki Kaneda[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] （1. Hiroshima University）

[P1-2pm-21] Effect of Carbonyl Groups in Partially Fluorinated Polyimides on Optical Properties
○Hiroki Miyauchi[1], Tomoyuki Hirayama[1] （1. Kyushu Sangyo University）

[P1-2pm-22] Development of new photosensitive materials for long-wavelength optical communications
○Hideaki Tsutsumi[1], Tomoyuki Hirayama[1] （1. Kyushu Sangyo University）

[P1-2pm-23] Study on the development of new photosensitive resins with both heat-resistant transparency and flexibility
○Kouhei Dotemoto[1], Tomoyuki Hirayama[2] （1. Kyushu Sangyo University Graduate School, 2. Kyushu Sangyo University Associate Professor）

[P1-2pm-24] Development of ABA type block polymers for single component organic solar cell by click reaction

©The Chemical Society of Japan

○Naomasa Yomogita[1], Tsuyoshi Michinobu[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P1-2pm-25] Fabrication of Sulfonated GO-SiO_2-Nafion Electrolyte Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell

○Chunqing Li[1], Masahiro Fujita[1], Yuko Takeoka[1], Masahiro Rikukawa[1] （1. Sophia University）

[P1-2pm-26] Synthesis of temperature/pH dual-responsive graft copolymers for the development of novel drug delivery systems

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

[P1-2pm-27] Study of PVDF ultrafiltration membranes with low fouling properties

○Takashi Tachibana[1], Shun Shimura[1], Masayuki Hanakawa[1] （1. Toray Industries, Inc.）

[P1-2pm-28] Synthesis and Properties of Photoresponsive Slide-Ring Elastomers Containing Azobenzene in the Crosslinking Sites

○Yuito Hagiwara[1], Masatoshi Kidowaki[1] （1. Shibaura Institute of Technology）

[P1-2pm-29] Dimerization and gelation of sodium hyaluronate in water

○Shogo Takada[1], Nobuyuki Ichinose[1], Shota Inoue[1], Kanako Fujita[1], Takumi Hanaki[1] （1. Kyoto institute of technology ）

[P1-2pm-30] Zonal Effects on Cell Growth and Proliferation by Gradient-Photopatterned Polymer Substrate

○Sugandha Singh[1], Harit Pitakjakpipop[2], Kazuaki Matsumura[1] （1. Japan Advanced Institute of Science and Technology, 2. National Nanotechnology Center）

[P1-2pm-31] Effect of stainless-steel corrosion products during hydrothermal dechlorination of polyvinyl chloride

○Douglas Hungwe[1], Satomi Hosokawa[1], Yuki Yamasaki[1] （1. Hosei University）

©The Chemical Society of Japan

円偏光発光特性ビニルポリマーの合成

（関西学院大院理工）○市村 真子・森田 柊平・井上 僚・森崎 泰弘
Synthesis of CPL-emissive Vinyl Polymers (*Graduate School of Science and Engineering, Kwansei Gakuin University*) ○Mako Ichimura, Shuhei Morita, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki

[2.2]Paracyclophane has a stacked structure in which two benzene rings are facing each other. We have reported that the substitution of π-conjugated units at [2.2]paracyclophane leads to the planar chirality and circularly polarized luminescence (CPL). In this work, we synthesized CPL-emissive vinyl polymers bearing X-shaped [2.2]paracyclophane derivatives in the polymer side chains (Figure 1). Polymerization of [2.2]paracyclophane with styrene or methyl methacrylate in various monomer ratios. Their anisotropy factor for CPL ($|g_{lum}|$) is approximately 1.0×10^{-3}. The Fineman-Ross method showed that styrene-based polymers were random copolymers, and that methyl methacrylate was less reactive than the cyclophane monomer.
Keywords : [2.2]paracyclophane; planar chirality; circularly polarized luminescence; vinyl polymer

[2.2]パラシクロファンは 2 枚のベンゼン環の面と面が向かい合って積層した構造を有する化合物である。当研究室では、[2.2]パラシクロファンの適切な位置に置換基を導入することで面性不斉が発現し、その誘導体が優れた円偏光発光を示すことを報告してきた。本研究では光学活性 X 字型[2.2]パラシクロファン誘導体を高分子側鎖に組み込んだ円偏光発光ビニルポリマーを合成した(Figure 1)。モノマーとしてスチレンまたはメタクリル酸メチルを用い、[2.2]パラシクロファンとの組成比を変えて重合を行った。両ポリマーにおいて、ミラーイメージの円二色性(CD)、 円偏光発光(CPL)スペクトルが観測された。円偏光発光の異方性因子($|g_{lum}|$)は、両ポリマーともに 1.0×10^{-3} であり、高い異方性で円偏光を発することが示された。また、モノマー混合比と共重合体中のモノマー組成比から Fineman-Ross 法によるモノマー反応性比を算出した。その結果、スチレンとの共重合はランダム共重合が進行し、メタクリル酸メチルとの共重合では共重合性に乏しいことが示された。

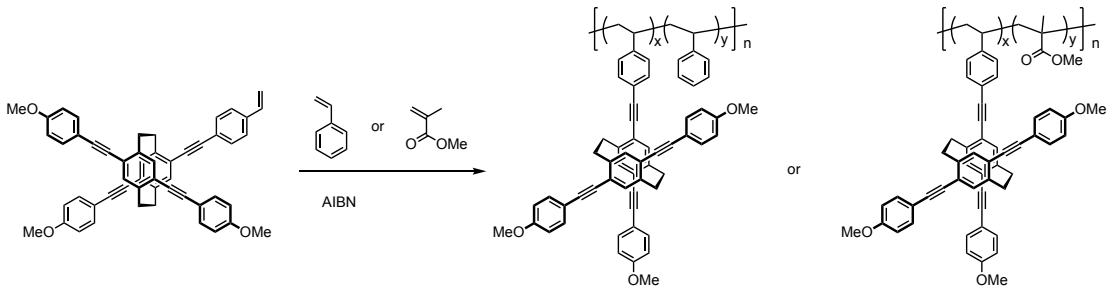


Figure 1. 光学活性 X 字型[2.2]パラシクロファンを組み込んだビニルポリマー

© The Chemical Society of Japan

コバルト触媒を利用したカルバゾールの 2,7 位選択的なヒドロアリール化重付加

（筑波大院数理物質 TREMS）○岩森 涼太、桑原 純平、神原 貴樹
Co-Catalyzed 2,7-selective hydroarylation polyaddition of carbazole (*Univ. of Tsukuba TREMS*) ○Ryota Iwamori, Junpei Kuwabara, Takaki Kanbara

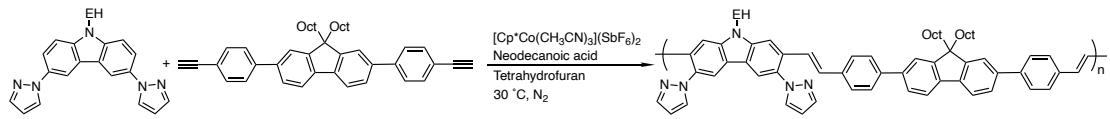
Hydroarylation polyaddition of alkynes is a new synthetic method of poly(arylenevinylene)s for polymer semiconductors. We have developed the Cp*Co(III) catalyzed hydroarylation polyaddition, which proceeds under mild conditions around room temperature without by-products from monomers.(1) In this research, we have newly aimed at activating C-H bonds at 2,7-positions of the carbazole selectively for polyaddition reactions.

Activation of C-H bonds at 2,7-positions of carbazole occurred selectively due to the introduction of 1-pyrazolyl groups at 3,6-positions as directing groups. Hydroarylation polyaddition of the monomer proceeded and gave corresponding poly(arylenevinylene) in 71% yield. The number-average molecular weight and polydispersity index were estimated to be 23,000 and 3.4, respectively, by GPC analysis. Repeating and terminal structures were identified by NMR and MALDI-TOF MS analyses. Vinylene selectivity of the polymer was calculated to 96% from the ^{1}H NMR spectrum. In the presentation, we will introduce the hydroarylation polyaddition of carbazole with other directing groups.

Keywords : Hydroarylation reaction, Poly(arylenevinylene)s, Directing group, Conjugated polymer, Polyaddition

アルキンのヒドロアリール化重付加は、高分子半導体として機能するポリアリーレンビニレンの新しい合成手法である。我々は Cp*Co(III)触媒を利用することで、室温付近の温和な条件でモノマー由来の脱離成分を全く排出しない重合系を開発した。(1) 本研究では、新たにカルバゾールの 2,7 位選択的な C-H 結合活性化を引き起こし、カルバゾール誘導体をモノマーとして重付加に適用することを目指した。

カルバゾールの 3,6 位に配向基として 1-pyrazolyl 基を導入することで 2,7 位選択的な C-H 結合活性化が効率よく進行し、室温付近の温和な条件において、対応するポリアリーレンビニレンが 71%の収率で得られた。得られたポリマーの GPC 測定により数平均分子量は 23,000、分子量分散度は 3.4 と見積もられ、NMR 測定及び MALDI-TOF-MS 測定により繰り返し構造及び末端構造が確認された。また、^{1}H NMR スペクトルよりビニレン結合の選択性は 96%と算出された。発表では、カルバゾールの 3,6 位に導入する配向基を変えたヒドロアリール化重付加の結果についても報告する。



EH = 2-ethylhexyl　　Oct = *n*-octyl　　Yield = 71%, M_n = 2.3 x 10^4, PDI = 3.4, vinylene : vinylidene = 96 : 4

(1) **R. Iwamori**, R. Sato, J. Kuwabara, T. Yasuda, T. Kanbara, *Macromol. Rapid Commun.* **2021**, *42*, 2100283.

© The Chemical Society of Japan

2-メトキシ-5-シアノフェノール酸化重合体の合成と構造

（岡山理大院理）○武智 士門・中野 晟志・東村 秀之

Synthesis and structural analysis of a polymer by oxidative polymerization of 2-methoxy-5-cyanophenol (*Graduate School of Science, Okayama University of Science*) ○Shimon Takechi, Akiyuki Nakano, Hideyuki Higashimura

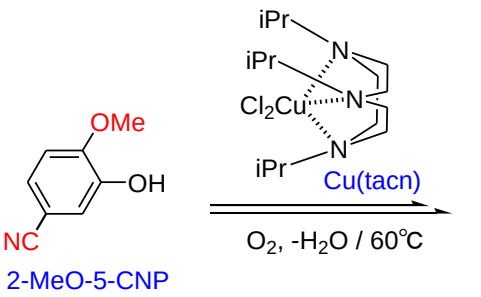
We reported highly-selective oxidative polymerization of 2,5-dimethylphenol by a copper/triazacyclononane catalyst.[1] In this study, the catalyst was applied to 2-methoxy-5-cyanophenol, which has 2- and 5-substituents by electron donating and withdrawing groups, respectively, and hence, a pale yellow polymer was obtained in 78% yield. Since the polymerization of 3-cyanophenol did not occur and that of 2-methoxyphenol gave a red-brown insoluble product, the both substituents of 2-methoxy-5-cyanophenol would offset each defect of the substituents.

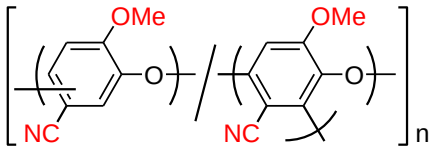
The present polymer was soluble in DMF and had M_n of 15700. In the FT-IR spectra, disappearance of O-H peak indicated formation of C-O structures. From ^{1}H-NMR and ^{13}C-NMR analysis, the polymer had linear 1,4-phenylene oxide units as the main structure, but 1,2,4-branch structures would be contained.

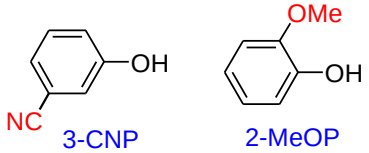
Keywords : Cu/triazacyclononane ; Oxidative Polymerization ; 2-Methoxy-5-cyanophenol

酵素モデルの Cu(tacn)触媒（右図）を用いた 2,5-dimethylphenol の高選択的酸化重合を報告している[1]。今回 2-位に電子供与基、5-位に電子求引基をもつ 2-MeO-5-CNP に本触媒を適用したところ、淡黄色のポリマーが収率 78%で得られた。比較として、3-CNP は高酸化電位のため全くポリマーが得られず、2-MeOP は Cu にキレート配位するためと思われるが赤褐色の不溶物を与えた。2-MeO-5-CNP は２つの置換基がお互いの欠点を相殺して重合反応が可能になったと考えられる。

本ポリマーは DMF に可溶で、数平均分子量は 15700 を示した。FT-IR から O-H 伸縮ピークがほぼ消失しており、C-O 構造を形成していると考えられる。^{1}H-NMR と ^{13}C-NMR からは、1,4-直鎖構造がメインであるが、1,2,4-分岐構造を少量含むと推定された。







[1] H. Higashimura *et al.*, *Macromol Rapid Commun*. **2000**, *21*, 1121.

© The Chemical Society of Japan

2-フェニルフェノールの酸化重合における酵素モデル触媒の置換基効果と反応機構

（岡山理大院理[1]・信州大院総理工[2]・茨城大理[3]）○中野 晟志[1]・浅尾 直樹[2]・藤澤 清史[3]・東村 秀之[1]

Substituent Effect and Reaction Mechanism of Enzyme Model Catalysts in Oxidative Polymerization of 2-Phenylphenol ([1]*Graduate School of Science, Okayama University of Science*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, [3]*College of Science, Ibaraki University*) ○ Akiyuki Nakano,[1] Naoki Asao,[2] Kiyoshi Fujisawa,[3] Hideyuki Higashimura[1]

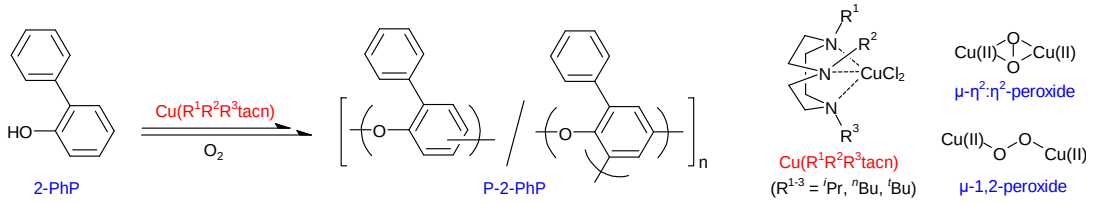
We synthesized a new poly(arylene oxide) with ultra-low dielectric constant from regioselective oxidative polymerization of 2-PhP with an enzyme model (Cu($R^1R^2R^3$tacn): R^{1-3} = ^{i}Pr) catalyst (see below).[1)] Recently, we have found that the introduction of one or two bulky ^{t}Bu group(s) in R^{1-3} can improve catalytic activity and molecular weight of the polymer.[2)]

In the Cu(^{i}Pr$_3$tacn) catalysis, a large amount of low molecular weight components with more branched structures was produced, and the reaction rate in the latter stage of polymerization was significantly reduced. However, Cu(^{t}Bu^{i}Pr$_2$tacn) and Cu(^{t}Bu$_2$^{n}Butacn) catalysts reduced such low molecular weight components, greatly improved the reaction rates, and meaningfully increased the M_n to more than 10,000. On the other hand, Cu(^{t}Bu$_3$tacn) catalyst produced C=O structures via free radicals, resulting in an increase in the low molecular weight component. These data showed that moderate bulkiness of R^{1-3} would be required to maximize the activity and selectivity. Furthermore, the Cu($R^1R^2R^3$tacn) catalysts have characteristics to form basic oxygen complexes. Since the μ-η^2:η^2-peroxide complex did not react with phenol,[3)] the Cu(^{t}Bu$_3$tacn) catalyst is speculated to generate the μ-1,2-peroxide complex.

Keywords : Enzyme Model Catalyst; Triazacyclononane; Oxidative Polymerization; 2-Phenylphenol

酵素モデル触媒（Cu($R^1R^2R^3$tacn)）を用いた 2-PhP の位置選択的酸化重合により、超低誘電率を示す P-2-PhP を合成し[1)]、R^{1-3} に嵩高い ^{t}Bu 基を 1~2 個導入することで、触媒活性を向上させ、ポリマーを高分子量化できることを見出している（下式）[2)]。

Cu(^{i}Pr$_3$tacn)触媒では、分岐構造の多い低分子量成分を生じ、重合後半の反応速度が著しく低下した。一方、Cu(^{t}Bu^{i}Pr$_2$tacn)及び Cu(^{t}Bu$_2$^{n}Butacn)触媒では、低分子成分を減少させ、反応速度が大幅に向上し、M_n が 1 万以上に達した。なお Cu(^{t}Bu$_3$tacn)触媒では、フリーラジカルを経由して C=O 構造を生じ、低分子量成分が増加した。活性と選択性を最大にするには R^{1-3} に適度な嵩高さが必要である。また、本触媒は塩基性酸素錯体を経由することが特徴である。Cu(^{t}Bu$_3$tacn)触媒では μ-η^2:η^2-peroxide 錯体がフェノールと反応しないことから[3)]、μ-1,2-peroxide 錯体を経由していると推定される。



1) A. Nakano, Y. Tanabe, H. Higashimura, *Polymer* **2021**, *237*, 124345.
2)中野晟志，浅尾直樹，藤澤清史，東村秀之，日本化学会第 102 春季年会, P3-3am-02 (2022).
3) G. J. Karahalis *et al.*, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 1102.

© The Chemical Society of Japan

2,6 位に(4-アセトキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)エチニル基を有するポリ(1,4-フェニレン)の合成とベンズアヌレーション

（新潟大院自然）○岡﨑 新・寺口 昌弘・青木 俊樹・金子 隆司

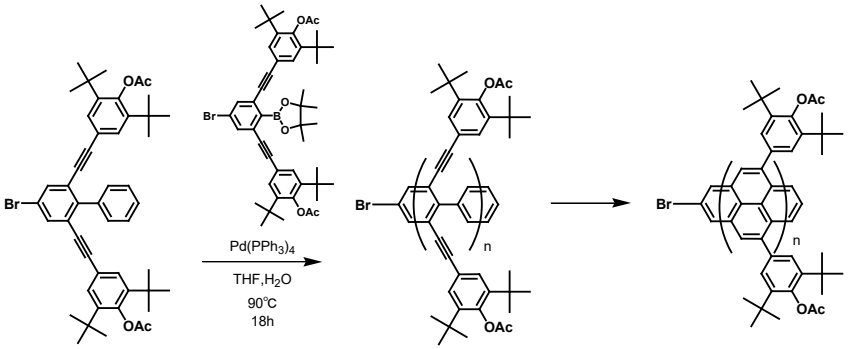
Synthesis and benzannulation of poly(1,4-phenylene) bearing (4-acetoxy-3,5-di-*t*-butylphenyl)ethynyl groups at 2,6-positions

（*Graduate School of Science and Technology, Niigata University*）○Arata Okazaki, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko

It has been reported that regioregular head-to-tail π-conjugated polymers possessing conjugated pendant radicals demonstrated the expected ferromagnetic behavior through the π-conjugated backbone, and that the co-planarity of the π-conjugated pendant polyradical throughout the backbone chain and pendant side chain is significantly effective in the magnitude of the magnetic interaction. We have already reported that poly(9,10-anthryleneethynylene)s substituted with stable phenoxy radicals exhibit relatively strong intramolecular ferromagnetic interactions [1]. Graphene nanoribbon is one of the effective candidates for the backbone of these conjugated polyradicals because of the high co-planarity. In this study, we have synthesized poly(1,4-phenylene) **1** bearing (4-acetoxy-3,5-di-*t*-butylphenyl)ethynyl groups at the 2,6-position using Suzuki-Miyaura cross-coupling polymerization, which is a precursor of graphene nanoribbons. We have obtained the regioregular head-to-tail poly(1,4-phenylene) **1** from the corresponding 4-bromophenylborate derivative **3** by using a biphenyl bromide derivative **2** as an initiator (Yiled: 41%, Mn = 2.5×10^3, Mn/Mw = 1.25). Furthermore, we attempted to synthesize graphene nanoribbons by benzannulation of the ethynyl groups.

Keywords：Suzuki-Miyaura cross coupling polymerization; Regioregular polymer; Benzannulation; Polyradical; Graphene nanoribbon

共役高分子の側鎖に規則的にラジカルユニットが置換された共役ポリラジカルでは、共役系を介した強磁性的相互作用が実現し、分子全体の共平面性はその磁気的相互作用の大きさに関わることが報告されており、本研究室でも、安定フェノキシラジカルを置換したポリ(9,10-アントリレンエチニレン) が比較的強い分子内強磁性的相互作用を示すことを明らかにしている[1]。グラフェンナノリボンは高い共平面性を有し、これら共役ポリラジカルの基本骨格として期待できる。本研究では、グラフェンナノリボンの前駆体となる 2,6-位に(4-アセトキシ-3,5-ジ-*t*-ブチルフェニル)エチニル基を有するポリ(1,4-フェニレン) **1** を鈴木-宮浦クロスカップリング重合を用いて合成した。開始種としてビフェニルブロマイド誘導体 **2** を用いることで 4-ブロモフェニルボロン酸誘導体 **3** から位置規制されたポリ(1,4-フェニレン) **1** を合成できた(Yiled: 41%, Mn = 2.5×10^3, Mn/Mw＝1.25)。また、エチニル基の縮環による多環芳香族の合成を利用して、グラフェンナノリボンの合成を試みた。



1] Takashi Kaneko, Takahisa Makino, Hiroshi Miyaji, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Makoto Miyasaka, and Hiroyuki Nishide, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3554.

© The Chemical Society of Japan

チオラクトンの開環反応とチオールーエンマイケル付加反応を含むオルソゴナル反応による鎖生長

（新潟大院自然）○菅原　良太・寺口 昌弘・青木 俊樹・金子 隆司

Chain growth by orthogonal synthesis via thiolactone ring-opening and thiol-en-Michael addition reactions (*Graduate School of Science and Technology, Niigata University)*, ○Ryota Sugawara, Masahiro Teraguchi, Toshiki Aoki, Takashi Kaneko

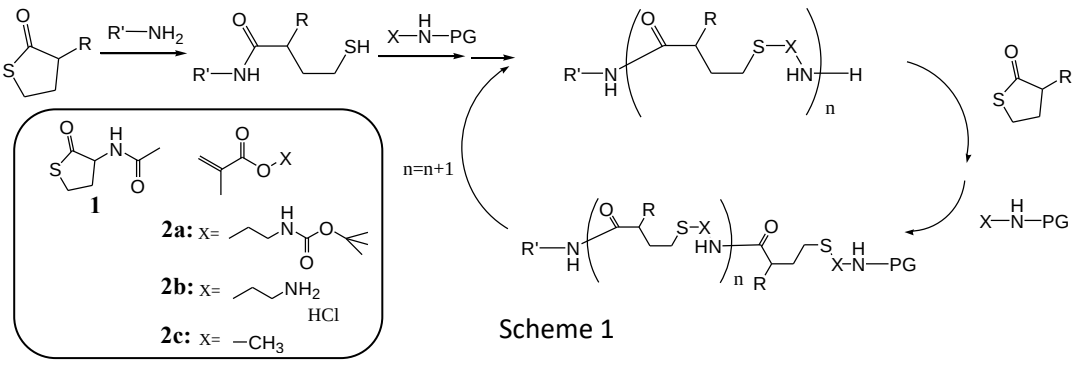
A sequential multi-component reaction using ring-opening of thiolactones has been reported as one of the methods to synthesize precise sequential polymers under mild conditions. Although the repeating sequences are synthesized in multiple steps, the corresponding polymers are finally synthesized by polymerization. Therefore, the sequence is controlled but the molecular weight is not completely controlled. If chain-growth by ring opening and activation of the terminal group can be orthogonally carried out, mono-disperse polymers will be synthesized (Scheme 1).

In this study, we attempted orthogonal synthesis of chain-growth by aminolysis of thiolactone **1** and thiol-en-Michael addition of the resulting thiol with methacrylic acid derivatives under various conditions. 1) Ring-opening reaction of **1** was carried out by using benzylamine as an initiator, followed by reaction with aminoethyl methacrylate derivative **2a** to synthesize a dimer protected by t-Boc. Further chain growth was attempted by elimination of the t-Boc group under acidic conditions. 2) The ring-opening reaction of **1** and the thiol-en-Michael addition reaction with methacrylic acid derivative hydrochloride **2b** were attempted under various basic conditions. 3) In the ring-opening reaction of **1** with a diamine and the thiol-en-Michael addition reaction with methyl methacrylate **2c**, TOF-MS measurements confirmed that ordered oligomers were obtained by stepwise reaction.

Keywords : Orthogonal reaction; Thiolactone; Thiol-en-Michael addition reaction

チオラクトンの開環を用いた連続的な多成分反応は穏やかな条件で精密なシーケンシャルポリマーを合成する方法の一つとして報告されている。これらは多段階で合成されるが、最終的には重合的に合成されるため、シーケンスは制御されるが分子量の制御は完全とはならない。ここで、開環による鎖の伸長と末端の活性化を断続的に実行できれば、完全に重合度制御されたポリマーの合成が期待される（**Scheme 1**）。

本研究では、チオラクトン **1** のアミノリシスによる開環と生成したチオールを種々の条件でメタクリル酸誘導体とチオールーエンマイケル付加反応させ、断続的な鎖生長を試みた。1)ベンジルアミンを開始剤として **1** を開環し、メタクリル酸アミノエチル誘導体 **2a** と反応させることで *t*-Boc 保護された二量体を合成した。これを酸性条件下の *t*-Boc 基を脱保護することで、さらなる鎖生長を試みた。2)アミンを塩酸塩としたメタクリル酸誘導体 **2b** について、**1** の開環反応および開環体とのチオールーエンマイケル付加反応を種々の塩基性条件下で試みた。3)ジアミンによる **1** の開環反応とメタクリル酸メチル **2c** とのチオールーエンマイケル付加反応では、同時に反応させることでアミンとエステルの交換反応が確認されたが、段階的に反応させることで連鎖の整ったオリゴマーが得られたことが TOF-MS 測定から認められた。



Scheme 1

© The Chemical Society of Japan

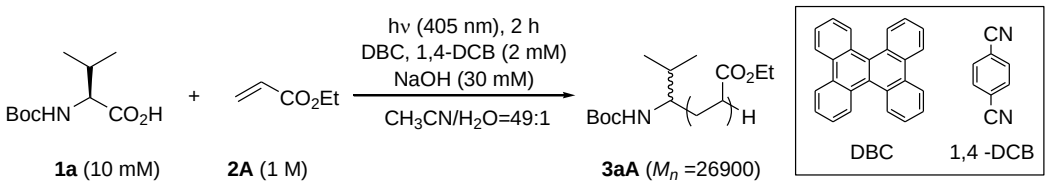
カルボン酸と二分子可視光有機光触媒を使用したポリマー合成

（福井高専）松本 晧大・山脇 夢彦
Photoinduced Decarboxylative Polymerization using Two Visible Organic Photocatalysts (National Institute of Technology, Fukui College) Matsumoto, Kota; Yamawaki, Mugen

Aziridines Abstract: We have already reported photoinduced decarboxylative polymerization of carboxylic acids to various monomers in two-molecule photoredox system using a combination of phenanthrene (Phen) and 1,4-dicyanobenzene (DCB) under UV irradiation (313 nm). In this presentation, we will describe visible-light-induced decarboxylative polymerization using dibenzo [*g,p*] chrysene (DBC) and DCB under 405 nm LED irradiation.
Keywords: Polymer; Photocatalyst; Decarbonation

急速に成長するナノテクノロジーおよびナノバイオテクノロジーの分野において、複雑かつ敏感な官能基を有するポリマー合成法が求められてきた[1]。最近、我々はフェナントレン(Phen)およびジシアノベンゼン(DCB)の二分子型光有機触媒を使用したカルボン酸の光脱炭酸反応を経由した穏和な条件での複雑かつ敏感な官能基や骨格を有する化合物へのアルケン付加やポリマーの合成を報告している[2,3]。しかし、これまでの研究ではフェナントレンは低波長側に吸収があり、紫外光を発する高圧水銀灯を必要としていた。本研究では、より穏和なポリマー合成を目指すために可視光に吸収のある二分子型光有機触媒を見出し、405 nm LED を使用したカルボン酸の脱炭酸反応によるポリマー合成に成功したため報告する。

光脱炭酸によるポリマー合成では基質として *N*-BocVal-OH **1a** (10 mM)を用いてアセトニトリル水溶液中、ジベンゾクリセン (DBC, 2 mM), DCB (2 mM), NaOH (10 mM)存在下、アクリル酸エチル **2A** (1 M)をモノマーとして 2 時間 405 nm LED 光を照射したところ、ポリマー**3aA** (M_n= 26900)が得られた(Scheme 1)。カルボン酸や光有機触媒を加えない場合、光を照射しない場合に同条件で反応を行ったところ、ポリマーを得ることができなかったことから、カルボン酸が開始剤として働いていることがわかった。



Scheme 1

[1] Yoon, T. P.; Ischay, M. A.; Du, *J. Nat. Chem*. **2010**, *2*, 527–532
[2] Yamawaki, M.; Ukai, A.; Kamiya, Y.; Sugihara, S.; Sakai, M.; Yo-shimi, Y. *ACS Macro Lett*. **2017**, *6*, 381−385.
[3] Yoshimi, Y.; Hayashi, S.; Nishikawa, K.; Haga, Y.; Maeda, K.; Morita, T.; Itou, T.; Okada, Y.; Hatanaka, M. *Molecules*, **2010**, *15*, 2577−2584.

© The Chemical Society of Japan

リアルタイム FT-IR 法による光架橋性シルセスキオキサンの光反応性評価

(大阪技術研[1]・大阪電通大工[2]) ○御田村 紘志[1]・八代 崇成[2]・中村 優志[1]・渡辺 充[1]・玉井 聡行[1]・榎本 博行[2]・渡瀬 星児[1]

Evaluation of Photo Reactivity of Photo-crosslinkable Silsesquioxane by Realtime FT-IR Technique ([1]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology,* , [2]*Department of Engineering, Osaka Electro-Communication University*) ○ Koji Mitamura,[1] Takanari Yashiro,[1] Masashi Nakamura,[1] Mitsuru Watanabe,[1] Toshiyuki Tamai,[1] Hiroyuki Enomoto,[2] Seiji Watase[1]

Reactivities of photo-crosslinkable silsesquioxanes (SQs) having both methacrylate and non-crosslinkable phenyl or alkyl groups were evaluated by real-time FT-IR technique under UV irradiation. It was revealed that conversion in the initial stage of SQ bearing an alkyl group was dominant, but the final conversion of phenyl-attached SQ was superior to others. The technique was also applied to composite films consisting of SQ/other polymer (PMMA or phenol resin). Relationship between the photo reactivity and surface hardness of the composites will be discussed.

