Fri. Mar 24, 2023

Poster Site

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

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

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

[P1-3pm-01] Development of teaching material to observe reversible photochemical reactions using redox dye.

○Daichi Jinnouchi[1], Jun Koga[1], Masatada Matsuoka[1] (1. Fukuoka university)

[P1-3pm-02] Educational Experiment to Illustrate Ionization Tendency of Metals
- Electrolytic Refining Model Using Silver Solder as the Anode Metal -

○Nozomi Numa[1], Masahiro Kamata[1] (1. Tokyo Gakugei University)

[P1-3pm-03] How to Observe Electrode Changes in a Daniell cell
Development of Daniell cell using metal foil

○Ken Kitada[1], Masahiro Kamata[1] (1. Tokyo Gakugei University)

[P1-3pm-04] Enhanced “Copper to Silver to Gold: The Alchemist’s Dream” Demonstration Using Aluminum Foil and an Anionic Surfactant

○Takahiro Suzuki[1] (1. Otsuma Ranzan Junior and Senior High School)

[P1-3pm-05] High school-university collaboration in “Period for Inquiry-Based Cross-Disciplinary Study”: Extraction of anthocyanin from blueberries

○Kota Sato[1], Kazuyuki Hino[1], Juntaro Kato[1], Hiroyoshi Funai[2], Hirofumi Nakano[1] (1. Aichi University of Education, 2. Affiliated Senior High School, Aichi University of Education)

[P1-3pm-06] Effect of introduce the commentary movie via chemical teaching

○Masayuki Toyoshima[1], Tatsuya Takahashi[1] (1. Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology)

[P1-3pm-07] Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (3)

Masami Abe[1], Itsuki Minemura[1], Hiroto Koma[1], Fuyuka Inomata[1], Ikuhiro Tanida[1], ○Shin Ono[1] (1. Kanazawa Institute of Technology)

[P1-3pm-08] Development of Active Learning Units Aiming at Utilizing Knowledge of Other Subjects in College of Technology

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

[P1-3pm-09] Sugar Analysis Using a Benchtop Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer

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

[P1-3pm-10] Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulations: An estimate of acid dissociation constants in deprotonation reactions

○Tsugiko Takase[1], Chihiro Tamura[1], Dai Oyama[1] (1. Fukushima Univ)

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

[P1-3am] 04. Physical Chemistry -Properties-

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

[P1-3am-01] Structural chemistry considerations and application development for controlling crystallization of ionic crystals exhibiting both hot and cold crystallization

○Katsuma Ishino[1], Hajime Shingai[1], Yasuyuki Hikita[1], Isao Yoshikawa[3], Hirohiko Houjou[2,3], Katsunori Iwase[1] (1. DENSO CORP., 2. Environmental Science center, The Univ. of Tokyo, 3. institute of industrial science, The Univ. of Tokyo)

[P1-3am-02] Experimental and theoretical development of atomic momentum spectroscopy for polyatomic molecules

○Satoru Kanaya[1], Yuichi Tachibana[1], Yuuki Onitsuka[1], Noboru Watanabe[1], Hirohiko Kono[2], Masahiko Takahashi[1] (1. IMRAM/Tohoku Univ., 2. Grad. Sch. Sci./Tohoku Univ.)

[P1-3am-03] "Liuqid-Liquid phase transtion" obserbed in hydrazinium trifluoroacetate aqueous solution

○Koji Yoshida[1] (1. Fukuoka University)

[P1-3am-04] Viscosities and thermal properties of

©The Chemical Society of Japan

surfactant ionic liquids and ionic liquid-alkane mixtures

○Xuechen Liu[1], Yue Peng, Ruben Dario Falcone, Hideaki Shirota (1. Chiba University)

[P1-3am-05] Analysis of protein pressure denaturation using fluorescence of SYPRO Orange

○Yusuke Okazaki[1], Noritsugu Kometani[1] (1. Osaka Metropolitan University)

[P1-3am-06] Molecular orientation of 7CB/n-heptane system studied by Solid State ^{2}H NMR

○Masahiro Maruyama[1], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[2], Takuya Kurihara[2], Yasuhiro Shigeta[3], Motohiro Mizuno[1,2,3] (1. Graduate School of Frontier Science Initiative, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, 3. NanoMaterials Research Institute)

[P1-3am-07] Hydrophobicity of various pH-dependent acidic drugs considering partition of the ionic form into the oil phase

○Kota Moritake[1], Kanji Hasegawa[1], Satoru Goto[1] (1. Tokyo University of Science)

[P1-3am-08] Hybridization Between Conductive Polymers and Topological Covalent Organic Framework Toward Exotic Physicochemical Properties

○Chaoqun Cao[1], Qi Chen[1], Rie Suizu[1], Kunio Awaga[1] (1. Nagoya Univ.)

[P1-3am-09] Switchable magnetic properties under the action of a redox stimulus in a molecular complex

○Aristide Maximilien Sacha COLIN[1,2], Yiting Wang, Nathalie Bridonneau[2], François Lambert[2], Zakaria Halime[2], Nicolas Suaud[3], Nathalie Guihéry[3], Talal Mallah[2] (1. Ohkoshi Laboratory, University of Tokyo, 2. ICMMO, Université Paris-Saclay, 3. LCPQ, Université Paul Sabatier)

[P1-3am-10] Crystal Structure and Magnetic Properties of Coordination Complexes with Hydroxypron Derivative, Kojic Acid

○Wataru Fujita[1], Tomoko Yamaguchi[2] (1. Tokyo University of Marine Science and Technology, 2. Toin University of Yokohama)

[P1-3am-11] Preparation, Structure and Dielectric Properties of Halide Solid Solutions of Hydrogen-bonded Dielectric dabcoH・X

○Yuki Ohishi[1], Atsuko Masuya-Suzuki[2], Ryo Tsunashima[2], Tomoyuki Akutagawa[3] (1. Faculty of Science, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University)

[P1-3am-12] Fabrication of mixed crystals of phthalocyanine complexes

○Yurie Ogata[1], Masaki Matsuda[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University)

[P1-3am-13] Chemical doping to x-lithium phthalocyanine crystals

○Kosuke Mine[1], Masaki Matsuda[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University)

[P1-3am-14] Liquid properties of deep eutectic solvents of imidazolium halides and iodine

○Shingo Yajima[1], Katsuhiko Moriyama[1], Hideaki Shirota[1] (1. Chiba University)

[P1-3am-15] Construction of $\{((ClCH_2CH_2)_2NH_2^+)(\text{dibenzo[24]crown-8})\}_n$ supramolecular assemblies showing one-dimensional ferroelectric response and attempted hybridization with single-chain magnets

○Yuri Kyoya[1], Kiyonori Takahashi[1,2], Koki Hirose[1], Rui-Kang Huang[1,2], Chen Xue[1,2], Takayoshi Nakamura[1,2] (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Research Institute for Electronic Science (RIES), Hokkaido University)

[P1-3am-16] Fabrication of crystals of x-form metal phthalocyanines

○Taro Takahashi[1], Masaki Matsuda[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University)

[P1-3am-17] Crystal structures and physical properties of F_2TCNQ radical anion salts with *N*-alkyl DABCO as a counter cation

○Reo Masuda[1], Manabu Ishikawa[1,2], Akihiro Otsuka[1,2], Yoshiaki Nakano[1,2] (1. Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ., 2. AHSE, Kyoto Univ.)

©The Chemical Society of Japan

[P1-3am-18] Control of Ferrimagnetism by Light and Pressure on a Cyanido-bridged Fe^{II}-Nb^{IV} Bimetallic Assembly

○Shota Kobayashi[1], Kazuki Nakamura[1], Kenta Imoto[1], Koji Nakabayashi[1], Shin-ichi Ohkoshi[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P1-3am-19] Synthesis of Unsymmetrical Square-Planar Palladium(II) Complexes Coordinated by 2,2'-Bipyridine Derivatives and a Dithiolene Ligand with a TTF Skeleton and Crystal Structures of Their Radical Cation Salts

○Satomi Mochizuki[1], Jun-ichi Yamada[2], Kazuya Kubo[2] （1. School of Science, University of Hyogo, 2. Graduate School of Science, University of Hyogo）

[P1-3am-20] Solid state ion exchange of $Na(dibenzo[18]crown\text{-}6)[Ni(dmit)_2](CH_3CN)_2$ salt with channel structure

○Sho Nagata[1], Masaru Fujibayashi[2], Chisato Kato[2], Goulven Cosquer[2,4], Katuya Inoue[1,2,3,4,5], Sadafumi Nishihara[1,2,3,4,6] （1. School of Science, Hiroshima University, Japan, 2. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Japan, 3. Chirality Research Center (CResCent), Hiroshima University, Japan, 4. Institute for Advanced Materials Research, Hiroshima University, Japan , 5. International Institute for Sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (SKCM2), Hiroshima University, 6. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency, Japan）

[P1-3am-21] Comparison of physical properties of $(DT\text{-}TTF)_4[FeBr4]_2$ by nonmagnetic metal substitution and halogen substitution

○Tatsuya Akada[1], Junnosuke Kasai[1], Asuka Kobayashi[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1] （1. Tokyo University of Sciense）

[P1-3am-22] Halogen substitution effects on the magnetic properties of radical ion salts $(C_1TES\text{-}TTF)[FeCl_4]$

○Yusuke Yoshitani[1], Ryouta Jonoue[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-3am-23] Three-dimensional analysis of single crystals of 9,10-dibromoanthracene by multiphoton excitation fluorescence microscopy

○Saya Yamane[1], Yasutaka Suzuki[1,2], Shotaro Hayashi[3], Jun Kawamata[1,2] （1. Faculty of Science, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Kochi University of Technology）

[P1-3am-24] Two-Photon Absorption Properties for Donor- and/or Acceptor-Disubstituted Diphenylacetylene Derivatives

○Shota Watanabe[1], Nagisa Ozaki[1], Tasuku Isozaki[2], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] （1. Aoyama Gakuin University, 2. J. F. Oberlin University）

[P1-3am-25] Energy Transfer from Semiconductor Quantum Dots to Perylene Bisimide Derivative

○Inoue Issei[1], Naoki Kubo[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P1-3am-26] Ultra-fast dynamics of vibrational polaritons observed with non-linear Raman scattering

○Joel Nishiuchi[1], Garrek Stemo[1], Hiroyuki Katsuki[1], Hisao Yanagi[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P1-3am-27] Evaluation of Energy Transfer in $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystal-Organic Dye system

○Kaishu Nakashima[1], Miyu Yoshioka[1], Haruki Horibe[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P1-3am-28] Excited-State Dynamics of a Phenothiazine Derivative Having a Quinoidal Structure

○Keisuke Ochiai[1], Issei Fukunaga[1], Yoshinori Okayasu[1], Yuki Nagai[1], Yoichi Kobayashi[1,2] （1. Ritsumeikan University, 2. PRESTO JST）

[P1-3am-29] Conformation dynamics and fast intersystem crossing of a thienyl diketone derivative upon photoexcitation

○Shuji Kimura[1], Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Yusuke Yoneda[2], Hikaru Kuramochi[2], Yosuke Tani[3,4], Ken Onda[1] （1. Kyushu University, 2. Institute for Molecular Science, 3. Osaka University, 4. ICS-OTRI, Osaka Univ.）

[P1-3am-30] Photophysical properties of polyfluorene thin films chirally doped by cholesterol derivative

○Kazuyuki Asahi[1], Masashi Hasegawa[2], Yasuhiro

©The Chemical Society of Japan

Mazaki[2], Hiroyuki Nishikawa[1] (1. Ibaraki Univ., 2. Kitasato Univ.)

[P1-3am-31] Theoretical study on the multiradical electronic states for phenalenyl molecule-graphene sheet complexes

○Kyohei Yoneda[1] (1. National Institute of Technology, Nara College)

[P1-3am-32] Chirality Enhancement upon Aggregation of π-Conjugated Chiral Molecules in Small Molecular Systems

○Kei Kobayashi[1], Momoka Aoki[1], Ken-ichi Sakai[1], Tomoyuki Akutagawa[2] (1. Chitose Inst. Sci. Tech., 2. IMRAM. TOHOKU UNIVERSITY)

[P1-3am-33] Assembling properties of straight-chain-substituted methyl salicylates.

○Yukina Hamadate[1], Ryo Yamada[1], Ken-ichi Sakai[1], Tomoyuki Akutagawa[2] (1. Chitose Institute of Science and Technology, 2. IMRAM, TOHOKU UNIVERSITY)

[P1-3am-34] Elucidation of Luminescence Mechanism with Jahn-Teller Distortion of Dinuclear Triple-Stranded Helicates with Al(III)

○Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Toshikazu Ono[2], Atsuya Muranaka[3], Yusuke Yoneda[4], Hikaru Kuramochi[4], Ken Onda[1] (1. Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 3. RIKEN CSRS, 4. Institute for Molecular Science)

[P1-3am-35] Photophysical properties of near-infrared luminescence of oligoporphyrin array aggregates in thin films

○Kenya Shinozaki[1], Haruto Asada[2], Minami Nakamura[2], Mitsuhiko Morisue[2], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1] (1. Grad. Sch. Sci. Eng., Univ. of Toyama, 2. Fac. Mol. Chem. Eng., Kyoto Institute of Technology)

[P1-3am-36] Concentration dependence on entangled two-photon absorption efficiency

○Sena Hashimoto[1,2], Horikiri Tomoyuki[1], Iwakura Izumi[3] (1. Yokohama National Univ., 2. JSPS, 3. Kanagawa Univ.)

[P1-3am-37] Structure and dynamics of water in contact with *cis*-1,4-polyisoprene

○Hikaru Higuchi[1], Tomoko Ikeda-Fukazawa[1] (1. Meiji University)

[P1-3am-38] Shear stress effect on crystal of 10-hexyl-9-hydroxy-1,8,13-tris(trimethylsilyl)triptycene

○Seiya Hattori[1], Nobutsugu Hamamoto[1], Makoto Inokuchi[1], Takayuki Iwata[2], Mitsuru Shindo[2] (1. Sanyo-Onoda City Univ., 2. Kyushu Univ.)

Academic Program [Poster] | 06. Analytical Chemistry | Poster

[P2-3am] 06. Analytical Chemistry

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

[P2-3am-01] Elemental analysis of natural whetstones used for sword polishing- 'Narutaki-to' -

○Sachi Miyamoto[1], Manami Takaoka[1], Yuko Nishimoto[1] (1. Kanagawa Univ.)

[P2-3am-02] Machine-learning prediction of polymer mechanical properties after long-term heat treatment using Fourier transform infrared spectroscopy data

○Koji Mukai[1], Kohei Koyanagi[1], Keiichiro Nomura[1] (1. Toray Industries, Inc.)

[P2-3am-03] Development of a novel measurement method for a plant by making using of probe beam deflection / fluorescence quenching

○Yosuke Okuhata[1], Takuya Yoshida[1], Xing-zheng WU[1] (1. Fukuoka Institute of Technology)

[P2-3am-04] Air quality changes based on SPM component analysis

○Hitoshi Asano[1], Harumi Mitsunaga[2], Kaori Tanaka[2], Yukihide Shiraishi[1] (1. Sanyo-Onoda City University, 2. Sanyo-Onoda City)

[P2-3am-05] Optical enhancement properties of oxide shell in shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy

○Heito Hiroshima[1] (1. The Univ. of Yamanashi)

[P2-3am-06] Quantitation in the MALDI Method: A New Thermal Equilibrium Model Using Amino Acids

○Masafumi Kobayashi[1,3], Tatsuro Shirota[1], Masashi Tsuge[2], Kennosuke Hoshina[1] (1. Nigata University of Pharmacy and Applied Life Sciences, 2. Hokkaido University, 3. Department of Pharmacy, Niigata University Medical &Dental Hospital)

[P2-3am-07] X-ray analysis of the effects of contaminating ions in crystallization process of salt

○Hiromi Eba[1], Hiroyasu Hosoi[1], Kouga Sekine[1] (1. Tokyo City University)

[P2-3am-08] Forensic discrimination of mechanical pencil leads

©The Chemical Society of Japan

○Eri Sunahara[1], Asami Nagasaka[1], Hidehiko Okazaki[1], Akira Tsujita[1] （1. Fukuoka prefecture police）

[P2-3am-09] Development of a simple quantification method for cyanide in biological sample

○Sayaka Kitagawa[1], Hiroaki Kitagishi[1] （1. Doshisha University）

[P2-3am-10] Immune response analysis of microglia cell in the brain using fluorescent nanodiamonds.

○Mahana Kobayashi[1], Naoki Bannno[1], Yoshimi Kato[1], Hiroaki Wake[1], Hiroshi Yukawa[1,2], Yoshinobu Baba[1,2] （1. Nagoya university, 2. National Institutes for Quantum and Technology）

[P2-3am-11] Evaluation of in vivo subcutaneous fat function using quantum dot temperature sensor for diagnosis of aging.

○Kozo Shibata[1], Miyako Tanaka[1], Takayoshi Suganami[1], Hiroshi Yukawa[1,2], Yoshinobu Baba[1,2] （1. The Univ. of Nagoya, 2. National Institutes for Quantum Science and Technology）

[P2-3am-12] Effect of amino acids on the water state and gelation of Methylcellulose hydrogel.

○Sho Furugaki[1], Yuko Nishimoto[1] （1. Kanagawa Univ.）

[P2-3am-13] Evaluation of macrophage phagocytosis using nano-quantum sensors

○Sakura Suga[1], Goto Kyouichi[1], Tanaka Miyako[1], Suganami Takayosi[1], Yukawa Hiroshi[1,2], Baba Yoshinobu[1,2] （1. Nagoya university, 2. National Institutes for Quantum Science and Technology）

[P2-3am-14] Study on skin persistence of soap containing silkworm droppings extract

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

[P2-3am-15] CRISPR/Cas12a-Based Signal-Amplified Origami Device for Immunoassay

○Hikaru Suzuki[1], Guodong Tong[1], Yuki Hiruta[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University Graduate School）

[P2-3am-16] Reversible capture of circulating tumor cells in blood using anti-EpCAM aptamer-modified gold filters

○Kazane Chijiiwa[1], Yusuke Kitamura[1], Haruna Hayashi[1], Yuta Nakashima[1], Keiichiro Yasuda[2], Masaaki Iwatsuki[1], Seitaro Kumamoto[2], Yousuke Katsuda[1], Yoshitaka Nakanishi[1], Hideo Baba[1], Toshihiro Ihara[1] （1. Kumamoto University, 2. OGIC technologies Co., Ltd）

[P2-3am-17] Anion Response of a Fluorescence Probe Based on Ion-pair Zinc(II) Dinuclear Complex

○Koji Kubono[1], Kanata Tanaka[1], Yukiyasu Kashiwagi[2], Keita Tani[1], Kunihiko Yokoi[1] （1. Osaka Kyoiku University, 2. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology）

[P2-3am-18] Precise gravimetric analysis of high-purity lanthanum oxide for purity evaluation

○Tsutomu Miura[1], Ayaka Wada[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[P2-3am-19] Design and Synthesis of A–π– D-Type Fluorescent Dye and Preparation of Sensor Membranes for Water Content Sensing in Organic Solvents

○Ami Morimoto[1], Kenji Sueyoshi[1,2], Tatsuro Endo[1], Hideaki Hisamoto[1] （1. Osaka Metropolitan University, 2. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

[P2-3am-20] Wearable skin patch with ion-selective optodes for pH-independent and continuous measurement of electrolytes in sweat

○Itsuki Shirai[1], Kohei Shimada[1], Yuki Hiruta[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University Graduate School of Science and Technology）

[P2-3am-21] Contribution of hydrophobic hydration to electrostatic interactions between nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and basic drugs.

○Ryotaro Koga[1], Satoru Goto[1] （1. Fac. of Pharm. Sci., Tokyo Univ. of Sci. ）

[P2-3am-22] Candida Mannan detection for immunity with plasmon-enhanced fluorescence imaging

○Ryuto Noumi[1], Sohei Oizumi[1], Masaya Yako[1], Yasunori Nawa[1], Keiko Tawa[1], Hiroshi Kurita[2] （1. Kwansei Gakuin university, 2. Shinshu university）

[P2-3am-23] Fluorescence imaging of a single exosome

©The Chemical Society of Japan

captured with a plasmonic chip
○Makoto Tokami[1], Kazuma Fukutomi[1], Yasunori Nawa[1], Keiko Tawa[1] (1. kwansei gakuin university)

[P2-3am-24] Evaluation and establishment of colorimetric signal amplification method for trace heavy metal ion analysis
○Misaki Nakagawa[1], Sera Ohta[1], Yuki Hiruta[1], Daniel Citterio[1] (1. Keio University Graduate School of Science and Technology)

Academic Program [Poster] | 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds- | Poster

[P2-3pm] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

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

[P2-3pm-01] Synthesis of NHC-Ir Complex by Treating $[Ir(OMe)(cod)]_2$ with Hydroxyamide-substituted Azolium and Its Application for Asymmetric Reduction of Ketones
○Chika Nagao[1], Ryo Ichihara[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P2-3pm-02] Synthesis of optically active ferrocene derivatives by the rhodium-catalyzed asymmetric ring-opening and their application for catalytic asymmetric reactions
○Jimba Komei[1], Isoda Takamu, Tsurusaki Akihiro[1,2], Kamikawa ken[1,2] (1. Osaka Prefecture University, 2. Osaka Metropolitan University)

[P2-3pm-03] Stereoselective Synthesis of 4-Aryl-β-lactams via Intramolecular C− H Insertion Reaction
○Yuya Takase[1], Natsumi Kikuta[1], Kaori Takeuchi[1], Kosho Makino[1,2], Shunsuke Sueki[1,2], Masahiro Anada[1,2] (1. Fac. Pharm., Musashino Univ., 2. Res. Inst. Pharm. Sci., Musashino Univ.)

[P2-3pm-04] Development of Triazolium-Based α-Cationic Bidentate Phosphines
○Ryoto Tsuruoka[1], Ryosuke Haraguchi[1] (1. Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology)

[P2-3pm-05] Enatioselective Reduction of Ketones Catalyzed by Polystyrene-linked NHC-Ir Complex Generated from $[Ir(OMe)(cod)]_2$ Under Heterogeneous Conditions
○Masamune Koyabu[1], Ryo Ichihara[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P2-3pm-06] Iridium-Catalyzed Asymmetric Allenylic Alkylation of Allenyl Alcohols with Indoles
Takahiro Sawano[1], ○Manami Kobayashi[1], Ryo Takeuchi[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P2-3pm-07] Development of P,pyridine-type ligands using a chiral amine as a chiral source and their application to Pd-catalyzed allylic substitution reactions
○Nana Oguri[1], Takashi Mino[1], Yasushi Yoshida[1], Masami Sakamoto[1] (1. Chiba University)

[P2-3pm-08] Hydrosilylation reaction catalyzed by platinum complexes with phosphine-amidine chelate ligands
○Kohei Furuhashi[1], Yuka Yamamoto[1], Naofumi Tsukada[1] (1. Shizuoka university)

[P2-3pm-09] Synthesis of Allyl Palladium Complexes Containing Phosphinoamidine Chelate Ligands and their Application to Palladium-catalyzed Allylic Amination
○Shun Saito[1], Gaku Okuma, Mitsuhiro Harakawa, Naofumi Tsukada[1] (1. Shizuoka University)

[P2-3pm-10] β-selective arylation of acetal-protected heteroaromatic aldehydes catalyzed by a dinuclear palladium complex
○Shuya Ito[1], Naofumi Tsukada[1] (1. Shizuoka University)

[P2-3pm-11] Development of *trans*-Fused Tricyclic Scaffold Construction Method by Palladium-Catalyzed Cascade Reactions
○Hideo Setsumasa[1], Kosuke Imai[1], Ikumi Kobayashi[1], Yosuke Hosoya[1], Masahisa Nakada[1] (1. Waseda University)

[P2-3pm-12] Asymmetric Cu-catalyzed Allylic Substitution Reactions Using Hydroxyalkyl-substituted Azolium Salts Derived from Chiral Aminopropanols
○Yuki Nakahigashi[1], Yoshiki Kashioka[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P2-3pm-13] Asymmetric Aldol Reaction of α-Keto Esters Catalyzed by a Chiral Phosphine-Silver Alkoxide
○Ryusei Suga[1], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University)

[P2-3pm-14] α-Azidation of β-Ketoesters Using Tin

©The Chemical Society of Japan

Alkoxide Catalysts

○Kohei Dezaki[1], Takamichi Watanabe[2], Koji Midorikawa[2], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University, 2. Nippoh Chemicals)

[P2-3pm-15] Rhenium-Catalyzed C-C Bond Formation with 1,3-Dicarbonyl Units as a Leaving Group

○Shintaro Mori[1], Tsubasa Takagishi[1], Yutaka Nishiyama[1] (1. Kansai University)

[P2-3pm-16] Enhancement of aqueous solubility of nucleosides by complexation with organogermanium compound 3-(trihydroxygermyl)propanoic acid

○Yasuhiro Shimada[1], Syunya Shibata[1], Haruhiko Fukaya[2], Takae Nagasawa[1], Takashi Nakamura[1] (1. Asai Germanium Res. Inst., 2. Tokyo Univ. of Pharm. and Life Sci.)

[P2-3pm-17] α-Iodination of Alkenyl Esters Using Tin Alkoxide Catalysts

○Etsushi Saito[1], Takamichi Watanabe[2], Koji Midorikawa[2], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University, 2. Nippoh Chemicals)

[P2-3pm-18] Nucleophilic addition to carbonyl and nitrile compounds by organozirconium complexes of conjugated enynes

○Saki Ito[1], Mari Kawate[1], Takemoto Takahiko[1], Noriyuki Suzuki[1] (1. Sophia University)

[P2-3pm-19] Benzylation of Isatinimines Using Metallic Barium

○Hiroto Sone[1], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University)

[P2-3pm-20] Reactivity of Germapyramidanes

○Junkang Wang[1], Vladimir Ya. Lee[1], Takahiro Sasamori[1] (1. Faculty of Pure and Applied Sciences,Univ. of Tsukuba)

[P2-3pm-21] Two-way 1,5-Remote Asymmetric Induction from a Chiral Allyltin Reagent and Functional Group Transformation toward Natural Product Synthesis

○Hayami Kuniyuki[1], Nishigaichi Yutaka[1] (1. Shimane University)

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

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

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

[P1-3vn-01] Synthesis of *meso*-Oxygen-Substituted Subporphyrin

○Ryota Hamada[1], Shigeki Mori[2], Soji Shimizu[1] (1. Kyushu Univ., 2. Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime Univ.)

[P1-3vn-02] Stabilized axial ligations of gallium(III) and tin(IV) porphyrins

○Shafikul Islam[1], Keita Fukui[1], Moshiur Rahman[1], Masatoshi Ishida[1], Ken-ichi Sugiura[1] (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University)

[P1-3vn-03] Synthesis and Properties of Cyclic Tetramers Comprising of Quinoline and Naphthalene

○Haru Nonaka[1], Wei Xu[1], Naoya Kumagai[1,2] (1. Keio university, 2. Institute of Microbial Chemistry)

[P1-3vn-04] Optical properties and excited state intermolecular proton transfer of phenazine-2,3-diol dyes

○Kazuki Ohira[1], Masahiro Yamamoto[1], Keiichi Imato[1], Ichiro Imae[1], Yousuke ooyama[1] (1. Hiroshima University)

[P1-3vn-05] Design and synthesis of a novel benzo-fused trioxotriangulene derivative

○Satsuki Doi[1], Tsuyoshi Murata[1], Yasushi Morita[1] (1. Aichi Institute of Technology)

[P1-3vn-06] Synthesis and Radical Polymerization of [3.4](3,9)Carbazolophane Derivatives Having a Polymerizable Group

○Rin Sotani[1], Kazushige Hori[1], Koji Kubono[1], Masatsugu Taneda[1], Kenta Goto[2], Fumito Tani[2], Yuji Kinose[3], Yoshinobu Tsujii[3], Hiroyuki Tanaka[3], Hironori Kaji[3], Keita Tani[1] (1. Osaka Kyoiku Univ., 2. IMCE, Kyusyu Univ., 3. ICR, Kyoto Univ.)

[P1-3vn-07] Structural and Electronic State Control of Redox Sensitive Betaines

○Shunsuke Konrai[1], Yasukazu Hirao[1], Koki Takahashi[1], Takashi Kubo[1] (1. Osaka University)

[P1-3vn-08] SOMO-HOMO Converted Electronic State for an Acridine-Based Trisnitroxide

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

[P1-3vn-09] Synthesis, Structures, and Properties of S,C-Bridged Tetraphenyl-*para*-phenylenediamine and its Radical Cation

©The Chemical Society of Japan

Kaho Harada[1], Chika Hasegawa[2], Taisuke Matsumoto[3], Chitoshi Kitamura[1], Shuhei Higashibayashi[4], Masashi Hasegawa[2], Shuichi Suzuki[5], ○Shin-ichiro Kato[1] （1. The Univ. of Shiga Pref., 2. Kitasato Univ., 3. Kyushu Univ. (IMCE), 4. Keio Univ., 5. Osaka Univ.）

[P1-3vn-10] Synthesis and luminescence properties of imidazo[1,2-*f*]phenanthridine derivatives via intramolecular C– H arylation.

○Ayaka Sumida[1], Shohei Takahashi[1], Takumi Yagi[1], Suguru Ito[1,2] （1. Yokohama Natl. Univ., 2. PRETO, JST）

[P1-3vn-11] Effects of Substituted Alkyl Chains on Layered Organic Semiconductor Crystals, *mono*-Alkylated BTNTs

○Satoru Inoue[1], Toshiki Higashino[2], Mutsuo Tanaka[3], Ryo Miyata[1], Shunto Arai[1], Hiroyuki Matsui[4], Sachio Horiuchi[2], Reiji Kumai[5], Seiji Tsuzuki[1], Tatsuo Hasegawa[1] （1. The Univ. of Tokyo, 2. AIST, 3. SIT, 4. Yamagata Univ., 5. KEK IMSS）

[P1-3vn-12] Control of π-π stacking of 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives and Investigation of Their Solid-State Optical Properties

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

[P1-3vn-13] Room Temperature Phosphorescence in Near-infrared Light Region Found in Benzoselenodiazole-based Dyes

○Tomoya Umeki[1], Taisuke Matsumoto[2], Tsutomu Ishi-i[1] （1. National Institute of Technology, Kurume College, 2. IMCE, Kyusyu Univ.）

[P1-3vn-14] Creation of ($\sigma+\pi$)-Mixed Delocalization and its Properties

○Saya Seko[1], Takumi Suzuki, Koki Takahashi, Shunsuke Furukawa[1], Shintaro Fujii[2] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology）

[P1-3vn-15] Benzofuran-fused Benzothiadiazole Fluorescence Dyes

○Yuto Shindo[1], Taisei Koga[1], Taisuke Matsumoto[2], Tsutomu Ishi-i[1] （1. National Institute of Technology, Kurume College, 2. Institute for Materials and Chemistry and Engineering, Kyushu University）

[P1-3vn-16] Synthesis of naphtho[2,3-b]thiophene-4,9-dione derivatives using dimethoxy naphthothiophene unit

○Saika Ichikawa[1], Takeshi Kawase[1], Jun-ichi Nishida[1] （1. Graduate School of Engineering, University of Hyogo）

[P1-3vn-17] Synthetic studies on 1,2,3,4-tetrafluoro-5*H*-dibenzo[*b*,*f*]silepins

○Nanoka Maeda[1], Takuya Kuwabara[1] （1. Ochanomizu Univ.）

[P1-3vn-18] Synthesis and Photophysical Properties of Donor– Acceptor Type (9-Anthryl)dibenzoborepins

○Himeko Kawaguchi[1], Takuya Kuwabara[1] （1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University）

[P1-3vn-19] Synthesis of a 5,10-diboryldibenzo[*a*,*e*]pentalene

○Natsumi Ohara[1], Takuya Kuwabara[1] （1. Ochanomizu Univ.）

[P1-3vn-20] Reactions of tetraaryl[4]cumulenes with electrophiles

○Tsubasa Ito[1], Keiji Minagawa[1], Yasushi Imada[1], Fumitoshi Yagishita[1,2] （1. Tokushima Univ., 2. Tokushima Univ. pLED）

[P1-3vn-21] One-Pot Synthesis and Properties of Rubicene Derivative by Domino Cross-Scholl Reaction

○Shuri Yamaoka[1], Haruka Nakanishi[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] （1. Osaka Institute of Technology）

[P1-3vn-22] Synthesis and Optical Properties of Azulene-fused Dibenzofurans

○Taku Shoji[1], Katoh Ryuzi[1], Ryuta Sekiguchi[2], Shunji Ito[2] （1. Nihon University, 2. Hirosaki University）

[P1-3vn-23] Development of 1,3-diphenylpropane derivatives exhibiting selective excimer emission.

○Keita watanabe[1], Sentaro Okamoto[1], Takeshi Yamada[1], Takanobu Taguchi[1], Ryuitiro Yada[1], Yuki Iwasaki[1] （1. Kanagawa university）

[P1-3vn-24] Synthesis and Evaluation of Molecular

©The Chemical Society of Japan

Photoswitches Based on Stiff-Stilbene Skeleton

○Misaki Majima[1], Keiichi Imato[1], Naoki Kaneda[1], Akira Ishii[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] (1. Hiroshima University)

[P1-3vn-25] Synthesis of Periodoarenes Possessing a σ-Delocalized Electron system and their Molecular Assembly

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

[P1-3vn-26] Transformation of 2-Arylazulenes into Azulene-Fused Phenalenone Derivatives and Their Optical Properties

○Naoko Sakata[1], Akira Ohta[1], Ryuzi Katoh[2], Taku Shoji[1,2] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. College of Engineering, Nihon University)

[P1-3vn-27] Transformation of 8-Aryl-2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-ones into 4-Arylazulenes and Their Reactivity

○Daichi Ando[1], Akira Ohta[1], Atom Hamasaki[1], Taku Shoji[1,2] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. College of Engineering, Nihon University)

[P1-3vn-28] Synthesis and Optical Property of Tris(naphthalenediimide) benzene

○Yuhei Takahashi[1], Toshiaki Ikeda[1] (1. Grad. Sch. of Sci., Tokai Univ.)

[P1-3vn-29] Design and Synthesis of Multi-substituted Iodoarenes for the Observation of Molecular motions by Transmission Electron Microscopes

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

[P1-3vn-30] Design and synthesis of an indanone-fused trioxotriangulene derivative

○Yusei Okazima[1], Tsuyoshi Murata[1], Yasushi Morita[1] (1. Aichi Institute of Technology)

[P1-3vn-31] Synthesis of 14- and 17-membered macrocycles with amino, amide, and carbamate groups and their complexation ability towards metal ions

○Izumi Sato[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho univ., 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P1-3vn-32] Theoretical Studies for Investigation of the Mechanisms of the Practical Selective Monohydrolysis of Symmetric Diesters

○Satomi Niwayama[1], Kento Osada[1], Shota Matsushima[1], Yuki Takahashi[1] (1. Muroran Institute of Technology)

[P1-3vn-33] Synthesis of tetra-armed cyclens with various alkyl- and aryl-urea derivatives and recognition of anions

○Asaki Miyauchi[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho University, 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Institute of Technology)

[P1-3vn-34] Synthesis of a new crown ether with tetraphenylethylene unit and formation of pseudo[2]rotaxane with a chiral secondary ammonium salt.

○KIMIHIKO Igarashi[1], Hiroki Horita[1], Ju Huiyeong[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. The Univ. of Toho, 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Institute of Technology)

[P1-3vn-35] Synthesis and Chiroptical Properties of Partial Overlapped [3.*n*](3,9)Carbazolophane Derivatives Having Substituents at 6,6'-Position of Carbazole

○Takayoshi Ikura[1], Kazushige Hori[1], Koji Kubono[1], Masatsugu Taneda[1], Miyuki Masaki[1], Hiroyuki Takemura[2], Kenta Goto[3], Fumito Tani[3], Takunori Harada[4], Keita Tani[1] (1. Osaka Kyoiku University, 2. Japan Women's University, 3. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 4. Faculty of Science and Technology, Oita University)

[P1-3vn-36] Determination of the Absolute Configurations for Chiral Nitriles and Amines by Silver Complexes of Tetra-armed Cyclen Having 3-([1,1’-Biphenyl]-4-yl)-allyl Groups as Side-arms

○Hitoshi Furuya[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho University, 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Institute of Technology)

©The Chemical Society of Japan

[P1-3vn-37] Synthesis and Optical Properties of Self-Assembled Chiral Phthalocyanine Dyes
○Yorito Konda[1] (1. Oita University)

[P1-3vn-38] Preparation of perylene luminophores and their external environmental dependence circular polarized luminescence (CPL)
○Seika Suzuki[1], Maho Kitahara[1], Kosuke Kaneko[2], Hiroyuki Nishikawa[3], Tomonori Hanasaki[2], Yoshitane Imai[1] (1. Kindai university, 2. Ritumeikan university, 3. Ibaraki university)

[P1-3vn-39] Magnetic circularly polarized luminescent (MCPL) dyes having solvatochromic properties
○Akira Koike[1], Ryou Amasaki[1], Kengo Hara[1], Yoshitane Imai[1] (1. Kindai University)

[P1-3vn-40] Chiral sensing of amines using tetraphenylethylene derivatives
○Yudai Araki[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho university, 2. Korean Basic Science Institute Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P1-3vn-41] Chiral sensing of secondary amines with quaterphenyl probe
○Yuka Takeuchi[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho Univ., 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P1-3vn-42] Structures and characteristics of 9,10-diphenylanthracene modified DNAs
○Ryosuke Izumi[1], Mitsunobu Nakamura[1], Tadao Takada[1] (1. University of Hyogo)

[P1-3vn-43] Synthesis and conformational analysis of azobiphenyl-glycoside conjugates
○hidenori wakui[1], Huiyeong Ju[2], mari ikeda[3], yuta sinozuka[1], kaname sasaki[1], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho Univ., 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Inst. of Tech)

[P1-3vn-44] Hydrophilic flapping molecules towards intracellular synthesis of viscosity probe
○Hiromu Shimoda[1], Ryo Kimura[1], Nilanjan Dey[1], Shohei Saito[1] (1. Kyoto university)

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

[P2-3vn] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

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

[P2-3vn-01] Mechanical Fabrication and Electron Diffraction Analysis of Supramolecular Nanofiber of Dynamic Thiahelicene.
○Hiroki Fujihara[1], Kenji Mineyama[1], Yoko Nambu[2], Shohan Yanagi[3], Akihito Yamano[4], Ken Ishikawa[2] (1. Sugai Chemical Industry Co.,LTD, 2. School of Materials and Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, 3. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 4. Rigaku Corporation)

[P2-3vn-02] Construction of a water-soluble hemoprotein model complex using ligand strapped porphyrin/cyclodextrin supramolecular complex
○Haruta Tsutsui[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P2-3vn-03] Synthesis of a water-soluble porphyrin iron complex having a distal bipyridine ligand
○Shunsuke Funada[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P2-3vn-04] Synthesis of pyrazinopyrazine derivatives with adjacent lone electron pair
○Kaito Nakamura[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2] (1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

[P2-3vn-05] X-ray structure analysis of co-crystals of para-substituted benzoic acid derivatives and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane
○Soma Tanaka[1], Hideki Saitoh[1] (1. Saitama university graduate school of science and engineering)

[P2-3vn-06] Structural Control of Bipyridyl Amide Cyclodextrin and Its Metal Complexes by the Introduction of Substituents
○Gaoxing Hu[1], Takashi Nakamura[1] (1. Univ. of Tsukuba)

[P2-3vn-07] Synthesis of an Isolatable [c2]Daisy Chain Pseudorotaxane Based on Permethylated a-Cyclodextrin Bearing a Guest Molecule
○Susumu Tsuda[1], Miku Yoshino[2], Shin-ichi Fujiwara[1], Yutaka Nishiyama[2] (1. Osaka Dental Univ., 2. Kansai Univ.)

[P2-3vn-08] Synthesis and characterization of drug-drug salts and co-crystals with new quinolones and

©The Chemical Society of Japan

NSAIDs

○Takaaki Hori[1], Akiko Sekine[1], Hidehiro Uekusa[1]
（1. Tokyo Institute of Technology）

[P2-3vn-09] Synthesis and Structure of Double-concave Open-shell Molecule Having Hexabenzocoronene Skeleton

○Souta Uno[1], Shuichi Suzuki[1], Takeshi Naota[1] （1. The Univ. of Osaka ）

[P2-3vn-10] Multicomponent crystallization and solubility of aceclofenac

○Kosuke Obatake[1], Akiko Sekine[1], Hidehiro Uekusa[1] （1. Tokyo Tech of Technology）

[P2-3vn-11] Structure-function analysis of double-headed Schiff bases using single-crystal UV-Vis spectroscopy and QM/QM′ calculation

○Ryo Koibuchi[1], Masaki Makita[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P2-3vn-12] Metal Ion-Accumulation In a Layered Material Formed by a Propeller-Shaped Molecule with Two-Dimensional Assembling Ability

○Kenzo Suzuki[1], Shuta Tsuruga[1], Ryosuke Takehara[1], Yoshiaki Shoji[1], Takanori Fukushima[1]
（1. CLS, Tokyo Tech.）

[P2-3vn-13] Synthesis of 1,2,3,4-Tetrakis(carboxyphenyl)benzene Derivatives and Construction of Hydrogen-bonded Organic Frameworks

○Naoto Murakami[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2]
（1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

[P2-3vn-14] Synthesis of a diethynylbipyridyl macrocyclic molecules oriented toward construction of low-density porous hexagonal network structures

○Yuzuru Kanetada[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2]
（1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

[P2-3vn-15] Synthesis of a Mechanically Planar Chiral Rotaxane that Exhibits Acid-Base-Responsive Molecular Switching

○Ayuna Okamoto[1], Yuji Tokunaga[2], Michihisa Murata[1], Motohiro Shizuma[3], Masahiro Muraoka[1]
（1. Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, 2. Faculty of Engineering, University of Fukui, 3. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology）

[P2-3vn-16] Synthesis and crystallization of tetracarboxylic acid derivatives with a binaphthyl skeleton

○Ayano Fujiwara[1], Ryusei Oketani[2], Hisaki Ichiro[2]
（1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

[P2-3vn-17] Synthesis and optical properties of phenanthrene derivatives containing anthracenyl groups

○Kaisei Niibori[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2]
（1. School of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

[P2-3vn-18] Single-crystal X-ray Diffraction Analysis of a Polymer : Formation of a Ditelluronium Polymer and its Crystallization

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

[P2-3vn-19] Elucidation of stability of caffeine-dicarboxylic acid complexes by quantum crystallography

○Kunihisa Sugimoto[1], Miren Suzuki[1], Takayoshi Kuroda-Sowa[1], Masahiko Maekawa[1] （1. Kindai University）

[P2-3vn-20] Synthesis and structure of cyclic aromatic amides with redox sites

○Hyuma Masu[1], Satoru Onuma[1] （1. Chiba University）

[P2-3vn-21] Surface recognition of a protein with a bowl-shaped coordination host

○Shunsuke Tsuchiya[1], Youngcheol Jung[1], Takaaki Mitsuhashi[2], Makoto Fujita[1,2] （1. Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo, 2. IMS）

[P2-3vn-22] Polytypic crystals of 4,4'-dihalosalicylideneanilines based on the types of halogen bonds

○Isao Yoshikawa[1], Zaixiang Zhang[1], Masahiro Suzuki[1], Hirohiko Houjou[1] （1. The University of Tokyo）

[P2-3vn-23] Correlation of the Molecular Structure, Crystal Structure, and Fluorescence Property

©The Chemical Society of Japan

of Methyl-substituted Organoboron Complexes

○Fuko Matsumoto[1], Takuya Ogaki[1,2], Yasunori Matsui[1,2], Hiroshi Ikeda[1,2] (1. Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ., 2. RIMED, Osaka Metro. Univ.)

[P2-3vn-24] Engineering Self-Assembled Multiply-Stranded Helices from Non-Chiral Molecules via Substitution Control

○Edward Alexander Neal[1], Joel Adam Henzie[1], Jonathan P. Hill[1] (1. National Institute for Materials Science)

[P2-3vn-25] Signal-amplification Sensing of Aldosterone through Supramolecular Polymerization

○Seiya ONO[1], Hiroaki MIZUNO[1], Gaku FUKUHARA[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P2-3vn-26] Direct X-ray observation of adsorption process of amino acid derivatives in a supramolecular porous crystal

○Hiroto Miyabe[1], Ryunosuke Hayashi[1], Junya Kobayashi[1], Shohei Tashiro[1], Mitsuhiko Shionoya[1] (1. Grad. Sch. of Sci.; The Univ. of Tokyo)

[P2-3vn-27] Selective molecular recognition of furan derivatives by a porous metal-macrocycle framework

○Kyohei Kuwabara[1], Shohei Tashiro[1], Mitsuhiko Shionoya[1] (1. Grad. Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo)

[P2-3vn-28] Selective Acetonitrile-inclusion Behavior by a Tetra-armed Cyclen with Phenylethynylmethyl Groups as Side-arms (II)

○Yuki Yoshiba[1], Ayumi Wada[1], Eunji Lee[2], Huiyeong Ju[3], Mari Ikeda[4], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho University, 2. Gangneung-Wonju National University, 3. Korean Basic Science Institute, 4. Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology)

[P2-3vn-29] Hydrophobic nanopockets formed through self-assembly of tetraphenylmethane-based molecules investigated with sub-nm resolution AFM in liquid

○Rina Okumura[1], Moe Ogasawara[2], Masayuki Morimoto[3], Hitoshi Asakawa[1,2,3,4] (1. College of Science and Engineering, Kanazawa University, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, 3. Nanomaterials Research Institute (NanoMaRi), Kanazawa University, 4. Nano Life Science Institute (WPI-NanoLSI), Kanazawa University)

[P2-3vn-30] Properties of 2,2′-Bis(6-methyl-1,4-dithiafulven-6-yl)-3,3′-bithienyl Derivative Bearing Pyridine Ring as Guest Recognition Sites.

○Eisuke Kubota[1], Akira Ohta[1] (1. Fac. Sci., Shinshu Univ.)

[P2-3vn-31] Synthesis and Properties of a Redox-responsive Host Consisting of 2-phenyl-1,3-benzodithiolium and Dihydroanthracene Units

○Yuki Sakai[1], Akira Ohta[1] (1. Fac. Sci., Shinshu Univ.)

[P2-3vn-32] Substituent effects on the optical properties of (metallo)chlorophyll derivatives possessing di-alkylamide chains at the 3- and 17-positions

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

[P2-3vn-33] Synthesis and optical properties of chlorophyll derivatives possessing esterified long alkyl chains at the 3- and 17-positions.

○Koki Yamada[1], Yuki Nagaoka[1], Tomohiro Miyatake[1] (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.)

[P2-3vn-34] Mechanism on characteristic fluorescence responses of anion receptor bearing $_{L}$-citrulline moieties as recognition sites

○Souhei Katagiri[1], Shin-ichi Kondo[1] (1. Yamagata University)

[P2-3vn-35] External Stimuli-Responsive Emission of a Crystalline Bisimidazolyl BINOL Derivative

○Honami Murata[1], Suguru Ito[1,2] (1. Yokohama Natl. Univ., 2. PRESTO, JST)

[P2-3vn-36] Mechanochromic Luminescence of Donor–Acceptor Dyes Linked by Ethylene Glycol Chain

○Yuho Moriyama[1], Rikuto Kubota[1], Suguru Ito[1] (1. Yokohama Natl. Univ.)

[P2-3vn-37] Cyclic Oligomers Comprised of 5-Boryl-2,3‘-bipyridine: Equilibrium Movement within 1 minute

©The Chemical Society of Japan

○Shigeharu Wakabayashi[1], Shintaro Kamio[2], Masahiro Takumi[3], Aiichro Nagaki[2] (1. Suzuka Univ. of Medical Science, 2. Hokkaido Univ., 3. Kyoto Univ.)

[P2-3vn-38] Softening of elastic dodecylated porphyrin crystals by cooling and continuous control of their mechanical properties

○Hinako Kato[1], Yoji Horii[1], Takashi Kajiwara[1] (1. Nara Women's University)

[P2-3vn-39] Molecular structure modification to rotaxane-based supramolecular mechanophores with anthracene group as the fluorophore

○Ryusei Mori[1], Yoshimitsu Sagara[1] (1. Tokyo Tech)

Academic Program [Poster] | 16. Natural Products Chemistry, Chemical Biology | Poster

[P3-3pm] 16. Natural Products Chemistry, Chemical Biology

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

[P3-3pm-01] Additional Azaphilones from the Marine Algae-Derived Fungus *Penicillium sclerotiorum* with Anti-angiogenic Activity

○Shih-Wei Wang[1], Shu-Rong Chen[2], Yuan-Bin Cheng[2] (1. Institute of Biomedical Sciences, MacKay Medical College, 2. Department of Marine Biotechnology and Resources, National Sun Yat-sen University)

[P3-3pm-02] Asymmetric total synthesis of bioactive lignans using activated cyclopropanes and bioassay of (-)- and (+)-niranthin against hepatitis B and influenza viruses.

○Ryotaro Ota[1], Mizuki Oshima[2], Koichi Watashi[2], Noriko Shimasaki[2], Yoshinori Nishii[1] (1. Shinshu University, 2. National Institute of Infectious Diseases)

[P3-3pm-03] Identifying biosynthetic intermediate on the metabolic pathway for rosmarinic acid expressed in plant leaves of the Lamiaceae family

○Natsuko Kagawa[1], Yuji Homma[1] (1. Chiba Univ.)

[P3-3pm-04] Synthetic study of Hemiketal D_2

○Takumi Kobayashi[1], Yuichi Kobayashi[1], Narihito Ogawa[1] (1. The Univ. of Meiji)

[P3-3pm-05] Synthetic Study of C1-C13 Intermediate of Lactomycin A

○shunki mamada[1], Masahiro Ishijima[1], Narihito Ogawa[1] (1. Meiji University)

[P3-3pm-06] Synthetic study of naturally occurring polyprenylated xanthone derivatives

○Momo Saitsu[1], Ryouma Kobayashi[1], Akane Kano[1], Yuuki Fujimoto[1], Masayuki Shigeta[1], Hikaru Yanai[1], Takashi Matsumoto[1] (1. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

[P3-3pm-07] Synthesis and Na_VCh-inhibitory activity assay of saxitoxin derivatives with a tertiary alcohol and a side chain at C11

○Kako Maeno[1], Ayato Nureki[1], Yuka Takayanagi[1], Hayate Ishizuka[1], Osamu Chiba[2], Shutaro Yoshio[2], Takumi Kobayashi[2], Takatsugu Hirokawa[3], Keiichi Konoki[2], Mari Yamashita[2], Kazuo Nagasawa[1] (1. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and technology, 2. Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University, 3. Division of Biomedical Science, University of Tsukuba)

[P3-3pm-08] Synthetic study of alkaroids containing piperazine

○Masamori Arai[1], Shusuke Fujii[1], Takanori Matsumaru[1], Yukari Fujimoto[1] (1. Fac. Sci. Tech., Keio Univ.)

[P3-3pm-09] Synthetic studies for the left segment of funiculosin

○Hiroki Sekita[1], Takaya Minami[1], Ryosuke Yamaguchi[1], Naoto Zui[1], Keisuke Sato[1], Takanori Matsumaru[1], Yukari Fujimoto[1] (1. Fac. Sci. Tech., Keio Univ.)

[P3-3pm-10] Synthetic studies of lectin PhoSL derivative containing selenocysteine residues

○Masayuki Izumi[1] (1. Kochi University)

[P3-3pm-11] Examination of the Solid-Phase Peptide Synthesis and Folding of Bromelain Inhibitor VI

○Sawa Akaboshi[1], Michio Iwaoka[1,2] (1. Tokai University, 2. Tokai University Institute of Advanced Biosciences)

[P3-3pm-12] Synthesis and application of fluorescent peptides containing benzothiadiazole fluorophore

○Keiichi Yamada[1] (1. Gunma University)

[P3-3pm-13] Discovery of Chemoselective Peptides for

©The Chemical Society of Japan

the Inhibition of an Immune Checkpoint Interaction via RaPID Selection
○Nicholas Yi Bin Loh[1], Haruo Aikawa[1], Naohiro Terasaka[1], Hiroaki Suga[1] （1. The University of Tokyo）

[P3-3pm-14] Photo-construction of topoisomerase inhibitors by the photo-inducible cyclization reaction
○Arisa Kawamori[1,2], Hidenori Okamura[1,2], Momoka Iida[1,2], Yui Kaneyama[1,2], Fumi Nagatsugi[1,2] （1. IMRAM, Tohoku Univ., 2. Grad.Sch.Sci., Tohoku Univ.）

[P3-3pm-15] Synthetic study of glycerophospholipids for evaluation of the immunomodulation
○Nanako Kawate[1], Kodai Sueyoshi[1], Takanori Matsumaru[1], Fujimoto Yukari[1] （1. Fac. Sci. Tech., Keio Univ.）

[P3-3pm-16] Development of Phosphinate Ligand-based Ratiometric Fluorescent Probes for Intracellular Mg^{2+} Imaging
○Yuzuka Kuronuma[1], Rei Kumada[1], Akihiro Sakama[1], Yutaka Shindo[1], Kotaro Oka[1], Daniel Citterio[1], Yuki Hiruta[1] （1. Keio University）

[P3-3pm-17] Synthetic Study of Sphingophospholipids for Evaluation of the Immunomodulation
○Koetsu Minamide[1], Akifumi Ito[1], Nanako Kawate[1], Takanori Matsumaru[1], Yukari Fujimoto[1] （1. Fac. Sci. Tech., Keio Univ.）

[P3-3pm-18] Towards a high-performance genetically-encoded fluorescent biosensor for pyruvate
○Carl Anthony Suerte[1], Yusuke Nasu[1], Takuya Terai[1], Robert Campbell[1] （1. University of Tokyo）

[P3-3pm-19] Biosynthetic Study of Macrolactam Antibiotic Viridenomycin
○Taiga Yokouchi[1], Akimasa Miyanaga[1], Fumitaka Kudo[1], Tadashi Eguchi[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P3-3pm-20] Engineered Biosynthesis of Macrolide Antibiotics FD-891 And Virustomycin A
○Kentaro Hirano[1], Kosuke Kishikawa[1], Kazuma Tsuboi[1], Akimasa Miyanaga[1], Humitaka Kudo[1], Tadashi Eguchi[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P3-3pm-21] Synthesis of tetraphenylporphyrin having four polyethylene glycol chains and its interaction with methylated cyclodextrins
○Yuto Fujiwara[1], Hiroaki Kitagishi[1] （1. Doshisha University）

[P3-3pm-22] Quantification of intracellular carbon monoxide in cells using artificial hemoprotein model complex
○Anna Kuwano[1], Hiroaki Kitagishi[1] （1. Doshisha University）

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

[P3-3am] 20. Materials Chemistry -Basic and Application-

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

[P3-3am-01] Measurement of Circularly Polarized Luminescence (CPL) in various sample form
○Yusuke Kugai[1], Yonezawa Shumpei[1], Pablo Reine Diaz[1], Marine Louis[1], Yamada Mihoko[1], Kawai Tsuyoshi[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P3-3am-02] Synthesis and Chiroptical Properties of Organic-Inorganic Hybrids based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane
○Kotoe Inoue[1], Ryo Inoue[1], Yasuhiro Morisaki[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P3-3am-03] Synthesis and characterization of monomers having a 2-hydroxypyridyl group for photo-adhesion
○Masahiro Furutani[1], Wataru Usui[1], Chiharu Nishibata[1] （1. NIT, Fukui Coll.）

[P3-3am-04] Optical interference reflective film based on nano-multilayer lamination of three kinds of thermoplastic polymer
○Hisato Matsui[1], Mayumi Tamura[1], Takayuki Uto[1], Wataru Gouda[1] （1. Toray Industries, Inc.）

[P3-3am-05] Fluorescence properties of α-substituted dibenzoylmethanato boron difluoride complexes
○Kazumitsu Minemura[1], Naoto Miyasaka[1], Ayuki Arakawa[1], Hyato Ochi[1], Kazunori Ichihara[1], Yuushi Fujimoto[2], Fuyuki Ito[2] （1. Suwaseiryo high school, 2. Shinshu University）

[P3-3am-06] Magnesium ion conduction in a covalent organic framework including polyethylene oxide chain
○Akinori Mohri[1], Masaaki Sadakiyo[1] （1. Tokyo

©The Chemical Society of Japan

Univ. of Sci.)

[P3-3am-07] Mechanism of Molecular Orientation Pattern Formation by Gradient Photopolymerization of Liquid-Crystalline Monomers

○Ishibe Tatsuya[1], Shikata Yuki[1], Tsutsumi Osamu[1] (1. Ritsumeikan Univ.)

[P3-3am-08] Development of New RO Membrane Having High Rejection for Small Neutralsubstance

○Hiroaki Tanaka[1], Hiroki Minehara[1], Yuya Maruo[1], Shunsuke Tabayashi[1], Takafumi Ogawa[1], Sasaki Takao[1], Shinichi Minegishi[1] (1. Toray Industries, Inc.)

[P3-3am-09] Evaluation of the intermediate open-shell character of croconaine dyes consisting of phenyl-substituted chalcogenopyrylium moieties

○Taishi Oka[1], Takeshi Maeda[1], Daisuke Sakamaki[2], Naoya Suzuki[1], Shigeyuki Yagi[1], Fujiwara Hideki[2] (1. Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 2. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University)

[P3-3am-10] Fluorescence properties of thienylvinylthiazole derivatives

○Shizuka Takami[1], Rinto Yamasaki[1], Yukihide Ishibashi[2], Mayu Mizuta[2], Tsuyoshi Asahi[2], Tadatsugu Yamaguchi[3], Tsuyoshi Kawai[4] (1. NIT. Niihama College, 2. Ehime Univ, 3. Hyogo Univ. of Teacher Edu., 4. Nara Inst. Sci. Tech.)

[P3-3am-11] Thermal and Photoresponsive Behavior of Diarylethene Crystals having *tert*-Butyl Groups

○Ryotaro Shiromae[1], Ryo Nishimura[2], Kingo Uchida[1] (1. Ryukoku University, 2. Rikkyo University)

[P3-3am-12] Synthesis of *N*-substituted phthalimide derivatives containing poly-, oligo-ene structure and their optical properties

Motoki Inoue[1], Kazuhiro Yamabuki[1], ○Kenjiro Onimura[1] (1. Yamaguchi University)

[P3-3am-13] Effects of heterocyclic skeletons constituting near-infrared absorbing croconaine dyes on the intermediate open-shell character

Tomoaki Ohno[2], Taishi Oka[1], ○Takeshi Maeda[1,2], Daisuke Sakamaki[3], Naoya Suzuki[1,2], Shigeyuki Yagi[1,2], Hideki Fujiwara[3] (1. Grad. Sch. of Eng., Osaka Metropolitan Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Osaka Prefecture Univ., 3. Grad. Sch. of Sci., Osaka Metropolitan Univ.)

[P3-3am-14] Control of Crystal Structures of Discotic Trinuclear Gold(I) Complexes by Photo-crystallization

○Renzaburo Otani[1], Yosei Wakasa[1], Osamu Tsutsumi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P3-3am-15] The development of racemic octahedral metallomesogens: the investigation of the inner stacking structure

○Shiho Akiba[1], Jun Yoshida[1] (1. Nihon University)

[P3-3am-16] The solution and liquid crystal phase behavior of discotic molecules with multiple imidazole moieties

○Natsuki Yabe[1], Jun Yoshida[1] (1. Nihon University)

[P3-3am-17] Structural Tracking of Heterogeneous Photochemical Reaction of Photomechanical Crystals Using Low-Frequency Raman Microscopy

○Shin Ozamoto[1], Hikaru Sotome[1], Kohei Morimoto[2], Sogo Kataoka[2], Daichi Kitagawa[2,3], Seiya Kobatake[2,3], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka University, 2. Osaka City University, 3. Osaka Metropolitan University)

[P3-3am-18] Development of Functional Liquid Crystals Having Biomolecular Derivatives

○Mina Hasome[1], Anna Niwa[1], Junya Uchida[1], Takashi Kato[1] (1. The University of Tokyo)

[P3-3am-19] Pattern changes in cotton fabrics conjugated with lactate-responsive polymers

○Yasumasa Kanekiyo[1], Risaki Sato[1] (1. Kitami Institute of Technology)

[P3-3am-20] Synthesis of an Anionic Covalent Organic Framework Including Magnesium Ion

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

[P3-3am-21] Preparation of Various Types of Supramolecular Structures from 6-*O*-Methylated Cyclodextrins

○Haruya Ishida[1], Justine M Kalaw[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P3-3am-22] Evaluation of Emission Behavior of Liquid Crystalline Polysiloxane Containing

©The Chemical Society of Japan

Aggregation-Induced Emission Molecules
○Atsuki Ichimura[2], Takuya Kurihara[1], Yasuhiro Shigeta[3], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[1], Motohiro Mizuno[1,2,3] （1. Graduate School of Natural Science &Technology, 2. Institute for frontier science initiative, 3. NanoMaterials Research Institute）

[P3-3am-23] Structural analyses of nitrogen-doped graphene nanoribbons with zigzag and armchair edges by infrared and Raman spectroscopy
○Lizhi Pu[1], Yasuhiro Yamada[1], Kohki Abe[1], Satoshi Sato[1] （1. Chiba University）

[P3-3am-24] Correlation between electron-beam-induced structural change and visible light photocatalytic efficiency of graphitic carbon nitride
○Aika Harako[1], Shuhei Shimoda[2], Keita Suzuki[3], Atsushi Fukuoka[2], Tomoya Takada[1] （1. Chitose Institute of Science and Technology, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido Univ., 3. Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.）

[P3-3am-25] Investigation of resin decomposition method for recovering high-quality carbon fiber from CFRP
○Kazuya Yamamoto[1], Yuma Kawamura[1], Toshiki Abe[1], Yasuhisa Nagata[1] （1. National Institute of Technology, Kitakyushu College）

[P3-3am-26] Synthesis of N-doped carbon material using aromatic compounds with ethynyl groups
○Retsu Kondo[1], Yasuhiro Yamada[1], Syun Gohda[2], Satoshi Sato[1] （1. Chiba University, 2. Nippon Shokubai Co., Ltd）

[P3-3am-27] Three-dimensional fabrication of calcium alginate gel using scaffolds fabricated by the DLP fabrication method.
○Shunsuke Nagahama[1] （1. KUAS/Waseda Univ.）

[P3-3am-28] Synthesis and characterization of tetramethylbenzidine-clay-P(NIPAAm) nanocomposite materials for the detection of organic compounds in the environment
○Reira Kinoshita[1], Shin'ichi Ishimaru[1] （1. Tokyo Denki University）

[P3-3am-29] Development of dissimilar bonding technology using sheet material
○Kenji Harada[1], Tomomi Ito[1], Yukio Miura[1] （1. SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.）

[P3-3am-30] λ-Ti_3O_5@TiO_2 : Electromagnetic wave absorber in the sub-terahertz region with switching functionality
○Yuna Tsuzuo[1], Ohkoshi Shinichi[1], Namai Asuka[1], Yoshikiyo Marie[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P3-3am-31] Titanium diboride-supported platinum nanowire catalyst for improved durability under acidic high-potential conditions
○Keiko Miyabayashi[1], Junna Kondo[1], Naofumi Wakao[1] （1. Shizuoka University）

[P3-3am-32] Triplet-Triplet Annihilation-based upconversion reaction driven in solid phase system using photofunctional MOFs.
○Ayaka Kamikawaji[1], Koki Honma[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P3-3am-33] Optical properties of thin films of metal organic frameworks placed on silver mirror/anisotropic silver nanoparticle aggregation systems.
○Hiromu Kushida[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P3-3am-34] Synthesis of polymer composite particles encapsulated in RU complexes and their functions
○Hirokazu Hayashi[1] （1. ORIST）

[P3-3am-35] Development of Pd ink using amphiphilic polymer for fabrication of copper electrodes on paper substrates by printing and electroless plating
○Shoki Higashitate[1], Bungo Ochiai[1] （1. Yamagata Univ.）

[P3-3am-36] Creation of triplet-triplet annihilation upconversion systems based on dipyridylthiazolothiazole host-guest complexes.
○Kanei Hirosawa[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P3-3am-37] Vapochromism Observation of Clay-Dye Interlayer Compounds Using Cationic Organic Dyes
○Natsumi Matsumoto[1], Shin'ichi Ishimaru[1] （1. Tokyo Denki University）

[P3-3am-38] Improved Electrochromic Properties of a Composite of Ru(II)-based Metallo-

©The Chemical Society of Japan

supramolecular Polymer with Layered Inorganic-imidazoline Covalently Bonded Hybrid

○Kazuko Fujii[1], Dines Chandra Santra[1], Manas Kumar Bera[1], Takatsugu Wakahara[1], Ritsuko Nagahata[2], Higuchi Masayoshi[1] （1. National Institute for Materials Science, 2. National Institute for Advanced Industrial Science and Technology）

[P3-3am-39] Infrared-induced bending deformation of CNT-impregnated PNIPAM/PEGDA laminate materials

○Tomoya Takada[1], Kohei Ida[1], Shigeaki Abe[2] （1. Chitose Institute of Science and Technology, 2. School of Dentistry, Nagasaki Univ.）

[P3-3am-40] Creation of polymer hydrogel materials derived from polybenzoxazine

○Ami KANEIZUMI[1], Yutaka OHSEDO[2] （1. NWU, Fac. of Human Life and Environment, 2. NWU, Fac. of Eng.）

©The Chemical Society of Japan

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

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

Fri. Mar 24, 2023 1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-3pm-01] Development of teaching material to observe reversible photochemical reactions using redox dye.

○Daichi Jinnouchi[1], Jun Koga[1], Masatada Matsuoka[1] (1. Fukuoka university)

[P1-3pm-02] Educational Experiment to Illustrate Ionization Tendency of Metals - Electrolytic Refining Model Using Silver Solder as the Anode Metal -

○Nozomi Numa[1], Masahiro Kamata[1] (1. Tokyo Gakugei University)

[P1-3pm-03] How to Observe Electrode Changes in a Daniell cell Development of Daniell cell using metal foil

○Ken Kitada[1], Masahiro Kamata[1] (1. Tokyo Gakugei University)

[P1-3pm-04] Enhanced “Copper to Silver to Gold: The Alchemist’s Dream” Demonstration Using Aluminum Foil and an Anionic Surfactant

○Takahiro Suzuki[1] (1. Otsuma Ranzan Junior and Senior High School)

[P1-3pm-05] High school-university collaboration in “Period for Inquiry-Based Cross-Disciplinary Study”: Extraction of anthocyanin from blueberries

○Kota Sato[1], Kazuyuki Hino[1], Juntaro Kato[1], Hiroyoshi Funai[2], Hirofumi Nakano[1] (1. Aichi University of Education, 2. Affiliated Senior High School, Aichi University of Education)

[P1-3pm-06] Effect of introduce the commentary movie via chemical teaching

○Masayuki Toyoshima[1], Tatsuya Takahashi[1] (1. Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology)

[P1-3pm-07] Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (3)

Masami Abe[1], Itsuki Minemura[1], Hiroto Koma[1], Fuyuka Inomata[1], Ikuhiro Tanida[1], ○Shin Ono[1] (1. Kanazawa Institute of Technology)

[P1-3pm-08] Development of Active Learning Units Aiming at Utilizing Knowledge of Other Subjects in College of Technology

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

[P1-3pm-09] Sugar Analysis Using a Benchtop Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer

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

[P1-3pm-10] Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulations: An estimate of acid dissociation constants in deprotonation reactions

○Tsugiko Takase[1], Chihiro Tamura[1], Dai Oyama[1] (1. Fukushima Univ)

©The Chemical Society of Japan

酸化還元色素による可逆的な光化学反応を観察する実験教材の開発

（福岡大院理）○陣内　大地・古賀　淳・松岡　雅忠

Development of teaching material to observe reversible photochemical reactions using redox dye

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

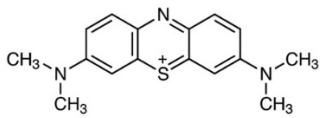
Some chemical reactions are known to be accompanied by the absorption or emission of light. For example, we can observe repeated blue coloration and color loss when a mixture solution of methylene blue and tin(II) is irradiated with laser light. And, when a mixture solution of thionine and iron(II) is irradiated with fluorescent light, a similar reversible color change can be observed. We conducted a literature survey on chemical reactions using such redox dyes. Based on the results, we developed a teaching material suitable for practice in high school classes.

Keywords : photochemical reaction; redox dye; methylene blue; thionine

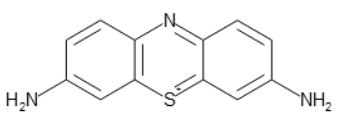
酸化還元色素による可逆的な反応としては，メチレンブルー，グルコースを含む強塩基性水溶液に酸素が溶解・消費されることで進行する「青いフラスコ」の実験が代表的である[1,2]。

ところで，酸化還元色素による化学反応には，光の吸収で加速される反応も知られている。たとえば，メチレンブルーとスズ(Ⅱ)の混合溶液に 2 種類のレーザー光を照射すると，青色の着色と消色を繰り返し観察できる[3]。また，チオニンと鉄(Ⅱ)の混合溶液に蛍光灯の光を照射すると，同様の可逆的な色変化を観察できる。

筆者らは，このような酸化還元色素を用いた光化学反応に関心を抱き，文献調査をもとに再現性ある反応条件を模索した。現段階では，メチレンブルーとスズ(Ⅱ)を含む溶液をろ紙に浸漬させ，ペン型レーザー光源（紫色）を用いて文字や図を描くことが可能となっている。引き続き，赤色レーザー光源でいったん描いた図をなぞると，それらが消失するが，よく磨いた銅板を接触させることでも同様の効果が得られることが判明した。現在，空気中の酸素の関与を含めた反応機構の調査を行っているところである。高等学校学習指導要領（理科（化学））では，化学反応と熱・光について触れることが期待されており，本現象を利用した作品作りは，当該目標への貢献につながる一例と考えられる。



メチレンブルー（陰イオンは略）



チオニン（陰イオンは略）

1) Urawadee Rajchakit and Taweetham Limpanuparb, *J. Chem. Educ*. **2016**, *93*, 1486-1494.
2) Richard B. Weinberg, *J. Chem. Educ*. **2020**, *97,* 159.
3) Robert M. Danziger, Kedma H. Bar-Eli, and Karl Weiss, *J. Phys. Chem*. **1967**, *71*, 2633.

© The Chemical Society of Japan

1 つのセルで複数の金属のイオン化傾向を示すことができる実験教材の開発と実践 ― 電解精錬のアノードに銀ろうを用いて ―

（東京学芸大学大学院教育学研究科[1]・東京学芸大学教育学部[2]）○沼　希美[1]・鎌田正裕[2]

Educational Experiment to Illustrate Ionization Tendency of Metals - Electrolytic Refining Model Using Silver Solder as the Anode Metal -

（[1]*Graduate School of Education, Tokyo Gakugei University,* [2] *School of Education, Tokyo Gakugei University*）○Nozomi Numa[1], Masahiro Kamata[2]

In this study, a 10 ml screw tube was used for the electrolytic cell and silver solder, which is alloy of Ag, Cu, Zn, was used for the anode. We chose a graphite rod as the cathode so that deposited metal can be easily recognized, and dilute sulfuric acid was used as electrolyte solution because the copper ions can be visually detected. In addition, we examined the educational effect of the experiment at some junior high school in Tokyo.

Keywords：Junior High School Science；Ionization Tendency；Electrolytic Refining；Silver Solder

電解セルに 10 mL スクリュー管，電解溶液に 3 mol L^{-1} 希硫酸，アノードとして銀ろう，カソードとしてシャープペンシルの替え芯を用いて，複数の金属のイオン化傾向を示すことができる電解精錬の実験教材を開発した（Fig.1）。本教材は，目視による色調の観察からイオンの挙動を考察できることが特徴で，電流密度 20 mA / mm^2 の条件で 30 分間電解を行うと，溶液中に青色の銅イオン（II）が溶け出して，カソードに赤褐色の銅が析出する様子をはっきりと観察することができた（Fig.2）[1)]。

また，東京都内の公立中学校で実践を行い，生徒操作による再現性と，イオン化傾向の同定による生徒の理解度から，本教材の有効性について検討した。

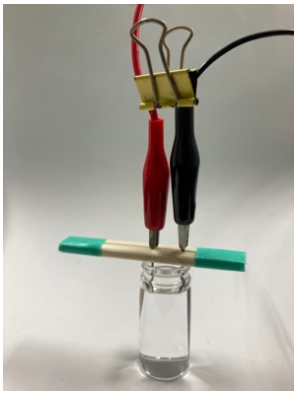


Fig.1　Electrolytic Cell

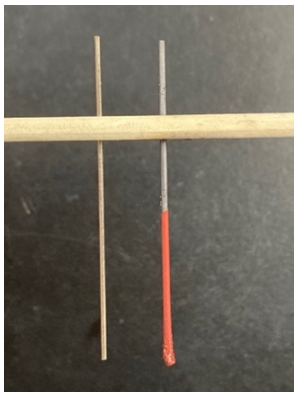


Fig.2　After Electrolytic Refining
L : anode, R : cathode

1) 沖猛雄，共立出版株式会社，金属電気化学，**1978**，p.154.

© The Chemical Society of Japan

ダニエル電池における電極の変化を観察する方法 ー 金属箔を用いたダニエル電池の開発 ー

（東京学芸大学大学院教育学研究科[1]・東京学芸大学[2]）○北田　健[1]・鎌田　正裕[2]

How to Observe Electrode Changes in a Daniell cell -Development of Daniell cell using metal foil -

(*[1] Graduate School of Educaion, Tokyo Gakugei University ,[2]Tokyo Gakugei University*) [1]○Ken Kitada,[2] Masahiro Kamata,

ln many experiments for the students using Daniell cell, it is easy for the students to observe that the anode (Zn) turns black within one school hour as the cell is discharged. However, it is not easy for them to recognize the dissolution of the anode, or the phenomena that the zinc metal changes into ions in the anode reaction. In this study, we first clarified that the formation of black substance on the anode was not caused by the electrode reaction, and a new teaching material "metal foil Daniel battery"(Fig.1) was developed that clearly showed the change of the electrode (Fig.2) within 30 minutes. Then, after giving a lesson using this material to students in the third year of junior high school, a questionnaire was conducted with free description (Fig.3). 73.3% of the students who used this material mentioned a change in the shape of the anode (Zn). Only 11.1% of students who used previous materials mentioned shape changes, and 70.4% only described color changes. Thus, it was made clear that the teaching material developed in this study helped students to understand the anode reaction based on their own observation.

Keywords : Junior high school; Daniell cell; Metal foil; Electrode change; During class

ダニエル電池を使用する一般的な生徒実験では、電池が放電するにつれて負極(Zn)が 1 授業時間内に黒く変色するのを観察する事は簡単である。しかし、負極の溶解や、負極反応によって亜鉛金属がイオンに変化することを生徒が認識することは容易ではない。この研究では、負極上で黒い物質が形成されるのは電池の反応によるもので無い事を明らかにし、30 分以内に電極の変化(Fig.2)がはっきりわかる新しい教材「金属箔ダニエル電池」(Fig.1)を開発した。そして、中学校 3 年の生徒に授業を行い、自由記述による事後アンケート(Fig.3)を行った。この教材を用いた生徒の 73.3%が負極(Zn)の形状の変化について言及した。従来の教材を用いた生徒は 11.1%しか形状の変化について言及しておらず、70.4%の生徒は色の変化についてのみ記述した。このことから今回開発した教材は、これまで生徒にとって難しかった負極反応を観察することができる教材と言えることが分かった。

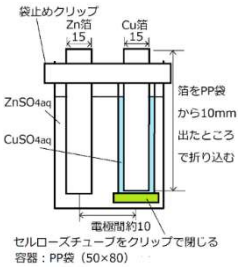


Fig.1 教材の構造



Fig.2 反応の様子

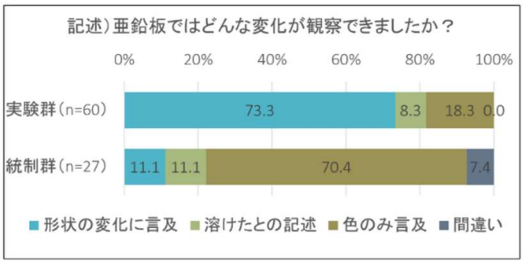


Fig.3 アンケートの結果

© The Chemical Society of Japan

界面活性剤とアルミ箔を用いた「錬金術師の夢」

（大妻嵐山高 [1]）○鈴木　崇広 [1]

Enhanced “Copper to Silver to Gold: The Alchemist’s Dream” Demonstration Using Aluminum Foil and an Anionic Surfactant ([1]*Otsuma Ranzan Junior and Senior High School*) ○Takahiro Suzuki[1]

“Copper to Silver to Gold: The Alchemist’s Dream” is an experimental demonstration performed in many schools that involves Zn plating on a Cu coupon to induce brass plating. In this study, a novel method to achieve uniform plating is proposed using a 2.0 mol/L $ZnCl_2$ aqueous solution, sodium dodecyl sulfate, and Al foil. This method significantly reduces the risks associated with the experimental and cleanup processes of conventional methods that use concentrated aqueous solutions of NaOH or $ZnCl_2$, together with Zn powder.

Keywords : Oxidation/Reduction, Electrochemistry, Plating, Metals

銅板に銀色の亜鉛めっきを施し，さらに加熱することで金色の黄銅めっきにすることが「錬金術師の夢」実験として知られている [1]。従来の方法では Zn 粉末と 6 mol /L NaOH 水溶液 [1]（pH 14 以上）または 6 mol /L $ZnCl_2$ 水溶液 [2]（pH 1 以下）が用いられるが，使用後の Zn 粉末は活性が高く，ろ過後に空気中の酸素と反応して酸化発熱による蓄熱の結果，発火する事故例が報告されている。また，従来の強塩基性条件は，高濃度の NaOH 水溶液の突沸や飛散などの危険がある。一方で強酸性条件では Zn が不均一に析出し，美しいめっき面が得られない。

本研究では，アルミ箔と 2.0 mol /L $ZnCl_2$ 水溶液に陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム（SDS）を添加しためっき液を用いて，約 3 分間加熱することで銅板に従来法より安全かつ安価に均一な亜鉛めっきを施し，黄銅めっきに誘導できることを明らかにした（Fig.1）[3]。

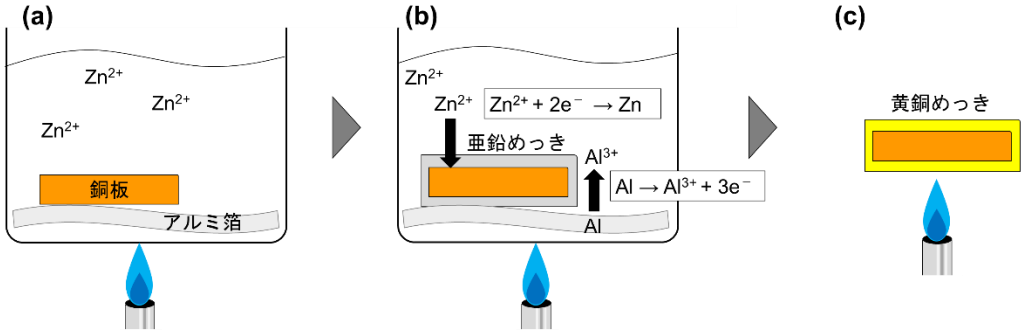


Fig.1　加熱中の銅板の変化の様子

1) LeeR. Summerlin, James L. Ealy, Jr. *Chemical Demonstrations: A Sourcebook for Teachers*, 1st ed., American Chemical Society, **1985**, Vol.1, p.104 .

2) 吉田　工，化学と教育 **2001**，*49*，791.

3) Yuka Kishi, Takahiro Suzuki, *J. Chem. Educ.* **2022**, *99*, 3332.

© The Chemical Society of Japan

探究活動における高大連携：
ブルーベリーからのアントシアニンの抽出

(愛知教育大学[1]・愛知教育大学附属高等学校[2]) ○佐藤 康太[1]・日野 和之[1]・
加藤 淳太郎[1]・船井 裕由[2]・中野 博文[1]

High school-university collaboration in “Period for Inquiry-Based Cross-Disciplinary Study”: Extraction of anthocyanin from blueberries ([1]*Aichi University of Education* [2]*Affiliated Senior High School, Aichi University of Education*) ○Kota Sato[1], Kazuyuki Hino[1], Juntaro Kato[1], Hiroyoshi Funai[2], Hirofumi Nakano[1]

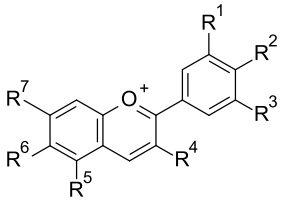
Anthocyanins are glycosides of anthocyanidins (**1**), are natural pigments contained in purple cabbage, perilla, etc., and are also used as coloring agents and ultraviolet absorbers. Because it is familiar and easy to obtain, there were many cases where students use it as a subject for “Period for Inquiry-Based Cross-Disciplinary Study” in high school. However, anthocyanins are extremely difficult to isolate and even small amounts of pigment components produce vivid colors, so in actual high school practice, there were many cases of chemically inaccurate results.

In this study, we measured the NMR of the extract using the methods that high school students are doing during their exploration time and discovered the problems. In addition, in collaboration with the university-affiliated high school, various discussions were held, such as whether it is better to guide students to the correct inquiry based on scientific evidence and what kind of skills teachers need.

Keywords: Anthocyanin; Extraction; Period for Inquiry-Based Cross-Disciplinary Study; NMR

アントシアニンはアントシアニジン **1** の配糖体であり、ムラサキキャベツやシソなどに含まれる天然色素である。[1] 着色料や紫外線吸収剤として利用されており、身近であり入手も安易なため、高等学校の総合的な探究の時間で生徒が題材にする例が多い。特に日焼け止めにもアントシアニンが含まれている場合があり、自作の日焼け止めを作成する探究が多くみられる。しかし単離は非常に難易度が高く、ごく少量の色素成分が含まれているだけで鮮やかな色彩を放つことから実際の高校現場でも化学的に不正確な結果を認めてしまう。

本研究では高校生が探究の時間で行っているような方法の NMR スペクトルを測定することにより問題点を見いだした。また本学附属高校とも連携し、科学的根拠のある正しい探究へ生徒を導いていけば良いか、そのために教師に必要な能力はなにかなど様々な議論を交わし、今後の高校現場が科学的な視点での指導ができるよう考察を行った。



1

R^1 = H, OH, or OMe
R^2 = OH
R^3 = H, OH, or OMe
R^4 = H or OH
R^5 = OH or OMe
R^6 = H or OH
R^7 = OH or OMe

1) Yang, W.; Guo, Y.; Liu, M.; Chen, X.; Xiao, X, Wang, S.; Gong, P.; Ma, Y.; Chen, F. *Journal of Functional Foods* **2022**, *88*, 1756-4646.

© The Chemical Society of Japan

化学授業への動画解説の導入効果

（都立産業技術高等専門学校 [1]）〇豊島 雅幸 [1]・髙橋　龍也 [1]

Effect of introduce the commentary movie via chemical teaching ([1]*Tokyo Metropolitan College of Industrial Technology*) 〇Masayuki Toyoshima,[1] Tatsuya Takahashi[1]

We introduced video with sound into chemistry classes and experiments (Fig. a)), and verified its effects by result of a questionnaire and distribution score of regular examinations (Fig. b)). As a result, the time required for the experiment was shortened and the probability of accidents was successfully reduced, in the experiment, confirming that the students had a better understanding of the process. And the higher-level layer of class was gotten score higher on a test than in advance of movie delivery, in the class. In addition, many students answered to understand the overall flow and image of the course content by result of a questionnaire. As above, it is safe to say that the introduction of the explanatory movie was a success.