Keywords : Photo-crosslink; Silsesquioxane; Real-time FT-IR

メタクリル(MAc)基などを導入した光架橋性シルセスキオキサン(SQ)はゲート絶縁膜やハードコート保護膜などの硬質膜として応用が検討されている。当該 SQ の化学構造や塗膜中の添加剤はその光架橋反応性および表面硬度等の膜物性にも影響を及ぼすと考えられるが、これまでその影響について詳細な検討は行われてこなかった。そこで、本研究では光架橋性の MAc 基と非架橋性官能基(フェニル基あるいはアルキル基)を有する SQ を作製し、その非架橋性官能基が MAc 基の光架橋反応性に及ぼす影響をリアルタイム FT-IR によって追跡した(Fig.1)。その結果、UV 照射初期の光転化率はアルキル基を導入した SQ が優位なものの、最終的な転化率はフェニル基を有する SQ が優位であることがわかった。また、ポリメチルメタクリレート(PMMA)あるいはフェノール樹脂などの異種高分子を SQ と複合化し、この異種高分子成分が SQ の光架橋反応性や膜の表面硬度にどのような影響を及ぼすかを調査した。

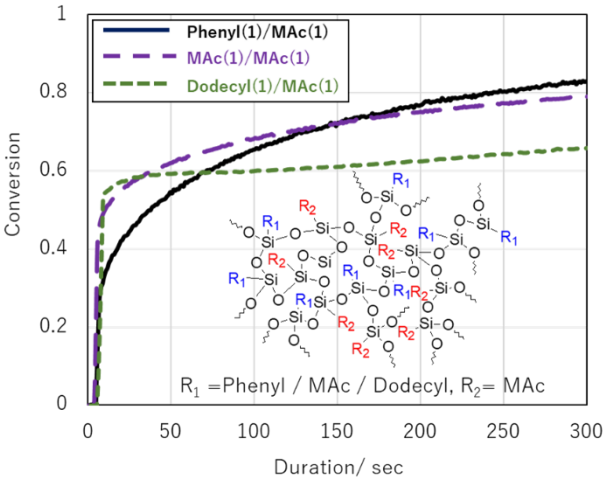


Fig.1 Time evolution of photo-crosslink conversion of SQs (MAc/Phenyl, MAc, MAc/Dodecyl) under a constant UV irradiance (250 mW/cm^2). Photo radical initiator, 2-benzyl-2-(dimethylamino)-4'-morpholino butyrophenone, was used (5wt% vs. SQs).

© The Chemical Society of Japan

水中の乳酸オリゴマーの Tail-Tail ダイナミクスの分子動力学シミュレーション

（北大院工[1]・北大工[2]）佐藤 信一郎[1]・○生井 克幸[2]
Molecular dynamics simulation of Tail-Tail dynamics of lactic oligomers in water
([1]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*, [2]*Faculty of Engineering, Hokkaido University*) SATO SHIN-ICHIRO,[1] ○NAMAI KATSUYUKI [2]

The molecular motion of oligomeric chains in solution is of interest from the viewpoint of membrane permeability and biodegradability. Although polylactic acid is known as a biodegradable plastic and has attracted much attention, lactic acid oligomers exhibit unique biodegradability, suggesting that the dynamic motion of lactic acid oligomers in aqueous solution may be responsible for this. Molecular dynamics simulations revealed that lactic acid oligomers (15 to 20 dimers) exhibit Large Amplitude Coil-Globule Fluctuation (LACGF) motion, in which they violently move back and forth between the coil and globule states. However, the temperature dependence of lactate oligomer dynamics (Tail-Tail dynamics) has not been reported. In this study, we investigated the temperature response of Tail-Tail dynamics of lactic acid oligomers in aqueous solution using molecular dynamics simulation.
Keywords : MD simulation; Temperature-responsive polymer; Lactide acid oligomer

オリゴマー鎖の溶液中での分子運動が、膜透過性や生分解性の観点から興味がもたれている。ポリ乳酸は生分解性プラスチックとして知られ注目されているが、乳酸オリゴマーは特異な生分解性を示し、乳酸オリゴマーの水溶液中での運動性がその原因である可能性が示唆された。分子動力学シミュレーションによると、乳酸オリゴマー（15～20 量体）が、コイル状態とグロビュール状態を激しく行き来する大振幅揺らぎ（Large Amplitude Coil-Globule Fluctuation）運動する事が見出された[1]。しかし、乳酸オリゴマーの運動性の温度依存性についての報告はされていない。今回は分子動力学シミュレーションを用いて水溶液中乳酸オリゴマーの Tail-Tail ダイナミクスの温度応答性について調査した。

300 K の MD シミュレーションでは、17～19 量体は LACGF を示し、昇温によって LACGF に大きな変化は見出されなかった。しかし 280 K のシミュレーションでは 18,19 量体にグロビュール状態が高頻度で見られ、揺らぎが弱まっていた。

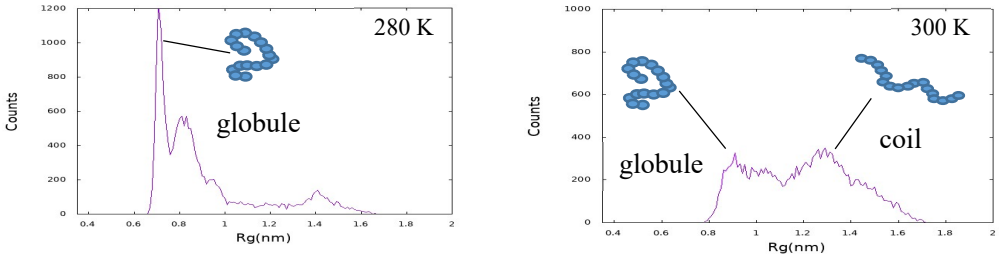


図 1 origo-DLA(19 量体)の R_g 分布の温度変化

1 C. Hori, T. Sugiyama, K. Watanabe, J. Sun, Y. Kamada, T. Ooi, T. Isono, T. Satoh, S.-I. Sato, S. Taguchi and K. Matsumoto, *Polym Degrad Stab*, 2020, **179**, 109231.

© The Chemical Society of Japan

分子内水素結合を有さない温度応答性ポリアクリルアミド水溶液の分子動力学シミュレーション

（北大院総合化学[1]・北大工学研究院[2]）○王慧敏[1,2]・佐藤信一郎[2]

Molecular dynamics simulation of temperature-responsive aqueous polyacrylamide solutions without intramolecular hydrogen bonds

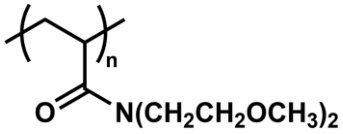
([1]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University,*[2] *Faculty of Engineering, Hokkaido University*) ○Huimin WANG[1], Shin-ichiro SATO[1,2]

Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm), a typical thermoresponsive polymer, shows a sharp coil-globule type structural transition near the LCST, which is thought to be caused by an intramolecular hydrogen bond between NH and CO groups. Kakuchi et al. at Changchun Univ. of Science and Technology synthesized Poly (N,N-bis(2-methoxyethyl)acrylamide) (PMOEAm) and Poly (N,N-bis(2-ethoxyethyl)acrylamide) (PEOEAm), which are unable to form intramolecular hydrogen bonds, and experimentally found that they exhibit LCST. The LCST of PMOEAm and PEOEAm decreased with increasing degree of polymerization. For the same degree of polymerization, PMOEAm had a lower response temperature than PEOEAm. In order to systematically investigate the dependence of the coil−globule conformational transition on degree of polymerization and side chain end groups, we performed molecular dynamics simulations.

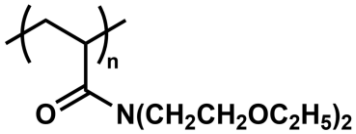
Keywords : Molecular dynamics simulation, PMOEAm, PEOEAm, PNIPAm, Temperature-responsive polymers

典型的な温度応答性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAm)は、LCST 付近でシャープなコイル―グロビュール構造転移を示すが、この構造転移には NH と CO 間の分子内水素結合が関与していると考えられている。長春理工大の覚知らは、分子内水素結合を形成できない Poly (*N,N*-bis(2-methoxyethyl)acrylamide)(PMOEAm)および Poly(*N,N*-bis(2-ethoxyethyl)acrylamide)(PEOEAm)を合成し、LCST を示すことを実験的に見出した。PMOEAm と PEOEAm は重合度の増加とともに LCST が低下した。重合度が同じ場合、PMOEAm の方が PEOEAm よりも応答温度よりも低くなった。コイルーグロビュール構造転移と重合度、側鎖末端基の依存性を系統的に調べるために分子動力学シミュレーションをおこなった。R_g分布の計算結果から、LCST の側鎖末端基依存性や分子量依存性が再現でき、温度が上昇とともに、ほとんどの分子構造がコイル状態からグロビュール状態に変化することがわかった。温度が上がると側鎖メチル基の水和殻強度が低下し、分子が親水性から疎水性に変化することもわかった。

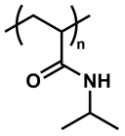
(a) PMOEAm



(b) PEOEAm



(c) PNIPAm



© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

環状および直鎖ポリエチレングリコールの金ナノシートへの吸着に関する分子動力学シミュレーション

（北大院総合化学[1]・北大院工[2]）中井 剛志[1]・○佐藤 信一郎[1,2]

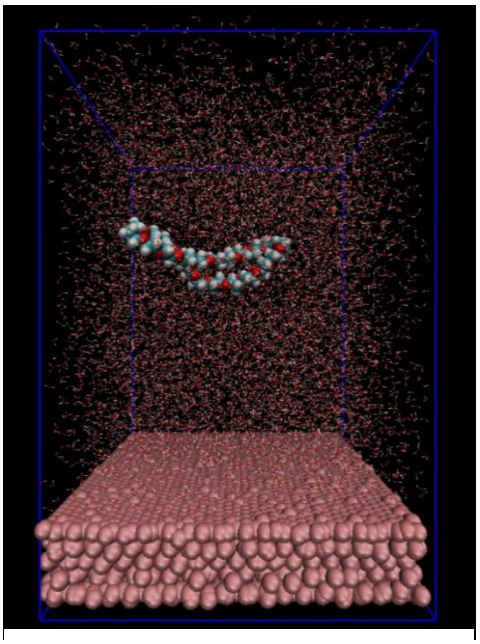
Molecular Dynamics Simulation on the Adsorption of Cyclic and Linear Polyethylene Glycols to Gold Nanosheet ([1]*Graduate School of Chemical Sciences and Engineering, Hokkaido University*, [2]*Graduate School of Engineering, Hokkaido University*) Tsuyoshi Nakai,[1] ○Shin-ichiro Sato[2]

Gold nanoparticles are materials of interest in many industrial and biological fields because of their unique optical properties. One drawback is that they are not stable and easily aggregate in solution, requiring the use of dispersion stabilizers. Thiolated polyethylene glycol (PEG) is used for this purpose, which modifies the surface of gold nanoparticles through sulfur-gold bonds. However, it has been reported that cyclic PEG without functional groups can be strongly physisorbed onto the surface of gold nanoparticles and significantly improve their dispersion stability. This study investigates this topology-dependent physisorption mechanism. Molecular dynamics simulations were performed to simulate the adsorption of linear and cyclic PEG onto gold nanosheets. Conformational changes due to adsorption and changes in the amount of adsorption as a function of temperature were investigated.

Keywords : Molecular dynamics; Cyclic polymer; Physisorption

金ナノ粒子は、そのユニークな光学特性から多くの工業、生物学的分野で関心を集める材料である。難点として、安定性に乏しく溶液中で容易に凝集してしまうため、分散安定化剤を要する。これにはチオール化したポリエチレングリコール（PEG）などが使われるが、これは硫黄–金結合によって金ナノ粒子の表面を修飾する。ところが、官能基を持たない環状 PEG が金ナノ粒子の表面に強く物理吸着し、分散安定性を大幅に向上させることが報告された。

当研究はこのトポロジー依存の物理吸着メカニズムを検討するものである。分子動力学シミュレーションを用い、金ナノシートと直鎖・環状 PEG の吸着シミュレーションを行った。吸着によるコンフォメーション変化や、温度変化に対する吸着量の変化について検討した。



1) Cyclic-PEG/water/gold nanosheet system used in the MD simulation

© The Chemical Society of Japan

スルホベタインをシェルとする温度応答性高分子ミセル

（京大院工[1]・大阪有機化学工業[2]）○金 東昱[1]・松岡 秀樹[1]・猿渡 欣幸[2]
Thermo-Responsive Polymeric Micelles with Sulfobetaine as a Shell ([1]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, [2]*Osaka Organic Chemical Industry LTD.*) ○Dongwook Kim,[1] Hideki Matsuoka,[1] Yoshiyuki Saruwatari[2]

The fundamental properties and the mechanism of responsivity of PIC (polyion complex) micelles and polymer micelles with sulfobetaine as a shell showing UCST-type temperature responsiveness were investigated. In PIC micelles, only block/block and block/cationic polymer systems constructed core-shell structures and exhibited temperature responsiveness. The transition temperature of ordinary polymeric micelles with a hydrophobic chain as the core varies depending on the hydrophobicity of the core. Their transition temperature can be controlled by the DP of the sulfobetaine, the concentration of the polymer aqueous solution, the block ratio, the hydrophobicity of the core, the concentration of the added salt, the ionic species of salt, and the preparation method. Triblock system micelles composed of different betaine chains (sulfobetaine and carboxybetaine) were also investigated, and the morphology transition between unimers and micelles occurred in response to temperature changes.
Keywords : Betaine Polymer; RAFT Polymerization; Stimuli-Responsivity; PIC Micelles; Polymeric Micelles

UCST(上限臨界溶液温度)型の温度応答性を示すスルホベタインをシェルとするPIC(ポリイオンコンプレックス)ミセルと高分子ミセルの基礎物性および温度応答性の発現機構について検討を行った。PIC ミセルでは、ブロック/ブロックおよびブロック/カチオン性ポリマーシステムのみがしっかりしたコアーシェル構造を構築し、温度応答性を示すことがわかった。そして、疎水性鎖をコアとする通常の高分子ミセルでは、コアの疎水性度により転移温度が変化することがわかった(図 1)。それらの転移温度はスルホベタイン鎖の重合度、高分子水溶液の濃度、ブロック比、コアの疎水性度、添加塩濃度、添加塩のイオン種および調製法により制御できることが明らかになった。さらに、異なるベタイン鎖(スルホベタインとカルボキシベタイン)からなるトリブロックシステムミセルについても検討し、温度変化に応じてユニマーとミセルの転移をすることがわかった。

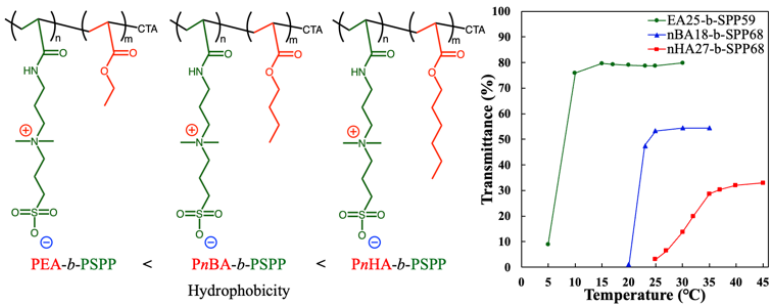


Figure 1. Change of transition temperature with the hydrophobicity of the core

© The Chemical Society of Japan

側鎖にアセチル基を有する側鎖型高分子液晶の液晶形成とアセチル基の特異性

（大分大院工[1]・大分大理工[2]）○田中 聡[1]・中川 翔吾[1]・那谷 雅則[2]・氏家 誠司[2]

Liquid Crystal Formation of Side-Chain Liquid Crystal Polymers with Acetyl Group in the Mesogenic Side-Chain and Specific Property of Acetyl Group

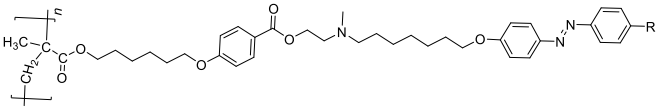
([1]*Graduate School of Engineering, Oita University,* [2]*Faculty of Science and Engineering, Oita University*) ○Satoshi Tanaka[1], Shogo Nakagawa[1], Masanori Nata[2], Seiji Ujiie[2]

Side-chain liquid crystal polymers (LCPs), having acetyl or nitro groups in the mesogenic side-chain, were synthesized. LCPs have a long spacer with a triblock structure. Their thermal and orientational properties were examined. The side-chain liquid crystal polymer (LCP-A) with the acetyl group exhibited a smectic A phase from glass transition to isotropization temperatures. LCP-N, in which the acetyl group of LCP-A is replaced with a nitro group, formed a nematic phase. The X-ray diffraction pattern of the smectic A phase of LCP-A consisted of the sharp inner reflections and the broad outer reflection. The smectic A layer spacing calculated from the first-order reflection is approximately equal to the side-chain length.

Keywords: Liquid crystal polymer; Long Spacer; Thermal Property; X-ray

本研究では，メソゲン基とその鎖長の約 3 倍の鎖長をもつ屈曲鎖からなる側鎖を有する側鎖型高分子液晶を合成し，メソゲン末端基 (R) の液晶形成への影響を調べた．アセチル基をメソゲン側鎖基末端に有する側鎖型高分子液晶（LCP-A）は，スメクチック A 相を形成した（Table 1）．スメクチック A 相において，X 線小角域の層間隔に対応する鋭い反射と X 線広角域の層内の短距離秩序に対応するブロードな反射が観測された．X 線小角域の 1 次反射の反射角（2θ）から計算される層間隔（d=50.2 Å）は，LCP-A のメソゲン側鎖長（L=45.1 Å）にほぼ等しく，スメクチック A 相では単層構造が形成されていることが示唆された．末端基としてアセチル基の代わりにニトロ基を導入した側鎖型高分子液晶はネマチック相を形成した．ニトロ基はアセチル基よりも極性が高く，ニトロアゾベンゼン基は極性を相殺するように反平行に重なり合って二量体を形成し，ネマチック相を形成する．一方，アセチル基は二量体を形成せず，高分子骨格主鎖とメソゲン側鎖のミクロ相分離構造の形成によって，LCP-A はスメクチック A 相を形成する．また，このスメクチック A 相の形成では，側鎖の屈曲鎖部分がメソゲン基を立体的に包接するような機能が働いている可能性が考えられる．

Table 1. Phase transitions of side-chain liquid crystal polymers



R	$M_n\times10^{-4}$	M_w/M_n	Phase transition temp.[1)]/°C
-$COCH_3$	1.61	1.23	g 35.6 SmA 65.6 I
-NO_2	1.04	1.08	g 16.0 N 50.6 I

[1)] g: glass, N: nematic, SmA: smectic A, I: isotropic.

© The Chemical Society of Japan

ハイドロゲル微粒子からなるフィルムの創製と物性評価

（信州大繊維[1]・信州大先鋭材料研[2]）○築地 勇人[1]・佐々木 悠馬[1]・渡邊 拓巳[1]・鈴木 大介[1,2]
Physical properties of films composed of hydrogel microparticles ([1]*Grad. Sch. of Textile Sci. & Tech., Shinshu Univ.*, [2]*RISM, Shinshu University*) ○Yuto Tsukiji,[1] Yuma Sasaki,[1] Takumi Watanabe,[1] Daisuke Suzuki[1,2]

Hydrogel particles are soft materials because their unique properties, such as the ability to swell in water and change physicochemical properties depending on temperature. However, films obtained by drying of hydrogel particles such as poly(*N*-isopropylacrylamide) (pNIPAm) are generally brittle, and design guidelines for mechanical stable films made of hydrogel particles are not clear. In this study, we focused on the glass transition temperature and swelling properties of polymer particles. The microparticles were synthesized using chemical species with different glass transition temperatures, and microparticle films were prepared by drying the microparticle dispersion solution at any temperature. The physical properties of the particle films were evaluated by conducting tensile tests.
Keywords : microparticle; temperature responsiveness; hydrogel; colloid; mechanical strength

ハイドロゲル微粒子は、温度により水で膨潤し物理化学特性を変化する。微粒子からなるフィルムは迅速な温度応答を活かし、高機能ソフトマテリアルとしての応用展開も期待できる[1)]。しかし一方で微粒子フィルムは一般的に脆く力学的に安定なゲル微粒子からなるフィルムの設計指針は明らかとなっていない。微粒子フィルムの形成には微粒子の変形と高分子鎖の相互拡散が重要なパラメータとなる[2)]。そこで、本研究ではゲル微粒子を構成する高分子のガラス転移温度(T_g)と膨潤特性に着目し、力学安定性に優れたゲル微粒子フィルムの創製を目的とした。本目的達成のため、汎用的な温度応答性高分子として知られるアクリルアミド誘導体およびエチレングリコールの繰り返し単位の大きさによって T_g と下限臨界共溶温度が変化する一連のゲル微粒子を合成した。実際に室温で乾燥させた場合においてpoly(*N*-isopropylacrylamide)(pNIPAm, T_g~133 ºC)より T_gが低いpoly(Di(ethylene glycol) methyl ether methacrylate)(pMeO$_2$MA, T_g~－39 ºC)フィルムは力学的に安定な自立したフィルムが得られた(**Figure**)。当日は微粒子の T_g、膨潤特性と引張試験の結果を中心に微粒子フィルムの物性との関係について議論を行う。

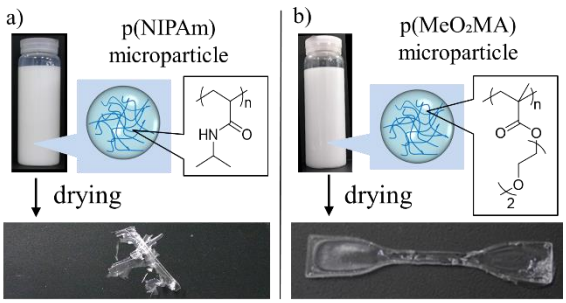


Figure. (a) pNIPAm, (b) pMeO$_2$MA からなる微粒子分散液とフィルムの画像

1) D. Suzuki et al., *Soft Matter* **2012,** *8*, 11447. 2) S. Hiroshige et al., *Polymer. J.* **2021**, 53,345.

© The Chemical Society of Japan

環サイズの異なるカリックスアレーン類を用いた熱硬化性樹脂の物性評価

（阪技術研）○米川 盛生・木村 肇・大塚 恵子
Characterization of thermosetting resins made from calixarenes with different ring sizes (*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Morio Yonekawa, Hajime Kimura, Keiko Ohtsuka

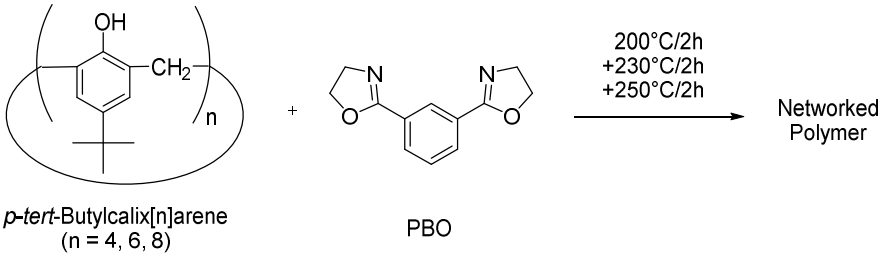
Recently, thermosetting resins which have high heat resistance as well as good mechanical properties are required in aerospace industry and electronic industry. Our group have reported that thermosetting resins made from epoxy compound with calix[8]arene structure, a cyclic octamer of phenolic novolac, showed high thermal stability[1]. We present here characterization of copolymers made from *p-tert*-butylcalix[n]arenes (n = 4, 6, 8) with 1,3-phenylene bisoxazoline (PBO) in order to reveal the relationship between the ring size of calixarenes and the properties of the networked polymers containing them.

We have prepared the test samples from *p-tert*-butylcalix[n]arene/PBO mixture by heating at 200°C for 2 h, 230°C for 2 h and 250°C for 2 h. From the dynamic mechanical analysis, a copolymer made from the cyclic hexamer (n = 6) exhibits higher physical thermal stability than those made from the cyclic tetramer (n = 4) or octamer (n = 8). On the basis of instrumental analyses, we will discuss the polymer network structure and the properties.

Keywords : Calixarene; Oxazoline; Thermosetting Resin

近年、航空宇宙材料や電子部品材料において良好な機械特性に加えて高い耐熱性を有する樹脂が求められている。演者らはこれまでにフェノール樹脂の環状 8 量体であるカリックス[8]アレーン構造を有するエポキシ化合物を用いて硬化物を作製し、それらが高い耐熱性を示すことを報告している[1]。本研究では、環サイズの異なるカリックスアレーンを用いて硬化物を作製し、環サイズと硬化物物性の関係性を評価した。

硬化物試験片は*p-tert*-ブチルカリックス[n]アレーンと 1,3-フェニレンビスオキサゾリン(PBO)を 160℃で溶融させたのち 200℃/2 時間+230℃/2 時間+250℃/2 時間加熱することで作製した。得られた硬化物の動的粘弾性測定から *p-tert*-ブチルカリックス[n]アレーンと PBO の二成分系においては環状 6 量体を用いたもの(n=6)が環状 4 量体(n=4)、環状 8 量体(n=8)を用いたものよりも高い物理的耐熱性を有することが示唆された。各種分析をもとにそのネットワーク構造と物性ついて考察を行った。



1) M. Yonekawa, H. Kimura, K. Ohtsuka, *Chem. Lett.* **2020**, *49*, 601.

© The Chemical Society of Japan

水系プロセスによる二分子包接型超分子架橋ネットワークポリマーの作製と物性制御

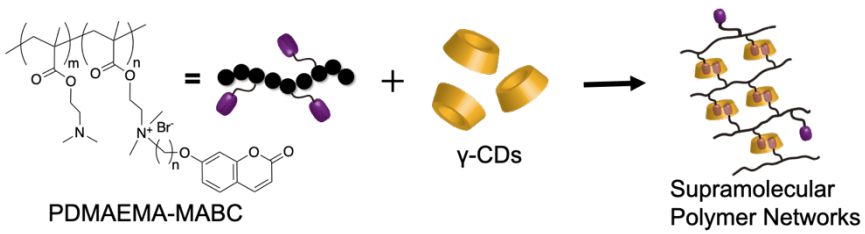
（大阪技術研[1]・大阪工大工[2]）○川野 真太郎[1]・中野 浩平[2]・村岡 雅弘[2]・靜間 基博[1]

Control of Physical Property of Supramolecular Polymer Networks *via* Homoternary Host-Guest Complex in Water ([1]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology (ORIST)*, [2]*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology (OIT)*) ○Shintaro Kawano,[1] Kohei Nakano,[2] Masahiro Muraoka,[2] Motohiro Shizuma[1]

Hydrophilic methacrylate polymer modified with coumarin guests as side chain that can photo-dimerize under UV irradiation was introduced in the copolymer based on poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (PDMAEMA). The pairs of coumarin guest were included into macrocyclic γ-cycrodextrin (γ-CD) host via the homoternary complex in water, resulting in formation of supramolecular polymer networks. Thermal physical property in increase of grass transition temperature (T_g) values was enhanced from the formation of supramolecular complex structures by including the coumarin guests in a γ-CD host, as well as photo-crosslinking *via* the coumarin dimerization under UV light, while increasing of alkyl chain length, connected to coumarin side chain reduced the T_g value due to the increase of chain mobility in the spaces.

Keywords : Supramolecular Crosslink; Host-Guest Interaction; Cyclodextrin; Polymer Networks; Photo-Dimerization

非共有結合性の超分子架橋部位を高分子構造内に導入することで、化学架橋にはない、フレキシブルな粘弾性特性を付与可能である。我々はこれまでに、紫外光照射により光二量化するクマリンを側鎖に有する水溶性の poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (PDMAEMA)と、環状ホストである γ-シクロデキストリン(γ-CD)間の水中クマリン二分子ゲスト包接型超分子架橋を起点としたネットワークポリマーの作製を行ってきた。[1)] 水含有ハイドロゲルと異なり、固体膜下では構成する高分子鎖のガラス転移温度(T_g)を境とする分子鎖流動性が膜物性に影響する。本研究では、塗膜の熱物性に関わる T_g を明らかにすることで、クマリンゲスト含有ポリマー(PDMAEMA-MABC)の自己支持性固体膜の最適形成条件の検討を行った。実際、クマリンを連結するアルキル鎖長を増加させることで T_g は減少した。また、γ-CD ホストでクマリンを包接させた超分子架橋ポリマーにおいて、クマリン光二量化による化学架橋同様、幅広い T_g の変化および増加が観測され、ネットワーク型塗膜の形成が可能であった。



1) S. Kawano, K. Nakano, H. Sato, M. Muraoka, M. Shizuma, *Polym. Chem.* **2022**, *13*, 5820.

© The Chemical Society of Japan

酵母由来β-グルカンによるカーボンナノチューブの単分子的可溶化

（崇城大院 工[1]）○稲田 慶后[1]・田丸 俊一[1]

Water solubilization of carbon nanotubes by using yeast-derived β-glucans ([1]*Graduate School of Engineering, Sojo University*,) ○Keigo Inada,[1] Shun-ichi Tamaru,[1]

β-glucans are natural polysaccharides forming a triple-helical structure. Owing to the reversible helix formation ability, we have utilized these polysaccharides as one-dimensional host materials and reported various application studies. In this study, we investigated the water solubilization of single-walled carbon nanotubes (SWCNT) by yeast-derived *β*-glucans. Various *β*-glucans, possessing different main/side chain ratio, were prepared from corresponding yeast by stepwise hypochlorite treatment. The solubilization of SWCNT into water successfully achieved by the simple sonication of SWCNT/*β*-glucans mixed aqueous suspension followed by centrifuge. Although the individual solubilization of SWCNT was not sufficiently efficient, the complex formation was found to be selective for chirality on SWCNT.

Keywords : Helical structure, polysaccharides, carbon nanotubes, supramolecular chemistry

β-グルカン類は、免疫賦活効果などの有用な生理活性を有している。可逆的ならせん構造形成能を持つことから高分子ホスト材料として活用でき、他の天然または合成らせん性高分子とは大きく異なる特徴を有する天然のらせん性高分子の一つである。単層カーボンナノチューブ（**SWCNT**）は、近赤外光励起により発光することから、生体内の可視化材料として有用である。しかし、この性質は孤立分散状態のみで発現し、強力な分子間相互作用による強い凝集性と溶解性の低さが、その有効な応用を制限している難溶性機能性材料である。

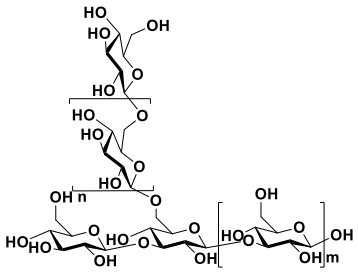


Figure 1, Structure of *β*-1,3-1,6-glucans

本研究では、生理活性を持つ生体内可視化材料の開発を目指して、酵母由来*β*-1,3-1,6-グルカンによる単層カーボンナノチューブの単分子的可溶化に関する検討を行った。

酵母残渣から段階的な次亜塩素酸処理および遠心分離操作により、構造特性の異なる*β*-1,3-1,6-グルカンを得た。**2,6-ANS** を指標としたＣＤスペクトル測定により、いずれも三重らせんを形成し、物質包摂能を持つことが確認された。*β*-1,3-1,6-グルカンと **SWCNT** を超純水中で混合し、強力な超音波照射、遠心分離を行うことで複合体を調製した。さらに、この複合体溶液に対して超遠心分離操作を行うことで上澄みとして単分子的可溶化した錯体を回収に成功した。**SWCNT** との単分子的可溶化効率は十分ではなかったが、*β*-1,3 主鎖の含量が高い*β*-1,3-1,6-グルカンが、**SWCNT** との錯形成に有利であることが示唆された。また、この錯形成過程には **SWCNT** 上のカイラリティーに対してある程度の選択性を示すことが見出された。

© The Chemical Society of Japan

側鎖修飾 β グルカン類の錯形成能の評価と制御

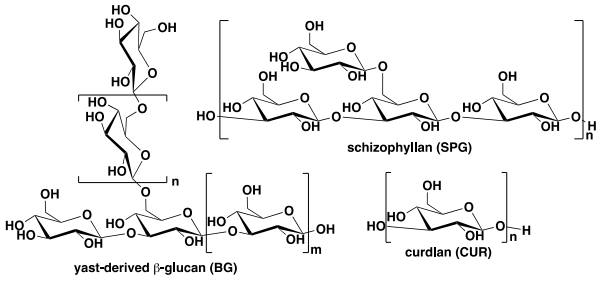
(崇城大工[1]・崇城大院工[2])○奥江眞海[1]・田丸俊一[2]

Evaluation and control of complexation ability of functionalized *β*-glucan derivatives (*[1]Faculty of Engineering, Sojo University, [2]Graduate school of Engineering, Sojo University*) ○Masami Okue[1], Shun-ichi Tamaru[2]

β-glucans are natural polysaccharides that form a triple-helical structure. This triple-helix formation is reversible, *β*-glucans form a single-stranded structure in DMSO or strongly basic water and re-form the triple-helix structure in neutral water. We have reported the development of various *β*-glucan derivatives that express unique functions based on their helix formation ability. To develop *β*-glucan derivatives with even more advanced functions, it is necessary to elucidate in detail the correlation between the functions exhibited by *β*-glucan derivatives and their structural properties. Therefore, we investigated the quantitative evaluation of triple helix formation and molecular inclusion ability of *β*-glucan derivatives by using schizophyllan as an indicator.

Keywords: Helical structure, polysaccharides, supramolecular chemistry, stimuli responsiveness

β グルカン類は三重らせん構造を形成する天然多糖である。この三重らせん構造は水素結合と疎水性相互作用で形成されているため可逆的であり、**DMSO** や強塩基性の水中に溶解させることで、一本鎖構造に解くことができ、さらに溶媒を中性の水などに戻すことで三重らせん構造を再構築することができる。当研究室ではこれまでに、さまざまなβグルカン誘導体を開発し、三重らせん構造形成能に基づく機能発現を実現してきた。三重らせんが持つ特殊性を利用する事で、さらなる高度な機能を有するβグルカン誘導体の開発が期待されるが、発現する機能と構造的な特性との相関を詳細に解明する必要がある。そこで、水溶性のβグルカンであるシゾフィラン（**SPG**）を指標にして、三重らせん形成能・分子包接能を蛍光および円二色性スペクトルによって定量的に評価する手法の確立を目指して検討を行った。



SPG と **2,6-ANS** との錯形成は定量的に進行することが確認され、**SPG** に対して 最大 1mol%当量程度の **2,6-ANS** が包接可能である事が明らかとなった。これを基準に酵母から次亜塩素酸処理を経て単離した、分子量など構造的に異なる各種酵母由来βグルカン（**BG**）の分子包摂能を評価したところ、いずれも **SPG** に比較して若干低下していることが示されたものの、**BG** 間では大きな差は見られず、いずれの **BG** も本質的な分子包接能が損なわれていないことが確認された。

[References] Tamaru et al., *Org. Biomol. Chem.,* **2014**, *12*, 815; *Chem. Asian J.* **2019**, *14*, 2102–2107.

© The Chemical Society of Japan

熱安定な分子スイッチによる固体－液体の光変換

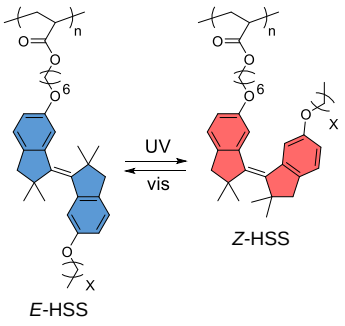
（広島大院先進理工）○兼田 直輝・今任 景一・石井 祥・今榮 一郎・大山 陽介
Photoinduced Solid-Liquid Transitions by Thermally Stable Molecular Switches (*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Naoki Kaneda, Keiichi Imato, Akira Ishii, Ichiro Imae, Yousuke Ooyama

Molecular photoswitches have been widely used as molecular machines due to the small structures and simple motions. We have focused on sterically hindered stiff stilbene (HSS), a new molecular switch, that offers large structural changes, high thermal stability, and high photoisomerization yields, and found that the *E*-*Z* isomerization of HSS incorporated in the main chains of linear polymers changed the T_gs between 44 °C and −2 °C and the phases between glass and liquid. However, the incorporated HSS cannot undergo photoisomerization in the bulk probably due to the restricted molecular mobility, resulting in no transition upon photoirradiation.

In this study, we incorporated HSS into the side chains of liner polymers to allow photoisomerization in the bulk and investigated photoisomerization of the bulk polymers and consequent changes in the physical properties. Side-chain *E*-HSS polymers modified with crystalline alkyl chains were solid (crystalline) but changed to liquid (amorphous) by the *E*-to-*Z* photoisomerization of HSS in the bulk.

Keywords : Molecular Switch; Photoisomerization; Crystalline Polymer; Melting Point; Glass Transition Temperature

光に応答して可逆的に異性化する分子スイッチは、小さな構造とシンプルな動きから分子マシンとして広く利用されている。演者らは新たな分子スイッチであるヒンダードスティッフスチルベン（HSS）に着目し、HSS が大きな構造変化や高い熱安定性、高い光異性化率を示すことを見出した[1]。さらに HSS を主鎖に組み込んだ高分子は、HSS が *E* 体のときはガラス状態だが、溶液中の光照射で *Z* 体に異性化させるとガラス転移温度が 44 °C から −2 °C に低下して液体へと転移した。しかし、主鎖中の HSS はバルク状態での異性化が難しく、光照射してもガラス状態から液体への転移は見られなかった。



本研究では、バルクで光異性化させるために HSS を側鎖に導入した新たな高分子を合成して、バルクの光学特性と物性変化を調査した。HSS 側鎖の末端に結晶性のアルキル鎖を修飾した高分子は、HSS が *E* 体のときには固体（結晶性）だったが、バルクの光照射により HSS が *Z* 体に異性化すると、液体（アモルファス）へと転移することが明らかになった。

1) K. Imato, A. Sasaki, A. Ishii, T. Hino, N. Kaneda, K, Ohira, I. Imae, Y. Ooyama, ***J. Org. Chem.*** **2022,** *87*, 15762-15770

© The Chemical Society of Japan

バルク物性の光変換に向けた熱安定な分子スイッチを有する高分子の合成と評価

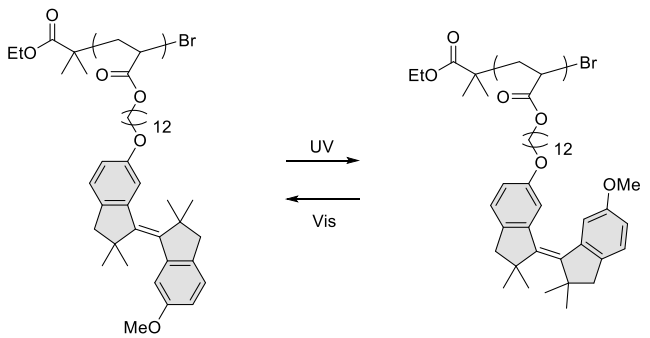
（広島大工[1]・広島大院先進理工[2]）○日高 太智[1]・今任 景一[2]・兼田 直輝[2]・今榮 一郎[2]・大山 陽介[2]

Synthesis and Evaluation of Polymers with Thermally Stable Photoswitches for Photoconversion of Their Bulk Properties ([1]*School of Engineering*, *Hiroshima University*, [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering*, *Hiroshima University*) Taichi Hidaka,[1] Keiichi Imato,[2] Naoki Kaneda,[2] Ichiro Imae,[2] Yousuke Ooyama[2]

Sterically hindered stiff stilbene (HSS) is a new promising photoswitch offering large structural changes, high thermal stability, and high photoisomerization yields.[1)] In our previous study, we synthesized linear polymers with HSS as a repeating unit in the main chains and demonstrated that the glass transition temperatures (T_gs) changed significantly by isomerization of the incorporated HSS. However, the photoisomerization of HSS was inhibited in the bulk probably due to the restricted molecular mobility of the main chains, limiting their applications. Therefore, in this study, we aimed at photoconversion of polymer properties in the bulk by incorporating HSS into side chains, molecular motions of which are less restricted. In this presentation, we will report the synthesis of linear polymers with different alkyl chain lengths at the side-chain end and between the main chain and side-chain HSS, photoisomerization of their spin-coated films, and effects of the photoisomerization on their T_gs.

Keywords: Molecular Switch; Molecular Machine; Photoisomerization; Glass Transition Temperature; Polymer Chemistry

ヒンダードスティッフスチルベン（HSS）は大きな構造変化と高い熱安定性、高い光異性化率を示す新たな分子スイッチである[1)]。過去の研究では、主鎖に HSS を複数導入した直鎖状高分子を合成し、HSS の異性化によりガラス転移温度（T_g）が大きく変化することを見出した。しかし、この高分子のバルク状態では、主鎖の制限された運動性が原因で HSS の光異性化は起こらず、応用は限られた。そこで本研究では、主鎖よりも運動が許された側鎖に HSS を導入することで高分子物性をバルクで光変換することを目的とした。今回、主鎖−側鎖 HSS 間のスペーサーアルキル鎖長と側鎖末端のアルキル鎖長を変えた直鎖状高分子を合成し、スピンコート薄膜の光異性化と光異性化が T_g に及ぼす影響を調査した。



1） K. Imato, A. Sasaki, A. Ishii, T. Hino, N. Kaneda, K. Ohira, I. Imae, Y. Ooyama, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 15762.

© The Chemical Society of Japan

部分フッ素化ポリイミドにおける
含有カルボニル基が及ぼす光学特性への影響

(九産大院工)　　○宮内大樹　平山智之

Effect of Carbonyl Groups in Partially Fluorinated Polyimides on Optical Properties

(Graduate School of Engineering, Kyusyu Sangyo University)○Hiroki Miyauchi, Tomoyuki Hirayama,

In recent years, as advanced information technology advances, polymer optical waveguides have been attracting attention as a high-speed communication medium because of their superior processability, cost, and heat resistance. However, few studies have been conducted on carbonyl (C=O) bonds that exist in the vicinity of this wavelength.

In this research, we investigated the effect on propagation loss and optical properties by reducing the ratio of C=O bonds per unit structure of the resin, which is considered to be one of the factors causing loss. For this purpose, polyimide was synthesized by copolymerization of six diamines of different molecular weights and 6FDA acid anhydride, followed by chemical imidization or thermal imidization.

The relationship between carbonyl equivalent and optical loss for each polyimide synthesized is shown in Fig1. A tendency for the loss value to decrease with increasing carbonyl equivalent was observed. This result suggests the possibility of reducing the loss value by decreasing the amount of carbonyl groups present.

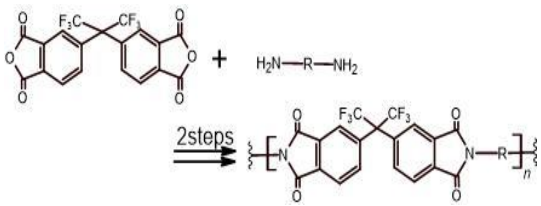
Translated with www.deepl.com/translator (free version)

Keywords: Polyimide; Carbonyl groups; Optical loss

近年、高度情報化が進み、高速通信媒体として、加工性、コスト、耐熱性に優れるポリマー光導波路が注目されている。現在の主な通信波長帯である 1310nm に対するポリマー材料低損失化施策として構造中 C-H を低減する方法に主眼が置かれているが、当波長近傍に存在するカルボニル（C=O）結合に対する検討はほとんど行われていないのが現状である。

そこで本研究では、損失の要因の一つと考えられる樹脂の単位構造当たりの C=O 結合の割合を減らすことによる伝搬損失及び光学特性への影響を検討した。そのため分子量の違う 6 種のジアミンと酸無水物 6FDA を共重合させ化学イミド化または熱イミド化にてポリイミドの合成を行った。

合成した各ポリイミドのカルボニル当量と光損失の関係を Fig 1 に示す。カルボニル当量が増えるにつれて損失値が低下する傾向が認められた。この結果から、カルボニル基の存在量を減らすことで損失値を低減できる可能性が示唆されていると考えられる。



Schem 1　Polyimide Synthesis

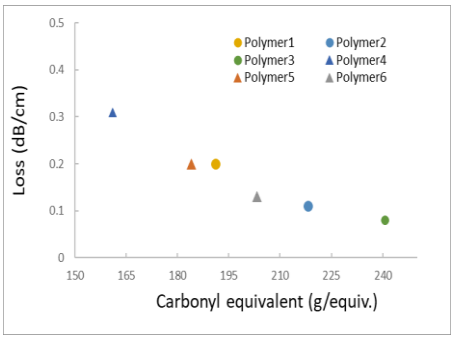


Figure 1　Relationship between carbonyl equivalent

1) Junya Kobayashi: Trends in polymer optical waveguide material technology. Journal of the Society of Erectronics and Decorative Arts Vol.5 No.5 (2002)

© The Chemical Society of Japan

長波長光通信用新規感光性材料の開発

（九州産業大院工[1]・九州産業大准教授[2]）堤秀彰[1]・平山智之[2]

Development of novel photosensitive for long-wavelength optical communications ([1]*Graduate School of Engineering, Kyusyu Sangyo University,*[2]*Associate Professor of Kyushu Sangyo University)* Hideaki Tsutsumi[1], Tomoyuki Hirayama[2]

In recent years, the amount of information has been increasing in capacity and speed, and the transformation from conventional telecommunications to optical communications is underway. In this context, polymer optical waveguides are attracting attention because of their higher degree of freedom in wiring molding, lower profile, and superior flexibility compared to optical fibers. On the other hand, it has been reported that the optical propagation loss is large due to birefringence caused by the difference in refractive index between TE and TM and vibrational absorption of C-H bonding[1)]. Therefore, we focused on partially fluorinated polyimides to develop photosensitive materials for optical waveguides with microfabrication properties that suppress birefringence in the long-wavelength region.

In order to obtain microfabricability, epoxy resin was mixed with partially fluorinated polyimide in a certain ratio, and negative patterns were formed by photolithography. The material used in the study, a mixture of epoxy resin and partially fluorinated polyimide, was found to significantly suppress birefringence at 1300 nm, and in addition, it was possible to form patterns (Table 1, Fig. 1).

Translated with www.DeepL.com/Translator (free version)

Keywords : Polymer chemistry; Polyimide; optical waveguide

近年、情報量の大容量化・高速化が進んできており、従来の電気通信から光通信への変革が進んでいる、その中で、ポリマー光導波路は、光ファイバーに比べ、配線の成形自由度が高く、低背化しやすい点や優れた柔軟性を有することから注目されている。一方、TE と TM の屈折率に違いが生じる複屈折や C-H 結合の振動吸収などにより光伝搬損失が大きいことが課題として報告されている[1)]。そこで我々は、部分フッ素化ポリイミドに着目し、長波長領域での複屈折を抑制した微細加工性を有する光導波路用感光性材料開発を行った。

微細加工性を付与するためエポキシ樹脂を部分フッ素化ポリイミドと一定の割合で混合した材料を用い、フォトリソグラフィーによりネガ型パターンの形成を行った。検討に用いたエポキシ樹脂と部分フッ素化ポリイミドを混合した材料では、1300nm において複屈折が顕著に抑制されていることが確認され、加えて、パターン形成も可能であった(Table. 1、Fig. 1)。

Table.1. Refractive index difference between TE and TM at 1300 nm

	TE	TM	Refractive index difference
Polyimide	1.5311	1.5089	0.022
Polyimide and Epoxy resin	1.5448	1.5405	0.004

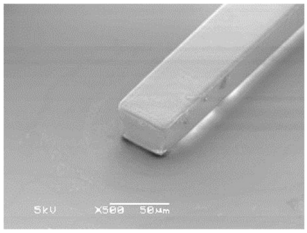


Fig.1. SEM image of the pattern on silicon wafer

1)Expectation for Polymer Optical Waveguides and Its Material has been reported. Soichi Kobayashi. **2008**, *37-2*, 76(4).

© The Chemical Society of Japan

耐熱透明性及び柔軟性を併せ持つ新規感光性樹脂の開発に関する研究

（九州産業大学院工）　土手本　康平・平山　智之

Research on Development of New Photosensitive Resins with both Heat Resistant Transparency and Flexibility ([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu Sangyo University*)
[1]Kouhei Dotemoto, [2]Tomoyuki Hirayama

In recent years, due to the increase in the amount of information resulting from advanced information technology, signals used for communication are shifting from electricity to light, which can handle higher speeds, and optical waveguides are attracting attention. In particular, heat resistant transparency, and flexibility are required for the cladding material that coats the core.
Therefore, we prepared cured films using varnishes with the following composition ratios, consisting of various epoxy resins and photoacid generators, and examined their transparency and heat resistance by heating tests, with elastic modulus of about 0.5 Gpa and elongation at break of at least 100% as benchmarks(Table 1).
As a result, cured films with elastic modulus of 0.45 Gpa and elongation at break of 120.8% were obtained in a tensile test. When this film and a general-purpose epoxy film were tested at 125°C, the transmittance at 500 nm was as follows, and it was confirmed that the transmittance of this film exceeded 80% after 2000 hours (Fig. 1).
We are currently developing a photosensitive resin that can withstand long-term heat tests by improving heat resistant transparency through the introduction of antioxidants.

近年、高度情報化に伴う情報量の増加から、通信に用いられる信号は、電気からより高速化に対応できる光に変わりつつあり、光導波路が注目されている。特にコアを被覆するクラッド材の要求特性としては、耐熱透明性と柔軟性が挙げられる。
そこで我々は、弾性率 0.5GPa 程度かつ破断伸び 100%以上をベンチマークとして各種エポキシ樹脂、光酸発生剤からなる以下の配合比率のワニスを用いて硬化フィルムを作製し、加熱試験による耐熱透明性の検討を行った(Table 1)。
結果として、引張試験にて弾性率 0.45GPa、破断伸び率 120.8%の硬化フィルムが得られた。また当フィルムと汎用的なエポキシフィルムに対し 125℃で加熱試験を行った際、500nm での透過率の推移は以下のようになり、当フィルムでは 2000 時間経過後透過率も 80%を超えることが確認された(Fig.1)。
現在、酸化防止剤の導入によって耐熱透明性を向上させ、長期の加熱試験に耐え得る感光性樹脂の開発を行っている。

Table 1 Combination ratio

カテゴリ	Eq	実施例
水添BPAエポキシ	230	25
	900	25
PEGエポキシ	135	25
脂肪族四官能脂環式エポキシ	220	25
光酸発生剤（部数）		1
溶媒（wt%）		12.5

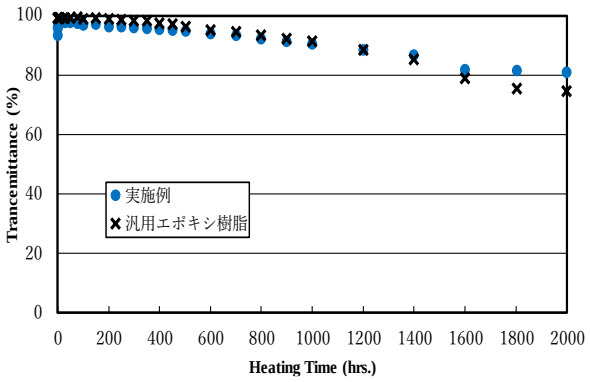


Fig. 1 Relationship between heating time and transmittance.

© The Chemical Society of Japan

クリック反応を使用した単一成分型有機薄膜太陽電池のための ABA 型ブロックポリマーの開発

（東工大院物質理工[1]）○蓬田　直正[1]・道信　剛志[1]

Development of ABA type block polymers for single component organic solar cell by click reaction

([1]*School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology*) Naomasa Yomogita,[1] Tsuyoshi Michinobu[1]

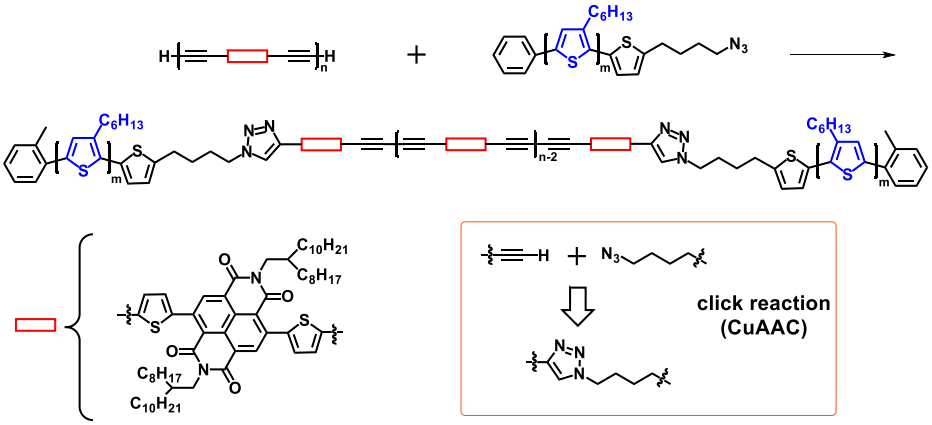
Recently, the photo conversion efficiency of organic solar cells has been improved. However, there is problem that the active layer is changed by heat or air exposure. Single-component organic solar cells (SCOSCs) are effective for improving the structural stability[1]. It is expected to be a new type of organic solar cells with increased stability and easier manufacturing.

In this study, we used the copper-catalyzed azide-alkyne click reaction to synthesize ABA-type block polymers for SCOSCs. The click reaction was found to be useful for the optimization of polymer structures. N-type polymer semiconductor with terminal alkynes and p-type polymer semiconductor with a terminal azide were prepared, and they were reacted to produce block polymers. Their physical properties will be presented.

Keywords : single component organic solar cells; click reaction; ABA-type block polymer

近年、高性能な半導体分子の開発により有機薄膜太陽電池の効率は上昇しつつあるが、実用化のためには活性層の長期安定性を達成する必要がある。n 型と p 型の半導体を混合する二成分型よりも単一成分型の法が素子の安定性が向上し、作成手順も容易になるため、新しい有機薄膜太陽電池として有望視されている。[1]。

本研究ではクリック反応を使用して、有機薄膜太陽電池に使用可能な ABA 型ブロックポリマーを合成した。アルキンとアジドのクリック反応(CuAAC)は半導体高分子の連結にも有用であった。両末端にアルキンをもつ n 型ポリマーと片末端にアジドをもつ p 型ポリマーを合成した後、CUAAC を用いることにより、目的とするブロックポリマーを合成した。当日は高分子薄膜の物性も報告する。



1)　S. Li, *et.al., Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2101295.

© The Chemical Society of Japan

Fabrication of Sulfonated GO-SiO_2-Nafion Electrolyte Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cell

(*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○ Chunqing LI, Masahiro YOSHIZAWA-FUJITA, Yuko TAKEOKA, Masahiro RIKUKAWA,

Keywords: Polymer electrolyte fuel cell; Electrolyte membrane; Graphene oxide

Polymer electrolyte fuel cells (PEFCs) emerge as one of the key promising clean technologies. The successful operation of PEFCs relies critically on the performance of proton exchange membranes (PEMs). Nafion is one of the most intensively investigated PEMs. The unique structure endows Nafion membranes with not only good chemical stability but also desirable proton conductivity under high relative humidity (RH). Nevertheless, the proton conductivity of Nafion membranes depends on the water content. At elevated temperature and/or low RH, a sharp decline of proton conductivity is observed for Nafion membranes due to the dehydration.

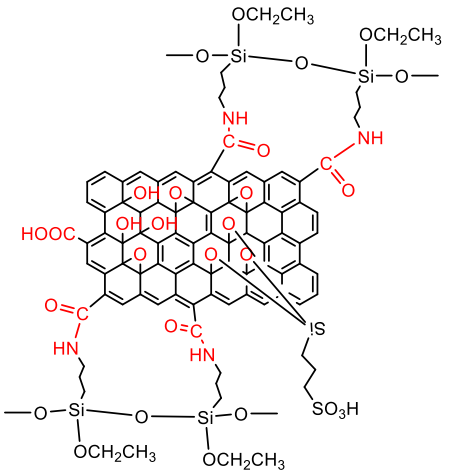


Figure 1. Schematic structure of S-GO-SiO_2.

Sulfonated graphene oxide-silica (S-GO-SiO_2, Figure 1) was synthesized from graphene oxide. It was mixed with Nafion solution to prepare composite PEMs. The proton conductivity, water absorption, and mechanical strength of these composite PEMs were tested for PEFC applications. Three composite PEMs with different mass ratios of S-GO-SiO_2 were prepared. Proton conductivity of these composite PEMs were measured, and the results are shown in Figure 2. A several-fold increase in proton conductivity was observed for 0.5 wt% S-GO–SiO_2/Nafion composite PEMs. The proton conductivity of 0.2 wt% and 0.8 wt% S-GO–SiO_2/Nafion composite PEMs is slightly lower than those of recast Nafion membrane under relatively low humidity conditions, attributing to the "non-proton-conductor" nature of SiO_2.

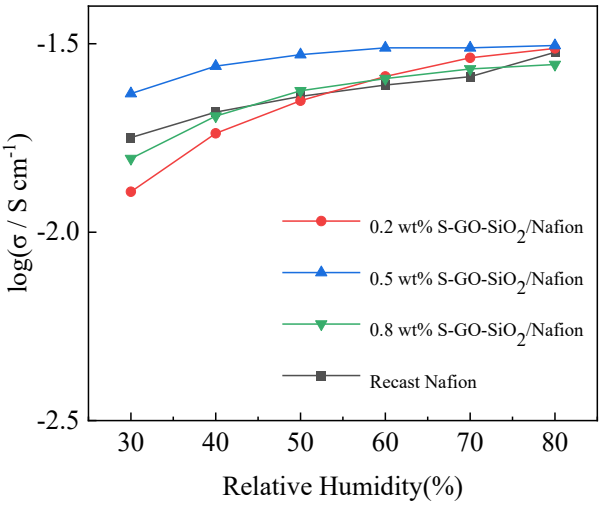


Figure 2. Proton conductivity of composite PEMs and recast Nafion membrane.

© The Chemical Society of Japan

新規薬物輸送手段開発のための 温度・pH 二重応答性グラフト共重合体の合成

（八戸工業高等専門学校）○畑山 彩華、菊地 康昭、佐藤 久美子

Synthesis of temperature/pH dual-responsive graft copolymers for the development of novel drug delivery systems (*National Institute of Technology, Hachinohe College*) ○ Ayaka Hatayama, Yasuaki Kikuchi, Kumiko Satoh

Drug delivery systems (DDS) are technologies that control drug distribution in the body to maximize drug efficacy and minimize side effects. The functional carrier materials that enable controlled drug release are important in the development of a good DDS. Oligo(2-alkyl-2-oxazoline) OROZO and methacrylic acid graft copolymers were prepared as DDS-available temperature/pH dual-responsive materials. The temperature-responsive OROZO can be adjusted to be hydrophilic or hydrophobic depending on the alkyl group. Our laboratory synthesized various hydrophilic PROZO telechelics and applied them to various materials.

From these research, the alkyl group in the ROZO unit was selected to be the methyl group, which is the most hydrophilic in this study. The degree of polymerization was targeted at n = 20, since the longer the polymer chain length, the more ordered the structure.

Keywords : Polyoxazoline,; DDS; Temperature-response; Biocompatibility

ドラッグデリバリーシステム（DDS）は、体内の薬物分布を制御することで、薬物の効果を最大限に高め、副作用を最小限に抑えることを目的とした技術である。優良な DDS の開発においては、薬剤放出における時間的・空間的制御を可能とする機能性キャリア材料が重要となる。温度・pH 二重応答性材料として、オリゴ（2-アルキル-2-オキサゾリン）OROZO とメタクリル酸のグラフト共重合体を調製した。温度応答性を示す OROZO は、アルキル基により親水性・疎水性が調整可能であるため、従来のキャリアよりも繊細な薬剤放出挙動が期待できる。当研究室では、各種親水性 PROZO telechelics を様々な方面に適用してきた。今回、R は最も親水性が高いメチル基を選択した。重合度は、ポリマー鎖長が長いほど規則的な構造を示すことから、n = 20 を目標にして合成実験を行った。

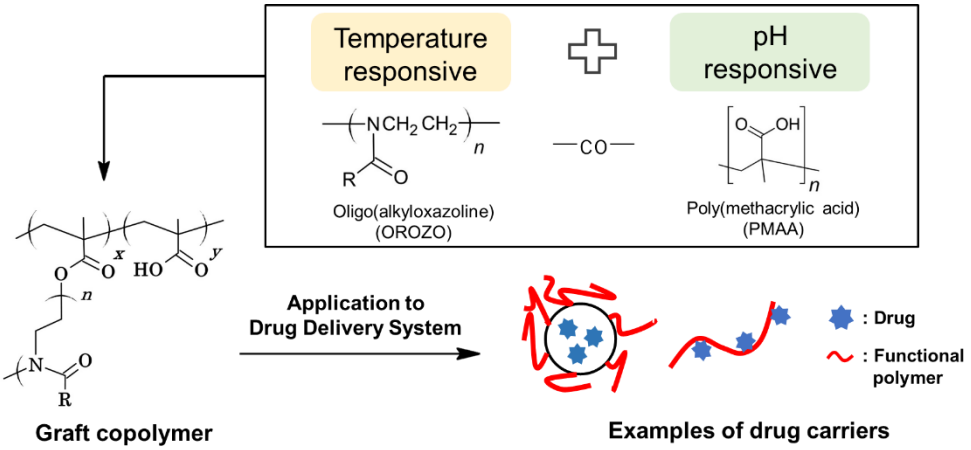


Fig. 1. Application of dual-responsive graft copolymers to drug delivery systems.