Keywords : Information and Communication Technology, Visual imaging, Chemical teaching, Chemical experiment

化学の授業及び実験に、音声入り解説動画 (Fig. a)) を導入し、その効果をアンケートおよび定期試験の点数分布 (Fig. b)) を用いて検証した。 その結果、実験動画の効果としては、実験所作の確認が減り、実験所要時間の短縮と事故の激減が見られた。また、授業への導入に関しては、復習教材としての利用が見られ、視覚的に理解が必要な化学構造などへの理解が深まり、全体的な学力向上と高得点層の飛躍的な上昇が確認された。 加えて、アンケートの集計結果からは、履修内容の全体の流れやイメージを把握できたことが理解促進につながったと回答が多かった。このことから、動画の導入は化学への理解促進の一定の効果が得られた。

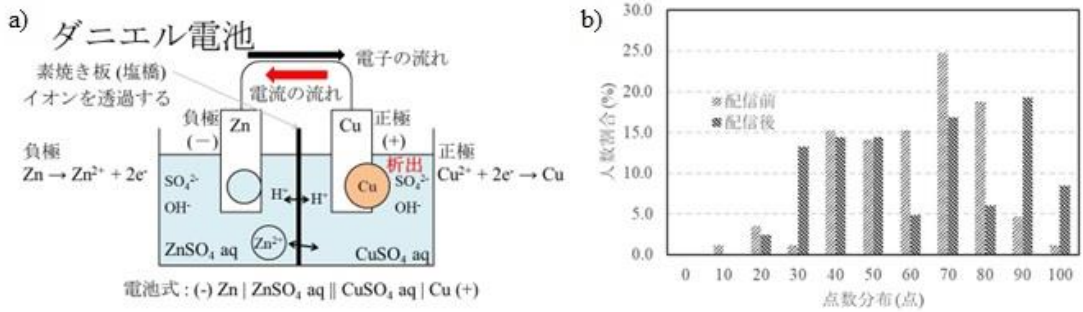


Fig. a) Slide of commentary by daniell cell, b) Distribution score of regular examinations.

© The Chemical Society of Japan

化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube (3)

（金工大応化）阿部 雅美・嶺村 一稀・小間 大和・猪又 冬花・谷田 育宏・○小野 慎
Chem Tube: A group of students for producing video teaching materials for chemistry experiments (3) (*Department of Applied Chemistry, Kanazawa Institute of Technology*) Masami Abe, Itsuki Menemura, Hiroto Koma, Fuyuka Inomata, Ikuhiro Tanida, ○Shin Ono

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

Chem Tube は金沢工業大学応用化学科に所属する学生で構成された課外活動グループで，化学実験の原理や実験操作を説明する動画制作とそれを利用した化学教育の支援を目的としている．Chem Tube の前身の化学実験・研究紹介動画制作プロジェクト（2017～2019）では，「マイクロピペット使用法」と「光学顕微鏡の使い方」を制作し，2 年次生の基礎実験の予習用動画教材として使用した．履修学生に対するアンケートの結果から，その教育的効果が明らかになった [1,2]．2020 年よりプロジェクト名を Chem Tube に変更し，メンバーは 1 年生から 3 年生まで 20 名ほどに増え，その活動範囲が広がってきている．2020 年度 [3,4]では「メスフラスコの洗浄法」，「ポリアニリンの合成」，「有機化合物の立体障害」，「α ヘリックスの分子モデル」，「PCR のやりかた」など，2021 年度 [5]では「緩衝液の調製」，「アガロースゲル電気泳動」，抗酸化作用の測定」などの動画を制作してきた．

本発表では，2022 年度に制作している「テスター・ノギスの使用法」や「分光光度計の使用法」などの学生実験に関する動画制作に加えて，「過酸化水素を用いた野菜の酵素実験」という学生実験以外の動画制作について紹介する．また，制作した動画の発表会を計画しており，Chem Tube の活動の教育的な効果について議論する．

1) 学生実験用動画の制作と化学教育における活用，小野慎・谷田育宏，教育改革 ICT 戦略大会，2018 年 9 月．
2) 学生実験用動画教材の開発と e-シラバスを利用した視聴システムによる教育的効果，谷田育宏・小野慎，工学教育研究（KIT Progress），No.27，pp.153-162，2019.
3) 金沢工業大学 Chem Tube，高鳥萌・大橋滉樹・古谷幸一・坂上晴香・小野慎，第 10 回 CSJ 化学フェスタ，R&D 紹介展示ブース，2020 年 10 月．
4) 化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube，高鳥萌・大橋滉樹・古谷幸一・坂上晴香・谷田育宏・小野慎，第 101 春季年会，P01-2am-05，2021 年 3 月．
5) 化学実験の動画教材を制作する学生グループ Chem Tube (2)，和田佳純・山口紗生・山村凛・水野皓太・松井景亮・阿部雅美・嶺村一稀・小間大和・谷田育宏・小野慎、第 102 春季年会，P01-3am-03，2022 年 3 月．

© The Chemical Society of Japan

高専における他教科の知識活用を目指したアクティブラーニング単元の開発

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

Development of Active Learning Units Aiming at Utilizing Knowledge of Other Subjects in College of Technology.

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

Aiming at utilizing knowledge of other subjects, classes were carried out to investigate drinking water. Students experimented to investigate soft water and hard water using analysis kits and various instruments and chemicals. After experiments, they made mutual presentations including knowledge of other subjects with tablet devices and their smartphones. Questionnaire about application of knowledge of other subjects was carried out to find improvements of these units.

According to the result of questionnaire, 30% of students did not know hard water and soft water. Students could apply prior knowledge of earth science and geography. Many students took up this unit by utilizing tablet devices and smartphones sufficiently. Some students left comments in which they want to explorer unknown samples through trial experiments if they will have an opportunity.

Optimal assignment setting is required continuously to withdraw inter-subject collaboration. To balance students' ideas and completion of experiment, teacher have to prepare instruments and reagents carefully.

Keywords : Active Learning, Inter-subject collaboration, ICT Devices

他教科の知識活用を目指して飲料水の同定と調査を行う授業実践を行った。軟水や硬水を未知試料として学生は分析キットや各種器具薬品を用いて実験を行った。実験後他教教科の知識を織り交ぜタブレット端末やスマートフォンを活用し相互発表を行った。発表後は学生の知識活用等についてアンケートを採って課題を探った。

アンケート結果によると，軟水と硬水について知らなかった学生は 3 割程度と意外に多かった。学生は地学，地理の知識を活用できたと回答した。多くの学生がタブレット端末やスマートフォンを活用し本単元に取り組むことができていた。自由記述では未知試料を探求する課題実験をやってみたいとのコメントがいくつも見られた。

他教科の知識を引き出す課題設定の工夫が継続的に必要である。また，学生の自由な発想と実験完遂を両立させるため，器具や薬品をどの程度準備すべきかより慎重な検討が求められる。

© The Chemical Society of Japan

卓上型核磁気共鳴装置を用いた糖の分析

（兵教大[1]・新居浜高専環境材料工[2]）○山口 忠承[1]・高見 静香[2]
Sugar Analysis Using a Benchtop Nuclear Magnetic Resonance Spectrometer ([1]*Hyogo University of Teacher Education*, [2]*Department of Environmental Materials Engineering, National Institute of Technology, Niihama College*) ○ Tadatsugu Yamaguchi,[1] Shizuka Takami[2]

For the purpose of making chemistry teaching materials using familiar substances using a benchtop nuclear magnetic resonance spectrometer, we attempted to extract and analyze sugars used in high school chemistry. Three kinds of monosaccharides and three kinds of disaccharides of commercially available reagents were analyzed, and sugar extracted from sugarcane was compared with Ramune candy. We tried to practice teaching materials in lectures at the University.
Keywords : Nuclear Magnetic Resonance; Sugar; Extraction; Thin Layer Chromatography; Inquiry and Problem-solving Activities

核磁気共鳴法による有機化合物の構造解析は、啓林館や東京書籍の高校「化学」教科書において発展事項として記載されており、有機化合物の構造の分析の手段の１つとして紹介されている。小型の核磁気共鳴装置の利用により化学構造が複雑でない有機化合物の構造確認が高校の現場で確認できるため、有機化合物に関連した探究活動に適用できる可能性がある。本研究では、高校の先生や学生が核磁気共鳴装置に関心が持てるようなテーマとして糖類に関連した実験教材の開発を行った。

実験として、市販試薬の単糖類３種（グルコース、フルクトース、ガラクトース）と二糖類３種（マルトース、スクロース、ラクトース）を用い、また、市販で入手可能な、ラムネ菓子、上白糖の分析を行った。糖類の分析法として、小型の核磁気共鳴装置（Thermo Scientfic 社製の picoSpin 45)、ベネジクト液添加後の色の変化、No.50 のろ紙を用いた薄層クロマトグラフィー（TLC）による分析を行った。これに加えて、兵庫教育大学の大学院の学生実験としてサトウキビから糖の抽出と結晶化を行い、この実験の中で各種の分析を試みた。

ベネジクト液の着色変化による実験では、上白糖とスクロースが変色せず、同一物であることを確認できた。小型核磁気共鳴装置による分析では、3.0 ppm-4.2 ppm の間で市販単糖類と二糖類の６種の化合物のシグナルの形状がすべて異なることが確認できた。これに基づき、ラムネ菓子の成分のグルコースと上白糖の成分のスクロース（図１）の違いを区別することができた。

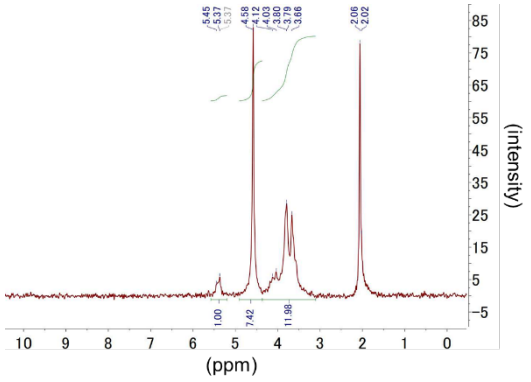


図 1. スクロースの ^{1}H NMR スペクトル

© The Chemical Society of Japan

量子化学シミュレーションを用いた学生実験教材の開発

ー 脱プロトン化反応における酸解離定数の推定 ー

（福島大・理工）○高瀬 つぎ子　田村　千尋　大山 大

Development of teaching materials for chemical experimentation using quantum chemical simulations: An estimate of acid dissociation constants in deprotonation reactions

(*Fukushima University*) ○Tsugiko Takase, Chihiro Tamura, Dai Oyama

When we estimate acid dissociation constants (pK_a) of organic compounds, it is difficult to utilize the proton free energy ($G(H^+)$) after dissociation using general quantum chemical calculations. In recent years, some attempts to estimate $G(H^+)$ for simple molecules by comparing the calculated free energy difference (ΔG) with pK_a have been carried out. In this work, we developed a new teaching material for student experiments for estimate of pK_a using quantum chemical calculations. Additionally, we examined its validity as the teaching material for student experiments.

Keywords : Quantum chemical simulations; Acid dissociation constants; Solvation free energy

これまで，学部初年級の化学実験において，『分光学的手法を用いた有機化合物の酸解離定数（pK_a）の推定』というテーマは幅広く行われてきた．しかし，有機化合物の pK_a を量子化学シミュレーションを用いて推定する場合，『解離後のプロトンの自由エネルギー（$G(H^+)$）を汎用の量子化学計算を用いて，精度よく推定できない』という問題が生じていた。近年，カルボキシル基を有する低分子化合物に対して，計算で得られた自由エネルギーの差 ($\Delta G = [G(\text{R-COO}^-) - G(\text{R-COOH})]$) と実測で得られた p$K_a$ との比較から $G(H^+)$を推定する試みが行われている [1]．今回，この手法を利用して，各種の有機化合物（R-COOH, Ar-COOH, R-OH, Ar-OH (R:脂肪族，Ar:芳香族))の**実測の pK_a と DFT 計算を用いて推定した ΔG** との相関を解析したところ，両者の間に比例関係が成立することが明らかになった（**Fig. 1**: $R^2 = 0.96$）．また，ΔG と pK_a の関係式 [1] を用いて $G(H^+)$の値を推定したところ 262 kcal/mol となり，プロトンの溶媒和エネルギー（$G(H^+_{sol}) = 266$kcal/mol）と良い一致を示した．したがって，量子化学計算を用いた pK_a の推定を行うための学生実験用教材に，推定した $G(H^+)$を用いることで，未知化合物の pK_a の推定精度の向上が可能になり，酸解離定数の熱力学的原理を理解するための有用な教材になると考えられる．

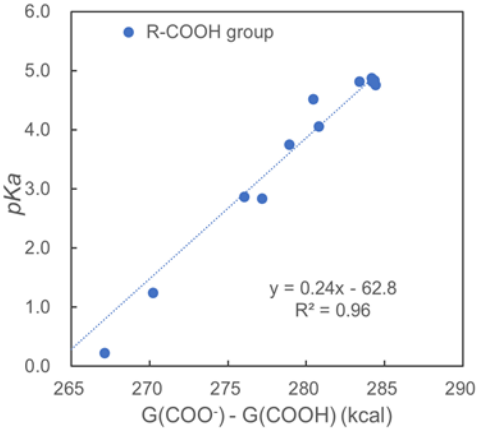


Fig. 1 Correlation between experimental *pKa* and calculated ΔG

1) T. Matsui, A. Kiyan, *J. Comput. Jpn.* **2016**, *55*, 184.

© The Chemical Society of Japan

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

[P1-3am] 04. Physical Chemistry -Properties-

Fri. Mar 24, 2023 9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-3am-01] Structural chemistry considerations and application development for controlling crystallization of ionic crystals exhibiting both hot and cold crystallization

○Katsuma Ishino[1], Hajime Shingai[1], Yasuyuki Hikita[1], Isao Yoshikawa[3], Hirohiko Houjou[2,3], Katsunori Iwase[1] （1. DENSO CORP., 2. Environmental Science center, The Univ. of Tokyo, 3. institute of industrial science, The Univ. of Tokyo）

[P1-3am-02] Experimental and theoretical development of atomic momentum spectroscopy for polyatomic molecules

○Satoru Kanaya[1], Yuichi Tachibana[1], Yuuki Onitsuka[1], Noboru Watanabe[1], Hirohiko Kono[2], Masahiko Takahashi[1] （1. IMRAM/Tohoku Univ., 2. Grad. Sch. Sci./Tohoku Univ. ）

[P1-3am-03] "Liuqid-Liquid phase transtion" obserbed in hydrazinium trifluoroacetate aqueous solution

○Koji Yoshida[1] （1. Fukuoka University）

[P1-3am-04] Viscosities and thermal properties of surfactant ionic liquids and ionic liquid-alkane mixtures

○Xuechen Liu[1], Yue Peng, Ruben Dario Falcone, Hideaki Shirota （1. Chiba University）

[P1-3am-05] Analysis of protein pressure denaturation using fluorescence of SYPRO Orange

○Yusuke Okazaki[1], Noritsugu Kometani[1] （1. Osaka Metropolitan University）

[P1-3am-06] Molecular orientation of 7CB/n-heptane system studied by Solid State ^{2}H NMR

○Masahiro Maruyama[1], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[2], Takuya Kurihara[2], Yasuhiro Shigeta[3], Motohiro Mizuno[1,2,3] （1. Graduate School of Frontier Science Initiative, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, 3. NanoMaterials Research Institute）

[P1-3am-07] Hydrophobicity of various pH-dependent acidic drugs considering partition of the ionic form into the oil phase

○Kota Moritake[1], Kanji Hasegawa[1], Satoru Goto[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-3am-08] Hybridization Between Conductive Polymers and Topological Covalent Organic Framework Toward Exotic Physicochemical Properties

○Chaoqun Cao[1], Qi Chen[1], Rie Suizu[1], Kunio Awaga[1] （1. Nagoya Univ.）

[P1-3am-09] Switchable magnetic properties under the action of a redox stimulus in a molecular complex

○Aristide Maximilien Sacha COLIN[1,2], Yiting Wang, Nathalie Bridonneau[2], François Lambert[2], Zakaria Halime[2], Nicolas Suaud[3], Nathalie Guihéry[3], Talal Mallah[2] （1. Ohkoshi Laboratory, University of Tokyo, 2. ICMMO, Université Paris-Saclay, 3. LCPQ, Université Paul Sabatier）

[P1-3am-10] Crystal Structure and Magnetic Properties of Coordination Complexes with Hydroxypron Derivative, Kojic Acid

○Wataru Fujita[1], Tomoko Yamaguchi[2] （1. Tokyo University of Marine Science and Technology, 2. Toin University of Yokohama）

[P1-3am-11] Preparation, Structure and Dielectric Properties of Halide Solid Solutions of Hydrogen-bonded Dielectric dabcoH･X

©The Chemical Society of Japan

○Yuki Ohishi[1], Atsuko Masuya-Suzuki[2], Ryo Tsunashima[2], Tomoyuki Akutagawa[3] (1. Faculty of Science, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University)

[P1-3am-12] Fabrication of mixed crystals of phthalocyanine complexes

○Yurie Ogata[1], Masaki Matsuda[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University)

[P1-3am-13] Chemical doping to x-lithium phthalocyanine crystals

○Kosuke Mine[1], Masaki Matsuda[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University)

[P1-3am-14] Liquid properties of deep eutectic solvents of imidazolium halides and iodine

○Shingo Yajima[1], Katsuhiko Moriyama[1], Hideaki Shirota[1] (1. Chiba University)

[P1-3am-15] Construction of $\{((ClCH_2CH_2)_2NH_2^+)(\text{dibenzo[24]crown-8})\}_n$ supramolecular assemblies showing one-dimensional ferroelectric response and attempted hybridization with single-chain magnets

○Yuri Kyoya[1], Kiyonori Takahashi[1,2], Koki Hirose[1], Rui-Kang Huang[1,2], Chen Xue[1,2], Takayoshi Nakamura[1,2] (1. Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University, 2. Research Institute for Electronic Science (RIES), Hokkaido University)

[P1-3am-16] Fabrication of crystals of x-form metal phthalocyanines

○Taro Takahashi[1], Masaki Matsuda[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University, 2. Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University)

[P1-3am-17] Crystal structures and physical properties of F_2TCNQ radical anion salts with *N*-alkyl DABCO as a counter cation

○Reo Masuda[1], Manabu Ishikawa[1,2], Akihiro Otsuka[1,2], Yoshiaki Nakano[1,2] (1. Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ., 2. AHSE, Kyoto Univ.)

[P1-3am-18] Control of Ferrimagnetism by Light and Pressure on a Cyanido-bridged Fe^{II}-Nb^{IV} Bimetallic Assembly

○Shota Kobayashi[1], Kazuki Nakamura[1], Kenta Imoto[1], Koji Nakabayashi[1], Shin-ichi Ohkoshi[1] (1. The Univ. of Tokyo)

[P1-3am-19] Synthesis of Unsymmetrical Square-Planar Palladium(II) Complexes Coordinated by 2,2'-Bipyridine Derivatives and a Dithiolene Ligand with a TTF Skeleton and Crystal Structures of Their Radical Cation Salts

○Satomi Mochizuki[1], Jun-ichi Yamada[2], Kazuya Kubo[2] (1. School of Science, University of Hyogo, 2. Graduate School of Science, University of Hyogo)

[P1-3am-20] Solid state ion exchange of Na(dibenzo[18]crown-6)$[Ni(dmit)_2](CH_3CN)_2$ salt with channel structure

○Sho Nagata[1], Masaru Fujibayashi[2], Chisato Kato[2], Goulven Cosquer[2,4], Katuya Inoue[1,2,3,4,5], Sadafumi Nishihara[1,2,3,4,6] (1. School of Science, Hiroshima University, Japan, 2. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, Japan, 3. Chirality Research Center (CResCent), Hiroshima University, Japan, 4. Institute for Advanced

©The Chemical Society of Japan

Materials Research, Hiroshima University, Japan , 5. International Institute for Sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (SKCM2), Hiroshima University, 6. Precursory Research for Embryonic Science and Technology (PRESTO), Japan Science and Technology Agency, Japan）

[P1-3am-21] Comparison of physical properties of $(DT\text{-}TTF)_4[FeBr4]_2$ by nonmagnetic metal substitution and halogen substitution

○Tatsuya Akada[1], Junnosuke Kasai[1], Asuka Kobayashi[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1] （1. Tokyo University of Sciense）

[P1-3am-22] Halogen substitution effects on the magnetic properties of radical ion salts $(C_1TES\text{-}TTF)[FeCl_4]$

○Yusuke Yoshitani[1], Ryouta Jonoue[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1] （1. Tokyo University of Science）

[P1-3am-23] Three-dimensional analysis of single crystals of 9,10-dibromoanthracene by multiphoton excitation fluorescence microscopy

○Saya Yamane[1], Yasutaka Suzuki[1,2], Shotaro Hayashi[3], Jun Kawamata[1,2] （1. Faculty of Science, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Kochi University of Technology）

[P1-3am-24] Two-Photon Absorption Properties for Donor- and/or Acceptor-Disubstituted Diphenylacetylene Derivatives

○Shota Watanabe[1], Nagisa Ozaki[1], Tasuku Isozaki[2], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1] （1. Aoyama Gakuin University, 2. J. F. Oberlin University）

[P1-3am-25] Energy Transfer from Semiconductor Quantum Dots to Perylene Bisimide Derivative

○Inoue Issei[1], Naoki Kubo[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P1-3am-26] Ultra-fast dynamics of vibrational polaritons observed with non-linear Raman scattering

○Joel Nishiuchi[1], Garrek Stemo[1], Hiroyuki Katsuki[1], Hisao Yanagi[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P1-3am-27] Evaluation of Energy Transfer in $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystal-Organic Dye system

○Kaishu Nakashima[1], Miyu Yoshioka[1], Haruki Horibe[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P1-3am-28] Excited-State Dynamics of a Phenothiazine Derivative Having a Quinoidal Structure

○Keisuke Ochiai[1], Issei Fukunaga[1], Yoshinori Okayasu[1], Yuki Nagai[1], Yoichi Kobayashi[1,2] （1. Ritsumeikan University, 2. PRESTO JST）

[P1-3am-29] Conformation dynamics and fast intersystem crossing of a thienyl diketone derivative upon photoexcitation

○Shuji Kimura[1], Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Yusuke Yoneda[2], Hikaru Kuramochi[2], Yosuke Tani[3,4], Ken Onda[1] （1. Kyushu University, 2. Institute for Molecular Science, 3. Osaka University, 4. ICS-OTRI, Osaka Univ.）

[P1-3am-30] Photophysical properties of polyfluorene thin films chirally doped by cholesterol derivative

○Kazuyuki Asahi[1], Masashi Hasegawa[2], Yasuhiro Mazaki[2], Hiroyuki Nishikawa[1] （1. Ibaraki

©The Chemical Society of Japan

Univ., 2. Kitasato Univ.）

[P1-3am-31] Theoretical study on the multiradical electronic states for phenalenyl molecule-graphene sheet complexes

○Kyohei Yoneda[1] （1. National Institute of Technology, Nara College）

[P1-3am-32] Chirality Enhancement upon Aggregation of π-Conjugated Chiral Molecules in Small Molecular Systems

○Kei Kobayashi[1], Momoka Aoki[1], Ken-ichi Sakai[1], Tomoyuki Akutagawa[2] （1. Chitose Inst. Sci. Tech., 2. IMRAM. TOHOKU UNIVERSITY）

[P1-3am-33] Assembling properties of straight-chain-substituted methyl salicylates.

○Yukina Hamadate[1], Ryo Yamada[1], Ken-ichi Sakai[1], Tomoyuki Akutagawa[2] （1. Chitose Institute of Science and Technology, 2. IMRAM, TOHOKU UNIVERSITY）

[P1-3am-34] Elucidation of Luminescence Mechanism with Jahn-Teller Distortion of Dinuclear Triple-Stranded Helicates with Al(III)

○Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Toshikazu Ono[2], Atsuya Muranaka[3], Yusuke Yoneda[4], Hikaru Kuramochi[4], Ken Onda[1] （1. Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ., 3. RIKEN CSRS, 4. Institute for Molecular Science）

[P1-3am-35] Photophysical properties of near-infrared luminescence of oligoporphyrin array aggregates in thin films

○Kenya Shinozaki[1], Haruto Asada[2], Minami Nakamura[2], Mitsuhiko Morisue[2], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1] （1. Grad. Sch. Sci. Eng., Univ. of Toyama, 2. Fac. Mol. Chem. Eng., Kyoto Institute of Technology）

[P1-3am-36] Concentration dependence on entangled two-photon absorption efficiency

○Sena Hashimoto[1,2], Horikiri Tomoyuki[1], Iwakura Izumi[3] （1. Yokohama National Univ., 2. JSPS, 3. Kanagawa Univ.）

[P1-3am-37] Structure and dynamics of water in contact with *cis*-1,4-polyisoprene

○Hikaru Higuchi[1], Tomoko Ikeda-Fukazawa[1] （1. Meiji University）

[P1-3am-38] Shear stress effect on crystal of 10-hexyl-9-hydroxy-1,8,13-tris(trimethylsilyl)triptycene

○Seiya Hattori[1], Nobutsugu Hamamoto[1], Makoto Inokuchi[1], Takayuki Iwata[2], Mitsuru Shindo[2] （1. Sanyo-Onoda City Univ., 2. Kyushu Univ.）

©The Chemical Society of Japan

有機イオン結晶材料の結晶化制御と応用展開

(デンソー [1]・東京大学生研 [2]・東京大学環安セ [3]) ○石野 勝真 [1]・眞貝 孟 [1]・疋田 育之 [1]・吉川 功 [2]・北條 博彦 [2,3]・岩瀬 勝則 [1]

Structural chemistry considerations and application development for controlling crystallization of ionic crystals exhibiting both hot and cold crystallization

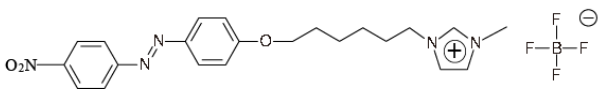
([1] *DENSO CORP.*, [2] *Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*, [3] *Environmental Science Center, The University of Tokyo*) ○Katsuma Ishino,[1] Hajime Shingai,[1] Yasuyuki Hikita,[1] Isao Yoshikawa,[2] Hirohiko Houjou,[2,3] and Katsunori Iwase[1]

The use of thermal energy in heat storage applications requires exothermic behavior in either the cooling or the heating process, depending on its demand. In many cases, this is a material-specific behavior associated with a phase transition necessitating the use of different materials for each demand. We have focused on an ionic liquid crystal (**1**), which exhibits an exothermic crystallization process during both cooling and heating processes, and successfully manipulated its crystallization temperature by the addition of carbon nanotubes (CNTs), thereby expanding the design principle for heat storage application. First, we identified that the nature of the intermediate phase formed during cooling dictates the successive crystallization behavior upon heating from structural chemical studies. [1] Secondly, we identified that the crystallization of this intermediate phase is kinetically controllable by the diameter of the added CNTs through interaction via the imidazolium ring of **1**, significantly changing its exothermic behavior. [2] In this presentation, we will discuss design strategies at the molecular level to engineer materials exothermic behavior and its application to thermal energy utilization.

Keywords : ionic liquid crystals; hot & cold crystallization; thermal analysis; ONIOM calculation

蓄熱による熱エネルギーの利用では、その需要により、冷却および加熱過程のいずれかでの発熱挙動が求められる。多くの場合、発熱挙動は材料固有の現象であるため、需要毎に材料を使い分ける必要があった。我々は、冷却および加熱の両過程で結晶化による発熱挙動を示すイオン結晶（**1**, Fig. 1）にカーボンナノチューブ（CNT）を添加することで結晶化温度の変調に成功し、蓄熱材設計に新たな指針を提示するに至った[1, 2]。第一に、純粋な **1** が冷却過程で中間的な結晶相を介することを構造化学的な分析により明らかにした[1]。そして、CNT を **1** に添加した系では、CNT の内径が **1** の中間的な結晶相の結晶形成挙動を速度論的に支配することを見出し、この挙動が **1** のイミダゾリウム環の運動に起因することを明らかにした[2]。本発表では、**1** の分子レベルの相互作用の理解に基づき、熱需要に対応するための発熱挙動を制御する分子設計戦略と熱エネルギー利用への応用展開について議論する。

1



[1] **K. Ishino** *et al*., *ACS Omega* **2021**, *6*, 48, 32869–32878, [2] K. Iwase, **K. Ishino**, *et al*., *J. Phys. Chem. C* **2022**, *126*, 26, 10668–10676.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

Experimental and Theoretical Development of Atomic Momentum Spectroscopy for Polyatomic Molecules

([1]*IMRAM, Tohoku University*, [2]*Grad. Sch. Sci., Tohoku University*) ○Satoru Kanaya,[1] Yuichi Tachibana,[1] Yuuki Onitsuka,[1] Noboru Watanabe,[1] Hirohiko Kono[2], Masahiko Takahashi[1]

Keywords: Electron Compton Scattering, Intramolecular Atomic Motion, Momentum Imaging Technique, Theoretical Quantum Chemistry

Intramolecular motions of the constituent atoms govern the functionality of a molecule and they have long been attracting great interest in a broad range of research fields. Such atomic motions have been studied mainly by laser vibrational spectroscopy, which measures frequencies of normal modes. Nevertheless, one may desire to have a technique to map the intramolecular motion of a specific single atom, because the origin of molecular functionalities is often motion of one or a few key atoms and not normal modes or the collective motion of many (or all) of the constituent atoms. This is the material reason why we have recently made a series of attempts towards development of electron-atom Compton scattering as atomic momentum spectroscopy (AMS).[1-3] We have already demonstrated for diatomic molecules that AMS enables one to observe momentum distributions of each atom, with different masses, due to intramolecular motion. In this study, we have aimed to extend the reach of AMS to polyatomic molecules both experimentally and theoretically.

For the purpose mentioned above, we have chosen CH_4 as the target molecule. Experimentally, AMS experiments were conducted at a scattering angle of 135° and at an incident electron energy of 2.0 keV, by using our multi-channel AMS apparatus.[1] As an example of experimental results, we present in Figure 1 an electron energy loss spectrum of CH_4. It is evident that two bands appear at around 0.3 and 3.7 eV, respectively. The former band is assigned to the C atom and the latter is to the H atoms. The difference in the width between the two bands is due to the difference in the Doppler broadening between the C and H atoms. Theoretically, we have developed a quantum chemistry-based theory to predict momentum distributions due to intramolecular atomic motions in polyatomic molecules. In the contribution, we will make a rigorous comparison between the experimental and theoretical atomic momentum distributions, in order to demonstrate that AMS has the ability not only to map the intramolecular motion of each atom with different masses but also to perform elemental composition analysis of a polyatomic molecule.

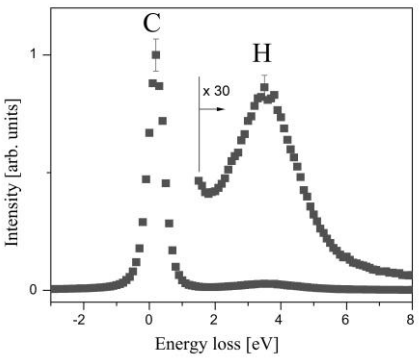


Fig. 1 An electron energy loss spectrum of CH_4.

1) M. Yamazaki, M. Hosono, Y. Tang, M. Takahashi, *Rev. Sci. Instrum.* **2017**, *88*, 063103. 2) Y. Tachibana, Y. Onitsuka, H. Kono, M. Takahashi, *Phys. Rev. A*. **2022**, *105*, 052813. 3) Y. Onitsuka, Y. Tachibana, M. Takahashi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24*, 19716.

© The Chemical Society of Japan

ヒドラジニウムトリフルオロ酢酸塩水溶液に見られる「液ー液相転移」現象

（福岡大理[1]）○吉田亨次[1]

"Liquid-Liquid phase transition" observed in hydrazinium trifluoroacetate aqueous solution

([1]*Fukuoka University*) ○Koji Yoshida[1]

According to the second critical point hypothesis for water, a "liquid-liquid phase transition" between high-density water and low-density water exists but has not been observed experimentally. Hydrazinium trifluoroacetate ($[N_2H_5]^+$ $[TFA]^-$) aqueous solution exhibits an anomalous temperature behavior of the heat capacity without ice crystallization taking place for pure water. I have investigated the liquid structure of hydrazinium trifluoroacetate aqueous solution by X-ray scattering at various concentrations and temperatures. The X-ray interference functions of an N_2H_5TFA solution are subjected to empirical potential structure refinement (EPSR) modeling to obtain the site-site pair distribution functions, the coordination number distribution, the angle distribution, and the spatial density function (3D structure). The tetrahedral-like network structure, as observed for pure water, remains for 14.4 mol% N_2H_5TFA aqueous solution, and the structure is enhanced at temperatures below −75 °C, although the solution does not freeze. The enhancement of the water structure could be responsible for the anomalous behavior of the heat capacity of the solution at a low temperature. This is consistent with the second critical point hypothesis for pure water, where the transition from high-density water to low-density water is considered to take place.

Keywords： X-ray diffraction, liquid-liquid phase transition, liquid structure, aqueous solution

水の第二臨界点仮説によると高密度水と低密度水の液液相転移が存在すると言われている。しかし、予測される転移温度では氷が生成するために実験的な検証はいまだなされていない。14.4 mol%のヒドラジニウムトリフルオロ酢酸塩 ($[N_2H_5]^+$ $[TFA]^-$) 水溶液において、水の結晶化を伴わない熱容量の異常な挙動が見られ、液液相転移の存在が示唆された[1]。本研究はこの現象を構造の観点から調べるために7から50 mol%までの濃度範囲、14.4 mol%の試料では25から-125℃の温度範囲[2]で同溶液のX線回折を測定した。X線干渉関数をempirical potential structure refinement (EPSR)モデリングにより解析し、原子間の二体分布関数、配位数分布、角度分布、空間密度関数(三次元構造)を得た。10 mol%より低濃度では水の構造が支配的であり、24 mol%以上では水の構造が消失していることがわかった。14.4 mol%では水の構造が維持されていて、-75℃以下では凍結しないものの、水の構造が強化された。すなわち、水分子が形成する四面体ネットワーク構造の強化が、低温での溶液の熱容量の異常な振る舞いの原因であると考えられる。これは、高密度水から低密度水への転移が存在するという純水の第二臨界点仮説のシナリオと一致する。

1) S. Woutersen, B. Ensing, M. Hilbers, Z. Zhao, C.A. Angell, *Science* **2018**, 359, 1127–1131.
2) K. Yoshida, S. Nishimoto, T. Yamaguchi, *J. Mol. Liquids* **2022**, 353, 118802.

© The Chemical Society of Japan

界面活性剤型イオン液体およびイオン液体とアルカン混合溶液の粘度と熱物性

（千葉大院理[1]・リオクアルト大学化学科[2]）○劉 雪晨[1]・彭 越[1]・ルーベン ファルコン[2]・城田 秀明[1]

Viscosities and thermal properties of surfactant ionic liquids and ionic liquid-alkane mixtures

（[1]*Department of Chemistry, Chiba University*, [2]*Department of Chemistry, National University of Rio Cuarto, Argentina*）○Xuechen Liu,[1] Yue Peng,[1] Ruben Dario Falcone,[2] Hideaki Shirota[1]

In this study, we have compared the temperature-dependent viscosities of surfactant ionic liquids (ILs), which are soluble in alkane, with IL-alkane mixtures (e.g., trihexyltetradecylphosphonium docusate and 1:1 mixture of trihexylbutylphosphonium docusate and n-decane) to clarify the effects of the cation's alkyl group on the viscosity and glass transition temperature. The viscosities of the IL-alkane mixtures were much lower than the comparable ionic liquids (~1/12 for rihexyltetradecylphosphonium docusate and 1:1 mixture of trihexylbutylphosphonium docusate and n-decane). The trihexyltetradecylphosphonium docusate and trihexylbutylphosphonium docusate showed the glass transition temperatures at 186 K and 193 K, respectively. Non-Arrhenius behavior and fragility near the glass transition temperature of ILs and IL-alkane mixtures will be discussed on the basis of the Vogel-Fulcher-Tammann equation in this presentation.

Keywords: Surfactant Ionic Liquid; Ionic Liquid-Alkane Mixture; Docusate Anion; Viscosity; Glass Transition Temperature

本研究では，アルカンに溶解する界面活性剤イオン液体とイオン液体とアルカン混合溶液（例えばトリヘキシルテトラデシルホスホニウムドクサートとトリヘキシルブチルホスホニウムドクサートと n-デカンの 1：1 混合溶液）粘度の温度依存性を比較し，カチオンのアルキル基が粘度とガラス転移温度へ及ぼす影響を検討した。短いアルキル基を有するイオン液体とアルカン混合溶液の粘度は、比較対象の長いアルキル基を有するイオン液体よりはるかに低く，トリヘキシルテトラデシルホスホニウムドクサートとトリヘキシルブチルホスホニウムドクサートと n-デカンの 1:1 混合溶液）の場合，約 1/12 であった。トリヘキシルテトラデシルホスホニウムドクサートとトリヘキシルブチルホスホニウムドクサートのガラス転移温度は 186 K と 193 K であった。発表当日は，他のイオン液体及びイオン液体ーアルカン混合溶液の結果を含め Vogel-Fulcher-Tammann 式に基づいて非アレニウス型挙動とガラス転移温度付近のフラジリティーについて議論する。

© The Chemical Society of Japan

SYPRO Orange の蛍光を利用したタンパク質圧力変性の分析

（阪公大院工）○岡崎 佑亮・米谷 紀嗣
Analysis of protein pressure denaturation using fluorescence of SYPRO Orange
(*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○ Yusuke Okazaki, Noritsugu Kometani

Proteins are known to denature under pressure, but the denaturation process is not necessarily the same as other denaturation conditions such as heat denaturation. Therefore, analysis of protein denaturation under pressure is a useful tool for revealing the structure and physical properties of proteins. Currently, IR and Raman analysis is often used to detect denaturation under pressure, but this method has the disadvantage that it is not detectable for small amounts of sample. In this study, we investigated the application of differential scanning fluorimetry (DSF) to pressure denaturation, a method to indirectly evaluate thermal stability by detecting the fluorescence intensity of fluorescent reagents bound to hydrophobic portions exposed by thermal denaturation or amino acids inherent in proteins. It has the advantage that it can measure a small amount of sample because it is sensitive to small changes compared to other analytical methods. In this study, we used SYPRO Orange, a fluorescent reagent commonly used in DSF, to analyze the denaturation of proteins when pressure is changed.

The presentation will discuss the relationship between the measured changes in fluorescence intensity of SYPRO Orange with pressure and the pressure denaturation of proteins such as bovine serum-derived albumin (BSA).

Keywords : High Pressure; Differential Scanning Fluorimetry; Denaturation of Protein; Pressure Denaturation

タンパク質は圧力によって変性することが知られているが、その変性過程は他の変性条件と必ずしも一緒ではない。このことからタンパク質の圧力変性を分析することはタンパク質の構造・物性を明らかにする手段として有用である。現在タンパク質の圧力変性の分析には IR やラマンで結合状態の変化から変性を捉える手法がよく使われているが、これには微量の試料だと検出できないといった短所がある。そこで本研究では、示差走査蛍光測定法（DSF）を圧力変性に適用することを検討した。DSF は、熱変性で露出した疎水部に結合した蛍光試薬や、タンパク質に内在するアミノ酸の蛍光強度の変化を検出することで間接的に熱安定性を評価する手法で、他の分析方法に比べて少しの変化にも敏感に反応することから、微量の試料で測定することができるといったメリットがある。今回、蛍光試薬として DSF でよく用いられる SYPRO Orange を用いて、圧力を変化させたときのタンパク質の変性を分析した。

発表では、加圧に伴う SYPRO Orange の蛍光強度の変化の測定結果と、牛血清由来アルブミン（BSA）などのタンパク質の圧力変性との関係性について議論する。

© The Chemical Society of Japan

固体 ^{2}H NMR を用いた 7CB/n-heptane 二成分液晶の分子配向解析

(金沢大学院新学術[1], 金沢大学院自然[2], 金沢大学ナノマリ研究所[3])○丸山 真広[1]、雨森 翔悟[3]、井田 朋智[2]、栗原 拓也[2]、重田 泰宏[3]、水野 元博[1,2,3]
Molecular orientation of 7CB/n-heptane system studied by Solid State ^{2}H NMR
○Masahiro Maruyama[1], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[2], Takuya Kurihara[2], Yasuhiro Shigeta[3], Motohiro Mizuno[1,2,3] (1. Graduate School of Frontier Science Initiative, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, 3. NanoMaterials Research Institute)

Liquid crystal (LC) consists of a relatively rigid core segment and flexible side chains. Among them, 4-alkyl-4'-cyanobiphenyl (nCB : n corresponding to the number of carbons in side-chain alkyl group) is widely used as LC materials. 4-n-heptyl-4'-cyanobiphenyl (7CB) which has the carbon number of 7 exhibits only Nematic phase as LC phase. By adding n-heptane as solvent, Smectic A phase was induced. In this study, orientational order and the dynamics of 7CB molecules in LC phase of 7CB/n-heptane system was investigated by ^{2}H NMR spectroscopy.
Keywords : Solid state NMR, Liquid Crystal, Order parameter

液晶状態を示す物質は、比較的固いコア部分とフレキシブルな側鎖で構成される。その中でも 4-alkyl-4'-cyanobiphenyl(nCB、n は側鎖のアルキル基の炭素数に対応)は液晶材料として広く利用される。nCB は、n≧7 ではネマチック相(N 相)のみ示し、8 と 9 は高温で N 相、低温側でスメクチック A 相(SmA 相)が現れ、n≧10 では SmA 相のみが現れる。7CB に n-heptane を添加していくと SmA 相が誘起される。その時の 7CB/n-heptane 二成分液晶の組成は、見かけのアルキル鎖を n*として$n^* = 7 + (7x/(1-x))$ (xは n-heptane のモル分率)と表すことができる[1]。これは n-heptane を添加していくことで 7CB のアルキル鎖を見かけ上長くすることに対応している。7CB/n-heptane 二成分液晶の液晶性や SmA 相の発現を理解するには分子の配向性などのミクロな視点の考察が必要である。本研究では液晶分子の局所構造や配向性を調べるのに有効である固体 ^{2}H NMR を用いて 7CB/n-heptane 二成分液晶に関する 7CB 分子の配向性と相転移との関係を調べた。

Fig.1 は 7CB/n-heptane 二成分液晶の n*=7.2, 8.4, 10.0 に関する 7CB のオーダーパラメータの温度依存性を示す。各 n*のオーダーパラメータは N 相と比較して、SmA 相で大きな値を示すことが分かる。これは、SmA 相において 7CB が層状の構造を形成することで、配向性が高まるからだと考えられる。

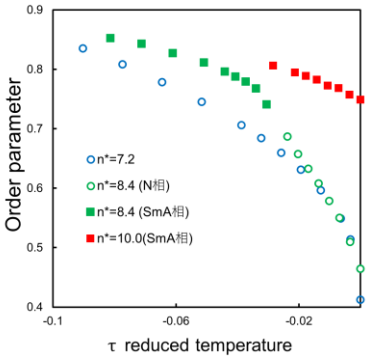


Fig.1 Temperature dependence of S_{7CB}

$\tau = (T - T_{IL})/T_{IL}$
(T_{IL}は Iso 相→液晶相への相転移温度)

[1] K. Saito and M.Sorai, Chem. Phys. Lett.**366**,56(2002)

© The Chemical Society of Japan

種々の pH 依存的な酸性薬物におけるイオン形の油相への分配を考慮した疎水性の検討

（東京理大薬）○盛武 航太・長谷川 寛治・後藤 了
Hydrophobicity of various pH-dependent acidic drugs considering partition of the ionic form into the oil phase (*Faculty of Pharmacy, Tokyo University of Science*) ○Kota Moritake, Kanji Hasegawa, Satoru Goto

There is a tendency to use log *D* rather than log *P* as a measure of the hydrophobicity of a drug. The log *D* is calculated on the assumption that the ionic form does not partition into the oil phase. However, since the ionic form also has hydrophobic groups, it is expected to partition into the oil phase. In this study, non-steroidal anti-inflammatory drugs (acidic drugs) were selected as a model drug, and the retention coefficient (*k*) of the reversed-phase was determined at various pH by HPLC measurement. In general, The log *D* graph for acidic drugs is an infinite rightward curve with a 45-degree oblique angle at pH over pK_a. However, as shown in Fig. 1 for piroxicam (PRX), a plateau was observed at high pH, resulting in a pH-dependent sigmoidal graph for each drug. This suggests that the ionic form also partitioned into the oil phase. In Fig. 2, a correlation was observed between the molecular log $k_{[HA]}$ and the ionic log $k_{[A^-]}$. Since the molecular and ionic forms only dissociate the carboxylic acid, the degree of hydrophobicity change should be uniform and the slope should be close to 1, but the slope was 0.57. Furthermore, meloxicam (MLX), an oxicam, showed a pH-dependent behavior that deviated from the sigmoid type. In this presentation, we will discuss the results of these studies.
Keywords : distribution coefficient; membrane permeability; nonsteroidal anti-inflammatory drug; retention factor; High Performance Liquid Chromatography

薬物の疎水性の指標には log *P* より log *D* を用いる傾向がある．log *D* はイオン形が油相へ分配しないことを前提に計算する．しかし，イオン形も疎水性基があるので，油相へ分配すると考えられる．本研究では酸性薬物である非ステロイド性抗炎症薬を選択し，種々の pH における逆相 HPLC 測定により保持係数 (*k*) を求めた．一般的に log *D* は酸性薬物の場合，pK_a 以上の pH では斜め 45 度で無限に右下がりのグラフになる．しかし，結果では Fig.1 のオキシカム系のピロキシカム (PRX) のように，高 pH においてプラトーになり各薬物の pH 依存的なシグモイド型のグラフになった．このことからイオン形も油相に分配されることが示唆された．Fig.2 において，分子形の log $k_{[HA]}$とイオン形の log $k_{[A^-]}$は直線性の関係となった．分子形とイオン形ではカルボン酸が解離するだけであり，疎水性変化の度合いが一律のため，傾きは 1 に近づくと考えられるが，傾きは 0.57 となった．更にオキシカム系のメロキシカム (MLX) は，シグモイド型からはずれるような pH 依存的な動きがみられた．発表ではこれらについて，さらに検討した結果を述べる．

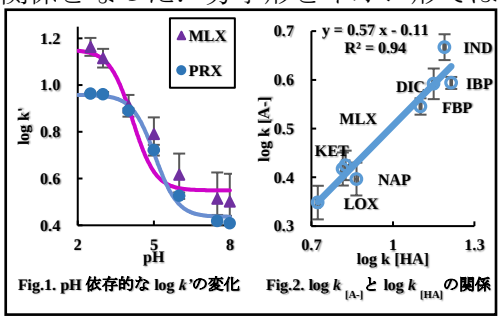


Fig.1. pH 依存的な log *k*'の変化

Fig.2. log $k_{[A^-]}$ と log $k_{[HA]}$ の関係

© The Chemical Society of Japan

Hybridization Between Conductive Polymers and Topological Covalent Organic Framework Toward Exotic Physicochemical Properties

(*Graduate School of Science, Nagoya University*) ○Chaoqun Cao, Qi Chen, Rie Suizu, Kunio Awaga

Keywords: Covalent organic framework, conductive polymer, Conductivity, ESR

Covalent organic frameworks (COFs) have attracted much attention as functional porous crystalline polymers with periodic structures, formed by robust covalent bonds. To achieve high electrical conductivities, we obtained a hybrid material of conductive polymer, poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), and redox-active AQ-COF[1] (Fig. 1(a)) by performing a facile in-situ polymerization in void space of COFs.[2] However, both the EDOT/AQ-COF mass ratio dependence of conductivity and the conducting mechanism have not been reported. Here we will demonstrate the properties of PEDOT@AQ-COF in electrical conductivity, cyclic voltammetry (CV), and electron spin resonance (ESR), varying with the mass ratio of EDOT monomer and AQ-COF from 1.35 to 2.25. The electrical conductivity showed 100 times jumping between 1.65 and 1.80 of mass ratio (Fig. 1(b)), and the corresponding CV curves exhibit the 10 times enhancement in the capacity. In addition, upon increasing the mass of EDOT, we found that the peak-to-peak distance of the ESR signal changes from a symmetric narrow line to a broad line, at the same critical point as discussed in the conductivity measurements.

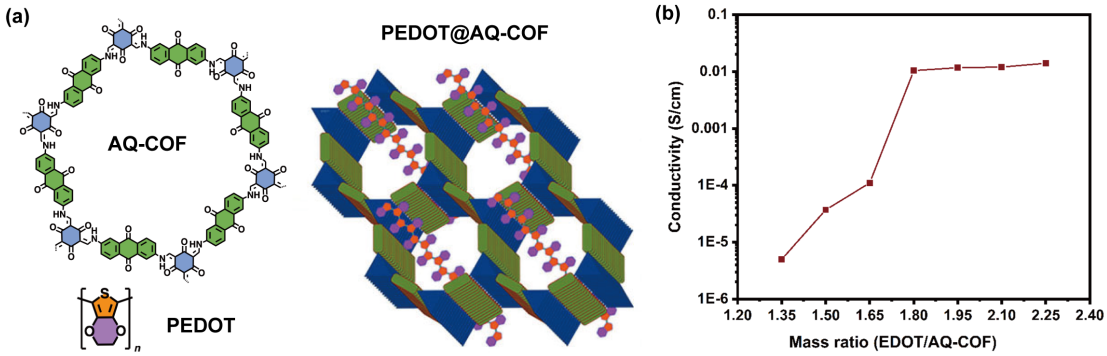


Fig. 1. (a) Chemical structure of AQ-COF and PEDOT, and schematic image of PEDOT@AQ-COF, (b) mass ratio dependence of conductivity of PEDOT@AQ-COF.

1) S. Wang, Q. Wang, P. Shao, Y. Han, X. Gao, L. Ma, S. Yuan, X. Ma, J. Zhou, X. Feng, B. Wang, *J. Am. Chem. Soc.,* **139**, 4258–4261 (2017).
2) Y. Wu, D. Yan, Z. Zhang. M. M. Matsushita, and K. Awaga, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 7661-7665 (2019).

© The Chemical Society of Japan

Switchable magnetic properties under the action of a redox stimulus in a molecular complex

(*[1]Ohkoshi Laboratory, University of Tokyo, [2]ICMMO, Université Paris-Saclay, [3]LCPQ, Université Paul Sabatier*) ○Aristide Maximilien Sacha COLIN[1,2], Yiting Wang, Nathalie Bridonneau[2], François Lambert[2], Zakaria Halime[2], Nicolas Suaud[3], Nathalie Guihéry[3], Talal Mallah[2]

Keywords: Molecular Magnetism, Quantum bits, Exchange coupling, Spin interaction

This work deals with the rational design of Ni(II)-based qubits with the purpose of controlling the interaction between three qubits by using a redox active central ligand as some examples have been reported [1]. These systems are potential candidates as quantum logic gates.
One trinuclear complex based on the central hexahydroxytriphenylene (HHTP) redox active ligand is studied. Its redox states are characterized by spectroelectrochemical measurements and isolation of the first oxidized and first reduced states is reported.

In doing so and with the addition of EPR measurements [2], a switch is observed. It occurs from a paramagnetic state where a single electron is present on the central ligand (that magnetically couples the three metallic centers) to a state for which the diamagnetic central ligand isolates the magnetic centers.
Ab initio calculations on a toy model show interesting insights in the electronic structure of the studied species. More precisely, the properties of the HHTP ligand are investigated and allow to explain the experimentally observed properties of the complexes.

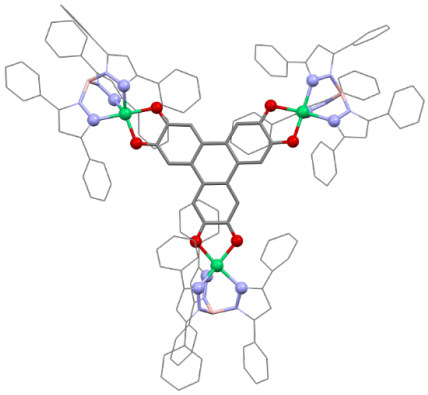


Figure-1:Crystallographic structure of the trinuclear complex [Ni3(HHTP)(HBTp(Ph,Ph)3)3]

[1] Ma, X., Suturina, E.A., Rouzières, M., Platunov, M., Wilhelm, F., Rogalev, A., Clérac, R., Dechambenoit, P., 2019. Using Redox-Active π Bridging Ligand as a Control Switch of Intramolecular Magnetic Interactions. J. Am. Chem. Soc. 141, 7721–7725. https://doi.org/10.1021/jacs.9b03044

[2] Yang, L., He, X., Dincă, M., 2019. Triphenylene-Bridged Trinuclear Complexes of Cu: Models for Spin Interactions in Two-Dimensional Electrically Conductive Metal–Organic Frameworks. J. Am. Chem. Soc. 141, 10475–10480. https://doi.org/10.1021/jacs.9b04822

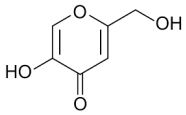
© The Chemical Society of Japan

Crystal Structure and Magnetic Properties of Coordination Complexes with Hydroxypron Derivative, Kojic Acid

([1]*Faculty of Marine Technology, Tokyo University of Marine Science and Technology*, [2]*Faculty of Biomedical Engineering, Toin University of Yokohama*) ○ Wataru Fujita,[1] Tomoko Yamaguchi[2]

Keywords: Kojic Acid; Coordination Polymer; Crystal Structure; Magnetic Properties

Kojic acid, 5-hydroxy-2-hydroxymethyl-4H-pyran-4-one, $C_6H_6O_4$, is a molecule that is originated from malt of rice. Kojic acid has attracted attention because it shows a whitening effect of skins.[1] A metalloenzyme, tyrosinase, involves a first step of formation of melanin pigments that cause skin blemish.[2] Kojic acid suppresses the activity of tyrosinase by coordinating to its copper ions existing in the active center of the enzyme. In this study, we report preparation, crystal structures and magnetic properties of the coordination complexes composed of kojic acid molecules and some metal ions such as copper ion and cobalt ions.



Kojic Acid.

It is reported that the metal complexes of Kojic acid were prepared by reactions of its sodium salts and metal salts, and were obtained as powder, except for ReO(V) and Fe(III) derivatives.[3,4] In this study, we succeeded to obtain single crystals of the copper **1** and cobalt derivatives **2** by slow evaporation from diluted aqueous solutions including Kojic acid and appropriate metal salts. Figure 1 shows the crystal structure of **1**, $[Cu(C_6H_5O_4)_2]$. The crystal parameters are as follows: *monoclinic* $P2_1/c$, a = 11.9468(17) , b = 6.7247(7), c = 15.314(2) Å, β = 110.221(3)˚, Z = 4, R = 6.47%. The copper ions existed in square pyramidal sites. The equatorial positions of the copper ion were chelated by two kojate ions. One of the axial positions was coordinated with the oxygen atom of the 2-hydroxymethyl group of the other chelate molecule, and a one-dimensional coordination polymer network toward the *b* axis was formed. In this presentation, we will show detailed crystal structures and magnetic properties of **1** and the cobalt derivative **2**.

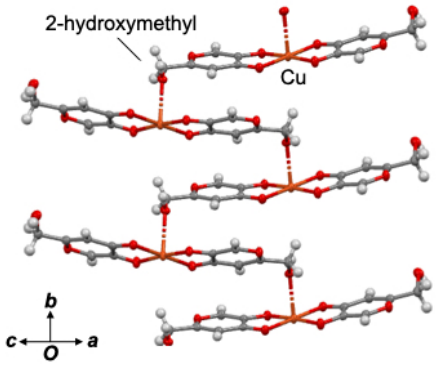


Figure 1. The coordination network of **1**.

A part of this work was conducted in Institute for Molecular Science, supported by ARIM of MEXT. Proposal Numbers JPMXP1222MS1028 and JPMXP1222MS1028b.

1) *J. Enzyme Inhib. Med. Chem.* **2019**, *34*, 279. 2) *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 592. 3) *Polyhedron* **2008**, *27*, 2983. 4) *J. Inorg. Biochem.* **2010**, *104*, 560.

© The Chemical Society of Japan

水素結合型誘電体 dabcoH･X におけるハライド固溶体の作製と構造・誘電物性への影響

（山口大･理[1]・山口大院･創成科学[2]・東北大･多元研[3]）○大石 優希[1]・鈴木 敦子[2]・綱島 亮[2]・芥川 智行[3]

Preparation, Structure and Dielectric Properties of Halide Solid Solutions of Hydrogen-bonded Dielectric dabcoH･X ([1]*Faculty of Science, Yamaguchi University,* [2]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University,* [3]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials (IMRAM), Tohoku University*) ○Yuki Ohishi,[1] Atsuko Masuya-Suzuki,[2] Ryo Tsunashima,[2] Tomoyuki Akutagawa[3]

Monoprotonated dabcoH$^+$ employs two different structural types of dabco-H-dabco type hydrogen bonding chain or dabcoH-X type ion-pare structure and which depend on types of X, temperature and/or pressure. Herein we studied composition dependence of structure and dielectric behaviours of newly prepared halide solid solution of dabcoH·XY (dabco = 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, X and Y = Cl, Br or I) and revealed that phase transition behaviours depends on mix ratio of halides.

Keywords : Dielectric; Solid Solution; Proton Displacement

水素結合型強誘電体は、重水素置換や化学的・物理的圧力によって誘電率や転移温度が変化する。一方、無機セラミック系誘電体では、固溶体を用いる事でも構造や物性を変調することができる。そこで今回、水素結合型誘電体 dabcoH･Br にイオン半径の異なるハロゲン化物イオンの固溶化を試み、化学圧力効果による構造と誘電物性の温度依存性に与える影響を調査したので報告する。

dabco の水溶液に臭化水素酸と塩酸または、ヨウ化水素酸のモル比を変えた混合液を 40℃一定のオイルバス中で静置し、蒸発法による結晶化を試みた。数日後、無色針状結晶が析出し、CHN 元素分析と SC-XRD から組成と構造を決定し、熱分析や誘電率測定により物性を評価した。

今回、ハロゲンの混合比を変えて結晶化したところ、dabcoH･(Cl_{1-x}, Br_x)は固溶比が数％の共晶型固溶体であり、dabcoH･(Br_y, I_{1-y})は幅広い固溶比からなる全率型固溶体と明らかになった。dabcoH･Br は 425 K と 458 K に一次相転移を示し、これは dabcoH$^+$の水素結合鎖及び、相互作用の段階的な解離に由来する[1]。一方、Cl^-を数％固溶化した x = 0.75 固溶体では 435 K のみに転移が現れ、冷却過程のピークの方が高温側に現れる変化を示した(Figure 1.)。これは、イオン半径の異なるハロゲンの固溶化に伴った相互作用や格子体積の変化に由来していると考えられる。当日は、dabcoH･(Br_y, I_{1-y})を含めた 2 つのハライド固溶体の構造や相転移挙動、誘電率の温度依存性について詳細に報告する予定である。

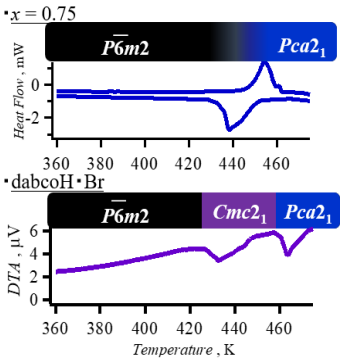


Figure 1. Phasediagrams and DSC charts of dabcoH･($Cl_{0.25}$,$Br_{0.75}$) and DTA charts of dabcoH･Br

[1] Marek Szafranski., *J. Phys. Chem. B*. **2009** 113, 9479-9488

© The Chemical Society of Japan

化学的キャリアドーピングを志向したフタロシアニン系混晶の作製

(熊大院自然[1]・熊大院先端[2]) ○緒方 友理絵[1]・松田 真生[2]
Fabrication of mixed crystals of phthalocyanine complexes ([1]*Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University*, [2]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University*) ○Yurie Ogata,[1] Masaki Matsuda[2]

Among three polymorphs of lithium phthalocyanine (Li(Pc)), x-form, where Li(Pc) molecules stack along the *c*-axis, is isostructural to the one-dimensional synthetic metals M(Pc)X, whereas x-Li(Pc) is a Mott insulator. Recently, it has been reported that x-Li(Pc) can be metallized by the band filling control. In this study, we have tried to perform electron doping into the Pc columns by substituting some Li(Pc) molecules with M(Pc). The resistivity of the obtained mixed crystals was almost two orders of magnitude smaller than that of x-Li(Pc).
Keywords : Lithium Phthalocyanine; Metal Phthalocyanine; Mixed Crystals

フタロシアニンの分子中心に Li を導入したリチウムフタロシアニン (Li(Pc)) の内、Li(Pc)分子が *c* 軸方向に平行に積層した構造を有するものを x-Li(Pc)と呼ぶ。x-Li(Pc)の Pc はラジカルであり、一次元金属として知られている M(Pc)I (M = metal) と同形であることから、x-Li(Pc)は金属的性質を示すことが期待されるが、大きなオンサイトクーロン反発に起因しモット絶縁体となる。これに対して、我々は最近、x-Li(Pc)が持つ一次元チャネルにアニオンを導入し、HOMO バンドの充填率を変化させることで x-Li(Pc)を金属状態に変化させることに成功した [1]。本研究では、積層する Li(Pc)分子の一部を M(Pc)に置換し系内に Pc^{2-}を導入することによる x-Li(Pc)への電子ドープを試みた。

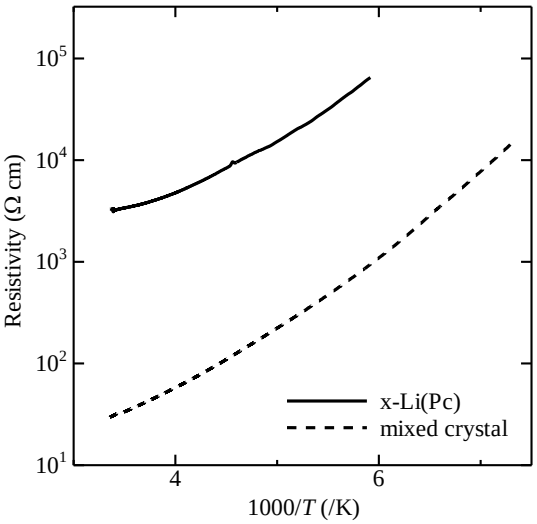


Figure 1. Temperature dependence of the electrical resistivity of x-Li(Pc) and the mixed crystal.

得られた結晶の比抵抗は、Figure 1 に示す通り、x-Li(Pc)と比較し 2 桁程度減少しており、電子ドープの達成が示唆される。当日は結晶構造解析の結果とともに詳細を報告する。

1) R. Teruya, T. Sato, M. Yamashita, N. Hanasaki, A. Ueda and M. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202206428.

© The Chemical Society of Japan

x 型リチウムフタロシアニン結晶への化学ドーピング

（熊大院自然[1]・熊大院先端[2]）○峯 幸佑[1]・松田 真生[2]
Chemical doping to x-lithium phthalocyanine crystal ([1]*Graduate School of Science, Kumamoto University*, [2]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University*) ○Kosuke Mine,[1] Masaki Matsuda[2]

Lithium phthalocyanine (LiPc) is a stable neutral radical, and is known to have three polymorphs. In the crystal structure of x-form polymorph, LiPc molecules form one-dimensional columns by face-to-face stacking, and have channels between the columns. Because the size of the channel is enough to take in guest molecules, electronic and magnetic properties of x-LiPc are changed by incorporating guest molecules into the channels. Recently, it has been reported that chemical doping to the channels of x-LiPc with iodine leads to an insulator-metal transition due to the band-filling modulation, and the reversible transition behavior was induced by adsorption and desorption of iodine.

In this study, we have attempted to investigate changes in the electrical properties by doping other halogen molecules.

Keywords : Molecular Conductors; Phthalocyanine; Neutral Radical; Carrier Doping

リチウムフタロシアニン（LiPc）は大気中で安定な中性ラジカルであり、α、β、x 型の三つの結晶多形を有することが知られている[1)]。その中でも x-LiPc は LiPc の積層カラム間にチャネルを有する特異な構造を持っているため、チャネルへのゲストの導入に伴った電気・磁気特性の変調の観点から興味が持たれて来た。我々は最近、チャネルへのヨウ素のドープ/脱ドープに伴う可逆的な絶縁体-金属転移を見出している[2)]。本研究では、ヨウ素とは異なるハロゲンをドープすることによる電気特性の変調を検証するため、trihalide イオンに着目してチャネルへのドープを行った。

ドープは x-LiPc 結晶を *n*-$Bu_4N{\cdot}I_2Br$ の $CHCl_3$ 溶液中に数日間浸すことで行った。X 線結晶構造解析により、チャネル内に polyhalide イオンを確認できた。また、Figure 1 に示すように、ドープ後の結晶はドープ前の結晶とは異なり、金属的な電気伝導性を示した。これらのことから、ドープにより、x-LiPc のチャネルへのハロゲンの導入とバンド充填率の変化が起こったことが強く示唆される。ドープした結晶の室温の比抵抗は $6.1 \times 10^{-3}\ \Omega$ cm であり、x-LiPcI よりも 1–2 桁ほど小さい値である。従って、ヨウ素以外のアニオンがチャネルに導入されたことで x-LiPcI とは異なったバンド充填率となっていることが考えられる。当日は他の trihalide イオンを用いてドープを行った結果についても報告する。

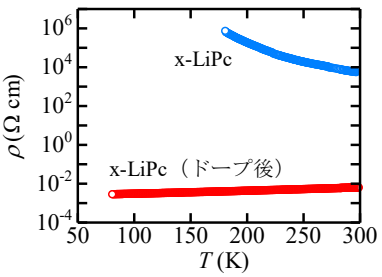


Figure 1. Temperature dependence of the resistivity for x-LiPc and doped-x-LiPc using *n*-$Bu_4N{\cdot}I_2Br$.

1) M. Brinkmann, P. Turek, and J. -J. André., *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 675-685.

2) R. Teruya, T. Sato, M. Yamashita, N. Hanasaki, A. Ueda, and M. Matsuda, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202206428.

© The Chemical Society of Japan

イミダゾリウムハロゲン化物塩とヨウ素を用いた深共晶溶媒の液体物性評価

（千葉大理[1]・千葉大院理[2]）○矢嶋 慎吾[1]・森山 克彦[2]・城田 秀明[2]
Liquid Properties of Deep Eutectic Solvents of Imidazolium Halides and Iodine ([1]*Faculty of Science, Chiba University*, [2]*Graduate School of Science, Chiba University*) ○Shingo Yajima,[1] Katsuhiko Moriyama,[2] Hideaki Shirota[2]

Recently, we have found that the mixtures of 1-ethyl-3-methylimidazolium iodide and iodine (both solid at room temperature) with 1:2-1:4 molar ratio are liquids at room temperature, so-called deep eutectic solvents: DES, and the electrical conductivity of the 1:4 mixture is about 70 mS/cm[1)]. In this study, we further explored the1-ethyl-3-methylimidazolium salts with the other halides, such as chloride and bromide. The electrical conductivities of DES based on the imidazolium chloride and bromide at 298 K showed about 26 mS/cm at the maximum molar ratio, which is much lower than the imidazolium iodide DES. The viscosities of the DES with the molar ratio of 1:3 showed about 17-18 cP for all three imidazolium halides. The melting points of the three DES with the molar ratio of 1:3 were about 275 K for the chloride, 274 K for the bromide, and 296 K for the iodide.
Keywords : Iodine; Imidazolium halides; DES; Electrical conductivity; Thermal properties

当研究室では，室温で固体の 1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨージドとヨウ素を混合すると 10 秒程度で液体（深共晶溶媒）となり，この混合物は非常に高い電気伝導度を示すこと（1:4 の混合比で約 70 mS/cm）を最近見出した[1)]。本研究では，1-エチル-3-メチルイミダゾリウムヨウ化物塩に加え，塩化物塩および臭化物塩とヨウ素を用いた深共晶溶媒について，電気伝導度，粘度，熱特性，接触角などの液体物性評価を行った。イミダゾリウム塩化物塩および臭化物塩とヨウ素の混合物もヨウ化物塩同様深共晶溶媒となり，これらの 298 K での電気伝導度はどちらも最大で約 26 mS/cm であり，ヨウ化物塩とヨウ素の DES の電気伝導度の方がはるかに高いことが分かった。粘度は，1:3 の混合比の粘度については，三種類の塩において 298 K で 17-18 cP と大きな差はなかった。また融点は，1:3 の混合比のもので塩化物塩は 275 K，臭化物塩は 274 K，ヨウ化物塩は 296 K であった。

1) Facile preparation of deep eutectic solvents having high electrical conductivities. H. Shirota, M. Koyakkat, M. Cao, M. Shimizu, S. Asakura, H. Kawamoto, K. Moriyama, *J. Mol. Liq.* **2023**, *372*, 121176.

© The Chemical Society of Japan

一次元的な強誘電応答を示す {((ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$)(dibenzo[24]crown-8)}$_n$ 超分子集合体の構築と単一次元鎖磁石とのハイブリッド化の試み

（北大院環境科学[1]・北大電子研[2]）○京谷 悠里[1]・高橋 仁徳[1,2]・広瀬 昂生[1]・黄 瑞康[1,2]・薛 晨[1,2]・中村 貴義[1,2]

Construction of {((ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$)(dibenzo[24]crown-8)}$_n$ Supramolecular Assemblies Showing One-Dimensional Ferroelectric Response and Attempted Hybridization With Single-Chain Magnets ([1]*Graduate School of Environmental Science, Hokkaido University,* [2]*Research Institute for Electronic Science (RIES), Hokkaido University*) ○ Yuri Kyoya,[1] Kiyonori Takahashi,[1,2] Koki Hirose,[1] Rui-Kang Huang,[1,2] Chen Xue,[1,2] Takayoshi Nakamura[1,2]

Supramolecular cation in a crystal construct spaces in which molecular motion is possible.[1] We have prepared ((ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$)(DB24C8)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**1**) (DB24C8 = dibenzo[24]crown-8) and the crystal structure and dielectric responses of **1** were evaluated. In crystal **1**, (ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$ and DB24C8 were assembled as pseudo-rotaxanes, and they were one-dimensionally arranged along the *a*-axis. Above 213 K, (ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$ was disordered at two sites, and the charge position of the NH$_2^+$ group shifted toward the *a*-axis. As a result of the cooperative motion of (ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$, the temperature and frequency dependence of the real part of the dielectric constant shows a relaxor ferroelectric-like response. Attempts to hybridize an anionic single chain magnet with ((ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$)(DB24C8) are reported in detail.

Keywords : Molecular Ferroelectric; Pseudo-rotaxane; Supramolecular Cation; Molecular motion in a crystal; Molecular Magnetism

我々は、結晶内での超分子カチオンにおける分子運動に基づく機能開拓を進めている。[1] 今回、1 次元的な擬ロタキサン配列を持つ((ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$)(DB24C8)に着目し、1 次元的な誘電応答を示す超分子構造結晶構造と、単 1 次元鎖磁石とハイブリッド化を試みた。

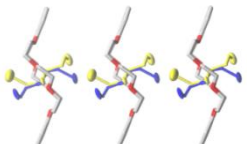


Fig. 1. One-dimensional columnar structure of pseudo-rotaxane in crystal **1**. Blue and yellow molecules correspond to disordered sites of cations.

((ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$)(DB24C8)[Ni(dmit)$_2$]$^-$ (**1**)では、超分子カチオンが *a* 軸方向に沿って 1 次元に配列している。(ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$は 2 サイトでディスオーダーし、電荷位置である NH$_2^+$基は *a* 軸方向に変位した。異なるコンホメーションで隣接する (ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$ の末端 Cl 原子間距離はファンデルワールス半径の和 3.6 Å よりも近いため 1 次元鎖内で隣接する (ClCH$_2$CH$_2$)$_2$NH$_2^+$ は異なるコンホメーションで同時に存在できず、1 次元の分極構造が形成するとともにリラクサー強誘電体類似の応答を示す。アニオン性の単 1 次元鎖磁石を対アニオンとして用いた、1 次元分極構造とのハイブリッド化の試みについて報告する。

[1] T. Akutagawa *et al. Nature Materials.* **2009**, *8*, 342-347

© The Chemical Society of Japan

x 型構造を有する金属フタロシアニンの結晶作製の試み

（熊大院自然[1]・熊大院先端[2]）○髙橋 太郎[1]・松田 真生[2]
Fabrication of crystals of x-form metal phthalocyanines ([1]*Graduate School of Science and Technology, Kumamoto University*, [2]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University*) ○Taro Takahashi,[1] Masaki Matsuda[2]

Phthalocyanine (Pc) is a macrocyclic ligand having a wide π-conjugated system and its metal complexes (M(Pc)) exhibit unique electrical and magnetic properties. As for M(Pc), where M is a 3d-transition metal, two stable polymorphs, the most stable β-form and the metastable α-form, have been reported. On the other hand, lithium phthalocyanine (Li(Pc)), which is a stable neutral radical, has x-form in addition to the α-form and β-forms. x-Li(Pc) has channels surrounded by Li(Pc) columns, and the electrical and magnetic properties of x-Li(Pc) can be tuned by incorporating guest species into the channels. In this study, we have attempted to fabricate x-M(Pc) complexes with 3d-transition metals.
Keywords : metal phthalocyanines, polymorphs

フタロシアニン（Pc）は、広いπ共役系を有した環状有機配位子であり、金属に配位させることで特有の電気磁気特性を示す。また、3d 遷移金属にフタロシアニンが配位した金属フタロシアニン（M(Pc)）錯体は、最安定状態のβ型と準安定状態の α 型の二つの多形がよく知られている。一方で、中性ラジカルとして安定に存在する Li(Pc)においては x 型も存在する。x-Li(Pc)では Li(Pc)が面と面を重ね合わせて形成されるカラムの間にチャネルが存在し（図 1）、チャネルへのゲスト種の導入に伴う様々な物性の変調が観測される[1)]。そこで、我々は、3d 金属を用いて x 型を有する M(Pc)の結晶作製を試みている。

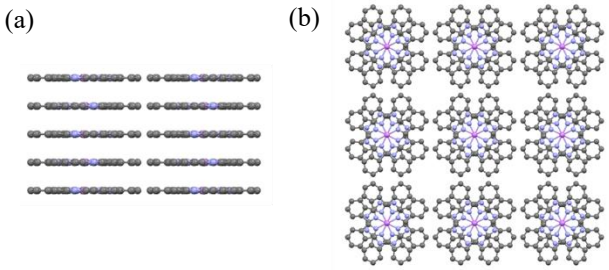


図 1 (a) *a* 軸 (b) *c* 軸に沿って見た x-Li(Pc)の結晶構造.

本研究では、M(Pc)I からヨウ素を引き抜くことで x 型 M(Pc)の結晶作製を試みた。Ni(Pc)I の合成は既報[2)]を参考に Ni(Pc)とヨウ素を適当な割合で用いて、1-chloronaphthlene を溶媒として用いて拡散法により行った。また、ヨウ素の引き抜きは加熱による脱離を期待した。x 型 M(Pc)においてチャネル内にゲスト種を組み込むことができれば、様々な電気磁気的物性の変調を有機できることが期待される。結果については当日報告する。

1) Miki Nishi, Norihisa Hoshino, Shin-ichiro Noro, Hitoshi Fujimoto, Tomoyuki Akutagawa and Masaki Matsuda, *CrystEngComm*, **2020**, *22*, 7528-7531.
2) Charles J. Schramm, Raymond P. Scaringe, Djordje R. Stojakovic, Brian M. Hoffman, James A. Ibers, and Tobin J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, *102*, 6702-6713.

© The Chemical Society of Japan

N-アルキル DABCO を対カチオンとする F_2TCNQ ラジカルアニオン塩の結晶構造と物性

（京大院理[1]・京大環安保[2]）○増田 怜旺[1]・石川 学[1,2]・大塚 晃弘[1,2]・中野 義明[1,2]

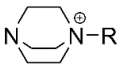
Crystal structures and physical properties of F_2TCNQ radical anion salts with *N*-alkyl DABCO as a counter cation

([1]*Grad. Sch. Sci., Kyoto Univ.*, [2]*AHSE, Kyoto Univ.*) ○Reo Masuda,[1] Manabu Ishikawa,[1,2] Akihiro Otsuka,[1,2] Yoshiaki Nakano[1,2]

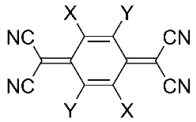
TCNQ is a conductive component molecule that exhibits supramolecular interactions such as hydrogen bonding and π/π interactions. On the other hand, F_2TCNQ is expected to exhibit intermolecular interactions different from those of TCNQ due to its fluorine. In fact, F_2TCNQ salts with MeDABCO cation are insulators with a crystal structure different from those of TCNQ salts [1]. In this study, we investigated the effect of alkyl groups in the salts of monoalkylated DABCO cations and F_2TCNQ.

(EtDABCO)I and F_2TCNQ were mixed in hot THF, followed by slow cooling to afford $(EtDABCO)_2(F_2TCNQ)_3$ (**1**). At 300 K, **1** belonged to *C*2/*c*, and one EtDABCO and two F_2TCNQ (A, B) were crystallographically independent (Fig. 1). EtDABCO was disordered, and F_2TCNQ formed two-dimensional sheets, in which molecule A formed the dimer and B was stacked in a *ca*. 90° twist between the dimers. Based on bond length, the charges of F_2TCNQ were estimated to be −1.22 (A) and −0.18 (B), indicating a charge order. In addition to **1**, the crystal structures and physical properties of F_2TCNQ salts with *N*-alkylDABCO cations will be reported.

Keywords : Organic Conductor; N-Alkylated DABCO Cation; Tetracyanoquinodimethane Derivative

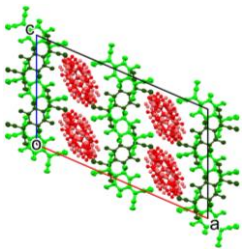


MeDABCO: R = Me
EtDABCO: R = Et



TCNQ: X = Y = H
F_2TCNQ: X = F, Y = H

(a)



(b)

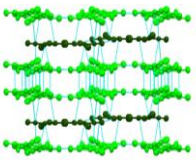


Fig. 1 (a) Crystal structure of **1** at 300 K. (b) 2D sheet of F_2TCNQ A (light) and B (dark).

TCNQ は水素結合、π/π 相互作用等の超分子相互作用を示す導電性成分である。一方で F_2TCNQ は、フッ素の導入により TCNQ とは異なる分子間相互作用を示すことが期待される。実際、MeDABCO を対成分とする F_2TCNQ 塩では、TCNQ 塩とは異なる結晶構造の絶縁体が得られている[1]。本研究では、モノアルキル DABCO カチオンと F_2TCNQ の塩について、アルキル基が及ぼす影響を検討した。

(EtDABCO)I と F_2TCNQ を熱 THF 中で混合後、徐冷することによって$(EtDABCO)_2(F_2TCNQ)_3$（1）を得た。300 K で錯体 **1** は *C*2/*c* に属し、結晶学的に独立な EtDABCO は 1 種、F_2TCNQ は 2 種類（分子 A、B）であった（図 1）。EtDABCO はディスオーダーし、F_2TCNQ は分子 A から成る 2 量体と 2 量体間に約 90°ねじれて積層する分子 B から成る 2 次元シートを形成していた。また、F_2TCNQ 分子 A、B の電荷は、結合長よりそれぞれ−1.22、−0.18 と推定され、電荷秩序状態と考えられる。錯体 **1** に加え、*N*-アルキル DABCO と F_2TCNQ の塩の結晶構造と物性を報告する予定である。

[1] 増田, 石川, 大塚, 中野, 第 30 回有機結晶シンポジウム, P-59

© The Chemical Society of Japan

Control of Ferrimagnetism by Light and Pressure on a Cyanido-bridged Fe^{II}-Nb^{IV} Bimetallic Assembly

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Shota Kobayashi,[1] Kazuki Nakamura,[1] Kenta Imoto,[1] Koji Nakabayashi,[1] Shin-ichi Ohkoshi[1]

Keywords: Cyanide-bridged metal complex; Ferrimagnetism; Pressure-induced spin-crossover; LIESST effect; Photomagnetism

Spin-crossover (SCO) phenomenon has been extensively studied due to possibilities for switching devices. Cyanido-bridged bimetal assemblies containing a SCO-active metal center are attractive because cyanides could offer interaction pathways to the neighboring metal sites. In particular, cyanido-bridged Fe^{II}-Nb^{IV} assemblies have achieved unprecedented functions related to SCO induced by various external stimuli such as photo-induced ferrimagnetism[1] and switching of second harmonic generation[2]. Recently, we reported that introducing Fe^{II} sites with different environments could lead to multistep SCO[3]. In this work, we synthesized $\{Fe^{II}_2(3\text{-acetamidopyridine})_7(H_2O)[Nb^{IV}(CN)_8]\}\cdot 9H_2O$ (**FeNb**) exhibiting ferrimagnetism in which the long-range magnetic ordering was enhanced and suppressed by photo- and pressure-induced SCO, respectively.

FeNb was prepared by mixing aqueous solution of $K_4[Nb(CN)_8]\cdot 2H_2O$ and aqueous solution of $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O$, sodium *L*-ascorbate, and 3-acetamidopyridine. The crystal structure was determined by the Rietveld analysis using the crystal structure of the Mo analog as a starting model. **FeNb** has *C*2/*c* space group and a three-dimensional coordination network with a square antiprism Nb^{IV} site and three different pseudo-octahedral Fe^{II} sites (Fig. 1). **FeNb** exhibits ferrimagnetism (T_C = 17 K) due to the superexchange interaction between Nb^{IV} (S = 1/2) sites and dominant high spin Fe^{II} (S = 2) sites through cyanides. When irradiated with 532 nm laser light, the Curie temperature increased to 19 K because of light-induced excited spin state trapping (LIESST) effect. Conversely, hydrostatic pressure up to 0.51 GPa induced SCO from high spin state to low spin state with the maximum conversion ratio of 60 %, resulting in suppression of ferrimagnetism (Fig. 2).

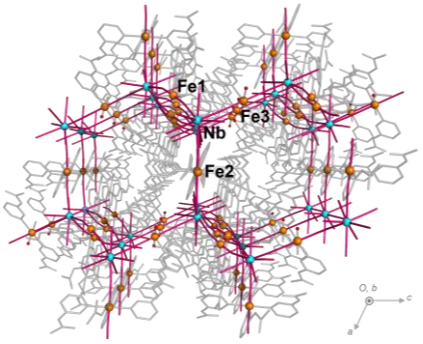


Fig. 1. The crystal structure of **FeNb** viewed from the *b* axis.

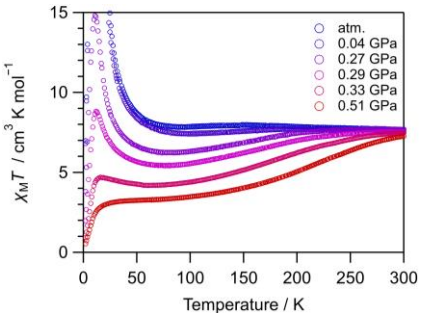


Fig. 2. Pressure dependence of $\chi_M T$-T plot.

1) S. Ohkoshi et. al, *Nat. Chem*., **2011**, *3*, 564. 2) S. Ohkoshi et al, *Nat. Photon*., **2014**, *8*, 65. 3) S. Ohkoshi et. al, *Inorg. Chem.,* **2019**, *58*, 6052.

© The Chemical Society of Japan

2,2'-ビピリジン誘導体と TTF 骨格を含むジチオレン配位子が結合した非対称平面 4 配位型パラジウム(II)錯体の合成とラジカルカチオン塩の結晶構造

(兵庫県立大理[1]・兵庫県立大院理[2]) ○望月 理美[1]・山田 順一[2]・久保 和也[2]

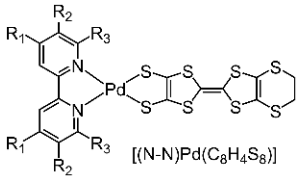
Synthesis of Unsymmetrical Square-Planar Palladium(II) Complexes Coordinated by 2,2'-Bipyridine Derivatives and a Dithiolene Ligand with a TTF Skeleton and Crystal Structures of Their Radical Cation Salts

([1]*School of Science, University of Hyogo*, [2]*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Satomi Mochizuki,[1] Jun-ichi Yamada,[2] Kazuya Kubo[2]

Unsymmetrical metal-dithiolene complexes serve as donor components of molecular conductors which show metallic or semiconducting behavior [1]. In this study, we have synthesized new unsymmetrical palladium complexes coordinated by 2,2′-bipyridine derivatives and a $C_8H_4S_8^{2-}$ ligand (Scheme 1). Electrochemical crystallization of the complex (bpy)Pd($C_8H_4S_8$) gave radical cation crystals [(bpy)Pd($C_8H_4S_8$)](anion) (**1**: anion = BF_4^-, **2**: anion = PF_6^-). Salt **1** crystallizes in a triclinic crystal system with a space group of *P*-1 (Figure 1), in which the radical cations form 1D columns with a head-to-head arrangement along the *a* axis and are interacted through S···S contacts (3.511–3.580 Å) shorter than the sum of van der Waals radii of the sulfur atoms (< 3.7 Å). The adjacent columns also interact with each other through short S···S contacts (3.371–3.606 Å) along the *b* axis. The BF_4^- anions are positioned at crystalline spaces between the columns. Crystal **2** was found to be isostructural to **1**.