© The Chemical Society of Japan

低ファウリング性を有する PVDF 製限外ろ過膜の研究

（東レ株式会社）○橘 高志・志村 俊・花川 正行
Study of PVDF ultrafiltration membranes with low-fouling properties (Toray Industries, Inc.)
○Takashi Tachibana, Shun Shimura, Masayuki Hanakawa,

Poly (vinylidene fluoride) (PVDF) Ultrafiltration membranes have been widely used for separation processes in various fields due to high chemical resistance and good filtrate water quality. From the viewpoint of stable operation of membranes, both the pore structure and the surface condition of the membranes are very important in order to reduce penetration and adhesion of foulants to membranes. In order to obtain design guidelines for the pore structure, we evaluated the membrane structure formation process during the non-solvent induced phase separation (NIPS) process by *in-situ* small-angle X-ray scattering (SAXS). As a result, it was confirmed that the growth of the radius of gyration became slower with increasing molecular weight of PVDF (Fig. 1). In order to obtain design guidelines for low-adhesion surfaces, we also evaluated the adhesion of organic materials by the quartz crystal microbalance (QCM) method. It was confirmed that the amount of adhesion of BSA or β-glucan were significantly reduced by coating with low-adhesion polymers.
Keywords : Membrane; phase separation, adhesion

ポリフッ化ビニリデン（PVDF）製の限外ろ過膜は、化学的耐久性や、ろ過品質優れていることから、様々な分離プロセスに用いられている。分離膜の長期安定ろ過の観点で、膜へのファウラントの侵入や付着を抑制する、膜構造と表面状態の両方が重要である。そこで、膜構造の設計指針を得るために、*in-situ* 小角 X 線散乱（SAXS）による非溶媒誘起相分離（NIPS）過程の膜構造形成プロセス評価を行った。その結果、分子量の増大に伴い、慣性半径の成長が緩やかになることを確認した（Fig. 1）。また、低付着性表面の設計指針を得るために、水晶振動子マイクロバランス（QCM）法による有機物の付着評価を行い、低付着性のポリマーをコーティングすることにより、BSA または β-グルカンの付着量が大幅に低減することを確認した。（Fig. 2）

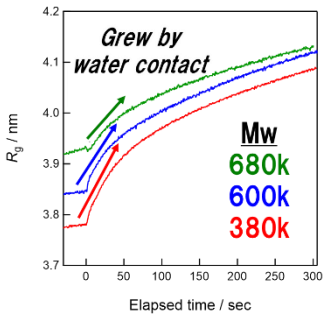


Fig.1 Diameter of aggregate calculated by Guinier approximation

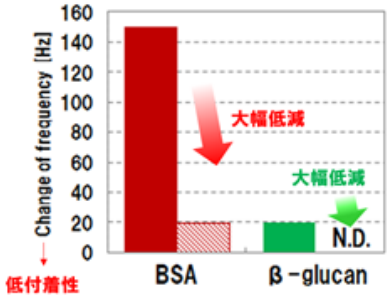


Fig.2 Amount of BSA and β-glucan adherence

© The Chemical Society of Japan

架橋部位にアゾベンゼンを含む光応答性環動エラストマーの合成および物性

（芝工大工[1]）○萩原 唯翔[1]・木戸脇 匡俊[1]
Synthesis and Properties of Photoresponsive Slide-Ring Elastomers Containing Azobenzene in the Crosslinking Sites ([1]Shibaura Institute of Technology) ○ Yuito Hagiwara[1], Masatoshi Kidowaki[1]

Slide-ring elastomers have figure-8 cross-linking points in the cyclic molecule, which gives them excellent extensibility, flexibility, and mechanical properties[1)]. Therefore, they are expected to be applied as soft actuators. However, there are only a few reports on photoresponsive slide-ring elastomers composed of photoresponsive molecules and polyrotaxane (PR), and some issues have been raised in terms of responsiveness and flexibility. In this study, we have investigated the physical and photoresponsive properties of the slide-ring elastomer film prepared by crosslinking the mixture of hydroxy-terminated azobenzene derivatives and PR consisting of cyclodextrin and polyethylene glycol with hexamethylene diisocyanate as a crosslinker.

When the stretched elastomer film was irradiated with 365 nm UV, it bent toward the irradiated side, showing a bending angle of about 90° after 4 s and 130° after 6 s from the start of irradiation. However, no subsequent flexural return due to visible light irradiation could be confirmed.

Keywords : azobenzene, polyrotaxane, actuator, slide-ring elastomer

環動エラストマーは環状分子に 8 の字架橋点を有することから、伸張性、柔軟性、機械的特性に優れている[1)]。そのため、ソフトアクチュエータとしての応用が期待されている。しかし、光応答性分子とポリロタキサン (PR) から成る光応答性環動エラストマーの研究報告は数少なく、応答性や柔軟性において課題点が挙げられている。本研究では、水酸基末端をもつアゾベンゼン誘導体とシクロデキストリンとポリエチレングリコールからなる PR を混合し、ヘキサメチレンジイソシアネートで架橋してフィルム上のエラストマーを作製し, その熱物性や力学特性, 光応答特性を調査した。

作製したエラストマーを延伸処理した後，365 nm の UV を照射したところ、照射側に屈曲し、照射開始から 4 秒後に約 90°、6 秒後に 130°の屈曲角度を示した。その後の可視光照射による曲げ戻しは確認できなかった。

1) Y. Okumura, K. Ito, Adv. Mater., 2001, 13, 485-487.

© The Chemical Society of Japan

ヒアルロン酸ナトリウム水溶液の二量体形成とゲル化点

（京工繊大院工芸 [1]）○高田祥吾 [1]・一ノ瀬暢之 [1]・井上翔太 [1]・藤田佳奈子 [1]・花木拓海 [1]

Dimerization and gelation of sodium hyaluronate in water ([1]Kyoto institute of technology) ○Shogo Takada,[1] Nobuyuki Ichinose,[1] Shota Inoue,[1] Takumi Hanaki,[1] Kanako Fujita[1]

Although a number of spectroscopic studies on the intra/intermolecular association of hyaluronan (HA) in aqueous solutions have been reported, little is known for the detailed concentration dependence. We have studied the HA concentration dependences of adsorption behavior of fluorescent probes onto the hydrophobic patches of HA and the mechanical surface tension of aqueous solutions. The inflection points observed for the mechanical surface tension and fluorescence spectroscopy coincided to the overlap concentration of monomeric and dimeric HA with the molecular weight of 10^6 Da.
Keywords : Surface tension, Fluorescence measurement, Hyaluronan, Sol-gel transition

ヒアルロン酸は二糖単位を持つグリコサミノグリカンの一つで、人体では皮膚や関節滑液に含まれる重要な生体高分子である。粘弾性測定および NMR や IR などの分光測定からその水溶液中の分子内／分子間相互作用について報告している研究は多い[1]。しかし二量化およびゲル化の濃度依存性に関する報告は少ない。本研究ではヒアルロン酸ナトリウム（HA）水溶液の機械的表面張力測定および蛍光分子の疎水面への吸着によるスペクトル変化の濃度依存性から HA 鎖の会合挙動を検討した。

ヒアルロン酸ナトリウム（分子量 1×10^6 Da）水溶液の機械的表面張力は液体の水と同様の表面張力を示したが、0.2wt%において屈曲点を示して固体的な挙動となったことから、最低ゲル化濃度とした（図 1(a)）。また、ピレンなどの蛍光プローブを添加した HA 水溶液の蛍光スペクトルの振動バンド強度比、蛍光寿命、蛍光強度は、0.02wt%および 0.2wt%において屈曲点を示した（図 1(b)）。これらの濃度は HA 鎖モノマー、ダイマーの重なり濃度と考えられ、0.02wt%は HA ダイマーの生成が起こり始める濃度と帰属した。

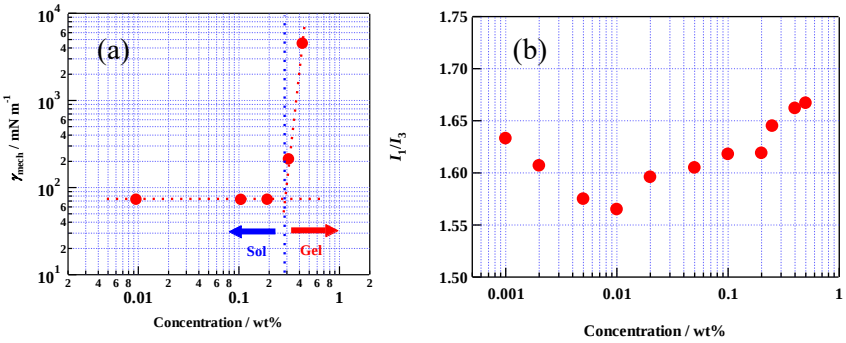


図 1 . 種々の濃度におけるヒアルロン酸ナトリウム(HA)水溶液の(a) 機械的表面張力、(b) ピレンの蛍光スペクトルにおける振動バンド強度比.

参考文献

1) M. K. Cowman, S. Matsuoka, *Carbohyd Res.* **2005**, *340*(5), 791-809.

© The Chemical Society of Japan

Zonal Effects on Cell Growth and Proliferation by Gradient-Photopatterned Polymer Substrate

([1]*School of Materials Science, Japan Advanced Institute of Science and Technology,* [2]*National Nanotechnology Center (NANOTEC), National Science and Technology Development Agency (NSTDA)*) ○Sugandha Singh[1], Harit Pitakjakpipop [2], Kazuaki Matsumura[1]

Keywords: AESO; gradient; photopatterning; biomaterials

Over the last few years biomaterials have seen a shift in focus towards the material's inductive properties apart from simply having conductive effects on cell growth and differentiation [1]. Being able to recapitulate the natural environment of the growing cells is an important parameter towards success of any biomaterial. In this study, we attempt to design a gradient-photopatterned polymer substrate that can enhance cell-substrate interactions and mediate stem cell differentiation. We used acrylated epoxidized soybean oil (AESO) as a primary component for the material fabrication. AESO in presence of a photoinitiator can be easily fabricated into thin films of polymer when irradiated by a UV source. Fig.1 illustrates photopatterned AESO sheet fabrication which used ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA) as a cross linker resulting in better resolution of micropattern formation using a high-resolution photomask. This technique was employed to generate intricate scaffold surface patterns of various dimensions resembling a honeycomb arrangement [2]. The percentage of acrylic acid (AAC) in the constituent resin was seen to have a direct relationship with stiffness of the substrate which was confirmed through mechanical testing. This property allows us to vary the amount of the constituent elements that can enable us to set up a gradient (chemical/mechanical) along the length of the polymer. This method can be useful in achieving a zonal distinction over the polymer surface to form local niches that can support cell growth. This has been demonstrated by culturing a fibroblast cell line over individual polymer films having a particular set composition. The cell adhesion properties were observed to differ with the changing composition for each set. This work is an attempt to understand how the local environment present *in vivo* can influence cell behavior and function. Being able to mimic the natural processes *in vitro* can serve as a medium to develop more compatible and robust biomaterials in the future.

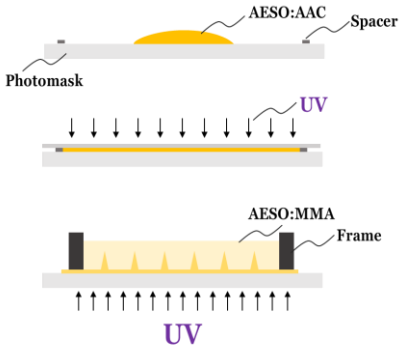


Fig.1 Schematic illustration of photopatterned AESO sheet fabrication

[1] Ripamonti, Ugo, et al. Biomaterials,33, 3813-3823 (2012)
[2] Pitakjakpipop H et al., Biomacromolecules, 23, 365-376 (2022)

© The Chemical Society of Japan

Effect of stainless-steel corrosion products during hydrothermal dechlorination of polyvinyl chloride

([1]*Research and Development, Hosei University*, [2]*Department of economics, Hosei University*)
○Douglas Hungwe,[1] Satomi Hosokawa,[1] Yuki Yamasaki[2]
Keywords: Hydrothermal dechlorination; Polyvinyl chloride, Response Surface Methodology, Central Composite Design

Hydrothermal dechlorination of polyvinyl chloride (PVC) is primarily performed in stainless steel reactors prone to chlorine-induced pitting corrosion, contaminating the reaction media with Fe^{2+}, Ni^{2+}, and Cr^{2+} and possibly triggering shifts in degradation chemistry. This study investigated the single and synergistic influence of Fe^{2+} and Ni^{2+} on urea-assisted hydrothermal dechlorination of polyvinyl chloride under mild conditions. Significant improvement in dechlorination degree was observed at 210 °C when 5 mmol Fe^{2+} or 10 mmol Ni^{2+} was added. Furthermore, positive interaction between the cations was confirmed when the simultaneous use of 1 mmol Fe^{2+} and 0.25 mmol Ni^{2+} achieved the same catalytic performance. The presence of these ions prevented adhesive contact of PVC particles, thus limiting mass-transfer resistance and the autocatalytic effect of HCl. Combined central composite design (CCD) and response surface methodology (RSM) revealed that dechlorination and the improvement thereof were dependent on temperature ($p < 0.0001$). Ni^{2+} and Fe^{2+} exerted a quadratic and linear effect on dechlorination, respectively. The highest catalytic activity occurred in the temperature range of 217.5 °C - 222.5°C. The results show that even very low concentrations of Ni^{2+} and Fe^{2+} accelerated dechlorination, indicating the inappropriateness of using steel reactors for determining intrinsic PVC degradation chemistry. Therefore, the use of stainless-steel reactors is discouraged, and at the same time, using Fe-Ni or scrap steel as cheap catalytic agents shows potential.

© The Chemical Society of Japan

[P2-2pm] 21. Energy and Related Chemistry, Geo and Space Chemistry

Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-2pm-01] Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 1 - Separation of Formic Acid from a Dilute Aqueous Solution by Extraction Using an Organic Base and Solvent -

○Yoshihiro Kikuzawa[1], Masahito Shiozawa[1] (1. TOYOTA CENTRAL R&D LABS., INC.)

[P2-2pm-02] Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 2 - Improvement in the durability of highly active IrO_x electrodes for electrocatalytic oxygen evolution reaction -

○Masahito Shiozawa[1], Kousuke Kitazumi[1], Mina Iwai[1], Shintaro Mizuno[1], Naohiko Kato[1], Yasuhiko Takeda[1], Tsuyoshi Hamaguchi[1] (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

[P2-2pm-03] Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 3 - Separation of formic acid from a potassium phosphate buffer electrolyte -

○Naohiko Kato[1], Masahito Shiozawa[1], Yoshihiro Kikuzawa[1], Yasuhiko Takeda[1] (1. Toyota Central R&D Labs., Inc.)

[P2-2pm-04] Fabrication and evaluation of bio-solar cell using photosynthetic complexs

○Tatsuya Yamamoto[1], Morio Nagata[1] (1. Tokyo University of Science)

[P2-2pm-05] Preparation of copper bismuth oxide photocathode electrodes by co-electrodeposition and characterization of photoelectrochemical water splitting

○Shota Sakata[1] (1. Osaka Institute of Technology)

[P2-2pm-06] Photoelectrochemical solar hydrogen production using a Fe^{2+}/Fe^{3+} redox system with $BiVO_4$ powder

○Fuga Shimmachi[1], Ene Shibuya[1], Harunaga Ogawa[1], Yuki Kojima[1] (1. Hiroo Gakuen Senior High School)

[P2-2pm-07] Green-Solvent-Soluble, Highly Efficient Dopant-Free Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells

○Nobuko Onozawa-Komatsuzaki[1], Daisuke Tsuchiya[2], Inoue Shinichi[2], Atsushi Kogo[1], Toshiya Ueno [2], Takurou N. Murakami[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2. Nippon Fine Chemical Co., Ltd.)

[P2-2pm-08] Control of Photoinduced Electron Transfer Utlizing Electrostatic Interactions in Polymer Matrix

○Yilin Cao[1], Yuichiro Kobayashi[1], Hiroyasu Yamaguchi[1] (1. Osaka Univ.)

[P2-2pm-09] Develepment of high-performance solid-state dye-sensitized solar cells with a multi-layered nanostructured TiO_2/PEDOT hybrid material

○Mei Matsui[1], Rina Harata[1], Shinapol Toranathumkul[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1] (1. Gifu University)

[P2-2pm-10] Elucidation of low-temperature crystallization mechanisms of TiO_2 derived from an titanium-oxo cluster and solar cells application

○Naohide Nagaya[1], Shinapol Toranathumkul[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1] (1. Gifu University)

©The Chemical Society of Japan

[P2-2pm-11] Photoelectrochemical properties of $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ photoelectrodes prepared by co-electrodeposition

○Yui Hamada[1] （1. Osaka Institute of Technology）

[P2-2pm-12] Synthesis of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$-based mixed oxide ion-electron conductors and local structure analysis by MD-RMC method

○Masashi Watanabe[1], Naoto Kiamura[1], Chiaki ishibashi[1], Yasushi idemoto[1] （1. Tokyo University of Science）

[P2-2pm-13] Composition dependencies of conduction properties, average, local, and electronic structures of $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ with A-site deficient perovskite structure

○Yizhong Tang[1], Naoto Kitamura[1], Chiaki Ishibashi[1], Yasushi Idemoto[1] （1. Tokyo university of science）

[P2-2pm-14] Elucidation of local structure and electronic structure analysis during discharge process using first-principles calculation of spinel type 0.3Mg1.5Mn0.5O4-0.7Mg1.33V1.57Ni0.1O4 system oxide

○Yusuke Ogita[1], Chiaki Ishibashi[1], Naoto Kitamura[1], Yasushi Idemoto[1] （1. Tokyo University Of Science）

[P2-2pm-15] Introduction of substituents on terpyridine iron complex to improve its solubility and application to catholytes for redox-flow batteries

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

[P2-2pm-16] Characterization of azopolymers as cathode materials for sodium-ion batteries

○Ryo Matushima[1], Hirofumi Yoshikawa[1], Yuudai Aoi[1] （1. kwanseigakin university）

[P2-2pm-17] Electrochemical Mg^{2+} Insertion/Deinsertion into/from Rutile TiO_2 in Non-Grignard Solutions

○Keito Yamamoto[1], Masahiro Shimizu[1], TRUC THI THANH NGUYEN[1], Susumu Arai[1] （1. Shinshu University）

[P2-2pm-18] Relationship between physical properties of spinel-type Co_3O_4 used in air electrodes of metal air battery and oxygen generation/reduction reaction activity

○Seiryu Suzuki[1], Ikuma Takahashi[1] （1. Chiba Institute of Technology）

[P2-2pm-19] Spectroscopic and Biophysical Methods to Determine Differential Salt-Uptake by Primitive Membraneless Polyester Microdroplets

○Chen Chen[1], Ruiqin Yi[1], Motoko Igisu[3], Chie Sakaguchi[4], Rehana Afrin[1], Christian Potiszil[4], Tak Kunihiro[4], Katsura Kobayashi[4], Eizo Nakamura[4], Yuichiro Ueno[1,5,3], Andre Antunes[8], Anna Wang[7], Kuhan Chandru[6], Tony Z. Jia[1,2] （1. Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, 2. Blue Marble Space Institute of Science, 3. JAMSTEC, 4. Institute for Planetary Materials, Okayama Univ., 5. Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, 6. National University of Malaysia, 7. UNSW Sydney, 8. Macau University of Science and Technology (MUST) ）

[P2-2pm-20] Synthesis and Thermoelectric Properties of Nickel Complexes with One and Two-Dimensional π-Conjugated Systems

○Riku Fukuzaki[1], Kazuki Ueda[1], Takumu Ito[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] （1. Osaka Institute of Technology）

©The Chemical Society of Japan

[P2-2pm-21] Fabrication of Thermoelectric Films Containing NiETT by Solution Process

○Tomoya Yaoita[1], Takumu Ito[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] （1. Osaka Institute of Technology）

[P2-2pm-22] Thermoelectric Properties of π-Conjugated Nickel Complex Containing Bithiophene Unit

○Devon Aditya Jobs[1], Ito Takumu[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] （1. Osaka Institute of Technology）

©The Chemical Society of Japan

ギ酸を生成物とする人工光合成システム１　—有機塩基と有機溶媒を用いた抽出によるギ酸希薄水溶液からのギ酸の分取—

（豊田中研）○菊澤 良弘・塩澤 真人

Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 1 - Separation of Formic Acid from a Dilute Aqueous Solution by Extraction Using an Organic Base and Solvent - (*Toyota Central R&D Labs., Inc.*)

○Yoshihiro Kikuzawa, Masahito Shiozawa

We are developing an artificial photosynthesis system that provides formic acid (HCO_2H) from CO_2 by using sunlight energy. Recently, we constructed a 1 m^2-sized photosynthetic cell with a high efficiency of solar-to-HCO_2H energy conversion (10.5%) [1,2]. However, the concentration of the synthesized HCO_2H solution is dilute (0.01-0.03 mol/L), so separation and concentration are necessary for storage and utilization. Herein, we reported HCO_2H extraction from its solution in pure water with low energy consumption, using trioctylamine ($NOct_3$) as an organic base and dichloromethane (DCM) as an organic solvent (Fig.1). While the rate of HCO_2H extracted from an aqueous solution (0.10 mol/L) by $NOct_3$ only was low (8.8%), the extractant consisting of $NOct_3$ and DCM notably improved the extraction rate (79%). In addition, a concentrated HCO_2H solution was obtained (0.85 mol/L) after a removal of DCM from the latter extract by evaporation in a reduced pressure. In a similar way, a dilute aqueous solution of HCO_2H (0.01 mol/L) gave a 0.51 mol/L HCO_2H solution (64%).

Keywords : Formic Acid; Separation; Extraction; Artificial photosynthesis

当所では、太陽光エネルギーを利用して二酸化炭素 (CO_2) からギ酸 (HCO_2H) を製造する人工光合成の実現に取り組み、1 m^2 サイズの人工光合成セルで 10.5%の高いエネルギー変換効率を実現した [1,2]。ただし、生成した HCO_2H の濃度は 0.01-0.03 mol/L であるため、貯蔵や二次利用のためには、HCO_2H を分取して濃度を向上させる必要がある。本研究では、エネルギーを大きく消費せずに HCO_2H の水溶液から HCO_2H を分取する手法として、有機塩基と有機溶媒による抽出を検討し、まず純水中の HCO_2H に適用した (図 1)。

有機塩基としてトリオクチルアミン ($NOct_3$) を用いて、0.10 mol/L の HCO_2H の水溶液からの抽出を行ったところ、抽出率は低い値 (8.8%) に留まった。これに、有機溶媒としてジクロロメタン (DCM) を併用すると、抽出率が大きく向上した (79%)。さらに後者の抽出液から DCM を減圧留去することで、高濃度の HCO_2H の溶液が得られた (0.85 mol/L)。0.01 mol/L の HCO_2H の水溶液で DCM と $NOct_3$ による抽出、DCM の減圧留去を検討したところ、0.51 mol/L の HCO_2H の溶液が得られた (64%)。

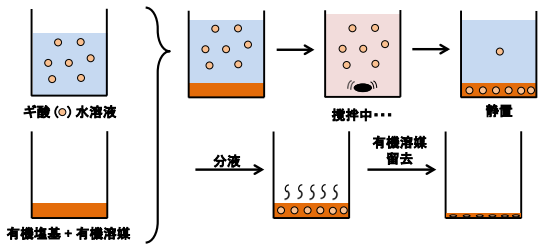


図1 有機塩基と有機溶媒を用いたギ酸の分取手順

1)　N. Kato, et al., *Joule* **2021**, *5*, 687. 2) N. Kato,et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 16031.

© The Chemical Society of Japan

ギ酸を生成する人工光合成システム 2　－高活性な酸素発生反応を示す IrO_x 電極の耐久性向上－

（豊田中研）○塩澤 真人・北住 幸介・岩井 美奈・水野 真太郎・加藤 直彦・竹田 康彦・濱口 豪

Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 2 - Improvement in the durability of highly active IrO_x electrodes for electrocatalytic oxygen evolution reaction -

(*Toyota Central R&D Labs., Inc.*) ○Masahito Shiozawa, Kosuke Kitazumi, Mina Iwai, Shintaro Mizuno, Naohiko Kato, Yasuhiko Takeda, Tsuyoshi Hamaguchi

Hydrated iridium oxide ($IrO_x{\cdot}nH_2O$) exhibits high catalytic activity for electrochemical oxygen evolution reaction (OER) even in near-neutral electrolytes. This great feature has been exploited for our large-sized artificial photosynthetic cells. However, its low durability was an obstacle for practical applications. Previously, heat treatments traded off the activity against the durability. In this study, we applied vacuum heat treatments at low temperatures (40–80 °C). The non-treated electrode of a glass substrate covered with F-doped SnO_2 (FTO) loaded with $IrO_x{\cdot}nH_2O$ particles initially showed a high OER current. However, the current rapidly reduced because of detachment of the IrO_x particles. The degradation was significantly suppressed with maintaining the initial high activity by the vacuum heat treatments. SEM observations and XRF analyses clarified a reduction in the detachment of the IrO_x particles. Infrared absorption spectra indicated a decrease in the amount of hydrated water and hydroxyl groups surrounding the IrO_x particles with increasing treatment temperature. These results suggest that these species have important roles in the inter-particle binding force and OER activity.

Keywords : Oxygen evolution reaction, IrO_x, Electrocatalyst, Vacuum heat treatment, Durability

水和酸化イリジウム（$IrO_x{\cdot}nH_2O$）は、中性に近い pH の電解液中でも電気化学的酸素発生反応（OER）に対する高い触媒活性を示すので、人工光合成セルの大型化に用いられた。しかし、低い耐久性が実用へ向けての問題であった。従来より、耐久性向上のために加熱処理が行われたが、活性が低下するトレードオフの関係であった。そこで、低温（40-80℃）での真空加熱処理を適用した [1]。フッ素ドープ酸化錫膜（FTO）付きガラス基板に $IrO_x{\cdot}nH_2O$ 粒子を担持した IrO_x 電極（未処理）を中性付近の pH の電解液中で用いると、初期は所定の印加電圧で高い OER 電流を示したが、IrO_x 粒子の脱離により電流が急速に低下した。これに対し、40–80℃での真空熱処理を行うと、初期の高い電流を維持しながら劣化が大幅に抑制された。SEM と XRF により IrO_x 粒子の脱離の減少が確認された。赤外吸収分光測定により、処理温度の上昇に伴う IrO_x 粒子の水和水と水酸基の減少が明らかになったことから、粒子間結合力と OER 活性に対するこれらの重要な役割が示唆された。

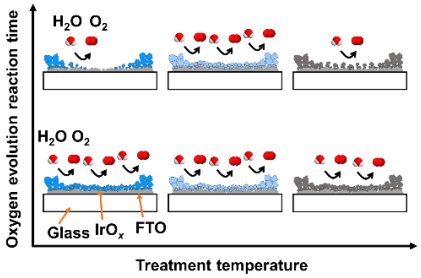


Fig.1　Post vacuum heat treatment at a suitable temperature suppresses detachment of $IrO_x{\cdot}nH_2O$ OER catalyst particles under operation.

1) M. Shiozawa, et al., *Electrocatalysis* **2022**, *13*, 30.

© The Chemical Society of Japan

ギ酸を生成する人工光合成システム３　－リン酸カリウム緩衝電解液からのギ酸の分取－

（豊田中研）塩澤 真人・菊澤 良弘・○加藤 直彦・竹田 康彦
Artificial Photosynthesis System Producing Formic Acid 3 - Separation of formic acid from a potassium phosphate buffer electrolyte - (*Toyota Central R&D Labs., Inc.*) Masahito Shiozawa, Yoshihiro Kikuzawa, ○Naohiko Kato, Yasuhiko Takeda

We are developing highly efficient large-sized artificial photosynthetic cells that reduce CO_2 to organic valuables. The newly designed 1 m^2-sized cell consisting of an electrochemical reactor and crystalline silicon solar cells converted CO_2 to formate with a high conversion efficiency of 10.5%[1,2]. Thus, the next challenges are to extract and condense the formic acid in a potassium phosphate buffer (KPi) aqueous solution used as the electrolyte. Formic acid contained in pure water (0.01 molar) was extracted with a high extraction rate in the form of a salt with trioctylamine ($NOct_3$), which is an organic base, using an extractant consisting of $NOct_3$ and an organic solvent. However, the extraction rate lowered when this extractant was applied to formic acid dissolved in the KPi electrolyte. NMR analyses revealed that the formic acid formed potassium formate and hence did not bind to $NOct_3$. In this study, we improved the extractant by adding phosphoric acid for protonating the potassium formate to formic acid. In addition, the composition of the KPi electrolyte was adjusted to reduce the amount of the phosphoric acid required. We used a compact mixer-settler for the extraction process. As a result, the $NOct_3$ salt of formic acid was extracted at a high rate of 82%.
Keywords : Formic acid; Artificial photosynthesis; Extraction, Organic base

CO_2 を還元してギ酸に変換する人工光合成セルの高効率化と大型化の両立に取り組んでいる。電気化学リアクターと結晶シリコン太陽電池を組み合わせた最新の 1 m^2 サイズのセルは、10.5%の高いエネルギー変換効率で CO_2 からギ酸を生成した[1,2]。次の課題は、電解液であるリン酸緩衝水溶液に溶解したギ酸生成物の抽出・濃縮である。ギ酸の純水溶液（濃度 0.01 M）に有機塩基の一種であるトリオクチルアミン($NOct_3$)と有機溶媒を抽出剤に用いると、ギ酸が $NOct_3$ と塩を形成して高効率で抽出された。しかし、この抽出剤をリン酸緩衝水溶液中のギ酸に適用すると、低い抽出率に留まった。このとき、ギ酸はカリウム塩となり $NOct_3$ とは結合しないことが NMR 分析よりわかった。そこで、ギ酸カリウムをギ酸にプロトン化させる為のリン酸を抽出液に添加した。抽出プロセスには小型のミキサーセトラーを使用した。さらに、必要なリン酸の添加量を低減する為に、セルの電解液の組成を調整した。これらの結果、ギ酸の $NOct_3$ 塩が 82%の高い比率で抽出された。1) N. Kato, et al., *Joule* **2021**, *5*, 687.　2) N. Kato, et al., *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2021**, *9*, 16031.

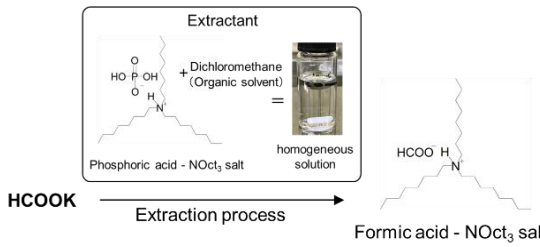


Fig.1　Extraction of formic acid using an extractant consisting of $NOct_3$ in dichloromethane and phosphoric acid.