Keywords : Molecular conductor; Unsymmetrical complex; Palladium(II) complex; Dithiolene ligand; Crystal structure

【序】非対称型ジチオレン金属錯体は分子性導体のドナー成分として用いられており、そのラジカルカチオン結晶は金属的挙動や半導体的挙動を示す[1]。本研究では、種々の 2,2′-ビピリジン誘導体と $C_8H_4S_8^{2-}$配位子からなる新しい非対称型パラジウム錯体を合成した(Scheme 1)。得られた(bpy)Pd($C_8H_4S_8$)錯体の電解結晶成長により、ラジカルカチオン結晶[(bpy)Pd($C_8H_4S_8$)](anion) (**1**: anion = BF_4^-, **2**: anion = PF_6^-)の作製に成功したので、それらの結晶構造について報告する。



R_1, R_2, R_3 = H: bpy
R_1 = Me, R_2, R_3 = H: 4,4'-dmbpy
R_2 = Me, R_1, R_3 = H: 5,5'-dmbpy
R_3 = Me, R_1, R_2 = H: 6,6'-dmbpy
R_1 = tBu, R_2, R_3 = H: dbbpy

Scheme 1

【結果】図 1 に 93 K における結晶 **1** の *a* 軸方向から見た結晶構造を示す。晶系は triclinic、空間群は *P*-1 であった。ラジカルカチオン分子は、*a* 軸方向に head-to-head で配列した一次元的なカラムを形成していた。カラム内には S 原子の van der Waals 半径の和(3.7 Å)よりも短い S···S コンタクト(3.511～3.580 Å)を介した分子間相互作用が見られた。隣接したカラム間にも *b* 軸方向に S···S コンタクト(3.371～3.606 Å)を介した分子間相互作用が見られ、層状構造が形成されていた。BF_4^-アニオンはカラム間の空隙を埋める位置に存在した。結晶 **2** も類似の構造を形成していた。

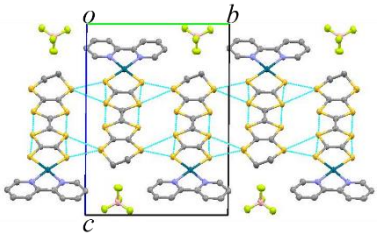


図 1. 結晶 **1** の 93 K における *a* 軸方向から見た結晶構造(点線は S···S コンタクト)。

[1] K. Kubo *et al.*, *Top. Organomet. Chem.* **2009**, *27*, 35.

© The Chemical Society of Japan

チャネル構造を有する Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$ 塩の固相イオン交換

（広島大理[1]・広島大院先進理工[2]・広島大キラル国際研究拠点[3]・広島大先進セ[4]・広島大キラルノット超物質拠点[5]・JST さきがけ[6]）○永田 翔[1]・藤林 将[2]・加藤 智佐都[2]・Cosquer Goulven[2,3]・井上 克也[1,2,3,4,5]・西原 禎文[1,2,3,4,6]

Solid state ion exchange in Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$ salt with channel structure ([1]*School of Science;* [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering;* [3]*CResCent;* [4]*Institute for Advanced Materials Research,* [5]*International Institute for SKCM*[2]*, Hiroshima Univ.,* [6]*PRESTO, JST*) ○ Sho Nagata,[1] Masaru Fujibayashi,[2] Chisato Kato,[2] Goulven Cosquer,[2,3] Katsuya Inoue,[1,2,3,4,5] Sadafumi Nishihara[1,2,3,4,6]

We reported ion-conducting crystal, Li$_2$([18]crown-6)$_3$[Ni(dmit)$_2$]$_2$(H$_2$O)$_4$ (**Li salt**).[1] **Li salt** containing one-dimensional ion channel structure shows Li$^+$ ion conduction in the channel. In addition, **Li salt** has a solid-state ion exchange function by immersing **Li salt** in KCl$_{aq}$.[2] Here, we focused on single-crystal of Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$ (**NaDB salt**)[3], which has similar ion channel structure than **Li salt**, and is expected to show solid-state ion exchange function. In this work, we will present the evaluation of structures and magnetic properties of **NaDB salt** exchanged with various alkali metal ions.

Keywords : Ni(dmit)$_2$, Ion exchange, Ion channel

当研究室では、[18]crown-6-ether と Li$^+$から成る超分子カチオンと、 [Ni(dmit)$_2$]$^-$錯体を組み合わせた結晶 Li$_2$([18]crown-6)$_3$[Ni(dmit)$_2$]$_2$(H$_2$O)$_4$ (**Li 塩**)を報告している[1]。**Li 塩**内では、クラウンエーテルが一次元に配列したイオンチャネル構造を形成しており、チャネル内の Li$^+$イオン伝導を明らかにしている。さらに、この **Li 塩**を KCl 水溶液に浸すことで、結晶中の Li$^+$が水溶液中の K$^+$と完全に交換される固相イオン交換機能を見出した[2]。しかし **Li 塩**はイオン性結晶であり、水溶液中のイオン濃度が低い場合結晶が溶解してしまうためイオン交換は困難である。

そこで本研究では、低濃度水溶液におけるイオン交換機構の確立を目指し、dibenzo[18]crown-6-ether を用いた結晶 Na(dibenzo[18]crown-6)[Ni(dmit)$_2$](CH$_3$CN)$_2$ (**NaDB 塩**)[3]に着目した。**NaDB 塩**は **Li 塩**と類似したチャネル構造を有しており（Fig. 1）、固相イオン交換機能が期待できる。初段階として、1 M のアルカリ金属イオン（K$^+$ or Rb$^+$ or Cs$^+$）を含む水溶液に **NaDB 塩**を浸した。イオン交換実験前後の結晶について EPMA 測定を行った結果、Na$^+$由来のピークが減少しイオン交換が進行していることが示唆された。当日は、イオン交換前後の構造や組成、磁気物性について評価した結果を報告する。

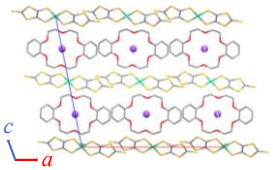


Fig.1. NaDB 塩の *b* 軸投影図。CH3CN は省略。

書式変更: インデント : 最初の行 : 0 字

1) K. Ichihashi, S. Nishihara, *et al., Chem. Mater.* **2018**, *30*, 7130-7137.
2) K. Ichihashi, S. Nishihara, *et al., Angew. Chem. Int. Ed.*, **2019**, *58*, 4169-4172.
3) K. Ichihashi, S. Nishihara, *et al., Chem. Lett.* **2019**, *48*, 4, 329-332.

© The Chemical Society of Japan

$(DT\text{-}TTF)_4[MX_4]_2$ (M = Fe, Ga; X = Cl, Br)の磁性と伝導性の相関

(東理大[1]) ○赤田 達陽[1]・笠井 淳之介[1]・小林 あすか[1]・金友 拓哉[1]・榎本 真哉[1]
Comparison of physical properties of $(DT\text{-}TTF)_4[FeBr_4]_2$ by nonmagnetic metal substitution and halogen substitution ([1]*Tokyo University of Science*) ○ Tatsuya Akada[1], Junnosuke Kasai[1], Asuka Kobayashi[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1]

It is known that organic conductors incorporating molecules with a localized *d*-electron responsible for magnetism exhibit unique physical properties, due to the interaction between conductive π- and localized *d*-electrons. We synthesized a series of $(DT\text{-}TTF)_4[MX_4]_2$ (M = Fe, Ga; X = Cl, Br; DT-TTF = dithiophene-tetrathiafulvalene). $(DT\text{-}TTF)_4[FeBr_4]_2$ showed a semiconducting behavior and the weak ferromagnetism (Figure 2). On the other hand, a halogen-substituted isomorph $(DT\text{-}TTF)_4[FeCl_4]_2$ exhibited metallic conduction, while the magnitude of magnetic interaction was notably reduced. We will discuss correlations between the magnetic structure and conduction behavior in this system, along with results for nonmagnetic Ga substituents to extract features of the conduction layer.
Keywords : organic semiconductor; organic magnetic material; charge transfer salt

磁性を担う局在 *d* 電子をもつ分子を組み込んだ有機導体は、伝導性 π 電子と局在 *d* 電子間の相互作用により、磁性と伝導性が互いに相関する複合物性が発現することが知られている。本研究では、tetrathiafulvalene 骨格の外側に thiophene 環を導入し、多様な分子間接触が期待できる dithiophene-tetrathiafulvalene (DT-TTF) を用いて、磁性アニオン $FeBr_4$ とのイオンラジカル塩を合成した。いくつかの多形が得られたが、特に *c* 軸方向にドナー積層構造が見られる $(DT\text{-}TTF)_4[FeBr_4]_2$ に着目し、その結晶構造を Figure 1 に示す。この系は半導体であるが、反強磁性的な長距離秩序と複合した弱強磁性を示した (Figure 2)。しかし、同形構造のハロゲン置換体である $(DT\text{-}TTF)_4[FeCl_4]_2$ では、金属伝導が発現する一方、磁気的な相互作用は大きく弱まった。伝導層の特徴を抽出するために非磁性 Ga 置換体の構造および物性を評価し、本系における磁気構造と伝導挙動の相関について考察する。

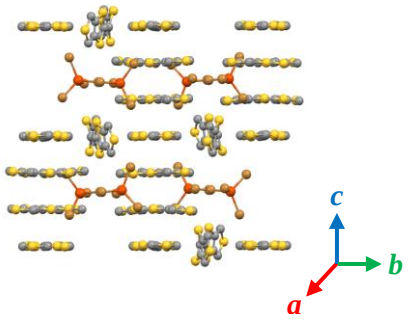


Figure 1. Crystal structure of $(DT\text{-}TTF)_4[FeBr_4]_2$

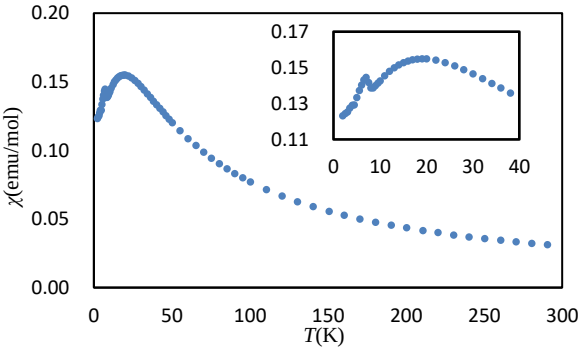


Figure 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility for $(DT\text{-}TTF)_4[FeBr_4]_2$

© The Chemical Society of Japan

非対称型 TTF 誘導体 C_1TES-TTF を用いた[$FeCl_4$]塩のハロゲン置換効果

（東理大[1]）○吉谷 友佑[1]・城ノ上 諒太[1]・金友 拓哉[1]・榎本 真哉[1]
Halogen substitution effects on the magnetic properties of ion-radical salts (C_1TES-TTF)[$FeCl_4$] ([1]*Tokyo University of Science*) ○Yusuke Yoshitani[1], Ryota Jonoue[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1]

(C_1TES-TTF)[$FeBr_4$] (**1**) exhibited canted antiferromagnetism owing to the competition between the nearest- and next-nearest-neighbor interactions of anions. Recently, we prepared a Cl substituted salt, (C_1TES-TTF)[$FeCl_4$] (**2**). The structural analysis of **2** gives the same structural motif of **1**, in which the anions form 1-D chains cross-linked by the donor dimer (Fig. 1b). On the other hand, the magnetic analysis of **2** suggested that the magnetic interaction between anions become smaller than that of **1** because of the weakening of the halogen contact by substitution from Br into Cl.
Keywords : Ion-radical salts; TTF derivatives

有機ドナー分子 C_1TES-TTF (Fig. 1a) と $FeBr_4$ アニオンから成るイオンラジカル塩 (C_1TES-TTF)[$FeBr_4$] (**1**) は、アニオン間の最近接およびドナー分子を介した次近接相互作用による傾角反強磁性を示した [1]。本研究では、ハロゲンを介した超交換相互作用に着目し、対アニオンのハロゲン置換を行い、構造及び磁性の変化を調査した。

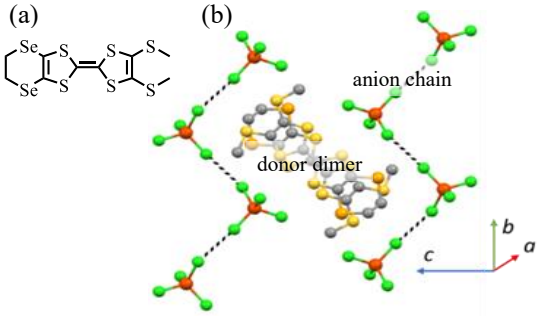


Fig. 1. (a) C_1TES-TTF and (b) the structure around donor dimer of **2**

定電流電解法によりイオンラジカル塩 (C_1TES-TTF)[$FeCl_4$] (**2**) を合成した。構造解析よりアニオンは、**1** と同様に一次元鎖を形成しており、隣接鎖間をドナー二量体が架橋した構造を示した (Fig. 1b)。一方、磁気測定の結果は、**1** が 5 K 付近でスピンキャンティングを伴う反強磁性転移を起こしたのに対して、**2** は 2 K 以上の温度範囲では磁気転移は確認できなかった (Fig. 2)。ここで **2** の構造は **1** と比較して van der Waals 半径で規格化したハロゲン間距離が大きくなっていた。この構造の違いにより、**2** のアニオン間の相互作用が弱まった。したがって、本系においてハロゲンの軌道を介した隣接 $FeCl_4$ のスピンサイト間に働く超交換相互作用は、傾角反強磁性に大きな寄与を占めることが明らかになった。

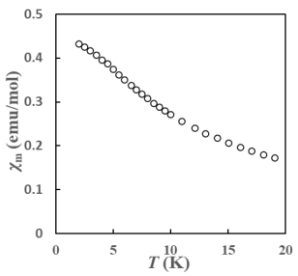


Fig. 2. Temperature dependence of magnetic susceptibility for **2**

1) Enomoto M., et al., *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.*, **1999**, *335*, 293.

© The Chemical Society of Japan

多光子励起蛍光顕微鏡を用いた 9,10-ジブロモアントラセン結晶の三次元解析

（山口大理[1]、山口大院創成科学[2]、高知工大環境[3]）○山根 沙耶[1]・鈴木 康孝[1,2]・林 正太郎[3]・川俣 純[1,2]

Three-dimensional analysis of single crystals of 9,10-dibromoanthracene by multiphoton excitation fluorescence microscopy ([1]*Faculty of Science, Yamaguchi University,* [2]*Graduate School of Science and Technology for Innovation, Yamaguchi University,* [3]*Kochi University of Technology*) ○Saya Yamane,[1] Yasutaka Suzuki,[1,2] Shotaro Hayashi,[3] Jun Kawamata[1,2]

Single 9,10-dibromoanthracene crystal is known to be elastically deformed by external forces [1)]. In this study, we used multiphoton microscopy to observe the microscopic structural changes induced by elastic deformation of single 9,10-dibromoanthracene crystal. Multiphoton microscopy images of the crystal when subjected to with and without bending are shown in Figure 1. When the crystals were not bent, emission was observed uniformly from entire crystal. On the other hand, when the crystal was elastically deformed, numerous lines were observed to be generated in the direction of the long axis of the crystal. It is considered that the crystal has planar π-conjugated molecules and that the packing structure of intermolecular interactions induces π-plane sliding when the crystal is bent.

Keywords : Elastic molecular crystals; Nonlinear optics

9,10-ジブロモアントラセン結晶は、外力によって弾性的に変形することが知られている[1)]。本研究では、多光子励起蛍光顕微鏡を用いて、9,10-ジブロモアントラセン結晶の弾性変形がもたらすミクロな構造の変化を観察した。曲げを与えた際と曲げを与えていない結晶の多光子顕微鏡像を図１に示す。結晶に曲げを与えていない状態では、結晶の全体が同強度の発光を均一に生じている様子が観測された。一方、結晶に弾性変形が生じている状態では、結晶の長軸方向に数多くの線が生じることが観測された。この結晶は、平面的なπ共役構造を持ち、分子間相互作用の充填構造により、曲げることでπ平面の滑りを誘発し、結晶内に細線状のドメイン構造が多く生成したと考えられる。以上より、9,10-ジブロモアントラセン結晶の弾性変形は、細線状のドメインの生成によって生じていることを明らかにすることが出来た。

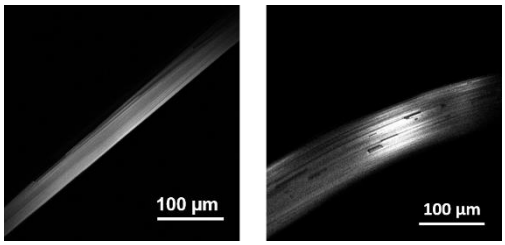


図１　多光子顕微鏡による結晶像。曲げ無し（左）、曲げあり（右）

1) Anisotropic Poisson Effect and Deformation-Induced Fluorescence Change of Elastic 9,10-Dibromoanthracene Single Crystal. S. Hayashi, *et.al*. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, 59, 16195-16201

© The Chemical Society of Japan

二つの電子供与/求引基を有するジフェニルアセチレン誘導体の二光子吸収特性

(青学大院理工[1]・桜美林大リベラルアーツ[2]) ○渡邉 翔太[1]・尾崎 渚[1]・磯崎 輔[2]・柏原 航[1]・鈴木 正[1]

Two-Photon Absorption Properties for Donor- and/or Acceptor-Disubstituted Diphenylacetylene Derivatives ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University, Japan,* [2] *Division of Natural Sciences, J. F. Oberlin University, Japan*) ○ Shota Watanabe[1], Nagisa Ozaki[1], Tasuku Isozaki[2], Wataru Kashihara[1], Tadashi Suzuki[1]

Two-photon absorption for diphenylacetylene (DPA) derivatives with two substituents at the 4,4'-positions was investigated by optical-probing photoacoustic spectroscopy. The two-photon absorption spectra and two-photon absorption cross-sections for DPA derivatives were successfully obtained. Two-photon absorption spectra for DPA derivatives were simulated with quantum chemical calculations. According to the experimental and theoretical results, effects of two substituents on two-photon absorption properties will be discussed in detail.

Keywords : Two-photon Absorption; Two-photon Absorption Cross-section; Quantum Chemical Calculation; Optical-probong Photoacoustic Spectroscopy, Diphenylacetylene

非共鳴二光子吸収は、始状態と終状態のエネルギー差よりも低いエネルギーの光子を二つ同時に吸収して基底状態から励起状態に遷移する過程である。高効率二光子吸収材料の創出のためにコンパクトな分子系の二光子吸収特性についての知見が必要不可欠である。そこで本研究では、二光子吸収材料として注目されているジフェニルポリインの最小単位であるジフェニルアセチレン (DPA) の 4,4'位に同じ置換基を導入した DPA-RR、および異なる置換基を導入した DPA-RR' の二光子吸収特性における置換基効果について実験結果および量子化学計算の両面から調べた。

Fig. 1 に DPA 誘導体の二光子吸収スペクトルを示す。導入した置換基の種類によって二光子吸収スペクトルの形状は大きく異なった。量子化学計算による解析から、対称心を持つ分子 (DPA-RR) と持たない分子 (DPA-RR') で二光子吸収を強める因子が異なることが分かった。発表では、詳細な議論を行う。

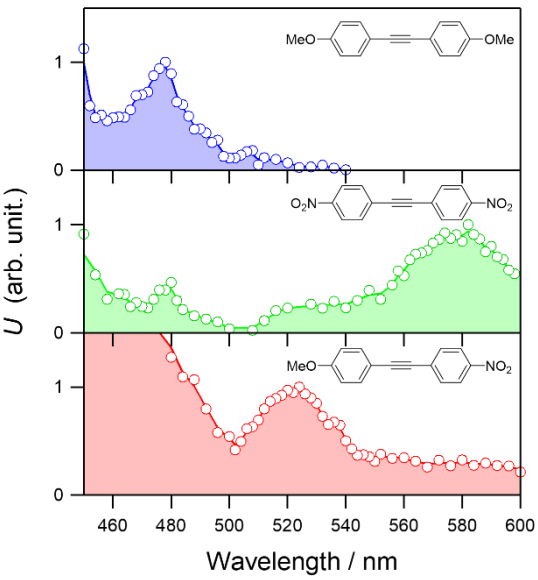


Fig. 1 Two-photon absorption spectra for DPA-OMeOMe, DPA-NO_2NO_2, and DPA-$OMeNO_2$ in dioxane.

© The Chemical Society of Japan

半導体量子ドットからペリレンビスイミド誘導体へのエネルギー移動

（関西学院大理工）○井上 一晟・久保 直輝・増尾貞弘
Energy Transfer from a Semiconductor Quantum Dot to Perylene Bisimide Derivatives
(*Kwansei Gakuin* University) ○Issei Inoue, Naoki Kubo, Sadahiro Masuo

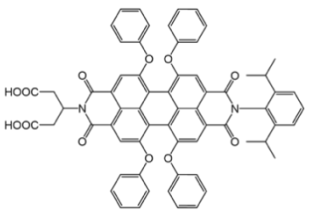
To realize the efficient use of generated excitons, we have been investigating the energy transfer (ET) from excitons in semiconductor dots (QDs) to dye molecules adsorbed on the surface of QDs. To achieve this, ET should be faster than the Auger recombination (AR) which annihilate excitons. In this work, we synthesized perylene bisimide derivatives (PBI1 and PBI2, Fig.1) and evaluated the ET from CdSe/ZnS QD to PBIs[1)]. Fast ET is expected for these PBIs because the distance between the adhesion moiety of carboxyl group and the perylene skeleton is short. In addition, by comparing these PBIs, we investigated the effect of steric hindrance caused by side chains on adsorption to QDs. In QD-PBI1, the highly efficient energy transfer was confirmed in solution and single QD level. However, photon correlation measurement showed that AR occurred faster than ET. In QD-PBI2, ET was confirmed based on a decrease in emission of QD. However, the emission of PBI2 was not observed because PBI2 without side chains probably aggregated on the QD surface.
Keywords : Quantum Dot; Perylene Bisimide; Energy Transfer; Nanocrystal; Auger Recombination

我々は半導体量子ドット（QD）中に生成する多励起子の有効活用を目的とし、QD 表面に吸着させた有機色素へのエネルギー移動（ET）を検討してきている。これを達成するためには、多励起子間で起こるオージェ再結合（AR）よりも速く ET させる必要がある。そこで本研究では、ペリレンビスイミド誘導体（Fig.1）を合成し、直径 2.5 nm の CdSe/ZnS QD との ET を詳細に評価した[1)]。この PBI は吸着基であるカルボキシ基とペリレン骨格間の距離が近いため、速い ET が期待される。さらに、これらの PBI を比較することで、側鎖による立体障害が QD への吸着に与える影響を検討した。

QD と PBI1 を吸着させ（QD-PBI1）、溶液中および単一 QD レベルで測定し、高効率な ET を確認した。しかしながら、光子相関測定から、AR が速く起こり、その後、ET が起こることがわかった。また、QD-PBI2 では QD が消光したことから ET が示唆されたが、PBI2 の発光が見られなかった。これは、側鎖がない PBI2 は凝集しやすいため、QD 表面での凝集が起因していると考えられる。

以上、本研究で用いた QD-PBI1 において、ET よりも AR が速いことが示唆された。また、PBI2 は QD 表面で凝集しやすいことがわかった。

(a)



(b)

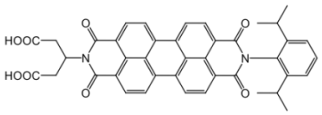


Fig.1 Chemical structures of PBI1 (a) and PBI2 (b).

1) T. Ren, P. K. Mandal, W. Erker, Z. Liu, Y. Avlasevich, L. Puhl, K. Müllen, and T. Basché, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17242–17243

© The Chemical Society of Japan

非線形ラマン散乱を用いた振動ポラリトン状態の超高速ダイナミクスの計測

（奈良先端大 先端科学技術研究科 物質創成科学領域）○西内 ジョエル・ガリック ステモ・香月 浩之・柳 久雄

Ultrafast Dynamics of Vibrational Polaritons Observed with Non-linear Raman Scattering

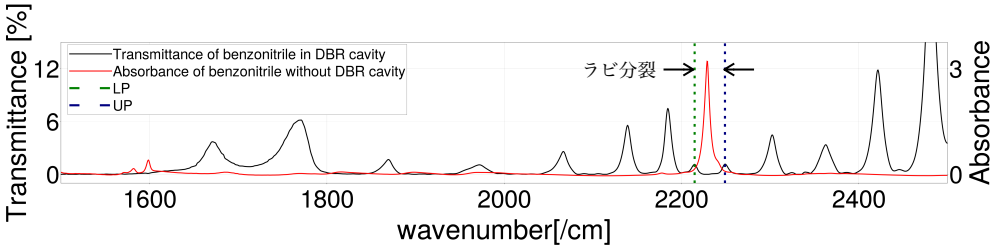
(*Division of Materials Science, Graduate School of Science and Technology, NAIST*)
○Joel Nishiuchi, Garrek Stemo, Hiroyuki Katsuki, Hisao Yanagi

Light trapped in a microcavity composed of a pair of flat mirrors forms a series of resonant modes called Fabry-Pérot modes. When the cavity mode energy is resonant with the energy of a vibrational transition of a molecule inside the cavity, the cavity photon and the molecular vibration mix up and form hybrid states, called vibrational polaritons. In this presentation, we will try to observe the ultrafast dynamics of vibrational polaritons by coherent anti-Stokes Raman scattering techniques. We choose neat benzonitrile liquid as a sample whose C≡N stretching mode is both Raman and IR active. Distributed Bragg reflectors (DBRs) are designed to reflect mid-infrared (IR) light while near-IR and visible light are transmissive. The formation of polariton is checked with a FTIR spectrometer, and we have observed the Rabi splitting of ~34.3 cm^{-1}. We will discuss whether coherent anti-Stokes Raman scattering (CARS) techniques can be applicable to observe the dynamics of vibrational polaritons in this resonant cavity.

Keywords：*Vibrational Polariton; CARS; Ultrafast Dynamics; DBR;*

２枚のミラーを対向に配置してFabry-Pérotキャビティを構成すると、キャビティ長に応じて特定の波長の光がキャビティに閉じ込められる。このキャビティモードのエネルギーをキャビティの中に入れた分子の振動遷移のエネルギーと一致させて相互作用をさせることで、両者が混ざり合った振動ポラリトン状態が生成する。本発表では、通常用いられる中赤外光源による分光手法ではなく、コヒーレントラマン散乱の手法を用いて振動ポラリトン状態の超高速ダイナミクスの観測を試みる。

キャビティミラーとして、中赤外光を反射して、可視・近赤外光を透過するDBRミラーを設計し、キャビティ中に閉じ込める分子としてC≡N伸縮モードが赤外・ラマン活性を示すベンゾニトリル分子を用いた。キャビティを作製し、FTIRスペクトルを計測しつつキャビティ長を調整することで、UP、LPの２つのピークが観測された（下図）。両者間のラビ分裂は34.3 cm^{-1}と算出され、振動ポラリトン状態の形成が確認された。このキャビティ試料を用い、波長700 nm及び830 nmのフェムト秒パルスを用いてCARS信号を計測し、共鳴条件下とそれ以外の状態でシグナルに変化が現れるかどうか、議論を行う。



© The Chemical Society of Japan

$CsPbBr_3$ ペロブスカイトナノ結晶–有機色素系におけるエネルギー移動の評価

（関西学院大理工）○中嶋 海舟・吉岡 美結・堀部 春希・増尾 貞弘
Evaluation of Energy Transfer in $CsPbBr_3$ Perovskite Nanocrystal-Organic Dye system
(*Kwansei Gakuin University*) ○Kaishu Nakashima, Miyu Yoshioka, Haruki Horibe, Sadahiro Masuo

To realize the efficient use of generated excitons, we have been investigated the energy transfer (ET) from multiple excitons in semiconductor quantum dots (QDs) to dye molecules adsorbed on the QDs. As an example, perylene bisimide derivative (PBI, Fig. 1a) was synthesized[1] and was adsorbed on CdSe QDs. We found highly efficient ET from the QDs to PBI at the single QD level. In this study, we used $CsPbBr_3$ perovskite nanocrystals (PNC) and PBI was adsorbed on the PNCs (PNC-PBI). Afterwards, we investigated the ET from the PNC to PBI in solution in detail.

When the fluorescence spectrum of the PNC-PBI was measured in solution, the fluorescence intensity of the PNC at 500 nm decreased and the fluorescence of PBI was observed (Fig. 1b). When the excitation spectrum was measured by monitoring fluorescence of PBI at 650 nm, a spectrum originating from the absorption of PNC was observed (Fig. 1c). Furthermore, the fluorescence lifetime of PNC became shorter. From the above results, we found the ET from PNC to PBI.

Keywords: Perylene Bisimide; Energy Transfer; Perovskite Nanocrystal; Quantum Dot

我々は励起子の有効活用のため、半導体量子ドット(QD)に生成する複数の励起子から複数の有機色素へのエネルギー移動(ET)を検討してきている。その一例として、ペリレンビスイミド誘導体(PBI, Fig.1a)を合成し[1]、CdSe QD に吸着させ、単一 QD レベルでエネルギー移動を評価したところ、高効率な ET が見出された。そこで、本研究では、QD として $CsPbBr_3$ ペロブスカイトナノ結晶(PNC)を用い、PBI を PNC に吸着させ(PNC-PBI)、溶液中で発光挙動を測定することで、PNC から PBI への ET を詳細に評価した。

溶液中において、PNC-PBI の蛍光スペクトルを測定すると、500 nm における PNC の発光強度が減少し、長波長側に PBI の発光が観測された(Fig.1b)。PBI の発光波長である 650 nm をモニター波長として励起スペクトルを測定すると、PNC の吸収に由来するスペクトルが観測された(Fig.1c)。さらに、溶液寿命を測定したところ、PNC 発光の短寿命化が測定された。これらの結果より、PNC から PBI への ET が確認された。詳細な測定結果について報告する。

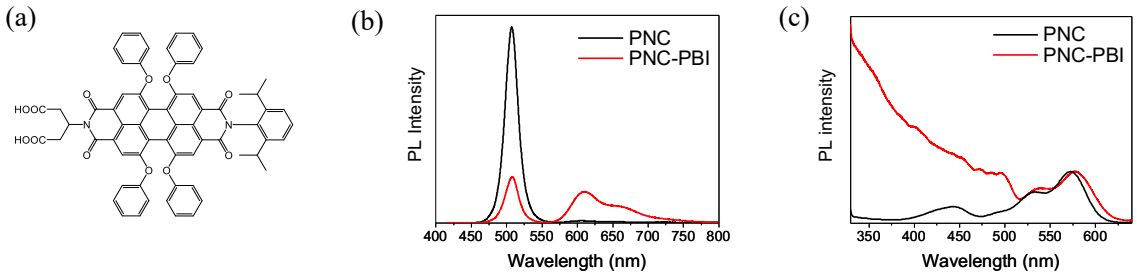


Fig.1 (a) Chemical structure of PBI. (b) Fluorescence spectra of PNC and PNC-PBI in toluene. (c) Excitation spectra of PBI and PNC-PBI in toluene.

1) T. Ren, P. K. Mandal, W. Erker, Z. Liu, Y. Avlasevich, L. Puhl, K. Müllen, and T. Basché, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130, 17242–17243

© The Chemical Society of Japan

キノイド構造を有するフェノチアジン誘導体の励起状態ダイナミクス

(立命館大生命科学[1]・JST さきがけ[2]) ○落合 奎介[1]・福永 壱成[1]・岡安 祥徳[1]・永井 邑樹[1]・小林 洋一[1,2]

Excited-State Dynamics of a Phenothiazine Derivative Having a Quinoidal Structure ([1]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University,* [2]*PRESTO JST* ○Keisuke Ochiai,[1] Issei Fukunaga,[1] Yoshinori Okayasu,[1] Yuki Nagai,[1] Yoichi Kobayashi[1,2]

Quinoidal compounds absorb long-wavelength light in spite of their simple structures, so they seem promising for dye-sensitized solar cells and photodiodes. However, the excited-state lifetime of quinoidal compounds is very short, due to very fast nonradiative relaxations. In this study, we synthesized a quinoidal phenothiazine derivative **1** (Fig. 1a) and evaluated the excited-state dynamics of **1** by femtosecond transient absorption spectroscopy.
Keywords : Quinoid; Phenothiazine; Conical Intersection; Transient Absorption; Potential Energy Surface;

キノイド構造は高い平面性を有し効率的にπ共役を拡張することができるため、小さい分子骨格にもかかわらず長波長の光を吸収する。そのため色素増感太陽電池やフォトダイオードなどへの応用が期待される。一方、キノイド化合物は光吸収によって得たエネルギーの多くを熱エネルギーとして失活してしまい、その励起状態寿命は極めて短い。無輻射失活を抑制し数十ピコ秒で緩和してしまう過程を長寿命化できれば、励起状態を高い効率で利用できる。

そこで本研究では、キノイドの励起状態ダイナミクスを解析する目的で、キノイド構造を有するフェノチアジン誘導体 **1**（Fig. 1a）を合成し、**1** の励起状態ダイナミクスをフェムト秒過渡吸収分光測定により詳細に解析した。

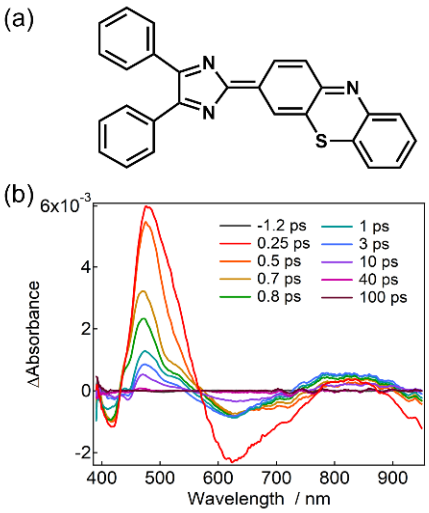


Fig. 1 (a) Molecular structure of **1** and (b) the transient absorption spectra of **1** in acetonitrile excited with a 650 nm femtosecond laser pulse (20 nJ/pulse).

1 を 650 nm のパルス光で励起すると、S_1 の生成に伴って直ちに 420 nm と 650 nm に基底状態のブリーチ、480 nm に励起状態由来の吸収、950 nm に誘導放出が観測された（Fig. 1b）。その後、830 nm 付近にブロードな吸収を持つ過渡種が生成し、時定数 10 ps で基底状態に緩和したことから、**1** は励起状態の緩和過程において構造変化を経由することがわかった。励起状態における分子振動やエネルギー準位関係の詳細は発表で述べる。

© The Chemical Society of Japan

チエニルジケトン誘導体の光励起に伴う配座ダイナミクスと高速項間交差

（九大院理[1]・分子研[2]・阪大院理[3]・阪大 ICS-OTRI[4]）○木村 周慈[1]・江原 巧[1]・宮田 潔志[1]・米田 勇祐[2]・倉持 光[2]・谷 洋介[3,4]・恩田 健[1]

Conformation Dynamics and Fast Intersystem Crossing of a Thienyl Diketone Derivative Upon Photoexcitation ([1]*Kyushu University,* [2]*Institute for Molecular Science,* [3]*Osaka University,* [4]*ICS-OTRI, Osaka Univ.*) ○Shuji Kimura[1], Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Yusuke Yoneda[2], Hikaru Kuramochi[2], Yosuke Tani[3,4], Ken Onda[1]

We investigated a thienyl diketone derivative which exhibits room-temperature phosphorescence (RTP). Although the derivative shows conformation flexibility because the π-conjugated five-membered rings including it easily rotate around each single bond, it shows RTP even in a solution. Detailed mechanisms of dynamics including conformational change after photoexcitation still remain elusive. Here, we investigated molecular conformation and intersystem crossing after photoexcitation about **TES-BrTn** (Fig. 1 inset) using ultrafast spectroscopy.

In the transient absorption spectra (Fig. 1), the spectral shape varies within 10 ps and the shape with a peak at 590 nm does not vary over 1 μs, implying that intersystem crossing occurs less than 10 ps. We will discuss conformation dynamics in the excited states.

Keywords-: Room-temperature phosphorescence; Time-resolved spectroscopy, Emissive material, Photoluminescence spectroscopy

チエニルジケトン誘導体は室温リン光を示す有機発光性分子である[1,2]。π 共役を示す五員環の二面角が単結合部分で柔軟に回転し配座の自由度が高い構造を持つが、溶液中でも室温リン光を発するという物性を持ち、配座変化を含めた光励起に伴う詳細な発光メカニズムは明らかとなっていない。本研究では保護基を付けた **TES-BrTn**（Fig .1 挿入図）について時間分解分光を用いて測定を行い、光励起直後に観測される分子の配座変化と項間交差について議論を行った。

過渡吸収分光の結果（Fig. 1）、励起直後の 640 nm 付近にピークを持つスペクトルが 10 ps 以内で変化し、以降 590 nm にピークを持つスペクトルが 1 μs 以上続いた。この変化前のスペクトルは S_1 状態、変化後のスペクトルは T_1 状態と帰属できる。このことから 10 ps 以内での高速な項間交差が起きていることが明らかとなった。発表では構造変化の影響をふまえた励起直後のダイナミクスについて議論を行う。

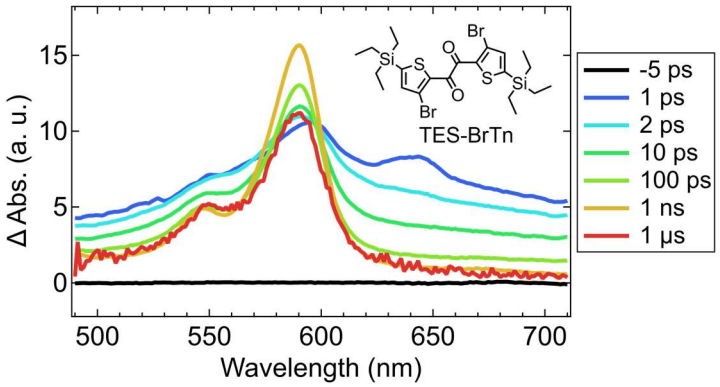


Figure 1. fs- & ns- TA spectra of **TES-BrTn** in 1 mM cyclohexane. Inset. molecular structure of **TES-BrTn**.

References:
1) Y. Tani *et al. J. Mater. Chem. C.,* 2019, **7**, 11926.
2) M. Komura *et al*. *Chem. Sci.,* 2021, **12**, 14363.

© The Chemical Society of Japan

コレステロール誘導体でキラルドープしたポリフルオレン薄膜の光物性

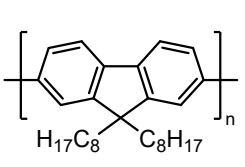
(茨城大院理工[1]・北里大院理[2]) ○朝日 宗将[1]・長谷川 真士[2]・真崎 康博[2]・西川 浩之[1]

Photophysical properties of polyfluorene thin films chirally doped by cholesterol derivative ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*Graduate School of Science, Kitasato University*) ○Kazuyuki Asahi,[1] Masashi Hasegawa,[2] Yasuhiro Mazaki,[2] Hiroyuki Nishikawa[2]

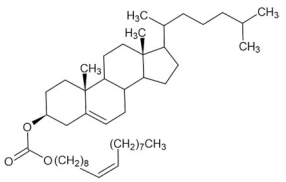
Developing circularly polarized organic emitting diodes (CP-OLEDs) have attracted much attention because of their potential applications [1]. Recently, excellent device properties such as external quantum efficiency and high electroluminescence dissymmetry factor have been reported for a chiral doped layer of an achiral luminescent π-conjugated polymer [2]. We have also been investigating thin films of poly(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl) (PFO) doped by cholesterol oleyl carbonate (COC) [3]. In this work, we prepared the PFO-COC doped thin films annealed at temperatures above the glass transition temperature of PFO, and we measured optical properties. Optical absorption and emission from PFO were observed in the doped thin films, and circular dichroism (CD) and circularly polarized luminescence (CPL) observed from them due to doping of COC. Furthermore, the spectra of the doped films were changed, and the CD intensity was enhanced by annealing above the glass transition temperature.

Keywords : Luminescent Polymer; Liquid Crystalline Chiral Dopant; Thin Film; Circular Dichroism; Circularly Polarized Luminescence

円偏光を発する有機発光ダイオード （CP-OLED）の開発は，3D ディスプレイや光通信技術などの産業応用が期待される点から注目を集めている [1]。近年，アキラルポリマーにキラルな有機化合物をドープすることで高い外部量子効率と電界発光非対称因子を示す優れた CP-OLED が報告されている [2]。我々はこれまでに，発光性π共役ポリマーである poly(9,9-dioctyl-2,7-diyl) (PFO) にキラル液晶材料の cholesterol oleyl carbonate（COC）をドープした薄膜が円偏光発光特性を示すことを報告している [3]。本研究では，PFO のガラス転移温度以上でアニールした PFO-COC ドープ薄膜を作製し，その光物性の測定を行った。作製したドープ薄膜からは PFO 由来の光吸収と発光が観測され，また COC のドーピングにより円二色性 (CD) 及び円偏光発光 (CPL) が観測された。更に，ガラス転移点以上でアニーリングを行うことで薄膜のスペクトル形状が変化し，CD の強度が増大した。



PFO



COC

1) D. W. Zhang et al. *Chem. Soc. Rev*., 2020, **49**, 1331. 2) Wan, L. *et al*. *ACS Nano*. **2019**, 13, 8099.
3) 朝日宗将ら，*第 16 回分子科学討論会*，**2022**, 4P034.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

フェナレニル分子 - グラフェンシート複合系におけるマルチラジカル電子構造に関する理論研究

（奈良高専物質）○米田 京平

Theoretical study on the multiradical electronic states for phenalenyl molecule-graphene sheet complexes (*Department of Chemical Engineering, National Institute of Technology, Nara College*) ○Kyohei Yoneda

Phenalenyl molecule is a monoradical system, of which SOMO is delocalized over the whole molecule. The phenalenyl molecule oligomers are found to exhibit a singlet multiradical states and several unique electronic properties, e. g. remarkable enhancement of the third-order nonlinear optical properties. In this study, using the spin-unrestricted density functional theory method, we investigate the multiradical electronic states of phenalenyl molecule - graphene sheet complexes.

Keywords : Quantum Chemical Calculation; Graphene; Phenalenyl radical;

近年、共役電子系を持つ新規カーボン材料の構成要素としてフェナレニルラジカル（PLY）[Fig. 1(a)]が注目されている。PLY は熱力学的に安定なモノラジカル分子であり、安定なラジカル軌道と優れた電子の授受能のゆえに、材料化学からデバイス物理学に至る様々な分野で導電性物質の構成成分として研究されている。この PLY 分子を構成単位とし、特に複数個を連結した種々の分子は基底状態において一重項マルチラジカル状態を示すことが実験、理論両面から明らかとなっており、その電子構造に由来し高効率な非線形光学物性をはじめとした特異な物性を有することが報告されている[1]。本研究では、PLY2 分子を Fig. 1(b)に示すグラフェンシート（GS）上に配置した PLY_2-GS 複合系［Fig. 1(c)］を対象とし、PLY2 分子上のラジカルが形成する電子構造とその配置依存性について、スピン非制限密度汎関数法を用いて調査する。その結果、両ラジカル間の相互作用が配置によって大きく変化することが判明した。Fig. 2 に系全体における S-T ギャップ $\Delta E_{S\text{-}T}$ [= E_T(triplet) – E_S(singlet)] と、Fig. 1(c)に示すスライド距離 r との関係を示す。当日はラジカル間の有効結合次数および 3 次非線形光学物性についても報告する。

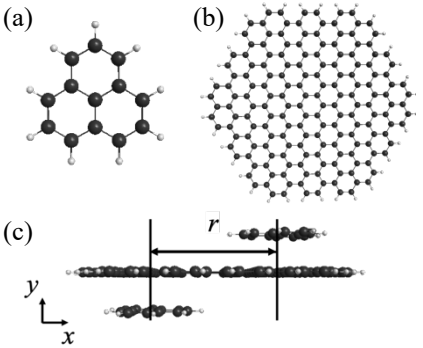


Fig. 1 フェナレニル分子(a)、グラフェンシート(b)および PLY_2-GS 複合体(c)

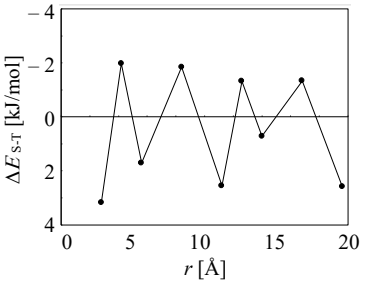


Fig. 2 $\Delta E_{S\text{-}T}$ の r 依存性

[1] T. Kubo et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, 6564 (2005); Y. Morita et al., *Nat. Mater.* **7**, 48 (2008); V. Morita et al., *Nat. Chem.* **3** 197 (2011); K. Uchida, T. Kubo, *J. Synth. Org. Chem., Jpn.* **74**, 1069 (2016).

© The Chemical Society of Japan

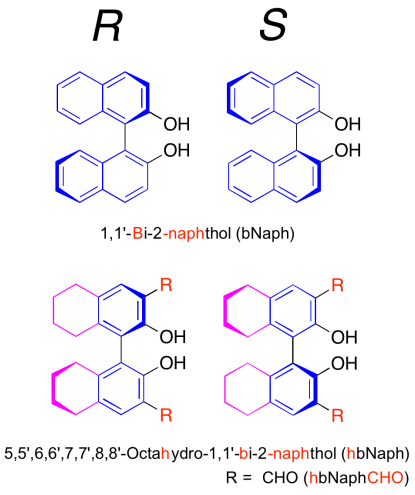
低分子系π共役キラル分子の会合に伴うキラリティ増強

（千歳科技大[1]・東北大多元研[2]）○小林 圭[1]・青木 桃佳[1]・坂井 賢一[1]・芥川 智行[2]
Chirality Enhancement of the Chiral π-Conjugated Small Molecule Induced by Aggregation (*[1]Chitose Inst. Sci. Tech.*, *[2]IMRAM Tohoku Univ.*) ○Kei Kobayashi,[1] Momoka Aoki,[1] Ken-ichi Sakai,[1] Tomoyuki Akutagawa[2]

We found that small π-conjugated molecules with axial chirality, such as binaphthol (bNaph), has potential to render an aggregate-induced circular dichroism (CD) band in a different wavelength region from the CD band due to the axial chirality under high concentration. In fact, it was observed for octahydrobinaphthol (hbNaph). The CD bands of chiral hbNaphs are located in the region of 250~300 nm. However, when the concentration of hbNaph was increased (10^{-3} M~10^{-1} M), a shoulder structure appeared near the edge of the absorption spectrum (350~400 nm). In this region, one could see the CD bands with different signs for *R*- and *S* enantiomers of hbNaph (Fig. 1). We also report that the aggregate of hbNaph exhibits blue fluorescence, although hbNaph is originally non-fluorescent.

Keywords : Chirality; Circular Dichroism; Aggregates; Fluorescence

我々はビナフトール(bNaph)のような軸不斉をもつ低分子系π共役キラル分子が，高濃度条件下において，分子由来の光学活性とは異なる波長領域に会合体由来の光学活性を与えることを見出した。実際，それはオクタヒドロビナフトール(hbNaph)で観測された。hbNaph の軸不斉に由来する CD バンドは 250~300 nm の波長領域に確認される。一方，hbNaph の濃度を上昇させると(10^{-3} M~10^{-1}M)，吸収スペクトルの吸収端付近(350~400 nm)にショルダー構造が出現し，同じ波長領域に *R* 体と *S* 体で符号の異なる CD バンドの出現及び増強が確認された(Fig. 1)。加えて，元々蛍光性の無い hbNaph が，会合体形成の示唆される高濃度条件下で青色蛍光を示すことも見出した。



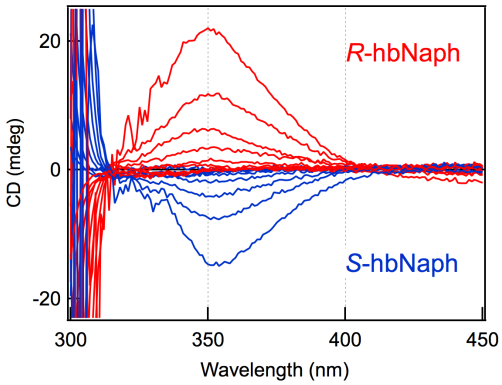


Fig. 1 Electronic CD spectral changes for the CH_2Cl_2 solutions of hbNaph, associated with increase in molar concentration from 10^{-3} M to 10^{-1} M.

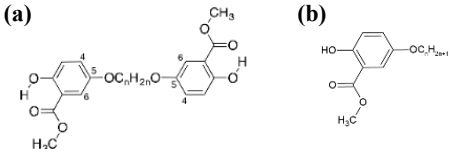
© The Chemical Society of Japan

直鎖状置換基を導入したサリチル酸メチルの集積特性

（千歳科技大[1]・東北大多元研[2]）○濱舘 幸那[1]・山田 怜[1]・坂井 賢一[1]・芥川 智行[2]
Assembling properties of straight-chain-substituted methyl salicylates ([1]*Chitose Institute of Science and Technology*, [2]*IMRAM, TOHOKU UNIVERSITY*) ○Yukina Hamadate,[1] Ryo Yamada,[1] Ken-ichi Sakai,[1] Tomoyuki Akutagawa [2]

We found that methyl salicylates (MS) - dyads type of molecules, synthesized by connection of two MSs via σ - bridge, are effective for forming stable aggregates that are able to exhibit the collective optical properties. This is attributed to the fact that the MS sites on one side are stacked to form aggregates. Dilute solutions of MS-dyads show blue fluorescence, but as the dye concentration increases, the solution changes to green fluorescence, with new absorption and fluorescence bands showing vibronic progression around 500 nm [1]. In this study, we synthesized methyl salicylate derivatives with different alkoxy chain lengths and investigated their optical properties to verify if MS needs to be placed at both ends. The results suggest that the assembling properties, fluorescent color, and phase transition of the dyes are affected by the chain lengths. The fluorescent color changes to green by linking chains of 4 or more carbons. Also, the absorption and fluorescence bands similar to those of MS-dyads were observed. It also suggests that C2 and C3 and C8 to C10 can be heated to a liquid state and transformed into an assembling structure similar to C4 to C7.
Keywords : fluorescent dyes; aggregates

我々はサリチル酸メチル(MS)2 分子をσ鎖で連結した分子の MS-dyads (Scheme 1 (a)) が会合体の形成に起因した特徴的な吸収・蛍光スペクトルを与えることを見出している。MS-dyads の希釈溶液は青色蛍光を示すが、色素濃度の上昇に伴い溶液は緑色蛍光へと変化し、500 nm 付近に振動構造を示す吸収・蛍光バンドが新たに現れる。これは片側の MS 部位が積層して会合体を形成することに起因している [1]。本研究では、特徴的な光学特性の発現に、MS を両末端に配置する必要があるのかを調べるため MS に長さの異なるアルコキシ鎖(n=2～10)を連結し合成した分子(C2～C10, Scheme 1 (b)) の集積特性を評価した。その結果、色素の形状や蛍光色、集積特性が鎖長に依存することが確認された (Fig. 1) 。炭素数 4 以上の鎖を連結することで、蛍光色が緑色に変化し、MS-dyads と同様の特徴的な吸収・蛍光バンドが現れることが明らかとなった。また、C2 と C3、C8～C10 は加熱し液体にすることで C4～C7 と同様の集積構造へと変化することが示唆された。



Scheme 1 Molecular structures of **(a)** the MS dyads and **(b)** the C2～C10 .

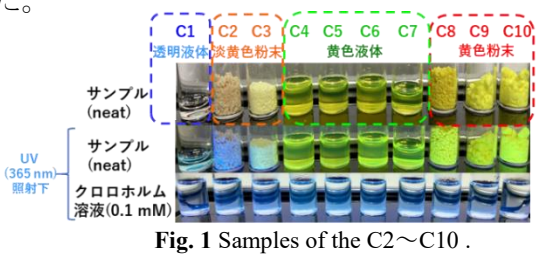


Fig. 1 Samples of the C2～C10 .

1) M. Takahashi, K. Sakai, K. Sambe, and T. Akutagawa, *J. Phys. Chem B* (2022) **126**, 3116–3124.

© The Chemical Society of Japan

Al(III)二核三重螺旋錯体の Jahn-Teller 歪みを伴う発光機構の解明

(九大院理 [1]・九大院工 [2], 理研 [3], 分子研 [4]) ○江原 巧 [1]・宮田 潔志 [1]・小野 利和 [2]・村中 厚哉 [3]・米田 勇祐 [4]・倉持 光 [4]・恩田 健 [1]

Elucidation of Luminescence Mechanism with Jahn-Teller Distortion of Dinuclear Triple-Stranded Helicates with Al (III).

([1]*Grad. Sch. Sci., Kyushu Univ.*, [2]*Grad. Sch. Eng., Kyushu Univ.*, [3]*RIKEN CSRS*, [4]*Institute for Molecular Science*) ○Takumi Ehara[1], Kiyoshi Miyata[1], Toshikazu Ono[2], Atsuya Muranaka[3], Yusuke Yoneda[4], Hikaru Kuramochi[4], Ken Onda[1].

Dinuclear triple-stranded helicates using Al(III) ions (Fig. 1a) show a large Stokes-shifted emission and the unique optical function in which the emission wavelength varies depending on the methyl group modification of the methine moiety of the ligand. In this study, we studied the excited-state dynamics using transient absorption spectroscopy. (TD-)DFT calculations reveal that the optimized structure of S_0 belongs to the D_3 symmetry (Fig. 1b) and possesses a doubly degenerate S_1 electronic state and that the optimized structure of S_1 belongs to the C_2 symmetry (Fig. 1c) and possesses the non-degenerate S_1 electronic state. By transient absorption measurements of Al-H (Fig. 1d), a transient species which quickly changes with the time constant of 100 fs was observed, which was attributed to the structural changes due to Jahn-Teller distortion. It was also suggested that the modified substituent suppresses the structural changes in the excited state and affects the emission wavelength.

Keywords : Al(III) Complex, Jahn-Teller Distortion, Transient Absorption Spectroscopy

Al(III)二核三重螺旋錯体(Fig. 1a)は、大きくストークスシフトをした発光を示し、配位子のメチン部位のメチル基修飾などに応じて発光波長が大きく変化するという特異的な光機能を示す。そこで本研究では、光励起後のダイナミクスについて過渡吸収分光法を用いて観測した。(TD-)DFT 計算によって S_0 の最安定構造は D_3 対称性に属し(Fig. 1b)、二重に縮重した S_1 電子状態を有することがわかった。一方、S_1 の最安定構造は C_2 対称性に属し(Fig. 1c)、電子状態の縮退が解かれていた。Al-H の過渡吸収測定によって、励起後 100 fs 程度の時定数で非常に速く変化する過渡種が観測された(Fig. 1d)。この変化は Jahn-Teller 歪みによる構造変化と結論した。また修飾した置換基が励起状態の構造変化を抑制し、発光波長に影響を与えていることも示唆された。

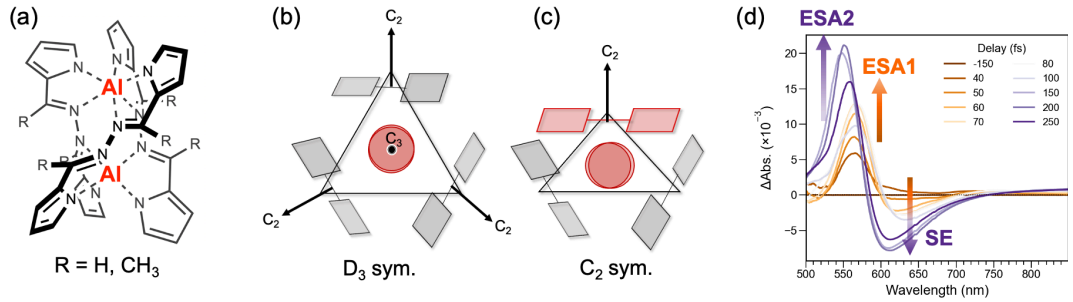


Fig. 1 (a) Structure of the Al complexes (Al-H corresponds to R=H case). (b,c) Schematic illustration of optimized structure in (b) S_0 and (c) S_1. (d) Transient absorption spectra of Al-H.

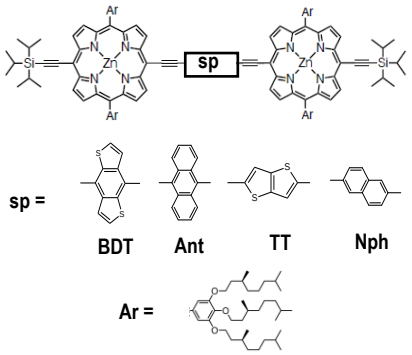
© The Chemical Society of Japan

Photophysical properties of near-infrared luminescence of porphyrin array aggregates in thin films

(*Grad. Sch. Sci. Eng., Univ. of Toyama*[1], *Fac. Mol. Chem. Eng., Kyoto Inst. of Tech.*[2])
○Kenya Shinozaki[1], Haruto Asada[2], Minami Nakamura[2], Mitsuhiko Morisue[2], Munetaka Iwamura[1], Koichi Nozaki[1]

Keywords: porphyrin, aggregate, near infrared luminescence, thin film

Metalloporphyrins bearing 3,4,5-tri((*S*)-dihydrocitronellyloxy) groups at the *meso*-positions form amorphous molecular glass which exhibits near-infrared (NIR) excimer- and/or aggregation induced emission.[1] In this work, the photophysical properties of NIR emissions for Zn porphyrin arrays linked with various arylenes (Scheme 1) in thin neat films.



Scheme 1. Structure of porphyrin arrays linked with arylenes

Figure 1 shows the absorption and emission spectra for a BDT film which was prepared by bar-coating of toluene solutions of BDT onto a quartz substrate. The BDT film exhibited a red-shifted Q-band at 718 nm compared for cyclohexane solutions (685 nm) due to the formation of aggregates through π-staking. At 298 K, the BDT film showed an emission band with the peak at 890 nm and a shoulder at around 770 nm upon irradiation. At 80 K, the intensity at 890nm increased whereas the shoulder at 770 nm diminished.

Emission lifetime was measured by a time-correlated single photon counting with a lab-made picosecond light pulsar (450 nm) and a metal package PMT(R9880U-20). For BDT, the emission intensity decayed nonexponentially with lifetimes (τ) of <40ps, 110 ps, and a very small amount of a few nanosecond components. Similar results were obtained for Ant (τ<40 ps, 168 ps), Naph(τ<40 ps, 128 ps), and TT(τ<40 ps, 199 ps). The shorter lifetime might be ascribable to free exciton in aggregate while the 100~200 ps components to excimers or self-trapped excitons.

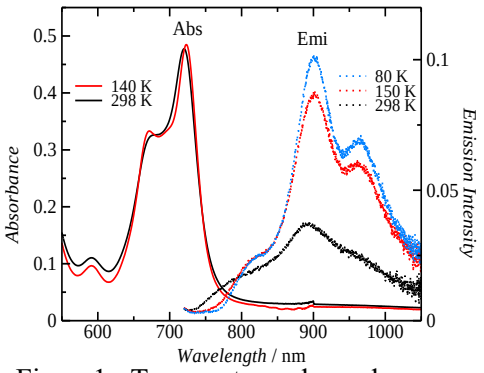


Figure1. Temperature dependence of emission and absorption spectra observed for a BDT film.

[1] M. Morisue *et al., RSC Adv.*, **2017**, 7, 22679-22683.

© The Chemical Society of Japan

量子もつれ二光子吸収効率に対する濃度依存性

(横国大院工[1]・学振[2]・神奈川大工[3]) ○橋本 征奈[1,2]・堀切 智之[1]・岩倉いずみ[3]
Concentration Dependence on Entangled Two-Photon Absorption Efficiency ([1]*Graduate School of Engineering, Yokohama National University*, [2]*JSPS*, [3]*Faculty of Engineering, Kanagawa University*) ○Sena Hashimoto,[1,2] Tomoyuki Horikiri,[1] Izumi Iwakura[3]

When pulsed laser light, is used as a two-photon excitation source, it is necessary to increase the photon flux density by focusing the light. However, high photon flux density induces thermal processes or higher-order multiphoton processes simultaneously, which may damage the measurement samples. On the other hand, when entangled photon pairs (signal light and idler light) with potential simultaneity due to quantum correlation are used as a two-photon excitation light source, it was theoretically estimated that two-photon excitation is possible even at low photon flux density[1]. However, the values of entangled two-photon absorption cross sections reported experimentally so far differ from one report to another[2-4], and may depend on concentration, focusing conditions, and other factors. In this study, in order to evaluate the concentration dependence under the same excitation conditions, we generated entangled photon pairs by spontaneous parametric downward conversion (Figure 1), constructed a two-photon absorption measurement system, and evaluated the relationship between solution concentration and quantum entangled two-photon absorption cross sections for various dye molecular solutions.
Keywords : Entangled photon; Two-photon absorption; Dye molecules

二光子励起光源として、古典光であるパルスレーザー光を用いる場合には、集光して光子密度を高める必要がある。しかし、高密度光は熱過程や高次の多光子過程を同時に誘起するため、測定対象が損傷する可能性がある。他方、二光子励起光源として、量子相関に起因する潜在的な同時性を有する量子もつれ光子対(シグナル光とアイドラー光)を用いる場合には、光子密度が低くても二光子励起が可能であると理論的に予測されている[1]。しかし、これまで実験的に報告された量子もつれ二光子吸収断面積の値は、報文毎に異なっており[2-4]、濃度や集光条件が影響する可能性がある。本研究では同一励起光照射条件下における濃度依存性の評価を目的に、自発的パラメトリック下方変換(Figure1)により量子もつれ光子対を発生させ、二光子吸収測定系を構築し、種々の色素分子溶液における溶液濃度と量子もつれ二光子吸収断面積の関係を評価した。

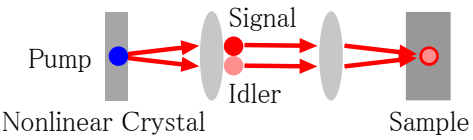


Figure 1. Two-photon absorption induced by the entangled photon pairs generated by spontaneous parametric downward conversion

1) J. Gea-Banacloche, *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1603. 2) J. P. Villabona-Monsalve, et al., *J. Phys. Chem. A,* **2017**, *8*, 388. 3) J. P. Villabona-Monsalve, et al., *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 2452. 4) S. Corona-Aquino, et al., *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 2185.

© The Chemical Society of Japan

シス-1,4-ポリイソプレンと共存する水の構造とダイナミクス

（明治大学）○樋口 光・深澤 倫子

Structure and dynamics of water in contact with *cis*-1,4-polyisoprene (*Meiji University*) ○Hikaru Higuchi, Tomoko Ikeda-Fukazawa

cis-1,4-polyisoprene is used as a main component of rubber for tires. In order to improve the performance of rubber for tires, it is important to understand the structure and properties of water in contact with hydrophobic polymer such as polyisoprene. Water molecules around hydrophilic polymers can be classified into three types, namely bound, intermediate, and free water [1]. The relative amounts of three types of water depend on water content [2]. In contrast to many studies on the structures and properties of water around hydrophilic polymers [3], there are few studies for water coexisting with hydrophobic polymers. In this study, MD calculations and Raman spectroscopic measurements were performed to investigate the effects of *cis*-1,4-polyisoprene on structure and dynamics of water. The results show that the strength of hydrogen bonds of water coexisting with *cis*-1,4-polyisoprene is weaker than that of pure water. The decrease in strength of hydrogen bonds causes an increase in the self-diffusion coefficient of water. Furthermore, the result indicates that the temperature dependence of diffusion coefficient of water is classified into four steps with the change in interactions with polymer chains. From the results, we discuss the mechanism of the change in the diffusive properties of water.

Keywords : cis-1,4-polyisoprene; Molecular dynamics simulation; Diffusion coefficient

[1] Y. Sekine, T. Ikeda-Fukazawa, *J. Chem. Phys.* **130** (2009) 034501.
[2] T. Ikeda-Fukazawa, N. Ikeda, M. Tabata, M. Hattori, M. Aizawa, S. Yunoki, Y. Sekine, *J. Polym. Sci. B* **1251** (2013) 1017.
[3] R. Naohara, S. Namai, J. Kamiyama, T. Ikeda-Fukazawa, *J. Phys. Chem. B* **126** (2022) 7992.

ポリイソプレンはタイヤ用ゴムの原料として使用されている。車両が湿潤路面や凍結路面を走行する際にはタイヤ用ゴムが水と接した状態となるため、タイヤ用ゴムの性能を向上させるためには、ポリイソプレン等の疎水性高分子と接する水の構造と物性を理解することが重要である。側鎖に親水基を有する親水性高分子と共存する水については、束縛水、中間水、自由水の三種の水に分類されることが知られており、その構造や物性に関する様々な研究が報告されている [1-3]。しかし、ポリイソプレン等の疎水性高分子と共存する水については研究例がほとんどなく、接する水の構造や物性については明らかではない。そこで本研究では、分子動力学法 (MD) 法およびラマン分光法を用いて、シス-1,4-ポリイソプレンと共存する水の構造と拡散機構を解析した。MD 計算の結果、ポリイソプレンと共存する水の自己拡散係数は純水に比べて大きく、拡散の活性化エネルギーは温度に応じた 4 段階に分類できることが明らかになった。また、ラマン分光測定の結果から、ポリイソプレン周辺の水は、純水に比べて水素結合が弱いことが分かった。これらの結果から、ポリイソプレン周辺の水の拡散係数の増加は水素結合強度の減少に起因したものであると考えられる。

© The Chemical Society of Japan

9-ヒドロキシトリプチセン結晶に対するずれ応力効果

(市立山口東理大[1]・九大[2]) ○服部 聖也[1]・濱本 信次[1]・井口 眞[1]・岩田 隆幸[2]・新藤 充[2]

Shear stress effect on crystal of 10-hexyl-9-hydroxy-1,8,13-tris (trimethylsilyl) triptycene

([1]*Faculty of Engineering, Sanyo-Onoda City University,* [2]*Kyushu University*) ○ Seiya Hattori,[1] Nobutsugu Hamamoto,[1] Makoto Inokuchi,[1] Takayuki Iwata,[2] Mitsuru Shindo[2]

10-Hexyl-9-hydroxy-1,8,13-tris(trimethylsilyl)triptycene (HHTP), which is the triptycene derivative substituted with a hydroxy group, can undergo ring opening after acid treatment. In this study, we investigated the shear stress effects on the crystal of HHTP using spectroscopic measurements. When the strong shear stress was applied to the white crystal, the color changed to yellow. Then, the yellow color remained after removal of shear stress. The infrared spectrum of the yellow state showed the new weak absorptions including C=O stretching vibration. This result suggested chemical bond cleavage of triptycene induced by shear stress.

Keywords : Triptycene, Shear stress, Pressure, Spectroscopic measurements, Infrared spectrum

トリプチセン HHTP は、酸処理によって水酸基のα位炭素が形成する C-C 結合の開裂と水酸基の水素移動に伴うケトン基の生成を起し、開環体であるアントロン誘導体を生成する [1)]。本研究では、ずれ応力のトリプチセン分子骨格への影響を分光学的手法で調べた。DAC 型回転式高圧セルを用いたずれ応力印可による HHTP 白色結晶の色変化に着目すると、初期圧では変化が見られなかった (Fig.1 挿図 (a)) が、回転によるずれ応力の強く作用した中心部が黄色に変化し (b)、除圧後もその色が残存した (c)。ずれ応力印加前の HHTP と印加後の黄色試料の赤外吸収スペクトルを Fig. 1 に示す。黄色試料のスペクトル (赤線) は、HHTP (黒線) に弱い吸収が重なった形状をしており、その位置は酸処理で生じる開環 HHTP (黒点) とほぼ一致している。特に、C=O 伸縮振動に帰属される吸収 A (1650 cm^{-1}) が明瞭に観測された。また、DFT 計算から、HHTP と酸処理で生じる開環 HHTP では、後者の方が安定物質である結果が得られた。これらの結果は、ずれ応力が HHTP に開環反応を誘起し、アントロン誘導体が生成したことを示唆している。

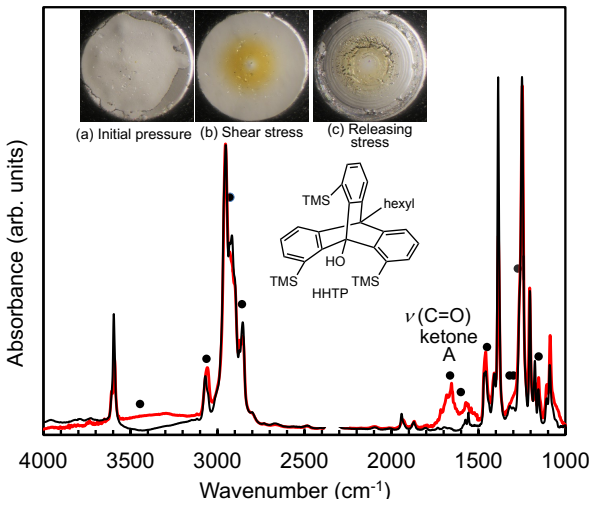


Fig.1 Infrared spectra of HHTP before (black) and after (red) application of shear stress. Black circles (●) indicate the IR absorption position of anthrone derivative from HHTP after acid treatment. Inset: images of color change by shear stress and molecular structure.

1) T. Iwata, R. Kawano, T. Fukami, M. Shindo, *Chem. Eur. J.* **2022**, 28, e202104160

© The Chemical Society of Japan

[P2-3am] 06. Analytical Chemistry

Fri. Mar 24, 2023 9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-3am-01] Elemental analysis of natural whetstones used for sword polishing- ‘Narutaki-to’ -

○Sachi Miyamoto[1], Manami Takaoka[1], Yuko Nishimoto[1] (1. Kanagawa Univ.)

[P2-3am-02] Machine-learning prediction of polymer mechanical properties after long-term heat treatment using Fourier transform infrared spectroscopy data

○Koji Mukai[1], Kohei Koyanagi[1], Keiichiro Nomura[1] (1. Toray Industries, Inc.)

[P2-3am-03] Development of a novel measurement method for a plant by making using of probe beam deflection / fluorescence quenching

○Yosuke Okuhata[1], Takuya Yoshida[1], Xing-zheng WU[1] (1. Fukuoka Institute of Technology)

[P2-3am-04] Air quality changes based on SPM component analysis

○Hitoshi Asano[1], Harumi Mitsunaga[2], Kaori Tanaka[2], Yukihide Shiraishi[1] (1. Sanyo-Onoda City University, 2. Sanyo-Onoda City)

[P2-3am-05] Optical enhancement properties of oxide shell in shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy

○Heito Hiroshima[1] (1. The Univ. of Yamanashi)

[P2-3am-06] Quantitation in the MALDI Method: A New Thermal Equilibrium Model Using Amino Acids

○Masafumi Kobayashi[1,3], Tatsuro Shirota[1], Masashi Tsuge[2], Kennosuke Hoshina[1] (1. Nigata University of Pharmacy and Applied Life Sciences, 2. Hokkaido University, 3. Department of Pharmacy, Niigata University Medical &Dental Hospital)

[P2-3am-07] X-ray analysis of the effects of contaminating ions in crystallization process of salt

○Hiromi Eba[1], Hiroyasu Hosoi[1], Kouga Sekine[1] (1. Tokyo City University)

[P2-3am-08] Forensic discrimination of mechanical pencil leads

○Eri Sunahara[1], Asami Nagasaka[1], Hidehiko Okazaki[1], Akira Tsujita[1] (1. Fukuoka prefecture police)

[P2-3am-09] Development of a simple quantification method for cyanide in biological sample

○Sayaka Kitagawa[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P2-3am-10] Immune response analysis of microglia cell in the brain using fluorescent nanodiamonds.

○Mahana Kobayashi[1], Naoki Bannno[1], Yoshimi Kato[1], Hiroaki Wake[1], Hiroshi Yukawa[1,2], Yoshinobu Baba[1,2] (1. Nagoya university, 2. National Institutes for Quantum and Technology)

[P2-3am-11] Evaluation of in vivo subcutaneous fat function using quantum dot temperature sensor for diagnosis of aging.

○Kozo Shibata[1], Miyako Tanaka[1], Takayoshi Suganami[1], Hiroshi Yukawa[1,2], Yoshinobu Baba[1,2] (1. The Univ. of Nagoya, 2. National Institutes for Quantum Science and Technology)

©The Chemical Society of Japan

[P2-3am-12] Effect of amino acids on the water state and gelation of Methylcellulose hydrogel.

○Sho Furugaki[1], Yuko Nishimoto[1] （1. Kanagawa Univ.）

[P2-3am-13] Evaluation of macrophage phagocytosis using nano-quantum sensors

○Sakura Suga[1], Goto Kyouichi[1], Tanaka Miyako[1], Suganami Takayosi[1], Yukawa Hiroshi[1,2], Baba Yoshinobu[1,2] （1. Nagoya university, 2. National Institutes for Quantum Science and Technology）

[P2-3am-14] Study on skin persistence of soap containing silkworm droppings extract

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

[P2-3am-15] CRISPR/Cas12a-Based Signal-Amplified Origami Device for Immunoassay

○Hikaru Suzuki[1], Guodong Tong[1], Yuki Hiruta[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University Graduate School）

[P2-3am-16] Reversible capture of circulating tumor cells in blood using anti-EpCAM aptamer-modified gold filters

○Kazane Chijiiwa[1], Yusuke Kitamura[1], Haruna Hayashi[1], Yuta Nakashima[1], Keiichiro Yasuda[2], Masaaki Iwatsuki[1], Seitaro Kumamoto[2], Yousuke Katsuda[1], Yoshitaka Nakanishi[1], Hideo Baba[1], Toshihiro Ihara[1] （1. Kumamoto University, 2. OGIC technologies Co., Ltd）

[P2-3am-17] Anion Response of a Fluorescence Probe Based on Ion-pair Zinc(II) Dinuclear Complex

○Koji Kubono[1], Kanata Tanaka[1], Yukiyasu Kashiwagi[2], Keita Tani[1], Kunihiko Yokoi[1] （1. Osaka Kyoiku University, 2. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology）

[P2-3am-18] Precise gravimetric analysis of high-purity lanthanum oxide for purity evaluation

○Tsutomu Miura[1], Ayaka Wada[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[P2-3am-19] Design and Synthesis of A–π– D-Type Fluorescent Dye and Preparation of Sensor Membranes for Water Content Sensing in Organic Solvents

○Ami Morimoto[1], Kenji Sueyoshi[1,2], Tatsuro Endo[1], Hideaki Hisamoto[1] （1. Osaka Metropolitan University, 2. PRESTO, Japan Science and Technology Agency）

[P2-3am-20] Wearable skin patch with ion-selective optodes for pH-independent and continuous measurement of electrolytes in sweat

○Itsuki Shirai[1], Kohei Shimada[1], Yuki Hiruta[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University Graduate School of Science and Technology）

[P2-3am-21] Contribution of hydrophobic hydration to electrostatic interactions between nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and basic drugs.

○Ryotaro Koga[1], Satoru Goto[1] （1. Fac. of Pharm. Sci., Tokyo Univ. of Sci. ）

[P2-3am-22] Candida Mannan detection for immunity with plasmon-enhanced fluorescence imaging

©The Chemical Society of Japan

○Ryuto Noumi[1], Sohei Oizumi[1], Masaya Yako[1], Yasunori Nawa[1], Keiko Tawa[1], Hiroshi Kurita[2]
（1. Kwansei Gakuin university, 2. Shinshu university）

[P2-3am-23] Fluorescence imaging of a single exosome captured with a plasmonic chip

○Makoto Tokami[1], Kazuma Fukutomi[1], Yasunori Nawa[1], Keiko Tawa[1] （1. kwansei gakuin university）

[P2-3am-24] Evaluation and establishment of colorimetric signal amplification method for trace heavy metal ion analysis

○Misaki Nakagawa[1], Sera Ohta[1], Yuki Hiruta[1], Daniel Citterio[1] （1. Keio University Graduate School of Science and Technology）

©The Chemical Society of Japan

刀剣研磨に用いる天然砥石の元素分析－鳴滝砥を中心に

（神奈川大理）宮本沙知、髙岡真美、西本右子
Elemental analysis of natural whetstones used for sword polishing-‘Narutaki-to’
(Faculty of Science, Kanagawa University)
○Sachi Miyamoto, Manami Takaoka, Yuko Nishimoto

We have been analyzing the chemical components of natural whetstones used for sword polishing. It was found that the component concentrations differed depending on the type of whetstones, and that trace elements were the key to distinguishing the whetstones. Natural whetstones contain pores between rocks, as well as hard, small abrasive grains. Depending on the type of rock and the size of the abrasive grains, natural whetstones are divided into rough, medium, and finishing whetstones. In this study, we have taken up ‘Narutaki-to’, which is produced in Kyoto and used for the finishing sharpening of Japanese swords.
Keywords : Elemental analysis, Natural whetstone, Sword polishing,

これまで刀剣研磨に用いられる天然砥石を中心に、成分分析を行ってきた。その結果砥石の種類によって成分濃度に違いがあることがわかり、微量元素が砥石を見分ける鍵になること、さらに部位による偏在もみられることがわかってきた。天然砥石は岩石の間に気孔と共に、硬く、小さな砥粒が含まれ、主な岩石の種類や砥粒の大きさによって荒砥、中砥、仕上げ砥に分けられ、砥石を組み合わせることで様々な研磨に使用されてきた。仕上げ砥の中でも鳴滝砥は堆積層ごとに異なる銘柄が存在し、鉱床によって異なる色を有するため外観のみでの分類は困難である[1)]。また、砥石を動かして用いる砥石を艶砥と呼ぶ。本研究では京都産の鳴滝砥 31 試料及び地艶 12 試料を用いた。卓上型蛍光 X 線分析装置(Rigaku XRF-EDS NEX DE)を用いて元素分析を行った。測定条件は大気中、測定径 ϕ を 3 mm で 1 試料あたり各面 5 点の測定を行った。さらに色が異なる部分を有する試料のうち着色部位を有する 5 試料 6 面をヤスリで削り、同様の条件で EDS にて測定を行った。EDS に加え、波長分散型蛍光X線分析装置(Rigaku ZSX-primusII)でも測定を行った。真空下にて測定径 ϕ を 10 mm とした。測定したほとんどの試料は Si を主元素とし、つづいて Al、Fe の順に多く、さらに Rb、Ba なども含まれていた。試料 17(裏)、相岩谷 緑(表)、愛宕山(裏)、巣板(裏)では大部分の色と異なる色の部分を測定した。試料 17 と愛宕山の様な茶色の部分では Si や Al などが減少し Fe が増加していた。さらにヤスリで表面を削ったところ、取り除く前に多く存在した Fe や微量元素である Zn や Mn などが減少していることから着色部位は「付け」と呼ばれる部分であると考えられた。

1) 髙岡真美, 西本右子, 青柳祐希: 古代文化研究, 第 22 号, 75-85(2014)
2) 髙岡真美, 日本醫史學雜誌, 第 58 巻第 1 号, 758-769(2012)

© The Chemical Society of Japan

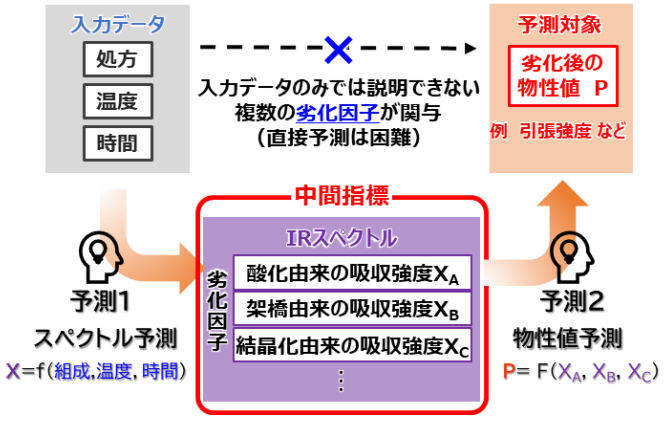
赤外分光データを用いた機械学習によるポリマー劣化特性予測

（東レ[1]）○向井 孝次[1]・小柳 昂平[1]・野村 圭一郎[1]
Machine-learning prediction of polymer mechanical properties after long-term heat treatment using Fourier transform infrared spectroscopy data ([1] *Chemicals Research Laboratories, Toray Industries, Inc.*) ○Koji Mukai,[1] Kohei Koyanagi,[1] Keiichiro Nomura[1]

Predicting the lifetime of engineering plastics is important to guarantee reliability for long-term and high-temperature environment use. However, the precise mechanical prediction and simulation for the heat resistance is not an easy task because thermal degradation is related to a complicated and inhomogeneous reaction. In this study, we developed a machine-learning model to explain the plural thermal degradation reactions by reflecting the characteristics of the degradation phenomenon using the FT-IR data. The predictive model provides the prediction error within 5% for the tensile strength of a glass fiber-reinforced polyphenylene sulfide after long-term heat treatment (>200℃, >1,000 hours).
Keywords : Engineering plastic; Lifetime prediction; Machine learning; FT-IR

近年の xEV 開発トレンドと車体軽量化ニーズにより軽量、高耐食性、高耐熱性を特徴とするエンジニアリングプラスチックの自動車一台当たりの使用比率が増加し、各々の部材の使用用途および使用環境に応じて最適な樹脂の耐久性設計が求められている。樹脂材料は金属や無機材料と比較すると劣化による物性の影響を受けやすいため、劣化特性の予測は開発段階で極めて重要であるが、樹脂の劣化現象は不均一で複雑であり、精度のよい予測には長期間試験でデータ取得する必要があることから樹脂開発の大きなボトルネックとなっていた。

本研究では、樹脂の熱劣化特性を高精度に予測可能な手法確立を目的に、複数の劣化因子に由来する赤外分光スペクトルを中間指標とする機械学習モデルを構築し、処方、温度、時間の入力データから、劣化後の物性値を高精度に予測することに成功した（図）。ガラス繊維強化ポリフェニレンスルフィドの赤外分光スペクトルから、酸化、架橋、結晶化に起因する吸収帯を有効な特徴量として学習モデルを設計することで、200℃以上 1000 時間以上の引張強度保持率（測定誤差 4%）を予測誤差 5%で予測でき、従来アレニウス式を適用した予測（予測誤差：7%）より高精度で物性予測することを可能にした。



© The Chemical Society of Japan

蛍光消光とビーム偏向法を用いた植物の新規計測法の開発

（福岡工大工）○奥畑 陽介・吉田 託也・呉 行正

Development of a novel measurement method for a plant by making using of probe beam deflection / fluorescence quenching (*Department of Life, Environment, and Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Fukuoka Institute of Technology*) ○Yosuke Okuhata, Takuya Yoshida, Xing-Zheng WU

1 Introduction We have developed a novel in-situ monitoring method for materials movements including dissolved oxygen (DO) across surface of aquatic plants using probe beam deflection / fluorescence quenching. At the present stage, the method is only applicable to real-time monitoring of the materials movements at leaf edges of aquatic plants. Here, it is tried to apply the method to leaf surface, where the physiological activity of the plant is known to be most active.

2 Experimental Fig. 1 showed the probe beam deflection / fluorescence system. A laser probe beam was focused on a vicinity of the leaf surface of the aquatic plant. The deflection of the probe beam was detected by a PSD, and fluorescence of 10^{-6} M Ru(II) complex at the vicinity of the leaf surface was detected by a PMT. The aquatic plant was fixed on a glass rod and was placed near the focal point of the probe beam.

3 Results and Discussions Fixing method of aquatic plant was examined. Positional effect between the leaf surface and the focal point of the probe beam on deflection signals and fluorescence intensities was investigated too. Changes of Ru (II) fluorescence intensity and deflection of the probe beam with time during respiration and photosynthesis were monitored simultaneously and compared.