© The Chemical Society of Japan

光合成材料を用いたバイオ太陽電池の作製と評価

(東理大工[1]) ○山本 竜也[1]・永田 衛男[1]
Fabrication and evaluation of bio-solar cell using photosynthetic complexes ([1]*Faculty of Engineering, Tokyo University of Science*) ○Tatsuya Yamamoto,[1] Morio Nagata[1]

While energy consumption is increasing along with economic growth, the world is aiming to break away from dependence on fossil fuels. Therefore, solar energy is attracting attention as a renewable energy source that can provide the largest amount of energy.
Therefore, we have focused on photosynthetic protein complex (photosystem I, PS Ⅰ), which is used by plants to utilize sunlight for photosynthesis. We are fabricating bio-solar cells that capture light energy as electrical energy using PS I as a cleaner solar cell. Previously, we developed a bio-solar cell incorporating an artificial light-harvesting antenna system (PTCDI, a perylene di-imide derivative) and the photosynthetic protein complex PS I [1] and reported improved photoelectric conversion efficiency in the visible light range. Based on this, we are also working on the use of scattered light that bounces off the dye substrate and in the near-infrared region, where bio-solar cells have not been able to make use of.
Keywords : Bio-solar cell; Photosynthetic complexes; Light-harvesting

エネルギー消費量は経済成長とともに増加している一方、化石燃料の依存脱却を世界中が目指している。太陽光エネルギーが最も多くのエネルギー量を賄うことが出来る再生エネルギーとして注目されている。

そこで我々は、植物が太陽光を光合成に利用する際に使用している光合成タンパク質複合体(photosystem I, PSI)に注目した。よりクリーンな太陽電池としてPSIを用いて、光エネルギーを電気エネルギーとして取り出すバイオ太陽電池を作製している。以前に、人工的な光捕集アンテナ系(ペリレンジイミド誘導体)と光合成タンパク質複合体 PSIを組み込んだバイオ太陽電池を開発し[1]、可視光領域での光電変換効率の向上が報告した。これを基に、バイオ太陽電池が利用できていなかった近赤外光領域やポリマー粒子(0.3 μm)を使って作製した空孔を含んだ TiO_2層(Figure1)による散乱光の利用にも取り組んでいる。散乱光の利用した I-V 曲線(Figure2)を示す。

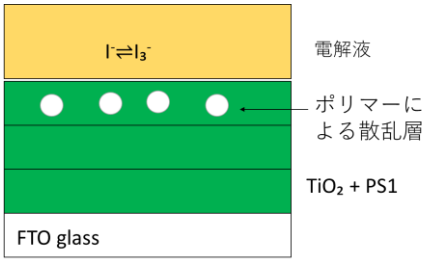


Figure 1. ポリマーを用いて作製した TiO_2層

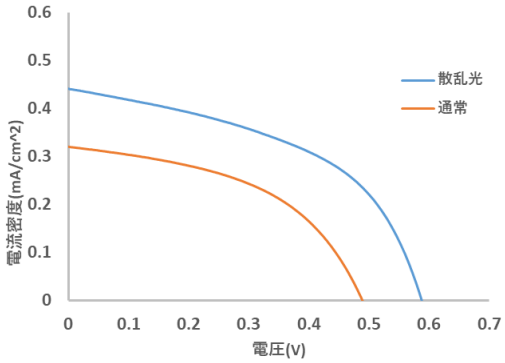


Figure 2. I-V 曲線

[1] Yuya Takekuma, Morio Nagata et al., *ACS Appl. Energy Mater*. **2019**, 2, 3986-3990

© The Chemical Society of Japan

共電着法による酸化銅ビスマス光カソード電極の作製および光電気化学的水分解の特性評価

（阪工大工）坂田翔太・東本慎也
Preparation of copper bismuth oxide photoelectrodes fabricated by co-electrodeposition and characterization of photoelectrochemical water splitting (*Osaka Institute of Technology*) Shota Sakata, Shinya Higashimoto

Photoelectrochemical (PEC) hydrogen production systems are regarded as a promising solution to energy and environmental problems. Copper-bismuth oxide (CBO) has attracted attention in recent years as a PEC water splitting. The CBO photoelectrodes are effective in combination with n-type semiconductor photoelectrodes, since overall water splitting is expected to be realized. In this study, CBO photoelectrodes with various compositions of Cu and Bi were prepared by co-electrodeposition of Cu and Bi on a FTO substrate, followed by annealing in air. The CBO photoelectrode was employed for the PEC water splitting, and it was found that the Cu-rich CBO photoelectrode exhibited a high photocurrent efficiency with an onset potential at more than +1.0 V vs. RHE.
Keywords：co-electrodeposition; copper bismuth oxide; photoelectrochemical water splitting; cathodic photocurrent

エネルギー・環境問題の解決策の一つとして、光電気化学的水素製造システムの構築が重要である。酸化物系銅－ビスマス（CBO）酸化物はp型半導体として、水の光分解による水素生成用光電極として、近年注目されている[1)]。CBO光電極は、n型半導体光電極との組み合わせにより、水の完全分解の実現が期待される。

本研究では、導電性FTO基板上へのCu, Bi水溶液中での共電着による電解析出、続いて空気中での熱処理により、各種Cu, Biの組成の異なるCBO光電極を作製した。X線回折法により、単斜晶構造を有しており、また、DRS測定よりバンドギャップが約1.7 eVを示すCBOの作製に成功した。Cu-リッチなCBO光電極を用いて水の光分解を行ったところ、**図1**に示すようなカソード光電流を与え、オンセットポテンシャルは+1.0V vs. RHE以上を有することを明らかにした。電極組成と光電気化学特性との関連性について言及する。

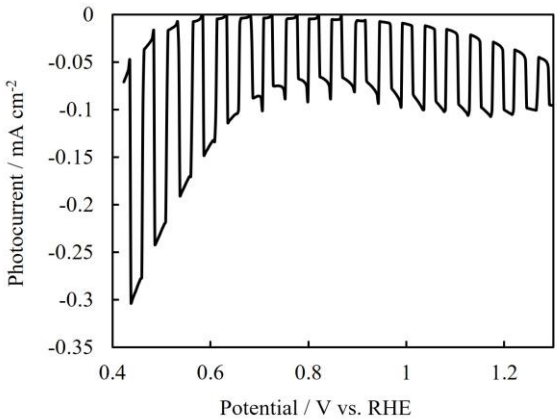


図1　リン酸緩衝溶液（pH：7.15）中における水の光分解を伴う光電流

1) Photoelectrochemical overall water splitting with textured $CuBi_2O_4$ as a photocathode, J. Li, M. Griep, Y. S. Choi, D. Chu, *Chem. Commun., 2018,54, 3331*.

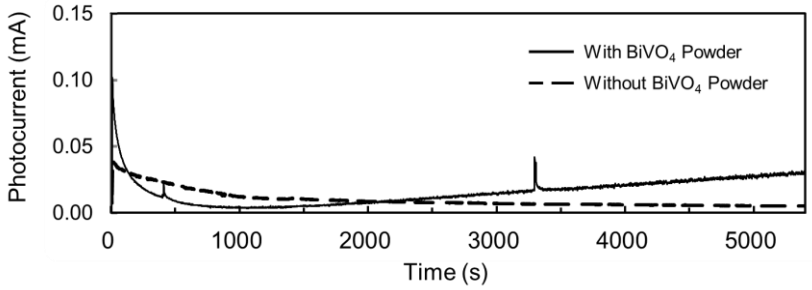
© The Chemical Society of Japan

粉末型 $BiVO_4$ 光触媒と Fe^{2+}/Fe^{3+} 酸化還元サイクルを用いた光電気化学的水素合成

（広尾学園高等学校 [1]）○新町 風雅 [1]・渋谷 恵音 [1]・小川 陽流 [1]・小島 雄紀 [1]
Photoelectrochemical solar hydrogen production using a Fe^{2+}/Fe^{3+} redox system with $BiVO_4$ powder ([1]Hiroo Gakuen High School) ○Fuga Shimmachi[1], Ene Shibuya[1], Harunaga Ogawa[1], Yuki Kojima[1]

The photoelectrochemical system with Fe^{2+}/Fe^{3+} redox cycle was developed for solar hydrogen production, in order to continuously supply Fe^{2+} as a sacrificial reagent. According to a previous report[1)], $BiVO_4$ powder was used for the selective water oxidation and photocatalytic reduction of Fe^{3+}. Higher and continuous photocurrent was observed in the photoelectrochemical system with Fe^{3+} and $BiVO_4$ powder compared to that without $BiVO_4$ power, indicating that Fe^{2+} produced by the reduction reaction of Fe^{3+} on the surface of $BiVO_4$ powder acted as a sacrificial agent and generated higher photocurrent.
Keywords : Photocatalyst; Water Splitting; Hydrogen; Fe^{2+}/Fe^{3+} Redox; Sacrificial Reagent

光触媒を用いた太陽光水素合成は、電子供与性の高い犠牲剤を添加することでより効率的に水素を合成できる。しかし、この手法は犠牲剤を消費するため、実用化においては継続的な犠牲剤の供給が必要となる。そこで本研究では、Fe^{2+}/Fe^{3+}の酸化還元サイクルと水の酸化反応を粉末型光触媒によって選択的に起こすことで、Fe^{2+}の濃度を一定以上に維持した光電気化学的水素合成システムの確立を試みた。アノード電極は、Fe^{2+}の犠牲剤効果がすでに確認されている $BiVO_4$ を用いた。また、粉末型光触媒についても Fe^{2+}/Fe^{3+}共存下での水の選択的酸化と Fe^{3+}の還元が報告されている $BiVO_4$ を用いた [1)]。5.0×10^{-4} mol/L の硝酸鉄(III)水溶液を電解液とした光電気化学システムで、$BiVO_4$ 電極の電極電位を 1.0 [V vs Ag/AgCl]とし、キセノンランプ光を照射させ、$BiVO_4$ 粉末を懸濁させた場合とそうでない場合で 1.5 時間光電流を測定した。下図の通り、$BiVO_4$ 粉末を含まない場合では光電流は減少していったが、$BiVO_4$ 粉末を用いた場合ではおよそ 1000 秒後から電流値が上昇した。また、反応後有意な量の Fe^{2+}が検出されたことから、光電流の上昇は Fe^{2+}の犠牲剤効果によるものと考えられた。



1) Role of iron ion electron mediator on photocatalytic overall water splitting under visible light irradiation using Z-scheme systems. H. Kato, Y. Sasaki, A. Iwase, A. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2007**, 80, 2457.

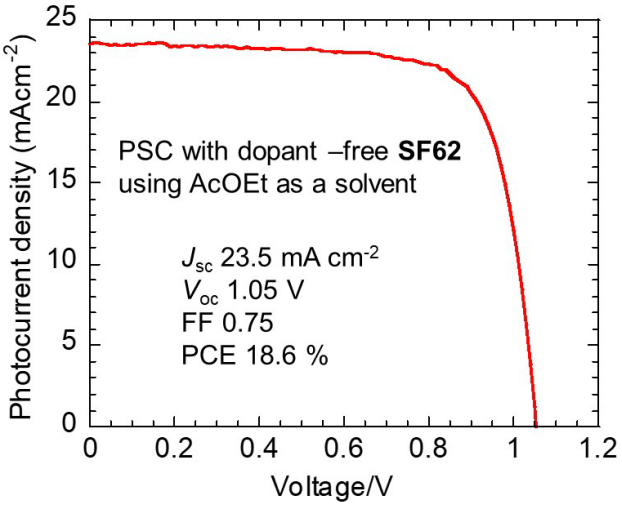
© The Chemical Society of Japan

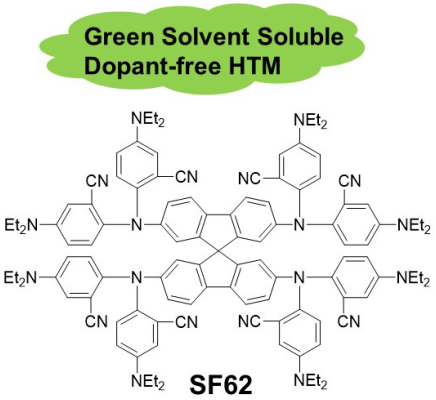
Green-Solvent-Soluble, Highly Efficient Dopant-Free Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells

([1]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST),* [2]*Nippon Fine Chemical Co., Ltd.*) ○Nobuko Onozawa-Komatsuzaki,[1] Daisuke Tsuchiya,[2] Shinichi Inoue,[2] Atsushi Kogo,[1] Toshiya Ueno,[2] Takurou N. Murakami[1]

Keywords: Perovskite solar cell; hole-transporting material; dopant free; green solvent; green solvent

At present, dopant-free hole-transporting materials (HTMs) have been largely explored to improve the performance and stability of perovskite solar cells (PSCs), and significant progresses have been made. In current reports, halogenated solvents (e.g., chlorobenzene and chloroform) are commonly used for HTMs in PSCs since there are very few solvents for HTMs in PSCs that do not damage the perovskite layer; however, their use should be avoided as they are known to be hazardous to the environment. Herein, we synthesized a nonhalogenated-solvent-soluble, dopant-free HTM, **SF62**.[1] When depositing HTMs for PSCs, **SF62** could be dissolved with a nonhalogenated and green solvent, ethyl acetate (AcOEt). It is one of the most common organic solvents and is known to have a low environmental impact. Non-doped-**SF62**-based PSCs exhibited higher power-conversion efficiency (18.6%) than doped 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-methoxyphenylamino)-9,9'-spirobifluorene (**Spiro-OMeTAD**)-based ones (18.3%), with enhanced stability.





1) N. Onozawa-Komatsuzaki, D. Tsuchiya, S. Inoue, A. Kogo, T. Ueno, T. N. Murakami, *Appl. Phys. Express* **2023**, *16*, 0165202.

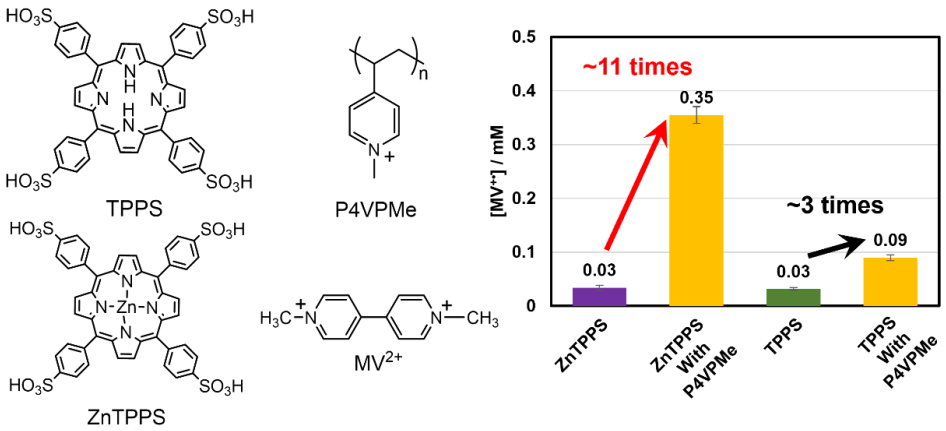
© The Chemical Society of Japan

ポリマーマトリックス中の静電相互作用を利用した光誘起電子移動制御

（阪大院理）○曹 藝霖・小林 裕一郎・山口 浩靖
Control of Photoinduced Electron Transfer Utilizing Electrostatic Interactions in Polymer Matrix (*Graduate School of Science, Osaka University*) ○Yilin Cao, Yuichiro Kobayashi, Hiroyasu Yamaguchi

Natural photosynthetic systems convert light energy to chemical energy efficiently. In the reaction center of purple photosynthetic bacteria, the position and orientation of donor and acceptor molecules are fixed by proteins, and electron transfer between them creates a long-lived charge separation state. Controlling the distance between donor and acceptor is important for efficient electron transfer. We have found that tetraphenylporphine tetrasulphonic acid (TPPS) and its zinc complex (ZnTPPS) form complexes with poly(*N*-methyl-4-vinylpyridinium) (P4VPMe) by electrostatic interaction. In the presence of excess amounts of P4VPMe, although the addition of the electron acceptor methyl viologen (MV^{2+}) did not cause fluorescence quenching, the amount of electron transfer product (methylviologen cation radical ($MV^{+\bullet}$)) increased significantly upon photoirradiation.
Keywords : Photoinduced Electron Transfer; Energy Conversion; Porphyrin; Polyelectrolyte

生体系光合成システムは、光エネルギーを効率良く化学エネルギーに変換する。紅色光合成細菌の反応中心では、ドナー分子とアクセプター分子の位置と向きがタンパク質によって固定され、両者間の電子移動によって長寿命の電荷分離状態が生成する。ドナーとアクセプターの距離制御は電子移動を効率良く進めるために重要である。我々は、アテトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸(TPPS)とその亜鉛錯体(ZnTPPS)がポリ(*N*-メチル-4-ビニルピリジニウム)(P4VPMe)と静電相互作用により錯体を形成することを利用して、ドナー―アクセプター間の電子移動制御を試みた。P4VPMe 過剰量存在下、電子アクセプターであるメチルビオローゲン(MV^{2+})を添加しても蛍光消光は生じないが、光照射により電子移動産物であるメチルビオローゲンカチオンラジカル($MV^{+\bullet}$)の生成量が著しく増加することを見出した。



© The Chemical Society of Japan

多層ナノ構造 TiO_2/PEDOT 複合材料を基盤とする高性能固体型色素増感太陽電池の開発

（岐阜大学[1]）○松井 芽以[1]・原田 里菜[1]・Shinapol Toranathumkul[1]・杉浦隆[1]・萬関一広[1]

Development of high-performance solid-state dye-sensitized solar cells with a multi-layered nanostructured TiO_2/PEDOT hybrid material ([1]*Gifu University*) ○Mei Matsui,[1] Rina Harata,[1] Shinapol Toranathumkul,[1] Takashi Sugiura,[1]Kazuhiro Manseki[1]

Nanostructured TiO_2 materials have been extensively studied owing to their potential applications for sun-light energy conversion. Here we report on high-performance solid-state dye-sensitized solar cells (ss-DSSCs) using a multi-layered nanostructured TiO_2 photoelectrode in combination with poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) as a hole-transport material. We have sintered double-layered TiO_2 films consisting of a rutile-phase nanorod TiO_2 underlayer and an anatase TiO_2 nanoparticle layer. PEDOT was infiltrated inside the nanopores of TiO_2/Z907 dye photoelectrodes via *in-situ* photoelectrochemical polymerization [1]. The obtained TiO_2/PEDOT nanohybrid structures will be discussed in relation to the optimization of the light-to-electricity conversion efficiency of ss-DSSCs.

Keywords : TiO_2; Nanoparticles; Photoelectrochemical polymerization; Solid-state dye-sensitized solar cells; PEDOT

酸化チタンナノ材料は、これまで太陽光エネルギー変換系の構築を目的として盛んに研究が行われている。本研究では、多層ナノ構造酸化チタン光電極とポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）を正孔輸送層として組み合わせる高性能固体型色素増感太陽電池（ss-DSSCs）について報告する。形態をロッド状に制御したルチル型酸化チタンおよびアナターゼ型酸化チタンのナノ粒子層、Z907 色素層から成る薄膜電極の微細空孔に、光電気化学重合法[1]を用いて PEDOT を導入した。電気化学手法により形成する多層ナノ構造酸化チタン/PEDOT 複合体構造と ss-DSSCs の発電機能の相関について明らかにした。

導電性 FTO ガラス基板上に、ルチル型のロッド状酸化チタン微粒子層（膜厚: 150~200 nm）、アナターゼ型の酸化チタン微粒子層（5 μm）を主要材料とする複合焼結膜を製膜した（Figure 1 参照）。

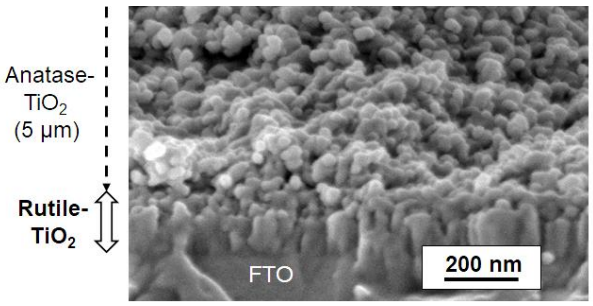


Figure 1 開発した ss-DSSC における異種 TiO_2 薄膜界面の断面 SEM 像

アナターゼ型の酸化チタン微粒子単層の光電極と比べ、ss-DSSC の発電効率が飛躍的に向上することがわかった。一例として、Figure 1 に示す光電極の素子では、発電効率が約 1.3 倍向上した。

[1] K. Manseki et al., *Chem. Commun*., 2011, **47**, 3120-3122.

© The Chemical Society of Japan

チタンオキソクラスターを原料とする TiO_2 の低温結晶化過程の解明と太陽電池応用

(岐阜大[1]) ○長屋直秀[1]・Shinapol Toranathumkul[1]・杉浦隆[1]・萬関一広[1]
Elucidation of low-temperature crystallization mechanisms of TiO_2 derived from an titanium-oxocluster and solar cells application ([1]*Gifu University*) ○Naohide Nagaya,[1] Shinapol Toranathumkul,[1] Takashi Sugiura,[1] Kazuhiro Manseki[1]

Titanium dioxide (TiO_2) holds great promise as one of the key functional materials in further development of photocatalysts and solar cells. We present here low-temperature TiO_2 crystal-phase control from a Ti(IV)-oxo cluster as well as their crystal growth mechanisms. The TiO_2 formation was proved by means of transmission electron microscopy (TEM). The polycondensation reaction of the Ti(IV)-oxo cluster at 60℃ allowed us to produce rutile TiO_2 nanoparticles with the dimensions of 5~10 nm in size. There is a lack of information on how low-temperature TiO_2 crystallization influences photovoltaic performance as an electron transport material. Several rutile TiO_2 nanoparticles synthesized by changing the reaction temperatures were processed into thin-films using a conductive FTO glass. The obtained films were then applied for an electron transport layer in lead-halide perovskite solar cells to optimize the device performance.
Keywords: *TiO_2; Perovskite solar cells; Titanium oxo-clusters*

酸化チタン（TiO_2）は、光触媒や太陽電池分野の発展を担うキーマテリアルのひとつである。ペロブスカイト太陽電池の高性能化においては、電子輸送を担う酸化物半導体薄膜の組成・ナノ構造制御、電子物性の最適化が求められている。本研究では、高性能 TiO_2 材料を構築するひとつの手段として、チタンオキソクラスターを原料とする独自の合成手法に着目している。低温での TiO_2 の結晶化過程について明確化するとともに、合成した微粒子を用い、結晶成長したナノ構造 TiO_2 と発電機能の相関について調べ、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層としての機能について調べた。

既報［1］を基に、チタンオキソクラスターの水/メタノール溶液を調製した。これを原料として、反応温度 50～70℃、24h の重縮合反応を行い、TiO_2 粉末を得た。XRD パターンから、反応温度 60℃ではルチル型 TiO_2、70℃ではアナターゼ型 TiO_2 を選択的に合成できることが分かった。TEM 像の一例を Fig. 1 に示した。反応温度 60℃では粒子サイズ 5～10 nm 程度のブロック状 TiO_2 が形成した。過去に報告した室温合成で得たブラシ状ルチル型 TiO_2［1］と異なり、微粒子形状に顕著な変化が見られた。

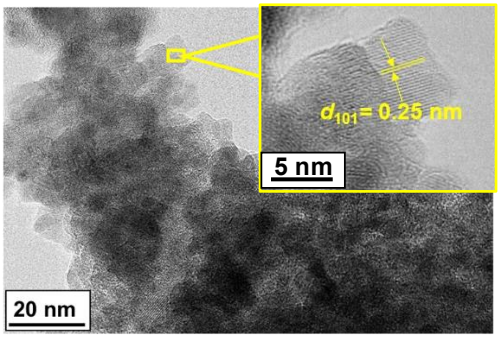


Fig. 1 チタンオキソクラスターを原料として 60℃の重縮合反応で形成したルチル型 TiO_2 の TEM 像

各温度で合成した TiO_2 を FTO 基板上に薄膜化し、鉛ハライドペロブスカイト太陽電池の電子輸送層として応用した結果についても合わせて報告する。

［1］K. Manseki, K. Saka, M. Matsui, S. Vafaei and T. Sugiura, *CrystEngComm*, **2017**, 19, 5844-5848.

© The Chemical Society of Japan

共電着法を用いて作製した $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ 光電極の光電気化学特性

（阪工大工）濵田優衣・東本慎也
Photoelectrochemical properties of $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ photoelectrodes prepared by co-electrodeposition (*School of Engineering, Osaka Institute of Technology*) Yui Hamada, Shinya Higashimoto

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) compound semiconductors have attracted attention as photoelectrodes for hydrogen production by water splitting because they have a band gap that can absorb almost all visible light and are composed of inexpensive and abundant elements. To improve the performance of CZTS photoelectrode, it is expected to suppress the generation of Sn-derived defects by replacing with Ge, resulting in an increase of the carrier concentration. In this study, we fabricated Cu-Zn-Sn-Ge alloys by the co-electrodeposition, followed by heat treatment in the presence of solid S to fabricate $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ (CZTGS). It was observed that the PEC properties of CZTS photoelectrode was significantly improved by Ge doping.
Keywords : co-electrodeposition; $Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ (CZTGS)*; photoelectrochemical water splitting; cathodic photocurrent*

Cu_2ZnSnS_4 (CZTS)化合物半導体は、約 1.5 eV のバンドギャップを有し、また、安価で豊富な元素から構成され、水の光分解による水素生成用光電極として注目されている[1]。CZTS 光電極の性能の向上に向けて、Sn の同族元素である Ge により同型置換により、Sn 由来の欠陥の抑制、そしてキャリア濃度の増加による電気抵抗率の低下が期待できる。また、当研究室では、Cu, Zn および Sn のイオンを含有する混合溶液から、共電着により CZTS の作製に成功してきた。

本研究では、Cu, Ge, Zn, Sn の各種溶液濃度を変えて、共電着法により合金を Mo 基板上に析出させ、続く固体 S 共存下での熱処理により、$Cu_2ZnSn_{1-x}Ge_xS_4$ (CZTGS)光電極の作製を行った。CZTGS はケステライト構造を有し、Ge がドープされていることを確認した。**図 1** には、CZTS と CZTGS 光電極上で得られた光電流特性を示した。両電極ともに光の照射下でカソード光電流が発現し、Ge ドーピングにより、高い光電流を与える CZTS 光電極の作製に成功した。CZTS への Ge ドーピングが結晶構造や電子状態へ及ぼす影響についても併せて言及する。

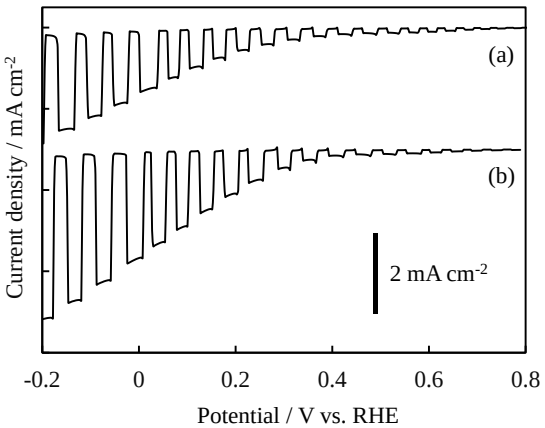


図 1　硫酸ナトリウム水溶液（pH : 10）中での水の光分解を伴う光電流.
a) CZTS　b) CZTGS（6 mM $CuSO_4$, 6 mM $ZnSO_4$, 4 mM $SnCl_2$, 3 mM GeO_2）

1)　F. Jiang, Gunawan, T. Harada, Y. Kuang, T. Minegishi, K. Domen, S. Ikeda, $Pt/In_2S_3/CdS/Cu_2ZnSnS_4$ Thin Film as an Efficient and Stable Photocathode for Water Reduction under Sunlight Radiation, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13691.

© The Chemical Society of Japan

$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$系酸化物イオン･電子混合伝導体の合成と MD-RMC 法による局所構造解析

（東理大理工[1]）○渡邉将志[1]・北村尚斗[1]・石橋千晶[1]・井手本康[1]

Synthesis of $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ oxide ion-electron mixed conductors and local structural analysis using RMC ([1]*Tokyo University of Science*) ○MasashiWatanabe,[1]NaotoKitamura,[1]ChiakiIshibashi,[1] YasushiIdemoto[1]

Solid oxide fuel cells (SOFC) are attracting attention as power generation devices with high energy conversion efficiency and low environmental impact. $LaCoO_3$ system, which exhibits excellent ion-electron mixed conductivity as an air electrode material, is attracting attention, and the conductive properties are improved by various partial substitutions. However, the correlation between crystalline and electronic structures and conductivity remains unclear. Therefore, in this study, we focused on (La,Sr)(Co,Fe)O3-d mixed conductors, and investigated the effects of substitution on mean/local structure and oxide ion conductivity using Rietveld analysis using synchrotron radiation X-ray diffraction measurement and total scattering measurement. In addition, Rietveld analysis using synchrotron X-ray diffraction (Fig. 1) was performed. As a result, relatively good fitting was obtained as shown in Fig. 1. Using this result, MD calculation was performed. As a result, remarkable oxide conductivity was confirmed from the mean squared displacement of each element.

Keywords : solid oxide fuel cell, air-electrode material, conduction properties, RMC method

固体酸化物型燃料電池（SOFC）はエネルギー変換効率が高く、環境負荷の小さい発電装置として注目を集めている。現在、空気極材料として優れたイオン・電子混合伝導性を示す $LaCoO_3$ 系が注目されており、種々の部分置換による導電特性の改善が図られている。しかし、結晶・電子構造と導電特性の相関関係については依然不明な点が多い。そこで、本研究では、(La,Sr)(Co,Fe)$O_{3-\delta}$系混合伝導体に着目し、置換による平均・局所構造と酸化物イオン伝導性への影響について、放射光 X 線回折測定を用いた Rietveld 解析と全散乱測定を用いて検討を行った。

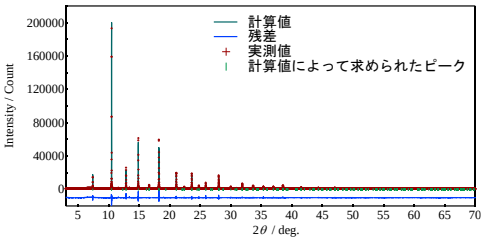


Fig.1 $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$(x=0.3)の Rietveld 解析パターン

$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$(x=0.3 y=0.8), $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (x=0.3), $LaCoO_{3-\delta}$ を固相法により合成し、得られた焼結体について導電率を測定した結果、Sr、Fe 置換することにより導電率は向上した。

また、放射光 X 線回折(Fig.1)を用いた Rietveld 解析を行った。結果として Fig.1 に一例を示したように比較的良好なフィッティングが得られた。この結果を利用して、MD 計算を行った。その結果、各元素の平均二乗変位から顕著な酸化物伝導性を確認できた。

1) P. Amin et al., *Int. J. Hydrog. Energy* 35(17), 9398-9400 (2010)

© The Chemical Society of Japan

A サイト欠損ペロブスカイト構造の $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ の導電特性と平均・局所・電子構造の組成依存

（東理大理工）○湯　宜中・北村　尚斗・石橋　千晶・井手本　康
Composition dependencies of conduction properties, average, local, and electronic structures of $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ with A-site deficient perovskite structure (*Tokyo University of Science*)
○Yizhong Tang・Naoto Kitamura・Chiaki Ishibashi・Yasushi Idemoto

Because all-solid-state lithium-ion batteries are composed of nonflammable inorganic materials, they have attracted attention as next-generation rechargeable batteries with high safety. In this study, we focused on $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ with an A-site-deficient perovskite structure as a solid electrolyte showing lithium ion conduction, and evaluated the conduction properties. We also investigated the average and electronic structures of the samples with $x \leq 0.2$ by synchrotron X-ray diffraction and XAFS measurement, respectively. In addition, neutron total scattering measurements were performed to analyze the distribution of cation vacancies and the local structure around each atom in $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$.
Keywords : Solid battery; Ion conductor; A-site-deficient perovskite structure

全固体リチウムイオン電池は不燃性の無機材料で構成されることから、発火リスクを排除することができるので、安全性が高い次世代蓄電池として着目されている。本研究では、リチウムイオン伝導体（固体電解質）として A サイト欠損型ペロブスカイトである $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ に注目し [1, 2]、合成した置換体試料について導電特性を評価するとともに、放射光 X 線回折測定と XAFS 測定により各試料の平均構造と電子構造を検討した。さらに、中性子全散乱測定を行い、$Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ におけるカチオン空孔の分布状態や各原子周辺の局所構造を解析した。

$Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ に対して XRD 測定を行った結果、合成した試料の結晶構造はペロブスカイト構造に帰属された(Fig. 1)。導電率を測定した結果、x が 0.1 よりも大きくなると導電率が低下する傾向が見られた。導電特性と組成の関係を詳細に調べるため、試料の平均構造を検討した。さらに原子配列の関係を詳細に調べるために、全散乱測定により得られたデータを用いて逆モンテカルロ(RMC)モデリングを行った。

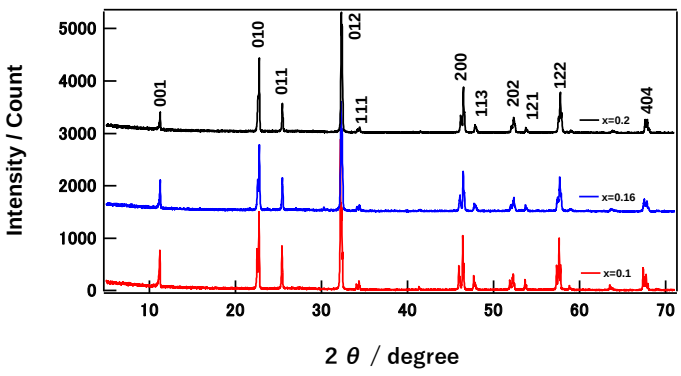


Fig. 1 $Li_xLa_{(1-x)/3}NbO_3$ の XRD パターン

1) 藤原靖幸ら，*日本結晶成長学会誌*，46, 1, 04 (2019).
2) M. S. Ali et al., *Solid State Ionics*, 350, 115330 (2020).