Keywords : dissolved oxygen; fluorescence quenching; probe beam; rial-time monitoring; aquatic plant

1 はじめに 演者らは植物の O_2 や CO_2 等の生理活性物質の出入りをリアルタイムで測定するビーム偏向／蛍光消光法を開発してきたが、現段階では水生植物の葉の外縁における物質の出入りのリアルタイム測定しかできない。本研究は、植物の生理活動が最も盛んと思われる葉の表面における生理活性物質の輸送過程のリアルタイム計測について検討する。

2 実験 ビーム偏向／蛍光消光測定系を Fig. 1 に示す。レーザープローブ光(波長 447 nm)はダイクロイックミラーで反射され、対物レンズでモデル植物としての水草の葉の表面近傍に絞られた。このプローブ光の偏向を位置検出器(PSD)で検出した。又、葉の表面近傍の 10^{-6} M Ru(II)錯体水溶液の蛍光はダイクロイックミラーを通して光電子増倍管(PMT)で検出された。水草はガラス棒に固定し、プローブ光の焦点近くに設置した。

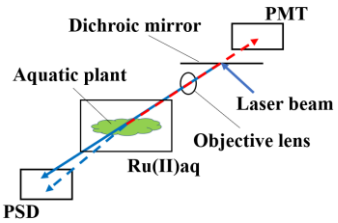


Fig. 1 Schematic diagram of the probe beam deflection / fluorescence system

3 結果及び考察 水草の固定方法、プローブ光の焦点と葉の表面との位置関係の蛍光・偏向測定への影響等を詳しく検討した。水草の呼吸過程と光合成過程で蛍光強度と偏向信号の時間変化をそれぞれ同時に測定し、比較検討を行っている。

© The Chemical Society of Japan

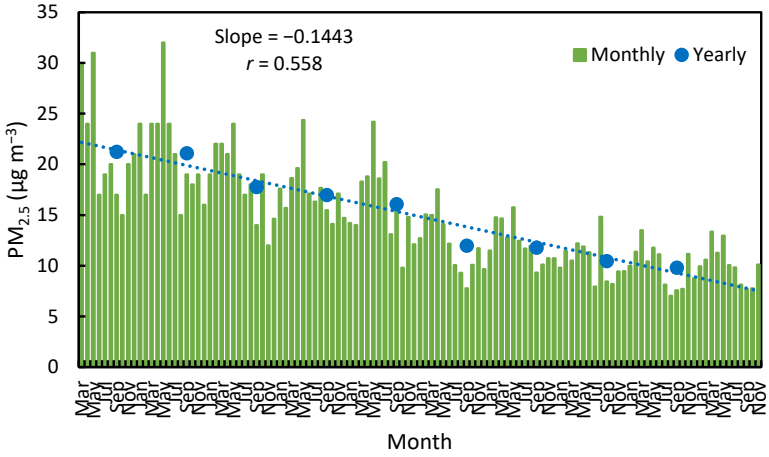
SPM の成分分析からみる大気質変化

(山陽小野田市立山口東京理科大学[1]・山陽小野田市市民生活部　環境課　環境調査センター[2]) ○浅野 比[1]・光永 晴美[2]・田中 香織[2]・白石 幸英[1]
Air Quality Changes Based on SPM Component Analysis ([1]*Sanyo-Onoda City University*, [2]*Center for Environmental Research, Environment Section, Civic Department, Sanyo-Onoda City*) ○Hitoshi Asano,[1] Harumi Mitsunaga,[2] Kaori Tanaka,[2] Yukihide Shiraishi[1]

Sanyo-Onoda City, Yamaguchi Prefecture, is located in close proximity to the continent and is vulnerable to transboundary air pollution, and since 2013 the authors have been collecting atmospheric particulate matter (suspended particulate matter, SPM) and analyzing its inorganic ionic components at the Tokyo University of Science, Yamaguchi, Sanyo-Onoda City. At the beginning of 2013, high concentrations of SPM and fine particulate matter ($PM_{2.5}$) were observed, exceeding the standard values, however, in recent years the concentrations have been decreasing. Changes in air quality are discussed based on the results of the component analysis.
Keywords : Suspended Particulate Matter(SPM); Inorganic ion components; Fine Particulate Matter ($PM_{2.5}$); Transboundary Air Pollution; Yamaguchi

山口県山陽小野田市は，大陸と近く，大気の越境汚染を受けやすい場所に立地している．2013 年より著者らは，山陽小野田市立山口東京理科大学で，大気中粒子状物質（SPM）を採取し，その無機イオン成分について分析を行っている．2013 年当初は，SPM や微小粒子状物質（$PM_{2.5}$）が基準値を超過し，高濃度で観測されていたが，近年は減少傾向にある（下図）．本稿では，成分分析結果の推移から，大気質の変化について論ずる．

本学校舎（3 階, 地表から約 12 m）屋上にて分級せず, SPM を真空ポンプ（15 L/min）で石英フィルタ上に 24 時間採取した．なお，日射や降雨の影響を避けるため，ポンプ及びフィルタはシェルタ内に収納した．SPM を採取したフィルタに水を加え，超音波抽出を行った後，シリンジフィルタ（孔径 0.45 μm）によりろ過したものをイオンクロマトグラフィーに供した. 硫酸イオンをはじめ, 8 成分について分析を行った.



© The Chemical Society of Japan

シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法における表面酸化膜の光学特性への影響

（山梨大学[1]）○廣島 平人[1]・葛目 陽義[1]
Optical enhancement properties of oxide shell in shell-isolated nanoparticle enhanced Raman spectroscopy（[1]*Yamanashi University*）○Heito Hiroshima,[1] Akiyoshi Kuzume[1]

As a unique optical property of gold nanoparticles, the interaction of electrons on the surface of gold nanoparticles with a specific wavelength (frequency) of irradiated light causes a collective oscillation phenomenon of electrons on the surface of gold nanoparticles called surface plasmon resonance (SPR), resulting in strong attenuation (absorption and scattering) of light. It is known that SPR-derived local electromagnetic fields are generated near the surface of the gold nanoparticles, which significantly enhance the Raman signal intensity of materials in the vicinity (surface-enhanced Raman spectroscopy: SERS method). Shell-isolated nanoparticles enhanced Raman spectroscopy (SHINERS), which enables sensitive Raman measurements in various chemical and thermal environments by introducing a thin oxide film on the surface of Au nanoparticles, has attracted much attention as a new in-situ surface-selective vibrational spectroscopic technique. In this presentation, Au and Au@Ag core-shell nanoparticles were coated by SiO_2, ZrO_2, and TiO_2 thin shell and their optical enhancement properties will be discussed.

Keywords : Raman spectroscopy; Gold nanoparticles; SHINERS

金ナノ粒子の光学的特性として、金ナノ粒子と特定波長(周波数)の照射光との相互作用によって、表面プラズモン共鳴(SPR：Surface Plasmon Resonance)と呼ばれる金ナノ粒子表面上の電子の集団振動現象が起こる。その為、金ナノ粒子表面近傍では SPR 由来の局所電磁場が発生し、その近傍にある物質の Raman 信号強度が大幅に増強することが知られている（表面増強ラマン分光法 : SERS 法)。金ナノ粒子増強素子表面に酸化薄膜を導入することで、様々な化学的、熱的環境下でも高感度ラマン計測を可能としたシェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法（SHINERS）は、新たなその場表面選択振動分光法として注目されている。

本発表では、金ナノ粒子および金銀コアシェルナノ粒子をベースに、SiO_2, ZrO_2, TiO_2 薄膜を被覆した増強素子を合成し、表面の酸化物による光学特性への影響を調査した。

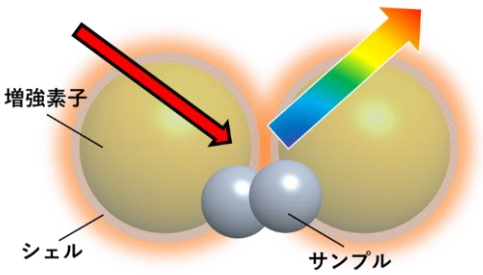


図１．無機酸化物シェル被覆ナノ粒子増強ラマン分光法

© The Chemical Society of Japan

MALDI 法における定量性に関する研究：アミノ酸を用いた新たな熱平衡モデルの提案

(新潟薬科大学[1]・北海道大学[2]・新潟大学医歯学総合病院　薬剤部[3])
○小林将文[1,3]・城田起郎[1]・柘植雅士[2]・星名賢之助[1]

Quantitation in the MALDI Method: A New Thermal Equilibrium Model Using Amino Acids

(1. *Nigata University of Pharmacy and Applied Life Sciences*, 2. *Hokkaido University*, 3. *Department of Pharmacy, Niigata University Medical & Dental Hospital*)
○Masafumi Kobayashi[1,3], Tatsuro Shirota[1], Masashi Tsuge[2], Kennosuke Hoshina[1]

It is widely accepted that the ion generation mechanism of the matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) method is the transfer reaction $MH^+ + A \rightarrow M + AH^+$ at the matrix molecule M and sample A. However, the signal intensity has not been theoretically reproduced. We have previously considered a model in which the proton exchange reaction is assumed to proceed in the gas phase, and the reaction Gibbs energy depends on the gas-phase basicity. The model was able to reproduce the qualitative trend of signal intensities[1]. However, this is not necessarily consistent with the established mechanism of MALDI, in which scattered droplets gradually vaporize and become isolated molecules due to phase explosion after laser irradiation. In this study, we attempted to reproduce the data by the reaction in a model that assumes that the proton exchange reaction proceeds in a hot droplet of matrix molecules. The reaction Gibbs energies of the matrix molecules in the droplet were calculated by the SMD method of the continuous dielectric model using Gaussian 09, and the reproducibility of the experimental values for 18 amino acids was found to be significantly improved for basic amino acids, which were outliers in the gas phase treatment.

Keywords : Matrix Assisted Laser Desorption/Ionization; Quantum chemical calculation; Solvation free energy

高感度分析法であるマトリックス支援レーザー脱離イオン化(MALDI)法のイオン生成機構は，マトリックス剤 M と試料 A でのプロトン交換反応　$MH^+ + A \rightarrow M + AH^+$ であることは広く受け入れられている．しかし，信号強度を理論的に再現する理論モデルは確立しておらず，定量法としては検量線が不可欠である。我々は、これまでプロトン交換反応が気相中で進行すると仮定し，反応ギブズエネルギーが気相塩基性度に依存するモデルを検討した結果，定性的な傾向は再現することができた[1]．しかし，これはレーザー照射後の相爆発により飛散した液滴が徐々に気化して孤立分子になるという，MALDI 機構の脱離過程とは必ずしも合致していない．その反応環境の取り扱いが，このモデルで定量的な再現が出来ていない主要因の一つと考えられる．そこで今回，プロトン交換反応がマトリックス剤の高温液滴内で進行すると仮定したモデルでの再現を試みた．マトリックス剤の液滴中での反応ギブズエネルギーを，Gaussian 09 を用いて連続誘電体モデルの SMD 法により計算した．アミノ酸の実験値の再現性について，気相での取り扱いでは外れ値であった塩基性アミノ酸の計算値が大きく改善できることが分かった．発表では，3 種類のマトリックス剤 CHCA，DHB，SA を用いた 18 種類のアミノ酸と類似分子，2 種類のペプチドの結果について，MALDI 法の定量評価における今回のモデルの有効性について議論する．

[1] M.Tsuge，K. Hoshina, Bull.Chem.Soc.Jpn.(2010)**83**,1188.

© The Chemical Society of Japan

食塩晶析過程における夾雑イオンの影響のX線分析

（東京都市大院総理工[1]・東京都市大工[2]）○江場 宏美[1] ・細井 敬泰[1] ・関根 昂河[2]
X-ray analysis of the effects of contaminating ions in crystallization process of salt ([1]*Graduate School of Integrative Science and Engineering, Tokyo City University*, [2]*Undergraduate School of Science and Engineering, Tokyo City University*) ○Hiromi Eba,[1] Hiroyasu Hosoi,[1] Kouga Sekine[2]

Efficient production of high-quality salt from seawater requires an understanding of the effects of contaminant ions on salt growth rate and purity. Lattice constants, particle size and shape, crystallite size and lattice strain, and elemental distribution were analyzed for salt crystals grown from a solution containing contaminant ions. It was confirmed that the crystal grains tended to grow larger when the contaminated ions were added. Because NaCl has higher lattice energy compared with KCl and NaBr, and the solid solution formation with those salts are an endothermic reaction, it seems that the uptake of potassium or bromine ions into the NaCl lattice does not proceed advantageously. Therefore, it was understood that the decrease in purity during salt production was mainly due to the contamination of impurity crystals and the adsorption of impurity ions on the surface.
Keywords : Salt crystallization process; Sodium chloride; Solid solution; X-ray diffraction; Elemental analysis

海水を原料として高品質の食塩を効率的に生産するためには、かん水中に含まれる夾雑イオンが食塩の成長速度や純度に与える影響を理解する必要がある。本研究では、夾雑イオン存在下において成長させた食塩結晶の結晶性評価として、格子定数、粒子サイズと形状、結晶子サイズと格子歪み、および元素分布について分析を行った。KClまたはNaBrを混合したNaCl水溶液から析出させた結晶は、粒子径が大きくなる傾向が確認された。格子定数の変化は非常に小さく、すなわちNaClへのK^+やBr^-の取り込みはほとんど確認できなかった。NaClはKClやNaBrよりも格子エネルギーが大きく、これらの塩との固溶体形成は吸熱反応であるため[1,2]、NaCl格子中へのK^+やBr^-の取り込みは容易ではないと考えられた。すなわち、製塩における食塩の純度の低下は、主に不純物イオンの表面への吸着と不純物結晶の混入によるものと理解された。一方でNaClの結晶格子に取り込まれる可能性のある0.1%オーダーの夾雑イオンの分析をするため、より精密な分析方法・条件を用いる必要のあることがわかった。

本研究は、公益財団法人ソルト・サイエンス研究財団（助成番号:21A3）による研究助成のもと実施されました。

1) W. T. Barrett and W. E. Wallace: *Journal of the American Chemical Society*, **1954**, 76(2), 366-369, https://doi.org/10.1021/ja01631a014. 2) M. A. Fineman and W. E. Wallace: *Journal of the American Chemical Society*, **1948**, 70(12), 4165-4169, https://doi.org/10.1021/ja01192a055.

© The Chemical Society of Japan

シャープペンシル用芯の異同識別に関する研究

（福岡県警察科学捜査研究所）○砂原　絵理・長坂　麻美・岡崎　英彦・辻田　明
Forensic discrimination of mechanical pencil leads (*Forensic Sci. Lab., Fukuoka Pref. Police H.Q.*) ○Eri Sunahara, Asami Nagasaka, Hidehiko Okazaki, Akira Tsujita

Mechanical pencil leads are widely used in Japan, and they are sometimes used for criminal activities such as graffiti and forgery of documents. If we can determine the kinds of mechanical pencil leads, it helps to identify the tools that are used in the scenes written above. However, there are few studies trying to discriminate mechanical pencil leads. Thus, we tried to search for the indicators being available for discriminating mechanical pencil leads.

We obtained 31 samples of mechanical pencil leads designated HB that are mainly sold in Japan (including online orders). 31 samples could be divided into 26 kinds by pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry, differential thermal analysis and scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometry because of their wax components, trace elements, structures and so forth. Therefore, in this study, we concluded that it was effective for discriminating mechanical pencil leads that comparing their wax components, trace elements, structures and so on with others.

We attempt to discriminate pencil marks on writing paper from now on.

Keywords: *mechanical pencil leads; Pyrolysis gas chromatography/mass spectrometry; Differential thermal analysis; scanning electron microscope-energy dispersive X-ray spectrometry*

日本で多用されるシャープペンシル用芯は、落書きや書類の偽造等の犯罪に使用されることがある。従って、シャープペンシル用芯の異同識別は犯行用具の特定が必要な際に有用である。しかし、シャープペンシル用芯の異同識別に関する研究は殆ど見られないため、シャープペンシル用芯の異同識別に利用できる指標の探索を行った。

日本国内で購入した硬度 HB のシャープペンシル用芯 31 点について、熱分解ガスクロマトグラフィー／質量分析法、示差熱分析法及び走査型電子顕微鏡－エネルギー分散型 X 線分光法を行ったところ、含浸される油の種類、微量元素及び芯の構造等に着目することによって、31 点を 26 種類に分類することができ、シャープペンシル用芯の異同識別には、これらの差異を比較することが有効であると考えられた。

今後、紙面に筆記されたものの異同識別についても検討する予定である。

© The Chemical Society of Japan

生体内におけるシアン定量法の開発

（同志社大理工）○北川 清香・北岸 宏亮

Development of a simple method for determination of cyanide *in vivo*

(*Fuculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) ○Sayaka Kitagawa, Hiroaki Kitagishi

Hydrogen cyanide (HCN) is a poisonous gas in the fire fumes. It binds to cytochrome *c* oxidase in the mitochondrial respiratory chain, which is lethal at low concentrations. However, it has been generally difficult to quantify cyanide in the biological samples. In this work, we used an artificial hemoglobin model compound (**hemoCD-I**), which is synthesized in our laboratory as a cyanide quantitative reagent. Using **hemoCD-I**, we quantified the cyanide ion concentrations in the blood and organs of cyanide-poisoned mice based on a simple spectrophotometric method.

Keywords : hydrogen cyanide; heme protein; animal experiments; cyanide poisoning; cytochrome c oxidase

シアン化水素(HCN)は火災等で一酸化炭素(CO)などと共に発生する有毒ガスである。HCN から生じるシアン化物イオン(CN^-)は、ミトコンドリアに含まれるヘム活性中心に配位することで強い毒性を示す。しかしながら HCN 中毒になった場合でも、生体内組織にどれくらいのシアン化物イオンが含まれているのかを定量することが困難である。そのため、シアン中毒の危険性やメカニズムについて、あまり理解されていないのが現状である。既存の HCN 定量方法であるピリジン-ピラゾロン法 [1]は、実験操作が煩雑であり多くの時間を要するため、臨床や剖検の現場ではほとんど適用されてこなかった。本研究では、生体内でシアン化物イオン(CN^-)を選択的に強く結合する人工ヘモグロビンモデル化合物(**hemoCD-I**) (Figure 1)[2]を用いて、これを生体内 CN^-定量試薬として利用することを試みた。**hemoCD-I** は、水中で CN^-を $K = 10^6\ M^{-1}$ 程度で結合し、その結合の強さは pH に依存する。この pH 依存性は，**hemoCD-I** のアクア配位子の酸解離(pK_a = 7.4)および HCN の酸解離(pK_a = 9.2)によって説明できる。吸収スペクトル滴定実験の結果、**hemoCD-I** によるシアン化物イオンの定量には pH = 8.0 の条件が適していると判断した。pH 8.0 におけるシアン化物イオンの検量線を **hemoCD-I** の吸収スペクトル変化に基づいて作成し、その検量線を用いた生体内シアン化物イオンの定量アッセイの確立を試みている。

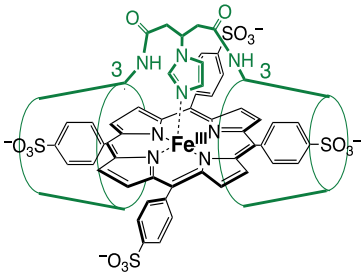


Figure 1. Structure of a CN^- receptor, **hemoCD-I**.

1) Okada, Y.; Miyaguchi, H. *Forensic Toxicol.* **2020**, *38*, 542–546.
2) Watanabe, K.; Kitagishi, H.; Kano, K. *ACS Med. Chem. Lett.* **2011**, *2*, 943−947.

© The Chemical Society of Japan

蛍光ナノダイヤモンドを用いた脳内ミクログリアの免疫応答機能解析

（名古屋大学[1]・量研機構[2]）
○小林真帆波[1]・阪野樹生[1]・加藤由美[1]・和氣弘明[1]・湯川博[1,2]・馬場嘉信[1,2]

Immune response analysis of microglia cell in the brain using fluorescent nanodiamonds.

(*Nagoya university[1], National institutes for Quantum and Technology[2]*) ○Mahana Kobayashi[1], Naoki Banno[1], Yoshimi Kato[1], Hiroaki Wake[1], Hiroshi Yukawa[1,2], Yoshinobu Baba[1,2]

With the aging of the population in recent years, the number of patients with neurologically intractable diseases such as Alzheimer's and Parkinson's has become a worldwide problem. Recent studies have revealed that cells called microglia are involved in the onset and progression of these diseases. Microglia are phagocytic macrophages that exist in the brain and have the ability to phagocytose beta-amyloid, which is closely related to the development of Alzheimer's disease, through activation. It has been reported that the activation of these microglia is temperature-dependent, but the detailed mechanism has not yet been elucidated.

In this study, we labeled microglia with fluorescent nanodiamond, which is expected to function as a temperature sensor, and measured the temperature using ODMR microscopy to analyze the mechanism of the immune response of these cells. We have confirmed the introduction of fluorescent nanodiamonds into microglial cells in vitro by confocal microscopy. Based on these results, they intend to analyze the immune response function of microglia in the brain by measuring their temperature.

Keywords: Analysis; Nanodiamonds; Microglia

近年の高齢化の進行に伴い、アルツハイマー病等の神経難病患者の増加が世界的な問題となっている。最近の研究で、ミクログリアと呼ばれる細胞がこれらの疾患の発症や進行に関わっていることが明らかになってきている。ミクログリアは脳内に存在する貪食マクロファージであり、アルツハイマー型認知症の発症と深く関係しているβアミロイドを活性化によって貪食する機能を持つ。このミクログリアの活性化には温度依存性があることが報告されているが、その詳細な機構は未解明のままである。

本研究では、温度センサーとして高い機能が期待できる蛍光ナノダイヤモンドによりミクログリアを標識し、光検出磁気共鳴（ODMR）を計測可能な蛍光顕微鏡による温度計測を行うことで同細胞の免疫応答の機構を解析する。これまでに、*in vitro* において、蛍光ナノダイヤモンドのミクログリア細胞内への導入を共焦点顕微鏡により確認した。現在、この結果をもとに、脳内ミクログリアの温度計測による免疫応答機能解析を進めている。

© The Chemical Society of Japan

量子ドット温度センサーを用いた老化診断に向けた皮下脂肪機能評価

(名大[1]、量研機構[2])
○柴田幸蔵[1]・田中都[1]・菅波孝祥[1]・湯川博[1-2]・馬場嘉信[1-2]

Evaluation of *in vivo* subcutaneous fat function using quantum dot temperature sensor for diagnosis of aging.

([1]*Nagoya University*, [2]*National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology*)
○Kozo Shibata[1], Miyako Tanaka[1], Takayoshi Suganami[1], Hiroshi Yukawa[1-2], Yoshinobu Baba[1-2]

In recent years, the development of semiconductor nanomaterials, quantum dots (QDs), has been accelerated for biological applications. Our group has succeeded in developing novel QDs that can measure temperature, and they are expected to be used as temperature sensors in vivo. In this study, we used QDs to measure the temperature of adipose tissue, which is believed to be involved in the aging process. Brown adipose tissue (BAT) and white adipose tissue (WAT) exist in adipose tissue, and BAT suppresses the decrease in body temperature. However, long-term cold stimulation also causes WAT to brown and produce temperature. It has been suggested that this browning capacity decreases with aging.
We have confirmed that changes in the surrounding environment (e.g., pH) do not affect the fluorescence intensity ratio of AIGS QDs synthesized from Ag, In, Ga, and S as QDs temperature sensors. We also confirmed that the reagent can increase the temperature of brown adipocytes in mice. In the future, we will investigate the temperature resolution with AIGS in adipose tissue and eventually evaluate the function of adipose tissue using AIGS.
Key words: Analytical Chemistry; Quantum dot; Adipose tissue

近年、半導体ナノ材料である量子ドット(QDs)の開発が進み、生体応用が加速している。我々のグループでは、温度測定可能な新規 QDs の開発に成功しており、生体内での温度センサーとして期待を集めている。本研究では老化現象に関与するとされている脂肪組織の温度計測を QDs により実現した。脂肪組織には褐色脂肪組織(BAT)と白色脂肪組織(WAT)が存在し、BAT では体温低下を抑制する。しかし、長期の寒冷刺激により WAT も褐色化し、温度を産生するようになる。この褐色化能は老化に伴い低下することが示唆されている。
これまでに、QDs 温度センサーとして Ag,In,Ga,S から合成された AIGS QDs の周辺環境の変化(pH など)が蛍光強度比に影響を与えないことを確認した。また、試薬を用いてマウスの褐色脂肪細胞の温度を上昇させられることも確認した。今後は、脂肪組織における AIGS での温度分解能を調べ、最終的には AIGS を用いての脂肪組織の機能評価を行う。

© The Chemical Society of Japan

メチルセルロースヒドロゲルのゲル化過程と水の状態に対するアミノ酸の影響

（神奈川大理）古垣将、西本右子
Effect of amino acids on the water state and gelation of Methylcellulose hydrogel
(Faculty of Science, Kanagawa University)
○Sho Furugaki, Yuko Nishimoto

Methyl cellulose hydrogel form thermo reversible gels that gel when heated. With the addition of PEG, gelation is in two stages. When salt is added, the gelation and the water state in the gel was differ depending on the type of salt. On the other hand, it has been reported that the addition of amino acids to hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) changes the gelation temperature depending on the hydrophobicity of the added amino acids.

In this study, we focused on the gelation process and water state of MC hydrogels when amino acids and polyhydric alcohols were added.

Keywords：Water state, thermo reversible hydrogel, methyl cellulose, amino acid

メチルセルロース(MC)ヒドロゲルは、加熱によりゲル化する熱可逆性ゲルである。ポリエチレングリコール(PEG)の添加によってゲル化は 2 段階となる。さらに塩を添加すると塩によって影響が異なった。一方ヒドロキシプロピルメチルセルロース（HPMC）ではアミノ酸を添加すると添加したアミノ酸の疎水性によってゲル化温度が変化するとの報告がある。本研究では、アミノ酸及び多価アルコールを添加した際の MC ヒドロゲルのゲル化過程と水の状態に注目した。

アミノ酸として中性アミノ酸のうち、水への溶解度の異なる Gln, Ser, Thr を取り上げ、MC400(ユニットモル分率 1.0×10^{-3})にアミノ酸濃度 1, 5, 10, 25, 50, 75, 100 mM となるよう添加して試料とした。ゲル化開始温度を粘度計(AND Company, Vibro Viscometer SV-10)で、ゲル化温度を DSC(Hitachi High-Tech Sciences DSC7000)及びゲル化過程の水の状態を ^{17}O NMR(JEOL JNM-ECA400)で測定した。またゲル化前の溶液の水の状態を近赤外領域の水に注目して、UV-vis-NIR(JASCO V-770)で測定した。

検討したアミノ酸ではアミノ酸濃度に伴ってゲル化温度が低下したが、アミノ酸による差異は少ないことが分かった。^{17}O NMR の T_2 は昇温によって長くなり、ゲル化後一定となった。さらにアミノ酸の添加によって T_2 は長くなった。

検討した 3 種のアミノ酸の差異は少ないと考えられた。多価アルコールとの比較についても報告する。

1) 西本右子，熱測定，**46** (1), 30-34 (2019).
2) 持田茂樹，遠藤渉，下田瑛太，西本右子，分析化学，**67**，159－162（2018）
3) Yuko Nishimoto, Hiroki Eguchi, Eita Shimoda, and Toshiyuki Suzuki,
Analytical Sciences, **31**, 929-934(2015)

© The Chemical Society of Japan

ナノ量子センサを用いたマクロファージの貪食能評価

（名大工[1]・名大環境医学研究所[2]・名大院工[3]・名大未来社会創造機構[4]・量子科学技術研究開発機構[5]）
○菅さくら[1]・菅波孝義[2]・田中都[2]・湯川博[3-5]・馬場嘉信[3-5]
Evaluation of phagocytosis ability of macrophages using nano quantum sensor
([1]*Engineering, Nagoya University,*[2] *Research Institute of Environmental Medicine Nagoya university,* [3]*Graduate School of Engineering, Nagoya University,* [4]*Institute of Innovation for Future Society of Nagoya University,* [5]*National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology*)
○Sakura Suga,[1] Takayoshi Suganami,[2] Miyako Tanaka,[2] Hiroshi Yukawa,[3-5] Yoshinobu Baba[3-5]

In recent years, fatty liver disease, an abnormal accumulation of fat cells in the liver caused by poor diet, has become a major social problem. Non-alcoholic steatohepatitis (NASH), which progresses further and leads to fibrosis, has been reported to be one of the most common forms of chronic liver disease.
NASH is a disease that increases the risk of cirrhosis and hepatocellular carcinoma, and once fibrosis occurs, it is difficult to restore a normal liver, but the exact in vivo mechanism of fibrosis remains unclear. The current diagnostic methods are too invasive and difficult to diagnose and detect fibrosis at an early stage. In this study, we used nano quantum sensors to clarify the phagocytosis ability of macrophages in vitro before fibrosis, which is the starting point of inflammation. Based on the results of this study, we intend to elucidate the in vivo mechanism and investigate early diagnosis of NASH.
Keywords: Analytical Chemistry; liver; macrophage; Nano Quantum Sensor

近年、食生活の乱れが起因となり、肝臓に異常に脂肪細胞が蓄積され、脂肪肝に陥ることが大きな社会問題となっている。さらに病状が進行し、繊維化状態に陥る非アルコール性脂肪性肝炎(NASH)が慢性肝疾患の最も一般的な形態の 1 つであると報告されている。
NASH は肝硬変と肝細胞癌のリスクを高める疾患であり、一度繊維化が起きると正常な肝臓に回復するのは困難であるが、繊維化の正確な *in vivo* メカニズムは未だ解明されていない。また、現行の診断方法では侵襲性が高く、早期的な診断、発見は困難であるため、新規診断法の創成が求められている。本研究では、ナノ量子センサを用いて、炎症の起点となる繊維化以前におけるマクロファージの貪食能を *in vitro* において明らかにした。今後は、研究結果を基に、*in vivo* メカニズムの解明に繋げ、NASH 早期診断の検討を行う心算である。

© The Chemical Society of Japan

蚕糞抽出成分の働きと石けんの皮膚残留性に関する研究

(株式会社アート(群馬)[1]・群馬産業技術センター繊維工業試験場[2]・明星大学[3]・花小金井ひがし皮ふ科[4])○渡邉幸夫[1,3]・伊藤久夫[1]・近藤康人[2]・東 直行[4]・赤井真優[3]・梶原英香[3]・中川美優[3]・野嶋佑奈[3]・清水京花[3]・澤田忠信[3]

Study on skin persistence of soap containing silkworm droppings extract ([1]*Art Co. Ltd.,* [2]*Gunma Industrial Technology Center Textile Research Institute of Gunma,* [3]*Meisei University,* [4]*Hanakoganei Higashi Skin Clinic)* ○Yukio Watanabe[1,3], Hisao Ito[1], Yasuhito Kondo[2], Naoyuki Higashi[4], Mayu Akai[3], Hanaka, Kajiwara[3], Miyu Nakagawa[3], Yuuna Nojima[3] , Kyoka Shimizu[3] , Tadanobu Sawada[3]

The silkworm droppings extract(SDE) component, provide a benefit for extract from the excrement of silkworms of which are a non-toxic material, has a many medicinal effects to treat skin diseases such as atopy dermatitis, allergic itching, for antiviral and antibacterial actions in the skin. The results of *in vivo* skin persistence test suggest that SDE component have an excellent antiviral, antibacterial or anti-allergic activities, and especially expected to an improvement effect of skin barrier. Further studies will be required to clarify a prevent rough dry skin, in the function of stratum corneum with SDE component, is persistent on the skin.

Keywords: Silkworm droppings extract; Soap; Skin persistence; Antiviral and antibacterial activities; Skin care

[背景・目的] 養蚕技術はシルクロードを経てわが国に伝わり、養蚕繭の絹繊維(フィブロイン)織物は弥生期、また鎌倉・弘安期では絹染の袈裟などが知られている。現在の養蚕繭生産量は群馬県が日本一である。桑葉を食べて成長する蚕の糞の中には代謝産物の不飽和脂肪酸(C18:1 etc)、抗ウイルス性[1,2]、抗アレルギー性[3]、アミノ酸などの皮膚保湿性成分や葉緑素(クロロフィル)、Ca、Mg 等の有効成分が豊富に含まれている。本研究はこの蚕糞抽出成分の働きに注目した新たな手洗い石けんを開発した。石けんで手洗いした後の蚕糞抽出成分の皮膚残留性について赤外全反射減衰(ATR)測定による皮膚残留性試験法[4]から検証した。

[実験] 保湿クリームなどを塗布していない皮膚(利き手でない母指球部)部位を温水(36℃)で 20sec 間洗浄した後、純水スプレーで皮膚を満遍なく洗った。余分な水分を除去した皮膚部位を赤外 ATR 台座に密着させて ATR 測定を行った(素肌)。次に蚕糞抽出成分を含む 2.0%石けん溶液 10μℓを皮膚部位に 2 分間塗布した後、ATR 測定を行った(未洗浄)。続いて純水 500mℓ入りイルリガートル(皮膚と洗浄口の距離を 10 ㎜設定)でおよそ 60sec 間皮膚部位を洗浄した。その後、余分な水分を除去して ATR 測定を行った(洗浄 0 分後)。それ以降 5 分間隔で 20 分間それぞれ ATR 測定を行い、また ATR 測定毎に皮膚保湿度(モイスチャーチェッカー)、皮膚温度(放射温度計)、皮膚pH(HORIBA 製半導体センサー;ISFET pH 電極)の測定もそれぞれ行った。

[結果] ATR 差スペクトル解析の結果、手洗った後の皮膚部位には蚕糞抽出成分のみが残留していることが判明した(被験者数 N=32)。洗浄 0 分後の皮膚 pH 値は素肌のものよりも低くなったが、未洗浄の場合では蚕糞抽出(pH=9.8)溶液の塗布による皮膚アルカリ中和能の働きで 6.5 付近まで低下することがわかった。さらに角層細胞ケラチンタンパク質の等電点(pH=5.0)により 4.0 付近まで収束すると考えられる。皮膚 pH 測定は洗浄前後の皮膚のバリア機能の変化など、スキンケアに関連するパラメーターの一つである。特に、アトピー性皮膚炎の皮膚 pH 値はアルカリ性である。

(1)Mingqian Li, et al., *Evid.-Based Complement. Alternat. Med.,* **2021**, 29:8819538.
(2)Dae Woon Choia, et al., *Bioscience, Biotechnology Biochemistry*, **2018**, 82, 1531-1538.
(3)Sun Young Jung, et al., *J. Sci. Food. Agric.,* **2019**, 99, 7008-7015.
(4)Yukio Watanabe, et al., *66th J. Silk Sci. Tech. Jpn*, **2019**, O-009; *Pacifichem2021*, Poster#, 3412981, 3413456, 3575291, Dec. 20, **2021**.

© The Chemical Society of Japan

CRISPR/Cas12a シグナル増幅機能を活用した折り紙型免疫測定デバイス

（慶大院理工）○鈴木 輝・童 国棟・蛭田 勇樹・チッテリオ ダニエル
CRISPR/Cas12a-Based Signal-Amplified Origami Device for Immunoassay (*Graduate School of Science and Technology, Keio University*) ○Hikaru Suzuki, Guodong Tong, Yuki Hiruta, Daniel Citterio

Clustered regularly interspaced short palindromic repeats (CRISPR)/Cas12a, which represent one type of endonucleases, exhibit a collateral activity, which randomly cleaves non-targeted single stranded DNA (ssDNA) in their proximity when specifically recognizing a target double strand DNA (dsDNA). Biosensing approaches based on this so-called *trans*-cleavage activity have gained strong focus as a method to detect nucleic acids. However, few CRISPR-based biosensors have been developed for non-nucleic acid detection. We present here a simple, rapid, and highly sensitive detection method for non-nucleic acid targets by integrating the CRISPR/Cas12a system and an enzyme-linked immuno-sorbent assay (ELISA). An origami paper-based device has been designed, and the detection of targets on the paper substrate is based on the measurement of the fluorescence signal caused by Cas12a cleaving a probe ssDNA, which has been labeled by a fluorescent dye and a quencher at both ends, respectively.

It was confirmed that the fluorescence signal due to *trans*-cleavage was observed on the paper substrate only when Human IgG, which was used as a model target, was present. Subsequently, parameters such as the reagent concentration, volume and reaction time were optimized, and we successfully obtained concentration response for Human IgG.
Keywords : CRISPR/Cas12a; DNA; Immunoassay; ELISA; Paper-based analytical device

CRISPR/Cas12a は、核酸分解酵素の一つであり、標的の二本鎖 DNA を特異的に認識すると同時に、周囲の非標的一本鎖 DNA を無作為に切断する（トランス切断）という特徴をもつ。このトランス切断を利用したバイオセンシング技術は、核酸を高感度に検出する方法として注目を集めているが、非核酸分子の検出への適用例は少ない[1]。そこで本研究では、CRISPR/Cas12a システムと ELISA を組み合わせることで、非核酸分子を迅速、簡便、高感度に検出する方法を開発した。折り紙型の紙基板デバイスをデザインし（Fig. 1）、紙基板上において Cas12a が一本鎖 DNA（両端に蛍光色素とクエンチャーを標識したもの）を切断することで生じた蛍光を測定する。

実際に折り紙型のデバイスを使用し、紙基板上でトランス切断による蛍光が観測できることを確認した。その後、試薬濃度・塗布量、反応時間などのパラメータを最適化し、モデルターゲットであるヒト IgG の濃度応答を得ることに成功した。

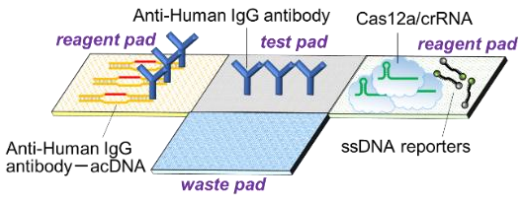


Fig. 1 Device design

1) Xiong, Y. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (1), 207–213.

© The Chemical Society of Japan

抗 EpCAM アプタマー修飾金フィルターを利用した血中循環腫瘍細胞の可逆的捕捉

（熊本大院先端[1]・（株）オジックテクノロジーズ[2]・熊本大院生命[3]）○千々岩　風音[1]・北村　裕介[1]・林　榛菜[1]・中島　雄太[1]・安田　敬一郎[2]・岩槻　政晃[3]・熊本　清太郎[2]・勝田　陽介[1]・中西　義孝[1]・馬場　秀夫[3]・井原　敏博[1]
Reversible capture of circulating tumor cells in blood using an anti-EpCAM aptamer-modified gold filter ([1]*Faculty of Advanced Science and Technology, Kumamoto University,* [2]OGIC Technologies Co., Ltd., [3]*Faculty of Life Sciences, Kumamoto University*) ○Kazane Chijiiwa,[1] Yusuke Kitamura,[1] Haruna Hayashi,[1] Yuta Nakashima,[1] Keiichiro Yasuda,[2] Masaaki Iwatsuki,[2] Seitaro Kumamoto,[2] Yousuke Katsuda,[1] Yoshitaka Nakanishi,[1] Hideo Baba,[3] Toshihiro Ihara[1]

Tumor cells shed from primary and metastatic cancers into blood are called circulating tumor cells (CTCs). EpCAM, a membrane glycoprotein is highly expressed on most carcinoma and is identified as an excellent diagnostic and prognostic marker for a variety of carcinomas. In this study, we have achieved selective capture of CTCs based on physical and chemical separation using a gold filter modified with an anti-EpCAM nucleic acid aptamer. The captured cells could be recovered by the addition of the complementary strand of aptamer.
Keywords：Circulating tumor cells; Nucleic acid aptamer; Cell separation; Liquid biopsy

原発腫瘍組織から剥離し血流に乗って全身を循環している細胞は血中循環腫瘍細胞（Circulating tumor cell, CTC）と呼ばれ、非侵襲的な診断を実現する新たなマーカーとして着目されている。多くの腫瘍細胞の細胞膜上には、EpCAM という膜タンパク質が高発現している。本研究では抗 EpCAM 核酸アプタマーを修飾した金フィルターを用い、物理的選別と化学的選別の二つの要素を組み合わせて腫瘍細胞の選択的捕捉を試みた。また、回収した CTC を培養することで、ゲノム解析や薬剤感受性のスクリーニングも実現可能となる。生理的条件下におけるアプタマーの相補鎖の添加といった非常にマイルドな条件による捕捉された CTC の回収を検討した。

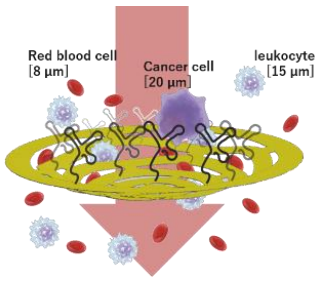


Fig.1. Specific capturing of CTC using an anti-EpCAM aptamer-modified gold filter.

まず、5’末端チオール化抗 EpCAM アプタマーと 6-Mercapto-1-Hexanol を 1：10 の割合で混合し、金フィルターに修飾した。MDA-MB-453（ヒト乳癌細胞）や HEK-293T（ヒト胎児腎細胞）を同修飾フィルターに通液したところ、MDA-MB-453 が選択的に捕捉されることがわかった。MDA-MB-453 が捕捉されたフィルターに対し、相補鎖もしくはその配列をスクランブル化した DNA を添加し、25° C で 10 分間浸漬した。スクランブル化 DNA を添加した場合、ほとんどの細胞がフィルター上に残存していた。一方、相補鎖を添加した場合、細胞はただちに上澄みに遊離し、フィルター表面にはほとんど残存しなかった。細胞を計数した結果、およそ 90%と高い回収率（上澄み中の総細胞数/捕捉された総細胞数）で細胞を回収できることが分かった。また、これらの操作を経ても細胞の生存率は全く低下しなかった。

© The Chemical Society of Japan

イオン対型亜鉛(Ⅱ)二核錯体型蛍光プローブにおけるアニオン応答

(阪教大[1]・阪技術研[2]) ○久保埜 公二[1]・田中 奏多[1]・柏木 行康[2]・谷 敬太[1]・横井 邦彦[1]

Anion Response of a Fluorescence Probe Based on Ion-pair Zinc(II) Dinuclear Complex

([1]*Osaka Kyoiku University*, [2] *Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*)
○Koji Kubono[1], Kanata Tanaka[1], Yukiyasu Kashiwagi[2], Keita Tani[1], Kunihiko Yokoi[1]

A newly fluorescent probe based on ion-pair zinc(II) dinuclear complex with 8-quinolinol derivative has been characterized by UV-Vis and fluorescence spectroscopy to research anion response of the probe complex. The probe solution of zinc(II) dinuclear complex in water displayed fluorescence. In the addition of diphosphate to the probe solution, fluorescence spectra showed selective decrease of emission intensity. The quantitative detection of diphosphate was obtained in the range 0-26 μM by Stern-Volmer plot. The results were compared with those of a previously reported the probe complex solution of water/methanol. The mechanism of the turn-off sensing in the probe complex was discussed from the changes of absorption spectra in the titration of diphosphate.

アニオンは生体内や環境水中に溶存しており，生体の生命活動において重要な役割を担っている。そのためアニオンの微量分析は重要である。定量分析法の中でも高感度な手法として蛍光プローブを利用した蛍光分析法が広く研究されている。これまでの研究で 5-クロロ-8-キノリノールにジピコリルアミンを導入した **HL** の亜鉛(II)錯体は水/メタノール溶液で蛍光を示し，二リン酸イオン（PPi）の共存下で選択的に消光することを確認した。しかし，この錯体の生成反応は副反応を伴い蛍光強度の減少が起こることから，錯体を結晶として単離することを考案し，得られた臭化亜鉛(II)錯体[$ZnBr_2$(**HL**)]の結晶を溶解したプローブ溶液では蛍光強度の改善が見られた。そこで，水への溶解性を高めるために硝酸亜鉛(II)との二核錯体結晶（[Zn_2(**L**)$_2$](NO_3)$_2$･2H_2O）を合成・単離し，スペクトル測定を行うことにより，この二核錯体の水溶液中におけるアニオン応答について検討した。

硝酸亜鉛(II)と **HL** を水/アセトン溶液中で等量反応させ，錯体結晶を得た。X 線構造解析よりイオン対型二核錯体であることを確認した。これを水 (HEPES pH 7.0) に溶解し，二核錯体としての濃度を 15 μM に調製し，各種アニオンを添加したところ，PPi 添加時に蛍光強度が減少した。この錯体溶液で PPi 滴定を行い，Stern-Volmer プロットを行うと 26 μM までの定量性が得られた（Fig.1）。この錯体の水/メタノール溶液，並びに $ZnBr_2$(**HL**)単核錯体水溶液での場合と比較すると，水溶液中ではこの二核錯体は解離し，単核錯体として PPi と相互作用していると考えられる。

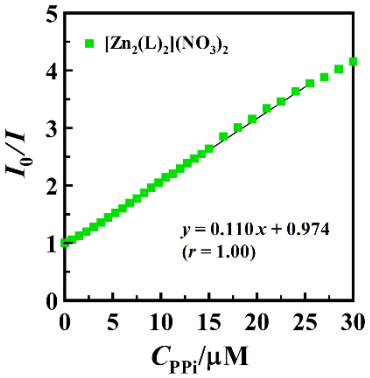


Fig. 1 Stern-Volmer plot

© The Chemical Society of Japan

純度評価を目的とした高純度酸化ランタンの精密重量分析

（産総研物質計測[1]）○三浦 勉[1]・和田 彩佳[1]
Precise gravimetric analysis of high-purity lanthanum oxide for purity evaluation ([1]*National Metrology Institute of Japan, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Tsutomu Miura,[1] Ayaka Wada[1]

National Metrology Institute of Japan, AIST is responsible to develop certified reference materials and to establish traceability to SI (The International System of Units) for chemical metrology. To realize SI traceability, the primary methods of measurement should be applied to value assignment of certified value of certified reference material. In this study, a precise gravimetric analysis method for high-purity lanthanum oxide was developed for purity evaluation. Lanthanum oxide was acid-decomposed, and diethyl oxalate was added to the solution to precipitate oxalate by a precipitation from homogeneous solution method. The oxalate was filtered, ashed, heated to 900 °C, and weighed as oxide. The unprecipitated La was determined by ICP-OES. Subsequently, H_2SO_4 was added to the weighed oxide, and after conversion to sulfate by heating at 600°C, it was weighed to validate the conversion rate from oxide to sulfate. Impurities in lanthanum oxide were evaluated by ICP-MS/MS. A purity value of 99.977 % ± 0.057 % (k=2) was obtained, and precise purity evaluation was achieved.
Keywords : Gravimetric analysis, Purity evaluation, ICP Mass Spectrometry, Certified Reference Material, Uncertainty

無機標準液は無機分析の基準となる重要な標準物質である。我々は国家計量標準機関の責務として、精確さの高い無機標準液認証標準物質を開発している。無機標準液の開発には、原料物質の純度を電量分析法、重量分析法、滴定法などの精確さの高い一次標準測定法で決定することが望ましい[1)]。ここでは、La 標準液の原料物質に用いる高純度酸化ランタンの純度を決定するために開発した精密重量分析法について発表する。重量分析法では秤量する化合物の形態を評価することが重要である。本法では、秤量した La 化合物を別の化合物に変換し、その変換率から秤量した化学形を検証した。まず、酸化ランタンを溶解し、La をしゅう酸ジエチルによる均一沈殿法でしゅう酸ランタンとして沈殿させた。沈殿をろ過し、灰化後、900 ℃に加熱し酸化物として秤量した。炉液に残留した La は ICP-OES で定量した。秤量した酸化物に硫酸を加え、硫酸塩に転換後、秤量し、酸化物から硫酸塩への変換率を検証した。酸化ランタン中の不純物は ICP-MS/MS で評価した。La_2O_3 としての純度 99.977 % ± 0.057 % (k=2)が得られ、精密な純度評価が達成できた。

1) Establishing comparability and compatibility in the purity assessment of high purity zinc as demonstrated by the CCQM-P149 intercomparison. J. Vogl, H. Kipphardt, S. Richter, W. Bremser, M. d. R. A. Torres, J. V. L. Manzano, M. Buzoianu, S. Hill, P. Petrov, H. Goenaga-Infante, M. Sargent, P. Fisicaro, G. Labarraque, T. Zhou, G. C Turk, M. Winchester, T. Miura, B. Methven, R. Sturgeon, R. Jährling, O. Rienitz, M. Mariassy, Z. Hankova, E. Sobina, A. I. Krylov, Y. A. Kustikov and V. V. Smirnov. *Metrologia* **2018**, *55*, 211.

© The Chemical Society of Japan

Design and Synthesis of A–π–D-Type Fluorescent Dye and Preparation of Sensor Membranes for Water Content Sensing in Organic Solvents

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*, [2]*PRESTO, Japan Science and Technology Agency*) ○ Ami Morimoto,[1] Kenji Sueyoshi,[1,2] Tatsuro Endo,[1] Hideaki Hisamoto[1]

Keywords: Water content; Optode; Fluorescence; Intramolecular charge transfer; Dye

Sensing of water content is in demand for chemistry and industry, such as quality inspection of a reaction solvent and determination of fuel impurity. The commonly used Karl Fischer titration[1] could quantify the amount of water in wide range from 1 ppm to 100%.[2] However, this method needs lab equipment and could not detect water in obstructive solvents, such as methanol. To overcome these difficulties, we focused on the optical sensor membranes based on the A–π–D-type fluorescent dye bearing a betaine structure which forms intramolecular hydrogen bonds.

First, fluorescence properties in organic solvents or water-mixed solvents were investigated. The fluorescence intensity of the dye decreased as solvent polarity and/or water content in an organic solvent increased. These results indicate that the increase of polarity affected the stability of intramolecular hydrogen bonds. Then, to simplify the detection of water content in organic solvents, we prepared dye-immobilized copolymer membranes. A terminal vinyl group was introduced to the A–π–D-type dye and was copolymerized with various monomers, such as acrylamide and 2-hydroxyethyl methacrylate, on surface-modified glass by 3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate.[3] Prepared dye-immobilized copolymer membranes were immersed in water/organic solvent mixture, and fluorescence properties were investigated. Each membrane successfully detected water in organic solvents even in methanol and DMSO as shown in Fig. 1. In addition, the sensitivity of water content sensing could adjust by designing the composition of dye-immobilized copolymer membrane because the difference in the degree of membrane swelling affects the ease of twisting of the dye molecule, *i.e.*, stability of the intramolecular hydrogen bonds.

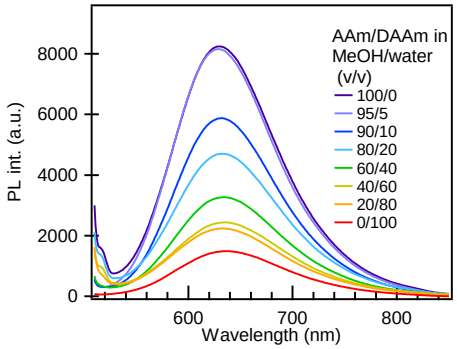


Fig. 1. Fluorescence spectra of dye-immobilized copolymer membrane with acrylamide (AAm) and dimethyl acrylamide (DAAm) in water/methanol mixture.

1) K. Fischer, *Angew. Chem*. **1935**, *48*, 394. 2) T. Osakai, *Rev. Polarogr*. **2017**, *63*, 101. 3) H. Hisamoto, *et al.*, *Anal. Chem*. **1998**, *70*, 1255.

© The Chemical Society of Japan

イオン選択性オプトードを用いた pH 非依存かつ継続的な汗中電解質測定のためのウェアラブルスキンパッチ

（慶大院理工）○白井樹・嶋田浩平・蛭田勇樹・チッテリオ ダニエル

Wearable skin patch for pH-independent and continuous measurement of electrolytes in sweat with ion-selective optodes (*Graduate School of Science and Technology, Keio University*)○ Itsuki Shirai, Kohei Shimada, Yuki Hiruta, Daniel Citterio

Sweat is currently attracting attention as a biofluid to monitor health status, because it is easy to collect continuously. For this reason, wearable devices are being developed that use sweat as a sample for continuous detection of various analytes. Also, ion-selective optodes (ISOs) with solvatochromic dyes have been used for pH-independent ion detection. However, continuous and reversible ion detection in fluids has yet to be confirmed[1]. Thus, we prepared an ISO disc that shows a reversible reaction by introducing a long alkyl chain into the solvatochromic dye to suppress the complete elution of the dye into the aqueous sample phase. Skin patches were then fabricated using these disks. A drainage area was introduced into the skin patch to allow for continuous sweat uptake through rapid sweat evaporation. Continuous colorimetric detection of metal ions in a flowing sample was achieved.

Keywords : Ion analysis, colorimetric analysis, wearable devices, paper based analytical devices

汗は血液や尿などと比較して継続的に採取可能で、健康状態を示すマーカーとして注目が高まっている。そのため、汗をサンプルとして用いて継続的な検出を行うウェアラブルデバイスの研究が行われている。また、pH に依存しないイオンの検出方法として、ソルバトクロミック色素を用いたイオン選択性オプトード(ISO)がある。しかし、この ISO において流体に対して継続的かつ可逆的な検出が可能どうかは確認されていない [1)1]。そこで、色素に長いアルキル鎖を導入し、水相への色素の完全な溶出を抑えることで、可逆的な反応を示す ISO ディスクを作製した。そしてこのディスクをスキンパッチに統合した。さらにスキンパッチに、迅速な汗の蒸発により継続的な汗の取り込みを可能にする排水エリアを導入し、サンプル中の金属イオンの継続的な比色検出を実現した。

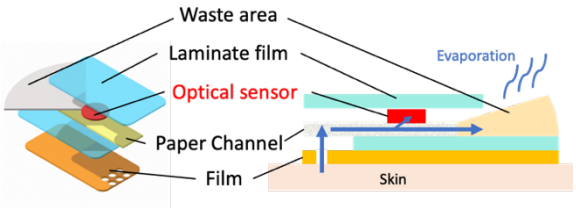


Fig. 1 デバイスデザイン

1) Wang, X. Zhou, Y. Decker, V. Meyerhoff, M. Sun, M. Cui, Y. *Anal Methods*. **2020**, *12*, 2547–2550

© The Chemical Society of Japan

非ステロイド性抗炎症薬 (NSAIDs) と塩基性薬物間の静電相互作用に対する疎水性水和の寄与

（東理大薬 [1]）○古賀 遼太郎 [1]・後藤 了 [1]

Contribution of hydrophobic hydration to electrostatic interactions between nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and basic drugs.

([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Tokyo University of Science*) ○Ryotaro Koga,[1] Satoru Goto[1]

It has been reported that when acidic non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) and basic drugs such as antihypertensives and local anesthetics coexist in water, changes in the solubility of the drugs occur, and the drug-drug interactions that occur here require detailed investigation. In this study, we evaluated drug-drug interactions in solutions from the diffusion behavior of drugs present in solutions by electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and diffusion-ordered NMR spectroscopy (DOSY). It was found that the acidic and basic drugs used in this study coexist in an aqueous solvent and cause electrostatic interactions that decrease the molar electrical conductivity of the solution. The MD simulation in water also showed that the two caused neutralization of the electrostatic potential during the association and the formed association existed in water due to hydrophobic hydration.

Keyword : Diffusion coefficient, Intermolecular interactions, Hydrophobic hydration, Nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

多種類の薬を併用する多剤併用療法には薬物間相互作用による薬効の変化や副作用が発現する危険性がある。特に酸性薬物である非ステロイド性抗炎症薬 (NSAIDs) と降圧薬や局所麻酔薬をはじめとする塩基性薬物が水中に共存するとき、薬物の溶解性に変化が生じることが報告されており、ここで生じている薬物間相互作用については詳細な検討が必要である。本研究では電気化学インピーダンス分光法 (EIS) や拡散秩序 NMR 分光法 (DOSY) により溶液中に存在する薬物の拡散挙動から溶液中での薬物間相互作用を評価した。本研究で用いた酸性薬物と塩基性薬物は水系溶媒中に共存することで、溶液のモル電気伝導率を低下させる静電相互作用を引き起こしていることが明らかになった。また水中での MD シミュレーションにより、両者は会合時に静電ポテンシャルの中和を引き起こし形成された会合体は疎水性水和により水中に存在することが分かった。

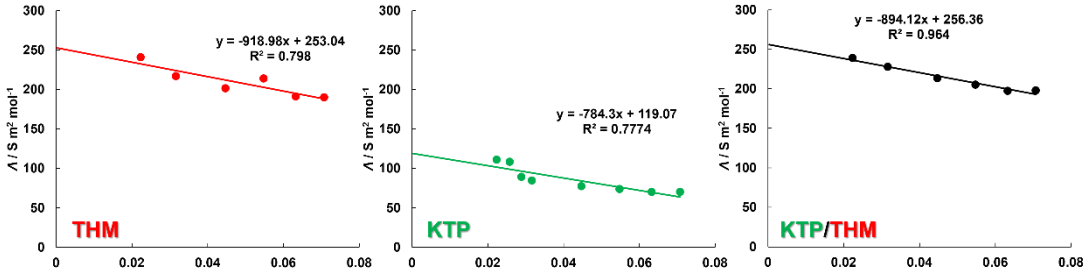


図 1. 薬物濃度に対するモル電気伝導率の変化。THM : チアミン塩酸塩, KTP : (*S*)-ケトプロフェンナトリウム

© The Chemical Society of Japan

プラズモン増強イメージングによる免疫力マーカー：カンジダマンナン計測

(関西学院大[1]・信州大[2])・○能見　隆登[1]・大泉　壮平[1]・八子　将也[1]・名和　靖矩[1]・田和　圭子[1]・栗田　浩[2]

Candida Mannan detection for immunity with plasmon-enhanced fluorescence imaging

([1]*Kwansei Gakuin University*, [2]*Shinshu University*) ○Ryuto Noumi,[1] Sohei Oizumi,[1] Masaya Yako,[1] Yasunori Nawa,[1] Keiko Tawa,[1] Hiroshi Kurita[2]

Candida mannan included in oral *Candida* was shown to be an immunity marker by Kurita et at. Sensitive quantitative detection of *Candida* mannan can manage health care based on immunity. In our laboratory, *Candida* mannan has been detected angle scanning surface plasmon enhanced fluorescence measurement. In this study, *Candida* mannan was detected with fluorescence microscope to improve assay time and sensitivity. We constructed sandwich immunoassay by *Candida* mannan capture antibody bonded to chip with PEG-crosslinker, *Candida* mannan antigen, and detection antibody, and fluorescently 2nd antibody. Fluorescence images were taken for 1ng/ml and 0ng/ml *Candida* mannan solutions and by the analysis of fluorescence intensity *Candida* mannan was detected.

Keywords : Plasmon; Immunosensor; Microscope; Candida mannan; Immunity

口腔カンジダ菌に含まれるカンジダマンナンは、免疫力マーカーとしての役割を果たすことが栗田らによって示されてきた[1]。カンジダマンナンの高感度な定量検出が可能になれば、この数値を基準にした健康管理ができる。これまで当研究室では、角度走査型表面プラズモン増強蛍光測定装置を用いてカンジダマンナンの検出を行ってきた。本研究では、迅速かつ検出感度向上を目指し、蛍光顕微鏡を用いたカンジダマンナンの検出に取り組んだ。カンジダマンナンを検出するためのサンドイッチイムノアッセイは、従来と同様でカンジダマンナン捕捉抗体をPEGクロスリンカーでチップ表面に結合し、カンジダマンナン抗原、検出抗体、蛍光標識二次検出抗体で構築された。

蛍光顕微鏡でカンジダマンナン溶液の濃度1ng/mlと0ng/mlの蛍光像を撮り蛍光強度を評価することで区別する事が出来た。定量的なカンジダマンナン検出についても当日発表する。

[謝辞] 光硬化性樹脂を提供して下さった東洋合成工業に感謝します。

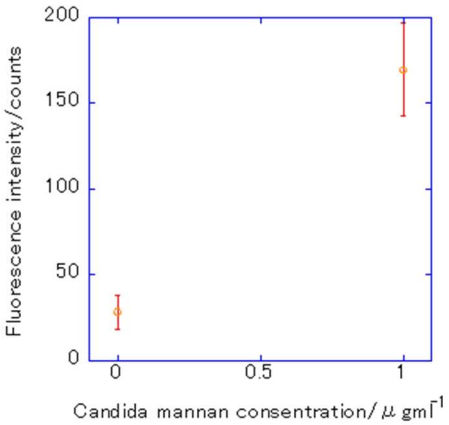


Figure 1. Relationship between *Candida* mannan concentration and fluorescence intensity

1) K. Hayashi, et al, *Journal of Oral and Maxillofacial Surgery, Medicine, and Pathology* **2017**, 29, 65.

© The Chemical Society of Japan

プラズモニックチップで捕捉されたエキソソームの蛍光顕微鏡観察

（関西学院大[1]）○冨上 眞[1]・福富 一真[1]・名和 靖矩[1]・田和 圭子[1]
Fluorescence imaging of a single exosome captured with plasmonic chip ([1]*Kwansei Gakuin University*) ○Makoto Tokami,[1] Kazuma Fukutomi,[1] Yasunori Nawa[1], Keiko Tawa[1]

Exosomes, which are extracellular endoplasmic reticulum, play an important role in intercellular communication and can predict future diseases. Detection of single exosomes is required because of heterogenous properties containing various proteins and RNAs, but it is difficult due to exosome size of 100 nm in diameter. Therefore, fluorescence microscopic observation of fluorescently labeled exosomes has been performed using a plasmonic chip that enhances the electric field. A plasmonic chip is a glass substrate covered with a thin metal film with a wavelength-sized periodic structure. In our laboratory, capture interface has been prepared on a Bull's eye-type plasmonic chip and fluorescently labeled exosomes have been observed under a microscope. In this study, after capturing exosomes on the chip, APC-labeled anti-CD9 antibody was added and single exosomes were evaluated.
Keywords : Exosome, Plasmon, Fluorescence microscopy, immunoassay

細胞外小胞体であるエキソソームは、細胞間のコミュニケーションにおいて重要な役割を担っており、罹患する疾病が予測できる。エキソソームは様々なたんぱく質やRNA を含み性質が不均一であるために、単一エキソソームでの検出が望まれるが、直径 100nm という小ささのため、その検出は難しい。そこで、プラズモニックチップを基板に用いて、蛍光標識された単一エキソソームの蛍光顕微鏡観察を行った。プラズモニックチップとは、波長サイズの周期構造を持っている金属薄膜で覆われたガラス基板であり、電場増強効果により蛍光を増強する。これまで当研究室では、ピッチ 480nm の Bull's eye 型プラズモニックチップ上にエキソソームを捕獲する系を調製し、蛍光標識エキソソームを界面に結合して顕微鏡下で、単一エキソソームの評価を行ってきた。本研究では、エキソソームをチップに捕獲した後、エキソソームに含まれる膜たんぱく質 CD9 に対する蛍光標識抗体(APC-Anti CD9)を加え、単一エキソソームの検出を行った。

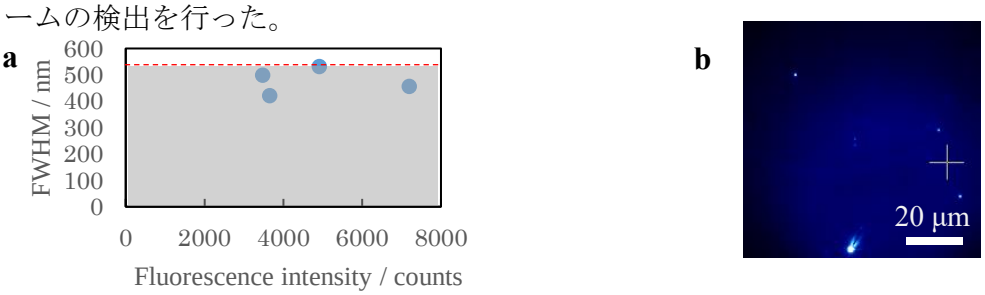


Fig1. (a) Full with at half maximum (FWHM) analysis for 1400 fM exosome solution, red broken line corresponds to threshold for a single exosome, (b) Fluorescence image for 1400 fM exosome solution. Bar corresponds to 20 μm.

© The Chemical Society of Japan

微量重金属イオン分析を目的とした比色シグナル増幅法の評価と確立

（慶大院理工）○中川 実咲・太田 瀬良・蛭田 勇樹・チッテリオ ダニエル

Evaluation and establishment of colorimetric signal amplification method for trace heavy metal ion analysis (*Graduate School of Science and Technology, Keio University*) ○Misaki Nakagawa, Sera Ohta, Yuki Hiruta, Citterio Daniel[1]

Microfluidic paper-based analytical devices (μPADs) are regarded as promising tools for point-of-need testing, because of advantages such as low cost, easy operation and rapid analysis. However, colorimetric analysis of heavy metal ions using μPADs lack the required sensitivity. In this study, to establish a highly sensitive colorimetric analysis method applicable to various heavy metal ions, a basic evaluation of the immobilization of indicators was conducted (Fig. 1). For quantitative evaluation, nickel, zinc, and iron ions were selected as targets, while poly (allylamine hydrochloride) and poly (diallyl dimethyl ammonium chloride) were used for immobilization. In addition, a two-layer analytical device, which enabled accumulation of coloring substances on the paper surface and concentration of the analyte from a large sample volume was fabricated. This device improved the sensitivity of a nickel ion assay, and the limit of detection was 0.02 ppm.

Keywords : Paper-based analytical device; Colorimetric analysis; Heavy metal ions

マイクロ流体紙基板分析デバイス(μPADs)は、低コスト、簡便な操作、迅速な分析などの利点から、幅広い分野での応用が期待されている。一方、少量で高い有害性を示す重金属イオンの比色検出において、十分な感度を達成していない。本研究では、多様な重金属イオンに対する高感度比色分析手法を確立するため、指示薬の固定化に関する基礎検討を行った。評価系は、Ni^{2+}、Zn^{2+}、Fe^{2+}の 3 種類をモデルターゲットとし、固定化剤としてポリアリルアミン塩酸塩(PAH)およびポリ(ジアリルジメチルアンモニウムクロリド) (PDDA)を選択した。各反応系に対して、濾紙の種類とポリマーの異なる組み合わせで着色物質の分布を評価し、その最適な組み合わせについて検討した（Fig. 1）。また、紙基板内部におけるサンプル溶液の浸透方向を逆向きにすることで、着色物質を紙表面に集積させる二層型分析デバイスを開発し、ニッケルイオン検出における感度向上を達成した。

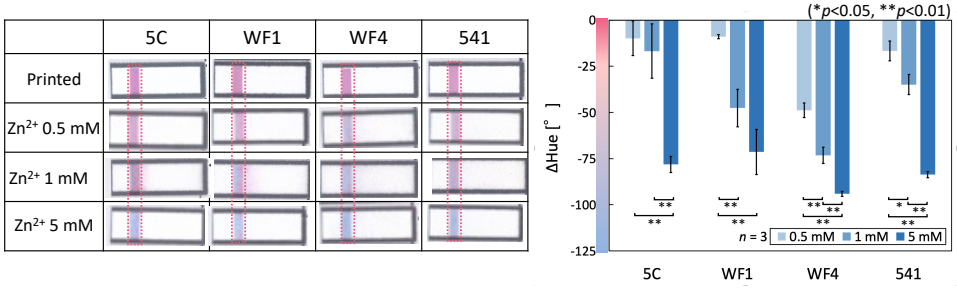


Fig. 1 Color change in Zn^{2+} / Zincon model in combination with PAH and the four types of filter paper

© The Chemical Society of Japan

[P2-3pm] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

Fri. Mar 24, 2023 1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-3pm-01] Synthesis of NHC-Ir Complex by Treating $[Ir(OMe)(cod)]_2$ with Hydroxyamide-substituted Azolium and Its Application for Asymmetric Reduction of Ketones

○Chika Nagao[1], Ryo Ichihara[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P2-3pm-02] Synthesis of optically active ferrocene derivatives by the rhodium-catalyzed asymmetric ring-opening and their application for catalytic asymmetric reactions

○Jimba Komei[1], Isoda Takamu, Tsurusaki Akihiro[1,2], Kamikawa ken[1,2] (1. Osaka Prefecture University, 2. Osaka Metropolitan University)

[P2-3pm-03] Stereoselective Synthesis of 4-Aryl-β-lactams via Intramolecular C– H Insertion Reaction

○Yuya Takase[1], Natsumi Kikuta[1], Kaori Takeuchi[1], Kosho Makino[1,2], Shunsuke Sueki[1,2], Masahiro Anada[1,2] (1. Fac. Pharm., Musashino Univ., 2. Res. Inst. Pharm. Sci., Musashino Univ.)

[P2-3pm-04] Development of Triazolium-Based α-Cationic Bidentate Phosphines

○Ryoto Tsuruoka[1], Ryosuke Haraguchi[1] (1. Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology)

[P2-3pm-05] Enatioselective Reduction of Ketones Catalyzed by Polystyrene-linked NHC-Ir Complex Generated from $[Ir(OMe)(cod)]_2$ Under Heterogeneous Conditions

○Masamune Koyabu[1], Ryo Ichihara[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P2-3pm-06] Iridium-Catalyzed Asymmetric Allenylic Alkylation of Allenyl Alcohols with Indoles

Takahiro Sawano[1], ○Manami Kobayashi[1], Ryo Takeuchi[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P2-3pm-07] Development of P,pyridine-type ligands using a chiral amine as a chiral source and their application to Pd-catalyzed allylic substitution reactions

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

[P2-3pm-08] Hydrosilylation reaction catalyzed by platinum complexes with phosphine-amidine chelate ligands

○Kohei Furuhashi[1], Yuka Yamamoto[1], Naofumi Tsukada[1] (1. Shizuoka university)

[P2-3pm-09] Synthesis of Allyl Palladium Complexes Containing Phosphinoamidine Chelate Ligands and their Application to Palladium-catalyzed Allylic Amination

○Shun Saito[1], Gaku Okuma, Mitsuhiro Harakawa, Naofumi Tsukada[1] (1. Shizuoka University)

[P2-3pm-10] β-selective arylation of acetal-protected heteroaromatic aldehydes catalyzed by a dinuclear palladium complex

○Shuya Ito[1], Naofumi Tsukada[1] (1. Shizuoka University)

[P2-3pm-11] Development of *trans*-Fused Tricyclic Scaffold Construction Method by Palladium-Catalyzed Cascade Reactions

©The Chemical Society of Japan

○Hideo Setsumasa[1], Kosuke Imai[1], Ikumi Kobayashi[1], Yosuke Hosoya[1], Masahisa Nakada[1]
（1. Waseda University）

[P2-3pm-12] Asymmetric Cu-catalyzed Allylic Substitution Reactions Using Hydroxyalkyl-substituted Azolium Salts Derived from Chiral Aminopropanols

○Yuki Nakahigashi[1], Yoshiki Kashioka[1], Satoshi Sakaguchi[1] （1. Kansai Univ.）

[P2-3pm-13] Asymmetric Aldol Reaction of α-Keto Esters Catalyzed by a Chiral Phosphine-Silver Alkoxide

○Ryusei Suga[1], Akira Yanagisawa[1] （1. Chiba University）

[P2-3pm-14] α-Azidation of β-Ketoesters Using Tin Alkoxide Catalysts

○Kohei Dezaki[1], Takamichi Watanabe[2], Koji Midorikawa[2], Akira Yanagisawa[1] （1. Chiba University, 2. Nippoh Chemicals）

[P2-3pm-15] Rhenium-Catalyzed C-C Bond Formation with 1,3-Dicarbonyl Units as a Leaving Group

○Shintaro Mori[1], Tsubasa Takagishi[1], Yutaka Nishiyama[1] （1. Kansai University）

[P2-3pm-16] Enhancement of aqueous solubility of nucleosides by complexation with organogermanium compound 3-(trihydroxygermyl)propanoic acid

○Yasuhiro Shimada[1], Syunya Shibata[1], Haruhiko Fukaya[2], Takae Nagasawa[1], Takashi Nakamura[1] （1. Asai Germanium Res. Inst., 2. Tokyo Univ. of Pharm. and Life Sci.）

[P2-3pm-17] α-Iodination of Alkenyl Esters Using Tin Alkoxide Catalysts

○Etsushi Saito[1], Takamichi Watanabe[2], Koji Midorikawa[2], Akira Yanagisawa[1] （1. Chiba University, 2. Nippoh Chemicals）

[P2-3pm-18] Nucleophilic addition to carbonyl and nitrile compounds by organozirconium complexes of conjugated enynes

○Saki Ito[1], Mari Kawate[1], Takemoto Takahiko[1], Noriyuki Suzuki[1] （1. Sophia University）

[P2-3pm-19] Benzylation of Isatinimines Using Metallic Barium

○Hiroto Sone[1], Akira Yanagisawa[1] （1. Chiba University）

[P2-3pm-20] Reactivity of Germapyramidanes

○Junkang Wang[1], Vladimir Ya. Lee[1], Takahiro Sasamori[1] （1. Faculty of Pure and Applied Sciences,Univ. of Tsukuba）

[P2-3pm-21] Two-way 1,5-Remote Asymmetric Induction from a Chiral Allyltin Reagent and Functional Group Transformation toward Natural Product Synthesis

○Hayami Kuniyuki[1], Nishigaichi Yutaka[1] （1. Shimane University）

©The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

$[Ir(OMe)(cod)]_2$ とヒドロキシアミド置換アゾリウムの反応による NHC-Ir 錯体の合成と触媒的不斉還元反応

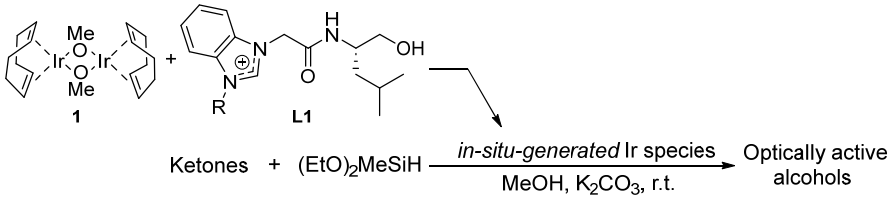
（関西大化学生命工）○長尾智香・市原 諒・坂口 聡

Synthesis of NHC-Ir Complex by Treating $[Ir(OMe)(cod)]_2$ with Hydroxyamide-substituted Azolium and Its Application for Asymmetric Reduction of Ketones (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Chika Nagao, Ryo Ichihara, Satoshi Sakaguchi

We have reported that the asymmetric silane reduction of ketone was catalyzed by $[Ir(cod)_2]BF_4$ combined with hydroxyamide-substituted azolium salt **L1** at room temperature. Now, we focused on the catalytic system consisting of readily available $[Ir(OMe)(cod)]_2$ (**1**) and **L1**. We expected that the OMe group on **1** would act as an internal base for deprotonation at the C2 position of **L1**. Thus, we assumed that the corresponding chiral NHC-Ir complex could be synthesized by the reaction of **1** with **L1**. In fact, treatment of **L1** with **1** in CH_2Cl_2 at room temperature afforded the desired NHC-Ir complex **2**. The ^{13}C NMR of **2** indicated that **2** was obtained as a diastereoisomeric mixture. Importantly, the asymmetric silane reduction of ketone was promoted under the influence of a small amount of **2**. Moreover, ketone could be reduced by using the *in-situ-generated* Ir(I) species derived from **1** and **L1**. This catalytic system was tolerated in asymmetric reduction reactions of various ketones, and the optically active alcohols were obtained in high yields and high enantioselectivities.

Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Asymmetric Catalyst; Silane Reduction Reaction

最近我々は、$[Ir(cod)_2]BF_4$ とヒドロキシアミド置換アゾリウム塩 **L1** を組み合わせることにより、ケトンの不斉シラン還元反応が室温下触媒されることを報告した。[1] 本研究では、容易に入手できる$[Ir(OMe)(cod)]_2$ (**1**)と **L1** からなる触媒系に注目した。この錯体中の OMe 基が **L1** の C2 位プロトンを引き抜く内部塩基として作用することを期待し、**1** と **L1** の反応によって対応するキラル NHC-Ir 錯体が合成できるものと考えた。実際、**1** と **L1** の反応はジクロロメタン中室温下短時間で進行し、目的とする NHC-Ir 錯体 **2** が得られた。また、**2** の ^{13}C-NMR 測定結果から、**2** は 2 種類のジアステレオマー混合物であることが示唆された。重要なことに、**2** はケトンの不斉シラン還元反応を促進することがわかった。さらに、**1** と **L1** から触媒反応系中で発生させた **2** を用いた場合にも、立体選択的な還元反応が生起した。この触媒系は、様々なケトンの不斉還元反応で許容され、光学活性なアルコールが高収率ならび高エナンチオ選択的に得られることが明らかになった。



1) T. Matsuki, H. Teramoto, R. Ichihara, S. Sakaguchi, *Results in Chemistry*, **2022**, *4*, 100364.

© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒不斉開環反応による光学活性フェロセン誘導体の合成及び不斉触媒反応への応用

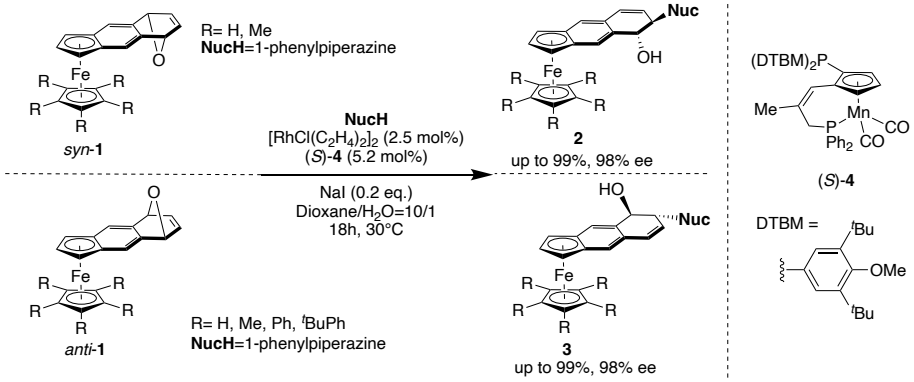
（阪府大院理[1]・阪公大院理[2]）○神馬 孔明[1]・磯田 隆夢[1]・津留崎 陽大[1,2]・神川 憲[1,2]

Synthesis of Optically Active Ferrocene Derivatives by the Rhodium-catalyzed Asymmetric Ring-opening and Their Application for Catalytic Asymmetric Reactions ([1]*Graduate School of Science, Osaka Prefecture University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University*) ○Komei Jimba,[1] Takamu Isoda,[1] Akihiro Tsurusaki,[1,2] Ken Kamikawa[1,2]

Planar chiral ferrocenes are widely recognized as a powerful chiral scaffold for asymmetric synthesis and have been utilized as chiral ligands, chiral catalysts and chiral building blocks for a variety of asymmetric organic transformations. Herein, we report rhodium-catalyzed asymmetric ring-opening reactions of prochiral ferrocenyloxabenzonorbornenes **1** with amine nucleophiles. Thus, ligands were surveyed for screening experiment and we found that the phosphine-olefin ligand (*S*)-**4** based on a planar-chiral cyclopentadienyl manganese complex afforded the product **2** or **3** with high yield and enantioselectivity (99%, 98% ee). Their application for further catalytic asymmetric reactions as a chiral ligand was also carried out.

Keywords : Catalytic Asymmetric Synthesis; Ferrocene; Planar Chirality; Rhodium-Catalyst

面不斉フェロセンは不斉合成の強力な足場として広く認知されており、キラル配位子、キラル触媒、およびキラルビルディングブロックとして様々な不斉有機変換反応に利用されている。しかしながら、その面不斉フェロセン類を触媒的不斉合成により効率よく合成した例は、未だに限られている。今回、我々はプロキラルなフェロセニルオキサベンゾノルボルネン *syn*-**1**、もしくは *anti*-**1** を基質として、2.5 mol%のロジウム触媒、および 5.2 mol%の様々な不斉配位子を用いて最適な配位子の検討を行った。その結果、面不斉シクロペンタジエニルマンガン錯体を基盤とするホスフィン-オレフィン配位子 (*S*)-**4**[1)]を用いた場合に、高い反応性、および立体選択性で対応する面不斉フェロセニル錯体 **2**、および **3** を合成することに成功した (99%, 99% ee)。さらにそれらをキラル配位子として用いた不斉触媒により、新たな不斉触媒反応への応用を行った。



1)Kamikawa, K.; Tseng, Y.-Y.; Jian, J-H.; Takahashi, T.; Ogasawara, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 1545-1553.

© The Chemical Society of Japan

分子内 C–H 挿入反応を機軸とする 4-アリール-β-ラクタム誘導体の立体選択的合成

（武蔵野大薬[1]・武蔵野大薬研[2]）○高瀬　裕野[1]・菊田　菜摘[1]・竹内　香織[1]・牧野　宏章[1,2]・末木　俊輔[1,2]・穴田　仁洋[1,2]

Dinuclear Rh(II) Complex-Catalyzed Synthesis of Sulfonamides via Cycloisomerization of Enynes

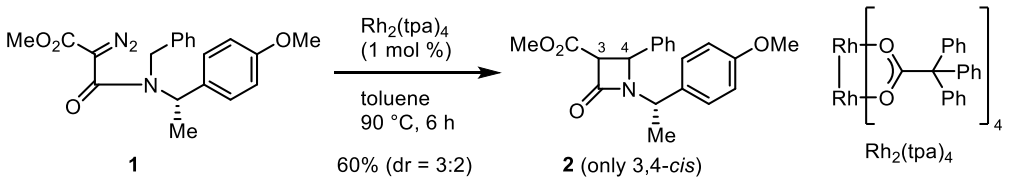
([1]*Faculty of Pharmacy, Musashino University*, [2]*Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*) ○Yuya Takase,[1] Natsumi Kikuta,[1] Kaori Takeuchi,[1] Kosho Makino,[1,2] Shunsuke Sueki,[1,2] Masahiro Anada[1,2]

Chiral dirhodium(II) complex-catalyzed asymmetric intramolecular C–H insertion reaction of *N*-benzyl-α-diazoacetamides provides a useful method for the synthesis of optically active 4-aryl substituted β-lactams, though there is a major drawback that bulky *tert*-alkyl substituents on the nitrogen atom, which are very difficult to remove after construction of the β-lactam, is necessary to obtain high yield and stereoselectivity. In order to demonstrate the synthetic utility of the present method, we herein addressed a stereoselective intramolecular C–H insertion reaction of *N*-benzyl-α-diazoacetamides incorporating a removable 4-methoxy-α-methylbenzyl group on the nitrogen atom.

Keywords : Rhodium(II) Complex; Stereoselective Reaction; C–H Insertion Reaction; α-Diazoacetamide; β-Lactam

キラルなロジウム(II)錯体を用いた *N*-ベンジル-α-ジアゾアセトアミドの分子内 C–H 挿入反応は光学活性 4-アリール-β-ラクタムの有力な合成法であるが、高い立体選択性の実現には窒素原子上に環化後の除去が困難な第三級アルキル基の置換が必須であった[1]。そこで今回我々は、環化後に除去可能な置換基として 4-メトキシ-α-メチルベンジル基を組み込んだジアゾアミドの C–H 挿入反応を検討した。

α-ジアゾアセトアミド **1** にかさ高い架橋配位子を組み込んだ二核ロジウム(II)錯体 $Rh_2(tpa)_4$ を用いたところ、所望の 3,4-シス二置換 β-ラクタム誘導体 **2** が良好な収率で得られることが分かった。また、期待通り **2** の 4-メトキシ-α-メチルベンジル基を選択的に除去する条件を見出すことができた。現在、本反応のジアステレオ選択性の向上および基質適用範囲を明らかにすべく、種々の触媒およびジアゾ基質を用いた C–H 挿入反応を検討中である。



1　60% (dr = 3:2)　**2** (only 3,4-*cis*)　$Rh_2(tpa)_4$

1) (a) Watanabe, N.; Anada, M.; Hashimoto, S.; Ikegami, S. *Synlett* **1994**, 1031. (b) Xu, X.; Deng, Y.; Yim, D. N.; Zavalij, P. Y.; Doyle, M. P. *Chem. Sci*. **2015**, *6*, 2196. (c) Huang, L.-Z.; Xuan, Z.; Jeon, H. J.; Du, Z.-T.; Kim, J. H.; Lee, S.-g. *ACS Catal.* **2018**, *8*, 7340.

© The Chemical Society of Japan

トリアゾリウム骨格を基盤としたα-カチオン性二座配位子の開発

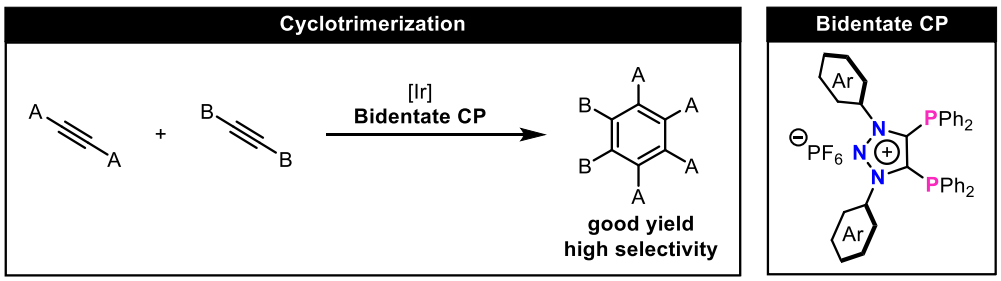
（千葉工大院工）○鶴岡　遼人・原口　亮介
Development of Triazolium-Based α-Cationic Bidentate Phosphines (*Graduate School of Engineering, Chiba Institute of Technology*) ○Ryoto Tsuruoka, Ryosuke Haraguchi

α-Cationic phosphine (α-CP) is a compound having a cationic substituent on the phosphorus atom. Compared to neutral phosphines, α-CPs have a strong π-accepting property; these have been utilized to increase the Lewis acidity of metals [1]. So far, monodentate α-CP ligands have been applied to transition metal catalyzed reactions, whereas there are few reports on the application of polydentate α-CP ligands to transition metal catalysis[2].

In this study, we designed triazolium-based α-cationic bidentate phosphines and established the synthetic method. Moreover, we applied these ligands to iridium catalyzed a chemoselective intermolecular cyclotrimerization of alkynes. As a result, they are found to be more active than monodentate α-CP ligands and neutral phosphine ligands.
Keywords : Cationic Phosphine; Triazolium Salt; Bidentate Phosphine; Iridium; Cyclotrimerization

α-カチオン性ホスフィン(α-CP)とは、リン原子にカチオン性置換基を有する化合物の総称である。α-CP は、中性のホスフィンに比べ、強いπ受容性を持つ特徴があり、金属のルイス酸性度を著しく高める配位子として注目されている [1]。これまでの α-CP に関する研究では、主に単座 α-CP 配位子が遷移金属触媒反応に利用され、その有意性が示されてきた。一方、多座 α-CP 配位子の開発は遅れており、数例の錯体化学的な研究がなされているものの、遷移金属触媒反応に適用された例は極少数である [2]。

本研究では、新規αカチオン性二座ホスフィン配位子として、*1H*-1,2,3-トリアゾリオジホスフィンを設計し、その合成法を確立した。また、本配位子をイリジウム触媒反応によるアルキンの化学選択的な分子間環化三量化反応へ適用した結果、単座 α-CP 配位子や中性ホスフィン配位子より高い活性を示した。



1) L. D. M. Nicholls, M. Alcarazo, *Chem. Lett*. **2019**, *48*, 1.
2) [a] J. Ruiz, A. F. Mesa, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 4485. [b] R. S. Ghadwal *et al*., *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 3716.

© The Chemical Society of Japan

[IrOMe(cod)]$_2$ から発生させたポリスチレン連結型 NHC-Ir 錯体による不均一系エナンチオ選択的還元反応

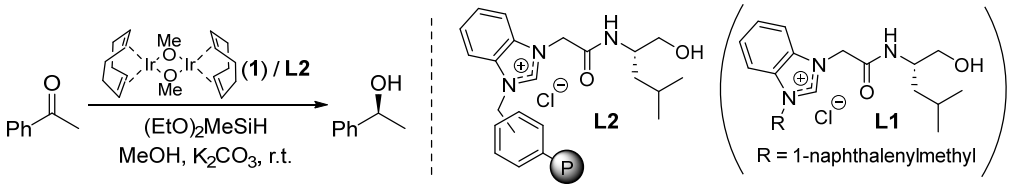
（関西大化学生命工）○小藪正宗・市原　諒・坂口 聡

Enatioselective Reduction of Ketones Catalyzed by Polystyrene-linked NHC-Ir Complex Generated from [Ir(OMe)(cod)]$_2$ Under Heterogeneous Conditions (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○ Masamune Koyabu, Ryo Ichihara, Satoshi Sakaguchi

As mentioned in the previous report, the methoxy group on [Ir(OMe)(cod)]$_2$ (**1**) acts as an internal base to deprotonate at C_2 position of azolium salt **L1** affording the NHC-Ir complex. The generation of carbene species from azolium salt **L1** through deprotonation by an internal base of **1** would provide an alternative procedure for the synthesis of NHC-Ir complex. On the other hand, the Ag_2O method has often been used for the preparation of NHC-metal complex from azolium halide. While the generation of silver halide is not avoidable in the Ag_2O method, the reaction of **1** with **L1** did not produce a precipitate such as silver halide. Therefore, it was assumed that the use of **1** having an internal base is an ideal for the development of polymer-supported NHC-metal catalyst that is used as a solid state catalyst. Here, we will report the asymmetric reduction of ketone catalyzed by **1** in combination with polystyrene-linked azolium salt **L2** that was prepared from the reaction of hydroxyamide-substituted azole with Merrifield resin. The catalytic reduction of acetophenone with $(EtO)_2MeSiH$ at room temperature under heterogeneous conditions afforded the optically active 1-phenylethanol desired.

Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Asymmetric Catalyst; Silane Reduction Reaction

先の演者が示したように、[Ir(OMe)(cod)]$_2$ (**1**)中の OMe 基が内部塩基としてはたらき、アゾリウム塩 **L1** の C_2 位の脱プロトン化によって NHC-Ir 錯体が生成する。このように、**1** 中の内部塩基の作用により、**L1** からカルベン種を形成するという反応は、NHC-Ir 錯体の形成のための代替手法になり得る。一方、ハロゲン化アゾリウムからの NHC-金属錯体の調製には、しばしば Ag_2O 法が使用されている。Ag_2O 法ではハロゲン化銀の生成は避けられないが、**1** と **L1** の反応ではハロゲン化銀のような沈殿物は生成しない。したがって、内部塩基を有する **1** を使用することは、固体触媒として使用するためのポリマー担持 NHC-金属触媒の開発に理想的な方法になると考えられた。本研究ではメリフィールド樹脂を利用して調製したポリスチレン連結型キラルなヒドロキシアミドアゾリウム塩 **L2** を **1** と反応させることにより、不均一系条件下におけるケトンのエナンチオ選択的シラン還元反応について検討したところ、期待通り対応する光学活性アルコールが得られた。



© The Chemical Society of Japan

イリジウム触媒によるインドールを用いたアレニルアルコールの不斉アレニル位アルキル化反応

（青学大理工）澤野 卓大・○小林 愛美・武内 亮
Iridium-Catalyzed Asymmetric Allenylic Alkylation of Allenyl Alcohols with Indoles (*Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University*) Takahiro Sawano, ○Manami Kobayashi, Ryo Takeuchi

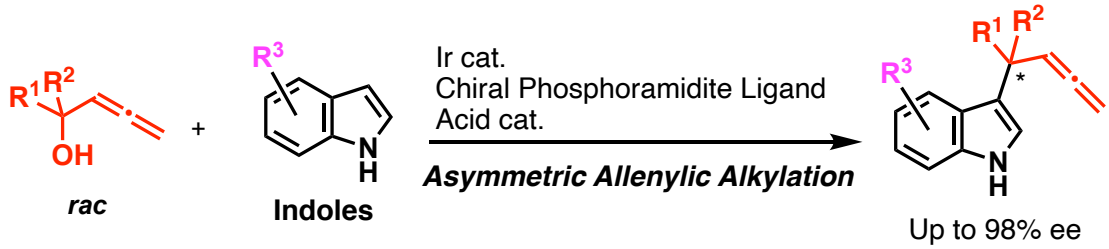
Construction of chiral quaternary carbon center is a challenging due to the steric congestion. During our research on asymmetric allylic substitution with nitrogen heterocycles, we recently found asymmetric allenylic alkylation with allenyl alcohols to give pharmaceutical important indoles efficiently formed a chiral quaternary carbon center.

Asymmetric allenylic alkylation of racemic tertiary allenyl alcohols with indoles proceeds through cooperative effect of an iridium/chiral phosphoramidite catalyst and an acid catalyst to construct a chiral quaternary carbon center. This reaction can also be applied to secondary allenyl alcohols to provide the alkylated product with high enantioselectivity.

Keywords : Iridium Catalyst; Asymmetric Allenylic Alkylation; Allenyl Alcohol; Indole; Chiral Quaternary Carbon Center

光学活性な４級炭素中心の合成は、立体的に込み入った構造をとるため合成難易度が高いことが知られている。我々はこれまで含窒素複素環の不斉アリル位置換反応に関する研究を行なっており [1]、最近薬学上重要なインドールを与えるアレニルアルコールを用いた不斉アレニル位アルキル化反応によって、光学活性な４級炭素中心を効率よく構築することができることを見出した。

イリジウム/キラルホスホラアミダイト触媒と酸触媒による協働作用により、インドールとラセミ体の第 3 級アレニルアルコールの不斉アレニル位アルキル化反応が進行し、光学活性な４級炭素中心を高いエナンチオ選択性で構築できた。本反応は第２級アレニルアルコールに対しても適用可能であり、高エナンチオ選択的にアレニル位アルキル化反応が進行することが分かった。



1) Sawano, T.; Matsui, T.; Koga, M.; Ishikawa, E.; Takeuchi, R. *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 9684.

© The Chemical Society of Japan

キラルアミンを不斉源とするP,ピリジン型不斉配位子の開発およびPd触媒を用いたアリル位置換反応への応用

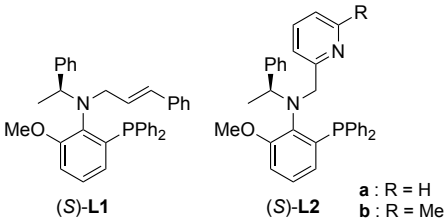
（千葉大院工）○小栗 菜々・三野 孝・吉田泰志・坂本昌巳

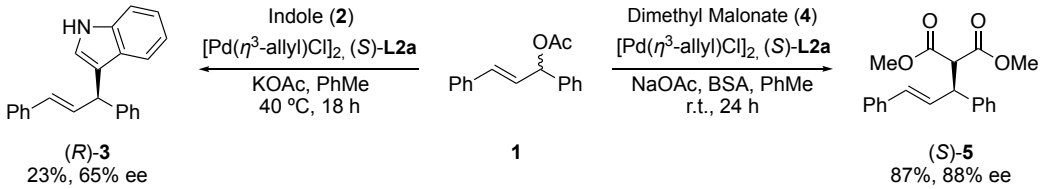
Development of P,pyridine-type ligands using a chiral amine as a chiral source and their application to Pd-catalyzed allylic substitution reactions (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Nana Oguri, Takashi Mino, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

Catalytic asymmetric reaction with chiral ligands is useful to synthesize optically active compounds. We developed a P,olefin type chiral compound **L1** prepared from a (*S*)-1-phenylethylamine as a chiral source. In this study, we designed a P,pyridine type compound **L2** as a chiral ligand for Pd-catalyzed asymmetric reactions. Using **L2a**, Pd-catalyzed asymmetric allylic substitution reactions of indole (**2**) and dimethyl malonate (**4**) gave the corresponding products with 65% ee and 88% ee, respectively (**Scheme 1**).

Keywords : Chiral Ligand; P,Pyridine-Type Ligand; Palladium; Asymmetric Allylic Substitution Reaction

不斉配位子を用いた触媒的不斉反応は、光学活性化合物を合成できる有用な手法であり、その手法の鍵となるのが優れた不斉配位子の設計・開発である。当研究室では以前、(*S*)-(-)-1-フェニルエチルアミンを不斉源とした、シンナミル基を有するP,オレフィン型化合物 **L1** が不斉配位子として有用であることを見出した [1]。本研究ではシンナミル基に代わりピリジル基を有するキラルなP,ピリジン型不斉配位子 **L2a** を合成し、インドールおよびマロン酸ジメチルを求核剤とする、パラジウム触媒による不斉アリル位置換反応を行った。その結果、中程度から良好な立体選択性で目的物を得た(**Scheme 1**)。置換基Rをメチル基に変更した不斉配位子 **L2b** も同様に不斉アリル位置換反応に適用したので併せて報告する。





Scheme 1. Pd-Catalyzed Asymmetric Allylic Substitution Using **L2a**

1) T. Mino, *et al*., *Synlett*, **2021**, *32*, 532-538.

© The Chemical Society of Japan

ホスフィンアミジンキレート配位子を有する白金触媒によるヒドロシリル化反応

(静岡大理)○古橋 康平・山本 優花・塚田 直史

Hydrosilylation Reaction Catalyzed by Platinum Complexes with Phosphine-Amidine Chelate Ligands (*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○ Kohei Furuhashi, Yuka Yamamoto, Naofumi Tsukada

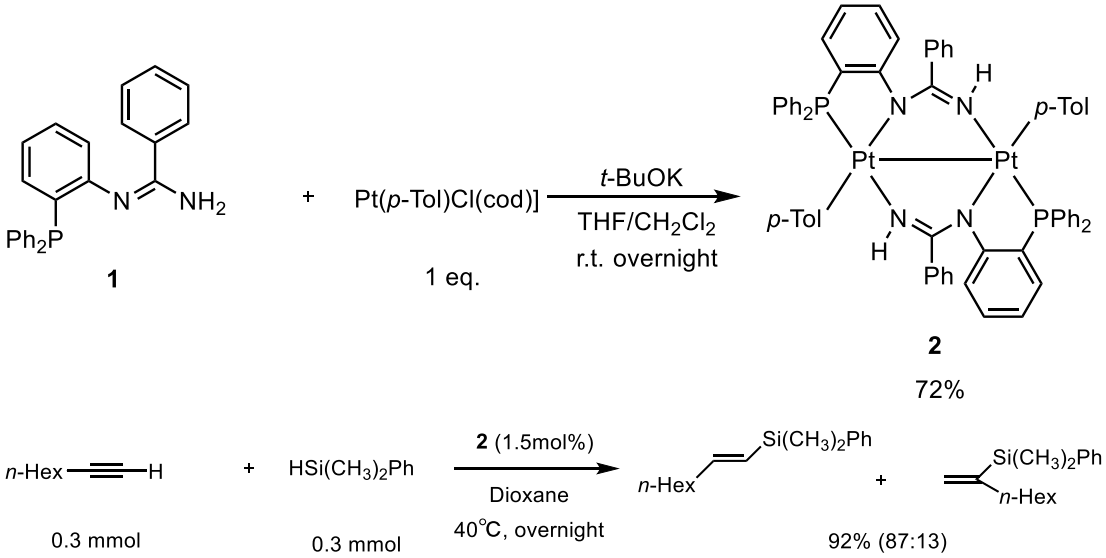
We have investigated catalytic activity of palladium complexes synthesized from chelate ligands containing an amidine moiety. This time, we synthesized several platinum complexes with amidine chelate ligands and investigated their catalytic activity for hydrosilylation reactions of alkynes.

The reaction of chelate-bridging ligand **1** containing an amidine moiety with one equivalent of Pt(*p*-Tol)Cl(cod) in THF and CH_2Cl_2 in the presence of *t*-BuOK gave dinuclear complex **2**. Reaction of 1-octyne and $HSi(CH_3)_2Ph$ overnight at 40°C in dioxane in the presence of dinuclear platinum complex **2** gave hydrosilylated products in 92% yield.

Keywords: platinum; amidine; hydrosilylation reaction

当研究室ではアミジン骨格を有するキレート配位子から合成されたパラジウム錯体の触媒活性調査を行ってきた。今回は、アミジンキレート配位子を有するいくつかの白金錯体を合成し、それら白金錯体の様々なアルキンのヒドロシリル化反応に対する触媒活性を調査した。

アミジンを有するキレート架橋配位子 **1** を 1 当量の Pt(*p*-Tol)Cl(cod)と *t*-BuOK 存在下で THF およびジクロロメタンの混合溶媒中で反応させたところ、白金二核錯体 **2** が得られた。また、白金二核錯体 **2** の存在下で 1-オクチンと $HSi(CH_3)_2Ph$ をジオキサン中 40℃で一晩攪拌すると、92%の収率でヒドロシリル化体が得られた。



© The Chemical Society of Japan

ホスフィノアミジンキレート配位子を有するアリルパラジウム錯体の合成およびアリル位アミノ化反応への応用

（静岡大理）○齊藤 駿・大隈 岳・原川 光皓・塚田 直史
Synthesis of Allyl Palladium Complexes Containing Phosphinoamidine Chelate Ligands and their Application to Palladium-catalyzed Allylic Amination
(*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Shun Saito, Gaku Okuma, Mitsuhiro Harakawa, Naofumi Tsukada

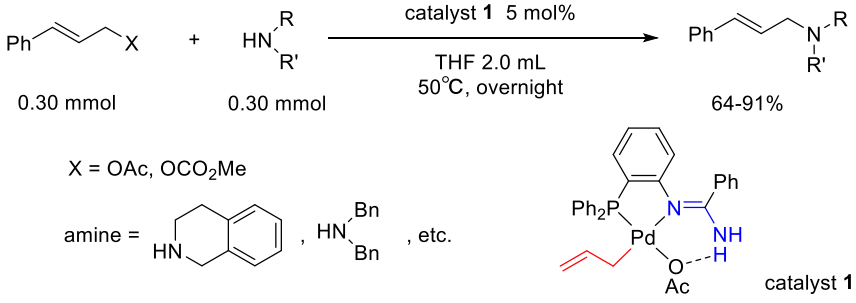
Most of transition metal complexes conventionally work only with the central metal to promote bond activation, but in recent years, metal complexes which the ligands act in concert with the central metal have attracted attention. We have been studying complexes with phosphino-amidine chelate ligands, focusing on amidines, which are easily tautomeric, as effective substructures for Metal-Ligand Cooperation.

Herein, we synthesized the allyl palladium complex **1** with this ligand. Complex **1** shows high catalytic activity for the allylic amination reaction. In the presence of complex **1** (5 mol%), the reaction of cinnamyl acetate or carbonate (0.30 mmol) with secondary amines (0.30 mmol) in THF (2 mL) at 50°C proceeded in high yields under mild conditions.

Keywords : Palladium; Amidine; Allylic Amination; Metal-Ligand Cooperation

従来の遷移金属錯体は中心金属のみが作用して結合の活性化を促進するものがほとんどであったが、近年、配位子が中心金属と協働作用する錯体が注目されている[1]。当研究室では、金属配位子協働作用に有効な部分構造として互変異性化が容易なアミジンに注目し、ホスフィノアミジンキレート配位子を有する錯体について研究を行っている。

今回、我々はこの配位子を有するアリルパラジウム錯体 **1** を合成した。また、錯体 **1** がアリル位アミノ化反応に高い触媒活性を示すことが分かった。5 mol%の錯体 **1** の存在下で、シンナミルアセテートまたはカーボネートと２級アミン 0.30 mmol ずつを、THF 2 mL 中、50℃の温和な条件で反応させたところ、高収率で反応が進行した。



1) (a) J. R. Khusnutdinova, D. Milstein *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54,* 12236.
(b) T. Higashi, S. Kusumoto, K. Nozaki *Chem. Rev.* **2019**, *119,* 10393.

© The Chemical Society of Japan

二核パラジウム触媒によるアセタール保護されたヘテロ芳香族アルデヒドのβ位選択的アリール化反応

（静岡大院総）○伊藤 柊弥・塚田 直史

β-Selective Arylation of Acetal-protected Heteroaromatic Aldehydes Catalyzed by a Dinuclear Palladium Complex (*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*) ○ITO, Shuya; TSUKADA, Naofumi

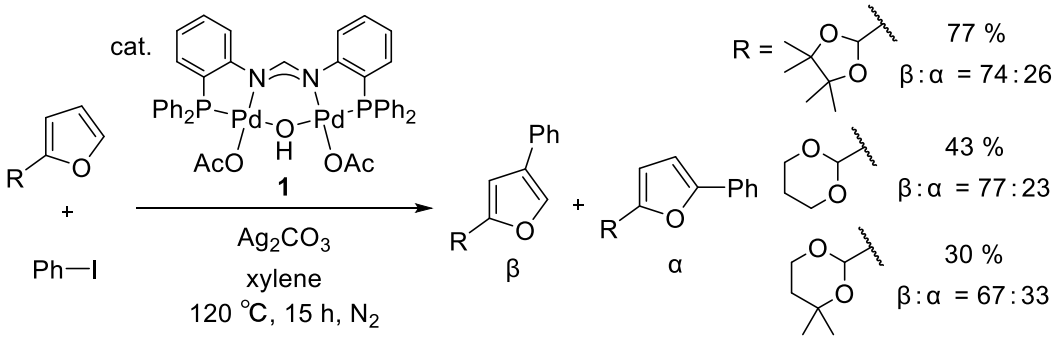
Although a lot of α-selective examples of direct C-H bond arylation reactions of five-membered ring heteroarenes have been reported, few β-selective examples have been reported. In particular, there are few examples of β-selective arylation of heteroaromatic aldehydes. We previously reported β-selective arylation of thiophenes and furans by dinuclear palladium complex **1**.[1,2] Based on these reaction conditions, we investigated β-selective reactions of heteroaromatic aldehydes with various acetal protections.

Reaction of the acetal-protected furfural resulted in β-selective products. The acetal synthesized from pinacol gave the best yield. Thiophenecarbaldehyde is also under investigation.

Keywords : palladium : dinuclear complex : acetal : furan : thiophene

五員環ヘテロアレーンの C-H 結合直接的アリール化反応に関して、α位選択的な例は数多く報告されているが、β位選択的な例は少ない。特に、ヘテロ芳香族アルデヒドのβ位選択的アリール化の例はほとんどない。当研究室では、アセトキシ配位子を有する二核パラジウム錯体 **1** を触媒として用いたチオフェンやフランのβ位選択的な直接的アリール化を報告している[1,2]。今回は、これらの反応条件を参考にし、ヘテロ芳香族アルデヒドの様々なアセタール保護によるβ位選択的な反応について調査を行った。

アセタール保護したフルフラールの反応の結果、β位選択的に生成物が得られた。また、ピナコールから合成したアセタールを用いたところ、最も収率が良かった。チオフェンカルボアルデヒドについても同様に検討している。



1) Y. Maki, T. Goto, N. Tsukada, *ChemCatChem*, **2016**, *8*, 699-702.
2) T. Goto, H. Kato, N. Tsukada, *Heterocycles*, **2017**, *94*, 2222-2228.

© The Chemical Society of Japan

パラジウム触媒を用いた連続反応によるトランス縮環三環式骨格構築法の開発

（早大院先進理工）○節政英雄・今井康輔・小林育美・細谷洋介・中田雅久

Development of *trans*-Fused Tricyclic Scaffold Construction Method by Palladium-Catalyzed Cascade Reactions

(*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Waseda University*)
○Hideo Setsumasa, Kosuke Imai, Ikumi Kobayashi, Yosuke Hosoya, Masahisa Nakada

Although many atisan- and *ent*-caurane-type diterpenoids exhibit interesting biological activities, there have been a few reports on their total synthesis. This may be ascribed to the difficult construction of their common *trans*-fused ring structure. Therefore, to establish an efficient construction method of the common *trans*-fused ring structure would be useful for their comprehensive total synthesis. We report herein the stereoselective construction of the *trans*-fused ring structure by cascade reactions using a palladium catalyst.

The cyclization of **1** was investigated using a palladium catalyst, nucleophiles, and various additives. First, the reaction using sodium formate afforded *trans*-**2** (R = H) in 63% yield (*cis*/*trans* = 1/13). Next, *trans*-**2** (R = I) was formed in 52% yield (*cis*/*trans* = 1/7) using potassium iodide and potassium carbonate, and when the reaction time was 72 hours, the yield was 52% and the ratio of *cis*/*trans* was 1/>100. Finally, when bis(pinacolato)diboron was used, *trans*-**2** (R = pin B) was obtained in 69% yield (*cis*/*trans* = 1/11).

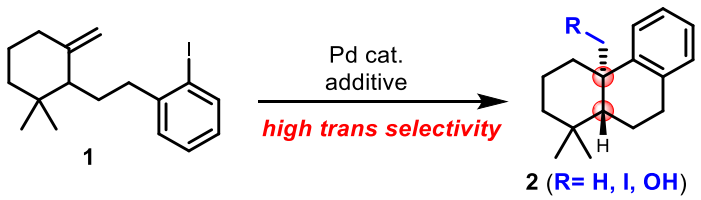
In this presentation, the details of the above three types of reactions will be discussed.

Keywords : Pd-catalysis; trans-fused ring; carboiodination; carbothiolation; carboboration

アチサン型および *ent*-カウラン型ジテルペノイドは興味深い生物活性を持つものが多いにも関わらず、これらの全合成に関する報告は少ない。それはトランス縮環構造を有する共通骨格構築の困難さに起因すると考えられる。したがって、その効率的構築法の確立はこれらの化合物群の包括的な全合成に繋がると期待される。我々はパラジウム触媒を用いた連続反応によるトランス縮環構造の立体選択的構築法を見出したので報告する。

基質 **1** に対し、種々のパラジウム触媒、求核剤、添加剤を用いて環化反応を行った。まずギ酸ナトリウムを用いた場合、**2** (R = H)を収率 63%、*cis*/*trans* = 1/13 で得た。ヨウ化カリウム、炭酸カリウムを用いた場合では、収率 52%、*cis*/*trans* = 1/7 で **2** (R = I)を得た。また、本反応の反応時間を 24 時間から 72 時間に延長したところ、**2** (R = I)の収率は 52%、*cis*/*trans* = 1/>100 となった。ビス(ピナコラート)ジボロンを用いた場合、塩基性過酸化水素処理後、**2** (R = OH)を収率 69%、*cis*/*trans* = 1/11 で得た。

本発表では、上の 3 種類の立体選択的反応の詳細について発表する。



© The Chemical Society of Japan

キラルなアミノプロパノールから誘導したヒドロキシアルキル置換アゾリウム塩を用いる Cu 触媒不斉アリル位置換反応

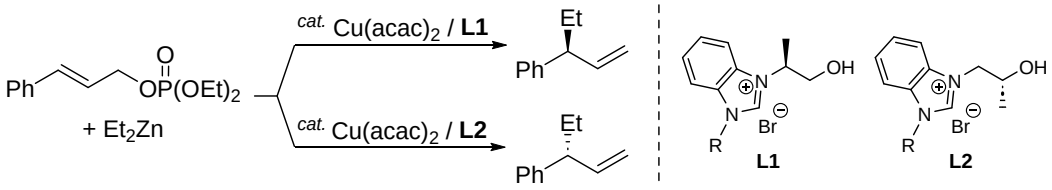
（関西大化学生命工）○中東祐希・柏岡慶紀・坂口 聡

Asymmetric Cu-catalyzed Allylic Substitution Reactions Using Hydroxyalkyl-substituted Azolium Salts Derived from Chiral Aminopropanols (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Yuki Nakahigashi, Yoshiki Kashioka, Satoshi Sakaguchi

Cu-catalyzed asymmetric allylic alkylation (AAA) reactions are important for C-C bond formation reactions producing chiral useful building blocks. This is a versatile transformation in asymmetric synthesis, and new catalysts are generally tested in this benchmark reaction. Now, we wish to show the Cu-catalyzed AAA reaction under influence of a newly developed chiral azolium salt that acts as a *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand precursor. The chiral hydroxyalkyl-substituted azolium salts were prepared using (*S*)-(+)-2-amino-1-propanol or (*R*)-(+)-2-amino-1-propanol as a starting material. The reactions of phosphoric acid diethylcinnamyl ester with diethylzinc were performed under the influence of $Cu(acac)_2$ in combination with these chiral azolium salts, respectively. These allylic substitution reactions produced optically active 3-phenyl-1-pentenes with different absolute configuration.

Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Asymmetric Catalyst; Allylic Substitution Reaction

Cu 触媒による不斉アリル位アルキル化反応(AAA 反応)は、キラルなビルディングブロックを生成するための炭素-炭素結合形成反応としても最も有用な反応の一つである。AAA 反応は触媒的不斉合成反応における汎用性の高い変換反応であり、新しく開発された触媒系の活性を調査するために、しばしば AAA 反応がベンチマーク反応として利用されている。[1] 本研究では、キラルな *N*-ヘテロサイクリックカルベン(NHC)配位子前駆体として機能する新規なアゾリウム塩の影響下における触媒的 AAA 反応を検討した。(*S*)-(+)-2-アミノ-1-プロパノールならびに(*R*)-(-)-1-アミノ-2-プロパノールそれぞれを出発原料に用いたヒドロキシアルキル置換ベンズイミダゾリウム塩(**L1** ならびに **L2**)を調製した。合成したそれぞれのアゾリウム塩と $Cu(acac)_2$ を組み合わせた触媒系を利用し、りん酸ジエチル(*E*)-シンナミルとジエチル亜鉛のアリル位置換反応を行った。それぞれの反応において、対応する光学活性な 3-フェニル-1-ペンテンが得られ、それらの生成物の絶対配置は異なるものであった。



1) L. Kong, J. Morvan, D. Pichon, M. Jean, M. Albalat, T. Vives, S. Colombel-Rouen, M. Giorgi, V. Dorcet, T. Roisnel, C. Crévisy, D. Nuel, P. Nava, S. Humbel, N. Vanthuyne, M. Mauduit, H. Clavie, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 93-98.

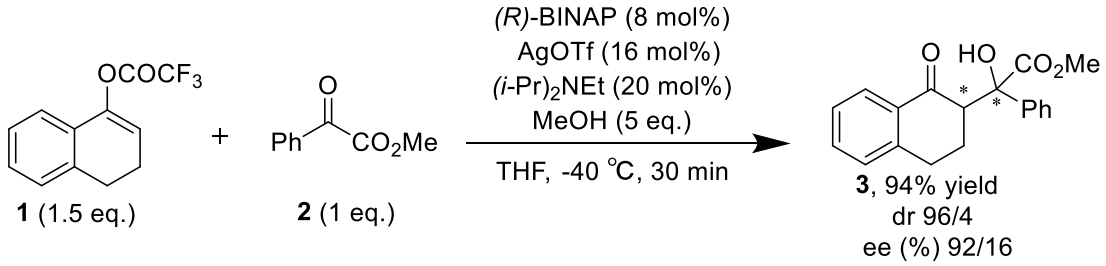
© The Chemical Society of Japan

キラルホスフィン・銀アルコキシド触媒によるα-ケトエステル類の不斉アルドール反応

（千葉大理[1]・千葉大院理[2]）○菅 竜世[1]・柳澤 章[2]
Asymmetric Aldol Reaction of α-Keto Esters Catalyzed by a Chiral Phosphine-Silver Alkoxide
(Chiba University) ○Ryusei Suga, Akira Yanagisawa

We have previously achieved an asymmetric aldol reaction of isatins with alkenyl esters catalyzed by a chiral phosphine-silver alkoxide complex. Recently, we have attempted an asymmetric aldol reaction of α-keto esters using a similar catalyst system. We report here the results of the reaction. When the reaction of alkenyl trifluoroacetate of 1-tetralone **1** with methyl benzoylformate (**2**) was carried out, high asymmetric induction was observed for the product **3.**
Keywords : Silver; Chiral Phosphine; Alkenyl Ester; α-Keto Ester; Asymmetric Reaction

当研究室ではこれまでに、キラルホスフィン・銀アルコキシド錯体を触媒とするアルケニルエステル類を用いたイサチン類の不斉アルドール反応を達成している[1)]。今回、同様な触媒システムを用いてα-ケトエステル類の不斉アルドール反応を試みたので、その結果について報告する。1-テトラロンのアルケニルトリフルオロアセート**1**とベンゾイルぎ酸メチル(**2**)との反応を行ったところ、94%収率でジアステレオマー比が 96/4 の生成物**3**が得られ、２つのジアステレオマーの光学純度はそれぞれ 92% ee, 16% ee であった。



1) Yanagisawa, A.; Kawada, A. *Synlett,* **2021**, *32*, 1246.

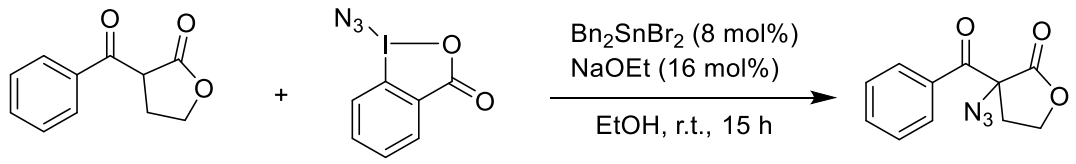
© The Chemical Society of Japan

スズアルコキシド触媒を用いたβ-ケトエステル類のα-アジド化反応

（千葉大院融合理工[1]・日宝化学[2]・千葉大院理[3]）○出﨑 浩平[1]・渡邊 孝道[2]・緑川 晃二[2]・柳澤 章[3]
α-Azidation of β-ketoesters Using Tin Alkoxide Catalysts ([1]*Chiba University,* [2]*Nippoh Chemicals*) ○Kohei Dezaki,[1] Takamichi Watanabe,[2] Koji Midorikawa,[2] Akira Yanagisawa[1]

We have reported a α-azidation of β-ketoesters catalyzed by a tin alkoxide in the 100th annual meeting of the Chemical Society of Japan. We report here the results of further investigation of the reaction. When a β-ketoester derived from γ-butyrolactone was treated with an azidated hypervalent iodine reagent in the presence of a catalytic amount of dibenzyltin diethoxide, a targeted α-azidated product was obtained in good yield.
Keywords : Tin Alkoxide; Hypervalent Iodine Reagent; α-Azidation; β-Ketoester

我々は日本化学会第 100 春季年会においてスズアルコキシドを触媒とするβ-ケトエステル類のα-アジド化反応について発表した[1)]。今回、本反応についてさらに検討したので、その結果について報告する。触媒量のジベンジルスズジエトキシドの存在下で、γ-ブチロラクトンから誘導したβ-ケトエステル **1** にアジド基を有する超原子価ヨウ素反応剤 **2** を作用させたところ、目的とするα-アジド化生成物 **3** が良好な収率で得られた。さらに他のアジド化剤の検討結果やキラルスズアルコキシド触媒による不斉α-アジド化反応の検討結果についても述べる。



1 (1 eq.) **2** (1.5 eq.) **3**, 50% yield

1) 髙城幸太郎、海老原徹、ラッセル豪マーティン、堀口萌恵、渡邊孝道、柳澤章、日本化学会第 100 春季年会、3PA-030.

© The Chemical Society of Japan

レニウム触媒を用いた 1,3-ジカルボニルユニットを脱離基とする新規炭素-炭素結合形成反応

（関西大化学生命工）高岸 翼・○森 慎太郎・西山 豊
Rhenium-Catalyzed C-C Bond Formation with 1,3-Dicarbonyl Units as a Leaving Group (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) Tsubasa Takagishi, ○Shintaro Mori, Yutaka Nishiyama

The substitution reaction is one of the fundamental reactions in organic chemistry and is widely used in the synthesis of various organic compounds. Usually, leaving groups, such as halides, tosylate, or psedohalides, are required for the success of a substitution reaction. In the invesitigation of the use of rhenium complex as a catalyst in organic synthesis, we now find the rhenium-catalyzed C-C bond formation with 1,3-dicarbonyl units as a leaving group.

When 2-benzhydryl-1,3-diphenylpropane-1,3-dione was reacted with 1-phenylpropene in the presence of a catalytic amount of $ReBr(CO)_5$, 2-methyl-1,3-diphenyl-2,3-dihydro-*1H*-indene was obtained in good yield. In this presentation, we will show the results on the reaction of 1,3-dicarbonyl compounds with various alkenes and alkynes.

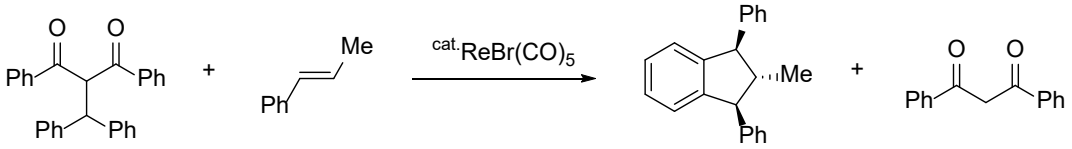
Keywords : Rhenium Catalyst; 1,3-Dicarbonyl Compound; Alkene; Alkyne

有機化学において置換反応は重要な反応の一つであり、炭素-炭素結合形成の手段として広く利用されている。通常、置換反応では、ハロゲン、トシレート、擬ハロゲンなどの良い脱離基を持つ化合物が用いられる。

我々の研究室では、レニウム錯体を触媒に用いた新規炭素-炭素結合反応の開発に取り組んでおり、レニウム触媒が極めて興味深い反応性を示す化合物であることを明らかにしてきた。今回、レニウム錯体が 1,3-ジカルボニルユニットを脱離基とする新規炭素-炭素形成反応の触媒となることを見出したので発表する。

2-ベンズヒドリル-1,3-ジフェニルプロパン-1,3-ジオンと 1-フェニルプロペンを触媒量の $ReBr(CO)_5$ 存在下反応させたところ、2-メチル-1,3-ジフェニル-2,3-ジヒドロ-*1H*-インデンが得られた。この反応は、2-ベンズヒドリル-1,3-ジフェニルプロパン-1,3-ジオンからの 1,3-ジカルボニルユニットの脱離により、ジフェニルメチルカチオンが生じ、このカチオンがβ-メチルスチレンへ付加し、引き続いて環化することで進行したと考えた。

本発表では、レニウム触媒存在下、1,3-ジカルボニル化合物と様々なアルケン、アルキンとの反応を行った結果について述べる。



© The Chemical Society of Japan

有機ゲルマニウム化合物 3-(トリヒドロキシゲルミル)プロパン酸との錯体形成はリボヌクレオシドの水溶性を向上させる

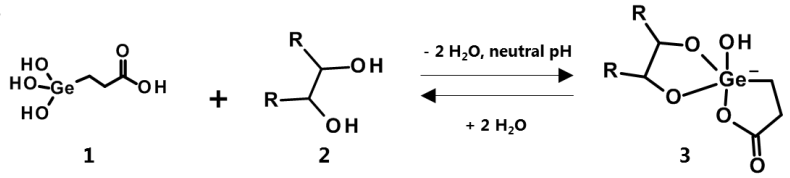
((株)浅井ゲルマニウム研[1]・東京薬科大[2]) ○島田 康弘[1]・柴田 峻也[1]・深谷 晴彦[2]・長澤 孝枝[1]・中村 宜司[1]

Enhancement of aqueous solubility of ribonucleosides by complexation with organogermanium compound 3-(trihydroxygermyl)propanoic acid ([1]*Asai Germanium Res. Inst.*, [2] *Tokyo Univ. of Pharm. and Life Sci.*) ○Yasuhiro Shimada,[1] Shunya Shibata,[1] Haruhiko Fukaya,[2] Takae Nagasawa,[1] Takashi Nakamura[1]

A hydrolysate of the organogermanium compound "Asaigermanium", 3-(trihydroxygermyl)-propanoic acid (THGP), can form a complex with *cis*-diol compounds such as ribonucleosides. In this study, we crystallized the complex formed by cytidine and THGP and determined its crystal structure by single-crystal X-ray diffraction. Furthermore, we investigated the effect of THGP addition on the aqueous solubility of ribonucleosides. THGP formed complexes with cytidine via the *cis*-diol moiety. In addition, THGP enhanced the aqueous solubility of ribonucleosides that can form complexes in a THGP concentration-dependent manner.
Keywords : Organogermanium Compound; Nucleoside; Adenosine; Cytidine; Cis-diol

健康食品や化粧品素材として用いられている有機ゲルマニウム化合物『アサイゲルマニウム®』は水中で加水分解を受けて、3-(trihydroxygermyl)propanoic acid (THGP) **1** を生成する。THGP はシスジオール構造を有する化合物 **2** と特異的に錯体 **3** を形成することが知られている。これまでに、cytidine や adenosine などのリボヌクレオシドと THGP が錯体形成することを報告した[1]が、その詳細な立体構造は明らかにされていなかった。本研究では、cytidine と THGP の錯体の結晶化を行い、単結晶 X 線構造解析によりその分子構造を明らかにした。さらに、THGP 添加によるリボヌクレオシドの水溶性への影響を検討した。構造解析により THGP は cytidine のシスジオール部位を介して錯体形成することを確認した。この時、THGP は分子内でラクトン環を形成し、ゲルマニウム原子は 5 配位構造（超原子価構造）を取ることが明らかになった。また、水溶液中への THGP の添加は、cytidine および adenosine の水溶性を THGP 濃度依存的に増大させたが、THGP と錯体を形成しない deoxyadenosine に対しては影響を与えなかった。したがって、THGP は錯体形成を介して、リボヌクレオシドをはじめとするシスジオール化合物の水溶性の向上に寄与することが示唆された。

Scheme 1.



1) The Organogermanium Compound Ge-132 Interacts with Nucleic Acid Components and Inhibits the Catalysis of Adenosine Substrate by Adenosine Deaminase. Y. Shimada, K. Sato, T. Takeda, Y. Tokuji, *Biol Trace Elem Res.* **2018**, *181*, 164-172.

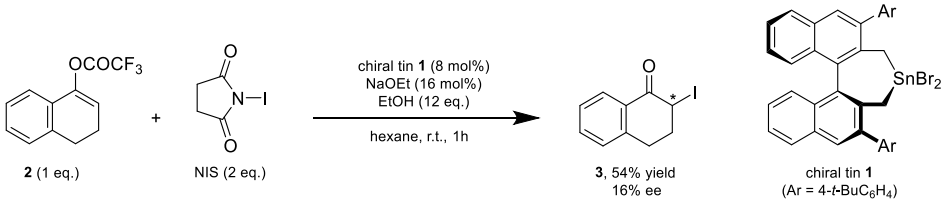
© The Chemical Society of Japan

スズアルコキシド触媒を用いたアルケニルエステル類のα-ヨウ素化反応

（千葉大理[1]・日宝化学[2]・千葉大院理[3]）○齋藤 悦志[1]・渡邊 孝道[2]・緑川 晃二[2]・柳澤 章[3]
α-Iodination of Alkenyl Esters Using Tin Alkoxide Catalysts ([1]*Chiba University*, [2]*Nippoh chemicals*) ○Etsushi Saito,[1] Takamichi Watanabe,[2] Koji Midorikawa,[2] Akira Yanagisawa[1]

We have reported a α-iodination of alkenyl esters catalyzed by a tin alkoxide in the 102nd annual meeting of the Chemical Society of Japan. We report here the results of further investigation of the reaction. When an alkenyl ester of α-tetralone was treated with an iodine reagent NIS in the presence of a catalytic amount of a chiral tin ethoxide, a targeted α-iodinated product was obtained enantioselectively.
Keywords：Tin Alkoxide; Iodine Reagent; α-Iodination; Alkenyl Ester

我々は日本化学会第 102 春季年会においてスズアルコキシドを触媒とするアルケニルエステル類のα-ヨウ素化反応について発表した[1)]。今回、本反応についてさらに検討したので、その結果について報告する。キラルスズ化合物 **1** とナトリウムエトキシドから調製したキラルスズエトキシド触媒の存在下で、α-テトラロンのアルケニルエステル **2** にヨウ素化剤 NIS を作用させたところ、目的とするα-ヨウ素化体 **3** がエナンチオ選択的に得られた。さらに他のヨウ素化の検討結果についても述べる。



1) 酒井将汰郎、渡邊孝道、緑川晃二、柳澤章、日本化学会第 102 春季年会、P3-2vn-14.

© The Chemical Society of Japan

共役エンイン類の有機ジルコニウム錯体を用いたカルボニル・ニトリル類への求核付加反応

（上智大理工）○伊東沙姫・川手 真理・竹元 貴彦・鈴木 教之

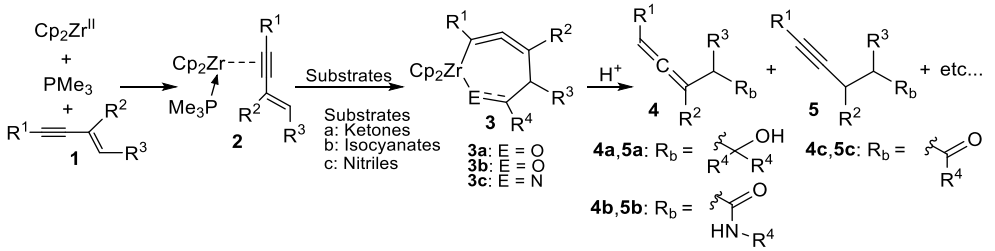
Nucleophilic addition to carbonyl and nitrile compounds by organozirconium complexes of conjugated enynes (*Faculty of Science and Technology, Sophia University*) ○Saki Ito, Mari Kawate, Takahiko Takemoto, Noriyuki Suzuki

We reported that five-membered zirconacycloallene complexes are prepared from low-valent zirconocene and conjugated enynes. These zirconacycles undergo nucleophilic C-C bond formation towards ketones, nitriles and isocyanates. But some enynes cannot form zirconacycloallenes. In this study, we examined reactivity of the η^2-complexes of these enynes. Negishi-reagent, prepared from zirconocene dichloride and *n*-butyllithium, reacted with enynes in the presence of trimethylphosphine afforded the η^2-complexes. These complexes reacted with several electrophiles such as ketones, nitriles and isocyanates to gave the products. The results indicated that C-C bond formation occurred at C1 of 1-en-3-ynes, although the ratios of the isomeric products depended on the starting complex, bulkiness of the substituents of enynes. The formation of seven-membered intermediate was suggested.

Keywords : Zirconium; Five-membered Cycloallene; Conjugated Enyne

当研究室では、共役エンイン **1** とジルコノセンの反応により、環を構成する炭素の 1 つが金属に置き換わった五員環アレンが合成できることを報告し [1]、基質との反応性を検討してきた [2]。しかし、五員環アレンを形成しないエンインとの反応性に関しては報告されていない。本研究では、そのようなエンインが、η^2-錯体 **2** を経由した後、基質と反応することで、同様の生成物が得られるか検討を行った。

ジルコノセンジクロリドに *n*-ブチルリチウム、トリメチルホスフィン、**1** を加えたのち、ケトン、イソシアナートおよびニトリルとの反応をおこなった。殆どの反応において、五員環アレンと基質間の反応で得られた生成物と同様の化合物が得られた。また生成物の生成比は置換基の位置、嵩高さ、電子的要因に依存する事が判明した。一方でホスフィン無しでは、同様の生成物が得られなかった。五員環アレンの反応と同様、七員環中間体 **3** を経由する反応経路が示唆された。



1) N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5198–5202.
2) N. Suzuki, M. Hosoya, T. Ono, A. Mochizuki, and Y. Masuyama, *J. Organomet. Chem.* **2020**, 923, 121410.

© The Chemical Society of Japan

金属バリウムを用いたイサチンイミン類のベンジル化反応

（千葉大理[1]・千葉大院理[2]）○曾根 洸人[1]・柳澤 章[2]

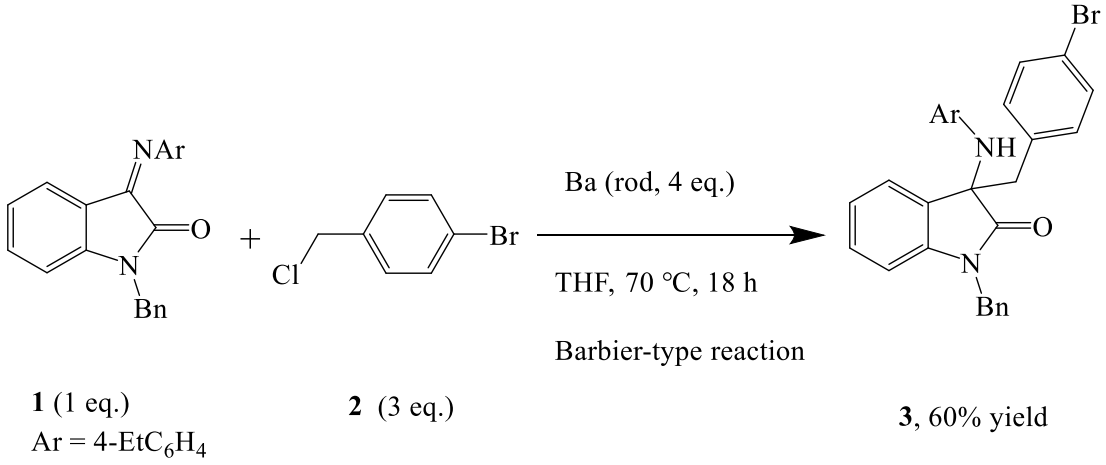
Benzylation of Isatin Imines Using Metallic Barium

(Chiba University) ○Hiroto Sone, Akira Yanagisawa

We have previously found that allylic barium reagents, generated from metallic barium and allylic chlorides, add to isatin imines under the Barbier-type reaction conditions to give homoallylic amines α-selectively. Recently, we have attempted a benzylation of isatin imines using a similar reaction system. We report here the results of the reaction. When a 1:3 mixture of isatin imine **1** and 4-bromobenzyl chloride (**2**) was treated with metallic barium, targeted product **3** was obtained in good yield.

Keywords : Barium; Benzylation; Isatin Imines; Barbier-type Reaction

当研究室ではこれまでに、金属バリウムと塩化アリル型化合物から発生させたアリル型バリウム反応剤が、Barbier 型反応条件でイサチンイミン類に付加し、ホモアリル型アミン化合物をα選択的に与えることを見出している[1)]。今回、同様な反応系を用いてイサチンイミン類のベンジル化を試みたので、その結果を報告する。イサチンイミン **1** と塩化 4-ブロモベンジル(**2**)の 1:3 混合物に金属バリウムを 70 ℃で作用させたところ、目的とするベンジル化生成物 **3** が良好な収率で得られた。



1 (1 eq.)
Ar = 4-EtC_6H_4

2 (3 eq.)

3, 60% yield

1) Yanagisawa, A.; Yamafuji, S.; Sawae, T. *Synlett* **2016**, *27*, 2019.

© The Chemical Society of Japan

ゲルマピラミダンの反応性

（筑波大理工[1]・筑波大数理物質[2]・TREMS[3]）○王 峻康[1]・Vladimir Ya. Lee[2]・笹森 貴裕[2,3]
Reactivity of Ge-pyramidane ([1] *School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba,* [3]*TREMS, University of Tsukuba*) ○Junkang Wang,[1] Vladimir Ya. Lee,[2] Takahiro Sasamori,[2,3]

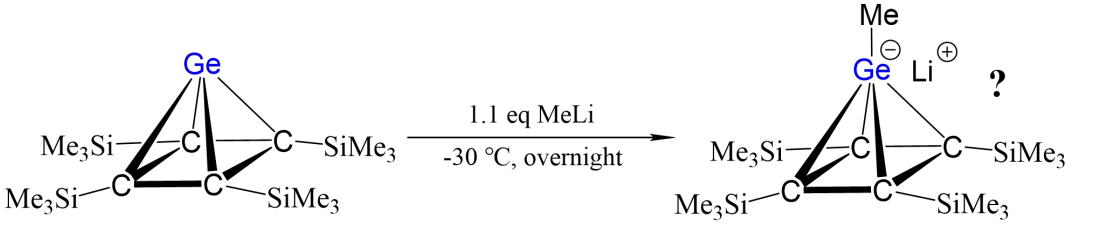
Pyramidane is the organic compound with the square-pyramidal skeleton made up of five carbon atoms and featuring unusual bonding nature due to the presence of the invertedly tetrahedral apical atom. Pyramidanes with the Ge (and other heavier group 14 elements) at the top of the square-pyramid only very recently became synthetically available.[1] In our research, we study the specific reactivity of Ge-pyramidane towards different nucleophiles to form novel cluster compounds.

In this poster presentation, we report on the reaction of Me_3Si-substituted pyramidane **1**[1] with equimolar amount of methyl lithium, cleanly forming only one product, which was proposed to be the anionic Me-(Ge-pyramidane) **2,** based on its NMR spectral data. The novel Ge-pyramidane **2** was unstable gradually decomposing at room temperature, as was established by the NMR monitoring of thf-d_8 solution of **2**.

Keywords: Cluster; Germanium; Pyramidane

ピラミダンは、5 個の炭素原子で構成された四角錐形の骨格を持つ化合物であり、頂端原子が反転結合をもつ異常な結合状態が特徴的である。既に、四角錐の頂点に Ge 等の高周期 14 族元素を有するピラミダン誘導体の合成が報告され、注目を集めた。本研究では、ゲルマピラミダンの反応性に注目し、特にさまざまな試薬に対する反応性について検討を行ったので報告する。

今回我々は、Me_3Si 置換されたゲルマピラミダン **1** と等モル量のメチルリチウムとの反応を行った。その結果、各種 NMR スペクトルデータに基づいて考察し、アニオン性メチル(ゲルマピラミダン) **2** が単一の生成物として生成したことが示唆された。化合物 **2** の THF-d_8 溶液を ^{1}H-NMR すペクトルにより追跡したところ、**2** は、室温で徐々に分解することが分かった。



1 **2** [anionic Me-(Ge-pyramidane)]

1) Lee et al.:(a) *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135,* 8794-8797; (b) *Organometallics,* **2016**, *35,* 346−356.

© The Chemical Society of Japan

キラルなアリルスズ反応剤を用いた二方遠隔 1,5-不斉誘導反応と天然物合成を指向した官能基変換

（島根大院自然）○速水 邦行・西垣内 寛

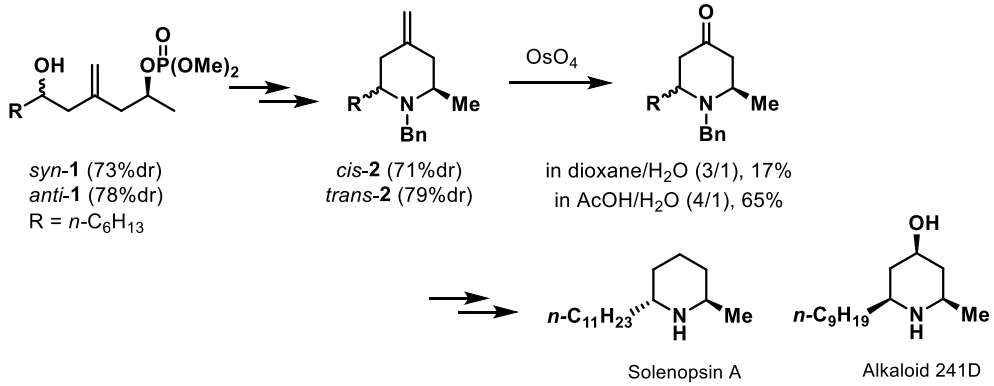
Two-way 1,5-Remote Asymmetric Induction from a Chiral Allyltin Reagent and Functional Group Transformation toward Natural Product Synthesis

(*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Kuniyuki Hayami, Yutaka Nishigaichi

As reported previously, two-way 1,5-remote asymmetric induction reactions with aldehydes using a chiral allyltin reagent with a functional group at the chiral center were applied to the synthesis of piperidine derivatives. Since many piperidine alkaloids are known in nature, we attempted stereoselective synthesis of natural products as an application of such piperidine derivatives in the present study. Using solenopsin A and alkaloid 241D as target compounds, oxidative cleavage of the alkene moiety of piperidine derivatives was investigated. Oxidation with osmium tetroxide in aqueous dioxane gave piperidone derivatives but in a low yield. On the other hand, the use of an aqueous acetic acid solution as a solvent improved the yield and gave the piperidone derivative in a good yield. The subsequent reduction of the ketone and deprotection of the benzyl group were also investigated.

Keywords : Allyltin, Asymmetric Induction, Stereoselective Synthesis, Piperidine Alkaloids

天然物や医薬品などを合成する上で、立体化学の制御は非常に重要である。当研究室では、キラルなアリルスズ反応剤を用いた遠隔不斉誘導反応の検討を行っている。これまでに、キラル中心に官能基をもつアリルスズ反応剤を用いたアルデヒドとの 1,5-遠隔位での不斉誘導反応の制御とそれに続くピペリジン誘導体の合成に関して報告した。天然にはピペリジン骨格をもつ化合物が多く知られていることから、今回、本反応の応用により選択的に合成したピペリジン誘導体を用いて立体選択的な天然物合成を試みた。標的化合物を solenopsin A と alkaloid 241D として、ピペリジン誘導体のアルケン部位の酸化的開裂の検討を行った。ジオキサン水溶液中で四酸化オスミウムを用いた酸化を行ったところ、ピペリドン誘導体は得られたが低収率であった。一方、溶媒として酢酸水溶液を用いることで、収率が向上し中程度の収率でピペリドン誘導体を得ることができた。それに続くケトン部位の還元とベンジル基の脱保護についても検討し、その結果を報告する。



Scheme 1. Application of 1,5-Asymmetric Induction to Natural Product Synthesis

© The Chemical Society of Japan

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

Fri. Mar 24, 2023 4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P1-3vn-01] Synthesis of *meso*-Oxygen-Substituted Subporphyrin

○Ryota Hamada[1], Shigeki Mori[2], Soji Shimizu[1] (1. Kyushu Univ., 2. Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime Univ.)

[P1-3vn-02] Stabilized axial ligations of gallium(III) and tin(IV) porphyrins

○Shafikul Islam[1], Keita Fukui[1], Moshiur Rahman[1], Masatoshi Ishida[1], Ken-ichi Sugiura[1] (1. Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University)

[P1-3vn-03] Synthesis and Properties of Cyclic Tetramers Comprising of Quinoline and Naphthalene

○Haru Nonaka[1], Wei Xu[1], Naoya Kumagai[1,2] (1. Keio university, 2. Institute of Microbial Chemistry)

[P1-3vn-04] Optical properties and excited state intermolecular proton transfer of phenazine-2,3-diol dyes

○Kazuki Ohira[1], Masahiro Yamamoto[1], Keiichi Imato[1], Ichiro Imae[1], Yousuke ooyama[1] (1. Hiroshima University)

[P1-3vn-05] Design and synthesis of a novel benzo-fused trioxotriangulene derivative

○Satsuki Doi[1], Tsuyoshi Murata[1], Yasushi Morita[1] (1. Aichi Institute of Technology)

[P1-3vn-06] Synthesis and Radical Polymerization of [3.4](3,9)Carbazolophane Derivatives Having a Polymerizable Group

○Rin Sotani[1], Kazushige Hori[1], Koji Kubono[1], Masatsugu Taneda[1], Kenta Goto[2], Fumito Tani[2], Yuji Kinose[3], Yoshinobu Tsujii[3], Hiroyuki Tanaka[3], Hironori Kaji[3], Keita Tani[1] (1. Osaka Kyoiku Univ., 2. IMCE, Kyusyu Univ., 3. ICR, Kyoto Univ.)

[P1-3vn-07] Structural and Electronic State Control of Redox Sensitive Betaines

○Shunsuke Konrai[1], Yasukazu Hirao[1], Koki Takahashi[1], Takashi Kubo[1] (1. Osaka University)

[P1-3vn-08] SOMO-HOMO Converted Electronic State for an Acridine-Based Trisnitroxide

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

[P1-3vn-09] Synthesis, Structures, and Properties of S,C-Bridged Tetraphenyl-*para*-phenylenediamine and its Radical Cation

Kaho Harada[1], Chika Hasegawa[2], Taisuke Matsumoto[3], Chitoshi Kitamura[1], Shuhei Higashibayashi[4], Masashi Hasegawa[2], Shuichi Suzuki[5], ○Shin-ichiro Kato[1] (1. The Univ. of Shiga Pref., 2. Kitasato Univ., 3. Kyushu Univ. (IMCE), 4. Keio Univ., 5. Osaka Univ.)

[P1-3vn-10] Synthesis and luminescence properties of imidazo[1,2-*f*]phenanthridine derivatives via intramolecular C– H arylation.

○Ayaka Sumida[1], Shohei Takahashi[1], Takumi Yagi[1], Suguru Ito[1,2] (1. Yokohama Natl. Univ., 2. PRETO, JST)

[P1-3vn-11] Effects of Substituted Alkyl Chains on Layered Organic Semiconductor Crystals, *mono*-Alkylated BTNTs

○Satoru Inoue[1], Toshiki Higashino[2], Mutsuo Tanaka[3], Ryo Miyata[1], Shunto Arai[1], Hiroyuki Matsui[4], Sachio Horiuchi[2], Reiji Kumai[5], Seiji Tsuzuki[1], Tatsuo Hasegawa[1] (1. The Univ. of

©The Chemical Society of Japan

Tokyo, 2. AIST, 3. SIT, 4. Yamagata Univ., 5. KEK IMSS）

[P1-3vn-12] Control of π-π stacking of 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives and Investigation of Their Solid-State Optical Properties

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

[P1-3vn-13] Room Temperature Phosphorescence in Near-infrared Light Region Found in Benzoselenodiazole-based Dyes

○Tomoya Umeki[1], Taisuke Matsumoto[2], Tsutomu Ishi-i[1] （1. National Institute of Technology, Kurume College, 2. IMCE, Kyusyu Univ.）

[P1-3vn-14] Creation of ($\sigma+\pi$)-Mixed Delocalization and its Properties

○Saya Seko[1], Takumi Suzuki, Koki Takahashi, Shunsuke Furukawa[1], Shintaro Fujii[2] （1. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University, 2. Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology）

[P1-3vn-15] Benzofuran-fused Benzothiadiazole Fluorescence Dyes

○Yuto Shindo[1], Taisei Koga[1], Taisuke Matsumoto[2], Tsutomu Ishi-i[1] （1. National Institute of Technology, Kurume College, 2. Institute for Materials and Chemistry and Engineering, Kyushu University）

[P1-3vn-16] Synthesis of naphtho[2,3-b]thiophene-4,9-dione derivatives using dimethoxy naphthothiophene unit

○Saika Ichikawa[1], Takeshi Kawase[1], Jun-ichi Nishida[1] （1. Graduate School of Engineering, University of Hyogo）

[P1-3vn-17] Synthetic studies on 1,2,3,4-tetrafluoro-5*H*-dibenzo[*b*,*f*]silepins

○Nanoka Maeda[1], Takuya Kuwabara[1] （1. Ochanomizu Univ.）

[P1-3vn-18] Synthesis and Photophysical Properties of Donor– Acceptor Type (9-Anthryl)dibenzoborepins

○Himeko Kawaguchi[1], Takuya Kuwabara[1] （1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University）

[P1-3vn-19] Synthesis of a 5,10-diboryldibenzo[*a*,*e*]pentalene

○Natsumi Ohara[1], Takuya Kuwabara[1] （1. Ochanomizu Univ.）

[P1-3vn-20] Reactions of tetraaryl[4]cumulenes with electrophiles

○Tsubasa Ito[1], Keiji Minagawa[1], Yasushi Imada[1], Fumitoshi Yagishita[1,2] （1. Tokushima Univ., 2. Tokushima Univ. pLED）

[P1-3vn-21] One-Pot Synthesis and Properties of Rubicene Derivative by Domino Cross-Scholl Reaction

○Shuri Yamaoka[1], Haruka Nakanishi[1], Masahiro Muraoka[1], Michihisa Murata[1] （1. Osaka Institute of Technology）

[P1-3vn-22] Synthesis and Optical Properties of Azulene-fused Dibenzofurans

○Taku Shoji[1], Katoh Ryuzi[1], Ryuta Sekiguchi[2], Shunji Ito[2] （1. Nihon University, 2. Hirosaki University）

[P1-3vn-23] Development of 1,3-diphenylpropane derivatives exhibiting selective excimer emission.

○Keita watanabe[1], Sentaro Okamoto[1], Takeshi Yamada[1], Takanobu Taguchi[1], Ryuitiro Yada[1], Yuki Iwasaki[1] （1. Kanagawa university）

©The Chemical Society of Japan

[P1-3vn-24] Synthesis and Evaluation of Molecular Photoswitches Based on Stiff-Stilbene Skeleton

○Misaki Majima[1], Keiichi Imato[1], Naoki Kaneda[1], Akira Ishii[1], Ichiro Imae[1], Yousuke Ooyama[1] (1. Hiroshima University)

[P1-3vn-25] Synthesis of Periodoarenes Possessing a σ-Delocalized Electron system and their Molecular Assembly

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

[P1-3vn-26] Transformation of 2-Arylazulenes into Azulene-Fused Phenalenone Derivatives and Their Optical Properties

○Naoko Sakata[1], Akira Ohta[1], Ryuzi Katoh[2], Taku Shoji[1,2] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. College of Engineering, Nihon University)

[P1-3vn-27] Transformation of 8-Aryl-2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-ones into 4-Arylazulenes and Their Reactivity

○Daichi Ando[1], Akira Ohta[1], Atom Hamasaki[1], Taku Shoji[1,2] (1. Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, 2. College of Engineering, Nihon University)

[P1-3vn-28] Synthesis and Optical Property of Tris(naphthalenediimide) benzene

○Yuhei Takahashi[1], Toshiaki Ikeda[1] (1. Grad. Sch. of Sci., Tokai Univ.)

[P1-3vn-29] Design and Synthesis of Multi-substituted Iodoarenes for the Observation of Molecular motions by Transmission Electron Microscopes

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

[P1-3vn-30] Design and synthesis of an indanone-fused trioxotriangulene derivative

○Yusei Okazima[1], Tsuyoshi Murata[1], Yasushi Morita[1] (1. Aichi Institute of Technology)

[P1-3vn-31] Synthesis of 14- and 17-membered macrocycles with amino, amide, and carbamate groups and their complexation ability towards metal ions

○Izumi Sato[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho univ., 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P1-3vn-32] Theoretical Studies for Investigation of the Mechanisms of the Practical Selective Monohydrolysis of Symmetric Diesters

○Satomi Niwayama[1], Kento Osada[1], Shota Matsushima[1], Yuki Takahashi[1] (1. Muroran Institute of Technology)

[P1-3vn-33] Synthesis of tetra-armed cyclens with various alkyl- and aryl-urea derivatives and recognition of anions

○Asaki Miyauchi[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho University, 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Institute of Technology)

[P1-3vn-34] Synthesis of a new crown ether with tetraphenylethylene unit and formation of pseudo[2]rotaxane with a chiral secondary ammonium salt.

○KIMIHIKO Igarashi[1], Hiroki Horita[1], Ju Huiyeong[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. The Univ. of Toho, 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Institute of Technology)

©The Chemical Society of Japan

[P1-3vn-35] Synthesis and Chiroptical Properties of Partial Overlapped [3.*n*](3,9)Carbazolophane Derivatives Having Substituents at 6,6'-Position of Carbazole

○Takayoshi Ikura[1], Kazushige Hori[1], Koji Kubono[1], Masatsugu Taneda[1], Miyuki Masaki[1], Hiroyuki Takemura[2], Kenta Goto[3], Fumito Tani[3], Takunori Harada[4], Keita Tani[1] (1. Osaka Kyoiku University, 2. Japan Women's University, 3. Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University, 4. Faculty of Science and Technology, Oita University)

[P1-3vn-36] Determination of the Absolute Configurations for Chiral Nitriles and Amines by Silver Complexes of Tetra-armed Cyclen Having 3-([1,1’-Biphenyl]-4-yl)-allyl Groups as Side-arms

○Hitoshi Furuya[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke kuwahara[1], Yoichi Habata[1] (1. Toho University, 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Institute of Technology)

[P1-3vn-37] Synthesis and Optical Properties of Self-Assembled Chiral Phthalocyanine Dyes

○Yorito Konda[1] (1. Oita University)

[P1-3vn-38] Preparation of perylene luminophores and their external environmental dependence circular polarized luminescence (CPL)

○Seika Suzuki[1], Maho Kitahara[1], Kosuke Kaneko[2], Hiroyuki Nishikawa[3], Tomonori Hanasaki[2], Yoshitane Imai[1] (1. Kindai university, 2. Ritumeikan university, 3. Ibaraki university)

[P1-3vn-39] Magnetic circularly polarized luminescent (MCPL) dyes having solvatochromic properties

○Akira Koike[1], Ryou Amasaki[1], Kengo Hara[1], Yoshitane Imai[1] (1. Kindai University)

[P1-3vn-40] Chiral sensing of amines using tetraphenylethylene derivatives

○Yudai Araki[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho university, 2. Korean Basic Science Institute Univ., 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P1-3vn-41] Chiral sensing of secondary amines with quaterphenyl probe

○Yuka Takeuchi[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho Univ., 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Inst. of Tech.)

[P1-3vn-42] Structures and characteristics of 9,10-diphenylanthracene modified DNAs

○Ryosuke Izumi[1], Mitsunobu Nakamura[1], Tadao Takada[1] (1. University of Hyogo)

[P1-3vn-43] Synthesis and conformational analysis of azobiphenyl-glycoside conjugates

○hidenori wakui[1], Huiyeong Ju[2], mari ikeda[3], yuta sinozuka[1], kaname sasaki[1], Yoichi Habata[1], Shunsuke Kuwahara[1] (1. Toho Univ., 2. Korean Basic Science Institute, 3. Chiba Inst. of Tech)

[P1-3vn-44] Hydrophilic flapping molecules towards intracellular synthesis of viscosity probe

○Hiromu Shimoda[1], Ryo Kimura[1], Nilanjan Dey[1], Shohei Saito[1] (1. Kyoto university)

©The Chemical Society of Japan

メゾ位酸素置換サブポルフィリンの合成

（九大院工[1], 愛媛大 ADRES[2]）○浜田 亮太[1]・森 重樹[2]・清水 宗治[1]

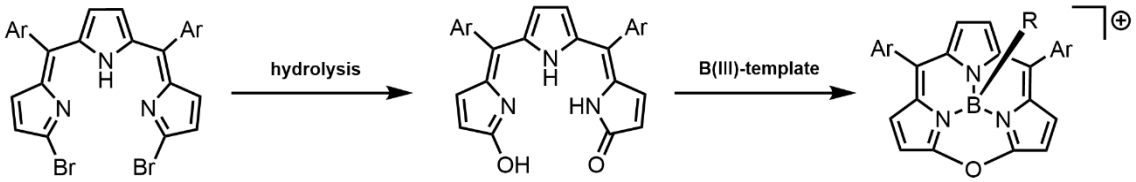
Synthesis of *meso*-Oxygen-Substituted Subporphyrin

([1]*Graduate School of Engineering, Kyushu University*, [2]*Advanced Research Support Center (ADRES), Ehime University*) ○Ryota Hamada, Shigeki Mori, Soji Shimizu

In porphyrin chemistry, heteroatom substitution at the *meso*-positions is known as an effective method to develop novel properties because the electronic structure of porphyrin can be changed by introducing the lone-pair electrons or empty p-orbitals of heteroatoms into the macrocyclic conjugation. As a new entry of such heteroatom-containing porphyrin analogues, *meso*-oxygen-substituted porphyrin called 5,15-dioxaporphyrin (DOP) was synthesized in our laboratory. The antiaromaticity of DOP arising from the 20π-electron conjugation was revealed.[1] By extending this synthetic strategy toward heteroatom-containing porphyrinoids, the synthesis of 5-oxasubporphyrin as a *meso*-oxygen-substituted contracted porphyrin analogue is attempted in this study. In this presentation, the synthetic progress will be reported.

Keywords: *Porphyrinoid; Subporphyrin; Heteroporphyrin analogues; Aromaticity*

ポルフィリン化学において、メゾ位の炭素原子をヘテロ原子に置換したヘテロ原子置換ポルフィリン類縁体は、ポルフィリンのπ共役系にヘテロ原子の非共有電子対や空の p 軌道が組み込まれることで、通常のポルフィリンとは異なる物性を示すことから、関心を集めている。最近、当研究室では 2 ヶ所のメゾ位を酸素で置換した 5,15-ジオキサポルフィリン（DOP）の合成に初めて成功しており、DOP が 20π共役系に起因して、反芳香族性を示すことを見出している[1]。本研究では、この新規π共役系の合成戦略を拡張して、メゾ位酸素置換環縮小ポルフィリン類縁体である、5-オキササブポルフィリンの合成を試みた。合成では、α,α'-ジブロモトリピリンの加水分解により得られたα-ヒドロキシトリピリノンを用いて、ホウ素テンプレートを用いた環化条件を検討している。本発表では、合成研究の進歩について報告する。



[1] Nishiyama, A.; Fukuda, M.; Mori, S.; Furukawa, K.; Fliegl, H.; Furuta, H.; Shimizu, S., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 9728.

© The Chemical Society of Japan

Stabilized axial ligations of gallium(III) and tin(IV) porphyrins

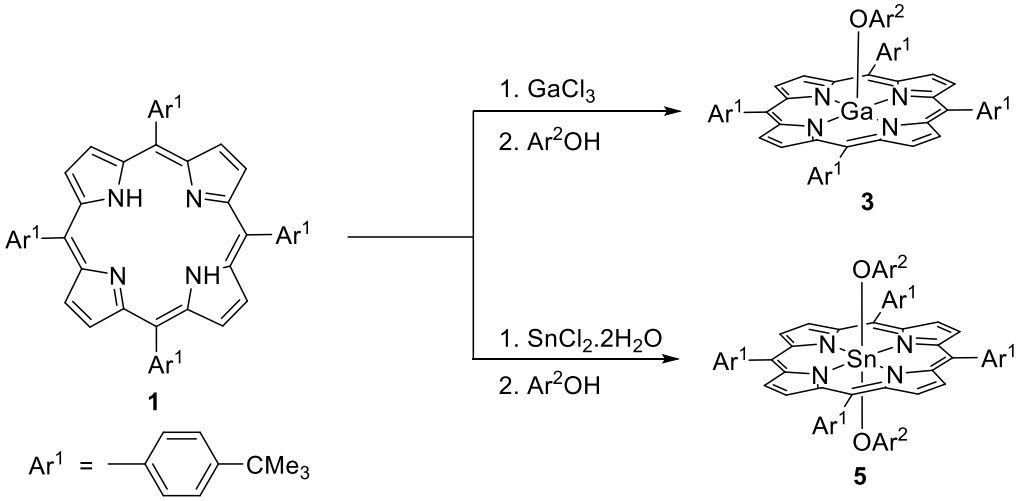
([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Metropolitan University*) ○ Shafikul Islam,[1] Keita Fukui,[1] Moshiur Rahman,[1] Masatoshi Ishida,[1] Ken-ichi Sugiura[1]

Keywords: Metalloporphyrin, Gallium, Tin, Ligation

Ligation is one of the most important properties of metalloporphyrin (MPor), *i.e.*, coordination of ligand(s) on axial position with the incorporated metal of the MPor. The typical example is the coordination of pyridine on ZnPor and this chemistry could be used in the context of supramolecular chemistry mimicking the biological phenomena. The stability constant of the reported ligation for MPor is not so high, *i.e.*, association of ligand(s) occurs in solution. With an aim at obtaining the stabilized ligation comparable to covalent bond, the authors focused on gallium(III) and tin(IV) porphyrins. These metals, *i.e.*, *hard acid*, are expected to produce stabilized bonding with *hard base* such as alcholatos.

The reaction of tetra(4-*tert*-butylphenyl)porphyrin (H_2TPP) (**1**) with $Ga^{III}Cl_3$ produced an unstable compound ([Ga^{III}TPP]Cl) and the subsequent hydrolysis gave [Ga^{III}TPP]OH (**2**) as pink solid in 76% yield. Treatments of **2** with phenols afforded the phenolato-ligated [Ga^{III}TPP](OAr^2) (**3**). Similarly, the reaction of $Sn^{II}Cl_2{\cdot}2H_2O$ with **1** and the subsequent hydrolysis gave [Sn^{IV}TPP]$(OH)_2$ (**4**) as blue-violet crystals in 64% yield. Treatment of **4** with phenols resulted in the formation of the phenolato-ligated desired complexes, [Sn^{IV}TPP]$(OAr^2)_2$ (**5**).

In the presentation, synthesis, structural characterization, and photophysical properties of the title compounds will be introduced and discussed.



© The Chemical Society of Japan

キノリン及びナフタレンを構成単位とする環状 4 量体の合成と物性

（慶應院薬[1]・微化研[2]）○野仲はる[1]・Wei Xu[1]・熊谷直哉[1,2]

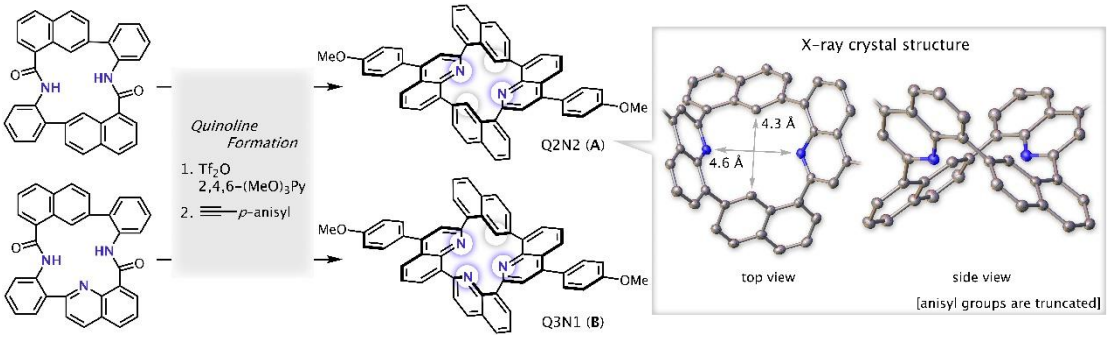
Synthesis and Properties of Cyclic Tetramers Comprising of Quinoline and Naphthalene

([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University*, [2]*Institute of Microbial Chemistry*)
○Haru Nonaka,[1] Wei Xu,[1] Naoya Kumagai[1,2]

Carbaporphyrins are porphyrin analogs in which nitrogen atoms are arbitrary swapped with carbon atoms. Our group have recently synthesized cyclic saddle-shaped quinoline tetramer characterized by inwardly oriented four pyridyl nitrogen atoms, TEtraQuinoline (TEQ, Q4), which behaves as a neutral N4 ligand, and can be regarded as a chiral variant of porphyrin. We envisaged introducing CH units in place of nitrogen atoms of TEQ, thereby furnishing hybrid molecules of quinoline (Q) and naphthalene (N) as non-flat saddle-shaped carbaporphyrin analogs. We synthesized tetrameric macrocycles Q2N2 (**A**) and Q3N1 (**B**) as –2 and –1 ligands, respectively, which exhibited similar molecular architecture and distinctive propensity to accommodate metal cations compared with TEQ. The details of synthesis and physicochemical properties of **A**, **B** and their metal complexes will be discussed.

Keywords : Quinoline; Naphthalene; Heterocyclic compounds; Macrocyclic compound

カルバポルフィリンはポルフィリンの任意のピリジル窒素を炭素に置換したアナログであり，ポルフィリンと異なる反応性を示すとともに，それらの金属錯体は特徴的な炭素―金属結合を有することから，近年幅広く研究が展開されている。我々は，窒素型 4 座配位子であるポルフィリンの立体化アナログとして，サドル型キラル構造を有するキノリン（Q）4 量体である TEtraQuinoline（TEQ, Q4）をデザイン・合成し，その特性を精査してきた[1]。今回，TEQ の炭素置換アナログとして，TEQ の構成キノリン（Q）をナフタレン（N）へ逐次置換した環状 4 量体をデザイン・合成した。大環状ジアミドからのキノリン構築法を採用し，ジアミドのナフタレン構成数により 2 種のアナログ Q2N2（**A**），Q3N1（**B**）を合成した。これら TEQ アナログは C–H 活性化によりそれぞれ–2/–1 価の配位子性能を発現し，カルバポルフィリン類の立体型バリアントとして新機能開拓が期待される。本発表では，**A**, **B** の合成と構造特性，ならびに各種金属錯体の構造･機能について報告する。



1) Xu, W.; Nagata, Y.; Kumagai, N. *J. Am. Chem. Soc*. in press.

© The Chemical Society of Japan

フェナジン-2,3-ジオール系色素の光学特性と励起状態分子間プロトン移動

（広島大院先進理工）○大平 一輝・山本 真洋・今任 景一・今榮 一郎・大山 陽介

Optical properties and excited state intermolecular proton transfer of phenazine-2,3-diol dyes

(*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) ○Kazuki Ohira, Masahiro Yamamoto, Keiichi Imato, Ichiro Imae, Yousuke Ooyama

Excited state proton transfer (ESPT), which induces a large Stokes shift (6000–12000 cm^{-1}) by changing the molecular structure in the excited state, has attracted much attention because of its useful applications such as white OLEDs. In this study, we have designed and developed phenazine-2,3-diol-based dyes as excited state intermolecular proton transfer (ESInterPT) fluorophores. Among them, 2-hydroxy-3-methoxymethoxyphenazine (**PD2**) exhibited new photoabsorption and fluorescence bands at around 420-550 nm and 550-700 nm, respectively upon photoirradiation under 77 K. Furthermore, the value of Stokes shift is 7600 cm^{-1}, and thus **PD2** possesses both ESPT and photochromic properties. In this presentation, we will discuss the optical properties and ESInterPT processes of phenazine-2,3-diol-based dyes.

Keywords : Excited state intermolecular proton transfer; Phenazine-2,3-diol; Photochromism; Functional dye

励起状態プロトン移動（ESPT）は、励起状態で分子構造が変化することで大きなストークスシフト（6000–12000 cm^{-1}）を引き起こす現象のことであり、白色有機 EL などへの応用が期待され、盛んに研究されている。本研究では、励起状態分子間プロトン移動（ESInterPT）を示す蛍光分子として、フェナジン-2,3-ジオール系色素群を分子設計・合成した。その中でも、2-ヒドロキシ-3-メトキシメトキシフェナジン **PD2**（図 1a）は、77 K で光照射することで、420-550 nm および 550-700 nm に新たな光吸収帯と蛍光発光帯がそれぞれ出現した（図 1b, c）。また、そのストークスシフト値は 7600 cm^{-1} であったことから、**PD2** は ESPT 特性とフォクロミズム特性を併せ持つことがわかった。**PD2** のプロトンドナー部位とアクセプター部位が離れていることから、**PD2** は ESInterPT を起こしていると考えられる（図 1a）。本発表では、**PD2** を含めたフェナジン-2,3-ジオール誘導体の光学特性と ESInterPT のメカニズムを追求した結果について報告する。

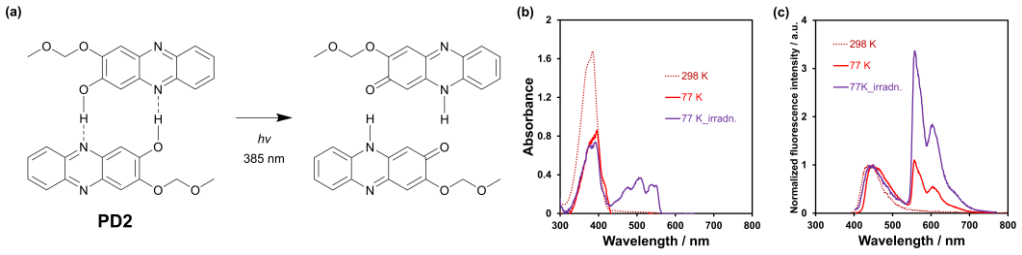


図 1. **PD2** の(a)励起状態分子内プロトン移動モデル、(b)UV/Vis 吸収スペクトルおよび(c)蛍光スペクトル（λ_{ex} = 392 nm）

© The Chemical Society of Japan

ベンゾ縮環型新規トリオキソトリアンギュレン誘導体の設計と合成

（愛工大工）○土井 彩月・村田 剛志・森田 靖

Design and synthesis of a novel benzo-fused trioxotriangulene derivative (*Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology*) ○Satsuki Doi, Tsuyoshi Murata, Yasushi Morita

Trioxotriangulene (**TOT**) , a polycyclic organic neutral π-radical, possesses an electronic-spin delocalizing around C_3 symmetric 25π-system, and is highly stable under air even without steric protection.[1)] Focusing on its multi-stage redox ability and the diversity in the chemical modification, we explored various peculiar physical properties and functions of **TOT** derivatives.[2)] Furthermore, the **TOT** neutral radical exhibits a strong interaction between delocalized electronic-spins through π-stacking[3)] or π-spacers[4)]. In the present study, we have designed and synthesized a benzene-ring fused **TOT** derivative, and investigated its electronic properties.

Keywords : Stable neutral radical; Trioxotriangulene; Electronic-spin; Polycyclic π-electronic system

縮合多環構造を持つ有機中性 π ラジカルであるトリオキソトリアンギュレン（**TOT**）は、三回対称性のπ共役電子系全体に電子スピンが非局在化し、立体保護がなくても大気下溶液中で高い安定性を示す (図 1)[1)]。我々の研究グループでは、**TOT** の多段階酸化還元能や分子骨格周辺に様々な置換基 R を導入できる化学修飾の自由度の高さに着目し、様々な特異な物性や機能を明らかにしてきた[2)]。さらに、**TOT** 同士をπ積層[3)]あるいはπスペーサー[4)]を介して連結させることで、非局在化した電子スピン同士を強く相互作用させることにも成功してきた。本研究では、**TOT** の炭素骨格周辺にベンゼン環を三つ縮環させた２次元π拡張型誘導体 (図 2) を設計・合成したので、その詳細について報告する。

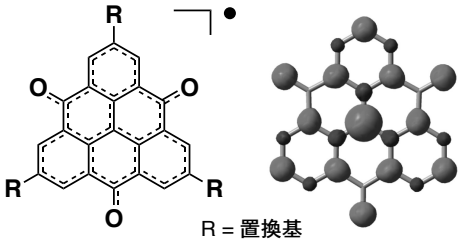


図1. トリオキソトリアンギュレン(TOT)中性ラジカルの分子構造と電子スピン密度分布

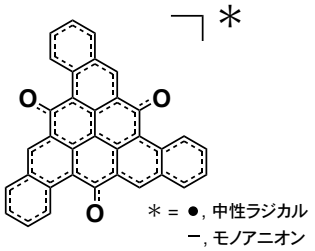


図2. ベンゾ縮環型TOT誘導体

1) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 922
2) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947; T. Murata, K. Furukawa, Y. Morita, et al. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 46; T. Murata, Y. Morita, et al. *Chem. Lett*. **2020**, *49*, 95; T. Murata, S. Nakanishi, R. Tsuji, Y. Morita, et al. *ACS Appl. Energy Mater.* **2022**, *5*, 1218
3) Y. Ikabata, Q. Wang, T. Yoshikawa, A. Ueda, T. Murata, Y. Morita, H. Nakai, et al. *npj Quantum Mater.* **2017**, *2*, 27; T. Murata, C. Yamada, K. Furukawa, Y. Morita. *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 47
4) T. Murata, N. Asakura, S. Ukai, A. Ueda, Y. Morita, et. al. *ChemPlusChem* **2019**, *84*, 680

© The Chemical Society of Japan

重合基を有する[3.4](3,9)カルバゾロファン誘導体の合成とそのラジカル重合

(阪教育大[1]・九大先導研[2]・京大化研[3])○曽谷 凜[1]・堀 一繁[1]・久保埜 公二[1]・種田 将嗣[1]・五島 健太[2]・谷 文都[2]・黄瀬 雄司[3]・辻井 敬亘[3]・田中 啓之[3]・梶 弘典[3]・谷 敬太[1]

Synthesis and Radical Polymerization of [3.4](3,9)Carbazolophane Derivatives Having a Polymerizable Group([1]*Osaka Kyoiku University*, [2]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, [3]*Institute for Chemical Research, Kyoto University*)○Rin Sotani[1], Kazushige Hori[1], Koji Kubono[1], Masatsugu Taneda[1], Kenta Goto[2], Fumito Tani[2], Yuji Kinose[3], Yoshinobu Tsujii[3], Hiroyuki Tanaka[3], Hironori Kaji[3], Keita Tani[1]

To investigate the excimer formation in poly(*N*-vinylcarbazole), which is one of the famous photoconductive polymer, various carbazolophanes have been synthesized. For carbazolophane-based polymers are composed of dimer moiety of carbazole exclusively, it is anticipated that these polymer will be novel hole transporting materials that do not contain hole trapping sites. Although [3.3](3,9) carbazolophane-based polymer **P3a** was synthesized so far, low yield of the cyclization reaction made us difficult to elucidate its photophysical properties. Here, the radical polymerization of [3.4]carbazolophane monomer $\mathbf{2_4}$, of which cyclization yield is ca. three times higher than that of [3.3]one, is performed and the conversion of **3b** to **P3b** is as high as 80%.