© The Chemical Society of Japan

スピネル型 $0.3MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-$0.7Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ 系酸化物の第一原理計算を用いた放電過程における局所構造の解明と電子構造解析

（東理大理工[1]）○荻田優介[1]・石橋千晶[1]・北村尚斗[1]・井手本康[1]

Investigation of Local and Electronic Structure Analysis During Discharge Process Using First-Principle Calculation of Spinel Type $0.3Mg_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-$0.7Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$

([1]*Tokyo University of Science*) ○Yusuke Ogita,[1] Chiaki Ishibashi,[1] Naoto Kitamura,[1] Yasushi Idemoto[1]

Mg secondary batteries are expected to have a high volumetric energy density and interested as a next-generation secondary battery. In our laboratory, we examined various compositions of $\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-$(1-\alpha)Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$, and reported that good electrochemical performance were indicated in $\alpha=0.3$[1)]. In this study, the stable local structure of $\alpha=0.3$ during discharge are obtained using first-principles calculations, clarify the structural changes associated with charging and discharging, and clarify the mechanism of Mg insertion, and to clarify the detailed electronic state. The stable structures when Mg inserted during discharge process are obtained. The partial density of states of the stable discharge structures are calculated and found that the valence of vanadium atoms become reduced in discharge process.

Keywords : First-principle calculation, Mg secondary batteries, Discharge process, DFT

Mg 二次電池は Mg が二価であるため高い体積エネルギー密度が期待されており、次世代型二次電池として研究が行われている。当研究室では、$\alpha MgCo_{1.5}Mn_{0.5}O_4$-$(1-\alpha)Mg_{1.33}V_{1.57}Ni_{0.1}O_4$ の α の様々な組成について検討し、$\alpha=0.3$ (以下、MCMVNO03) の組成において充放電容量およびサイクル特性が特に向上したことを報告した[1)]。しかし、多種類の遷移金属が含まれている複雑な系であるため局所構造が未解明であり、電池特性向上の原因は不明であった。そこで本研究では、第一原理計算を用いて MCMVNO03 の放電時の安定な局所構造を決定し充放電に伴う構造変化および Mg 挿入メカニズムを明らかにし、更に詳細な電子状態について明らかにすることを目的とする。放電時において、Mg 挿入量 y＝0.625 までの放電過程におけるモデルの安定構造を明らかにした。更に、得られた安定構造の部分状態密度計算(PDOS)を求めた。Fig.1 に、充放電前および放電後の安定構造の V 原子の t2g, eg 軌道の PDOS をそれぞれ示す。充放電前では V はほぼ 4 価に近い状態であったが、放電時に価電子帯に t2g 軌道の up-spin の割合が増加したため 4 価から 3 価近くまで還元していることが明らかになった。

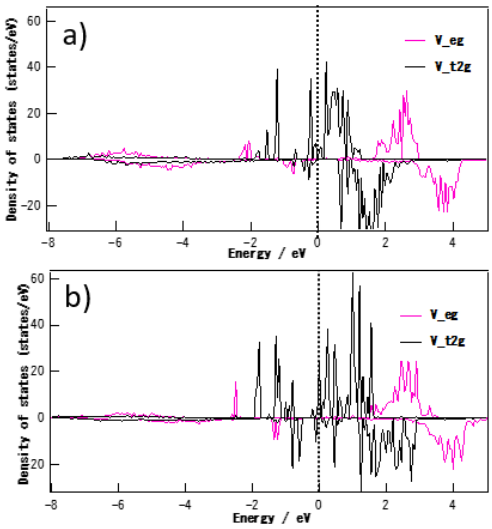


Fig.1 MCMVNO03 の a) 充放電前および b) 放電時モデルの V の t_{2g}、e_g 軌道の PDOS

1) Y. Idemoto et al., *Electochemistry*, **90**, 027002 (2022).

【謝辞】本研究の一部は先端的低炭素化技術開発（ALCA-SPRING）の援助により実施されたものであり、関係各位に深く感謝いたします。

© The Chemical Society of Japan

溶解度向上を目指したターピリジン鉄錯体への置換基導入とレドックスフロー電池用正極液への応用

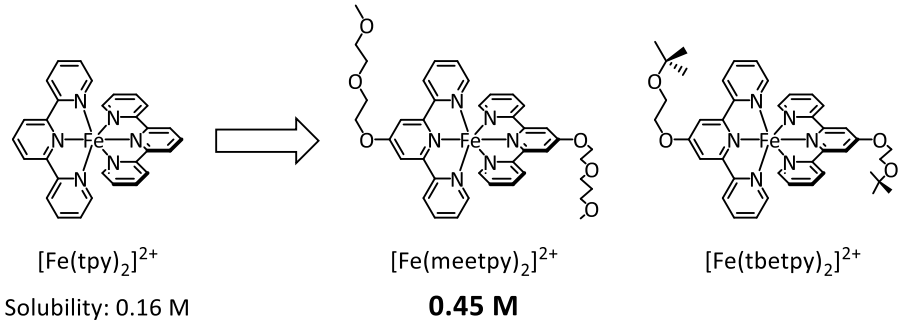
（早大先進理工）○岡澤 厚・角地貴行・川合航右、大久保將史

Introduction of substituents on terpyridine iron complex to improve its solubility and application to catholytes for redox-flow batteries (*School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*) ○Atsushi Okazawa, Takayuki Kakuchi, Kosuke Kawai, Masashi Okubo

Redox-flow batteries (RFBs) are a promising candidate for stationary grid-scale energy storage devices to load-level intermittent power from the renewables. Although vanadium RFBs have been commercialized, the use of vanadium causes severe difficulties such as high cost and low energy density. As an alternative, iron coordination complexes show potential as the low-cost and environment-friendly redox active materials of catholytes for RFBs. However, low solubility of these active materials has hindered the development of RFBs with a high energy density. To address these issues, we focus on iron terpyridine complexes substituted with alkoxy groups. Solubility measurements by UV-Vis spectroscopy demonstrated that the solubility of $[Fe(meetpy)_2](PF_6)_2$ enhances approximately three times higher than that of the unsubstituted complex, $[Fe(tpy)_2](PF_6)_2$, in acetonitrile. We will also discuss the redox and charge-discharge properties of the catholyte solution using these iron terpyridine complexes in addition to $[Fe(tbetpy)_2](PF_6)_2$.

Keywords : Redox-Flow Battery; Solubility; Catholyte; Terpyridine; Metal Complex

レドックスフロー電池(RFB)は、再生可能エネルギーを平準化して電力系統に連系するための定置型エネルギー貯蔵デバイスの有力候補である。バナジウム RFB はすでに商用化されているが、高コストで低エネルギー密度のバナジウムを活物質として使用しているため、その普及は進んでいない。バナジウムを代替する活物質として、低コストで低環境負荷な鉄錯体は有力な候補物質である。しかし、鉄錯体は溶解性が低く、高エネルギー密度な RFB 開発の妨げになっている。この課題を解決するため、我々はアルコキシ基を導入したターピリジン鉄錯体に着目し新規に合成した。UV-Vis による溶解度測定の結果、$[Fe(meetpy)_2](PF_6)_2$ は無置換の$[Fe(tpy)_2](PF_6)_2$ に比べてアセトニトリルへの溶解度は約 3 倍向上することが分かった。当日は$[Fe(tbetpy)_2](PF_6)_2$ も含めたターピリジン鉄錯体を用いた正極液の酸化還元能や充放電特性について議論する。



© The Chemical Society of Japan

アゾポリマーを正極材料とするナトリウムイオン電池の開発

（関西学院大学）○松島　諒・青井　優大・吉川　浩史
Development of sodium ion battery using azo polymer as cathode active material (School of Enginerning, Kwansei Gakuin University)
○Ryo Matsushima, Yudai Aoi, Hirofumi Yoshikawa

Organic electrode materials are low cost and environmentally friendly, compared with lithium cobalt oxide used as cathode in lithium ion battery. Additionally, they are promising due to their functionalities based on diverse structures and designability. However, they have problems such as high dissolution into the electrolyte. In this work, we report applications of azo-containing polymers to lithium and sodium ion battery cathode by preventing dissolution into the electrolyte by polymerization.

Keywords : Azo polymer; Sodium ion battery; Cathode materials

[背景]有機正極材料は、現在最もよく使用されている二次電池であるリチウムイオイン電池の正極材料（コバルト酸リチウム）と異なり、安価で環境への負荷が少なく、またその多様な構造と設計性に由来する様々な機能性から大変期待されている。しかしながら、電解質への溶解度が高いことが実用化に向けて大きな課題となっている。本研究では有機材料の一種であるアゾポリマーを合成し、ポリマー化による電解液への溶解度の低下とアゾ基の二電子の酸化還元反応に基づいた高性能な有機正極電池の開発に取り組んだ。さらに、このアゾポリマーを用いて、リチウムの資源的枯渇問題から、より安価で資源豊富なナトリウムイオンをキャリアイオンとするナトリウムイオン電池の作成にも取り組んだので報告する。

[実験]　ここではアゾポリマーとして、主鎖にアゾベンゼン部位を有する MCPAB の合成を行った。文献などを参考に、モノマー部位の合成から取り掛かり、その後、モノマーを DMF に溶解し、そこに $NaBH_4$を溶解した DMF 溶液を滴下した。混合溶液を 85℃で 1 時間撹拌した後、純水に注いだ。得られた沈殿をろ過、洗浄後、目的とする MCPAB を得ることができた。IR などによる同定を行ったのち、MCPAB、アセチレンブラック、PVDF を 3:6:1 の重量比で混合し、アルミ箔に塗工して正極を作成し、市販のセパレーターと負極に Li 箔または Na 箔を用いてコインセル電池を作成し、電流密度 100mA/g で定電流充放電測定を行った。

[結果・考察] リチウムイオン電池では初期容量 250mAh/g、100 サイクル目まで 100mAh/g を維持し、ナトリウムイオン電池は初期容量 300mAh/g、100 サイクル目まで 200mAh/g を維持した。充放電曲線の形状はほぼ同じであるが、ナトリウムイオン電池の場合が優れた電池特性を示した。アゾ基の可溶性により容量の減少は生じるが、ナトリウムイオン電池の場合、100 サイクル後でも初期容量の 60%以上を維持し、現行のリチウムイオン電池の容量を上回った。以上の結果より、アゾポリマーはナトリウムイオン電池正極としてよい性能を示すことを明らかにした。

© The Chemical Society of Japan

非 Gringnard 溶液中における Rutile-TiO_2 の Mg^{2+}吸蔵－放出特性

（信州大工）○山本 渓斗・清水 雅裕・Thi Thanh Truc Nguyen・新井 進
Electrochemical Mg^{2+} Insertion/Deinsertion into/from Rutile TiO_2 in Non-Grignard Solutions
(*Department of Materials Chemistry, Faculty of Engineering, Shinshu University*)
○Keito Yamamoto, Masahiro Shimizu, Thi Thanh Truc Nguyen, Susumu Arai

The development of rechargeable batteries that rely on Mg^{2+} as a carrier ion has attracted much attention in recent years. The deposition/stripping of Mg metal has been extensively studied as a negative electrode reaction because, unlike Li and Na, Mg does not grow needle-like during metallization and has a large theoretical capacity (2205 mA h g^{-1}). In this work, we focused on TiO_2 as a host material (negative electrode material) and investigated the effect the crystal structure on Mg^{2+} insertion/deinsertion. In addition, we also investigated alternative electrolytes to Grignard solution, which has been used for the evaluation of negative electrodes.
Keywords : Mg-ion Batteries; TiO_2; Electrolyte; Non-Grignard; Insertion

Li 資源に依存しない次世代蓄電池として，Mg 二次電池に高い関心が寄せられている [1]．その負極材料として，Mg 金属が盛んに研究されているものの，その金属表面に形成される不働態被膜により可逆的な析出－溶解反応を長期にわたって実現することが課題とされている．他方，Mg^{2+}がトポケミカルにホスト材料に出入りする酸化物系材料は，容量こそ限定されるものの高い反応可逆性と高サイクル寿命を示すことが特徴である．本研究では，TiO_2 に着目し，その結晶構造および粒子形態が電気化学的 Mg^{2+}挿入－脱離特性におよぼす効果を調査した．また，従来その評価に典型的に使用されてた Grignard 溶液に代わる電解液系を探索した．ドナーナンバーに着目し種々溶媒を選定し，0.25 M $Mg(TFSA)_2$ を溶解した電解液を rutile TiO_2 に適用した結果（Fig. 1a），EC:DEC を用いた系において比較的高い可逆率を得た．また，20 サイクル後においても，大きな容量衰退なしに 100 mA h g^{-1} 以上の可逆容量を達成した．

1) M. Shimizu, A. Nakahigashi, S. Arai, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, *23* 16981.

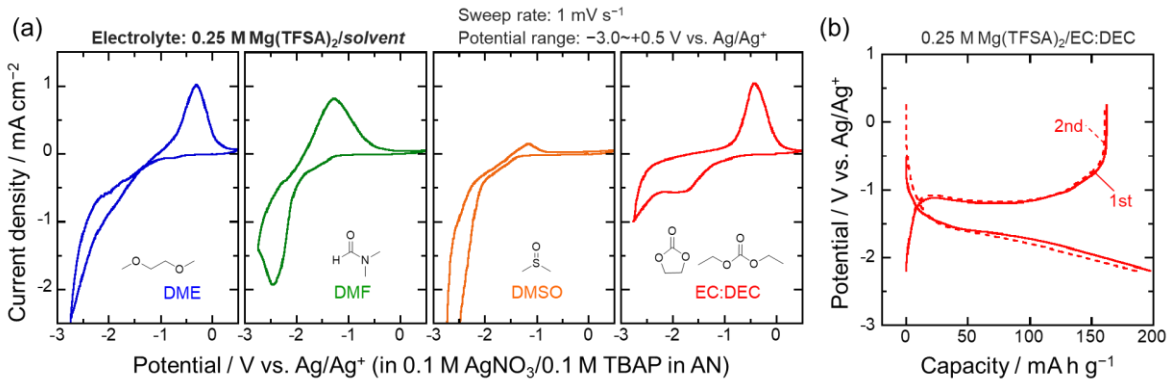


Fig. 1 (a) Cyclic voltammograms of rutile TiO_2 composite electrodes in several electrolytes (0.25 M). (b) Galvanostatic charge/discharge (Mg^{2+}-insertion/deinsertion properties of the rutile TiO_2 electrode in 0.25 M $Mg(TFSA)_2$/EC:DEC at a current density of 67 mA g^{-1}. The solvents used in this study is DME, DMF, DMSO, and EC:DEC (50:50 vol.%).

© The Chemical Society of Japan

金属空気電池空気極に用いるスピネル型 Co_3O_4 の物性と酸素発生・還元反応活性の関係

（千葉工大院工 [1]）○鈴木 清竜 [1]・髙橋 伊久磨 [1]
Relationship between the physical properties and the activity of oxygen evolution/reduction on spinel-type Co3O4 for air electrode of metal-air battery. ([1] *Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology*,) ○Seiryu Suzuki,[1] Ikuma Takahashi,[1]

Metal-air batteries are expected to be post lithium-ion batteries because of their high theoretical capacity, safety, and low cost. Air electrode catalysts for metal-air batteries, mainly spinel Co_3O_4, have been investigated to be more activated oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR) by controlled the various physical parameters[1]. However, it is still unclear the relationship between physical parameters activities of OER and ORR. In this study, we prepared spinel-type oxide Co_3O_4 catalysts whose physical properties and evaluation them for OER and ORR activities, and we investigated the relationship between physical properties and activities.

As a result, the shape of Co_3O_4 catalysts were controlled to be cubic and spherical by pH values of the solution during hydrothermal synthesis. Regarding OER and ORR activities of these Co_3O_4, it was found that the cubicCo_3O_4 showed high OER activity, on contrast the spherical Co_3O_4 showed high ORR activity. In this presentation, we will discuss the discussion on the relationship between the physical properties and activities of these Co_3O_4.
Keywords : Metal-air battery, Spinel, Oxygen evolution reaction, Oxygen reduction reaction

金属空気電池は、高い理論容量、安全性および安価であるという特徴からポストリチウムイオン電池として期待されているが、実現に向けた課題の一つとして、空気極における反応活性の低さが挙げられる。空気極触媒には、これまでにスピネル型の Co_3O_4 を中心に様々な物性パラメータと充電時の酸素発生反応(OER)と放電時の酸素還元反応(ORR)活性について調べられているが [1]、依然として両反応に高活性となる物性パラメータは明らかでない。そこで本研究では、水熱合成時の条件を制御して物性を変化させたスピネル型酸化物 Co_3O_4 を作成し、物性分析と OER/ORR 活性を評価し、物性と活性の関係について調べた。

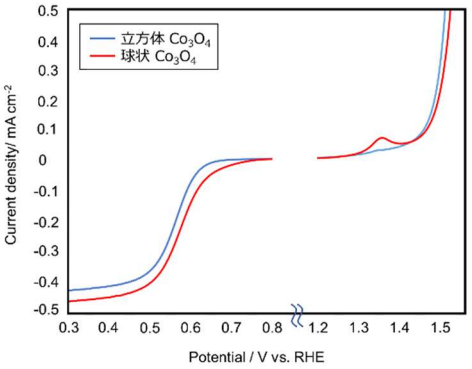


図 1 形状制御による OER/ORR 活性の変化

その結果、水熱合成時の溶液の pH を調整することで Co_3O_4 の形状を立方体と球状に制御できることが分かった。これらの Co_3O_4 における OER/ORR 活性は、OER については立方体が高活性を示し、ORR は球状が高活性を示すことを確認した。本発表では、これら Co_3O_4 における物性と活性の関係について考察した内容を発表する。

1) Qing Zhao, Zhenhua Yan, Chengcheng Chen, and Jun Chen Chem. Rev. 2017, 117, 15, 10121–10211

© The Chemical Society of Japan

Spectroscopic and Biophysical Methods to Determine Differential Salt-Uptake by Primitive Membraneless Polyester Microdroplets

[1]Chen Chen, [1]Ruiqin Yi, [2]Motoko Igisu, [3]Chie Sakaguchi, [1]Rehana Afrin, [3]Christian Potiszil, [3]Tak Kunihiro, [3]Katsura Kobayashi, [3]Eizo Nakamura, [1,2,4]Yuichiro Ueno, [5,8]André Antunes, [6]Anna Wang, [7]Kuhan Chandru, [1,8]Tony Z. Jia**

[1] Earth-Life Science Institute, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8550, Japan
[2] Institute for Extra-cutting-edge Science and Technology Avant-garde Research (X-star), Japan Agency for Marine-Earth Science and Technology (JAMSTEC), Yokosuka, Kanagawa 237-0061, Japan
[3] The Pheasant Memorial Laboratory for Geochemistry and Cosmochemistry, Institute for Planetary Materials, Okayama University, Misasa, Tottori, 682-0193, Japan
[4] Department of Earth and Planetary Sciences, Tokyo Institute of Technology, Meguro-ku, Tokyo 152-8551, Japan
[5] State Key Laboratory of Lunar and Planetary Sciences, Macau University of Science and Technology (MUST), Taipa, Macau SAR, China
[6] School of Chemistry, UNSW Sydney, Sydney, NSW 2052, Australia
[7] Space Science Center (ANGKASA), Institute of Climate Change, National University of Malaysia, UKM Bangi, Selangor 43650, Malaysia
[8] Blue Marble Space Institute of Science, 600 1st Ave, Floor 1, Seattle, WA 98104, USA

E-mail: chenchen@elsi.jp; tzjia@elsi.jp

Abstract: α-Hydroxy acids (αHAs) are prebiotically available monomers that can undergo dehydration synthesis to form polyester gels, which assemble into membraneless microdroplets upon aqueous rehydration. These microdroplets have been proposed as protocells which could segregate and compartmentalize primitive molecules or reactions. Different primitive aqueous environments with a variety of salts could have hosted chemistries that formed polyester microdroplets. These salts could be essential cofactors of compartmentalized prebiotic reactions or even directly affect protocell structure. However, fully understanding polyester-salt interactions remains elusive, partly due to the technical challenges of understanding quantitative measurements in condensed phases. Here, we apply spectroscopic and biophysical methods to analyze salt uptake by polyester microdroplets. Inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS) is applied to measure the cation concentration within polyester microdroplets after the addition of chloride salts. Combined with methods to determine the effects of salt uptake on droplet turbidity, size, surface potential and internal water distribution, we demonstrate that polyester microdroplets can selectively partition salt cations, leading to differential microdroplet coalescence due to ionic screening effects reducing electrostatic repulsion forces between microdroplets. Through applying existing techniques to novel analyses related to primitive compartment chemistry and biophysics, the current study suggests that even minor differences in analyte uptake could lead to significant protocellular structural change.

© The Chemical Society of Japan

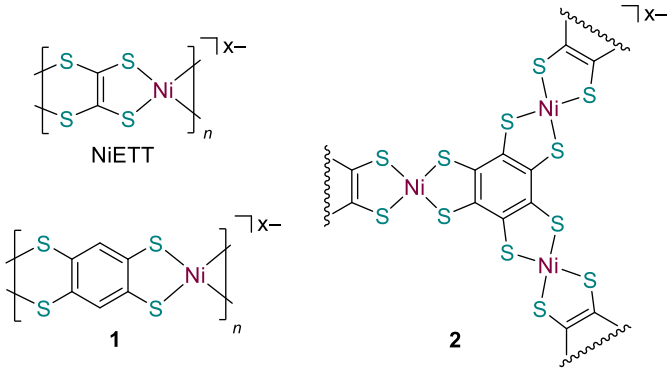
一次元および二次元構造をもつπ共役ニッケル錯体の合成および熱電変換特性

（阪工大工）○福崎 陸・上田 和樹・伊藤 巧夢・村岡 雅弘・村田 理尚
Synthesis and Thermoelectric Properties of Nickel Complex with One and Two-Dimensional π-Conjugated Systems (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○ Riku Fukuzaki, Kazuki Ueda, Takumu Ito, Masahiro Muraoka, Michihisa Murata

π-Conjugated nickel-ethenetetrathiolate (NiETT) has attracted substantial interest on account of the unusual properties, which include electrical conductivity and thermoelectric properties in the solid state. We have recently reported a nickel complex containing thieno[3,2-*b*]thiophene units, which exhibits high n-type conductivity in the composite films with polyvinylidene difluoride. In this work, we have synthesized nickel complexes containing benzenetetrathiolate and benzenehexathiolate ligands with one and two dimensional π-conjugated systems, respectively. We will present thermoelectric properties of the films, which were fabricated via a solution process.
Keywords : Coordination Polymer; π -Conjugated Polymer; Thermoelectric Material; Organic Semiconductor; Nickel

近年，有機熱電変換デバイスの性能向上に向けた材料開発が盛んに進められている。ニッケルーエテンテトラチオラート (NiETT) は，大気安定な n 型熱電変換材料として期待されている。NiETT の π 共役配位子の構造は熱電変換特性に大きく影響を及ぼすことが報告[1]されているが，π 共役系の次元性に関する研究例は少ない。本研究ではベンゼン骨格を配位子に含む一次元ニッケル錯体 **1** および二次元ニッケル錯体 **2** を合成し，塗布膜の作製条件および熱電特性を検討した。

一次元ニッケル錯体 **1** は，保護基としてシアノエチル基をもつベンゼンテトラチオラート誘導体[2]と酢酸ニッケルを含む DMF 溶液を塩基性条件下において 60 ℃ で加熱攪拌した後，酢酸とヨウ素を作用させることにより合成した。その結果，**1** と考えられる不溶性の黒色固体が得られた。この固体に PVDF を混合することにより塗布膜を作製したところ，p 型の熱電変換特性を示した。さらに，同様の方法により二次元ニッケル錯体 **2** も黒色固体として合成した。塗布膜の作製について検討したので，併せて発表する。



1) K. Ueda, R. Fukuzaki, T. Ito, N. Toyama, M. Muraoka, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, C.-J. Wu, S.-C. Chuang, S. Kawano, M. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18744.
2) M. Murata, S. Kaji, H. Nishimura, A. Wakamiya, Y. Murata, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 3228.

© The Chemical Society of Japan

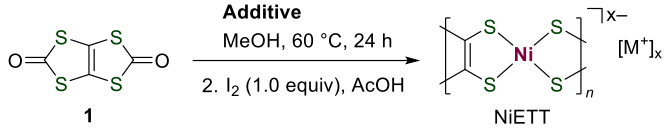
π共役ニッケル錯体 NiETT の成膜法および熱電変換特性

（阪工大工）○矢尾板 朋也・伊藤 巧夢・村岡 雅弘・村田 理尚
Fabrication of Thermoelectric Films Containing NiETT by Solution Process (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○ Tomoya Yaoita, Takumu Ito, Masahiro Muraoka, Michihisa Murata

Nickel-ethenetetrathiolate (NiETT) is an organometallic coordination complex with a one-dimensional polyanionic π-conjugated system. Although NiETT exhibits n-type electrical conductivity without n-doping and excellent stability against atmospheric oxidation, it is virtually insoluble in most common solvents. We have recently reported a solution process for an n-type film of NiETT using an aqueous dispersion, which contains NiETT and ethylene glycol as a key additive. Herein, to gain insight into the effect of additives, we have studied a solution process for an n-type composite films of NiETT and a non-ionic water-soluble polymer.
Keywords : Thermoelectrics; Coordination Polymer; Nickel; Organic Semiconductors; n-Type

ニッケルーエテンテトラチオラート NiETT は大気安定な n 型導電性材料であり、フレキシブル熱電変換デバイスへの応用が期待されている。NiETT は溶解性などに課題があるため、π共役ニッケル錯体の新たな配位子や溶液プロセスの開発が進められている [1-4]。本研究では、より簡便な方法で n 型熱電膜を調製することを目的として、Scheme 1 に示すように、前駆体 **1** から NiETT を合成する条件と，得られた NiETT の塗布プロセスについて最適な条件を検討した。

Scheme 1



1 NiETT

まず、メタノール中で **1** の脱保護および錯形成を行うことにより NiETT を合成した [2]。この反応において、予め水溶性ポリマーを添加剤として加えると、反応溶液として NiETT のメタノール分散液が得られたため，溶媒をメタノールから DMSO に置きかえた後、ドロップキャスト法により製膜した (Scheme 1)。得られた黒色の NiETT 膜の物性を評価した結果、良好な n 型の熱電変換性能 (PF = 3.8 μW m^{-1} K^{-2}) を示した (Figure 1)。メタノール中で合成した NiETT に関しては、ボールミルを活用した塗布法 [2] などが知られているのに対し、本手法はポリマーを添加したのみであり、NiETT 膜の有用な調製法になることが期待できる。

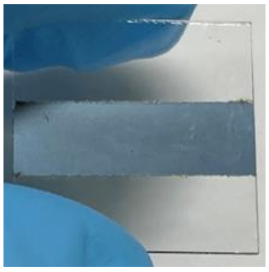


Figure 1. Image of a drop-cast film containing NiETT.

1) K. Oshima, Y. Shiraishi, N. Toshima, *Chem. Lett.* **2015**, *44*, 1185. 2) A. K. Menon, R. M. W. Wolfe, S. R. Marder, J. R. Reynolds, S. K. Yee, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801620. 3) K. Ueda, Y. Yamada, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, Y. Asaumi, S. Fujii, S. Kawano, M. Muraoka, M. Murata, *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8*, 12319. 4) K. Ueda, R. Fukuzaki, T. Ito, N. Toyama, M. Muraoka, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, C.-J. Wu, S.-C. Chuang, S. Kawano, M. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18744.

© The Chemical Society of Japan

ビチオフェン骨格を導入したπ共役ニッケル錯体の成膜および熱電変換特性

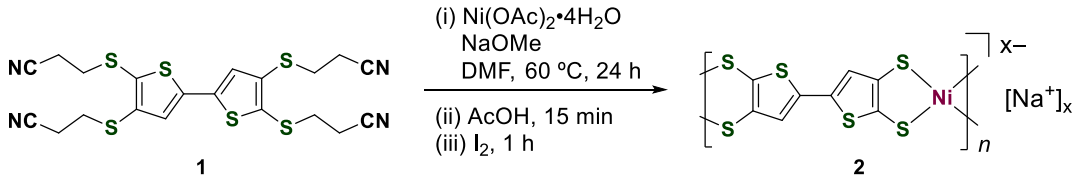
(阪工大工) ○ジョブス デフォンアディティア・伊藤 巧夢・村岡 雅弘・村田 理尚

Thermoelectric Properties of π-Conjugated Nickel Complex Containing Bithiophene Unit (*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Devon Aditya Jobs, Takumu Ito, Masahiro Muraoka, Michihisa Murata

π-Conjugated nickel-ethenetetrathiolate (NiETT) has attracted substantial interest on account of unusual properties, which include thermoelectric properties. We have recently reported a highly conductive n-type nickel complex, which contains a thieno[3,2-*b*]thiophene unit in the ligand. Herein, in order to control the properties of the films, we have designed an n-type nickel coordination complex containing a bithiophene unit in the ligand. We will discuss thermoelectric properties of the films, which were fabricated via a facile solution process.
Keywords : Thermoelectrics; Coordination Polymer; Nickel; Bithiophene; n-Type Semiconductor

近年, 熱電変換デバイスの高性能化に向けた有機系材料の研究が盛んに行われている。ニッケルーエテンテトラチオラート (NiETT) は，大気安定な n 型熱電性能を示すことが知られている [1,2]。当研究室では，π 共役ニッケル錯体の配位子としてチエノ[3,2-*b*]チオフェン骨格を利用すると, ポリフッ化ビニリデン (PVDF) と混合した塗布膜が著しく高い電気伝導率を示すことを報告している [3]。本研究では，柔軟性をもたせる配位子の設計として，ビチオフェン骨格の導入を考えた。

ビチオフェン骨格を含むニッケル錯体 **2** は，別途合成した前駆体 **1** から，Scheme 1 に示す経路に従い合成した。まず，錯体 **2** に PVDF を混合し，ドロップキャスト法による成膜を行った結果, 塗布膜は良好な n 型熱電特性を示すことがわかった (PF = 3.0 μW m^{-1} K^{-2})。さらに，PVDF を混合しない条件でも，**2** の分散液から容易に成膜できることを見出した。得られた塗布膜は，より高い電気伝導率ならびに n 型熱電変換特性 (PF = 9.7 μW m^{-1} K^{-2}) を示した。この結果は，自由に回転できるビチオフェン構造を導入した設計が反映されたものと考えられる。



1 **2**

1) Y. Sun, P. Sheng, C. Di, F. Jiao, W. Xu, D. Qiu, D. Zhu, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 932. 2) A. K. Menon, R. M. W. Wolfe, S. R. Marder, J. R. Reynolds, S. K. Yee, *Adv. Funct. Mater.* **2018**, *28*, 1801620. 3) K. Ueda, R. Fukuzaki, T. Ito, N. Toyama, M. Muraoka, T. Terao, K. Manabe, T. Hirai, C.-J. Wu, S.-C. Chuang, S. Kawano, M. Murata, *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 18744

© The Chemical Society of Japan

[P3-2pm] 22. Resources Utilization Chemistry, Environmental and Green Chemistry

Thu. Mar 23, 2023 1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P3-2pm-01] Development of Organic Electrolytic Reaction for the Lignin Degradation

○Tsubasa Kojima[1], Yoshiyuki Uruma[1], Tomohiro Yamada[2], Hirofumi Maekawa[2], Matsumi Doe[3], Kan Wakamatsu[4] (1. National Institute of Technology,(KOSEN) Yonago College, 2. Nagaoka University of Technology, 3. Osaka Metropolitan University., 4. Okayama University of Science)

[P3-2pm-02] Improving the weather resistane of transparent water-based wood paint using cellose nanofiber

○Shunpei Kuma[1], Yuki Taguri[1], Keiji Hoaki[1], Tomonori Hirai[1], Masayuki Yano[1] (1. Industrial Technology Center of SAGA)

[P3-2pm-03] Effect of calcination temperature on the synthesis of calcium phosphates by the reaction of calcium phytate with calcium chloride

○Kazuki Maeda[1], Yoshiki Aoto[1], Satoru Dohshi[1] (1. ORIST)

[P3-2pm-04] Synthesis and characteristic of benzoyl pyrazolone derivative for the selective extraction of metal-ions

○Rin Yamamura[1], Subaru Yamada[1], Mune-aki Sakamoto[1], Syunichi Oshima[1], Yasutada Suzuki[1] (1. Kanazawa Institute of Technolgy)

[P3-2pm-05] Synthesis and properties of thermosetting resins based on aquatic animal oil

○Yohtaro Inoue[1] (1. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

[P3-2pm-06] Synthesis of a Non-Isocyanate Polyurethane with Isosorbide

○Miyu Takenoshita[1], Akihiro Nagao[1], Itsuumi Okada[1], Chitoshi Suzuki[2], Takashi Okazoe[2], Akihiko Tsuda[1] (1. Kobe Univ., 2. AGC Inc.)