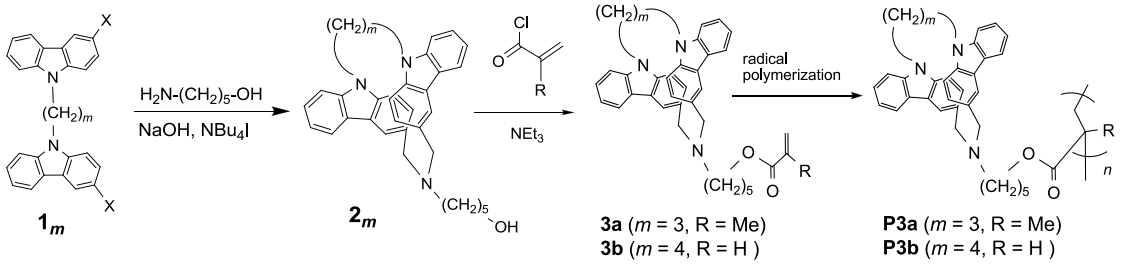
In the fluorescence spectra in CH_2Cl_2, the emission shapes of $\mathbf{2_4}$ and **P3b** show broadening and red-shifted compared with that of $\mathbf{1_4}$ (X = H). Comparing the fluorescence spectra of **P3b** with that of $\mathbf{2_4}$ in detail, a slight red shifted is noticed in **P3b**.

Keywords: carbazole; cyclophane; hole transport; excimer; radical polymerization

当研究室では光電導性ポリマーとして有名なポリ(*N*-ビニルカルバゾール) 中のエキシマー生成を調べるために種々のカルバゾロファンを合成してきた。カルバゾロファン部位を持つポリマーは二量体構造のみで構成されていることから、トラップサイトを持たない新規なホール輸送性材料になることが期待される。これまでに[3.3]系カルバゾロファンポリマー**P3a** の合成を行ったが環化収率が低く、ポリマーの物性解明が困難であった。今回、[3.4]系についてそのラジカル重合を検討した。

$\mathbf{1_4}$ (X = CH_2Br)とアミノペンタノールから[3.4]系の $\mathbf{2_4}$ が、[3.3]系の 3 倍以上の収率で得られた。$\mathbf{2_4}$ に重合基を導入して得られた単量体 **3b** のラジカル重合を行い、ポリマー**P3b** を転化率 80%で得ることができた。

CH_2Cl_2 中の蛍光ペクトルにおいて、$\mathbf{2_4}$ と **P3b** では、$\mathbf{1_4}$（X = H）よりも長波長シフトした微細構造がない蛍光を示し、さらにわずかではあるがポリマーの方がより長波長側にシフトしていることがわかった。



© The Chemical Society of Japan

酸化還元応答性ベタインの構造・電子状態制御

（大阪大学）○今來 駿介・平尾 泰一・高橋 幸希・久保 孝史
Structural and Electronic State Control of Redox Sensitive Betaines
(*Osaka University*) ○Shunsuke Konrai, Yasukazu Hirao, Koki Takahashi, Takashi Kubo

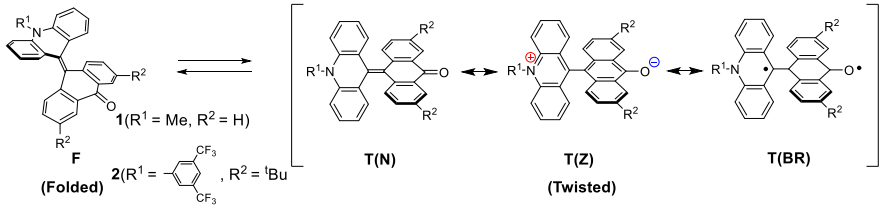
Bianthrones exhibit chromism involving conformational isomerization between the folded and twisted forms as shown in the figure below. An unasymmetry bianthrone having electron donor and acceptor units has a contribution of the resonance structure of the charge separation state and then its equilibrium depends on the solvent polarity. In this study, we designed a new compound **2** by adjusting the electron donating/accepting properties of each units. We expected that the conformational isomerization and the resonance hybrid can be controlled by chemical modifications.

In the UV-visible absorption spectra, the peak corresponding to the twisted form showed solvent dependent and shifted toward the long wavelength region in polar solvents, suggesting that the resonance contribution of the zwitterionic structure was reduced. Both conformers, **2F** and **2T**, were isolated as single crystals and their structures were identified by X-ray structural analysis. Only the resonance contribution of the zwitterionic structure was confirmed, while that of the biradical (**2BR**) was not detected by ESR analysis. Electrochemical isomerization is currently ongoing.

Keywords : Redox; Betaine; the conjugation system; zwitterionic; conformational isomerization

ビアントロン誘導体は様々なクロミック挙動を示し、それらは下図のような Folded 型(**F**)と Twisted 型(**T**)の二つの構造異性化によるものである。電子ドナー・アクセプター性をもつ非対称ビアントロン誘導体では Twisted 型において電荷分離した構造(**T(Z)**)の寄与があり、溶媒の極性に応じた平衡を示す。本研究ではアントロン骨格に電子供与性の置換基、アクリダン骨格の N 原子上に電子求引性の置換基を導入した化合物 **2** を設計した。置換基によって各ユニットの電子ドナー性、アクセプター性を制御することで、異性化平衡および共鳴構造の寄与が変化することが期待できる。

紫外・可視吸収スペクトルでは **2** の Twisted 型においてのみ、ピーク波長の溶媒依存性が現れ、高極性溶媒で長波長側へシフトした。これは基底状態の双性イオン構造の寄与が **1** よりも低下していることを示唆する。また異なる溶液から Folded 型(**2F**)と Twisted 型(**2T**) の結晶が得られ、X 線結晶構造解析より同定した。Twisted 型の結晶の ESR 測定ではビラジカル性(**2T(BR)**) は確認されず、双性イオン構造(**2T(Z)**) のみの寄与が確認された。現在、**2** の電気化学的異性化の制御を検討している。



© The Chemical Society of Japan

アクリジン骨格を有するトリスニトロキシドにおける SOMO-HOMO 準位が逆転した電子状態

(東理大 [1]) ○小野 紗也華 [1]・金友拓哉 [1]・榎本真哉 [1]

SOMO-HOMO Converted Electronic State for an Acridine-Based Trisnitroxide ([1]*Tokyo University of Science*) ○Sayaka Ono[1], Takuya Kanetomo[1], Masaya Enomoto[1]

An acridine-based triradical having three nitroxide sites at 2,7,10-positions (**1**) exhibited a ground doublet state (S = 1/2) owing to the spin polarization rule. After the molecular structure of **1** was determined by a single-crystal X-ray diffraction analysis, we carried out the density functional theoretical (DFT) calculations of **1** using the crystal structure. Interestingly, the calculation results of **1** have suggested that the electronic configuration of **1** exhibits the inversion of singly- and highest doubly occupied orbital (SOMO and HOMO, respectively) levels. We carried out the electrochemical measurement and then investigated the synthetic approach for the one-electron oxidant derivative of **1**.

アクリジン骨格の 2,7,10 位にニトロキシド部位を持つトリラジカル (**1**) は分子内反強磁性的相互作用による基底 2 重項 (S=1/2) を示した [1]。単結晶 X 線構造解析より、**1** は NO 基の配向が異なる 2 種の独立な分子構造があった (**1a** と **1b**)。DFT 計算より、両構造共に SOMO と HOMO のエネルギー準位が逆転した電子配置を示唆した (図 1)。このような構成原理から外れた電子状態は興味深く、近年、研究例が増えており、分子構造との相関を明らかにすることが重要である。本研究では、**1** の SOMO-HOMO 準位の反転を実験的なアプローチから明らかにするため、電気化学的な測定から酸化剤を検討し、一電子酸化体の合成を試みた。

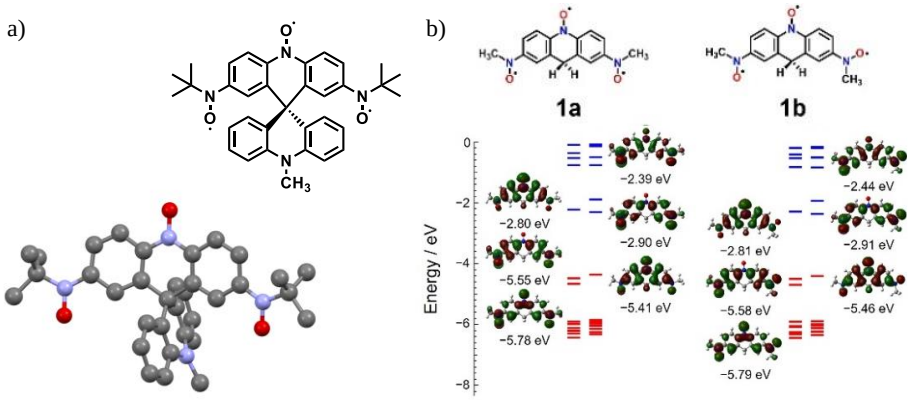


図 1 a) 化合物 **1a** の結晶構造と構造図. b) 化合物 **1** の DFT 計算によるエネルギー準位図.

1) 金友拓哉, 福島雄佑, 竹之内佑太, 榎本真哉, 日本化学会第 101 春季年会, 2021 年 3 月

© The Chemical Society of Japan

硫黄と炭素で架橋したダブルヘリカル型テトラフェニル-*para*-フェニレンジアミンおよびそのラジカルカチオンの合成，構造，物性

(滋賀県大工[1]・北里大理[2]・九大先導研[3]・慶大薬[4]・阪大院基礎工[5]) 原田 佳歩[1]・長谷川 智香[2]・松本 泰昌[3]・北村 千寿[1]・東林 修平[4]・長谷川 真士[2]・鈴木 修一[5]・○加藤真一郎[1]

Synthesis, Structures, and Properties of S,C-Bridged Tetraphenyl-*para*-phenylenediamine and its Radical Cation ([1]*The Univ. of Shiga Pref.*, [2]*Kitasato Univ.*, [3]*Kyushu Univ.*, [4]*Keio Univ.*, [5]*Osaka Univ.*,) Kaho Harada,[1] Chika Hasegawa,[2] Taisuke Matsumoto,[3] Chitoshi Kitamura,[1] Shuhei Higashibayashi,[4] Masashi, Hasegawa,[2] Shuichi Suzuki,[5] ○Shin-ichiro Kato[1]

A structurally constrained, double-helical S,C-bridged tetraphenyl-*para*-phenylenediamine (TPPD) has been synthesized. The stable radical cation of the *meso* compound of S,C-bridged TPPD was obtained by chemical oxidation, and its structure was elucidated by single-crystal X-ray diffraction analysis. Various spectroscopic measurements and theoretical calculations revealed that the electron spin was delocalized over the entire π-conjugated framework in the radical cationic state. The enantiomers of the racemate of S,C-bridged TPPD was separated, and the absolute configuration was determined.

Keywords : Diamine; Radical Cation; Helicity; Chirality; Redox

ヘリカルな構造を有する開殻種は，その特異な電子的および磁気的特性から興味を集めている。しかし，開殻性に由来する不安定性により，単離・構造決定されたものはわずかである。本研究では，テトラフェニル-*para*-フェニレンジアミン (**TPPD**) を構造モチーフとして，硫黄と炭素で部分架橋したダブルヘリカル型の類縁体 (**SC-TPPD**) を設計し (Fig. 1a)，その化学酸化やエナンチオマー分割に取り組んだ[1]。

標的とする **SC-TPPD** を分子内 Friedel–Crafts 反応を鍵として 3 段階で合成し，メソ体 (*meso*-**SC-TPPD**) とラセミ体 (*rac*-**SC-TPPD**) を単離した。*meso*-**SC-TPPD** をビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド銀で化学酸化すると，ラジカルカチオン塩 (*meso*-**SC-TPPD**$^{\bullet+}$) が得られた (Fig. 1a)。ESR スペクトルにおいて，*meso*-**SC-TPPD**$^{\bullet+}$は五重線のシグナルを与え，スピンが 2 つの窒素原子間に非局在化していることが明らかになった。*rac*-**SC-TPPD** を 2 つのエナンチオマー (*P*,*P*-体/*M*,*M*-体) に分離し，これらが CD スペクトルにおいて鏡像関係の波形を示すことがわかった (Fig. 1b)。

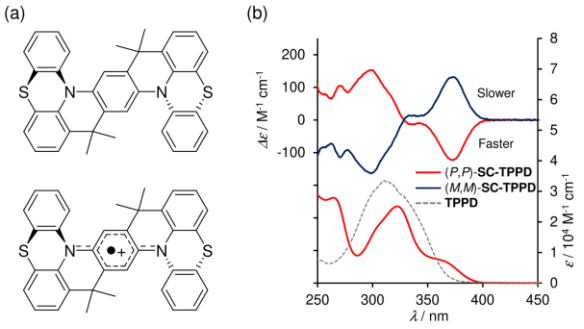


Fig. 1 (a) Chemical structures of *meso*-**SC-TPPD** (top) and its radical cation *meso*-**SC-TPPD**$^{\bullet+}$ (bottom). (b) CD (top) as well as electronic absorption (bottom) spectra in CH_2Cl_2 at room temperature.

[1] *Chem. Commun.*, **2023**, in press.

© The Chemical Society of Japan

分子内 C–H アリール化によるイミダゾ[1,2-*f*]フェナントリジン誘導体の合成と発光特性

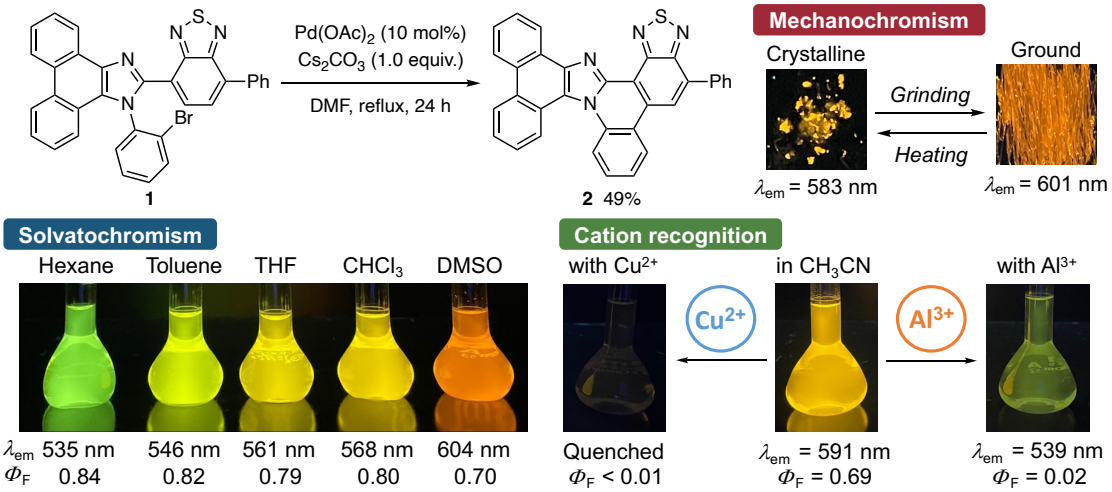
（横浜国大院理工 [1]・JST さきがけ [2]）○隅田 彩佳 [1]・高橋 昌平 [1]・八木 匠 [1]・伊藤 傑 [1,2]

Synthesis and luminescence properties of imidazo[1,2-*f*]phenanthridine derivatives via intramolecular C–H arylation ([1]*Graduate School of Engineering Science, YOKOHAMA National University;* [2]*PRESTO, JST*) ○Ayaka Sumida,[1] Shohei Takahashi,[1] Takumi Yagi,[1] Suguru Ito[1,2]

We recently reported the versatile mechanochromic luminescence of solid-state-emissive phenanthroimidazolylbenzothiadiazole derivatives. Herein, we report the luminescent properties of imidazo[1,2-*f*]phenanthridine derivatives, as novel heterooctacyclic compounds synthesized by the intramolecular C–H arylation of phenanthroimidazolylbenzothiadiazole derivatives having 2-bromophenyl group on the nitrogen atom.

Keywords: Intramolecular Cyclization; Extended π-Conjugated System; Fluorescent Molecule; Solid-State Luminescence; Mechanochromic Luminescence

含窒素複素多環式芳香族化合物は、剛直なπ平面とヘテロ原子による電荷の局在化に基づき、高効率な分子内電荷移動型発光を示すことから、優れた発光材料としての応用が注目されている [1]。最近我々は、フェナントロイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体が、機械的刺激に応答して固体発光色が変化するメカノクロミック発光（MCL）を示すことを報告した [2,3]。今回、窒素原子上に 2-ブロモフェニル基を有するフェナントロイミダゾリルベンゾチアジアゾール誘導体 **1** の分子内 C–H アリール化により、新奇複素八環式化合物のイミダゾ[1,2-*f*]フェナントリジン誘導体 **2** を合成した。結晶状態の **2** は、黄色と橙色の間で発光色が変化する MCL を示した。また、溶液中では溶媒分子の極性に応じて緑色～橙色に発光し、いずれの溶媒中でも高い蛍光量子収率を示した。さらに、Cu^{2+}イオンや Al^{3+}イオンに応答し、発光の消光や短波長化が観測された。



1) Borissov, A.; Maurya, Y. K.; Moshniaha, L.; Wong, W.-S.; Żyła-Karwowska, M.; Stępień, M. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 565.
2) Nagai, S.; Yamashita, M.; Tachikawa, T.; Ubukata, T.; Asami, M.; Ito, S. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 4988.
3) Takahashi, S.; Nagai, S.; Asami, M.; Ito, S. *Mater. Adv.* **2020**, *1*, 708.

© The Chemical Society of Japan

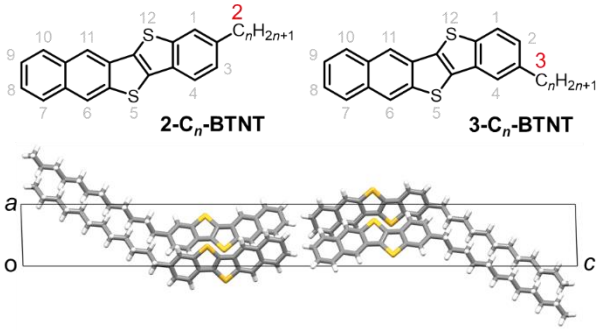
モノアルキル BTNT 系層状結晶性有機半導体のアルキル置換効果

（東大院工[1]・産総研[2]・埼工大[3]・KEK 物構研[2]・山形大 ROEL[2]）○井上悟[1]・東野寿樹[2]・田中睦生[3]・宮田稜[1]・荒井俊人[1]・熊井玲児[4]・松井弘之[5]・都築誠二[1]・堀内佐智雄[2]・長谷川達生[1]

Effects of Substituted Alkyl Chains on Layered Organic Semiconductor Crystals, *mono*-alkylated BTNTs ([1]*Department of Applied Physics, The University of Tokyo*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology,* [3]*Saitama Institute of Technology,* [4]*High Energy Accelerator Research Organization,* [5]*Research Center for Organic Electronics, Yamagata University*) ○Satoru Inoue,[1] Toshiki Higashino,[2] Mutsuo Tanaka,[3] Ryo Miyata,[1] Shunto Arai,[1] Reiji Kumai,[4] Hiroyuki Matsui,[5] Seiji Tsuzuki,[1] Sachio Horiuchi,[2] Tatsuo Hasegawa,[1]

Linear alkyl-chain substitution of rod-like π-conjugation compounds is recently shown to be quite effective in enhancing the layered crystallinity, which contributes to obtain the high-performance organic thin-film transistors (TFTs) with practical solution-processability. In this study, we developed *mono*-alkylated benzothieno[3,2-*b*]naphtho[2,3-*b*]thiophene (*mono*-C$_n$-BTNT) in which the BTNT skeleton is substituted at a variety of substitution positions and chain lengths. We will discuss the effect of substituting alkyl chains on the relationships between single-crystal packings and TFT device performance in various *mono*-C$_n$-BTNTs.
Keywords : Layered Crystallinity; Thienoacene; Alkyl Chains; Regioisomers;

棒状π電子系化合物の直鎖アルキル鎖置換にもとづく層状結晶性の増強は、実用的な塗布製膜性と優れた薄膜トランジスタ（TFT）特性を得るうえできわめて重要となることが近年明らかになりつつある[1-4]。本研究では、ベンゾチエノナフトチオフェン(BTNT)骨格をシンプルに直鎖アルキル置換した *mono*-C$_n$-BTNT 系を開発し、アルキル鎖の置換位置や鎖長が層状結晶性や電界効果移動度を中心とした半導体特性にどのような影響を与えるかを系統的に明らかにしたので報告する。BTNT 骨格の最末端部位となる 2 位に短鎖から長鎖にわたるアルキル鎖を有する 2-C$_n$-BTNT（n = 5~14, 図）を合成し、それらすべての単結晶 X 線構造解析を行ったところ、すべて同形の 2 分子膜型層状ヘリンボーン(*b*-LHB)構造（図）を形成することが分かった。さらに、ボトムゲート・トップコンタクト(BGTC)型単結晶 TFT の電界効果移動度は、アルキル鎖の伸長によって大きく増大する傾向にあり、最大 17 cm^2/Vs を示すことがわかった。発表ではこれら特性向上効果におけるアルキル基の役割とともに、骨格の次末端である 3 位にアルキル鎖が置換された 3-C$_n$-BTNT 系（図）における諸物性を包括した置換位置効果についても議論する。



1) S. Inoue *et.al.*, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3809. 2) S. Inoue *et al.*, *Chem. Mater.* **2018**, *30*, 5050. 3) S. Inoue *et al.*, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 12493. 4) S. Inoue *et.al.*, *Chem. Mater.* **2022**, *34*, 72.

© The Chemical Society of Japan

2,5-ジ(1,3-ジチオール-2-イリデン)-1,3-ジチオラン-4-チオン誘導体の周辺置換基を利用した積層様式制御と固体状態の光物性

（静岡大学）○植田 一正・小林 収・豊嶋 淳也・浅野 佑馬

Control of π-π stacking of 2,5-Di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione Derivatives and Investigation of Their Solid-State Optical Properties (*Shizuoka University*) Kazumasa Ueda, Shu Kobayashi, Atsuya Toyoshima, Yuma Asano

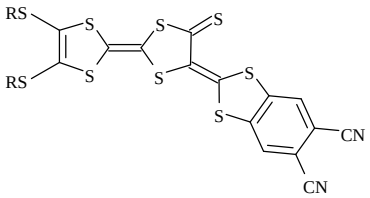
Tuning of solid-state colors of redox active molecules is one of the current issues for an application of functional dyes to the light absorbing system. Through the investigation of the optical properties of phthalonitrile fused 2,5-di(1,3-dithiol-2-ylidene)-1,3-dithiolane-4-thione derivatives, we found that the magnitude of near-infrared absorbance was controlled by the size of alkyl substituents but the absorption region was not enhanced. In order to enhance absorption region and absorbance in solution and in solid-state in NIR region, we controlled the π-π stacking manner along long molecular axis of derivatives and investigated their optical properties.

The derivatives were obtained by reactions of the corresponding ditholates and the corresponding ylium salts in around 60% yield. Solid state derivatives fuzed a phthalonitile ring (**1**) absorb the light from 300 nm to 1500 nm region. The absorbance in the region of 800 nm to 1500 nm of derivatives increased in accordance with the increase of the alkyl chain length of the substituents. On the other hand, the absorbing regions of derivatives were not affected by the difference of the alkyl chains length. Solid state optical property of a derivative fuzed a pyrrole ring and a phthalonitrile ring (**2**) will be presented.

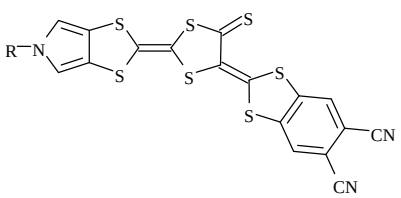
Keywords : π-π Stacking; Solid-State; Near Infrared Absorption Region; Optical Properties

酸化還元能を有する分子の固体の吸収スペクトル制御法開発は機能性色素を創出する際の重要な課題の一つである。表題の骨格にフタトロニトリル環を縮環した誘導体(**1**)の固体は可視光領域から 1500 nm の光を吸収し、800 nm から 1500 nm の吸光度は、置換したアルキル基の長さが長くなるにつれて増大した。しかし、光の吸収領域は長波長しなかった。

π 共役部位の重なり様式を調整する目的で、アルキルチオ基の代わりにピロール環の縮環した誘導体(**2**)を合成したので、この誘導体の固体の吸収スペクトルを **1** の誘導体のものと比較検討する。



1



2

© The Chemical Society of Japan

ベンゾセレノジアゾールを基盤とする近赤外リン光の発現

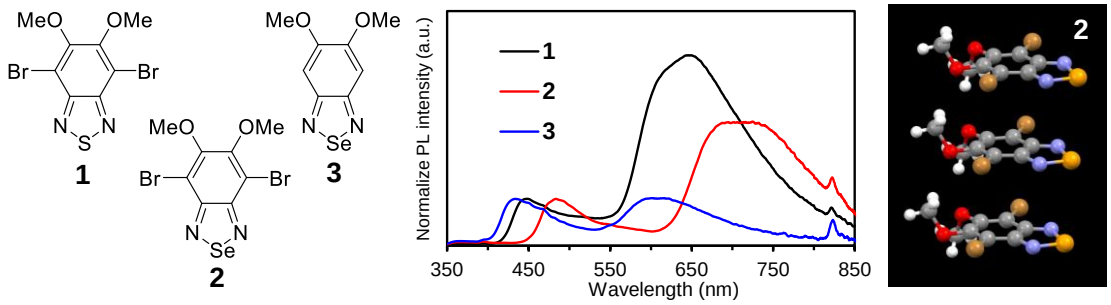
（久留米高専[1]・九大先導研[2]）〇梅木 智弥[1]・松本 泰昌[2]・石井 努[1]

Room Temperature Phosphorescence in Near-infrared Light Region Found in Benzoselenodiazole-based Dyes ([1]*National Institute of Technology, Kurume College*, [2]*Institute for Materials and Chemistry and Engineering, Kyushu University*) 〇Tomoya Umeki,[1] Taisuke Matsumoto,[2] Tsutomu Ishi-i[1]

Room temperature phosphorescence in red near-infrared light region has attracted much interest due to the development into biological imaging. Previously, we reported a red phosphorescence found in benzothiadiazole-based dyes. This phosphorescence system can be developed into a near-infrared emission by replacement of sulfur atom to selenium atom in the dye structure. The obtained benzoselenodiazole dyes provided the near-infrared phosphorescence around 700 nm.

Keywords : Phosphorescence; Near-infrared Emission; Solid State Emission; Benzoselenodiazoles

リン光発光は長寿命の特徴より生体イメージング等で注目されている。更に、長波長側の赤色～近赤外領域のリン光発光では、生体光学窓領域でのイメージングが可能となる。先に当研究室では、ベンゾチアジアゾール色素 **1** が赤色リン光を示すことを見出している。臭素原子の重原子効果により項間交差が促進し、その後臭素原子及びメトキシ基が関与する分子間相互作用により励起三重項状態が安定することで、リン光が発現している [1]。本研究では、赤色リン光色素 **1** の硫黄原子をセレン原子に置換したベンゾセレノジアゾール色素 **2** を設計し、更に長波長側の近赤外領域でのリン光発現を目的とした。



ベンゾセレノジアゾール色素 **2** は固体状態で 700 nm 付近にリン光発光を示し、ベンゾチアジアゾール色素 **1** と比べ長波長側の近赤外領域に発光を与えた。一方、色素 **2** のリン光寿命は約 70 μs であり、色素 **1** の約 600 μs より短寿命となった。セレン重原子効果による項間交差の促進が、短寿命に反映した結果である。色素 **2** に対し臭素原子を有しない **3** では、リン光強度の低下が認められ、重原子効果の重要性が再確認できた。色素 **2** は、分子が一次元方向にスタックした結晶構造をとり、本構造は臭素原子及びメトキシ基が関与する分子間相互作用により安定化されていた。以上の結果より、色素 **2** がリン光発光性の結晶構造を有することが判明した。

1 石井努ら 2022 年度光化学討論会 要旨集.

© The Chemical Society of Japan

（σ+π）混合非局在電子系の創製と性質の解明

（埼玉大院理工[1]・東工大院理[2]）○瀬古 紗弥[1]・鈴木 拓実[1]・高橋 洸稀[1]・古川 俊輔[1]・藤井 慎太郎[2]・斎藤 雅一[1]

Creation of (σ+π)-Mixed Delocalization and its Properties ([1]*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*, [2]*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Saya Seko, Takumi Suzuki, Koki Takahashi, Shunsuke Furukawa, Shintaro Fujii, Masaichi Saito

Extension of electronic delocalization is of fundamental importance, and π-delocalization with planar platforms has long been intensively investigated. On the other hand, a geometric constraint can produce electronic delocalization in a non-planar geometry such as spiro-conjugation. We herein report the creation of (σ+π)-mixed delocalization systems, where a σ-delocalized unit on the periphery of one phenyl ring of the biphenyl platform can conjugate with a π-delocalized unit that is the other perpendicularly oriented phenyl group.

Keywords : σ-delocalized system; selenium; single-molecule conductance; biphenyl; terphenyl

非局在電子系の拡張は重要な基礎研究の一つであるが、一般に平面構造を有するπ共役ユニットが縮環して共役が拡がるπ非局在電子系が研究の主たる対象である（Figure 1a）。一方、非平面での電子の非局在化としてはスピロ共役が知られているが、研究例は限定的である（Figure 1b）。当研究室は、1つのベンゼン環周縁部にセレン原子官能基をもつビフェニルおよびテルフェニル（Figure 2a and 2c）を設計・合成し、これらの化合物は、セレン原子官能基からなるσ非局在電子系がもう片方のπ共役系と相互作用する(σ+π)混合非局在電子系を有していることを見いだしている（Figure 1c）。

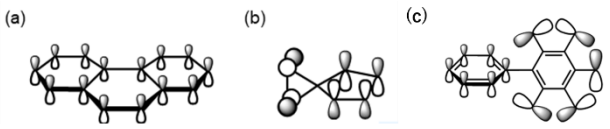


Figure 1. (a) A general method for the extension of π-delocalization, (b) spiro-conjugation in a non-planar geometry, and (c) a (σ+π)-mixed delocalization studied in this work.

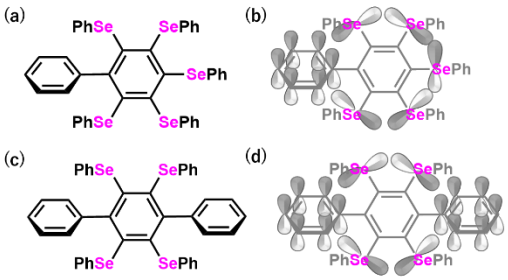


Figure 2. Structures of biphenyl (a) and terphenyl (c) compounds and their schematic drawings of HOMOs (b and d, respectively).

今回、ブレイクジャンクション法を用いて、これら化合物の単分子電気伝導度の測定を行ったところ、テルフェニル化合物（Figure 3a）におけるπ共役ユニットがπ共役に不利な二面角（74.906(96)°）をなしているにも関わらず、そのコンダクタンスがモデル化合物（Figure 3c, 二面角：37°）と同程度であることを明らかにした。即ち、実験的に(σ+π)混合非局在電子系の効果を明らかにすることに成功した。



Figure 3. (a) Terphenyl and (b) reference compounds.

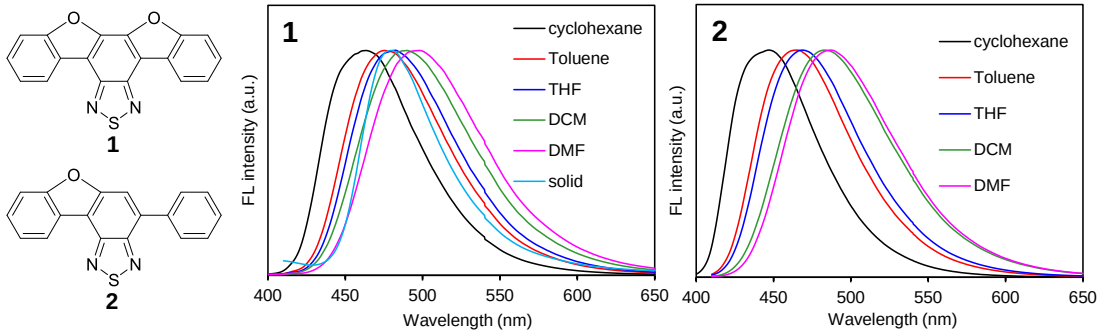
© The Chemical Society of Japan

電子ドナー部位が縮環したベンゾチアジアゾール蛍光色素の創製

(久留米高専[1]・九大先導研[2]) ○進藤 湧斗[1]・古賀 大晴[1]・松本 泰昌[2]・石井 努[1]
Benzofuran-fused Benzothiadiazole Fluorescence Dyes ([1]*National Institute of Technology, Kurume College*, [2]*Institute for Materials and Chemistry and Engineering, Kyushu University*)
○Yuto Shindo,[1] Taisei Koga,[1] Taisuke Matsumoto,[2] Tsutomu Ishi-i[1]

In this stud, we have prepared a new donor-acceptor-fused dyes and its fluorescence property was investigated. Benzofuran-fused benzothiadiazole dyes provided a strong fluorescence emission in solution from nonpolar to polar solvents whereas a weak emission was observed in solid state. The good emission property in solution is attributed to the restriction of the nonradiative channel.
Keywords : Fluorescence; Benzofurans; Benzothiadiazoles; Donor-acceptor

先に当研究室では、電子アクセプター性のベンゾチアジアゾール蛍光色素群が溶液状態及び固体状態において強発光を示すと共に、メカノクロミック発光や会合誘起発光等に展開できることを報告している [1]。今回、ベンゾチアジアゾール色素を基盤とした新規蛍光色素母体の創製を目的とし、電子ドナー性のベンゾフラン環が縮環したモノ縮環体 **1** とビス縮環体 **2** を合成し、これらの発光特性について検討した。



モノ縮環体 **1** は、固体状態で 480 nm に蛍光を示したが、蛍光量子収率は 0.15 と低い値であった。一方、シクロヘキサンから DMF の非極性から極性溶媒中において 464–498 nm に強蛍光が観測された。蛍光量子収率は約 0.70 であり、良好な発光特性が確認できた。蛍光寿命は、固体状態の 2.3 ns に対し、溶液状態で 7.5–11.8 ns に長寿命化した。発光速度定数は溶液状態 ($6.1–9.5 \times 10^7$ s^{-1}) と固体状態 (6.4×10^7 s^{-1}) で同程度の値であったが、失活速度定数は固体状態 (3.6×10^8 s^{-1}) に対し溶液状態 ($2.4–3.9 \times 10^7$ s^{-1}) で低下した。以上の結果より、固体状態で有利な失活過程を抑制することで、溶液状態で発光特性を向上できることが判明した。ビス縮環体 **2** においても、溶液状態で良好な発光特性が観測されたので、固体発光特性と併せて報告する。

1 *Chem. Asian J.* **2012**, *7*, 1553; *Photochem. Photobiol. Sci*. **2019**, *18*, 1447; *J. Mater. Chem. C* **2020**, *8*, 12437; *Chem. Asian J*. **2021**, *16*, 2136.

© The Chemical Society of Japan

ジメトキシナフトチオフェンを利用したπ拡張キノン化合物合成

（兵庫県立大院工）○市川 菜花・川瀬 毅・西田 純一
Synthesis of π-extended quinone compounds using dimethoxy naphthothiophene unit
(*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Saika Ichikawa, Takeshi Kawase, Jun-ichi Nishida

π-Extended quinones and related compounds have excellent electron accepting properties and are expected to be used for organic n-type semiconductors, electrochromic and battery materials. Naphtho[2,3-b]thiophene-4,9-dione **1**, which is a stable quinone compound with a planar structure, but there have been limited synthetic studies on its derivatives. In this study, 4,9-dimethoxynaphtho[2,3-b]thiophene compound **2** was used as a precursor, and the properties of compounds with π-conjugated units on the thiophene moiety were investigated.

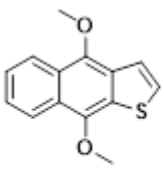
From the precursor with a naphthalene ring, an electron donor-acceptor type quinone and its dicyanomethylene derivative **3** were synthesized. The compound **3** is a stable dark violet solid, and forms an antiparallel overlapping dimer structure in the crystal. The field-effect transistor of **3** exhibits n-type semiconductor property. In addition to these studies, we also synthesized some dimeric type compounds **4** linked with π-systems from **2**.

Keywords : Quinone; Naphthothiophene dione; Dimethoxy Naphthothiophene; Organic Semiconductor; Donor-Accepter Compound

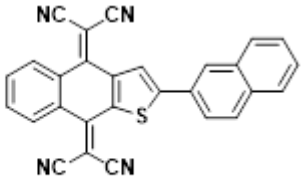
キノン骨格を有する化合物やその関連誘導体は優れた電子受容性を持ち、有機n型半導体、エレクトロクロミック材料や電池材料への利用が期待できる。ベンゼンとチオフェン環の縮環構造を持つナフト[2,3-b]チオフェン-4,9-ジオン **1** は平面構造を有する安定なキノン化合物であるが誘導体合成の研究例は少ない。本研究では前駆体の4,9-ジメトキシナフト[2,3-b]チオフェン化合物 **2** を活用し、チオフェン部へπ共役拡張させた化合物の性質を調べた。

化合物 **2** にナフタレン環を導入した化合物からは、電子ドナーアクセプター型のキノン化合物やさらにジシアノメチレン化した化合物 **3** を合成することができた。化合物 **3** は濃青紫色の安定な固体であり、結晶中で反平行に重なった二量体構造を形成した。**3** の電界効果トランジスタは、n型半導体特性を示した。

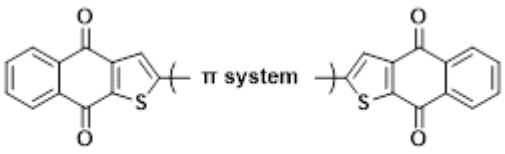
本研究では、**2** を利用して共役部を挟んだ二量体化合物 **4** の合成も行った。



2



3



4

© The Chemical Society of Japan

1,2,3,4-テトラフルオロ-5*H*-ジベンゾ[*b*,*f*]シレピンの合成検討

（お茶大）○前田菜香・桑原拓也

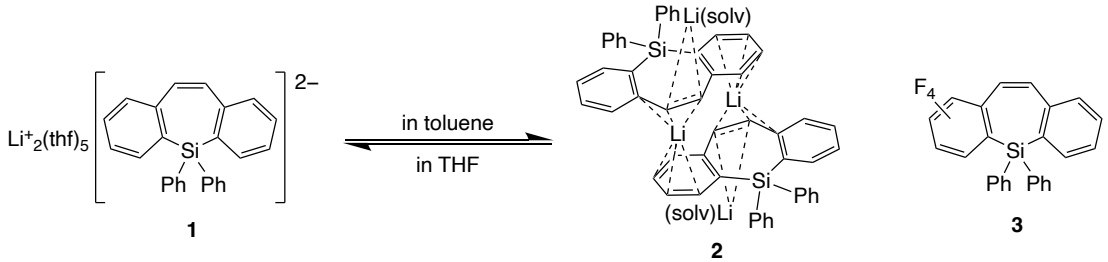
Synthetic studies on 1,2,3,4-tetrafluoro-5*H*-dibenzo[*b*,*f*]silepin

(*Ochanomizu University*) ○Nanoka Maeda, Takuya Kuwabara

Dilithium dibenzosilepinide **1**, which has hyperconjugative antiaromaticity, forms dimer **2** in toluene. We have found that through-space interaction between the dibenzosilepinides weakened its antiaromaticity. To gain deeper insights into this phenomenon that weakens antiaromaticity by through-space interaction, we designed and synthesized 1,2,3,4-tetrafluoro-5*H*-dibenzo[*b*,*f*]silepin **3**, expecting that the four fluorine groups enhance the through-space interaction due to efficient arene-fluoroarene interaction as well as decreasing the electronic repulsion between the dianionic silepins. In this contribution, we report the details of the synthesis, NMR studies and X-ray diffraction analysis of silepin **3**.

Keywords: Fluoroarene, Silepin, Hyperconjugative antiaromaticity

以前我々は、超共役的反芳香族性をもつジリチウムジベンゾシレピニド **1** を合成し[1]、これがトルエン中ではリチウムカチオンを介して積層した二量体 **2** を形成することで、その反芳香族性を低減させることを見いだした[2]。この「アニオン性反芳香環同士の相互作用による反芳香族性の低下」について更なる知見を得るため、今回新たに縮環ベンゼンの一方にフッ素置換基を 4 つ有する 1,2,3,4-テトラフルオロ-5*H*-ジベンゾ[*b*,*f*]シレピン **3** を設計した。フッ素置換基の導入によりジベンゾシレピニドの電子密度が低下するので、二量体における電荷反発が軽減される。また、片側の縮環ベンゼンのみをフッ素化することで、効果的なアレーン-フルオロアレーン相互作用の発現も期待できる[3]。すなわち、**3** のジリチオ体は **2** よりも堅牢な二量体を形成すると期待される。本発表では、シレピン **3** の合成、NMR 測定および X 線結晶構造解析の詳細を報告する。



1) S. Ito; Y. Ishii; K. Ishimura; T. Kuwabara *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11330.
2) 伊藤正太郎、桑原拓也、石井洋一　第 31 回基礎有機化学討論会 2021, 1B10.
3) C. R. Patrick, G. S. Prosser, *Nature* **1960**, *187*, 1021.

© The Chemical Society of Japan

Donor–Acceptor 型(9-アントリル)ジベンゾボレピンの合成と光物性

（お茶大院理）○河口　姫子・桑原　拓也
Synthesis and photophysical properties of donor–acceptor type (9-anthryl)dibenzoborepins (Department of Chemistry, Faculty of Science, Ochanomizu University) ○ Himeko Kawaguchi, Takuya Kuwabara

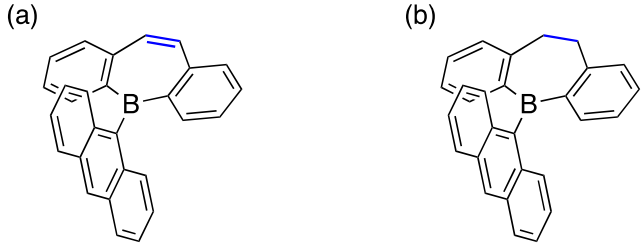
Borepin, a boron-containing unsaturated seven-membered ring, exhibits electron-accepting properties due to the empty orbital of the boron atom. Research on borepins has mainly focused on the synthesis and photophysical properties of π-extended borepins, and donor–acceptor (D–A) molecules having borepin as an acceptor unit remain to be explored. In this study, we synthesized novel D–A type dibenzoborepins that have 9-anthryl group as a donor unit.

(9-Anthryl)dibenzoborepin (a) and its saturated analogue (b) were synthesized using Grignard reagents prepared from (*Z*)-2,2′-dibromostilbene and 1,2-bis(2-bromophenyl)ethane, respectively, although most of boracycles are synthesized by transmetalation of the corresponding stannacycles. Compounds (a) and (b) showed solvatofluorochromic properties. The fluorescence color changed from yellow to blue upon addition of tetrabutylammonium fluoride.

Keywords：　Donor–Acceptor molecules, Boron, Solvatofluorochromism

13 族元素であるホウ素を含む不飽和七員環、ボレピンはホウ素の空軌道に由来する電子受容性をもつ。これまでにπ拡張ボレピンの合成とその蛍光特性に関する研究は盛んに行われてきたが [1]、ボレピンの電子受容性を活用したドナーアクセプター(D–A) 分子の報告例は未だ限られている [2]。そこで本研究では、ドナーユニットとして 9-アントリル基をもつジベンゾボレピンを合成し、ホウ素のアクセプター性およびアントラセンの高い量子収率を利用した新規 D–A 分子の開発を目的とした。

(9-アントリル)ジベンゾボレピン (a) およびその飽和型 (b) をスズからのトランスメタル化を経由せず、それぞれ(*Z*)-2,2′-ジブロモスチルベンと 1,2-ビス(2-ブロモフェニル)エタンから調整した Grignard 試薬を活用して合成した。化合物 (a), (b)はソルバトフルオロクロミズム特性を示し、THF 中においてテトラブチルアンモニウムフルオリドを添加すると蛍光色が黄色から青色に変化した。



1) W. E. Piers *et. al. Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 6108.
2) J. Ohshita *et. al. Chem. Lett.* **2022**, *51*, 654.

© The Chemical Society of Japan

5,10-ジボリルジベンゾ[*a,e*]ペンタレンの合成

（お茶大）○小原 夏海・桑原 拓也
Synthesis of a 5,10-diboryldibenzo[*a,e*]pentalene
(*Ochanomizu University*) ○Natsumi Ohara, Takuya Kuwabara

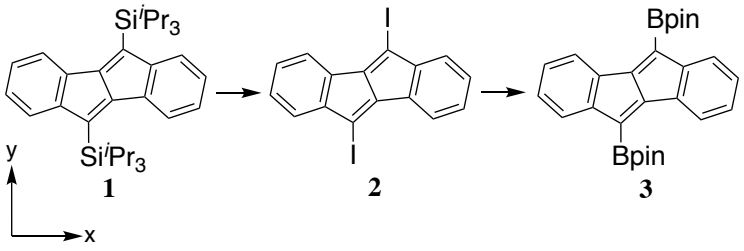
Dibenzo[*a*,*e*]pentalene and its π-extended derivatives are widely investigated owing to the antiaromatic character as well as potential in materials science. Recently, the synthesis of dibenzo[*a,f*]pentalenes has been reported, revealing that the electronic properties and antiaromatic character of the pentalene core are greatly affected by annulation patterns. However, previous studies of π-extended pentalenes have mainly focused on "*X*-axis-extended" analogs, and little is known about pentalenes with "*Y*-axis extension". Herein, we present the synthesis of 5,10-bis(Bpin)dibenzo[*a*,*e*]pentalene **3** that is expected to be a platform for *Y*-axis-extended pentalenes.

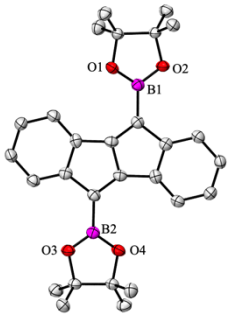
5,10-Diiododibenzo[*a*,*e*]pentalene **2** was synthesized from 5,10-bis(triisopropylsilyl)dibenzo[*a,e*]pentalene **1**. We also succeeded in the synthesis of **3** by dilithiation of **2** followed by addition of 2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane (^{i}PrOBpin). Moreover, the solid-state structures of **2** and **3** were established by X-ray crystal structure analysis. We are currently investigating the synthesis of pentalene-based π-conjugated compounds by Suzuki-Miyaura cross-coupling using **3**.

Keywords : Pentalene; Borylation; Suzuki-Miyaura cross coupling

二環式反芳香族化合物であるペンタレン (C_8H_6) を π 拡張した化合物としては、ジベンゾ[*a*,*e*]ペンタレンが広く研究されてきた。最近では、ジベンゾ[*a,f*]ペンタレンの合成も達成され、縮環様式の違いによりその電子状態や反芳香族性が大きく変化することが明らかになった [1]。しかし、既報の π 拡張ペンタレンのほとんどは *x* 軸方向への π 拡張に限られており、*y* 軸方向へ π 拡張されたペンタレンは報告されていない。そこで本研究では、ペンタレンを *y* 軸方向へ π 拡張するための足がかりとなる 5,10-(Bpin)$_2$ ジベンゾ[*a*,*e*]ペンタレンの合成を検討した。

まず、5,10 位に Si^{i}Pr$_3$ 基をもつジベンゾペンタレン **1** から 5,10-ジヨードジベンゾペンタレン **2** を合成した。さらに、ジヨード体 **2** からジリチオ体を発生させ、これに ^{i}PrOBpin を作用させることで 5,10 位に Bpin 基をもつ 5,10-ジボリルジベンゾペンタレン **3** の合成に成功した。また、**2** および **3** の構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。現在、**3** を用いた鈴木-宮浦クロスカップリングによるペンタレンを含む新規 π 共役系化合物の合成を検討している。





1) Akihito Konishi *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 15284–15287.

© The Chemical Society of Japan

テトラアリール[4]クムレンと求電子剤との反応

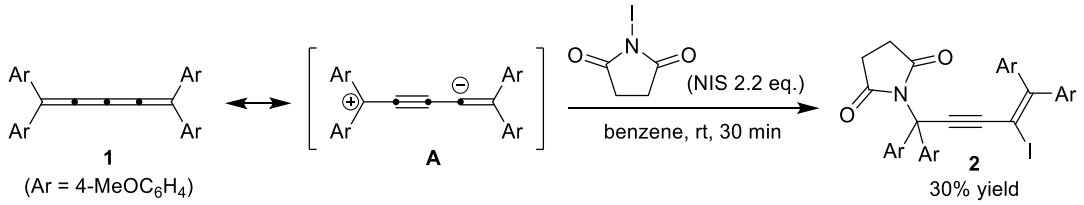
(徳島大院理工[1]・徳島大 pLED[2]) ○伊藤 翼[1]・南川 慶二[1]・今田 泰嗣[1]・八木下 史敏[1,2]

Reactions of Tetraaryl[4]cumulenes with Electrophiles ([1]*Tokushima Univ*., [2]*Institute of Post-LED Photonics, Tokushima Univ*.) ○ Tsubasa Ito,[1] Keiji Minagawa,[1] Yasushi Imada,[1] Fumitoshi Yagishita[1,2]

We have found the reactions of tetraaryl[3]cumulenes and tetraaryl[5]cumulenes with various electrophiles providing a wide variety of hydrocarbon skeletons. In this study, we investigated the reactions of tetraaryl[4]cumulenes with electrophiles. The reaction of tetraaryl[4]-cumulenes with *N*-iodosuccinimide (NIS) was found to provide enyne derivatives via 1,3-addition of iodine cation and succinimidium anion to [4]cumulenes.
Keyword : *Cumulene, Hydrocarbon*

クムレンは累積二重結合を 3 つ以上有する直線構造の炭化水素であり, 安定性が低い, つまり反応性が高いことが知られている。クムレンのユニークな反応性に着目し, 当研究室ではテトラアリール[3]クムレン [1,3]およびテトラアリール[5]クムレン [2]を基質として，ヨウ素や NIS（*N*-ヨードスクシンイミド）を用いたヨード環化反応 [1,2]，あるいは，TCNE（テトラシアノエチレン）を用いる[2+2]環化付加反応 [3]などを報告している。本研究ではテトラアリール[4]クムレンと各種求電子剤との反応を検討した。

テトラキス(4-メトキシフェニル) [4]クムレン（**1**）と NIS とをベンゼン中室温で 30 分間攪拌したところ，反応混合物の ^{1}H NMR により原料の消失が確認された。カラムクロマトグラフィーによる精製を行ったところ，テトラアリール[4]クムレン **1** の共鳴構造である電荷分離状態 **A** にスクシンイミジウムアニオンとヨウ素カチオンが付加したとエンイン誘導体 **2** が収率 30%で単離できた（**Scheme 1**）。



Scheme 1. Reaction of tetrakis(4-methoxyphenyl)[4]cumulene (**1**) with NIS.

1) F. Yagishita, *et al*. *Eur. J. Org. Chem*. **2021**, 235–238.
2) K. Hoshi, *et al*. *Org. Biomol. Chem.* **2021**, *19*, 7594–7597.
3) S. Ueta, *et al*. *Org. Biomol. Chem*. **2014**, *12*, 2784–2791.

© The Chemical Society of Japan

分子間ドミノ Scholl 反応によるルビセン誘導体のワンポット合成と反応

（阪工大工）○山岡 珠理・中西 晴香・村岡 雅弘・村田 理尚

One-Pot Synthesis and Properties of Rubicene Derivative by Domino Cross-Scholl Reaction

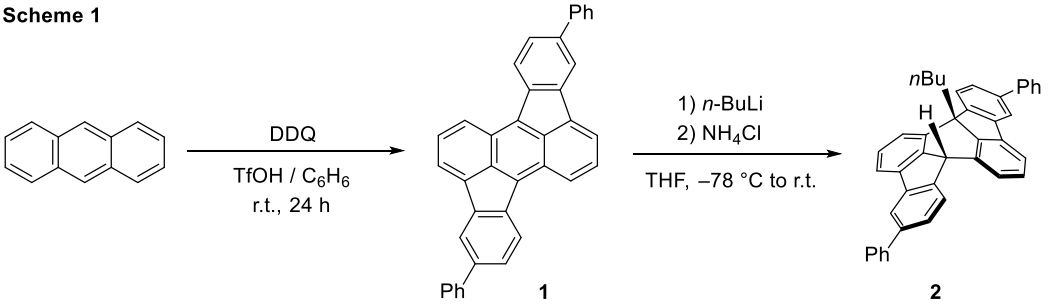
(*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*) ○Shuri Yamaoka, Haruka Nakanishi, Masahiro Muraoka, Michihisa Murata

Application of the oxidative aromatic C–H/C–H coupling (i.e., the Scholl reaction) in cross-dehydrogenative coupling remains challenging on account of its tendency to suffer from low selectivity. We have recently reported that a domino Scholl reaction occurs between tetracene and six molecules of benzene in one pot to furnish an aromatic compound with a curved π-system. Herein, we have studied the domino Scholl reaction between anthracene and benzene, which furnished a rubicene derivative in one pot. The rubicene derivative was found to undergo a regioselective addition reaction with *n*-butyllithium.

Keywords : Polycyclic Aromatic Hydrocarbon; Anthracene; Scholl Reaction; Dehydrogenative Coupling; Direct Coupling

ルビセンは，フラーレン C_{70} の部分構造であり，狭い HOMO-LUMO ギャップをもつことから電子受容性材料などとして興味がもたれている。当研究室では先に，酸化的脱水素型カップリング（Scholl 反応）の条件下において，テトラセンに 6 つのベンゼンが連続的に反応することにより，湾曲した π 共役系をもつ化合物がワンポットで生成することを報告している [1)]。この反応をアントラセンに適用すれば，ルビセン骨格が直接形成されることを期待した。そこで本研究では，アントラセンとベンゼンとの分子間ドミノ Scholl 反応を検討したところ，4 つのベンゼンが一挙に反応することにより，5,12-ジフェニルルビセン (**1**)がワンポットで生成することを見出した。ルビセン誘導体の新しい簡便な合成法として有用になると期待できる。さらに，**1** の反応について知見を得るために，*n*-ブチルリチウムとの反応を検討した結果，固体発光性を示す 1,4-付加体型の生成物 **2** が得られることがわかった。

Scheme 1



1) Chaolumen, M. Murata, Y. Sugano, A. Wakamiya, Y. Murata*, Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9308.
2) D. Mishima, H. Nakanishi, Y. Tsuboi, Y. Kishimoto, Y. Yamanaka, A. Harada, M. Togo, Y. Yamada, M. Muraoka, M. Murata, *Org. Lett.* **2021**, 23, 7921.

© The Chemical Society of Japan

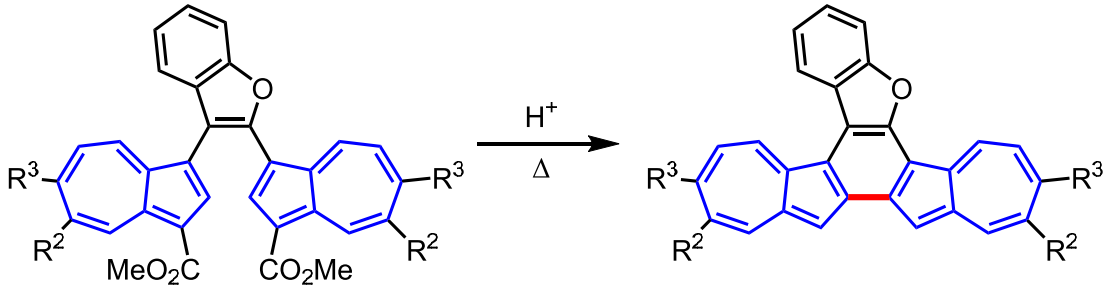
アズレン縮環ジベンゾフラン誘導体の合成と光学特性

（日大工[1]・弘前大院理工[2]）○庄子 卓[1]・加藤 隆二[1]・関口 龍太[2]・伊東 俊司[2]
Synthesis and Optical Properties of Azulene-fused Dibenzofurans ([1]*College of Engineering, Nihon University*, [2] *Graduate School of Science and Technology, Hirosaki University*)
○Taku Shoji,[1] Ryuzi Katoh,[1] Ryuta Sekiguchi,[1] Shunji Ito[2]

Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have received significant attention in the field of organic chemistry due to their unique optoelectronic properties and electrochemical behavior, which have great potential for use in organic electronics. Recently, efforts have been made to include azulene, a non-alternating hydrocarbon, in PAHs in order to enhance their functionality. However, specific reactivity of azulene can make it difficult to produce PAHs that contain its framework. In this conference, we describe the conversion of 2,3-di(1-azulenyl)benzofurans into dibenzofurans with a 2,2'-biazulene structure through a Brønsted acid-promoted thermal 6π-electrocyclization process. The structural and optical properties of azulene-fused dibenzofurans obtained are also discussed.
Keywords : Fused-azulene; Dibenzofuran; Optical properties

多環芳香族炭化水素（PAHs）は、その特徴的な光電子物性および電気化学的挙動から、有機エレクトロニクスへの応用が期待されている。 近年、PAHs に非代替炭化水素であるアズレンを導入することで、さらなる機能性を付与する試みがなされている。しかし、アズレン類の特異な反応性が、アズレン骨格を有する PAH の合成においてしばしば課題となる。

アズレン類は酸性溶液中では五員環部がプロトン化し、アズレニウムイオンを生成することが知られている。この性質を利用して、酸触媒を用いた脱炭酸反応によるアズレン環上のエステル基の脱離が母体アズレン誘導体の合成に頻繁に用いられる。この反応によりアズレン環にエステル基を有する 2,3-ジ(1-アズレニル)ベンゾフラン類の脱炭酸反応を検討したところ、エステル基の脱離とともに、2 つのアズレン環の 2 位同士で結合形成したジベンゾフランが生成することを見出した（Scheme）。本発表では、熱的 6π 電子環化反応を介したアズレン縮環型ジベンゾフラン類の合成とそれらの構造および光学特性についての詳細を報告する。



Scheme. Synthesis of dibenzofurans fused by two azulene rings.

© The Chemical Society of Japan

1,3-ジフェニルプロパン骨格を基盤とするエキシマー発光分子の創成

(神奈川大学 [1]) 渡邉　啓太 [1]・田口　崇頌 [1]・山田　健 [1]・矢田 龍一郎 [1]・岩崎 祐紀 [1]・岡本 専太郎 [1]

Development of 1,3-diphenylpropane derivatives exhibiting selective excimer emission

([1]*Kanagawa University*) Keita Watanabe,[1] Takanobu Taguchi,[1] Takeshi Yamada,[1] Ryuitiro Yada,[1] Yuki Iwasaki,[1] Sentaro Okamoto[1]

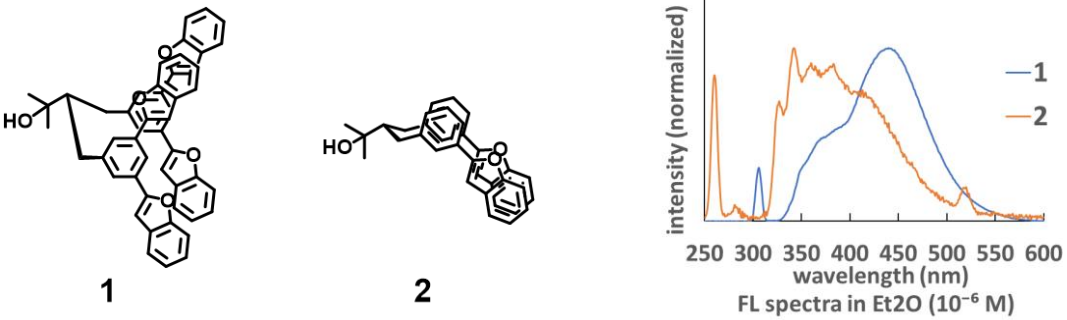
Excimers exhibit characteristic emission with a large Stokes shift and relatively longer life time.[1] We have reported that 1,3-diarylpropanes having a bulky 2-substituent have a parallel orientation of two aromatic groups and show selective excimer emission. Herein we describe results of synthesis and properties of 1,3-diarylpropanes with various aromatic groups.

As a result, introduction of chromophores at *meta* positions of benzene rings in 1,3-diphenylpropane exhihited selective excimer emission. Comparing with the emission from the derivative introduced chromophores at one meta-position of each benzene rings, introduction of chromophores at two *meta* positions of each benzene rings improved selectivity and intensity of the excimer emission.

Keywords : excimer-emission *; 1,3-diphenylpropanes ;*

エキシマー発光はストークシフトが大きく、比較的蛍光寿命が長い。[1] 我々は２位にかさ高い置換基を持つ 1.3-ジアリールプロパン類が、芳香族基が平面に向き合う配座を優位に取り、選択的にエキシマー発光を示すことを見出した。また、種々の芳香族基を導入したものについて、それらの発光挙動を報告する。

その結果、$CHCl_3$ 溶液中でエキシマー発光強度を比較すると 1,3-ジフェニルプロパンのベンゼンメタ位方向に芳香族基を導入したものが最も発光強度が強くなった。そして、ベンゼンの一ヵ所のメタ位に芳香族基を延長したものにおいては、芳香族基が分子内で重なり合わない位置関係にある回転異性体からの芳香族基単体由来の発光が確認された。これを改善するために、回転異性体が生じないベンゼンの２ヶ所のメタ位に芳香族基を延長した化合物を作成した結果、芳香族基単体からの発光が抑えられ、より選択的なエキシマー発光がみられた。



1) Hideyuki Yoshida, *YAKUGAKU ZASSHI 123(8) I* , 2003 , 691—696

© The Chemical Society of Japan

スティッフスチルベン骨格を有する光分子スイッチの合成と評価

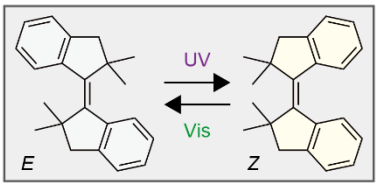
（広島大工[1]・広島大院先進理工[2]）○真島 美咲[1]・今任 景一[2]・兼田 直輝[2]・石井 祥[2]・今榮 一郎[2]・大山 陽介[2]

Synthesis and Evaluation of Molecular Photoswitches Based on Stiff-Stilbene Skelton ([1]*School of Engineering, Hiroshima University,* [2]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*) Misaki Majima,[1] Keiichi Imato,[2] Naoki Kaneda,[2] Akira Ishii,[2] Ichiro Imae,[2] Yousuke Ooyama[2]

Photoisomerizable switches are commonly used in various fields. Large structural changes, high thermal stability, and high photoisomerization yields are required for their use as molecular machines. Azobenzene (AB), which reversibly isomerizes by irradiation with UV and visible light, has been most commonly used as a photoswitch due to its large motions and ease of synthesis. However, the *Z* isomer is so thermally unstable that the thermal isomerization proceeds promptly even at room temperature, limiting its applications. Spiropyran and diarylethene, representative photoswitches as well as AB, cannot show the three properties. In this study, we have focused on the stiff-stilbene (SS) skeleton and found that sterically hindered stiff-stilbene (HSS), a derivative of SS, is a promising photoswitch offering all these properties.[1)] HSS offers larger motions than AB and SS, photoisomerization yields of ca. 90% in both directions, and significantly high thermal stability with a half-life of ca. 1000 years at room temperature, which promises its use in various fields, even where previous photoswitches have been difficult to be used.

Keywords: Molecular Switch; Molecular Machine; Thermal Stability; Structural Change; Photoisomerization

光可逆的に異性化する分子スイッチは広範な分野で利用されているが、分子マシンとして機械的な動きを利用する場合、大きな構造変化と高い熱安定性、高い光異性化率が求められる。アゾベンゼン（AB）は紫外光と可視光を照射することで可逆的に異性化し、その大きな動きや合成の容易さから分子スイッチとして最もよく用いられている。しかし、*Z* 体が非常に熱に不安定で室温でも容易に異性化するため、応用は限られた。同じく代表的な分子スイッチとして知られるスピロピランやジアリールエテンも、上記の特性を満たしていなかった。本研究ではスティッフスチルベン（SS）骨格に着目し、その誘導体のヒンダード SS（HSS）がこれらを兼ね備えた優れた分子スイッチであることを見出した[1)]。HSS は AB や SS よりも大きな動きと約 90%の可逆的な光異性化率、室温半減期が約 1000 年という非常に高い熱安定性を示し、従来の分子スイッチでは困難であった様々な分野での利用が期待される。



1) K. Imato, A. Sasaki, A. Ishii, T. Hino, N. Kaneda, K. Ohira, I. Imae, Y. Ooyama, *J. Org. Chem.* **2022**, *87*, 15762.

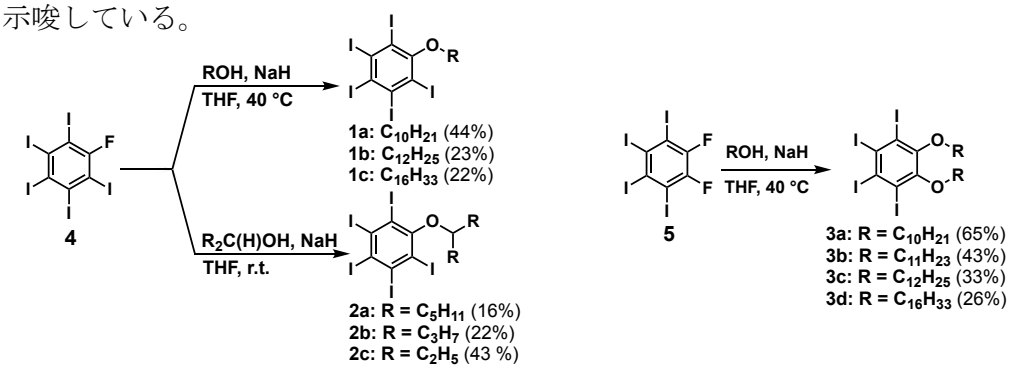
© The Chemical Society of Japan

σ非局在電子系を有する多置換ヨードアレーン類の合成と集合体形成

（埼大院理）○鈴木 萌・髙田 侑希・古川 俊輔・斎藤 雅一
Synthesis of Periodoarenes Possessing a σ-Delocalized Electron System and Their Molecular Assembly (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Moe Suzuki, Yuki Takada,[1] Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

Formation of molecular assemblies is of crucial importance for various functions depending on their assemble manners. Enhancement of charge transporting property of assembled π-conjugated molecules is one of the representative examples. On the other hand, σ-delocalized electron systems have orbitals situated perpendicularly to the π-symmetric orbitals, and we have reported the high charge transport properties of hexaiodobenzene as the representative molecule. However, molecular assembly of such molecules has never been investigated. In this study, we selected a periodoarene as a σ-unit, and synthesized the molecule **1**–**3** bearing various types of long alkoxy groups to regulate their molecular assemblies. Thermal behavior of **1**–**3** only showed melting upon heating, and no assembly was observed. These results suggest that halogen bonds between iodine atoms dominantly influence their molecular packings.
Keywords : σ-delocalized system; molecular assembly; periodobenzenes; Iodine; halogen bonding

分子における集合体の形成は、その集合体固有の機能が発現するため重要である。π共役化合物の集合体における電荷輸送性の向上はその一例である。一方、σ非局在電子系をもつ分子ではπ軌道と直交した方位に軌道が広がることが特徴であり、これまでに我々はヘキサヨードベンゼンの高い電荷輸送性を明らかにしている。しかし、σ非局在電子系をもつ分子の分子間力を制御した集合体形成の研究は未開拓である。本研究では、σ非局在電子系を有する分子として多置換ヨードアレーンを選定し、集合体形成の制御部位として長鎖のアルコキシ基を有する化合物 **1**–**3** を合成した。直鎖アルコキシ体 **1**、分岐鎖アルコキシ体 **2**、およびジアルコキシ体 **3** は、それぞれ原料 **4** または **5** に対応するアルコキシドを作用させることで得た。化合物 **1**–**3** の熱的挙動を調査したところ、融解のみが起こり、集合体を形成しないことが明らかとなった。これはヨウ素原子間のハロゲン結合が分子パッキングに支配的影響を与えていることを示唆している。



© The Chemical Society of Japan

2-アリールアズレン類のアズレン縮環フェナレノン誘導体への変換と光学特性

（信州大院総合理工[1]・日大工[2]）○阪田 尚子[1]・太田 哲[1]・加藤 隆二[2]・庄子 卓[1,2]

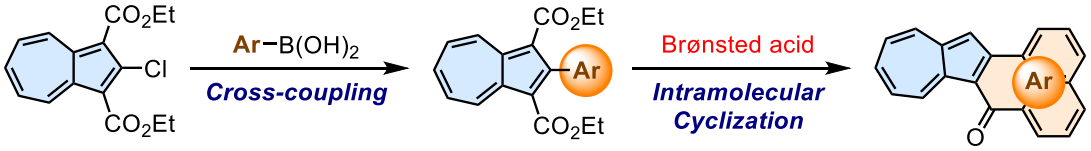
Transformation of 2-Arylazulenes into Azulene-Fused Phenalenone Derivatives and Their Optical Properties ([1]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, [2]*College of Engineering, Nihon University*) ○Naoko Sakata[1], Akira Ohta[1], Ryuzi Katoh[2], Taku Shoji[1,2]

Azulene, a structural isomer of naphthalene, possesses unique characteristics owing to its polarized structure. Several azulene-fused polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) have reported to exhibit the specific properties, such as semiconductivity, absorption properties in the near-infrared region and so on. In the previous research, we reported the Brønsted acid-promoted decarboxylation of the ester group in 2-(1-naphthyl)azulene, which undergoes competition with intramolecular cyclization to produce an azulene-fused phenalenone derivative. However, the nature of this compound remained uncharacterized.[1]

In this study, we investigate the conversion of 2-arylazulenes to azulene-fused phenalenones, as well as their optical properties. The Suzuki-Miyaura coupling reaction of 2-chloroazulene derivative with several boronic acids provided corresponding 2-arylazulenes. Treatment of these 2-arylazulenes with a Brønsted acid resulted in the production of azulene-fused phenalenones in excellent yields. The optical properties of the phenalenones were evaluated by spectroscopic experiments, revealing the halochromic behavior and luminescence properties in acidic medium.

Keywords *: Polycyclic aromatic hydrocarbons, Azulene, Phenalenone, Optical Properties, Intramolecular Cyclization*

ナフタレンの構造異性体であるアズレンは、その分極構造に起因する特異的性質を有している。幾つかの多環式芳香環に縮環したアズレン誘導体は、半導体特性や近赤外域での吸収特性を示す。そのため、太陽電池や単分子デバイスなどへの応用を目指した縮環アズレン誘導体の合成法の開発に期待が寄せられている。我々は以前に、Brønsted 酸を用いた 2-(1-ナフチル)アズレン類のエステル基の脱炭酸反応において、脱炭酸と分子内環化が競合し、環化生成物であるアズレン縮環フェナレノン誘導体が得られることを報告したが、その性質は未解明である。[1] 本研究では、Brønsted 酸を用いた 2-アリールアズレン類のアズレン縮環フェナレノン誘導体への変換と、その光学的性質の調査を目的とした。2-クロロアズレン誘導体の鈴木–宮浦カップリングにより対応する 2-アリールアズレン誘導体を合成し、Brønsted 酸で処理することでアズレン縮環フェナレノン誘導体が良好な収率で得られた（Scheme）。得られた化合物の性質を分光学的手法により検討したところ、酸性条件下でハロクロミック挙動と発光特性を示した。



Scheme. Synthesis of 2-arylazulenes and azulene-fused phenalenones *via* Brønsted acid-mediated cyclization.

[1] T. Shoji, S. Sugiyama *et al. Chem. Commun.* **2020**, *56*, 1485–1488.

© The Chemical Society of Japan

8-アリール-2*H*-シクロヘプタ[*b*]フラン-2-オン類の 4-アリールアズレン類への変換とそれらの反応性

（信州大院総合理工[1]・日大工[2]）○安藤 大地[1]・太田 哲[1]・浜崎 亜富[1]・庄子 卓[1,2]

Transformation of 8-Aryl-2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-ones into 4-Arylazulenes and Their Reactivity

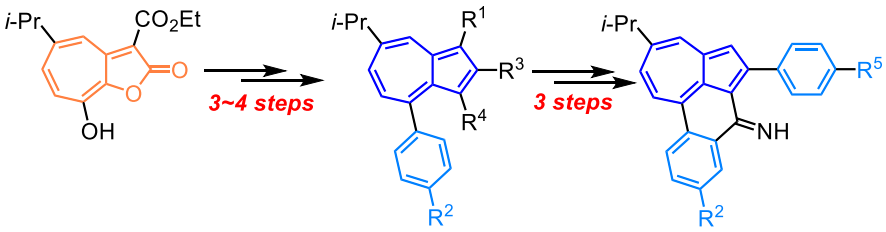
([1] *Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*, [2] *College of Engineering, Nihon University*) ○Daichi Ando,[1] Akira Ohta,[1] Atom Hamasaki,[1] Taku Shoji[1,2]

Azulene is a non-benzenoid aromatic hydrocarbon with a fused structure of five- and seven-membered rings. Despite the various azulene derivatives that have been prepared, azulene has a limited range of functional groups that can be introduced due to its specific reactivity. Thus, efficient synthetic methods for 4-arylazulenes have yet to be established. In this study, we investigate the synthesis of 4-arylazulenes using 8-hydroxy-2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-one derivative as a starting material. Preparation of 8-aryl-2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-ones were accomplished via two-step procedure from 8-hydroxy-2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-one. Conversion to 4-arylazulenes from 8-aryl-2*H*-cyclohepta[*b*]furan-2-ones established by the reactions with enamine or malononitrile.[1] The optical properties of the resulting 4-arylazulenes were clarified by the UV/Vis and fluorescent spectroscopies. Transformation of fused azulene derivatives were also investigated by the Brønsted acid mediated cyclization of 3-cyano-4-arylazulenes.

Keywords : Azulene; 2H-Cyclohepta[b]furan-2-one; Suzuki-Miyaura coupling

アズレンは七員環と五員環が縮環した構造を有する非ベンゼン系芳香族炭化水素であり、これまでに様々な誘導体が合成されている。しかし、アズレンはその特異な反応性から導入することのできる官能基が限られているため、4-アリールアズレンの効率的な合成法は確立されておらず、また、その光学特性についても明らかになっていない。

本研究では、8-ヒドロキシ-2*H*-シクロヘプタ[*b*]フラン-2-オン誘導体を出発物質とした 4-アリールアズレン類の合成を検討した。鈴木-宮浦カップリングにより 8-アリール-2*H*-シクロヘプタ[*b*]フラン-2 オン類を合成し、続くエナミンまたはマロノニトリルとの反応により 4-アリールアズレン類の合成を達成した。[1)] 得られた 4-アリールアズレン類の光学特性を紫外可視吸光光度法および蛍光光度法により明らかにした。さらに 3-シアノ-4-アリールアズレン類の Brønsted 酸触媒による分子内環化反応により縮環アズレンへの変換についても検討を行った。



1) Part of this study is recently reported; T. Shoji and D. Ando *et al*. *Chem. Lett*. **2022**, *51*, 533–537.

© The Chemical Society of Japan

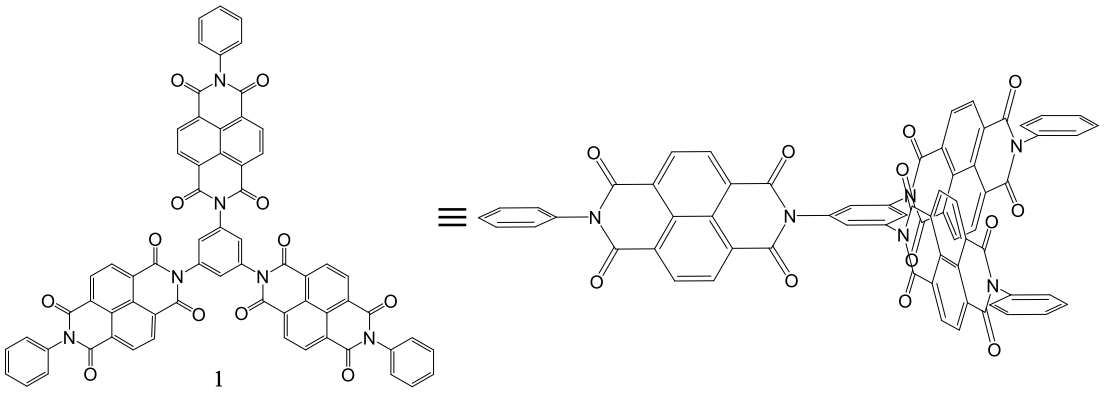
ナフタレンジイミドで三置換されたベンゼンの合成と光学特性

（東海大院理）○髙橋 侑平・池田 俊明
Synthesis and Optical Property of Tris(naphthalenediimide)benzene (*Graduate School of Science, Tokai University*) ○Yuhei Takahashi, Toshiaki Ikeda

Many π-conjugated dyes exhibit aggregation-caused quenching (ACQ), a decrease in luminescence in the aggregated state. This is because they form stacked structures in the aggregated state. Thus, ACQ can be avoided with dyes that cannot form stacks. In this study, we designed molecule **1**, which is considered to be sterically incapable of forming stacked structures. The naphthalenediimide of **1** is twisted with respect to the central benzene ring due to steric repulsion between the hydrogen atom of the central benzene ring and the carbonyl group of the naphthalenediimide.

1 displayed its emission at 430 nm in THF. Upon addition of water to the THF solution of **1**, the emission was increased, indicating that **1** exhibits Aggregation-induced enhanced emission (AIEE).

Keywords: Naphthalenediimide, Non-planar Molecule, Supramolecular Assembly, Optical Property, Organic Dye



1

π 共役系色素の多くは、凝集状態において発光性が低下する凝集起因消光（ACQ）を示す。これは、凝集状態において積層構造を形成することで励起子が拡散するためであると考えられている。そのため、積層構造を形成できない色素であれば、ACQ を避けることができると考えられる。[1] そこで本研究では、立体的に積層構造を形成できないと考えられる分子 **1** を設計した。**1** は、中央のベンゼン環の水素原子とナフタレンジイミドのカルボニル基との立体反発によって、中央のベンゼン環に対してナフタレンジイミドがねじれた構造となると考えられる。

UV-vis および蛍光スペクトルを用いて、**1** の光学特性について検討した。THF 中において、**1** は 430 nm に発光を示した。この溶液に水を加えて、THF:水＝8:2 としたところ、発光の増強が確認された。これは凝集誘起発光増強（AIEE）と呼ばれる現象であり、**1** が凝集状態において優れた発光性を有することが示唆された。

1) T. Ikeda, T. Masuda, M. Takayama, H. Adachi, T. Haino, *Org. Biomol. Chem.* **2016,** *14*, 36-39.

© The Chemical Society of Japan

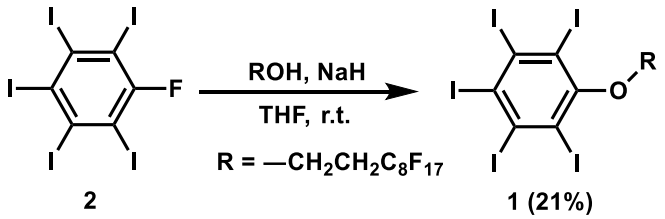
透過型電子顕微鏡による分子運動の観察を志向した多置換ヨードアレーンの設計と合成

（埼大院理工）○松原 夏矢・古川 俊輔・斎藤 雅一
Design and Synthesis of Multi-substituted Iodoarenes for the Observation of Molecular motions by Transmission Electron Microscopes (*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Kaya Matsubara, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

Real-time observation of dynamic behaviors of organic molecules have recently been realized by transmission electron microscopes (TEM). In previous examples of TEM observations of organic molecules, an insufficient resolution, caused by small electron densities of their constituent elements such as carbon and hydrogen, inhibits to clearly identify the molecular motions and the atomic configurations. In this study, we focused on iodine, a heavy element, to observe dynamic behaviors of alkanes possessing periodobenzenes with high electron densities as labelled units by SMART-EM[1] method. The target molecule **1** was synthesized by aromatic nucleophilic substitution reaction of pentaiodofluorobenzene **2** with ROH. A perfluoroalkyl chain was selected as the substituent R because of the high rigidity of its main chain. We also report the dynamic behavior of **1** observed by TEM.
Keywords : transmission electron microscope; iodine; carbon nanotube; heavy atoms

近年、透過型電子顕微鏡（TEM）により有機化合物の動的挙動を観測することが実現され始めている。しかし、これまでの TEM 観測の例では有機物の構成元素である炭素や水素の電子密度が小さいため、得られる像の解像度が低く、分子運動はおろか原子配置の特定でさえ困難であった。そこで本研究では、重元素であるヨウ素に着目し、電子密度の高い多置換ヨードベンゼンをラベルユニットとすることでアルカン類の動的挙動を SMART-EM 法 [1] で観測することにした。標的分子 **1** は、ペンタヨードフルオロベンゼン **2** と ROH との芳香族求核置換反応により合成した（Scheme 1）。置換基 R として、主鎖の剛直性が高いパーフルオロアルキル鎖を用いた。分子 **1** の TEM による動的挙動の観測についても併せて報告する。

Scheme 1. Preparation of perfluoroalkylpentaiodobenzene **1**.



Reference

1) Koshino, M.; Tanaka, T.; Solin, N.; Suenaga, K.; Isobe, H, Nakamura, E. *Science*. **2007**, *316*, 853.

© The Chemical Society of Japan

インダノンを縮環した新規トリオキソトリアンギュレン誘導体の設計と合成

（愛工大工）○岡島 佑成・村田 剛志・森田 靖
Design and synthesis of an indanone-fused trioxotriangulene derivative ([1]*Faculty of Engineering, Aichi Institute of Technology*) ○Yusei Okazima, Tsuyoshi Murata, Yasushi Morita

Trioxotriangulene (**TOT**), a fused polycyclic neutral radical that we originally developed. It possesses an electronic-spin delocalizing around the three-fold symmetric 25π-system, and is highly stable under air even without steric protection.[1)] **TOT** derivatives form 1D columnar structures in the crystal due to the strong SOMO-SOMO and π-π interactions, and exhibit high electrical conductivities in both the neutral radical and mixed-valence states.[2)] Furthermore, the stacking patterns and physical properties of **TOT** can be controlled by the effects of substituent groups.[3)] In the present study, we have designed and synthesized an indanone-fused **TOT** derivative, and investigated its electronic properties.

Keywords : Stable neutral radical; Trioxotriangulene; Electronic-spin; Polycyclic π-electronic system

トリオキソトリアンギュレン **(TOT)** は、我々が独自に開発した縮合多環型中性ラジカルであり、三回対称性のπ共役系全体に電子スピンが非局在化し、立体保護がなくても大気下溶液中で高い安定性を示す（図 1）[1)]。結晶中では強い SOMO-SOMO 及びπ-π相互作用により、一次元カラム構造を形成し、中性ラジカル及び混合原子価状態で高い導電性を示す [2)]。また、**TOT** は種々の置換基 R を導入することができ、その置換基の立体的・電子的効果により結晶中での積層様式や物性・機能を制御できる。[3)]本研究では、インダノン骨格を縮環させた新規 **TOT** 誘導体 (図 2) を設計、合成したので報告する。

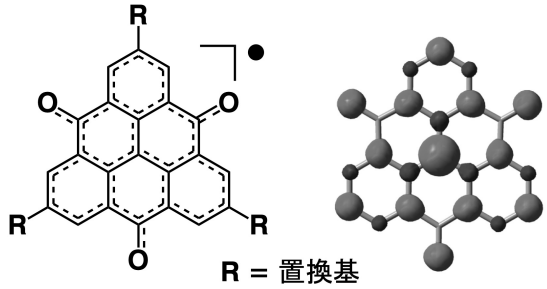


図1.トリオキソトリアンギュレン(TOT)中性ラジカルの分子構造と電子スピン密度分布

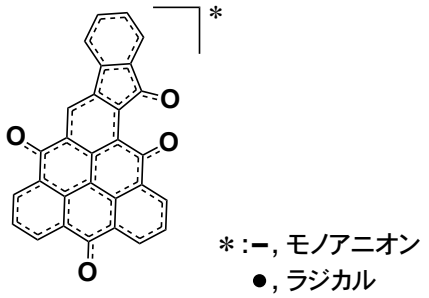


図2.インダノン骨格を縮環させた TOT誘導体

1) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2018**, *91*, 922
2) Y. Ikabata, Q.Wong, T.Yoshikawa, A.Ueda, T. Murata, Y. Morita, H. Nakai, et al. *npj Quantum Mater.* **2017**, *2*, 27; T. Murata C.Yamada, K.Frukawa, Y. Morita, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 47
3) Y. Morita, T. Murata, A. Ueda, T. Takui, et al. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 947; T. Murata, Y. Morita, et al. *Chem. Lett*. **2020**, *49*, 95; T. Murata, K. Furukawa, Y. Morita, et al. *Commun. Chem.* **2019**, *2*, 46

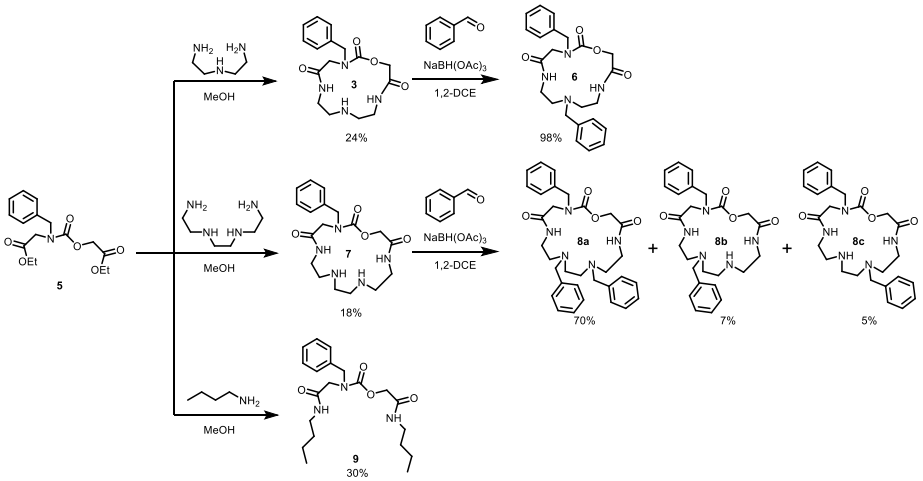
© The Chemical Society of Japan

アミノ，アミド，カルバメート基を有する 14-および 17-員環大環状分子の合成と金属イオンに対する錯形成能の検討

（東邦大理 [1]・東邦大複合物性研究セ [2]・韓国基礎科学研 [3]・千葉工大工 [4]）○佐藤 泉美 [1]・堀田 拓希 [1]・朱 喜英 [3]・池田 茉莉 [4]・桑原 俊介 [1,2]・幅田 揚一 [1,2]
Synthesis of 14- and 17-membered macrocycles with amino, amide, and carbamate groups and their complexation ability towards metal ions ([1]*Department of Chemistry and* [2]*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University*, [3]*Korean Basic Science Institute*, [4]*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Izumi Sato,[1] Hiroki Horita,[1] Huiyeong Ju,[3] Mari Ikeda,[4] Shunsuke Kuwahara,[1,2] Yoichi Habata[1,2]

Cyclen, a 12-membered cyclic tetraamine, is known to bind various metal ions. As an accidental byproduct of the synthesis of dioxocyclen as precursors, we isolated a 14-membered ring compound **3** with amino, amide, and carbamate groups in the ring. In this study, we synthesized a 17-membered ring compound **7** with extended ring size and compounds **6**, **8a-8c** with benzyl groups introduced at the amino group to improve solubility. The crystal was obtained from a mixture of **8a** and mercury(II) acetate, and X-ray crystallography indicates amide N–Hg bonds. The complexation ability with other metal ions is also reported.
Keywords : Carbamate; Macrocycles; Alkali Metal Cations; Organomercury Compound

12 員環テトラアミンであるサイクレンは様々な金属イオンと錯形成することが知られている. その前駆体としてジオキソサイクレンを合成した際の予期せぬ副生成物として，アミノ，アミド，及びカルバメート基を環内にもつ 14 員環化合物 **3** を単離した．今回，環のサイズを拡張した 17 員環化合物 **7** 及び溶解性向上のためにアミノ基の部分にベンジル基を導入した化合物 **6**, **8a-8c** を合成した. これらの化合物と様々な金属イオンを 1:1 で混合し錯形成させた結果, **8a** と酢酸水銀の混合溶液から結晶が得られた．X 線結晶構造解析の結果，アミド窒素と水銀の間に N–Hg 結合を持つ錯体であることがわかった. また他の金属イオンとの錯形成能についても併せて報告する.



© The Chemical Society of Japan

Theoretical Studies for Investigation of the Mechanisms of the Practical Selective Monohydrolysis of Symmetric Diesters

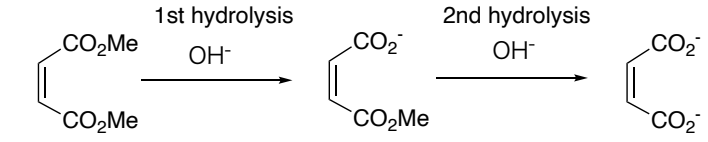
(*Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology*) Kento Osada, Shota Matsushima, Yuuki Takahashi, ○Satomi Niwayama*

Keywords: Mechanism; Theoretical Studies; Selective Monohydrolysis; Symmetric Diester, Green Chemistry

Although hydrolyzing only one of the two identical ester groups in a symmetric diester has been a challenging task, we previously reported highly efficient selective monohydrolysis reactions of symmetric diesters in a practical manner.[1] The products of this reaction, called half-esters, have been very versatile building blocks for a variety of significant compounds. However, the mechanism behind the high selectivity remains unknown.

Here we performed theoretical studies for the selective monohydrolysis of a symmetric diester, dimethyl maleate, which exhibited among the highest selectivity, in order to explain the high selectivity by examining the energy barriers for the first hydrolysis and the second hydrolysis of the ester groups. The GAUSSIAN 09 program[2] was employed for all the calculations. The geometry optimization and the transition state search were performed at the B3LYP/6-31+G(d,p) and single point energy calculations at the MP2/6-31+G(d,p)//B3LYP/6-31+G(d,p) level were conducted. Frequency analyses were also performed for confirmation of the optimized geometry and transition structures. Intrinsic reaction coordinate (IRC) calculations were also performed for verification of the transition structures.

As a result, it was found that the activation energy for the hydrolysis of the second ester group is far higher than that of the first ester group, leading to the high selectivity for production of the half-ester, monomethyl maleate. The structure of the intermediate for the hydrolysis of the second ester group was also found unstable.



dimethyl maleate

1) a) S. Niwayama, *J. Org. Chem*. **2000**, *65*, 5834. b) S. Niwayama, H. Cho, M. Zabet-Moghaddam, B. R. Whittlesey, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 3775. c) T. Barsukova, T. Sato, H. Takumi, S. Niwayama, *RSC Adv*. **2022**, *12*, 25669, and refereces cited therein. 2) M. J. Frisch, et al. *Gaussian 09* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009).

© The Chemical Society of Japan

各種アルキルおよびアリール尿素誘導体を導入したテトラアームドサイクレンの合成とそれらの銀錯体による陰イオンの認識

（東邦大理[1]・韓国基礎科学研[2]・千葉工大工[3]・東邦大複合物性研究セ[4]）○宮内彩咲[1]・堀田拓希[1]・朱喜英[2]・池田茉莉[3]・桑原俊介[1,4]・幅田揚一[1,4]
Synthesis of tetra-armed cyclens with various alkyl and aryl-urea derivatives and recognition of anions
([1]*Department of Chemistry and* [4]*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University*, [2]*Korean Basic Science Institute*, [3]*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Asaki Miyauchi[1], Hiroki Horita[1], Huiyeong Ju[2], Mari Ikeda[3], Shunsuke Kuwahara[1,4], and Yoichi Habata[1,4]

When a tetra-armed cyclen of a cyclic amine with an aromatic ring side-arms forms a complex with a silver ion, the side chain undergoes a conformational change to cover the silver ion. In order to develop molecules that recognize cations and anions simultaneously, we synthesized tetra-armed cyclen (**L**) with alkyl or aryl urea groups introduced into the side chains of the aromatic rings. AgX（X= F, Cl, BF_4, NO_3, OTf, PF_6） was added to **L**, and single crystals were obtained. X-ray crystallography of the complexes showed that the side-arms of the cyclen wrap Ag^+. The counter anion was hydrogen-bonded with the urea groups inside or outside the *pseudo* cavity formed by the urea groups. Detailed structures of these complexes are reported.

Keywords :Cyclen; Complex; Molecular Recognition; Anion Sensor; Hydrogen Bond

環状アミンであるサイクレンに芳香環側鎖を導入したテトラアームドサイクレンは銀イオンと錯体を形成すると，側鎖が銀イオンを覆うようにコンフォメーション変化を起こす．そこで、カチオンおよびアニオンを同時に認識する分子を開発するために，芳香環側鎖にアルキルまたはアリール尿素基を導入したテトラアームドサイクレン (**L**)を合成した．**L** に AgX（X= F, Cl, BF_4, NO_3, OTf, PF_6）を加えて銀錯体を合成したところ，いくつかの化合物で錯体の単結晶が得られた．それらの X 線構造解析を行ったところ，どの錯体もサイクレンに捕捉された Ag^+ が 4 枚の側鎖によって包み込まれていた．アニオンは尿素基による疑似空孔の内側または外側で尿素基と水素結合していた．これらの錯体の詳細な構造について報告する．

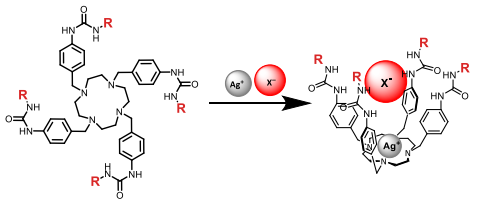
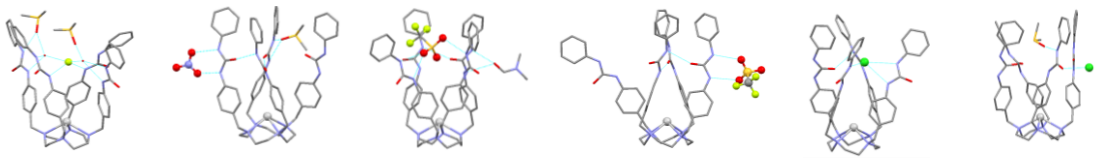


図 1．側鎖に尿素基を導入した銀食い分子による Ag^+ と X^- の同時捕捉



L/AgF錯体 (疑似空孔内)　L/$AgNO_3$錯体 (疑似空孔外)　L/AgOTf錯体 (疑似空孔内)　L/AgOTf錯体 (疑似空孔外)　L/AgCl錯体 (疑似空孔内)　L/AgCl錯体 (疑似空孔外)

図 2．**L**/AgX 錯体の X 線構造解析

© The Chemical Society of Japan

テトラフェニルエチレンを有する新規クラウンエーテルの合成とキラルな第二級アンモニウム塩との擬ロタキサン形成

（東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]・韓国基礎科学研[3]・千葉工大工[4]）○五十嵐 公彦[1]・朱 喜英[3]・池田 茉莉[4]・幅田 揚一[1,2]・桑原 俊介[1,2]

Synthesis of a new crown ether with tetraphenylethylene unit and formation of *pseudo*[2]rotaxane with a chiral secondary ammonium salt.

([1]*Department of Chemistry and* [2]*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University,* [3]*Korea Basic Science Institute,* [4]*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*) ○Kimihiko Igarashi,[1] Huiyeong Ju,[2] Mari Ikeda,[3] Yoichi Habata,[1,2] Shunsuke Kuwahara[1,2]

We have reported that a crown ether with a quaterphenyl unit form [2]pseudorotaxane with a chiral secondary ammonium salt. The absolute configuration of the chiral ammonium salts was determined by CD spectrum of the [2]pseudorotaxane. Recently we designed a new crown ether with a tetraphenylethylene (TPE) unit (**1**). TPE had many preferable features like good photostability, simple modification, and high luminescence efficiency. We expected that information on the chirality of the ammonium salts by forming [2]pseudorotaxane is transcribed into TPE unit. The chiral information will be detected by CD, FDCD, and CPL with high sensitivity.

1 was treated with equimolar amounts of chiral secondary ammonium salts (*R*)-**2a**·PF_6 to form [2]pseudorotaxane [**1**+(*R*)-**2a**·PF_6]. The structure of [**1**+(*R*)-**2a**·PF_6] was confirmed by ^{1}H NMR, NOESY, and ESI MS. The CD spectra of [**1**+(*R*)-**2a**·PF_6] showed a positive Cotton effect around 300 nm, indicating that the four benzene units in TPE constitute right-handed helical structure. Therefore, it was revealed that the chirality of (*R*)-**2a**·PF_6 were transferred to TPE unit by [2]pseudorotaxane formation.

Keywords *: Chirality Transcription; Crown Ether; Tetraphenylethylene; CD Spectra*

我々はこれまでにクォーターフェニル部位を有するクラウンエーテルがキラル二級アンモニウム塩と[2]擬ロタキサンを形成し，CD スペクトルを測定することで二級アンモニウム塩の絶対配置を決定できることを報告した．一方テトラフェニルエチレン(TPE)発色団は，4 つの芳香環のねじれの向きにより C_2 対称プロペラ型キラリティーをもつこと，合成が比較的容易であることからキラル化合物の蛍光センサーや円偏光発光(CPL)材料などに利用されている．本研究では TPE 骨格をもつ新規クラウンエーテル(**1**)を合成した．**1** とキラル二級アンモニウム塩(*R*)-**2a**·PF_6 を 1:1 で混合し，[2]擬ロタキサン[**1**+(*R*)-**2a**·PF_6]の形成を ^{1}H NMR, NOESY, ESI MS により確認した．[**1**+(*R*)-**2a**·PF_6] の CD スペクトルを測定したところ 300 nm 付近で正の Cotton 効果が観測されたことから，(*R*)-**2a**·PF_6 のキラリティーは TPE 骨格のねじれに伝播することを明らかにした．

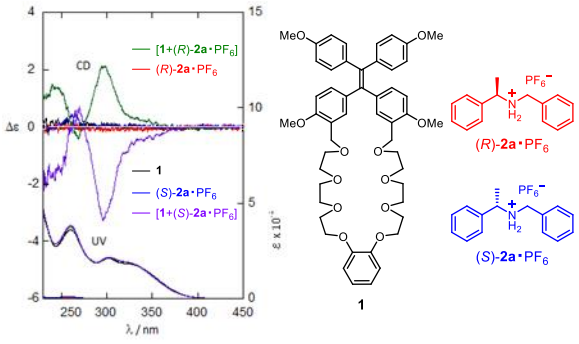


Fig 1. CD and UV spectra of **1**, (*R*)-**2a**·PF_6, (*S*)-**2a**·PF_6, [**1**+(*R*)-**2a**·PF_6] and [**1**+(*S*)-**2a**·PF_6]. [**1**] = [ammonium salts] = 4.5 mM in 1,2-dichloroethene.

© The Chemical Society of Japan

6,6'位に置換基を導入した[3.*n*](3,9)系部分重なり型カルバゾロファン誘導体の合成とキロプティカル性質

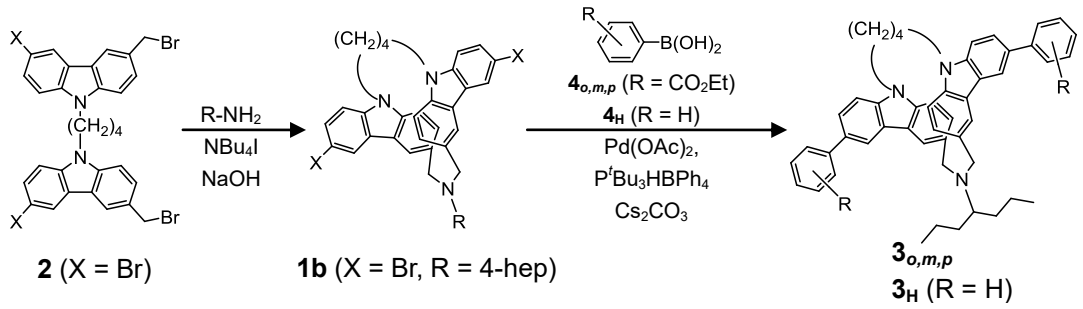
(阪教大[1]・日女大理[2]・九大先導研[3]・大分大理工[4]) ○以倉 孝剛[1]・堀 一繁[1]・久保埜 公二[1]・種田 将嗣[1]・正木 深雪[1]・武村 裕之[2]・五島 健太[3]・谷 文都[3]・原田 拓典[4]・谷 敬太[1]

Synthesis and Chiroptical Properties of Partial Overlapped [3.*n*](3,9)Carbazolophane Derivatives Having Substituents at 6,6'-Position of Carbazole ([1]*Osaka Kyoiku University*, [2]*Japan Women's University*, [3]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University*, [4]*Faculty of Science and Technology, Oita University*) ○ Takayoshi Ikura,[1] Kazushige Hori,[1] Koji Kubono,[1] Masatsugu Taneda,[1] Miyuki Masaki,[1] Hiroyuki Takemura,[2] Kenta Goto,[3] Fumito Tani,[3] Takunori Harada,[4] Keita Tani,[1]

It is reported that luminescence dissymmetry factor, $|g_{lum}|$, of planar chiral cyanamide bridged partially [3.3](3,9)carbazolophane **1a** is comparatively large (0.013) as a small organic compound. Here, 6,6-dibromo-[3.4]carbazolophane derivative **1b**, of which cyclization yield are higher than that of [3.3]one, is prepared, then Suzuki-Miyaura coupling reaction between boronic acid of benzoate derivatives $\mathbf{4}_{o,m,p}$ and **1b** are performed. Donor-acceptor carbazolophanes $\mathbf{3}_{o,m,p}$ show solvent effect in fluorescence spectra. CPL spectra of optically resolved $\mathbf{3}_{o,m,p}$ show that $|g_{lum}|$s of them decrease compared with that of $\mathbf{3}_{H}$, while higher photoluminescence quantum yields are noticed.

Keywords : Carbazole; Cyclophane; Planar Chirality; Chiroptical Property; Circularly Polarized Luminescence

面性不斉を有する[3.3]系のシアンアミドで架橋した部分重なり型カルバゾロファン **1a** の円偏光発光（CPL）スペクトルにおける異方性因子$|g_{lum}|$が有機小分子として大きな値(0.013)であることを報告した[1)]。今回、[3.3]系より環化収率が良好な[3.4]系カルバゾロファンの 6,6'位に安息香酸エステル部位を持つドナーーアクセプター型カルバゾロファン誘導体 $\mathbf{3}_{o,m,p}$ の光物理的性質、およびキロプティカル特性を調べた。$\mathbf{3}_{o,m,p}$ はボロン酸誘導体 $\mathbf{4}_{o,m,p}$ と 6,6'位にブロモ基を持つ[3.4]系カルバゾロファン **1b** の鈴木-宮浦カップリング反応で合成した。蛍光スペクトルにおいて $\mathbf{3}_{o,m,p}$ はいずれも溶媒効果を示し、特に極性溶媒中では $\mathbf{3}_{H}$ に比べて発光波長が大きくレッドシフトした。光学分割した $\mathbf{3}_{o,m,p}$ の CPL スペクトルから、$|g_{lum}|$は $\mathbf{3}_{H}$ に比べて小さくなるものの発光量子収率は高くなることが分かった。



1) *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124*, 2057

© The Chemical Society of Japan

側鎖として 3-([1,1'-biphenyl-]-4-yl)allyl 基を持つテトラアームドサイクレンの銀錯体によるキラルニトリルとアミン類の絶対配置決定

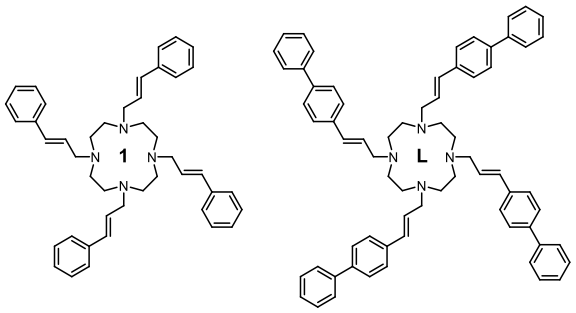
(東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]・韓国基礎科学研[3]・千葉工大工[4]) ○古谷仁志[1]・朱喜英[3]・池田茉莉[4]・桑原俊介[1,2]・幅田揚一[1,2]

Determination of the Absolute Configurations for Chiral Nitriles and Amines by Silver Complexes of Tetra-armed Cyclen Having 3-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-allyl Groups as Side-arms

([1]*Department of Chemistry and* [2]*Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University*, [3]*Korean Basic Science Institute*, [4]*Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology*,) ○Hitoshi Furuya,[1] Huiyeong Ju,[3] Mari Ikeda,[4] Shunsuke Kuwahara,[1,2] and Yoichi Habata[1,2]

Recently, we found that an Ag^+ complex with a tetra-armed cyclen with styrylmethyl groups (**1**/Ag^+) incorporates acetonitrile in the *pseudo*-cavity formed by the four styrylmethyl side-arms to form an inclusion complex. The absolute configuration of chiral nitriles can be determined by measuring the CD spectra of a mixture of **1**/Ag^+ and chiral nitriles. However, the UV absorption wavelength of **1** is as short as 250 nm. Therefore, we prepared a new compound with 3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-allyl group as side-arms (**L**) to observe the Cotton effect at longer wavelengths. The CD spectrum of a mixture of **L**/Ag^+ complexes with (*R*)-4-chloro-3-hydroxybutyronitrile (**L**/Ag^+/*R*) showed a first negative and then a second positive Cotton effect at 320-240 nm, and the mirror image of the **L**/Ag^+/(*R*) in the **L**/Ag^+/(*S*) system. In addition to chiral nitriles, the absolute configurations of chiral amines were determined by observing the Cotton effect.

Keywords :Cyclen; Silver Complexes; Chiral Nitrile; CD Spectrum; Chiral Amine



最近，我々はスチリルメチル基を導入したテトラアームドサイクレン(**1**)のAg^+錯体（**1**/Ag^+）にキラルニトリルを加えると，キラルニトリルの不斉がスチリルメチル側鎖のコンホメーションに伝播し CD スペクトルを測定することで絶対配置を決定できることを報告した[1]．しかしながら，**1** の UV スペクトルのλ_{max}が 250 nm と短波長であった．そこで，より長波長側でコットン効果を観測するために 3-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-allyl 基を側鎖とするテトラアームドサイクレン（**L**）を合成した．**L** の銀錯体に(*R*)-および(*S*)-4-chloro-3-hydroxy butyronitrile を加えて CD スペクトルを測定したところ，320-240 nm の領域で(*R*)-体では長波長側から励起子分裂型の負の第一 Cotton 効果および正の第二 Cotton 効果が，(*S*)-体ではその鏡像の Cotton 効果を観測した．キラルニトリルに加えてキラルアミン類についても Cotton 効果を観測し絶対配置を決定することに成功した．

1) Ju, H.; Temma, H.; Iwase, M.; Lee, E.; Ikeda, M.; Kuwahara, S.; Habata, Y. *Dalton Trans*. **2020**, *49*, 3112-3119.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

自己組織性の低対称フタロシアニンの合成とキラル特性

（分大院工[1]・分大理工[2]）○紺田 頼人[1]・石川 雄一[2]・信岡 かおる[2]
Synthesis and chiral properties of self-assembled phthalocyanines ([1]*Graduate School of Engineering, Oita University*, [2]*Faculty of Science and Technology, Oita University*) ○Yorito Konda,[1] Yuichi Ishikawa,[2] Kaoru Nobuoka[2]

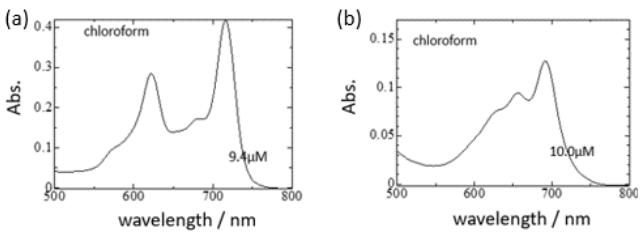
Phthalocyanines, which have a stronger absorption band in the longer wavelength region compare to porphyrins, are widely used as photosensitizers for photodynamic therapy etc., in addition to dyes taking advantage of their basic properties of excellent heat and light resistance. In this study, we prepared a series of low symmetric phthalocyanines possessing both long alkyl chains and a point chirality such as alanine and proline for a chiral self-assembly in the sake of being a source of right- and left-handed torsion when stacked into a discotic liquid crystal. The synthesized low-symmetric phthalocyanines show a various splitting of the Q band compared to conventional phthalocyanines.
Keywords : Phthalocyanine; low symmetry, Q-band, CPL; CD

18π 芳香属性のポルフィリン類よりも長波長領域に強い吸収帯を持つフタロシアニン系色素は、耐熱性、耐光性に優れている。この基本特性を活かして、光線力学療法用の光増感剤や光電変換材料などとして活用されている。多様な対称性をもつフタロシアニン系分子の開発がなされている。

本研究では、低対称性のフタロシアニン骨格を意識して、アルキル長鎖とアラニンやプロリンなどの点不斉を併せ持つ分子を合成した。これがディスコテック液晶型に積層した場合の右周りと左回りのねじれ源となることを期待している。下図には、点不斉を持たない、低対フタロシアニンのQ帯を比較している。UV-vis スペクトルでは低対称フタロシアニンは従来のフタロシアニンと比べQ帯でのスペクトルの開裂がみられた。



Fig,1 Molecular structure of Mg3Pc/1Pz



Fig,2 Electronic absorption spectra for (a)Mg4Pc and (b)Mg3Pc/1Pz in chloroform.

© The Chemical Society of Japan

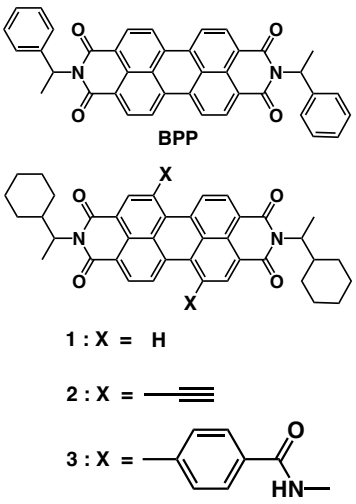
新規ペリレン発光体の合成と外部環境依存円偏光発光(CPL)特性

([1] 近畿大学・[2] 立命館大学・[3] 茨城大学) ○鈴木 聖香[1]・北原 真穂[1]・金子 光佑[2]・西川 浩之[3]・花崎 知則[2]・今井 喜胤[1]

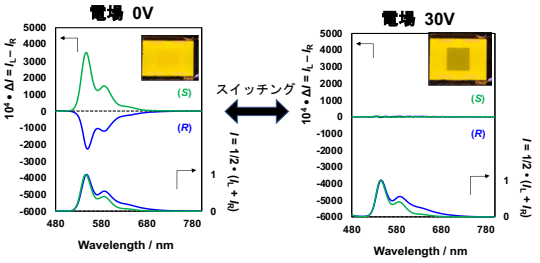
Preparation of perylene luminophores and their external environmental dependence circular polarized luminescence (CPL) ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*, [2]*College of Life Sciences, Ritsumeikan University,* [3]*College of Science, Ibaraki University*) ○ Seika Suzuki,[1] Maho Kitahara,[1] Kosuke Kaneko,[2] Hiroyuki Nishikawa,[3] Tomonori Hanasaki,[2] Yoshitane Imai[1]

In this work, novel three types of perylene luminophores were prepared by changing the chiral site of perylene luminophores to cyclohexane ring instead of phenyl ring. Their circularly polarized luminescence (CPL) properties were evaluated under various external environments.
Keywords: Chiral; Circularly polarized electroluminescence (CPEL); Circularly polarized luminescence (CPL); Florescence; Perylene

当研究室では、AIE-CPL 特性(凝集誘起 CPL 増強特性)を有する、光学活性なペリレンジイミド発光体 BPP を合成し、PMMA-film 状態において、円偏光発光(CPL)特性の発現に成功している[1]。また BPP のベイポジションに置換基を導入した新しい発光体の開発も行っており、円偏光の増大やその回転方向の制御に成功した[2]。



本研究では、光学活性部位をフェニル環からシクロヘキサン環に変えたペリレンジイミド発光体 **1** の合成および、ベイポジションに置換基を導入した、ペリレンジイミド発光体 **2,3** の合成を行い、それら発光体の外部環境を変化させた際の CPL 特性を検討した。まず、発光体 **1** は(*R*)体、(*S*)体それぞれ 3,4,9,10-perylenetetracarboxylicdianhydride を出発物質として、発光体 **2** および発光体 **3** は (*R*)体、(*S*)体それぞれ 1.7-dibromo-3,4,9,10-tetracarboxyic acid dianhydride を出発物質として高収率で合成することに成功した。各化合物を溶液状態、PMMA-Film 状態で CPL 測定を行ったところ、PMMA-Film 状態においてそれぞれ極大 CPL 波長(λ_{CPL}) 633 nm、 640 nm、683 nm 付近において異方性因子($|g_{CPL}|$)、8.0×10^{-3}、5.0×10^{-3}、7.5×10^{-3} の CPL を観測した。さらに BPP と発光体 **1** において 5CB を液晶場として用い、電場円偏光発光(ECPL)の測定を行った。その結果 BPP では電場の有無で ECPL のスイッチングに成功した(右図)。発光体 **1** については当日報告する。



1) *RSC Advances*, **2019**, *9*, 1976-1981. *Tetrahedron*, **2019**, *75*, 2944-2948.
2) *Asian J. Org. Chem.*, **2021**, *10,* 2969-2974.

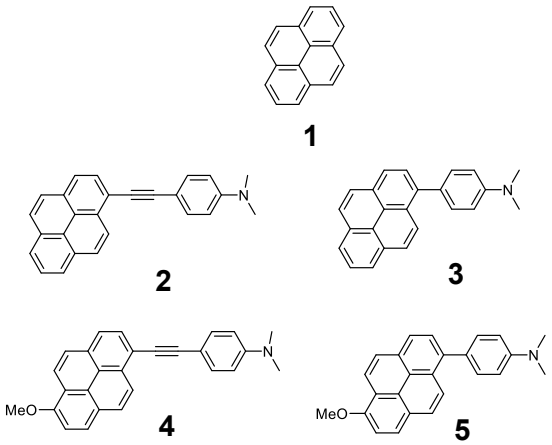
© The Chemical Society of Japan

ソルバトクロミック特性を有する磁気円偏光発光(MCPL)色素の開発

(1 近畿大理工) ○小池彬 1・尼崎凌 1・原健吾 1・今井喜胤 1
Magnetic circularly polarized luminescent (MCPL) dyes having solvatochromic properties
(1*Kindai University*)
○Akira Koike1, Ryo Amasaki 1, Kengo Hara1, Yoshitane Imai1

We have successfully produced magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) by applying an external magnetic field to an achiral pyrene luminescent material.
In this study, we prepared functional pyrene luminescent materials and investigated their MCPL and solvatochromic properties when an external magnetic field was applied.

Keywords : Achiral; π-Conjugation; Magnetic circulary polarized luminescence (MCPL); Pyrene; Solvatochromism



当研究室では、これまでにアキラルなピレン発光体 **1** に外部磁場を印加することにより、磁気円偏光発光(MCPL)の発現に成功している。

本研究では、アキラルなピレン **1** のπ共役系を拡張するため、ピレン環の 1 位のπ共役系を拡張したピレン発光体 **2-5** を合成した。1-Bromopyrene を出発物質とし、パラジウム触媒を用いるクロスカップリング反応より目的化合物であるピレン発光体 **2-3** を得た。**4-5** は、1-Methoxypyrene を出発物質として合成することに成功した。$CHCl_3$ 溶液(1.0×10^{-3} M、1.0×10^{-4} M、1.0×10^{-5} M)、THF 溶液(1.0×10^{-3} M、1.0×10^{-4} M、1.0×10^{-5} M)、および DMF 溶液(1.0×10^{-3} M、1.0×10^{-4} M、1.0×10^{-5} M)中に溶解させ、外部磁場を印加することにより、MCPL 特性の発現およびソルバトクロミック特性について検討した。その結果、アキラルなπ共役系を拡張したピレン発光体 **3** では、$CHCl_3$ 溶液、THF 溶液および DMF 溶液の濃度 1.0×10^{-5} M において、極大 MCPL 波長(λ_{MCPL})382, 471 および 536 nm、磁気異方性因子($|g_{MCPL}|$)2.9×10^{-3}, 8.4×10^{-4} および 2.2×10^{-3} の MCPL スペクトルの観測に成功した(Figs.1 and 2)。

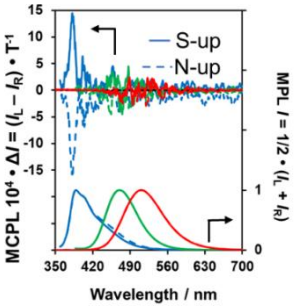


Fig. 1 MCPL(upper) and MPL (lower) spectra of **3** in $CHCl_3$(blue), DMF(red) and THF(green) (1.0×10^{-5} M).

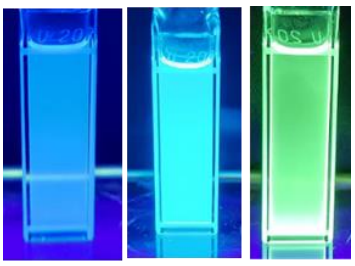


Fig. 2 Solvatochromic photograph of **3** in $CHCl_3$ (left) THF (middle) DMF (right) (1.0×10^{-5} M) under 365 nm at room temperature.

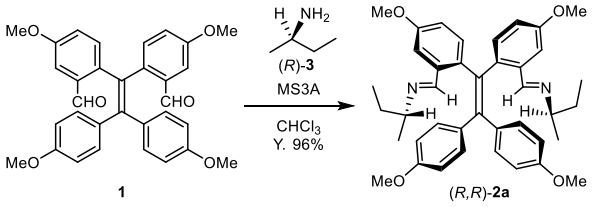
© The Chemical Society of Japan

テトラフェニルエチレン誘導体を用いたアミン類のキラルセンシング

（東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]・韓国基礎科学研[3]・千葉工大工[4]）○荒木雄大[1]・朱 喜英[3]・池田茉莉[4]・桑原俊介[1,2]・幅田揚一[1,2]

Chiral sensing of amines using tetraphenylethylene derivatives ([1]*Department of Chemistry and* [2]Research Center for Materials with Integrated Properties, Toho University, [3]*Korea Basic Science Institute*, [4]*Department of Chemistry, Education Center*, *Chiba Institute of Technology*)
○Yudai Araki,[1] Huiyeong Ju,[2] Mari Ikeda,[3] Shunsuke Kuwahara,[1,2] Yoichi Habata[1,2]

Chiral amines are important in the fields of pharmaceuticals, foods, flavors, and functional materials, and a method that can accurately, quickly, and easily determine their absolute configuration and optical purity is desired. The purpose of this study was to develop a tetraphenylethylene (TPE) probe (**1**). **1** is a simple structure in which an aldehyde group is introduced into the TPE skeleton and can be synthesized in a short stage. In addition, the aldehyde group of **1** can form a Schiff base with an amine. If the chirality of the amine propagates to the TPE site and the twist can be detected in the CD spectrum, it may be possible to determine the absolute configuration of the chiral amine. Using 4,4-dimethoxybenzophenone as a starting material, **1** was synthesized in two steps. It was confirmed by ^{1}H NMR spectrum that Schiff base (*R,R*)-(*P*)-**2** was produced when 2 equal amounts of chiral amine (*R*)-**3** were allowed to act on **1**. As a result of measuring the CD spectrum of (*R,R*)-(*P*)-**2**, it was found that the chirality of (*R*)-**3** was propagated to the TPE site, and a clear Cotton effect could be observed (Fig. 1).
Keywords : Chiral Sensing, Chiral Amine, Tetraphenylethylene, CD Spectrum



キラルアミン類は医薬品, 食品, 香料, 機能性材料の分野で重要であり, その絶対配置や光学純度を正確, 迅速, 簡便に決定できる方法が望まれている. 本研究では，テトラフェニルエチレン(TPE)プローブ(**1**)を設計した. **1** は TPE 骨格にアルデヒド基を導入した単純な構造であり，短段階で合成できる．また **1** のアルデヒド基はアミンと Schiff 塩基形成が可能である．もしアミンのキラリティーが TPE 部位に伝播し，そのねじれを CD スペクトルで検出することができれば，キラルアミンの絶対配置決定が可能になるのではないかと考えた.

1 に 2 等量のキラルアミン(*R*)-**3** を作用させたところ，Schiff 塩基(*R,R*)-**2a** が生成した．(*R,R*)-**2a** の CD スペクトルを測定した結果, (*R*)-**3** のキラリティーが TPE 部位に伝播し, 明瞭な Cotton 効果が観測された(Fig.1)．種々のアミン類への適用と理論計算を組み合わせた絶対配置決定についても報告する.

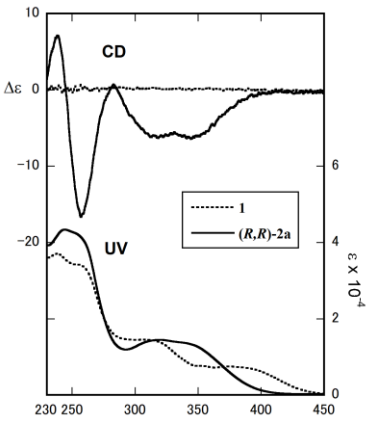


Fig. 1. CD and UV-vis spectra. [**1**]= 1.2 x 10^{-4} M in 1,2-dichloromethane.

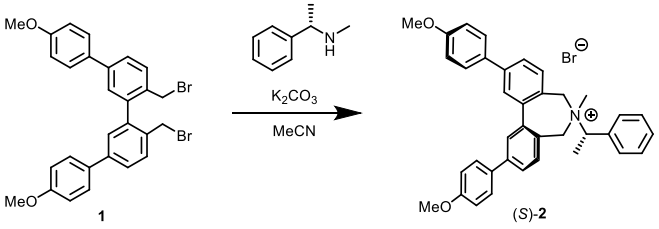
© The Chemical Society of Japan

クォーターフェニル誘導体による２級アミンのキラルセンシング

（東邦大理 [1]・東邦大複合物性研究セ [2]・江陵原州大理 [3]・千葉工大工 [4]）○武内 悠花 [1]・朱 喜英 [4]・池田 茉莉 [5]・幅田 揚一 [1,2]・桑原 俊介 [1,2]
Chiral sensing of secondary amines with quaterphenyl probe ([1]*Faculty of Science and* [2]*Research Center for Materials with Integrated Properties*, *Toho University,* [3]*Korean Basic Science Institute,* [4]*Chiba Institute of Technology*) ○Yuka Takeuchi,[1] Huiyeong Ju,[3] Mari Ikeda,[4] Yoichi Habata,[1,2] Shunsuke Kuwahara[1,2]

Recently we have reported a quaterphenyl derivative (**1**) to determine the absolute configurations of acyclic amines. When **1** is linked to amines, the quaterphenyl moiety is twisted. The optical purity and absolute configuration can be determined by detecting the twist in the CD spectrum. Here, we report the extension of this method to chiral secondary amines. **1** was connected with (*S*)-*N*-Methyl-1-phenylethylamine in the presence of K_2CO_3 to yield conjugates **2** in CH_3CN. As a result of measuring the CD spectrum of **2**, a positive first Cotton effect and a negative second Cotton effect were observed at 290 and 270 nm, respectively. Two long axes of biphenyl chromophores prefer a *P* conformer. (Fig.1). We will also report on its application to various secondary amines.
Keywords : Chiral Sensing; Chiral Amine; CD Spectrum; Secondary Amine

最近我々は鎖状アミン類の絶対配置決定に有効なクォーターフェニル誘導体(**1**)について報告してきた[1]．**1** は鎖状アミン類と連結するとクォーターフェニル部位にねじれが誘起される．そのねじれを CD スペクトルで検出することで光学純度や絶対配置を決定できる．今回この方法をキラル 2 級アミン類に適用したので報告する．



Scheme 1

1 と(*S*)-*N*-メチル-1-フェニルエチルアミンを炭酸カリウム存在下，アセトニトリル中で反応させることで連結体 **2** を得た．**2** の CD スペクトルを測定した結果，290 nm で正の第一 Cotton 効果，270 nm で負の第二 Cotton 効果が観測され，2 つのビフェニル発色団は時計回りにねじれた *P* 体の構造をとることがわかった (Fig.1)．種々の 2 級アミンへの適用についても報告する．

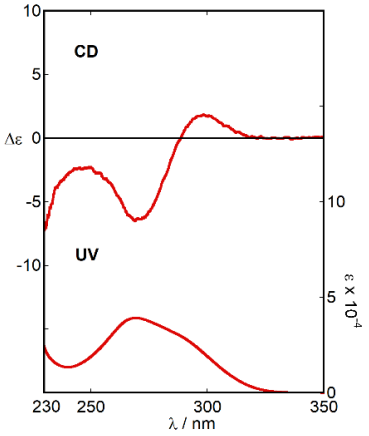


Fig.1. CD and UV spectra of (*S*)-**2**. [**2**] = 2 x 10^{-4} M in $CHCl_3$.

[1] Kuwahara, S.; Nakamura, M.; Yamaguchi, A.; Ikeda, M.; Habata, Y. *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5738–5741.

© The Chemical Society of Japan

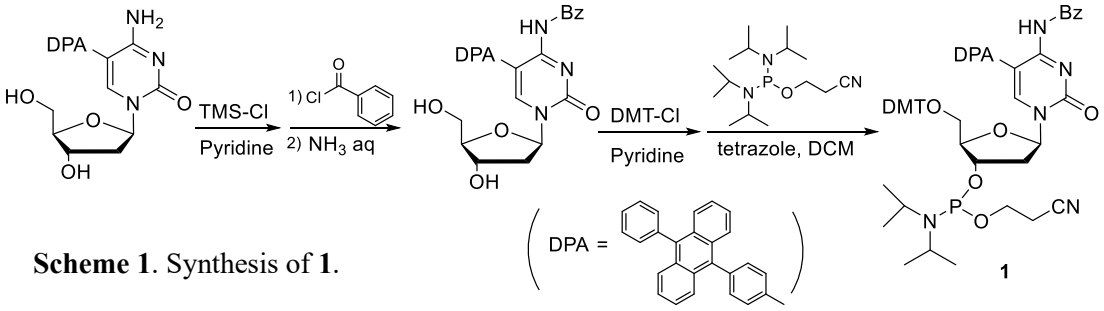
ジフェニルアントラセン修飾 DNA の合成とその構造

（兵庫県立大院工） ○泉 了介・中村 光伸・高田 忠雄
Structures and characteristics of 9,10-diphenylanthracene modified DNAs (*Graduate School of Engineering, University of Hyogo*) ○Ryosuke Izumi, Mitsunobu Nakamura, Tadao Takada

Although the canonical DNA structure is a right-handed duplex (B-form), alternative purine-pyrimidine sequences can convert B-from duplex to a left-handed duplex (Z-form) under several conditions. The DNA B-Z transition plays an important role in biological systems and has been applied in mechanical devices and biosensors. In this work, we attempted to synthesize 9,10-diphenylanthracene (DPA) modified DNAs having guanine-cytosine (GC) repeat sequences, to investigate the aggregation structure of DPAs via the DNA B-Z transitions. Molecular dynamics simulations of B-form and Z-form **DNA1-3** (Figure 1) were performed to elucidate the structures. The DPAs of **DNA1-3** were placed in the major groove of the duplex without intercalate. The two DPAs of **DNA2** aggregated in the major groove, and the conformation of the two DPAs changed with the DNA B-Z transition.
Keywords : Aggregation; DNA; Structural transition; 9,10-diphenylanthracene

DNA は生体内では通常右巻き二重らせんの B 型構造をとるが、特定の pH、塩濃度条件、温度により左巻き二重らせんの Z 型構造をとる。このような DNA の B-Z 構造転移は分子スイッチングシステムとしてみなすことができ、将来的にバイオセンサーなどへの活用が期待される。本研究では 9,10-ジフェニルアントラセン(DPA)を蛍光色素とした DPA 修飾 DNA の合成の検討と分子動力学計算により構造を解析した。

ホスホリルアミダイト法による固相合成に対応した DPA 修飾アミダイトを Scheme 1 に従い合成した。この DPA 修飾アミダイトを用いて、Figure 1 に示す 3 種類の DPA 修飾 DNA の合成を行った。分子動力学計算により、B-型および Z-型 **DNA1-3** の DPA はインターカレートすることなく二重らせんの主構に位置しており、**DNA1** では 2 個の DPA は離れて位置しているのに対し、**DNA2** では 2 個の DPA は近接して重なり合って DNA 二重らせんの B-Z 構造転移によりコンフォメーションが変化することが明らかになった。



Scheme 1. Synthesis of **1**.

DNA1 5′-CGC GCG C(DPA)GC GCG-3′
3′-GCG CGC(DPA) GCG CGC-5′
DNA2 5′-CGC GC(DPA)G CGC GCG-3′
3′-GCG CGC GC(DPA)G CGC-5′
DNA3 5′-CGC GC(DPA)G C(DPA)GC GCG-3′
3′-GCG CGC(DPA) GC(DPA)G CGC-5′

Figure 1. Sequences of DPA modified DNAs.

© The Chemical Society of Japan

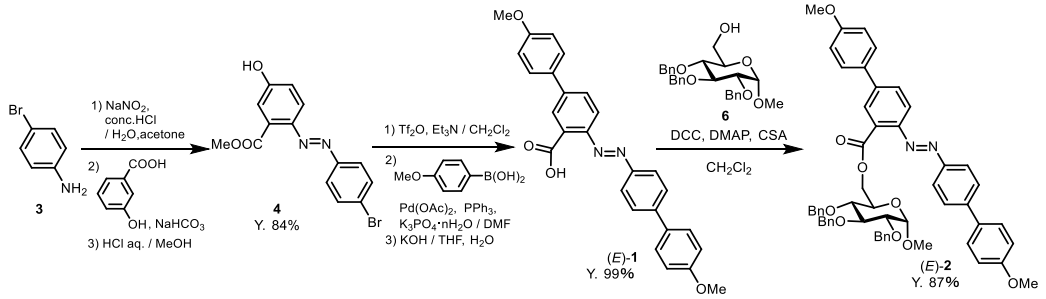
アゾビフェニル-グリコシド連結体の合成と立体配座解析

（東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]）○湧井秀典[1]・篠塚裕太[1]・池田茉莉[1,2]・佐々木要[1,2]・桑原俊介[1,2]・幅田揚一[1,2]
（Faculty of Science[1] and Research Center for Materials with Integrated Properties[2], Toho University）○Hidenori Wakui,[1] Yuta Sinozuka[1], Mari Ikeda[1,2], Kaname Sasaki[1,2], Shunsuke Kuwahara[1,2], Yoichi Habata[1,2]

Glycoside side chain conformation is important in controlling reactivity at the anomeric center. Recently, we designed a new azobiphenyl derivative (*E*)-**1** to control the side chain conformation in glycosides by *E-Z* photoisomerization of the azobenzene unit. Compound **1** was synthesized in three steps according to Scheme 1. First, diazo coupling of bromoaniline (**3**) with *m*-hydroxybenzoic acid gave azo compound (**4**). Suzuki-Miyaura coupling was then performed using 4-methoxyphenylboron, followed by hydrolysis to give **1**. The structure of **1** was confirmed by X-ray crystallography. We report the synthesis of (*E*)-**1**-glycoside conjugates (*E*)-**2**. Conformational analysis of (*E*)-**2** by ^{1}H NMR will also be reported.
Keywords：Azobiphenyl; *Photoisomerization*; *Glycoside*; *Conformational Analysis*

近年，グリコシド側鎖の配座を制御することで，アノマー位におけるグリコシル化反応の反応性を制御する研究が盛んに行われている．我々は，アゾベンゼン部位の *E-Z* 光異性化によりグリコシドのヒドロキシメチル基側鎖の配座を制御することを目的として，新規アゾビフェニル誘導体(*E*)-**1** を設計した．

(*E*)-**1** は Scheme 1 に従って合成した．ブロモアニリン(**3**)と *m*-ヒドロキシ安息香酸とのジアゾカップリングによりエステル(**4**)とし，鈴木-宮浦カップリング，続く加水分解により(*E*)-**1** を得た．(*E*)-**1** の構造は X 線結晶構造解析により確認した．(*E*)-**1** とグリコシド(**6**)との連結反応を検討した結果，DCC, DMAP, CSA を用いた条件下において高収率で連結体(*E*)-**2** が得られることがわかった．各種 NMR を用いた(*E*)-**2** の立体配座解析についても報告する予定である．



Scheme 1

© The Chemical Society of Japan

蛍光粘度プローブの細胞内合成に向けた羽ばたく親水性分子の合成検討

（京大院理）○下田大夢・木村 僚・DEY Nilanjan・齊藤尚平

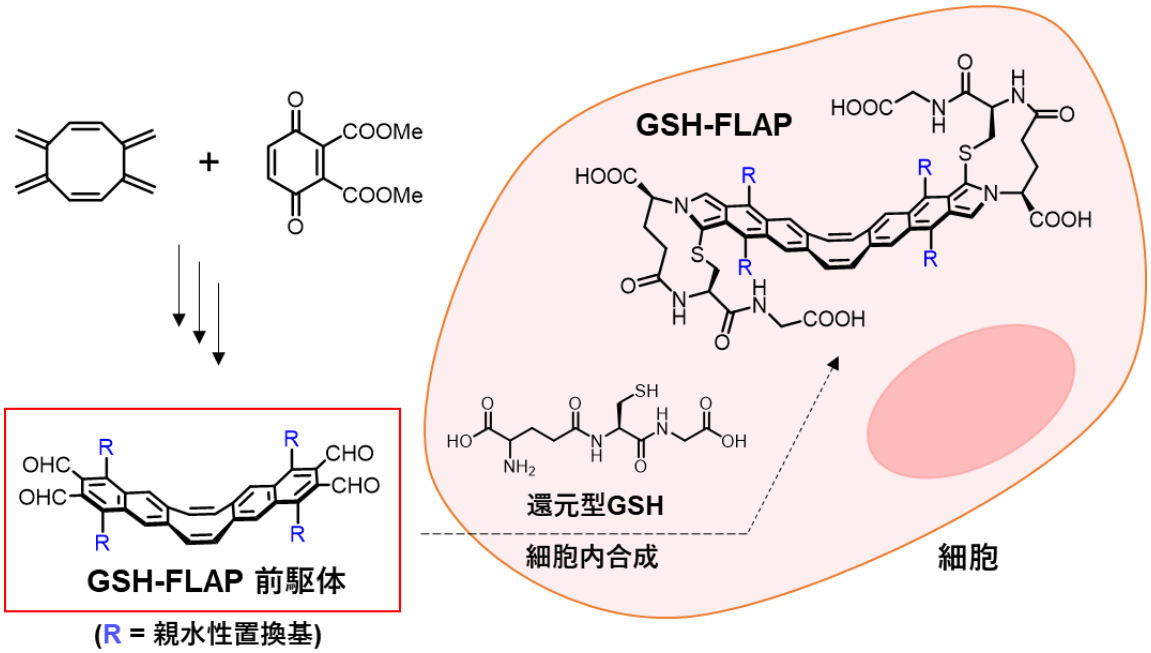
Hydrophilic flapping molecules towards intracellular synthesis of viscosity probe

(*Kyoto University*) Hiromu Shimoda, Ryo Kimura, DEY Nilanjan, Shohei Saito

Flapping molecules (FLAP) show a variety of functions based on a flexible conformational change.[1–3] While FLAPs work as a fluorescent viscosity probe, the bioimaging application has been limited due to their hydrophobicity. Here, we synthesize the latent FLAP precursor bearing a phtalaldehyde structure that specifically reacts with endogenous reduced glutathione (GSH). Intracellular synthesis of the FLAP viscosity probe using the hydrophilic precursor is underway.

Keywords：Viscosity probe; Intracellular synthesis; Glutathione; Fluorescent molecule; FLAP

光機能分子 FLAP は、V 字型と平面型の間の柔軟なコンフォメーション変化に基づいて、局所粘度[1]、自由体積[2]、張力[3]などのナノ環境に応答する蛍光機能を発現する。一方、FLAP はその疎水的な骨格により水中での応用は限定的であった。今回，細胞に内在する還元型グルタチオン(GSH)と反応することで，系中で羽ばたく蛍光粘度プローブを生成できる親水性分子の合成を試みた。具体的には，グルタチオンと特異的に反応するフタルアルデヒド構造をもつ FLAP 骨格に親水性置換基を導入することを検討した。



1) R. Kotani, H. Sotome, H. Okajima, A. Sakamoto, H. Miyasaka *et al*., *J. Mater. Chem. C*, **2017**, *5*, 5248; R. Kimura, H. Kuramochi, T. Tahara, S. Saito *et al*. *Angew. Chem. Int. Ed.,* **2020**, *59*, 16430; R. Kimura, S. Saito *et al. Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **2020**, 93, 1102.
2) Y. Goto, T. Yamakado, S. Omagari, M. Vacha, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc*., **2021**, *143*, 14306.
3) R. Kotani, S. Yokoyama, S. Nobusue, S. Yamaguchi, A. Osuka, H. Yabu, and S. Saito, *Nat. Commun*., **2022**, *13,* 303; T. Yamakado and S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.,* **2022**, *.144*, 2804.

© The Chemical Society of Japan

[P2-3vn] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Fri. Mar 24, 2023 4:10 PM - 5:40 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P2-3vn-01] Mechanical Fabrication and Electron Diffraction Analysis of Supramolecular Nanofiber of Dynamic Thiahelicene.

○Hiroki Fujihara[1], Kenji Mineyama[1], Yoko Nambu[2], Shohan Yanagi[3], Akihito Yamano[4], Ken Ishikawa[2] (1. Sugai Chemical Industry Co.,LTD, 2. School of Materials and Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, 3. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 4. Rigaku Corporation)

[P2-3vn-02] Construction of a water-soluble hemoprotein model complex using ligand strapped porphyrin/cyclodextrin supramolecular complex

○Haruta Tsutsui[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P2-3vn-03] Synthesis of a water-soluble porphyrin iron complex having a distal bipyridine ligand

○Shunsuke Funada[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P2-3vn-04] Synthesis of pyrazinopyrazine derivatives with adjacent lone electron pair

○Kaito Nakamura[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2] (1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

[P2-3vn-05] X-ray structure analysis of co-crystals of para-substituted benzoic acid derivatives and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane

○Soma Tanaka[1], Hideki Saitoh[1] (1. Saitama university graduate school of science and engineering)

[P2-3vn-06] Structural Control of Bipyridyl Amide Cyclodextrin and Its Metal Complexes by the Introduction of Substituents

○Gaoxing Hu[1], Takashi Nakamura[1] (1. Univ. of Tsukuba)

[P2-3vn-07] Synthesis of an Isolatable [c2]Daisy Chain Pseudorotaxane Based on Permethylated a-Cyclodextrin Bearing a Guest Molecule

○Susumu Tsuda[1], Miku Yoshino[2], Shin-ichi Fujiwara[1], Yutaka Nishiyama[2] (1. Osaka Dental Univ., 2. Kansai Univ.)

[P2-3vn-08] Synthesis and characterization of drug-drug salts and co-crystals with new quinolones and NSAIDs

○Takaaki Hori[1], Akiko Sekine[1], Hidehiro Uekusa[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P2-3vn-09] Synthesis and Structure of Double-concave Open-shell Molecule Having Hexabenzocoronene Skeleton

○Souta Uno[1], Shuichi Suzuki[1], Takeshi Naota[1] (1. The Univ. of Osaka)

[P2-3vn-10] Multicomponent crystallization and solubility of aceclofenac

○Kosuke Obatake[1], Akiko Sekine[1], Hidehiro Uekusa[1] (1. Tokyo Tech of Technology)

[P2-3vn-11] Structure-function analysis of double-headed Schiff bases using single-crystal UV-Vis spectroscopy and QM/QM′ calculation

○Ryo Koibuchi[1], Masaki Makita[1], Isao Yoshikawa[1], Hirohiko Houjou[1] (1. The Univ. of Tokyo)

©The Chemical Society of Japan

[P2-3vn-12] Metal Ion-Accumulation In a Layered Material Formed by a Propeller-Shaped Molecule with Two-Dimensional Assembling Ability

○Kenzo Suzuki[1], Shuta Tsuruga[1], Ryosuke Takehara[1], Yoshiaki Shoji[1], Takanori Fukushima[1] （1. CLS, Tokyo Tech.）

[P2-3vn-13] Synthesis of 1,2,3,4-Tetrakis(carboxyphenyl)benzene Derivatives and Construction of Hydrogen-bonded Organic Frameworks

○Naoto Murakami[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2] （1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

[P2-3vn-14] Synthesis of a diethynylbipyridyl macrocyclic molecules oriented toward construction of low-density porous hexagonal network structures

○Yuzuru Kanetada[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2] （1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

[P2-3vn-15] Synthesis of a Mechanically Planar Chiral Rotaxane that Exhibits Acid-Base-Responsive Molecular Switching

○Ayuna Okamoto[1], Yuji Tokunaga[2], Michihisa Murata[1], Motohiro Shizuma[3], Masahiro Muraoka[1] （1. Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology, 2. Faculty of Engineering, University of Fukui, 3. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology）

[P2-3vn-16] Synthesis and crystallization of tetracarboxylic acid derivatives with a binaphthyl skeleton

○Ayano Fujiwara[1], Ryusei Oketani[2], Hisaki Ichiro[2] （1. Faculty of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

[P2-3vn-17] Synthesis and optical properties of phenanthrene derivatives containing anthracenyl groups

○Kaisei Niibori[1], Ryusei Oketani[2], Ichiro Hisaki[2] （1. School of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University）

[P2-3vn-18] Single-crystal X-ray Diffraction Analysis of a Polymer : Formation of a Ditelluronium Polymer and its Crystallization

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

[P2-3vn-19] Elucidation of stability of caffeine-dicarboxylic acid complexes by quantum crystallography

○Kunihisa Sugimoto[1], Miren Suzuki[1], Takayoshi Kuroda-Sowa[1], Masahiko Maekawa[1] （1. Kindai University）

[P2-3vn-20] Synthesis and structure of cyclic aromatic amides with redox sites

○Hyuma Masu[1], Satoru Onuma[1] （1. Chiba University）

[P2-3vn-21] Surface recognition of a protein with a bowl-shaped coordination host

○Shunsuke Tsuchiya[1], Youngcheol Jung[1], Takaaki Mitsuhashi[2], Makoto Fujita[1,2] （1. Grad. School of Engineering, The Univ. of Tokyo, 2. IMS）

[P2-3vn-22] Polytypic crystals of 4,4'-dihalosalicylideneanilines based on the types of halogen bonds

○Isao Yoshikawa[1], Zaixiang Zhang[1], Masahiro Suzuki[1], Hirohiko Houjou[1] （1. The University of Tokyo）

©The Chemical Society of Japan

[P2-3vn-23] Correlation of the Molecular Structure, Crystal Structure, and Fluorescence Property of Methyl-substituted Organoboron Complexes
○Fuko Matsumoto[1], Takuya Ogaki[1,2], Yasunori Matsui[1,2], Hiroshi Ikeda[1,2] （1. Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ., 2. RIMED, Osaka Metro. Univ.）

[P2-3vn-24] Engineering Self-Assembled Multiply-Stranded Helices from Non-Chiral Molecules via Substitution Control
○Edward Alexander Neal[1], Joel Adam Henzie[1], Jonathan P. Hill[1] （1. National Institute for Materials Science）

[P2-3vn-25] Signal-amplification Sensing of Aldosterone through Supramolecular Polymerization
○Seiya ONO[1], Hiroaki MIZUNO[1], Gaku FUKUHARA[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P2-3vn-26] Direct X-ray observation of adsorption process of amino acid derivatives in a supramolecular porous crystal
○Hiroto Miyabe[1], Ryunosuke Hayashi[1], Junya Kobayashi[1], Shohei Tashiro[1], Mitsuhiko Shionoya[1] （1. Grad. Sch. of Sci.; The Univ. of Tokyo）

[P2-3vn-27] Selective molecular recognition of furan derivatives by a porous metal-macrocycle framework
○Kyohei Kuwabara[1], Shohei Tashiro[1], Mitsuhiko Shionoya[1] （1. Grad. Sch. of Sci., The Univ. of Tokyo）

[P2-3vn-28] Selective Acetonitrile-inclusion Behavior by a Tetra-armed Cyclen with Phenylethynylmethyl Groups as Side-arms (II)
○Yuki Yoshiba[1], Ayumi Wada[1], Eunji Lee[2], Huiyeong Ju[3], Mari Ikeda[4], Shunsuke Kuwahara[1], Yoichi Habata[1] （1. Toho University, 2. Gangneung-Wonju National University, 3. Korean Basic Science Institute, 4. Department of Chemistry, Education Center, Chiba Institute of Technology）

[P2-3vn-29] Hydrophobic nanopockets formed through self-assembly of tetraphenylmethane-based molecules investigated with sub-nm resolution AFM in liquid
○Rina Okumura[1], Moe Ogasawara[2], Masayuki Morimoto[3], Hitoshi Asakawa[1,2,3,4] （1. College of Science and Engineering, Kanazawa University, 2. Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, 3. Nanomaterials Research Institute (NanoMaRi), Kanazawa University, 4. Nano Life Science Institute (WPI-NanoLSI), Kanazawa University）

[P2-3vn-30] Properties of 2,2′-Bis(6-methyl-1,4-dithiafulven-6-yl)-3,3′-bithienyl Derivative Bearing Pyridine Ring as Guest Recognition Sites.
○Eisuke Kubota[1], Akira Ohta[1] （1. Fac. Sci., Shinshu Univ.）

[P2-3vn-31] Synthesis and Properties of a Redox-responsive Host Consisting of 2-phenyl-1,3-benzodithiolium and Dihydroanthracene Units
○Yuki Sakai[1], Akira Ohta[1] （1. Fac. Sci., Shinshu Univ.）

[P2-3vn-32] Substituent effects on the optical properties of (metallo)chlorophyll derivatives possessing di-alkylamide chains at the 3- and 17-positions
Takuma Yoshiyama[1], ○Ryoya Shihoyama[1], Tomohiro Miyatake[1] （1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.）

[P2-3vn-33] Synthesis and optical properties of chlorophyll derivatives possessing esterified long alkyl chains at the 3- and 17-positions.
○Koki Yamada[1], Yuki Nagaoka[1], Tomohiro Miyatake[1] （1. Faculty of Advanced Science and

©The Chemical Society of Japan

Technology, Ryukoku Univ.)

[P2-3vn-34] Mechanism on characteristic fluorescence responses of anion receptor bearing L-citrulline moieties as recognition sites

○Souhei Katagiri[1], Shin-ichi Kondo[1] (1. Yamagata University)

[P2-3vn-35] External Stimuli-Responsive Emission of a Crystalline Bisimidazolyl BINOL Derivative

○Honami Murata[1], Suguru Ito[1,2] (1. Yokohama Natl. Univ., 2. PRESTO, JST)

[P2-3vn-36] Mechanochromic Luminescence of Donor– Acceptor Dyes Linked by Ethylene Glycol Chain

○Yuho Moriyama[1], Rikuto Kubota[1], Suguru Ito[1] (1. Yokohama Natl. Univ.)

[P2-3vn-37] Cyclic Oligomers Comprised of 5-Boryl-2,3 ‘-bipyridine: Equilibrium Movement within 1 minute

○Shigeharu Wakabayashi[1], Shintaro Kamio[2], Masahiro Takumi[3], Aiichro Nagaki[2] (1. Suzuka Univ. of Medical Science, 2. Hokkaido Univ., 3. Kyoto Univ.)

[P2-3vn-38] Softening of elastic dodecylated porphyrin crystals by cooling and continuous control of their mechanical properties

○Hinako Kato[1], Yoji Horii[1], Takashi Kajiwara[1] (1. Nara Women's University)

[P2-3vn-39] Molecular structure modification to rotaxane-based supramolecular mechanophores with anthracene group as the fluorophore

○Ryusei Mori[1], Yoshimitsu Sagara[1] (1. Tokyo Tech)

©The Chemical Society of Japan

ダイナミックチアヘリセン超分子ナノファイバーのメカニカル形成と電子回折による分子配列解析

(スガイ化学工業[1]・東工大物質理工[2]・都産技研[3]・リガク[4]) ○藤原拓樹[1]・峯山健治[1]・南部洋子[2]・柳　捷凡[3]・山野昭人[4]・石川　謙[2]

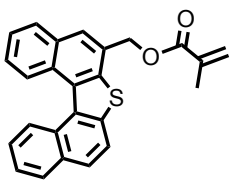
Mechanical Fabrication and Electron Diffraction Analysis of Supramolecular Nanofiber of Dynamic Thiahelicene.

(*[1]Sugai Chemical Industry Co., LTD, [2]School of Materials and Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology, [3]Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, [4]Rigaku Corporation)* ○Hiroki Fujihara,[1] Kenji Mineyama,[1] Yoko Nambu,[2] Shohan Yanagi,[2] Akihito Yamano,[4] Ken Ishikawa[2]

Dinaphtho[2,1-*b*:1′,2′-*d*]thiophene (**DNT**), a helical isomer of dinaphthothiophenes, is known to exhibit stereodynamic characteristics owing to its low energy barrier for enantiomerization. We have found that a methacrylate derivative of **DNT** (**6MDNTMA**) forms fibrous nanocrystals by ball milling, which was confirmed by SEM measurement. Although the determination of crystal structure of **6MDNTMA** by X-ray analysis was difficult, we were able to disclose the molecular arrangement of **6MDNTMA** nanofibers clearly by electron diffraction. The results suggest that **6MDNTMA** forms supramolecular nanofibers by the complementary growth of dense *P*- and *M*-columns toward the *b*-axis via the cooperative intermolecular π-π interactions between helical dinaphthothiophene cores and between methacryloyl groups, respectively.

Keywords : Dynamic Thiahelicene; Dinaphthothiophene; Ball Milling; Supramolecular Nanofiber ; Electron Diffraction

ダイナミックチアヘリセン構造をもつ種々のジナフトチオフェン誘導体のバルク結晶をボールミル粉砕したところ、メタクリレート型誘導体: **6MDNTMA**[1] において、SEM によりファイバー状のナノ集積体が観測された（図 1a, b)。各誘導体の電子回折による結晶構造解析の結果、**6MDNTMA** においてのみ、ステレオダイナミックなジナフトチオフェンコア間およびメタクリロイル基間の協奏的な分子間π–π相互作用により密な *P*-および *M*-体カラムが *b*-軸に沿って相補的に成長し、超分子ナノファイバーを形成することが示唆された（図 1c)。



6MDNTMA

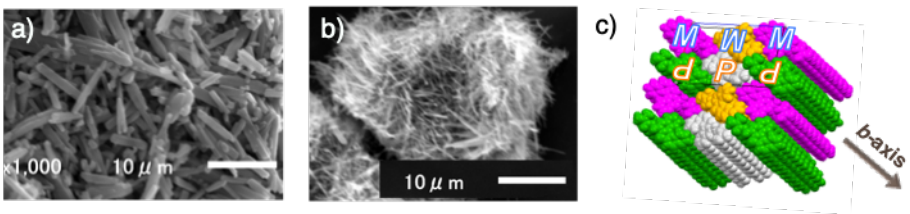


Fig. 1. a) SEM image of **6MDNTMA** bulk crystals, b) SEM image of nanofibers formed by ball milling, and c) packing arrangement of nanofibers drawn by CPK model.

1) Y. Nambu, S. Yanagi, K. Mineyama, Ishikawa *et al.*, *J. Mater. Chem. C,* **2022**, *10*, 726-733.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

リガンドストラップ型ポルフィリン/シクロデキストリン超分子錯体による水溶性ヘムタンパク質モデルの構築

（同志社大理工）○筒井 晴太・北岸 宏亮

Construction of a hemoprotein model complex using ligand strapped porphyrin/cyclodextrin supramolecular complex (*Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) ○Haruta Tsutsui, Hiroaki Kitagishi

We have used porphyrin/cyclodextrin supramolecular complexes to mimic the function of heme proteins in water. In this study, we synthesized a water-soluble strapped porphyrin iron complex with a pyridine, which functions as a proximal ligand in the strapping moiety. Inclusion complexes were formed with methylated cyclodextrins or a cyclodextrin dimer mimicking the distal side of cytochrome *c* oxidase, respectively. The functions of the supramolecular complexes were measured as a myoglobin model or a C*c*O model complex in water.

Keywords : Porphyrin; Cyclodextrin; Cytochrome c oxidase; Myoglobin; Supramolecular complex

ストラップポルフィリンを用いることでヘムタンパク質周辺の配位環境を模倣することが可能である[1]。本研究では、ヘムタンパク質の近位配位子を模倣するためピリジンをストラップ部位に導入した水溶性ポルフィリン(**FePy-Por**, Figure 1)の合成を行った。この **FePy-Por** を水中でメチル化シクロデキストリンと包接錯体を形成させ、この包接錯体をヘムタンパク質モデルとして機能評価を行うことを目的としている。ピリジンを有するジベンズアルデヒドとメチルエステル基を有するフェニルジピロメタンを反応させることでフリーベースポルフィリン(**Py-Por^{Me}**)を合成した。その後、$LiAlH_4$ によりメチルエステル基をヒドロキシメチル基へと還元し、そこにプロパンスルトンを反応させることで、末端にプロピルスルホ基を持つ水溶性ポルフィリンを合成した。**Py-Por** に塩化鉄(Ⅱ)を用いて鉄を配位させ、**Fe^{Ⅲ}Py-Por** の合成を完了した。この **FePy-Por** は水中でメチル化シクロデキストリン(TMe-β-CD)との包接錯体を形成した。現在、水中におけるミオグロビンモデルとして物性評価を行なっている。

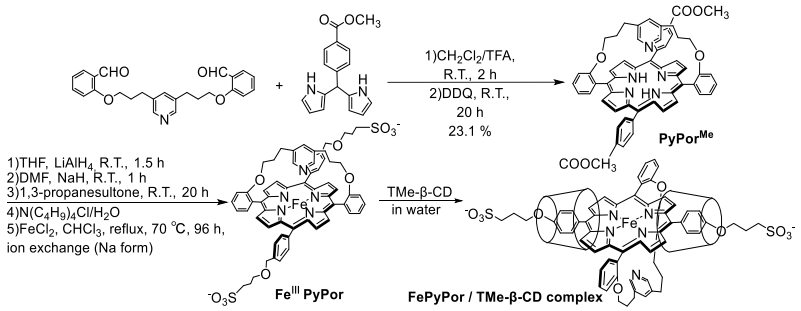


Figure 1. Synthetic route to Py-Por and the inclusion complex of Py-Por with TMe-β-CD.

1) J. P. Collman; R. Boulatov; C. J. Sunderland; L. Fu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 561–588.

© The Chemical Society of Japan

遠位側にビピリジン配位子をもつ水溶性ポルフィリン鉄錯体の合成

（同志社大理工）○船田 俊輔・北岸 宏亮

Synthesis of a water-soluble porphyrin iron complex having a distal bipyridine

(*Graduate School of Science and Engineering Doshisha University*) ○Shunsuke Funada, Hiroaki Kitagishi

In cytochrome *c* oxidase (C*c*O), copper ion coordinated by three histidine ligands in the distal side of heme and involved in the reduction of oxygen. In our laboratory, we constructed the water-soluble C*c*O model. We have synthesized water-soluble iron porphyrins with bipyridine ligands by increasing the electrophilicity of water, which donates a proton during oxygen reduction. We consider to examine the function of this compound as a C*c*O model by making an inclusion complex of a cyclodextrin dimer with a pyridine linker as the proximal ligand.

Keywords：Cytochrome c Oxidase model; porphyrin; cyclodextrin; supramolecular complex; biomimetics chemistry

シトクロム *c* オキシダーゼ(C*c*O)では、ヘムの遠位側に位置する 3 つの His 残基により銅イオンが固定され酸素の還元に関与する。当研究室では、シクロデキストリンとポルフィリンの包接錯体を用いて水中で C*c*O の機能を再現した[1]。今回、我々は銅に配位する水分子の酸素へのプロトン供与性を上げるためにビピリジン配位子を持つ鉄ポルフィリン Bipy-FePor の合成を試みた(Figure 1)。*o*-Amino-TPPS に縮合剤である DMT-MM を用いてビピリジンリンカーとの脱水縮合反応を行うことで Bipy-Por を合成した。現在、Bipy-Por の鉄錯体の合成を行なっている。その後、この化合物を近位配位子としてピリジンを有するシクロデキストリン二量体を包接させ、C*c*O モデルとしての機能評価を検討する予定である。

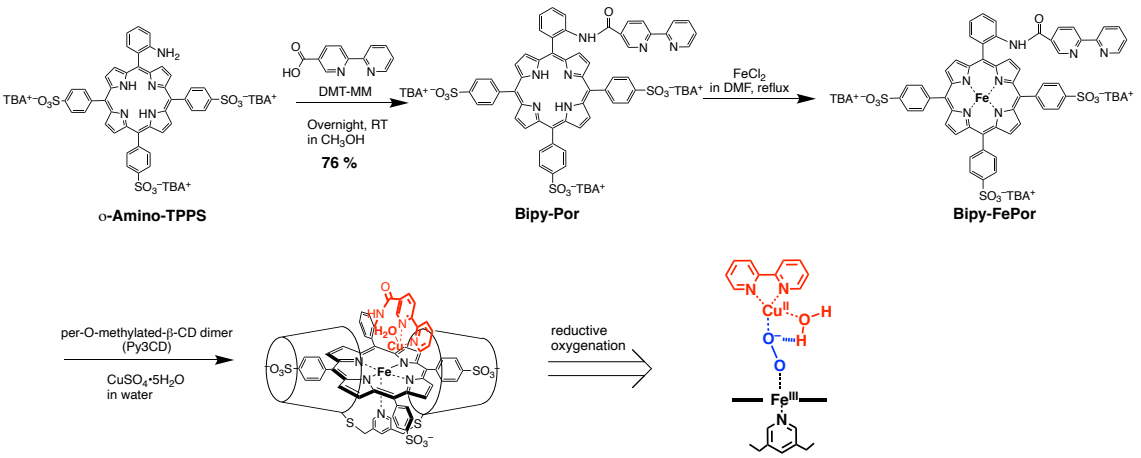


Figure 1. Synthesys of **Bipy-FePor** and the preparation of the Bipy-FePor / Py3CD complex.

1) Kitagishi, H. et al. *Chem. Sci.*, **2018**, *9*, 1989–1995.

© The Chemical Society of Japan

近接した孤立電子対をもつピラジノピラジン誘導体の合成

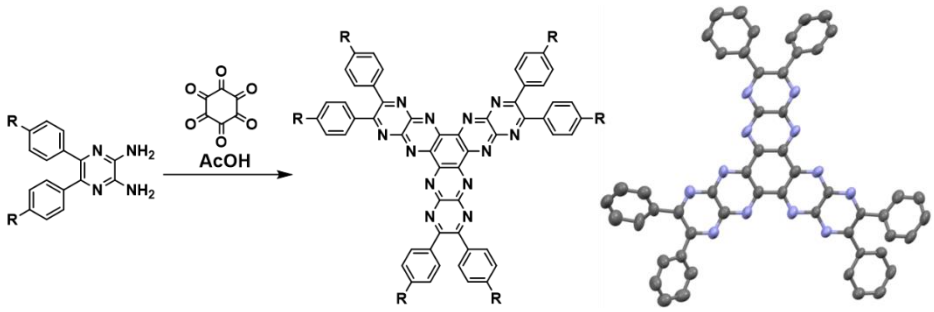
（阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]）○中村 海渡[1]・桶谷龍成[2]・久木一朗[2]

Synthesis of pyrazinopyrazine derivatives with adjacent lone electron-pair ([1]*Faculty of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Kaito Nakamura,[1] Ryusei Oketani,[2] Ichiro Hisaki[2]

Nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons (N-PAHs) have significant attention because they have valuable characteristics such as electron acceptivity and interactions with cationic species including proton and metal ions. It was reported that the introduction of an electron withdrawing pyrazine ring into π-conjugated systems enhances the useful properties. In this study, we attempted to synthesize dodecaazatrinaphthylene (**DATN**) derivatives that are consisted of annelated pyrazinopyrazine units. Crystallization of hexaphenyl-substituted **DATN** derivative yielded green-yellow single crystals. We identified the molecular structure and assembly manner of a **DATN** derivative by single crystal x-ray diffraction analysis. In this presentation, we will report the details of the synthesis and the crystallization condition.

Keywords：conjugation; heterocycles; electron transfer; pi interactions

イミン性の窒素原子を含む多環芳香族炭化水素（N-PAHs）は良好な電子受容性、プロトンや金属イオンなどのカチオン種への応答など有用な物性を示すことから注目を集めている。電子求引性のピラジン環を π 共役系へ導入することによって、上記の物性を顕著に引き出すことができる。当研究グループでは、これまでにヘキサアザトリナフチレン誘導体の合成と分子集積体の構築を報告している[1)]。本研究では、さらに多くの窒素原子を含む N-PAHs の合成と集積構造の構築を目指して、３つのピラジノピラジンがベンゼン環に縮環した dodecaazatrinaphthylene（**DATN**）誘導体の合成を検討した。5,6-ジフェニルピラジノ-2,3-ジアミンとシクロヘキサンヘキサオンとの縮合反応により得られた暗緑色固体を結晶化すると、黄緑色の単結晶を得た。単結晶 X 線構造解析により **DATN** 誘導体の分子構造および集積様式を同定することができた。本発表ではその合成と結晶化条件を詳細に報告する。



1) I. Hisaki, Q. Ji, K. Takahashi, N. Tohnai, T. Nakamura, *Cryst. Growth Des.* **2020**, *20,* 3190–3198.

© The Chemical Society of Japan

パラ置換安息香酸誘導体と 1,4 ジアザビシクロ[2.2.2]オクタンの共結晶の X 線構造解析

(埼玉大学大学院 [1])○田中 颯真 [1]・齋藤 英樹 [1]
([1] Saitama university graduate school of science and engineering) ○Soma Tanaka,[1] Hideki Saitoh[1]

1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) is a molecule characterized by basicity and low steric hindrance, which acts as an electron donor and hydrogen bond acceptor, forming co-crystals with various molecules. In this study, three types of benzoic acid derivatives, 4-nitrobenzoic acid (pNBA), 4-aminobenzoic acid (pABA), and 4-fluorobenzoic acid (pFBA), were co-crystallized with DABCO by the solvent evaporation method and X-ray structure analyses were performed. The results of the X-ray structural analysis are shown in the table below. The co-crystal (I) shows a disoder in the orientation of the DABCO molecule, and a change in the unit lattice was observed when measured at 250 K, suggesting that a structural phase transition phenomenon is taking place. In the co-crystal (II), water molecules formed a network by hydrogen bonding to fill the gap between pNBA and DABCO. In co-crystal (III), acetone was incorporated into the co-crystal even though acetone was not actively added as a solvent. Co-crystal (IV) is a 1:1 co-crystal, but there are two independent pairs in the unit lattice, and an orientation disoder was observed in one of the DABCOs.

Keywords : co-crystals, X-ray structure analysis, 1,4-Diazabicyclooctane

1,4 ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン(以下 DABCO)は塩基性と低い立体障害という特徴をもつ分子であり,この分子は電子供与体や水素結合受容体として働き, 種々の分子と共結晶を形成する.本研究では,4-ニトロ安息香酸(pNBA), 4-アミノ安息香酸(pABA), 4-フルオロ安息香酸(pFBA)の三種類の安息香酸誘導体と DABCO の共結晶を溶媒蒸発法で作成し, X 線構造解析を行った. X 線構造解析の結果を下表に示す. 各共結晶の特徴として, 共結晶(I)は DABCO 分子に配向の disoder が確認され, 250K で測定したところ単位格子の変化が観測され構造相転移現象が起こると示唆される. 共結晶(II)は pNBA と DABCO の隙間を埋めるように水分子が水素結合してネットワークを形成した. 共結晶(III)は積極的にアセトンを溶媒として添加していないにも拘わらずアセトンが共結晶中に取り込まれた. 共結晶(IV)は 1:1 の共結晶であるが単位格子中に二組が独立して存在していて, 片方の DABCO に配向の disoder が確認できた.

Table 1. 安息香酸誘導体とDABCO共結晶の構造解析の結果

	pNBA－DABCO (2:1) (Ⅰ)	pNBA－DABCO－H_2O (2:3:8) (Ⅱ)	pABA－DABCO－acetone (1:1:1) (Ⅲ)	pFBA―DABCO (1:1) (Ⅳ)
結晶化溶媒	ジクロロメタン	酢酸エチル	ヘキサン・アセトン	酢酸エチル
測定温度(K)	295	130	250	295
空間群	*C*2/m	*P*nma	$P2_12_12_1$	$P2_12_12_1$
a /Å	23.2286(17)	13.3917(4)	6.3797(4)	7.879(4)
b /Å	6.8070(5)	44.2896(13)	11.7353(7)	16.097(8)
c /Å	6.6091(5)	6.6361(2)	21.5788(13)	20.246(9)
β/°	96.9092(15)			
V/Å³	1037.42(17)	3934.2(2)	1651.55(17)	2568.0(2)
Z	1	2	4	8
R	0.0756	0.0511	0.0512	0.0501
wR	0.2342	0.1623	0.0939	0.1496

© The Chemical Society of Japan

ビピリジルアミドシクロデキストリン及びその金属錯体の置換基導入による構造制御

（筑波大院数理物質[1]・筑波大数理物質[2]）○胡 高興[1]・中村 貴志[2]
Structural Control of Bipyridyl Amide Cyclodextrin and Its Metal Complexes by the Introduction of Substituents ([1]*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, [2]*Faculty of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Gaoxing Hu,[1] Takashi Nakamura[2]

Previously, our laboratory has succeeded in the selective synthesis of metal complexes with *fac*-Δ configuration by the reaction of cyclodextrin derivatives in which bipyridylamide groups with a methyl group at its 5 position are introduced and six-coordinate metals.[1)] Change in the molecular structures around coordination units is expected to lead to single metal complexes with different three-dimensional structures. In this work, amide cyclodextrin derivative **1**, whose methyl groups of the introduced bipyridyls are changed from 5 position to 6 position, were synthesized, and its metal complexation was investigated. The structures and steric configurations of the complexes formed by the reaction of the macrocyclic ligand **1** and four-coordinate or six-coordinate metals will be discussed in the presentation.
Keywords : Bipyridyl; Cyclodextrin; Metal Complex; Steric Configuration; Macrocycle

以前に当研究室では、5 位にメチル基をもつビピリジルアミド基を導入したシクロデキストリンと 6 配位金属の反応により、*fac*-Δの立体をもつ金属錯体の選択的合成に成功した[1)]。配位部位周りの分子構造を変更することで、異なる立体構造を持つ錯体の形成が期待される。本研究では、導入するビピリジルのメチル基を 5 位から 6 位へと変更したアミドシクロデキストリン誘導体 **1** を合成し、その金属錯形成を検討した。発表では、環状配位子 **1** と 4 配位あるいは 6 配位金属との反応により生成する金属錯体について、その構造と立体配置を考察・議論する。

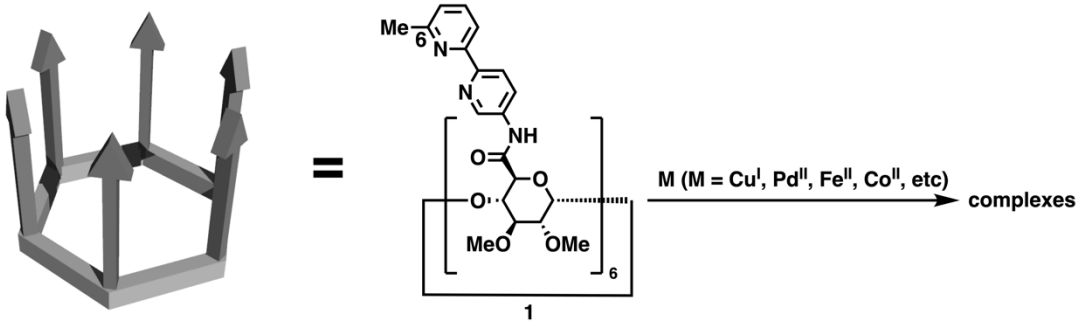


Figure. Complexation of amide cyclodextrin derivative **1**

1) T. Nakamura, S. Yonemura, S. Akatsuka, T. Nabeshima, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 3080.