[P3-2pm-07] Comparison of iron powders with different production methods in hydrogen generation and carbon dioxide fixation reactions

○Norika Nakazawa[1], Hiromi Eba[1] (1. Tokyo City University)

[P3-2pm-08] Overview of the Dependence of Extraction Efficiency of Activated Carbon as Sampling Agent for Work Environment Measurement on the Concentration of Organic Solvents

○Hironobu Abiko[1] (1. Japan Organization of Occupational Health and Safety)

[P3-2pm-09] Development of a New Method for Evaluating Metal Elution from Household Appliance Waste Using a New Elution Test that Replicates Rainfall Exposure

○Ota Yukari[1], Itoh Yuri[1], Inaba Kazuho[1] (1. Azabu University)

[P3-2pm-10] Pathways of chemical degradation of trichloroethylene by iron powder and effect of temperature

○Hiromori Gu[1], Wakana Mori[1], Narumi Fukuda[1], Anna Sugihara[1], Kazuho Inaba[1] (1. Azabu University)

[P3-2pm-11] Dissolving gold in sea water by alternating current electrolysis

○Tomohide Takami[1], Chihiro Suda[1] (1. Kogakuin University)

©The Chemical Society of Japan

[P3-2pm-12] Elucidation of the correlation between soil chemistry and physical properties and prospects for an AI model for estimating soil chemistry

○masato ohsumi[1], shin nakayama[1], ryushi kimura[1], taku takada[2] （1. National Institute of Technology, Kochi College, 2. Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology）

[P3-2pm-13] Easily Collectable Floating-up adsorbents to remove pollutants

○Yoshihiro Mihara[1] （1. Hokkaido Univ. of Sci. ）

[P3-2pm-14] Lamination Direction Dependence and Mechanical Properties of CNF Composites Using 3D Printers

○Yuto Nitami[1], Takashi Okamoto[1], Takayuki Tsukegi[1], Osamu Yoshimura[1] （1. Kanazawa Institute of Technology）

[P3-2pm-15] Development of water-soluble catalysts for hydrogen production from formic acid

○Naoya Onishi[1], Yuichiro Himeda[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[P3-2pm-16] Dechlorination of polyvinyl chloride with amines under hydrothermal conditions

○Satomi Hosokawa[1], Kenji Sugiyama[1], Douglas Hungwe[1], Yuki Yamasaki[1] （1. Hosei University）

[P3-2pm-17] Sustainable promotion of cell division of microalgae Euglena by LED lighting.

○Kenshirou Ohta[1], Ryousuk Huzimura[1], Kenshi Tanaka[2], Jun Kurahashi[2], Junya Shiraishi[2], Syunpei Miyakoshi[2], Atushi Maeda[2], hiroshi Kaziyama[1,2] （1. Graduate School of Engineering,Tokushima Bunri University, 2. Department of Science &Engineering,Tokushima Bunri University）

[P3-2pm-18] Synthesis of aromatic compounds with selective recovery of noble metal elements

○Ryo Okuda[1], Takahito Imai[1], Masahiro Asano[2], Kin-ya Tomizaki[1] （1. Advanced Science and Technology, 2. Environmental Engineering Course）

©The Chemical Society of Japan

有機電解反応によるリグニンの効率的分解反応の開発

(・米子工業高等専門学校 [1]・長岡技術科学大学 [2]・大阪公立大学 [3]・岡山理科大学 [4])
・○小島 翼 [1]・粳間 由幸 [1]・山田 知宏 [2]・前川 博史 [2]・土江 松美 [3]・若松 寛 [4]
Development of Organic Electrolytic Reaction for the Lignin Degradation ([1]*National Institute of Technology,(KOSEN) Yonago College, [2]Nagaoka University of Technology, [3]Osaka Metropolitan University., [4]Okayama University of Science*) ○Tsubasa Kojima[1], Yoshiyuki Uruma[1], Tomohiro Yamada[2], Hirofumi Maekawa[2], Matsumi Doe[3], Kan Wakamatsu[4]

Woody biomass is attracting attention as a new biomass resource that may replace fossil resources. Lignin is one of the woody biomasses and an aromatic polymer in the cell walls of wood. Lignin has a complex structure makes it difficult to decompose and is currently not completely utilized. In general, lignin degradation is costly, requiring a lot of energy and chemicals. Therefore, it is necessary to develop an efficient and inexpensive lignin degradation method for utilizing lignin as a resource. Lignin is an aromatic polymer with phenylpropanoid as the basic unit, and about half of the bonds between unit to unit are β-[O]-4 bonds.1) In this study, we focused on organic electrolysis and investigated lignin degradation by using 4 different lignin models 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenylethanol (**1a**), 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol (**1b**), Guaiacylglycerol-β-guaiacylether(**1c**), 1-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-1, 3-diol (**1d**) , with β-[O]-4 bonds. The β-[O]-4 bond of each lignin model was successfully degraded by electrolysis for 2.5 hours. Degradation products were obtained in the electrolysis of isolated lignin, and the method succeeded in degrading lignin more inexpensively and efficiently than conventional degradation methods.
Keywords : Lignin, Organic electrolytic reaction, Woody biomass, Carbon electrode

化石資源に代わる新たなバイオマス資源として、木質バイオマスが注目されている。リグニンは木質バイオマスの一つで、木材の細胞壁中に存在する芳香族高分子であり複雑な構造をしているため分解されにくく、現在では完全に利用されていない。一般的にリグニンの分解は多くのエネルギーと薬品を必要とするため利用にはコストがかかる. そのため木質資源の有効利用にはリグニンの安価で効率的な分解法の開発が必要である.

リグニンはフェニルプロパノイドを基本単位とする芳香族高分子でその単位間結合は約半分が β-[O]-4 結合である. [1)]本研究では有機電解法に着目し β-[O]-4 結合を有する 4 種類のリグニンモデル 2-(2-methoxyphenoxy)-1-phenylethanol (**1a**), 2-(2-methoxyphenoxy)-1-(4-methoxyphenyl)ethanol (**1b**), Guaiacylglycerol -β- guaiacylether (**1c**), 1-(3, 4-dimethoxyphenyl)-2-(2-methoxyphenoxy)-1, 3-diol (**1d**)を用いてリグニンの分解を検討した. 2.5 時間の電解によりそれぞれのリグニンモデルの β-[O]-4 結合の分解に成功した. 単離リグニンを用いた電解においても同様に分解生成物が得られ従来の分解法に比べ安価で効率的なリグニンの分解に成功した。

1) Chakar, F. S; Ragauskas, A. J. *Ind. Crops. Prod*, **2004**, 20, 131-141

© The Chemical Society of Japan

セルロースナノファイバーを利用した透明系木材用水性塗料の耐候性向上

（佐賀県工技セ[1]）○久間俊平[1]・田栗有樹[1]・帆秋圭司[1]・平井智紀[1]・矢野昌之[1]
Improving the weather resistance of transparent water-based wood paint using cellulose nanofiber ([1]*Industrial Technology Center of Saga*) ○Shunpei Kuma[1], Yuki Taguri[1], Keiji Hoaki[1], Tomonori Hirai[1], Masayuki Yano[1]

There are increasing needs for wood paints that have a low environmental impact as well as woody feel and high weather resistance. However, transparent water-based paints that do not impair the woody feel and have a low environmental impact have a problem with weather resistance. In this study, we observed the initial stage of the degradation for the sample painted with commercially available transparent water-based paint after weathering tests. As a result, synchrotron X-ray imaging of the paint film revealed the occurrence of minute coating cracks. (Figure 1). At the time, the degradation was not clear by water repellency and other methods. To further improve the weather resistance, bamboo derived cellulose nanofibers were used as an intermediate layer of the paint film. The results suggest that it is possible to suppress discoloration of the painted wood.
Keywords : Water-based paint; weather resistance; cellulose nanofiber

木材用塗料について、木質感や高耐候性等の性能と共に低環境負荷であることが求められている。しかし、木質感を損なわず低環境負荷である透明系水性塗料は、耐候性に課題がある。本研究では、市販の透明系水性塗料について、耐候性試験による塗膜の表面・断面劣化を評価した。その結果、撥水度等では劣化が明確にならない初期段階において、塗膜の放射光 X 線イメージング観察により、微小な塗膜割れを発生していることが明らかとなった（図 1)。さらに、耐候性向上のため、塗膜の中間層として竹由来セルロースナノファイバーを利用する検討を行った。その結果、塗装木材の変色を抑制可能であることが示唆された。

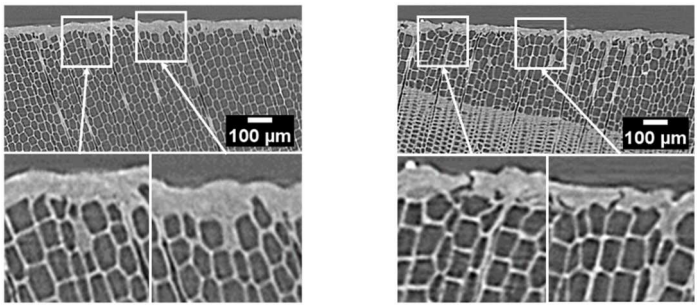


図 1　放射光 X 線イメージングによる塗膜観察
耐候性試験なし（左図)、耐候性試験あり（右図）

© The Chemical Society of Japan

フィチン酸カルシウムと塩化カルシウムとの反応によるリン酸カルシウムの合成における焼成温度の影響

（大阪技術研）○前田 和紀・青戸 義希・道志 智
Effect of calcination temperature on the synthesis of calcium phosphates by the reaction of calcium phytate with calcium chloride (Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Kazuki Maeda, Yoshiki Aoto, Satoru Dohshi.

Hydroxyapatite (HAP) has been used in a variety of applications such as biomaterials and catalysts. Hence, sustainable synthesis methods of HAP have been developed with natural sources. Phytic acid, which has six phosphate esters per molecule, is the biomass contained in plants and can be used as a phosphorus source to synthesize calcium phosphates. We have revealed that calcination of a mixture of calcium phytate and calcium chloride at a Ca/P ratio of 1.67 yields $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ at 1100 °C, but the reaction mechanism is unclear. In this study, we investigated the effect of calcination temperature on the crystal structure of the products in the range of 600 °C to 1100 °C using X-ray diffraction (XRD) to estimate the reaction mechanism (Fig.1). Ca_2PO_4Cl was obtained as the main product at the calcination temperature of 700 °C, and $Ca_5(PO_4)_3Cl$ was obtained as the main product from 800 °C to 1000 °C. These results suggested that the reaction is via these compounds as reaction intermediates.
Keywords : Biomass; Phytic acid; Hydroxy apatite, reaction mechanism

ハイドロキシアパタイト（HAP）は、生体材料、触媒材料など様々な用途で利用されている。そのため、天然資源を用いた持続可能な合成法が検討されている。我々は、植物に含まれるフィチン酸を天然由来のリン資源として活用した新規 HAP の合成法を開発してきた。これまでに、フィチン酸とカルシウム塩であるフィチン酸カルシウムと塩化カルシウムとを、Ca/P 比率が 1.67 となるように物理混合した後、空気中、1100 ℃で焼成すると HAP が得られることを明らかにしたが、HAP の生成メカニズムは未解明である。

本研究では前述の反応において、焼成温度が反応生成物の結晶構造に与える影響を検討し、反応メカニズムの推定を行った。まず、600 ℃から 1100 ℃の間に設定した焼成炉で、フィチン酸カルシウムと塩化カルシウムを 3 時間反応させて粉末状の生成物を得た。次に XRD を用いて各焼成温度で得られた生成物の同定を行った（図 1）。その結果、HAP 以外に、Ca_2PO_4Cl およびクロロアパタイト（ClAP）が生成したことが明らかとなった。Ca_2PO_4Cl は、700 ℃では主生成物だが、焼成温度上昇に伴い回折ピークの減少が見られ、900 ℃の時点でほとんど消失した。一方、ClAP は 800 ℃から 1000 ℃までの高温領域で主生成物であった。以上の結果から HAP 生成反応において、Ca_2PO_4Cl および ClAP を中間体として経由していることが示唆された。

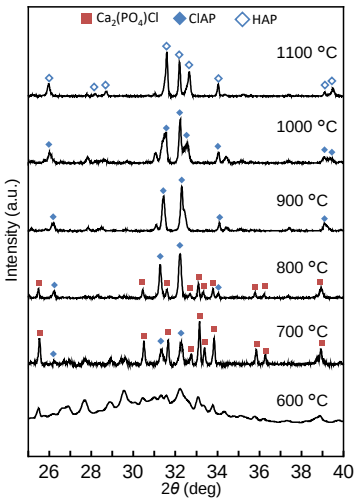


Fig. 1 XRD patterns of samples with different calcination temperatures

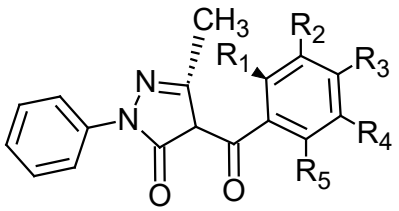
© The Chemical Society of Japan

ベンゾイルピラゾロン誘導体の合成と金属イオン抽出特性の評価

(金工大[1]・金工大院工[2]) ○山村 凜[1]・山田 昴[2]・坂本 宗明[2]・大嶋 俊一[2]・鈴木 保任[2]
Synthesis and characteristic of benzoyl pyrazolone derivative for the selective extraction of metal-ions ([1]*Kanazawa Inst. Tech.*, [2]*Graduate School of Engineering, Kanazawa Inst. Tech.,* [2]*Kanazawa Inst. Tech.*) [1]○Rin Yamamura, [2]Subaru Yamada, [1]Mune-aki Sakamoto, [1]Syunichi Oshima, [1]Yasutada Suzuki

4-Benzoyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone has been used as an extractant for metal ions. To establish an extract process of alkali metal ions from an aqueous solution, a series of 4-benzoyl-1-phenyl-5-pyrazolone derivatives with different structures of benzoyl moiety have been prepared as ligands for solvent extraction. Their ability as ligands for selective extraction of alkali metal ions has been evaluated using the solvent extraction method. The results suggest that ion selectivity is expressed by the substituent introduced into the benzoyl moiety of pyrazolone derivatives.
Keywords：β-diketone; urban mine; rare metal; Alkali metals; metal recovery

海水や塩湖かん水など複数の金属イオンが高濃度で混在した環境から，リチウムイオンのみを選択的に回収するリチウム直接抽出法の開発が進められている。これまでに、ベンゾイルピラゾロン類がアルカリ金属イオンの抽出剤として報告されているが，イオン選択性に乏しく，複数の金属イオンが混在する水相中からの特定金属イオン抽出・分離には至っていない[1]。本研究では，ベンゾイルピラゾロンのベンゾイル部位にメチル基を導入した複数の誘導体(Figure 1)を合成し，アルカリ金属イオンを対象とした抽出能評価を行なった。合成したトリメチル誘導体を用いた抽出試験の結果(Figure 2)，アルカリ土類金属イオンとアルカリ金属イオンの抽出率に差違が見られ，ベンゾイル部位に導入した置換基によってイオン選択性が制御される可能性が示唆された。



BP: $R_1 \cdot R_2 \cdot R_3 \cdot R_4 \cdot R_5$ = H
MP: $R_1 \cdot R_2 \cdot R_4 \cdot R_5$=H, R_3=CH_3
DMP: $R_1 \cdot R_3 \cdot R_5$=H, $R_2 \cdot R_4$= CH_3
TMP: $R_2 \cdot R_4$=H, $R_1 \cdot R_3 \cdot R_5$=CH_3

Figure1 Chemical structures of pyrazole-based ligands

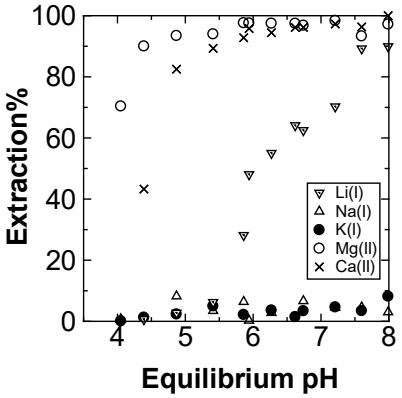


Figure 2 Effect of equilibration pH on percentage extraction of metal ions using trimethyl substituted pyrazole delivative;**TMP**

[1] BROR SKYTTE JENSEN, The Synthesis of 1-Phenyl-3- methyl-4-acyl-pyrazolones-5, Acta Chem. Scand. 13, No.8 pp.1668-1670, (1959).

© The Chemical Society of Japan

水産動物油をベースとする熱硬化性樹脂の合成とその特性

（阪府技研）○井上　陽太郎
Synthesis and properties of thermosetting resins based on aquatic animal oil(*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Yohtaro Inoue

Epoxidized fish oil (EFO) and epoxidized whale oil (EWO) were synthesized by introducing epoxy groups to fish oil and whale oil rich in polyunsaturated fatty acids. Then thermosetting resins were obtained by epoxidized aquatic animal oil with 4-methylcyclohexane-1,2-dicarboxylic anhydride (MHPA), adding 2-Ethyl-4-methylimidazole (EMI). The obtained thermosetting resins (EFO-MHPA) showed the breaking strength of 7.0 MPa and the strain of 170 %.
Keywords : Fish Oil; Whale Oil; Epoxidation, Thermosetting Resin

[緒言]魚油は、食用向けとしての魚油の活用は年々減少しているが、フィッシュミールの製造過程で生産される魚油は主に養殖魚飼料添加用油脂として利用されるだけでなく、近年、サプリメントや機能性補助食品として着目を浴びている。また、安価なボイラー燃料としても使用されている。同じく水産動物油である鯨油は、かつては灯火用、潤滑剤、農業資材など多岐にわたり使用され身近な存在であったが、昨今、鯨肉生産が主であり、鯨肉加工時に排出される鯨油はほとんど活用されていない。水産廃棄物リサイクルの効率化はゴミ減量化の進展と食品廃棄物の再生利用の増大に直結するため、魚油および鯨油の高度利用に伴う付加価値の向上が望まれ、新たな用途開発が求められている。そこで、本研究では、魚油および鯨油にエポキシ基を導入し、エポキシ化魚油およびエポキシ化鯨油を合成し、続いて、硬化剤と混合、加熱することにより熱硬化樹脂を作製し、その機械特性について検討した。

[結果および考察]クロロホルム中、触媒量のセチルピリジニウムクロリド、リンタングステン酸および 30 %過酸化水素水から 30 ℃、16 時間反応させたところ、ほぼすべての二重結合が消失し、エポキシ化魚油およびエポキシ化鯨油を良好な収率で得た。^{1}H-NMR スペクトルから、魚油では 91 %の二重結合にエポキシ基が導入され、鯨油では 84 %エポキシ基が導入されたことを確認した。次に、エポキシ化魚油(EFO)のエポキシ基に対し、0.5 当量の 4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物（MHPA）および 1 wt%の 2-エチル-4-メチルイミダゾール（EMI）を混合し、85 ℃で 1 時間、続いて 120 ℃で 14 時間加熱したところ、透明性を有し柔軟な熱硬化性樹脂を得た（図 1）。この EFO-MHPA に対し引張試験により評価したところ、破断強度は約 7.0 MPa、歪み 170 %の値を示した。

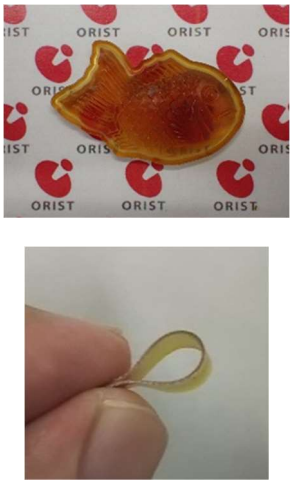


Fig. 1 Picture of EFO-MHPA thermosetting resin.

[謝辞] JSPS 科研費 21K12318 の助成を受けて実施しました。

© The Chemical Society of Japan

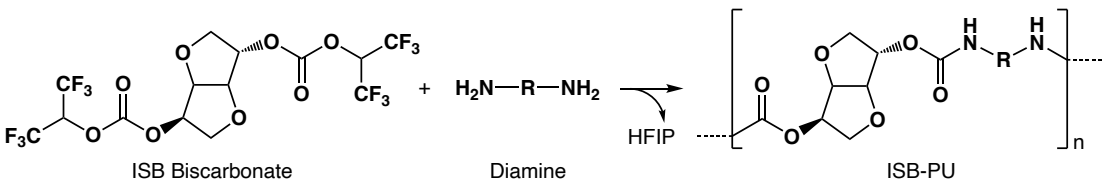
イソソルビドを原料とする非イソシアネートポリウレタン合成

（神戸大院理[1]・AGC[2]）○竹之下 実結[1]・永尾 彰浩[1]・岡田 稜海[1]・鈴木 千登志[2]・岡添 隆[2]・津田 明彦[1]

Synthesis of a Non-Isocyanate Polyurethane with Isosorbide ([1]*Graduate School of Science, Kobe University*, [2]*AGC Inc.*) ○Miyu Takenoshita,[1] Akihiro Nagao,[1] Itsuumi Okada,[1] Chitoshi Suzuki,[2] Takashi Okazoe,[2] Akihiko Tsuda[1]

Isosorbide (ISB) is a heterocyclic diol, including secondary hydroxy groups, derived from plants, and has attracted attention as a raw material for sustainable polymers. Since ISB has a rigid fused ring structure, resins formed by the polymers including ISB in its main chain generally have high heat resistance and stiffness, but their homopolymer-aggregates are brittle and difficult to mold as the resins. Some examples have been reported for synthesizing the moldable polyurethanes (PUs) by polyaddition of ISB and commercially available diisocyanates. However, the isocyanates are highly toxic compounds that are regulated worldwide, making the isocyanate and ISB a contradictory combination. In this background, we attempted to develop a new method for synthesizing ISB-PUs by a non-isocyanate method. ISB biscarbonate was synthesized by the condensation reaction of ISB with a fluoroalkyl carbonate, which was synthesized by our original photo-on-demand organic synthesis method. We have successfully synthesized a novel isosorbide polyurethane resin through its subsequent polycondensation reaction with diamine.
Keywords : isosorbide, polyurethane, non-isocyanate, fluoroalkyl carbonate

イソソルビド（ISB）は、植物原料から誘導される２級の複素環式ジオールであり、サスティナブルポリマーの原料として注目されている。ISB は剛直な縮合環構造を有するため、それを主鎖に組み込んだポリマーが形成する樹脂は一般に、高い耐熱性や剛性を持つ。しかし、そのホモポリマーは脆く、成形が難しいという欠点を有する。市販のジイソシアネートと ISB の重付加による成形可能なポリウレタン（PU）合成の例がいくつか報告されている。しかし、イソシアネートは高い毒性を持ち、世界で規制が強化され始めている化合物であり、それらは矛盾した組合せとなっている。そのような背景において本研究では、非イソシアネート法による ISB ポリウレタンの新たな合成法の開発を企てた。当グループで開発した光オン・デマンド合成法で合成したフッ素化アルキルカーボネートと ISB の縮合反応によって、ISB ビスカーボネートを合成した[1,2]。それをさらに種々のジアミンと重縮合させることによって、新規な ISB ポリウレタン樹脂の合成に成功した。



(1) Y. Hashimoto, S. Hosokawa, F. Liang, Y. Suzuki, N. Dai, G. Tana, K. Eda, T. Kakiuchi, T. Okazoe, H. Harada, A. Tsuda, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 9811. (2) T. Okazoe, M. Suzuki, WO 2022/244856 Al.

© The Chemical Society of Japan

異なる製造法の鉄粉による水素生成／二酸化炭素固定反応の比較・評価

（東京都市大工）○中澤 礼香・江場 宏美
Comparison of iron powders with different production methods in hydrogen generation and carbon dioxide fixation reactions (*Tokyo City University*)○Norika Nakazawa, Hiromi Eba

Hydrogen (H_2), an alternative energy to fossil fuels, can be produced from scrap iron (Fe) by reaction (1), and carbon dioxide (CO_2) is fixed as iron carbonate ($FeCO_3$).[1] In this study, we analyzed the effect of iron morphology on the reaction rate by comparing the reactions of pure iron powders produced by different methods. Fig. 1 shows the changes in gas concentration when reacting at 50 °C. Although the reactivity of electrolytic iron was low, the reaction rate improved in the order of water-atomized and gas-atomized iron, showing a positive correlation with the specific surface area determined by the gas adsorption method. However, there was no proportional relationship between the velocity and surface area. X-ray diffraction analysis revealed that the gas-atomized iron powder has small crystallite size and large lattice strain, which is advantageous for the reaction. It was confirmed that the distortion and surface shape applied during the production of iron powder greatly affected the reaction rate. Appropriate selection and pretreatment of iron raw materials were found to be important.

Keywords：*carbon dioxide fixation, water splitting hydrogen generation, reaction rate, iron carbonate, iron scrap*

化石燃料の代替エネルギーとなる水素(H_2)を反応(1)によりスクラップ鉄(Fe)から製造することができ、このとき二酸化炭素(CO_2)は炭酸鉄($FeCO_3$)として固定される。[1]

$$Fe + CO_2 + H_2O \rightarrow H_2 + FeCO_3、\ \Delta H(298\ K) = -69\ \mathrm{kJ/mol} \qquad (1)$$

本研究では鉄の形態が反応速度に及ぼす影響を、製法の異なる複数の純鉄粉による反応の比較により分析した。CO_2 と 3 倍当量の鉄粉を 50 °C において反応させたときの気体濃度の時間変化を Fig. 1 に示す。電解鉄の反応性は低かったが、水アトマイズ鉄粉、ガスアトマイズ鉄粉の順に反応速度が向上し、ガス吸着法により決定した比表面積と正の相関を示していた。しかし速度と表面積の間に比例関係はなかった。X 線回折測定の結果よりガスアトマイズ鉄粉は結晶子サイズが小さく結晶歪みが大きいことが認められ、反応に有利に働いたと理解される。鉄粉製造時に付与された歪み、表面形状などの形態が反応速度に大きく影響することが確認され、鉄の選定や前処理方法を工夫すべきことがわかった。

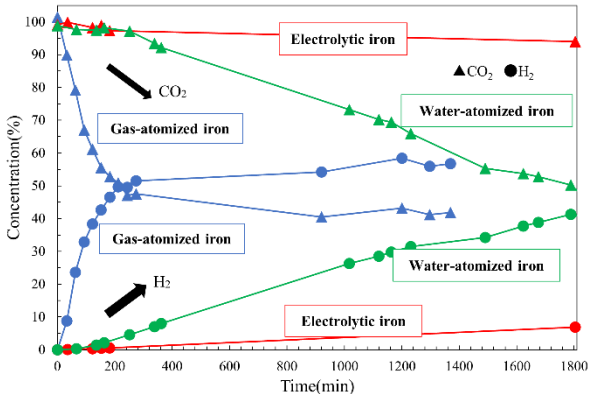


Fig. 1 Concentration changes of H_2 and CO_2.

1) H. Eba, M. Takahashi, K. Sakurai; International Journal of Hydrogen Energy, **45**(2020), 13832-13840.

© The Chemical Society of Japan

作業環境測定における活性炭捕集剤と有機溶剤脱着率の濃度依存性

（独立行政法人労働者健康安全機構 労働安全衛生総合研究所）○安彦 泰進

Overview of the Dependence of Extraction Efficiency of Activated Carbon as Sampling Agent for Work Environment Measurement on the Concentration of Organic Solvents（*Work Environment Research Group*, *National Institute of Occupational Safety and Health*, *Japan Organization of Occupational Health and Safety*）○Hironobu Abiko

Activated carbon is commonly used as a sampling agent of organic solvent vapor in work environment measurement established by the Industrial Safety and Health Act in Japan. In the measurement, extraction efficiency of organic solvent from the agent is particularly important for accuracy of determination especially in the low concentration region of the vapor. In this research, we have collected literature values of the efficiency of mostly typical Japanese sampling tube products using activated carbon and investigated their dependence on the concentration of organic solvents. As a result, we have found that the concentration dependence has almost 5 types of classification.

Keywords：*Activated Carbon*; *Extraction Efficiency*; *Organic Solvent Vapor*; *Sampling Agent*; *Work Environment Measurement*

労働安全衛生法に基づく作業環境中での有機溶剤蒸気（有機ガス）濃度の測定方法には、活性炭などの捕集剤が充填された捕集管と吸引ポンプにより一定時間の濃縮捕集を行った後、各種の有機溶媒で対象の有機溶剤成分を捕集剤から抽出して測定を行う固体捕集法がある[1-3]。この方法での現状の課題のひとつとして、有機溶剤の種類や濃度によっては抽出の効率（脱着率）が低下し、測定精度に影響を生じることが指摘されている。

これまでに報告されている活性炭捕集剤の脱着率の測定結果では、各有機溶剤に対する平均値や標準偏差を一覧表として示すかたちで議論がなされている[2]。本発表では固体捕集法や活性炭捕集剤の概要を示すと共に、上記に対して既往の活性炭捕集管（捕集剤）による脱着率の報告値の収集を行い、各有機溶剤成分の濃度を基準にグラフ化をして比較を試みた結果、それらの濃度依存性の傾向について、有機溶剤の種類ごとにおおよそ 5 つの分類[2]が出来たことを報告する。

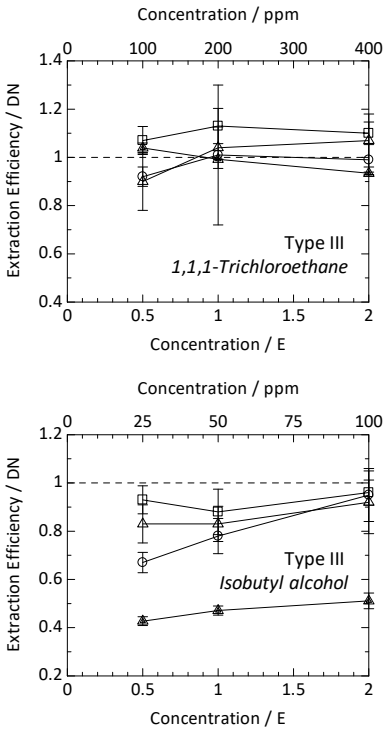


Fig.1 Dependence of the extraction efficiency of activated carbon adsorbents on the concentration of organic solvents; Type III：decrease with decreasing concentration (select review of the reference 2). E= the control concentration as defined by the Industrial Safety and Health Act in Japan. DN= dimensionless number.

【参考文献】

1）公益社団法人日本作業環境測定協会編. 作業環境測定ガイドブック 5［有機溶剤（特別有機溶剤を含む）］― 物質別各論 初版 (2019) .

2）安彦泰進. 産業衛生学雑誌 **62** (2020) 192−197.

3）H. Abiko. *SN Applied Sciences* **3** (2021) Article number 206.

© The Chemical Society of Japan

降雨暴露を再現した新たな溶出試験による家電廃棄物からの金属溶出量評価法の開発

（麻布大・環境）○太田裕佳梨・伊藤由莉・稲葉一穂

Development of a New Method for Evaluating Metal Elution from Household Appliance Waste Using a New Elution Test that Replicates Rainfall Exposure *(Azabu Univ)* Ota Yukari, Itoh Yuri, Inaba Kazuho

In Japan, the Ministry of the Environment's Notification No. 13 requires that elution from wastes be analyzed by shaking for 6 hours. However, the No. 13 test may not be able to correctly evaluate problems that occur in the actual environment, such as long-term exposure to rainfall and the effect of rainfall acidification on metal solubility. Therefore, we developed an elution test that reproduces intermittent rainfall exposure that occurs in a real environment by intermittently passing solvent through a simulated column.

In fact, by intermittently passing water through the simulated column every three hours, a certain amount of metal was eluted continuously, and the elution behavior was different from the results of the batch elution test. Furthermore, the elution rate was calculated from the metal content and elution amount, and the long-term elution behavior was clarified.
Keyword: Metal Dissolution in the Process; Illegally dumped home appliances; Environmental impact assessment; Rain exposure

我が国では廃棄物からの溶出は環境省告示第１３号による６時間振とうの溶出量分析が定められている。しかしながら１３号試験では実環境中で生じている長期間にわたる降雨曝露や、降雨の酸性化による金属溶解性への影響などの問題を正しく評価できない恐れがある。そこで模擬カラムに溶媒を断続的に通水することで、実環境で起きている断続的な降雨曝露を再現する溶出試験を開発した。

実際に、断続カラムに溶媒を３時間ごとに断続的に通水することで、金属が一定量溶出し続けバッチ溶出試験の結果と異なる溶出挙動が得られた（図１，２）。さらに金属含有率と溶出量から溶出速度を算出し、長期的な溶出挙動を明らかにした。

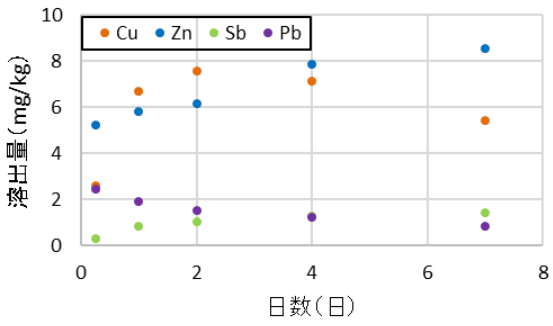


図１：バッチ溶出法による電子基板からの Cu、Zn、Pb、Sb の溶出量（mg/kg）

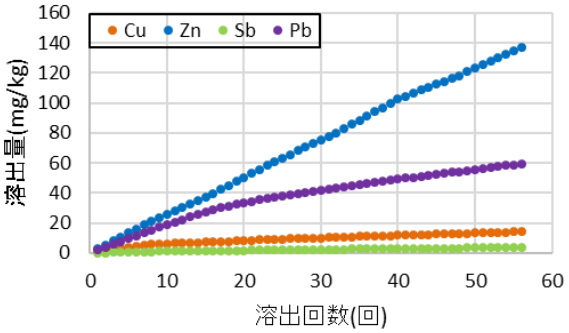


図２：断続カラム法による電子基板からの Cu、Zn、Pb、Sb の積算溶出量（mg/kg）

© The Chemical Society of Japan

トリクロロエチレンの鉄粉による化学分解の経路と温度の影響

（麻布大・環境）○虞博森・森若奈・福田愛美・杉原杏奈・稲葉一穂
Pathways of chemical degradation of trichloroethylene by iron powder and effect of temperature (*Azabu Univ)* ○Hiromori Gu, Wakana Mori, Narumi Fukuda, Anna Sugihara, Kazuho Inaba

Keywords：Treatment of Trichloroethylene, competitive reaction ,reductive decomposition by iron powder , temperature dependency

クロロエチレン類は水に溶け難いことや揮発性が高いことなどの特徴から、脱脂洗浄剤として広く使用されてきた。ところが、管理の不徹底等からクロロエチレン類が漏れ出し、土壌・地下水汚染を引き起こす事故が相次いで報告された。汚染された地下水の浄化には、下流域に分解触媒の鉄粉を投入した壁を設置し化学的還元分解で処理をする「透過型浄化壁法」が用いられている。地下水中における鉄粉によるクロロエチレン類の分解反応及び分解経路の研究はこれまで多く報告されており、β-脱離反応と水素化分解反応の競争で進行することが報告されている。しかし、この 2 つの反応がどのような条件で選択されるのかの情報はあまりない。そこで本研究では、様々な温度や鉄粉濃度におけるクロロエチレン類の分解反応の比率を明らかにし、浄化壁法における安全で効率的な浄化条件を見出すことを目的としている。さらに、地球温暖化による地下水温が上昇した際のリスクの変動を考察することを試みた。

Chloroethylenes have been widely used as degreasing and cleaning agents because of their low solubility in water and high volatility. However, a series of accidents have been reported in which chloroethylenes have leaked due to poor the "permeation-type purification wall method," in which a wall containing iron powder as a decomposition catalyst is installed in the downstream area and treated by chemical reductive decomposition, is used to purify contaminated groundwater. Many studies on the decomposition reactions and pathways of chloroethylenes in groundwater using iron powder have been reported, and it has been reported that β-elimination and hydrogenolysis reactions proceed in a competitive manner. However, there is little information on the conditions under which these two reactions are selected. Therefore, this study aims to clarify the ratio of chloroethylenes degradation reactions at various temperatures and iron powder concentrations and to find safe and efficient purification conditions for the purification wall method. Furthermore, we attempted to consider the variation of risk when the groundwater temperature increases due to global warming.

© The Chemical Society of Japan

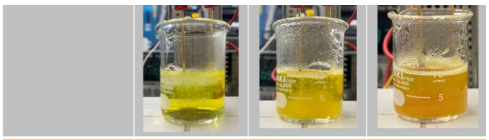
交流電気分解による海水への金の溶解

（工学院大）○高見 知秀・須田 千尋
Dissolving gold in sea water by alternating current electrolysis
(*Kogakuin University*) Tomohide Takami and Chihiro Suda

After the World War the 1st, German government requested Fritz Haber, known as the development of Haber-Bosch Method to produce ammonia, to join the project to extract gold dissolved in seawater for the compensation due to the World War the 1st [1]. However, the amount of gold dissolved in seawater is only 65000 μg/m^3 [2], and the project was in vain [3]. On the other hand, we recently found that gold electrodes applying more than 10 V AC and immersed in seawater result in the dissolution as gold chloride [4]. In this study, we have investigated the solubility of gold as gold chlorides in seawater using alternating current electrolysis. Electrolysis was performed by applying 15 V AC to two Au rods (Nilako diameter 1.0 mm, purity 99.95%) immersed 15 mm in a beaker (Iwaki 1000BK10) containing 10.0 mL seawater (NaCl concentration 3%). At present, a concentration of 11.0 g/L is obtained at the total amount of electricity of 762 C. It was found that black precipitation of Au_4Cl_8 begins to occur as the solution approaches the saturation.
Keywords : Gold; Electrolysis; Seawater

第一次世界大戦後，ドイツは戦後賠償金を捻出することを目的として，アンモニアの合成で知られるフリッツハーバーに，海水から金を取り出して賠償金に充てるというプロジェクトへの参加を命じた [1]。しかし，海水に溶解している金は 65000 μg/m^3 であり [2]，このプロジェクトは頓挫している [3]。一方我々は，塩化カリウム水溶液に金電極を浸して 10 V 以上の交流を印加すると，交流電気分解により塩化金酸となって金が容易に溶解することを見出した [2]。そこで本研究では，海水に金がどこまで溶解させることが出来るかという疑問から，交流電気分解法による海水への金の溶解がどこまで可能であるかを調べたので報告する。

海水 10.0 mL（NaCl 濃度 3%）の入ったビーカー（Iwaki 1000BK10）に Au 棒（Nilako 直径 1.0 mm，純度 99.95%）2 本を 15 mm 浸水させた状態で交流 15 V を印加して電気分解を行った。現在のところ電気量 762 C において，11.0 g/L の濃度が得られているが，飽和に近づくにつれて Au_4Cl_8 の黒色沈殿が生じるようになることがわかった。



Electrolysis time	2 min	8 min	11 min
Total amount of electricity	59 C	351 C	520 C

Fig. 1: Photographs of $HAuCl_4$ solution in seawater.

1) F. Haber, *Zeit. angew. Chem*. **1927**, *40*, 303-314. 2) E. Sonstadt, Chem. News **1872**, *26*, 159.
3) F. H. Lancaster, *Gold Bulletin* **1973**, *6*, 111. 4) K. Oya *et al*., *Chem. Lett*. **2021**, *50*, 191-194.

© The Chemical Society of Japan

土壌の化学性と物理性との相関関係の解明と土壌化学性推計 AI モデルへの展望

(高知工業高等専門学校[1]・東京都立産業技術高等専門学校[2]) ○大角 理人[1]、中山 信[1]、木村 竜士[1]、高田 拓[2]

Elucidation of the correlation between soil chemistry and physical properties and prospects for an AI model for estimating soil chemistry ([1] *National Institute of Technology, Kochi College*, [2] *Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology*) ○Masato Ohsumi,[1] Shin Nakayama,[1] Ryushi Kimura,[1] Taku Takada [2]

Soil diagnosis is important in agricultural production, but it is difficult to perform it frequently at multiple locations because it requires soil samples and is time-consuming and costly. In this research, we develop a simple device for soil image acquisition, and automatically collect learning data necessary for machine learning. In addition, using the data collected from the device, we will build a soil chemistry estimation AI model that detects the physical characteristics of soil and soil microorganisms.

Keywords : soil analysis, Agriculture, AI, image recognition

農作物生産では、土壌診断が重要であるが、土壌サンプルが必要な上、時間とコストがかかるため、多地点で頻度高く実施することは難しい。本研究では、土壌画像取得のための簡易装置を開発し、機械学習に必要な学習データを自動収集する。また、その装置から収集したデータを用い、土壌の物理的な特徴と土壌微生物を検知する土壌化学性推計 AI モデルを構築する。手順としては、土壌を土壌分析装置において化学成分（N、K、P など）を分析すると同時に、分析した土壌の物理性の特徴を示す画像を合わせて保存する。この土壌分析を様々な場所で行った。現時点では簡易的ではあるが土壌の化学性と物理性において相関関係が見られたことが確認できた。



© The Chemical Society of Japan

電力不要で自律浮沈する水浄化粒子の開発

（北海道科学大学[1]）○三原 義広[1]

Easily Collectable Floating-up Adsorbents To Remove Pollutants

○Yoshihiro Mihara[1] ([1] *Dept. of Medicinal Chemistry, Faculty of Pharmaceutical Sciences, Hokkaido University of Science*)

The novel adsorbents with controlled specific gravity were developed, which can firstly sink in the bottom of water and then float up on the surface of water after the process of adsorption. In order to introduce the unique property into the adsorbent, the specific gravity of alginate gel composite was controlled by adding a float and a weight. In this study, three different adsorbents with various floating mechanisms were developed and the floating behaviors were investigated.

Keywords : Absorbent; self-migration; gel

新しい水処理技術として、自律浮沈機能を有する水質浄化ゲル粒子による排水処理技術について紹介する。アルギン酸ゲル粒子を支持材料にし、吸着素材と微生物を内包すると、ゲル粒子自体の比重や浮力が変化して粒子が浮沈するため、汚染物質の処理と吸着剤の回収が電気不要できるようになる。例えば、アルギン酸にグルコースとイーストを混合してゲル粒子を作製すると、粒子内部で二酸化炭素が発生し、粒子は水底と水面の間を何度も浮沈した。汚染物質の除去は、各用途に要求される吸着剤を浮沈粒子およびその外側領域に付与したコアシェル型の多層粒子を作製し、セシウムイオンおよびフッ化物イオンなどイオン性物質の浄化能力を確認した。浮沈する粒子を撮影して、粒子の移動速度や滞留時間等を自動計測したところ、浮沈が繰り返されることでセシウムイオンの除去効率が向上することを確認した。水性媒体内における移動距離がより増大し、浄化効率が向上すると考えられる。

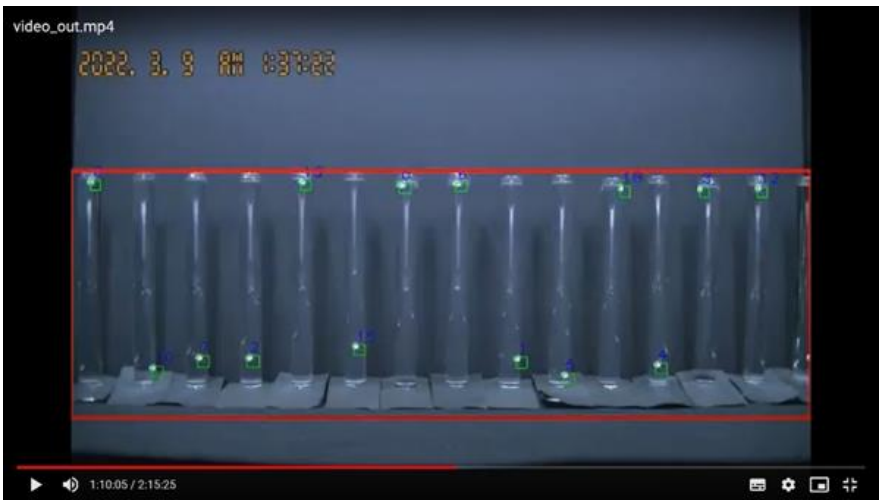


Fig. Particle detection by image recognition.

1) 自律浮沈機能を有するアルギン酸ゲル粒子の開発と新規吸着剤への応用 三原義広, YAKUGAKU ZASSHI 141, 1049-1055 (2021).

© The Chemical Society of Japan

3D プリンタによる CNF 複合材料の積層方向依存性と力学的性質

（金沢工業大学）新田見 勇利・岡本 尭之・○附木 貴行・吉村 治

Lamination Direction Dependence and Mechanical Properties of CNF Composites Using 3D Printers (*Kanazawa Institute of Technology*) Yuto Nitami, Takashi Okamoto, ○Takayuki Tsukegi, Osamu Yoshimura

Modeling with a 3D printer does not require a mold. Therefore, it is possible to produce prototypes at low cost and in a short cycle, and to save resources of materials by precise machining. However, plastic alone has the problem of low mechanical properties of moldings. In this study, Lightweight, high-strength, low environmental impact biomass-derived CNF was blended with ABS to reinforce its mechanical properties. Specimens with the lamination direction（angle）controlled from 0°~90° were prepared, and the mechanical properties depending on the lamination direction were evaluated by bending tests. In addition, we actually fabricated helmet parts and examined whether or not CNF has a reinforcing effect depending on the difference in the resin filling ratio. The mechanical properties of the specimen with a lamination direction of 0° are the lowest and tend to increase as the lamination direction approaches 90°. Weaknesses in moldings could be identified from the results. For helmet parts, ABS/CNF (99wt%/1wt%) showed a 45% increase in flexural modulus compared to ABS for a 4% increase in weight.

Keywords : CNF; Lamination Direction; Mechanical Properties; Helmet Parts;

3D プリンタでは、金型が不要であり、低コスト、ショートサイクルでの試作、精密な加工による材料の省資源化が可能である。しかし、プラスチック単体では造形物の力学的性質に偏りがあり、不安定である。本研究では、軽量で高強度、低環境負荷素材であるバイオマス由来の CNF を ABS に混練し、力学特性の補強を行った。また、積層方向（角度）を 0°,30°,45°,90°で制御した試験片を作製し、力学的性質を曲げ試験で評価した。次に軽量化が求められているヘルメット部品を作製し、充填率の違いによる CNF の繊維補強効果を確認した。曲げ試験では、積層方向が 0°の試験片の力学特性が一番低くなっており、90°に近づくにつれ高くなる傾向が見られ、造形物の弱点を確認することができた。ヘルメット部品では ABS/CNF(99wt%/1wt%)が ABS に比べ、4%の重量増加に対し、45%曲げ弾性率が向上した。

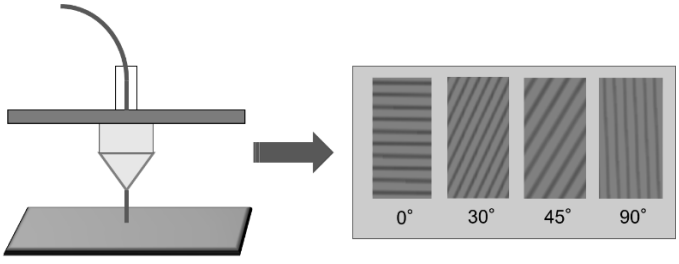


Figure Fabrication of test pieces with different molding angles using a 3D printer

© The Chemical Society of Japan

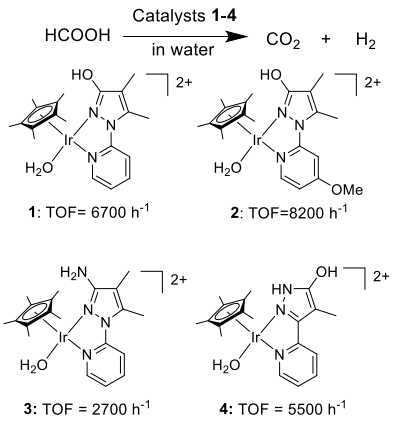
ギ酸からの水素生成に有効な水溶性触媒の開発

（産総研）○尾西 尚弥・姫田 雄一郎
Development of water-soluble catalysts for hydrogen production from formic acid (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Naoya Onishi, Yuichiro Himeda

Reducing our dependence on fossil fuels is of great importance, and in this connection, the use of hydrogen is attracting much attention. Formic acid (HCOOH), which contains 4.4% H_2, has been considered as one of the candidates for a convenient H_2 carrier because it is liquid at room temperature and pressure, soluble in water, and can be safely transported. In this study, we have developed a catalyst for dehydrogenation of formic acid to produce hydrogen (HCOOH → $H_2 + CO_2$).

We have already found that catalyst 1 was highly active in the dehydrogenation of formic acid. In this study, various derivatives were synthesized and their catalytic performances were evaluated. The introduction of an electron-donating group (OMe) on the pyridine, as in catalyst **2**, enhanced the catalytic activity. On the other hand, catalyst **3**, which has an amino group on pyrazole, showed no improvement in catalytic activity. The isomer of pyrazole with catalyst **1** showed good activity, but not as good as catalyst **1**.
Keywords : Hydrogen generation; Formic acid; Water-souble catalyst

化石燃料への依存度減らすことは重要視されており，それに関連して水素を利用する試みが注目されている．水素を安全な水素貯蔵体へと変換させることは高い重要性を持っている．4.4% の H_2 を含むギ酸（HCOOH）は，常温・常圧で液体であり，水に溶け，安全に輸送できることから，便利な H_2 キャリアの候補の 1 つとして考えられてきた [1]．本研究では，ギ酸を脱水素化して水素を発生させる（HCOOH→$H_2 + CO_2$）触媒の開発に取り組んだ(**Scheme 1**).



Scheme 1.Dehydrogenation of Formic Acid by Ir Catalysts. (Conditions: $[HCOOH]_{aq}$ = 1.0 M, [cat] = 1.0 mM, at 60 ºC).

これまでに触媒 **1** がギ酸の脱水素化に高活性を示すことを明らかにしていた [2]．本研究では，種々の誘導体を合成し，触媒性能について評価した．触媒 **2** のようにピリジン上に電子供与性基（OMe）を導入すると触媒活性が向上した．一方で，ピラゾール上にアミノ基を有する触媒 **3** は触媒活性の向上は見られなかった．また，触媒 **1** とはピラゾール上の N の位置が異なる異性体（触媒 **4**）は触媒 **1** ほどではないが良好な活性示した．

1) M. Beller et al., *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 372–433.
2) N. Onishi, R. Kanega, E. Fujita, Y. Himeda, *Adv. Synth. Catal*. **2019**, *361*, 289-296.

© The Chemical Society of Japan

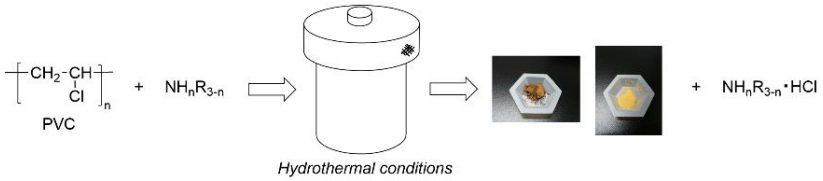
水熱条件下でのアミンを用いたポリ塩化ビニルの脱クロロ化反応

（法政大経多摩研究開発センター[1]・法政大生命 [2]・法政大経済 [3]）○細川 さとみ [1]・Douglas Hungwe[1]・杉山 賢次 [2]・山﨑 友紀 [3]
Dechlorination of Polyvinyl Chloride with Amines under Hydrothermal Conditions ([1]*Reserch & Development Center, Hosei University*, [2]*Faculty of Bioscience and Applied Chemistry, Hosei University*, [3]*Faculty of Business Administration, Hosei University*) ○Satomi Hosokawa,[1] Hungwe Douglas,[1] Kenji Sugiyama,[2] Yuki Yamasaki[3]

PVC is one of the most widely used resins because of its high-strength, weather-resistant, and flame-retardant natures. Material recycling is widely applied for most PVC wastes to reuse, which is difficult to apply for composite materials. Therefore, it is very important to develop more efficient chemical recycling methods for PVC. In our laboratory, we have been studying the development of effective and chemoselective dechlorination of PVC under hydrothermal conditions. In this study, we are investigating the dechlorination of PVC with amines under hydrothermal conditions. Here, we discuss some of the results we have obtained so far.
Keywords : PVC; Dechlorination; Amine; Hydrothermai Condition; Chemical Recycle

ポリ塩化ビニル (PVC) は、その強度、耐候性、難燃性の高さから、電線被覆、サッシや水道管などに広く利用されており、2021 年の PVC 国内生産量は、ポリプロピレン、ポリエチレンに続いて多い [1)]。PVC 廃棄物は、その多くがマテリアルリサイクルによって再利用されているが、この方法は、複合材料には適用困難であり、市場も制限される。したがって、より効果的なケミカルリサイクル法の開発が望まれている。現在、PVC は、ケミカルリサイクルが困難な樹脂の一つであることが知られている。これは主に、骨格に Cl を含むことから、その分解工程や生成物が複雑であること、強固な C-Cl 結合を有すること、また塩化水素などの腐食性ガスを放出することが原因である [2)]。当研究室では, 水熱システムを用いた、実用的でケモセレクティブな PVC 脱クロロ化を目的として研究を行っている。これまでに、NaOH 水溶液を溶媒として用い、回転下で、効果的な PVC 脱クロロ化反応が達成されている。

本研究では、より反応性、選択性をコントロールすることを期待して、NaOH の代わりに、有機塩基であるアミンを用いた脱クロロ化反応を検討している。これまでに、多様なアミン存在下で、効果的に PVC 脱クロロ化反応が進行することを確認している。脱クロロ化率はイオン分析計を用いて決定した。水溶液、固体生成物はさらに、NMR、IR ならびに元素分析を用いて解析した。今回、その結果について報告する。



1)（一社）プラスチック循環利用協会ホームページ，https://www.pwmi.or.jp/, 2023 年 1 月 6 日閲覧
2）K. Lewandowski, K. Skoeczewska, *Polymers* **2022**, *14*, 3035.

© The Chemical Society of Japan

LED 照射による微細藻類ユーグレナの持続的細胞増殖効果

（徳島文理大院工[1]・徳島文理大理工[2]）○太田健志郎[1]・藤村亮介[1]・田中健嗣[2]・倉橋純[2]・白石純也[2]・宮腰峻平[2]・前田淳史[2]・梶山博司[1,2]

Sustainable promotion of cell division of microalgae Euglena by LED lighting.

([1]Graduate School of Engineering, Tokushima Bunri University, [2] Department of Science & Engineering, Tokushima Bunri University)
○Kenshirou Ohta,[1] Ryousuke Huzimura,[1]Kenshi Tanaka,[2] Jun Kurahashi,[2] Junya Shiraishi,[2] Syunpei Miyakoshi,[2] Atushi Maeda,[2] Hiroshi Kaziyama,[1,2]

[Purpose]: The microalgae Euglena absorbs large amounts of CO2 during photosynthesis and is expected to contribute to carbon neutrality. We have previously reported that LED signal light below the optical compensation point promotes cell division in Euglena [1]. The purpose of this study is to clarify the effect of temporary exposure to LED signal light on subsequent cell division in Euglena. [Experimental Methods]: Euglena was exposed to white LED light in the light period and LED signal light in the dark period. The photosynthetically effective quantum flux density was 180 [μmol・m^{-2}・s^{-1}]and 0.01[μmol・m^{-2}・s^{-1}], respectively. The cell density changes were compared with and without LED signal light irradiation during the dark period. [Results and Discussion]: The cell density increased 1.5-fold after 7 days of irradiation with LED signal light. Next, when Euglena exposed to LED signal light for a certain period of time was continuously cultured with white LED light alone, cell density increased another 1.4-fold. These results suggest that LED signal light irradiation induces mutations at the gene level in Euglena, and that these mutations are passed on to the divided offspring [1].
Keywords : Microalgae; Euglena ; Cell division; Signal light;

【目的】微細藻類ユーグレナは、光合成の過程で大量の CO_2 を吸収することから、カーボンニュートラルへの貢献が期待されている。我々はこれまでに、光補償点以下の LED シグナル光は、ユーグレナの細胞分裂を促進することを報告した[1]。本研究の目的は、LED シグナル光の一時的な照射が、その後のユーグレナの細胞分裂に及ぼす影響を明らかにすることである。
【実験方法】ユーグレナには、明期に白色 LED 光、暗期に LED シグナル光を照射した。それぞれの光合成有効量子束密度は、180[μmol・m^{-2}・s^{-1}]と 0.01[μmol・m^{-2}・s^{-1}]であった。暗期における LED シグナル光照射の有無で、細胞密度変化を比較した。
【結果及び討論】LED シグナル光照射により、細胞密度は 7 日後に 1.5 倍に増加した。次に、LED シグナル光を一定期間照射したユーグレナを白色 LED 光のみで継続して培養すると、細胞密度はさらに 1.4 倍に増加した。これらの結果は、LED シグナル光の照射は、ユーグレナの遺伝子レベルでの変異を誘発し、しかも、その変異は分裂した子孫にも受け継がれることを示していることを示唆している[1]。

[1]“微細藻類ユーグレナの増殖過程に及ぼす光照射条件の影響”, 太田健志郎, 藤村亮佑, 三輪浩平, 木村祐太, 前田淳史, 三好航輝, 谷川浩司, 梶山博司: A-5, 日本農芸化学会中四国支部第 61 回講演会, 2022 年 1 月, 高知大学(オンライン開催).

© The Chemical Society of Japan

貴金属元素を選択的に回収する芳香族化合物の合成

(龍谷大先端理工) ○奥田 龍[1] ・ 今井 崇人[1] ・ 浅野 昌弘[2] ・ 富﨑 欣也[1]

Synthesis of an anthracene derivative that selectively reduces and recovers gold ions from a mixture of different noble metal ions ([1]*Department of Materials Chemistry, Ryukoku University*, [2]*Ecology and Environmental Engineering Course, Ryukoku University*) ○Ryo OKUDA[1], Masahiro ASANO[2], Takahito IMAI[1], Kin-ya TOMIZAKI[1]

Noble metals are widely and industrially used because of their chemical stability, excellent electrical conductivity, and catalytic activity. However, from the viewpoint of low-scale productivity and environmental conservation, the importance of recovering noble metals from the secondary resources such as electronic waste and industrial liquid waste is increasing. In our laboratory, the L-2-anthrylalanine-containig peptide which selectively reduced gold ions and recovered metallic gold from a mixture of $HAuCl_4$ and H_2PtCl_6 was synthesized. From these results, it was found that the selective reduction and recovery of gold requires positively-charged lysine side chains for incorporating $AuCl_4^-$ and an anthracene moiety for electron donation. However, since amino acids are generally expensive, for industrialization, we designed and synthesized a non-peptidyl aromatic compounds with a simple chemical structure based on the chemical structure of the peptide, and examined selectivity in gold recovery.

Keywords : gold; anthracene

貴金属は化学的安定、電気伝導性に優れ、触媒能を有することから工業的に広く用いられている。しかし、低生産性と環境保全の観点から、廃電子部品や工業廃液などの二次資源からの貴金属回収の重要性が高まっている。当研究室では、$HAuCl_4$ と H_2PtCl_6 の希薄混合水溶液中から金イオンを選択的に還元回収する L-2-アントリルアラニンを含有するペプチドを獲得した[1,2]。これにより金の還元回収には $AuCl_4^-$を取り込むためのリシン残基由来のカチオン性と電子供与のためのアントラセン環が必要なことが分かった。

しかし、アミノ酸は高価であるため、本研究では、更なるを低コスト化を指向し、ペプチドの構造を基に、単純な構造をもつ非ペプチド性の芳香族化合物を化学合成し、金選択的回収機能の評価を行った。

1) Tomizaki et al. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 5064.
2) Tomizaki et al. *Processes* **2021**, *9*, 2010.

© The Chemical Society of Japan