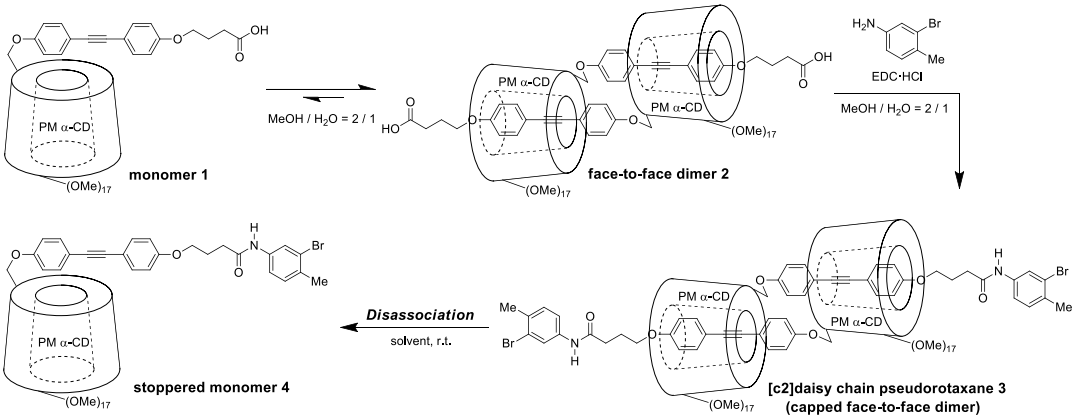
© The Chemical Society of Japan

ゲスト分子連結メチル化シクロデキストリンを用いた単離可能な [c2]daisy chain 擬ロタキサンの合成

（大阪歯科大[1]・関西大[2]）○津田 進[1]・吉野 未来[2]・藤原 眞一[1]・西山 豊[2]
Synthesis of an Isolatable [c2]Daisy Chain Pseudorotaxane Based on Permethylated α-Cyclodextrin Bearing a Guest Molecule ([1]*Osaka Dental University*, [2]*Kansai University*)
○Susumu Tsuda,[1] Miku Yoshino,[2] Shin-ichi Fujiwara,[1] Yutaka Nishiyama[2]

A permethylated α-cyclodextrin derivative (monomer **1**) linked a guest molecule bearing a terminal carboxy group was associated to form face-to-face dimer **2** in methanol/water (2/1), and the obtained dimer **2** was capped with 3-bromo-4-methylaniline and EDC condensation reagent. The capped face-to-face dimer **3** was easily isolated by the same method[1] previously used to isolate a [c2]daisy chain rotaxane. ^{1}H NMR measurements revealed that face-to-face dimer **3** was stable and hardly disassociated to the corresponding stoppered monomer **4** in THF-d_8, while face-to-face dimer **3** was rapidly decomposed to stoppered monomer **4** in chloroform-*d*. These results indicate that the capped face-to-face dimer **3** is an isolatable [c2]daisy chain pseudorotaxane.
Keywords : Pseudorotaxane; Permethylated Cyclodextrin; Diarylacetylene

メタノール/水(2/1)混合溶媒中、末端カルボキシ基を有するゲスト分子が連結した完全メチル化α-シクロデキストリン(monomer **1**)から face-to-face dimer **2** を形成させ、3-ブロモ-4-メチルアニリン、EDC 縮合剤を用いてキャッピングした。キャッピングされた face-to-face dimer **3** は、以前に[c2]daisy chain ロタキサンを単離する際に用いた方法[1)]によって簡便に単離された。^{1}H NMR 測定から、重 THF 中で face-to-face dimer **3** は安定に存在し、ほぼ stoppered monomer **4** に解離しないことが確認された。一方で、重クロロホルム中では、face-to-face dimer **3** は stoppered monomer **4** へ速やかに解離することが示された。以上の結果から、キャッピングされた face-to-face dimer **3** は単離可能な[c2]daisy chain 擬ロタキサンであることが明らかとなった。



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

© The Chemical Society of Japan

ニューキノロン系抗菌薬と NSAIDs による drug–drug 塩・共結晶の合成と物性評価

(東工大理) ○堀貴昭・関根あき子・植草秀裕

Synthesis and characterization of drug-drug salts and co-crystals with new quinolones and NSAIDs

(Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology) ○ Takaaki Hori, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa

Drug-Drug multicomponent crystals, which are co-crystals or salt crystals containing multiple drug components, are expected to have controlled dissolution characteristics due to differences in crystal structure to mother crystals. In this research, multi-component crystals of diclofenac (DIC), a non-steroidal anti-inflammatory drug (NSAID), and series of new quinolone antibacterial drugs (NQs) were synthesized. X-ray crystal structure determination revealed that DIC and NQs formed a unique layered structure, which was accompanied by π-π interactions and hydrogen bonds in all multi-component crystals. We also examined the relationship between the crystal structures and solubility.

Keywords: new quinolone antibacterial agent; Diclofenac; Drug-Drug Multicomponent crystal; X-ray crystal structure analysis

複数の医薬品成分を含む共結晶・塩結晶である「Drug-Drug 多成分結晶」は、母体結晶との結晶構造の違いにより、溶解特性などの物理的特性制御や効能の相乗効果が期待される。本研究では非ステロイド性抗炎症薬(NSAID)であるジクロフェナク(図 1)とニューキノロン系抗菌薬との多成分結晶を作成し、結晶構造と溶解性の理解を目的とした。LAG 法によるスクリーニングの結果、ジクロフェナクは多種のニューキノロン系抗菌薬と多成分結晶を形成した。結晶構造解析の結果、ほとんどの多成分結晶はジクロフェナクのカルボン酸部位を陰イオン、ニューキノロン系抗菌薬のピペラジン末端 N を陽イオンとする塩結晶を形成した。一方、ジクロフェナクとシプロフロキサシンの多成分結晶は（図 2)、シプロフロキサシンが双性イオンである共結晶を形成し、層状構造が見られた。シプロフロキサシンの層は $NH^{+}\cdots O^{-}$の電荷支持型の強い水素結合によるシート構造を持ち、芳香環構造部分は約 3.5Åの距離でπ−πスタッキングしていた。層間ではジクロフェナクの COOH とシプロフロキサシンの COO^{-}, O=C の間で水素結合が見られた。同様な層状構造はすべてのジクロフェナク−ニューキノロン系抗菌薬多成分結晶で見られ、この構造の特徴が結晶の溶解特性に及ぼす影響について検討した。

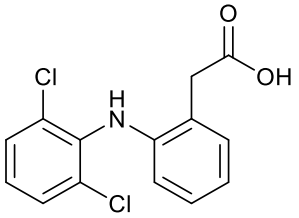


図 1. ジクロフェナク

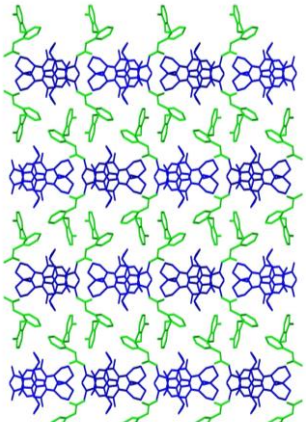


図 2. シプロフロキサシン−ジクロフェナク共結晶のパッキング

© The Chemical Society of Japan

ヘキサベンゾコロネン骨格をもつ二重凹面型開殻分子の合成と構造

（阪大院基礎工）○宇野颯汰・鈴木修一・直田 健
Synthesis and Structure of Double-concave Open-shell Molecule Having Hexabenzocoronene Skeleton (*Department of Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Souta Uno, Shuichi Suzuki, and Takeshi Naota

In this session, we will describe, “Synthesis and Structure of Double-concave Open-shell Molecule Having Hexabenzocoronene Skeleton”.

Keywords : Hexabenzocoronene, Radical Cation, Near-infrared Absorption

開殻 π 電子系分子は磁気特性、容易な酸化還元特性や特異な光物性を示すことから近年、注目を集めている。最近我々は、柔軟な π 電子構造や集積構造をもつラジカルカチオンに注目し、それらを利用した近赤外吸収特性や磁気特性の新奇制御法を開拓している [1-3]。今回、周辺置換基により二重凹面型の曲面 π 電子系をもつヘキサベンゾコロネンのラジカルカチオン **1**$^{\bullet+}$ を設計、合成し、赤外領域付近まで吸収バンドを有することがわかった。

化合物 **1** は既報に従って合成した [4]。化合物 **1** のサイクリックボルタモグラムでは +0.26 V vs Fc/Fc$^+$ で可逆的な一電子酸化波を示し、ラジカルカチオン **1**$^{\bullet+}$ は安定であると予想された。実際、**1**$^{\bullet+}$•**SbF**$_6^-$ が化学酸化によって安定な化学種として単離された。化合物 **1**$^{\bullet+}$•**SbF**$_6^-$ のジクロロメタン中での電子スペクトルは 940 nm で強い吸収を示し、さらに 2000 nm 以上の領域に幅広い吸収をもつことが分かった (Figure 1b)。ジクロロメタンとヘキサフルオロベンゼン (HFB) から得られた結晶を用いた **1**$^{\bullet+}$•**SbF**$_6^-$ の XRD 解析では、二重凹面型構造に二つの HFB が包摂することがわかった (Figure 1c)。また、ラジカルカチオン **1**$^{\bullet+}$ の凹型構造の深さが中性体 **1** よりも少し浅くなっていることが明らかとなった。

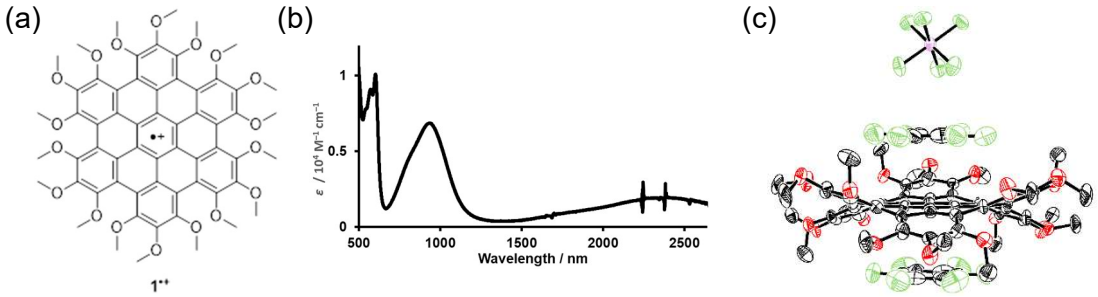


Figure 1. (a) Chemical structure of **1**$^{\bullet+}$, (b) Electronic spectrum of **1**$^{\bullet+}$•**SbF**$_6^-$ in solution state and (c) X-ray crystal structure of (HFB)$_2$⊃**1**$^{\bullet+}$•**SbF**$_6^-$.

1) Suzuki, S.; Maya, R.; Uchida, Y.; Naota, T. *ACS Omega* **2019**, *4*, 10031.
2) Suzuki, S.; Yamaguchi, Y.; Uchida, Y.; Naota, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 8284.
3) 浅野翔壱朗, 鈴木修一, 直田 健, 日本化学会第 102 春季年会, K3-3pm-11.
4) Wang, Z.; Dötz, F.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1247.

© The Chemical Society of Japan

難溶性医薬品アセクロフェナクの多成分結晶化と溶解性

(東工大理) ○大畠孝介・関根あき子・植草秀裕

Multicomponent crystallization and solubility of aceclofenac

(*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Kosuke Obatake, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa

We designed a multicomponent crystal (co-crystal or salt) of a NSAID of Aceclofenac (AFC, Fig.1) to control solubility in water by modifying the crystal structure. After slurry screening, co-crystals, and salt crystals with two hydrogen bonds to the partner molecule forming a 6-7 membered ring structure were obtained. In the AFC -trometamol hydrate salt crystal (Fig. 2), the trometamol cation is the hydrogen bond donor and the carboxyl anion of AFC is the acceptor, forming two $NH^{+}...O^{-}$ and $OH...O^{-}$ charge assisted hydrogen bonds forming a R22(9)-type seven-membered ring structure. The crystal structure shows a layered structure with a hydrophobic layer consisting of AFC assembled by CH... π (benzene) interactions with each other and a hydrophilic layer consisting of trometamol, carboxyl anions, and crystal water. Such a layered structure is known to affect the solubility of the crystals.

Keywords：aceclofenac; Multicomponent crystal; X-ray crystal structure analysis

抗炎症薬として広く用いられる医薬品原薬アセクロフェナク(図１)は、水に対してほぼ不溶性である。本研究では、アセクロフェナクの末端カルボキシ基を標的部位とし、共結晶・塩形成により多重水素結合を導入した多成分結晶を設計することで、溶解性などの物理的性質を制御し、結晶構造との関係を調べた。スラリー法による結晶化スクリーニングを行い、アセクロフェナク・コフォーマー分子複合体の再結晶により、コフォーマー分子との間に二本の水素結合を持ち 6-7 員環状構造を形成した複数の共結晶、塩結晶の作成に成功した。アセクロフェナク-トロメタモール水和物塩結晶 (図 2) では、トロメタモール陽イオンを水素結合供与体、アセクロフェナクのカルボキシル陰イオンを受容体とし、$NH^{+}\cdots O^{-}$、$OH\cdots O^{-}$の二つの電荷支持型水素結合を形成した $R_2^2(9)$型 7 員環構造が観測された。結晶構造では、アセクロフェナクのベンゼン環が互いに CH…π 相互作用により集合した疎水性層とトロメタモールとカルボキシル陰イオンと結晶水による親水性層の層状構造が見られた。このような層構造は結晶の溶解性に影響を及ぼすことが知られており、また、溶解性の高い分子との塩結晶を形成したことで、この結晶は母体結晶より溶解性が大きく向上した。

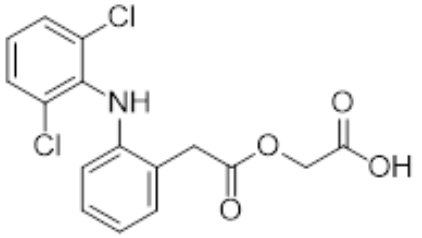


図 1. アセクロフェナク

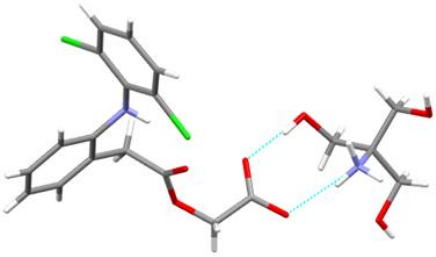


図 2. アセクロフェナク-トロメタモール塩の構造

© The Chemical Society of Japan

単結晶顕微分光法と QM/QM′ 計算による双頭型シッフ塩基の構造-機能解析

（東大生研[1]・東大環安セ[2]）○鯉渕 領[1]・牧田 雅貴[1]・吉川 功[1]・北條 博彦[1,2]
Structure-function analysis of double-headed Schiff bases using single-crystal UV-Vis spectroscopy and QM/QM′ calculation ([1] *Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo,* [2] *Env. Sci. Ctr., Univ. Tokyo*) ○Ryo Koibuchi,[1] Masaki Makita,[1] Isao Yoshikawa,[1] Hirohiko Houjou[1,2]

Chromism, a color change of the molecule in response to external stimuli such as light or heat, can be modulated by the molecular environments in the crystal. Therefore, understanding structure-function correlation leads to a rational design of crystalline materials. In this work, we analyzed the thermochromic properties of a series of double-headed Schiff bases with naphthalene core (15dCn, Fig. 1(a)) from experimental and theoretical aspects.

The single-crystal UV−vis spectroscopic analysis clarified that 15dCns gave two types of spectral shapes depending on the alkyl chain length (Figs. 1(b, c)). The distinct fingerprint plots suggested that the difference arose from a slight change in packing (Figs. 1(d, e)). We also discuss the results of QM/ QM′ calculation using the molecular clusters.

Keywords:Thermochromism; Single-crystal; Salicylideneamine; QM/ QM′ calculation

熱や光などの外部刺激に対する分子の呈色変化はクロミズムと呼ばれる。結晶相中のクロミズムは分子環境による機能変調が生じることがあり、集積構造と機能の相関関係の理解が求められる。本研究では、ナフタレン骨格の 1,5 位のホルミル基に直鎖アルキルアミンを反応させた双頭型シッフ塩基(15dCn, Fig. 1(a))が示すサーモクロミズム(TC)を実験と理論の両面から解析した。

単結晶顕微分光法[1)]を用いた解析から、15dCn の TC は極大吸収波長が(i) 500 nm 付近に現れるもの(Fig. 1(b))、(ii) 480 nm 付近に現れるもの(Fig. 1(c))の 2 種類に大別された。Hirshfeld 表面解析の結果、それぞれの系に特徴的な結晶指紋(Figs. 1(d, e))が見られ、アルキル鎖長に応じたわずかな分子環境の変化がこの違いを生み出していることが示唆された。発表では、結晶中の分子環境を模倣した分子クラスター計算の結果も交えて構造-機能相関を議論する。

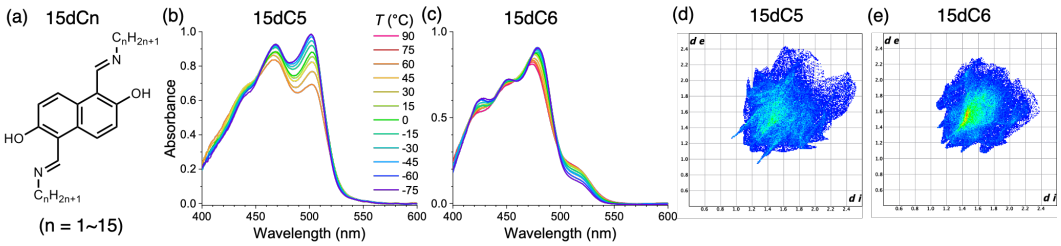


Fig. 1 (a) Molecular structure of 15dCn. Single-crystal UV-Vis absorption spectra of (b) 15dC5 and (c) 15dC6. Crystal fingerprint plots of Hirshfeld surface of (d) 15dC5 and (e) 15dC6.

1) Y. Suzuki. et al., *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, **385** (2019) 112096.

© The Chemical Society of Japan

二次元集合性プロペラ分子を用いた金属イオンの集積化

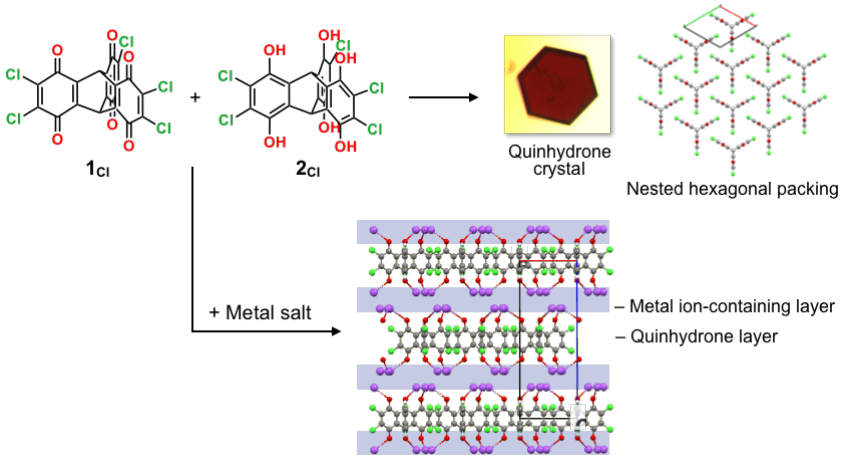
（東工大化生研 [1]・東工大物質理工 [2]）○鈴木 健創 [1,2]・敦賀 柊太 [1,2]・竹原 陵介 [1,2]・庄子 良晃 [1,2]・福島 孝典 [1,2]

Metal Ion-Accumulation In a Layered Material Formed by a Propeller-Shaped Molecule with Two-Dimensional Assembling Ability ([1]*Lab. Chem. Life Sci.*, *Tokyo Tech.*, [2]*Sch. Mater. and Chem. Tech.*, *Tokyo Tech.*) ○Kenzo Suzuki[1,2], Shuta Tsuruga [1,2], Ryosuke Takehara[1,2], Yoshiaki Shoji[1,2], Takanori Fukushima[1,2]

We recently found that a quinhydrone-type complex, formed from a perchlorinated triptycene tribenzoquinone and its hydroquinone form, features an interesting layered structure composed of two-dimensional (2D) sheets with hexagonal symmetry. In this study, we investigated the preparation of the quinhydrone in the presence of metal-ion salts. If metal-ions can be accumulated between the layers, we would be able to endow the organic 2D material with functionality such as ionic conductivity. After many trials, we successfully incorporated metal ions into the layer of the quinhydrone. Here we will report the structure and properties of the metal-ion containing layered 2D material.

Keywords : Layered Assembly; Triptycene Tribenzoquinone; Quinhydrone; Metal ion; Intercalation

分子の自己集合により二次元構造体を構築できれば、次元性に由来する物性発現や、その層状集合体を利用した機能物質開発など、多様な研究展開が期待できる。最近我々は、トリプチセントリベンゾキノンの塩素化体（**1**$_{Cl}$）[1]とそのヒドロキノン体（**2**$_{Cl}$）が形成するキンヒドロンが、結晶中でヘキサゴナル対称性を有する二次元シートが積層した層状構造を形成することを見いだしている。本研究では、この層間に金属イオンを集積することによるイオン伝導性などの機能発現を目指し、金属塩存在下でキンヒドロンの作製を検討した。その結果、期待通り金属イオンが取り込まれた層状集合体の形成を見いだしたので報告する。



[1] Y. Shoji, S. Ymamoto, T. Fukushima, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1240.

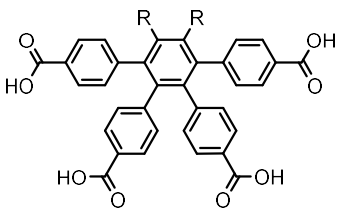
© The Chemical Society of Japan

1,2,3,4-テトラキス(カルボキシフェニル)ベンゼン誘導体の合成と水素結合性有機フレームワークの構築

（阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]）○村上 尚央人[1]・桶谷 龍成[2]・久木 一朗[2]
Synthesis of 1,2,3,4-Tetrakis(carboxyphenyl)benzene Derivatives and Construction of Hydrogen-bonded Organic Frameworks ([1]*Faculty of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Naoto Murakami,[1] Ryusei Oketani,[2] Ichiro Hisaki[2]

Recently, hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs), porous frameworks consisting of organic molecules linked by hydrogen bonds, have attracted much attention as a metal-free highly-crystalline porous material. In addition to controlling the shape and size of the voids, modification of the pore surface of frameworks with functional groups is expected to enable the creation of highly functionalized materials, such as selective inclusion of specific molecules.[1] We previously reported that 1,2,3,4-tetrakis(carboxyphenyl)benzene gave a ladder-shaped framework through intermolecular hydrogen bonding of the carboxy groups.[2] In this work, we aimed to modulate the accumulation structure and properties of the ladder-shaped framework by introducing various functional groups at 5,6-positions of 1,2,3,4-tetrakis(carboxyphenyl)benzene derivatives. In this presentation, we will report the details of the synthesis and crystallization of compounds **2** and **3** with the introduction of methoxy and hydroxy groups.
Keywords : Hydrogen bonds; Carboxylic acid; Supramolecular Chemistry; Self-assembly

有機分子を水素結合でつなげた多孔質フレームワーク (Hydrogen-bonded Organic Framework: HOF) が、金属を使わない結晶性多孔質材料として、近年注目を集めている。空孔の形や大きさの制御に加えて、フレームワークの細孔表面を官能基によって修飾できれば、特定分子の選択的な包接など[1)]、高度に機能化された材料が創出できると期待される。これまでに当研究グループでは、ベンゼン環の 1,2,3,4 位にカルボキシ基を導入したテトラカルボン酸 **1** が、カルボキシ基の分子間水素結合によって、はしご型フレームワークを与えることを報告している[2)]。本研究では、1,2,3,4-テトラキス（カルボキシフェニル）ベンゼン誘導体の 5,6 位に種々の官能基を導入することにより、はしご型フレームワークの集積構造と物性の変調を目的とした。本発表では、メトキシ基およびヒドロキシ基を導入した化合物 **2** および **3** の合成と結晶化について詳細に報告する。



1 : R = H
2 : R = OMe
3 : R = OH

1) Chen, B *et al.*, *J, Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 547–549.
2) Hisaki, I; Nakagawa, S; Tohnai, N; Miyata, M, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 3008–3012.

© The Chemical Society of Japan

低密度ヘキサゴナル多孔質構造体の構築を志向したジエチニルビピリジル大環状分子の合成

（阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]）金只譲[1]・桶谷龍成[2]・久木一朗[2]

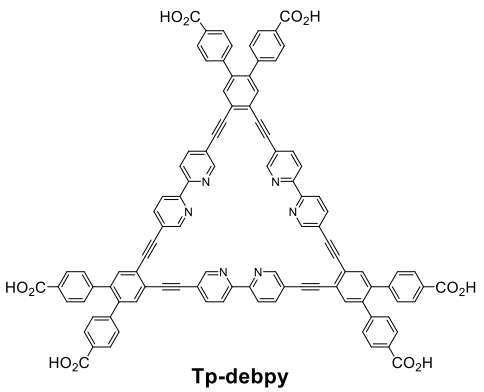
Synthesis of a diethynylbipyridyl macrocyclic molecules oriented toward construction of low-density porous hexagonal network structures

（[1]*Faculty of Engineering Science, Osaka University,* [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*）○[1]Yuzuru Kanetada, [2]Oketani Ryusei, [2]Ichiro Hisaki

Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) are crystalline porous structures formed by the assembly of organic molecules through hydrogen bonding and are expected to be novel porous functional materials. Our laboratory has reported that molecules with dicarboxy-*o*-terphenyl groups can form various three-dimensional hexagonal networks using hydrogen bonds between carboxy groups. Utilizing the combination of similar tecton and supramolecular synthon, this study aims to construct low-density hexagonal HOFs with bipyridyl moieties as a functional site. **Tp-debpy** with a rigid π-conjugated system and large intramolecular vacancy size was designed. In this talk, the synthesis of **Tp-debpy** will be reported in detail.

Keywords : Hydrogen-bonded organic framework ; Macrocycles ; Bipyridyl ; Supramolecular chemistry

水素結合性有機構造体（HOF）は有機分子が水素結合により集合してできる結晶性の多孔質構造体であり、新たな機能性多孔質材料として期待されている。当研究室では、ジカルボキシ-*o*-ターフェニル基が導入された分子がカルボキシ基間の水素結合を利用し様々な３次元ヘキサゴナルネットワークを形成することを報告してきた[1)]。これと同様のテクトンと超分子シントンの組み合わせを利用し、本研究では機能部位としてビピリジル部分をもつ低密度ヘキサゴナルHOF の構築を目指し、剛直なπ共役系と大きな分子内空孔径をもつ **Tp-debpy** を設計した。本講演では、**Tp-debpy** の合成について詳細に報告する。



Tp-debpy

1) I. Hisaki, S. Nakagawa, N. Ikenaka, Y. Imamura, M. Katouda, M. Tashiro, H. Tsuchida, T. Ogoshi, H. Sato, N. Tohnai, M. Miyata, *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6617−6628.

© The Chemical Society of Japan

機械結合性面不斉キラル[2]ロタキサンの合成と酸-塩基応答性分子スイッチ特性

（大阪工大工[1]・福井大院工[2]・大阪技術研[3]）○岡本朱佑菜[1]・徳永雄次[2]・村田理尚[1]・靜間基博[3]・村岡雅弘[1]

Synthesis of a Mechanically Planar Chiral Rotaxane that Exhibits Acid-Base-Responsive Molecular Switching ([1]*Faculty of Engineering, Osaka Institute of Technology*, [2]*Faculty of Engineering, University of Fukui*, [3]*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Ayuna Okamoto,[1] Yuji Tokunaga[2], Michihisa Murata,[1] Motohiro Shizuma,[3] Masahiro Muraoka[1]

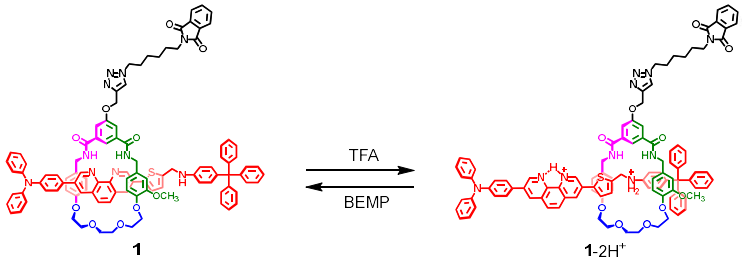
Switchable chiral supramolecules have attractive potential because their chiral information can be controlled in response to external stimuli. For example, mechanically planar chiral (MPC) rotaxanes are expected to be used for asymmetric catalysis and chiral recognition by utilizing three-dimensional spaces based on their characteristic dynamic behaviors. In this study, we report the synthesis of a novel stimuli-responsive MPC [2]rotaxane **1**, featuring two different stations in the axle component, using end-capping of the corresponding pseudorotaxane. ^{1}H NMR spectra of MPC [2]rotaxane **1** showed that the position of the wheel can be reversibly switched by addition of acid and base. The CD spectra of each enantiomer showed a symmetric Cotton effect, which was maintained after addition of acid. The CD spectral profiles changed before and after addition of acid, suggesting switching of the chirality center.

Keywords: Chiral Rotaxane; Interlocked Molecule; Mechanically Planar Chirality; Molecular Switching; Acid-Base Responsibility

機械結合性面不斉キラル（MPC）ロタキサンは，特有の動的挙動に基づく三次元空間を活用した新しい不斉触媒反応やキラル認識への応用が期待されている。本研究では，外部刺激により輪分子の位置をスイッチングできる MPC [2]ロタキサンを合成したので報告する。

イソフタルビスアミド部位を有する輪分子と，フェナントロリン部位を有する非対称軸分子を用いることで，水素結合による擬ロタキサンを経て，2 種類のステーションを有する MPC [2]ロタキサン **1** を合成した。MPC [2]ロタキサン **1** は酸および塩基の添加により，輪成分の位置が可逆的にスイッチングできることが ^{1}H NMR スペクトルにより明らかとなった。そこで各エナンチオマーの CD スペクトルを測定したところ，対称的なコットン効果を示し，酸を添加してもその対称性は維持されることが確認された。酸添加前後で CD スペクトルのプロファイルが変化しており，キラル中心のスイッチングが示唆された。

Scheme 1. Molecular switching of MPC [2]rotaxane **1** induced by acid and base.



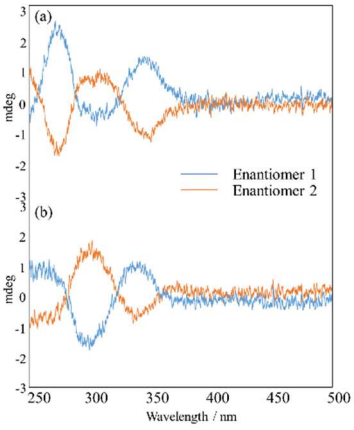


Figure 1. CD spectra (in $CHCl_3$) of (a) neutral MPC [2]rotaxane **1** and (b) protonated MPC [2]rotaxane **1**-$2H^+$.

© The Chemical Society of Japan

ビナフチル骨格をもつテトラカルボン酸誘導体の合成と結晶化

（阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]）○藤原 彩乃[1]・桶谷 龍成[2]・久木 一朗[2]

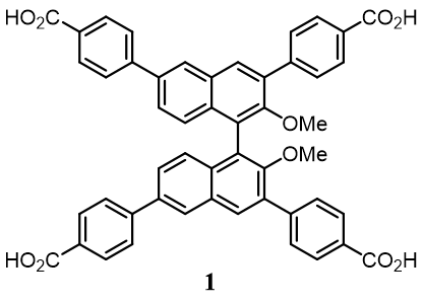
Synthesis and crystallization of tetracarboxylic acid derivatives with a binaphthyl skeleton

([1]*School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Ayano Fujiwara[1], Ryusei Oketani[1], Ichiro Hisaki[2]

Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) are porous organic structures in which molecules are self-assembled by hydrogen bonding. HOFs have high crystallinity derived from the reversibility of hydrogen bonding, and materials can be easily recovered and regenerated by re-dissolution in a solvent and crystallization. In this study, we synthesized and crystallized tetracarboxylic acid derivatives **1** possessing an axially chiral binaphthyl moiety, with the aim of constructing chiral porous HOFs with potential applications in chiral separation and asymmetric synthesis of prochiral compounds. **1** was synthesized in seven steps using 1,1'-bi-2-naphthol as starting material by the method described in the literature. **1** was then recrystallized at 80 to 120 °C using various mixed solvents such as DMF / dichlorobenzene and DMF / trichlorobenzene. Under most crystallization conditions, **1** produced a polycrystalline precipitate. On the other hand, needle-like single crystals were successfully obtained under conditions using MeOH and 1-Chloronaphthalene. In this presentation, we report the details of the synthesis and crystallization of compound **1**, as well as the structural and thermogravimetric analyses of the resulting crystalline precipitates.

Keywords : Hydrogen bonds, Chirality, Pi interactions, Supramolecular chemistry

Hydrogen-bonded organic frameworks（HOF）は、水素結合によって分子を自己集合させた多孔性有機構造体である[1]。HOF は水素結合の可逆性に由来した高い結晶性をもち、材料の回収・再生を溶媒への再溶解と結晶化により容易に行うことができる。本研究では、キラル分離やプロキラル化合物の不斉合成への応用が期待されるキラルな多孔質 HOF の構築を指向して、軸不斉をもつビナフチル骨格を基盤としたテトラカルボン酸誘導体 **1** の合成と結晶化を行った。



1

1 は 1,1’-ビ-2-ナフトールを出発原料に用い、文献記載の方法で 7 ステップで合成した[2]。次いで **1** を、DMF とジクロロベンゼン、DMF とトリクロロベンゼンなどの様々な混合溶媒を用いて、80 から 120 °C の温度条件で再結晶した。ほとんどの結晶化条件で、**1** は多結晶沈殿を生成した。一方、MeOH と 1-クロロナフタレンを用いた条件において、針状の単結晶を得ることに成功した。本発表では、化合物 **1** の合成と結晶化の詳細、および得られた結晶性析出物の構造分析と熱重量分析について報告する。

1) Hisaki, I. *J Incl Phenom. Macrocycl Chem.* **2020**, *96*, 215–231.
2) Zheng, M.; Liu, Y.; Wang, C.; Liu, S.; Lin, W. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2623–2627.

© The Chemical Society of Japan

アントラセニル基をもつフェナントレン誘導体の合成と光物性

(阪大基礎工[1]・阪大院基礎工[2]) ○新堀 魁星[1]・桶谷 龍成[2]・久木 一朗[2]

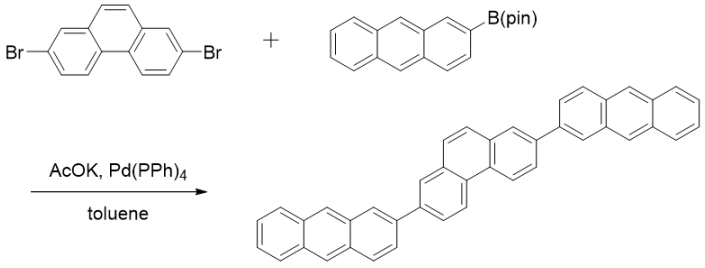
Synthesis and optical properties of phenanthrene derivatives containing anthracenyl groups

([1]*School of Engineering Science, Osaka University,* [2]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Kaisei Niibori,[1] Ryusei Oketani,[2] Ichiro Hisaki[2]

Phenacenes, aromatic hydrocarbons based on fused benzenes in a zig-zag motif, have been attracted as materials for organic electronics. In this study, we designed a new phenanthrene derivative **1**, possessing anthracene moieties as a reactive side chain toward developing π-conjugated polymers. Compound **1** was synthesized by Suzuki-Miyaura coupling of 2,7-dibromophenanthrene with 2-anthracene boronic acid pinacol ester. The UV-visible absorption and emission spectra of **1** in solution were measured. In order to prepare crystals in which adjacent anthracene moieties are stacked in a parallel fashion, we conducted recrystallization of **1** by from various solvent systems. Compound **1** is expected to give π-conjugated polymers based on phenanthrene core through [4+4] photocyclization of anthracene moieties. In this talk, we will discuss the details of the synthesis, luminescence behavior in solution, and crystallization of **1**.

Keywords : Phenacene, Anthracene, π-Interactions, Photochemistry

フェナセン類はベンゼン環がジグザグにつながった構造をもつ芳香族炭化水素であり、有機電界効果型トランジスタの材料として応用が期待されている[1]。本研究では、フェナセン類を基盤とするπ共役系高分子の創成を志向し、反応性側鎖としてアントラセンを導入した新規フェナントレン誘導体 **1** を設計し、合成を行った。



Scheme 1. Synthesis of phenanthrene derivative **1**.

1 は 2,7-ジブロモフェナントレンとアントラセンのボロン酸誘導体との鈴木-宮浦カップリングにより合成した(Scheme 1)。得られた化合物の溶液中における紫外可視吸光スペクトルおよび発光スペクトルを測定した。さらに、合成したフェナントレン誘導体を用いて、アントラセン部位が重なって平行に積層したパッキング構造をもつ結晶を調製するため、種々の溶媒から再結晶を行い単結晶の調製を試みた。アントラセン部位は、[4+4]光環化反応により、フェナントレン骨格を基盤とした高分子の創成が期待できる。本講演では合成と溶液中における発光挙動、及び結晶化について詳細を報告する。

1) Kubozono, Y.; He, X.; Hamao, S.; Teranishi, K.; Goto H.; Eguchi, R.; Kambe, T.; Gohda, S.; Nishihara, Y. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3806–3819.

© The Chemical Society of Japan

ポリマーの単結晶 X 線構造解析：ジテルロニウムポリマーの形成と結晶化

（埼玉大院理工）○三輪谷 幸平・渡辺 愛理・古川 俊輔・斎藤 雅一

Single-crystal X-ray Diffraction Analysis of a Polymer : Formation of a Ditelluronium Polymer and its Crystallization

(*Department of Chemistry, Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Kohei Miwatani, Airi Watanabe, Shunsuke Furukawa, Masaichi Saito

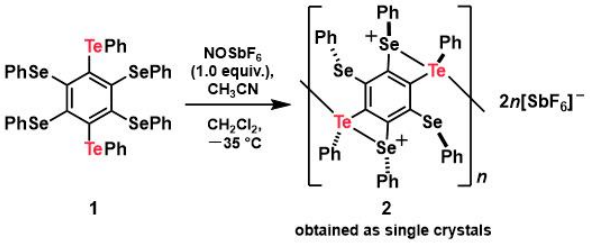
Generally, products in polymerizations of organic monomers do not afford single crystals because crystal growth is inhibited by distribution of molecular weights and/or decrease in solubility due to the increment of molecular weights of the products. Therefore, there have been only a few reports on the structural determination of polymers by single-crystal X-ray diffraction analysis.

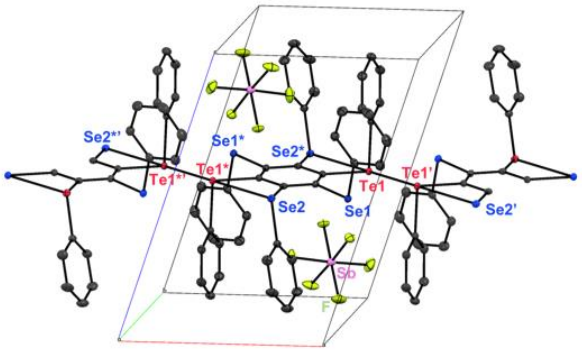
In this study, we have succeeded in the synthesis of ditelluronium polymer **2** by the treatment of 1,4-ditellanylbenzene **1** with nitrosonium salt ($NOSbF_6$) and determining its molecular structure by single-crystal X-ray diffraction analysis. The Te1–Te1* atomic distance of **2** (3.0079(4) Å) was smaller than those of common tetradentate ditelluranes (3.152(5) – 3.221(3) Å). These results suggest that the monomer units form the main chain by the strong Te–Te interactions.

Keywords : Polymer; Single crystal; Chalcogen

一般に、有機物における重合反応の生成物は単結晶として得られない。これは、生成物の分子量のばらつきと分子量の増加に伴う溶解度の低下によって、結晶成長が阻害されるためである。そのため、ポリマーの単結晶 X 線回折による構造決定の例は、極めて稀である。

本研究では、1,4-ジテルラニルベンゼン誘導体 **1** をニトロソニウム塩で酸化することで、ジテルロニウムポリマー**2** が単結晶として得られることを見出した。また、単結晶 X 線構造解析で **2** の分子構造を決定した。ポリマー**2** のテルル原子間距離(Te1-Te1*)は 3.0079(4) Å であり、一般的な四配位ジテルランのそれ(3.125 Å–3.221 Å)[1] と比べて小さい値を示した。これは、モノマーユニットが強いテルル–テルル相互作用によって連結することで高分子化していることを示している。





1) (a) Godfrey, S. M. et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1796–1798. (b) Aravamudan G. et al. *Aust. J. Chem.* **1986**, *39*, 847–854.

© The Chemical Society of Japan

Elucidation of stability of caffeine-dicarboxylic acid complexes by quantum crystallography

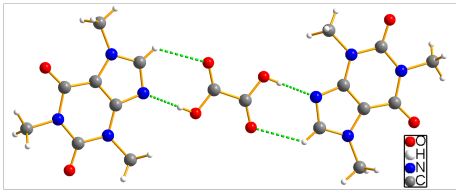
([1]*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Kunihisa Sugimoto[1], Miren Suzuki[1], Takayoshi Kuroda-Sowa[1], Masahiko Maekawa[1]

Keywords: Co-crystal, Electrostatic Potential, Synchrotron Radiation

The function of a pharmaceutical product is determined not only by its direct efficacy, but also by its stability during storage and selective action on the necessary sites in the body. Co-crystals, which are constructed by electrostatic interactions between two or more organic molecules, are attracting attention as a new drug discovery technology because one molecule has a pharmaceutical efficacy, the stability and solubility can be controlled by the other constituent molecule. However, the conditions for co-crystallization with the desired functionality have been found through trial and error from an infinite number of combinations, making it extremely difficult. The purpose of this study is to clarify the key points of crystal stability and solubility by analyzing the electrostatic potentials inside the co-crystal, and to construct a design and synthesis method based on this understanding.

Co-crystals are constructed by supramolecular synthons with weak electrostatic interactions such as hydrogen bonding. For these co-crystals, direct visualization of electrostatic potentials experimentally using synchrotron radiation makes it possible to relate the electrostatic field to the crystallization conditions. Furthermore, we visualize molecular functions by clarifying the correlation between the co-crystal and stability and solubility based on differences in the electrostatic field of the co-crystals. This research will enable the design of molecular functions of pharmaceutical functional co-crystals required from the viewpoint of structural science.

In this study, we visualize the stability of the co-crystal of caffeine, a reference material used to evaluate the stability of pharmaceuticals, by means of an electrostatic field calculated based on quantum crystallography. Caffeine co-crystals with different stability constructed by organic compounds with carboxylic acid groups as supramolecular synthons were prepared, and precise structural analysis was performed by X-ray diffraction experiments using synchrotron radiation. The stability of the caffeine co-crystal is visualized by determining the electrostatic potential from the obtained electron density. Furthermore, we will visualize the physical properties of the new caffeine co-crystal by using the electrostatic potential from the precise structure analysis. In this presentation, we report the visualization and discussion of pharmaceutical co-crystals through visualization by electrostatic field analysis.



Hydrogen bond interactions in co-crystal consisted of caffeine and oxalic acid

© The Chemical Society of Japan

酸化還元能を有する環状芳香族アミドの合成と構造

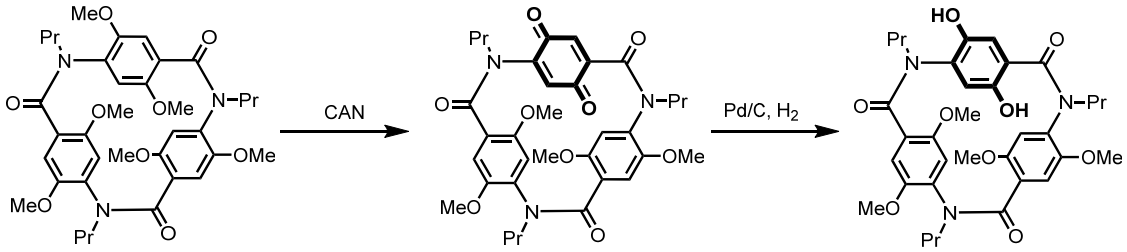
（千葉大院工[1]・千葉大共セ[2]）○桝 飛雄真[1,2]・大沼 悟[1]
Synthesis and structure of cyclic aromatic amides with redox sites ([1] *Graduate School of Engineering, Chiba University*, [2]*Center for Analytical Instrumentation, Chiba University*) ○ Hyuma Masu,[1,2] Satoru Onuma[1]

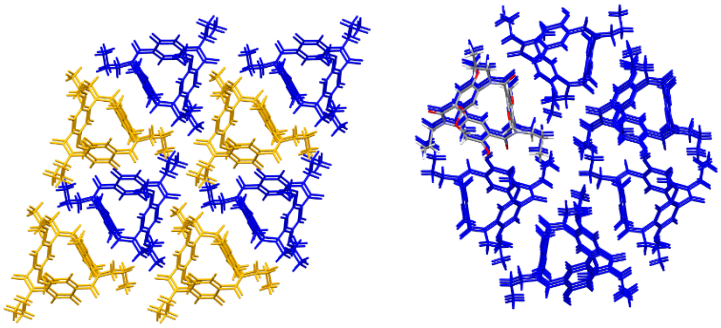
The organic material is superior in lightness and flexibility than the inorganic material. It is expected that molecular design and aggregation control electromagnetic properties. In this work, cyclic aromatic amides with chiral conformation and redox sites were synthesized to develop new organic conductive materials.

We synthesized cyclic aromatic amide trimers including three 2,5-dimethoxy phenyl groups. Oxidation of the compound gave a benzoquinone derivative. Then, reduction gave a hydroquinone derivative. In the crystalline state, the compounds constructed columnar structures. In addition, the hydroquinone derivative formed a chiral crystal.
Keywords : Aromatic amide, Benzoquinone, Redox; Chirality

有機材料は、金属材料と比較して軽量性や機械的な柔軟性に優れ、さらに分子設計や集積構造によって電磁気的特性の制御が期待できる。そこで本研究では、キラルな立体配座を有する環状芳香族アミドに酸化還元部位を導入することで、新たな有機導電性材料の開発を目指した。

３つの2,5-ジメトキシフェニル基を有する環状芳香族アミド三量体を合成し[1)]、その酸化および還元によって、パラベンゾキノンおよびヒドロキノン部位を有する環状芳香族アミド三量体を合成した（図上）。これらの化合物の単結晶X線構造解析を行ったところ、結晶中でカラム状の積層構造を形成し（図左下）、さらにヒドロキノン体においては、分子の配座が揃ったキラル結晶を形成していた（図右下）。





1) R. Yamakado, S. Matsuoka, M. Suzuki, D. Takeuchi, H. Masu, I. Azumaya, K. Takagi, *Chem. Commun*., **2015**, *51*, 5710.

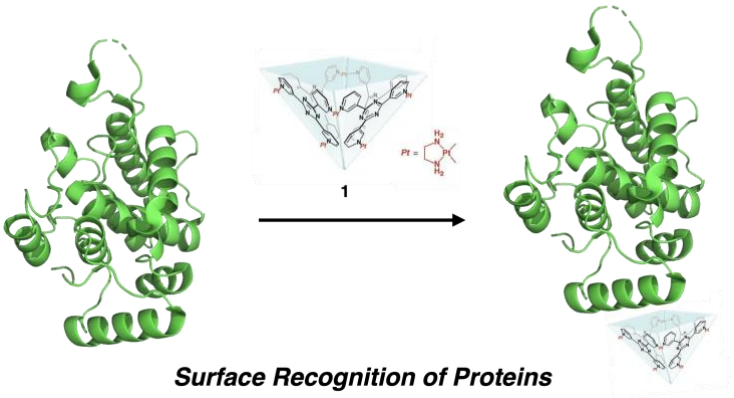
© The Chemical Society of Japan

ボウル型ホスト錯体によるタンパク質の表面認識

(東大院工[1]・分子研[2]) ○土屋 俊介[1]・Youngcheol Jung[1]・三橋 隆章[1,2]・藤田 誠[1,2]
Surface Recognition of Proteins by Bowl-shaped Host Complexes ([1]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, [2] *Institute for Molecular Science*) ○Shunsuke Tsuchiya,[1] Youngcheol Jung,[1] Takaaki Mitsuhashi,[1,2] Makoto Fujita[1,2]

Our group previously reported a bowl-shaped complex with square pyramidal pores (**1**), which was formed by self-assembly of (en)Pd(NO_3)$_2$ complex and tris(3-pyridyl)triazine[1)], and **1** is also known to form complexes with peptides by incorporating side chains of some aromatic amino acid residues in its pores[2)]. In this study, we aimed to form a complex between **1** and a protein rather than a peptide. We mixed the buffers dissolving **1** and proteins and measured them using ultraviolet-visible spectroscopy (UV-Vis), dynamic light scattering (DLS), isothermal titration calorimetry (ITC). As a result, the interaction between **1** and the protein was indicated. In the future, we would like to achieve structural control and functional modification of proteins by **1**-protein complex formation.
Keywords: Self-assembly; Metamorphic Proteins; Aromatic Amino Acids; Structural Change; Bowl-shaped Complex

当研究室では、(en)Pd(NO_3)$_2$錯体とトリス（３-ピリジル）トリアジン配位子の自己組織化により、四角錐型の孔を有するボウル型錯体（**1**）の構築に成功している[1)]。また**1**は、孔の中に特定の芳香族アミノ酸残基の側鎖を取り込むことで、ペプチドと複合体を形成することが知られている[2)]。本研究では、ペプチドより巨大なタンパク質と**1**との複合体形成を目指した。 タンパク質と**1**をそれぞれ溶解したバッファーを混合し、紫外可視分光法(UV-Vis)、動的光散乱法(DLS)、等温滴定型カロリメトリー(ITC)等を用い測定を行ったところ、両者の相互作用が示唆された。将来的には、**1**-タンパク質複合体形成による、タンパク質の構造制御・機能制御を達成したい。



Surface Recognition of Proteins

1) M. Fujita, S.-Y. Yu, T. Kusukawa, H. Funaki, K. Ogura, K. Yamaguchi, *Angew. Chem.* **1998**, *110,* 2192. 2) S. Tashiro, M. Tominaga, Y. Yamaguchi, K. Kato, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45,* 241.

© The Chemical Society of Japan

ハロゲン結合の様式に基づく 4,4'-ジハロサリチリデンアニリン誘導体のポリタイプ結晶

（東大生研[1]・東大環安セ[2]）吉川 功[1]・張在翔[1]・鈴木將宏[1]・北條 博彦[1,2]

Polytypic Crystals of 4,4'-Dihalosalicylidenes based on the Types of Halogen Bonds ([1]*Inst. Ind. Sci., Univ. Tokyo,* [2]*Env. Sci. Ctr., Univ. Tokyo*) ○Isao Yoshikawa,[1] Zaixiang Zhang,[1] Masahiro Suzuki,[1] Hirohiko Houjou[1,2]

We synthesized 4,4'-Dihalosalicylidenaniline derivatives **4XY** (X, Y = C or B for Cl or Br substitution, Fig.1). **4CC** showed two color polymorphs, and a seed-triggered solid-to-solid phase transition by heat was observed in yellow form **4CC-y** in the presence of orange form **4CC-o** as seed.[1)] On the other hand, **4BB** gave three polytypic crystals. Isostructural layer structures were formed in these three crystals, while structural differences were appeared as different types of halogen bonds between the layer structures (Fig.2). Only type I halogen bonds in monoclinic **m-4BB** and type II in orthorhombic polytype **o**$_1$**-4BB** were formed. On the other hand, type I halogen bond at salicylidene side bromine and type II at aniline side bromine atoms were formed in **o**$_2$**-4BB** crystal. The **4CC-y** and **4BC** were isostructural to **m-4BB**, and **4CB** was same as **o**$_2$**-4BB**. Therefore, these **4XY** crystals should be also regarded as "polytypic", except **4CC-o**. Details of crystal structures and solid solutions of these compounds were discussed.

Keywords : Polytype; Halogen Bond; Solid Solution; Salicylideneaniline; Crystal Structure

4,4′位を Cl もしくは Br で置換したサリチリデンアニリン誘導体 **4XY** (Fig.1)を合成した。**4CC** からは 2 種の多形が得られ、黄色の多形 **4CC-y** はオレンジ色の多形 **4CC-o** と接触した状態で加熱すると **4CC-o** への固相-固相転移を示す[1)]。一方、**4BB** からは 3 種のポリタイプ結晶が得られた。結晶中では同一の層状構造がみられ、構造の差は層状構造の間に形成されるハロゲン結合の差として現れる(Fig.2)。単斜晶の **m-4BB** では type I のハロゲン結合だけが、直方晶の **o**$_1$**-4BB** では type II のハロゲン結合だけが見られたのに対し、**o**$_2$**-4BB** においてはサリチリデン側で type I、アニリン側で type II のハロゲン結合が形成されていた。**4CC-y** と **4BC** の結晶は **m-4BB** と同形で、**4CB** の構造は **o**$_2$**-4BB** とほぼ等しいことから、**4CC-o** を除いて **4XX** の結晶はポリタイプとみなすことができる。**4XY** の作るポリタイプ結晶の詳細な構造および、**4XY** の混合により得られる固溶体について報告を行う。

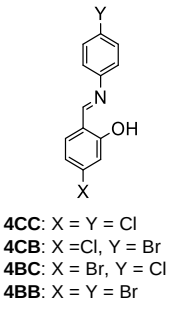


Fig.1

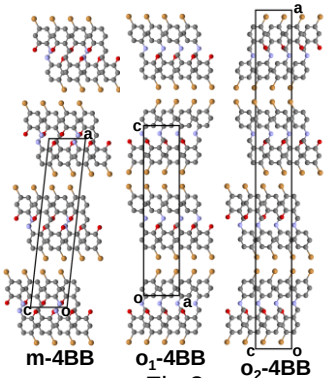


Fig.2

1) Z. Zhang *et al.*, *CrystEngComm* **2020**, *22*, 4903–4913.

© The Chemical Society of Japan

メチル置換有機ホウ素錯体の分子構造，結晶構造，および蛍光特性の相関

（阪公大院工[1]・阪公大 RIMED[2]）○松本楓子[1]・大垣拓也[1,2]・松井康哲[1,2]・池田 浩[1,2]

Correlation of the Molecular Structure, Crystal Structure, and Fluorescence Property of Methyl-substituted Organoboron Complexes

([1]*Grad. Sch. Eng., Osaka Metro. Univ.*, [2]*RIMED, Osaka Metro. Univ.*)
○Fuko Matsumoto,[1] Takuya Ogaki,[1,2] Yasunori Matsui,[1,2] Hiroshi Ikeda[1,2]

We previously proposed that an organoboron complex *p*-**1** (Fig. 1a) with methyl groups at the *p*-positions exhibits "excited multimer luminescence" which is characterized by π-stacking structure and orbital fusion over multiple molecules in crystals.[1] To verify the generality of the phenomenon, in this work, we synthesized several methyl-substituted organoboron complexes and investigated the correlation of molecular structure, crystal structure, and fluorescence properties.

In the crystal of *m,m*-**1** with four methyl groups, the π-stacking structure similar to that of *p*-**1** was observed (Fig. 1b). Time-dependent density functional theory calculations using the crystal data show orbital fusions over more than three molecules, suggesting that the luminescence of *m,m*-**1** (Fig. 1c: light blue, 464, 480^{sh}, and 508^{sh} nm) involves "excited multimers". After considering the results of other derivatives, it was suggested that derivatives with high crystallographic symmetry exhibit "excited multimer luminescence".

Keywords : Organoboron Complex; Organic Crystal; Fluorescence; X-ray Crystallographic Analysis; Density Functional Theory Calculation

我々は以前，*p* 位にメチル基をもつ有機ホウ素錯体 *p*-**1**（Fig. 1a）が，結晶中でπ積層構造と多分子の軌道融合を特徴とする“励起マルチマー発光”を示すことを提唱した[1]．この一般性を検証するため，本研究では種々のメチル置換有機ホウ素錯体を合成し，分子構造，結晶構造，および蛍光特性の相関を検討した．

メチル基を 4 つもつ *m,m*-**1** の結晶中において，*p*-**1** に類似したπ型積層構造が見られた（Fig. 1b）．結晶データを用いた時間依存密度汎関数理論計算で，3 分子以上に及ぶ軌道融合が見られたことから，*m,m*-**1** の発光（Fig. 1c: 薄青色，464, 480^{sh}, および 508^{sh} nm）には“励起マルチマー”の関与が示唆された．他の誘導体の結果も考慮した結果，高い結晶学的な対称性をもつ誘導体が，“励起マルチマー発光”を示すことが示唆された．

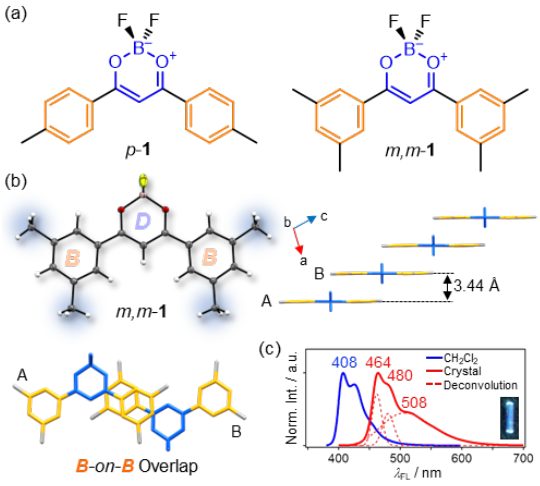


Fig. 1. (a) Molecular structures of *p*-**1** and *m,m*-**1**. (b) Crystal structures of *m,m*-**1**. (c) Fluorescence spectra of a CH_2Cl_2 solution (*ca.*1 × 10^{-5} M, $\lambda_{EX} = \lambda_{ABS,max}$) and crystals ($\lambda_{EX}$ = 365 nm) of *m,m*-**1**.

1) Sakai, A.; Ohta, E.; Tanaka, M.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al*. *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18128–18137.

© The Chemical Society of Japan

アキラル分子の置換反応で制御された数重らせん自己集合

○エドワード ニール、ジョール ヘンジー、ジョナサン ヒル
(国際ナノアーキテクトニクス研究拠点、国立研究開発法人物質・材料研究機械)

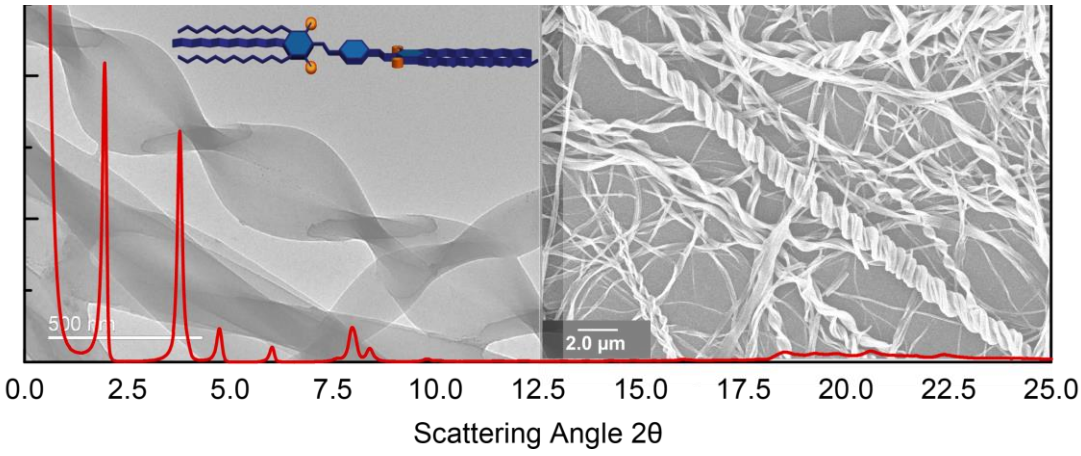
Engineering Self-Assembled Multiply-Stranded Helices from Non-Chiral Molecules via Substitution Control

○Edward Alexander Neal, Joel Adam Henzie, Jonathan P. Hill
(*WPI-International Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science*)

Helical chiral supramolecular structures underpin many biological systems, polymers, and other functional materials.[1,2] However, these structures almost always require chiral building blocks to direct their assembly. We have recently developed planar tapes from a simple, symmetrical aromatic 1,4-diamide-based bilayer mimic. Here, we show how *non-chiral* functionalization of this diamide produces mesogens and soft crystalline materials, through which this self-assembly process can be engineered to produce discrete single helices or multiply stranded helical domains, complete with a putative mechanism.

Keywords : Self-Assembly, Helix, Chiral induction, Supramolecular chemistry, Nanoarchitectonics

らせん超分子はたくさんの淡泊や核酸、高分子、材料などの機能に必要なことである。[1), 2)] しかし、キラル構造を作るためにはキラル分子が不可欠なことが多い。対称な芳香１，４－ジアミドから資質に、自己集合で分子膜のようなテープができた。ナノアーキテクトニクスの概念に沿ってアキラル置換反応で液晶などを作ると数重らせん自己集合もできる。X 線小角散乱と赤外分光法と電子顕微鏡の分析から構造と合成過程も発表する。



1) Leigh, T. and Fernandez-Trillo, P., *Nature Reviews Chemistry*, 2020, **4**, 291-310
2) Scanga, R.A. and Reuther J. F., *Polymer Chemistry*, 2021, **12**, 1857-1897.

© The Chemical Society of Japan

アルドステロンを標的とした超分子ポリマー形成に基づくシグナル増幅センシング

（東工大理[1]）○小野 聖弥[1]・水野 裕彬[1]・福原 学[1]
Signal-amplification Sensing of Aldosterone through Supramolecular Polymerization
([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Seiya Ono,[1] Hiroaki Mizuno,[1] Gaku Fukuhara[1]

We have proposed a new sensing approach, “supramolecular allosteric signal-amplification sensing” (SASS), which can amplify spectroscopic signals upon interactions of analytes with chemosensors. For instance, we have demonstrated the signal amplification using functional polythiophenes. In this study, we chose porphyrin as a signal-amplification reporter and thiourea as a molecular recognition site, and thus conjugated each moiety to afford a porphyrin tweezer chemosensor. In this presentation, a signal-amplification scenario through a porphyrin-based supramolecular polymerization, the DFT calculations, and the optical properties of the chemosensor upon the complexation of aldosterone will be discussed.

Keywords：Porphyrin; Supramolecular; Molecular recognition; Aldosterone

我々は、分子認識を利用した既存のセンシングと相補的な手法として、基質と検体の相互作用に基づく分光学的シグナル応答を増幅させる「超分子アロステリックシグナル増幅センシング(SASS)」を提唱している[1)]。これまでに SASS 機構に基づくポリチオフェンセンサー類を合成し、種々の分子検体に対するシグナル増幅センシングを報告している[2)]。

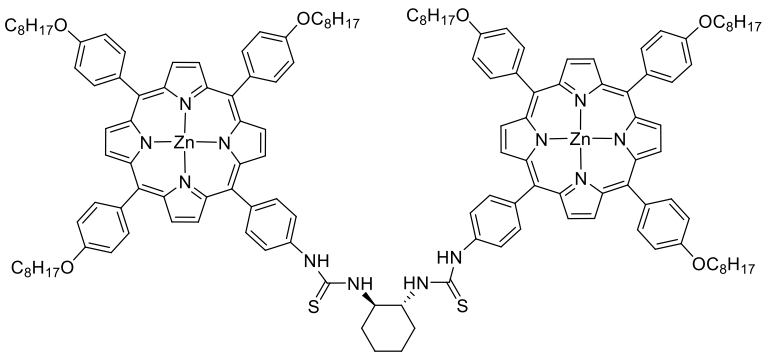


Fig.1 A porphyrin-thiourea conjugated chemosensor.

本研究ではアルドステロンを標的分子とした化学センサーを開発した（図 1）。リポーター部位としてポルフィリン、分子認識部位としてチオウレアを連結させた分子クリップである。この化学センサーでは、ポルフィリンが超分子ポリマーを形成することで、チオウレアの物性変化を誘起し分子認識能を向上させることを目論んだ。本発表では、この化学センサーの DFT 計算による結果と実際の分子センシング能について報告する。

1) (a) Fukuhara, G. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2019**, *93*, 127. (b) Fukuhara, G. *J. Photochem. Photobiol. C* **2020**, *42*, 100340. (c) Fukuhara, G. *Polym. J.* **2021**, 53, 1325.

2) (a) Ishida, Y.; Fukuhara, G. *ACS Omega* **2018**, *3*, 6279. (b) Tsuchiya, T.; Fukuhara, G. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13239. (c) Tsuchiya, T.; Mizuno, H.; Fukuhara, G. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 30472.

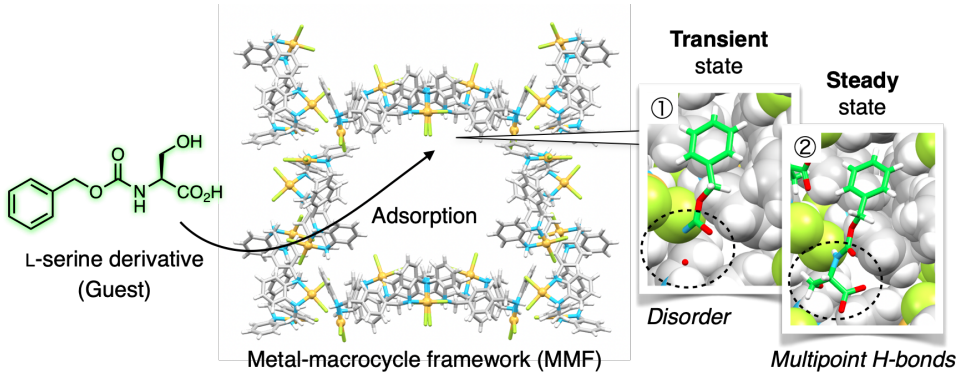
© The Chemical Society of Japan

多孔性超分子結晶におけるアミノ酸誘導体吸着過程のX線直接観察

（東大院理[1]）○宮部 浩人[1]・林 龍之介[1]・小林 醇也[1]・田代 省平[1]・塩谷 光彦[1]
Direct X-ray observation of adsorption process of amino acid derivatives in a supramolecular porous crystal ([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Hiroto Miyabe,[1] Ryunosuke Hayashi,[1]Junya Kobayashi,[1] Shohei Tashiro,[1] Mitsuhiko Shionoya[1]

Revealing the recognition and adsorption processes of complex molecules with various functional groups is important for the design of dynamic supramolecular systems and for understanding the dynamic aspects of enzymatic reactions. We have previously reported single-crystal X-ray snapshot analysis of stepwise adsorption of a guest molecule to porous metal-macrocycle framework (MMF) constituted with trinuclear Pd^{II} macrocyclic complexes.[1] In this study, observation of the adsorption process of an amino acid derivative, *N*-benzyloxycarbonyl-L-serine, was examined by the same method as the previous study. As a result, it was indicated that after the presence of a transient adsorbed structure with only benzyloxycarbonyl group adsorbed, a steady state with multipoint hydrogen bonding between the serine residue and MMF was shown to form. This stepwise adsorption process was also supported by molecular dynamics simulation.
Keywords : Porous crystal; X-ray diffraction; Pd complex; Amino acids; Adsorption

さまざまな官能基を持つ複雑な分子の認識・吸着過程を明らかにすることは、動的な超分子システムの設計や酵素反応の動的機構の理解に重要である。先に我々は、環状三核 Pd^{II} 錯体からなる多孔性結晶 metal-macrocycle framework (MMF)の細孔内認識サイトにおいて、ゲスト分子の段階的吸着過程が逐次的単結晶 X 線回折測定によって直接観察できることを報告している[1]。本研究では、アミノ酸誘導体である *N*-(ベンジルオキシカルボニル)-L-セリンをゲスト分子として、MMF 細孔内での分子吸着過程を同手法によって観測した。その結果、セリン残基が多点水素結合を形成した定常状態に至る前に、ベンジルオキシカルボニル基のみが吸着した過渡的な吸着構造を経ることが示唆された。また、この段階的吸着過程は分子動力学計算からも支持された。



[1] R. Kubota, S. Tashiro, M. Shiro, M. Shionoya, *Nat. Chem.* **2014**, *6*, 913.

© The Chemical Society of Japan

環状錯体集積型多孔性結晶におけるフラン誘導体の選択的分子認識

(東大院理 [1])○桑原 恭兵 [1]・田代 省平 [1]・塩谷 光彦 [1]

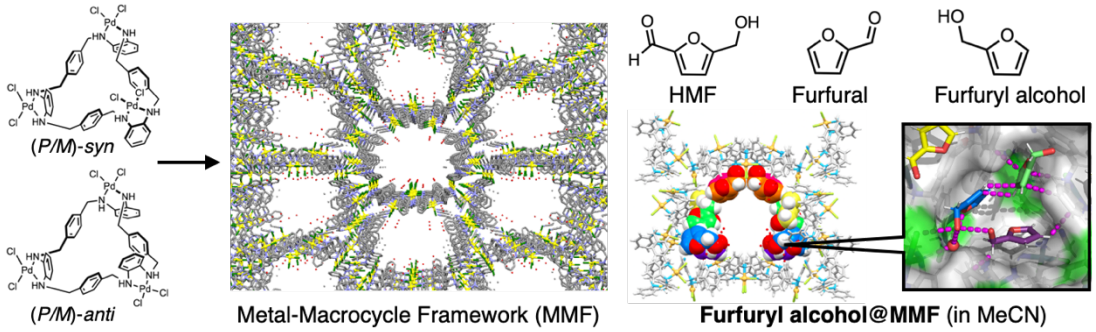
Selective molecular recognition of furan derivatives by a porous metal-macrocycle framework

([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Kyohei Kuwabara,[1] Shohei Tashiro,[1] Mitsuhiko Shionoya[1]

In biomass refinery, which aims to replace petroleum-derived chemicals with biomass-derived chemicals, the separation and chemical conversion of furan derivatives obtained from biomass is attracting attention. We have previously reported a porous metal-macrocycle framework (MMF) consisting of four isomeric Pd^{II}_3-macrocycles and its unique molecular recognition ability.[1] In this study, the recognition of various furan derivatives in MMF was examined in order to comprehensively analyze the intermolecular interactions formed by furan derivatives as a basic knowledge for the separation and conversion of furan derivatives using porous materials. Single-crystal X-ray diffraction analysis of MMF crystals including 5-hydroxymethylfurfural (HMF), furfural, or furfuryl alcohol revealed that the polar side chains and the furan ring itself form multiple interactions with MMF, contributing to site-selective and substrate-specific molecular recognition.

Keywords: Porous crystal, Molecular recognition, Multinuclear Pd complex, Furan derivatives

石油化学製品をバイオマス由来化学製品に置き換えるバイオマスリファイナリーはますます重要になっており、バイオマスから得られるフラン誘導体の分離精製や化学変換は注目を集めている。先に我々は、環状パラジウム三核錯体の四種異性体からなる多孔性結晶 Metal-macrocycle framework（MMF）を開発し、ナノチャネル表面に存在する異種複数の吸着サイトにおいて様々なゲストを分子認識できることを報告した[1]。今回、多孔性材料を用いたフラン誘導体の分離・変換における基礎的知見を得るため、多孔性結晶 MMF に様々なフラン誘導体を選択的に吸着させることにより、フラン誘導体が形成する分子間相互作用を網羅的に解析することを目指した。5-ヒドロキシメチルフルフラール（HMF）やフルフラール、フルフリルアルコールなどをゲスト分子として包接した MMF の単結晶 X 線回折測定を行ったところ、側鎖の極性官能基やフラン環が細孔表面との多様な分子間相互作用を介して形成した、位置選択的および基質特異的な分子認識様式を明らかにすることができた。



[1] S. Tashiro, M. Shionoya, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 632–643.

© The Chemical Society of Japan

側鎖にフェニルエチニルメチル基誘導体を導入したテトラアームドサイクレンの選択的アセトニトリル包接挙動(Ⅱ)

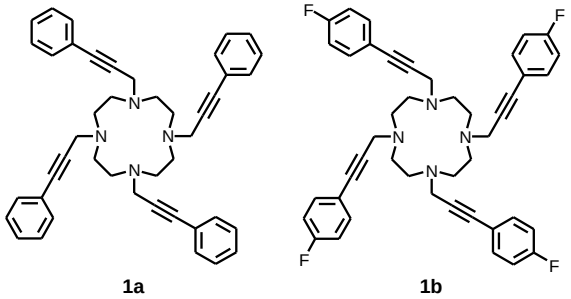
(東邦大理[1]・東邦大複合物性研究セ[2]・江陵原州大[3]・韓国基礎科学研[4]・千葉工大工[5]) ○吉葉 友規[1]・和田 あゆみ[1]・李 恩智[3]・朱 喜英[4]・池田 茉莉[5]・桑原 俊介[1,2]・幅田 揚一[1,2]

Selective Acetonitrile Inclusion Behavior by Tetra-armed Cyclen with Phenylethynylmethyl Group Derivatives ([1]*Faculty of Science and* [2]*Research Center for Materials with Integrated properties, Toho University*, [3]*Gangneung-Wonju National University*, [4]*Korean Basic Science Institute*, [5]*Department of Chemistry*, *Education Center*, *Chiba Institute of Technology*) ○Yuki Yoshiba,[1] Ayumi Wada,[1] Eunji Lee,[3] Huiyeong Ju,[4] Mari Ikeda,[5] Shunsuke Kuwahara,[1,2] Yoichi Habata[1,2]

Tetra-armed cyclen **1a** containing a phenylethynylmethyl group (Ph-C≡C-CH_2-) on the side chain was prepared to produce a novel argentivorous molecule. **1a**-acetonitrile (**1a**-AN) crystals were obtained by mixing **1a** and acetonitrile. On the other hand, when **1a** was recrystallized from propionitrile, a single crystal of only **1a** was obtained without propionitrile. Recrystallization of **1a** in a mixture of acetonitrile and various organic solvents (1:1, v/v) yielded **1a**-AN, which contained only acetonitrile under all conditions. Single-crystal-to-single-crystal transformation (SCSC), in which **1a**-AN was obtained without dissolving **1a** crystals, occurred when single crystals of **1a** were immersed in acetonitrile. IR spectroscopy and PXRD showed that the change in single crystals over time converges in about three days. We have synthesized a new tetra-armed cyclen with a modified side-arm to encapsulate bulkier nitrile molecules and are currently investigating its encapsulation behavior.

Keywords : Cyclen; Acetonitrile; Organic Inclusion Crystal; SCSC Transformation; Hydrogen Bond

最近我々は，新規な銀食い分子を合成する目的で側鎖にフェニルエチニルメチル基 (Ph-C≡C-CH_2-) を導入したテトラアームドサイクレン **1a** を合成した．**1a** を精製する際，アセトニトリル (AN) から再結晶を行ったところ，アセトニトリルが 6 個の **1a** によって包接された有機包接結晶 (**1a**-AN) を与えることを報告した．**1a** をプロピオニトリルから再結晶するとプロピオニトリルは結晶中には含まれず **1a** のみの単結晶が得られた．そこで，アセトニトリルと様々な溶媒との混合溶液 (1:1, v/v) に **1a** を溶解して再結晶を行ったところすべての条件においてアセトニトリルのみを包接し **1a**-AN が得られた．また，**1a** の単結晶をアセトニトリルに浸漬させると結晶が溶解せずに **1a**-AN が得られる単結晶間構造変換 (SCSC) がおこった．赤外分光法や PXRD により単結晶の経時変化を観察したところ，約 3 日で単結晶間構造変換が完了することがわかった．また今回，芳香環側鎖の *p*-位に F-基を導入したテトラアームドサイクレン (**1b**) を合成したので，**1b** の有機結晶についても報告する．



1a **1b**

© The Chemical Society of Japan

テトラフェニルメタン骨格分子が自己組織化で形成する疎水性ナノポケットの液中 sub-nm 分解能 AFM 計測

（金沢大理工[1]・金沢大院自然[2]・金沢大ナノマリ[3]・金沢大 WPI-NanoLSI[4]）○奥村 里菜[1]・小笠原 萌[2]・森本 将行[3]・淺川 雅[1,2,3,4]

Hydrophobic nanopockets formed through self-assembly of tetraphenylmethane-based molecules investigated with sub-nm resolution AFM in liquid ([1] *College of Science and Engineering, Kanazawa University*, [2] *Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*, [3] *Nanomaterials Research Institute (NanoMaRi), Kanazawa University*, [4] *Nano Life Science Institute (WPI-NanoLSI), Kanazawa University*) ○Rina Okumura,[1] Moe Ogasawara,[2] Masayuki Morimoto,[3] Hitoshi Asakawa[1,2,3,4]

Monosubstituted tetrakis(4-ethynylphenyl)methane with a diethylene glycol chain (EG_2-TEPM) forms a self-assembled monolayer on graphite. The results of sub-nm resolution AFM imaging of the monolayers of EG_2-TEPM molecules in liquid showed that the monolayer has a surface structure with a periodic structure of around 1.5 nm with three-fold rotational symmetry. The features of surface structures suggest that the EG_2-TEPM molecules form honeycomb-like two-dimensional supramolecular structures based on hydrogen-bond networks via ethynyl group termini (Fig. 1c). As a result, hydrophobic nanopockets formed by three EG_2-TEPM molecules arrange with the periodic manner in the monolayer. We will report the sub-nm resolution AFM analyses of the detailed formation mechanism of the two-dimensional supramolecular structures and their functionalities.

Keywords : Sub-nm resolution; Atomic force microscopy; Hydrophobic nanopockets; Self-assembly; Molecular recognition

末端エチニル基を有するテトラフェニルメタン骨格（TEPM）にジエチレングリコール鎖（EG_2）を 1 つ導入した EG_2-TEPM 分子はグラファイト上で自己組織化単分子膜を形成した。液中で sub-nm 分解能を有する原子間力顕微鏡（AFM）で計測した結果、1.7 nm 程度の周期構造が 3 回回転対称性を持って存在する表面構造が可視化された。超解像 AFM 像から、EG_2-TEPM 分子は末端エチニル基間の水素結合ネットワークによりハニカム状の二次元超分子構造体を形成することが分かった（Fig. 1c）。その結果、単分子膜内には 3 分子の EG_2-TEPM からなる疎水性ナノポケットが規則的に配列していると考えられる。分子配列のメカニズムや疎水性ナノポケットの液中 sub-nm 分解能 AFM 計測による評価について報告する。

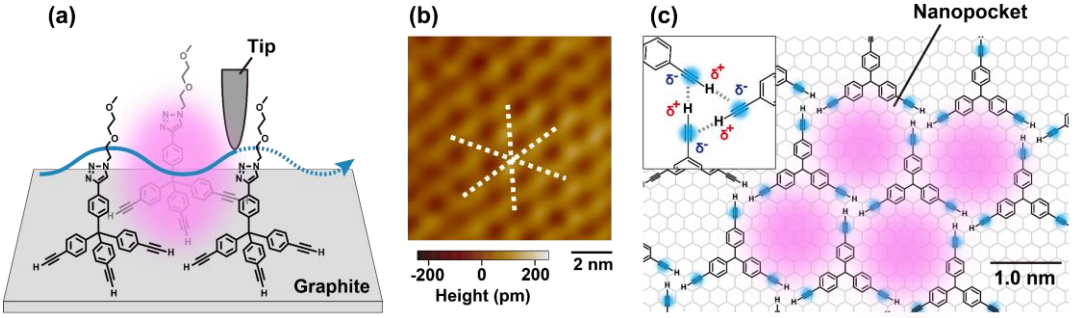


Fig. 1. Honeycomb-like assemblies with hydrophobic nanopockets investigated by AFM.

© The Chemical Society of Japan

ゲスト認識部位としてピリジン環を有する 2,2′-ビス(6-メチル-1,4-ジチアフルベン-6-イル)-3,3′-ビチエニル誘導体の性質

（信州大理）○久保田 英介・太田 哲
Properties of 2,2′-Bis(6-methyl-1,4-dithiafulven-6-yl)-3,3′-bithienyl Derivative Bearing Pyridine Ring as Guest Recognition Sites. (*Fac. Sci., Shinshu Univ.*) ○Eisuke Kubota, Akira Ohta

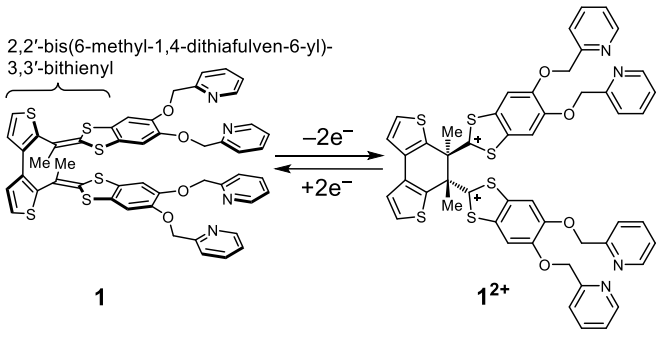
Previously, we reported design and synthesis of a redox-responsive host **1** composed of a 2,2′-bis(6-methyl-1,4-dithiafulven-6-yl)-3,3′-bithienyl unit as a redox-responsive site and 2-pyridyl groups as guest recognition sites.[1)] In this work, we investigated the redox properties and complexation behavior for transition metal ions.

In the cyclic voltammogram of host **1**, oxidation and reduction peaks were largely seprated. This can be attributed to the formation and opening of a six-membered ring accompanying redox reactions, suggesting that the interconversion between **1** and dication $\mathbf{1}^{2+}$ is possible. Oxidation of host **1** with iodine gave dication $\mathbf{1}^{2+}(I_3^-)_2$ as a 3:1 mixture of trans and cis isomers. Next, the complexation behavior of **1** was examined by ^{1}H NMR titration. The 1:1 complexation constant of host **1** and Cu^+ in $CDCl_3/CD_3CN$ (2:1) was estimated to be 1.7×10^3 M^{-1}. Spectral changes were also observed upon addition of Ag(I) and Zn(II) salts to a solution of host **1**, indicating the complexation with these ions.

Keywords : Redox-responsive Host, Molecular Recognition, 1,3-Dithiole, Pyridine, Bithiophene

以前我々は、酸化還元応答性部位として 2,2′-ビス(6-メチル-1,4-ジチアフルベン-6-イル)-3,3′-ビチエニル骨格を、またゲスト認識部位として 2-ピリジル基を有する酸化還元応答性ホスト **1** の合成について報告した[1)]。今回、ホスト **1** の酸化還元挙動と遷移金属イオンとの錯形成挙動について調査を行った。

ホスト **1** のサイクリックボルタモグラムは、酸化波と還元波が分離した波形を示した。これは、酸化還元に伴う六員環の形成と開環によるものと考えられ、ジカチオン体 $\mathbf{1}^{2+}$ との相互変換が可能であることを示唆した。また、**1** をヨウ素で酸化すると、ジカチオン体 $\mathbf{1}^{2+}(I_3^-)_2$ がトランス体とシス体の 3:1 混合物として得られた。次に、錯形成挙動について ^{1}H NMR 滴定により調査した。$CDCl_3/CD_3CN$ (2:1) 中、Cu^+との滴定を行ったところ、1:1 錯形成定数は 1.7×10^3 M^{-1} と求められた。また、Ag(I) 塩、Zn(II) 塩をホスト溶液に加えるとスペクトルが変化し、これらのイオンとの錯形成が示唆された。



1) 久保田, 師, 太田, 第 53 回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, **2022**, 1P59.

© The Chemical Society of Japan

2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウムおよびジヒドロアントラセン骨格からなる酸化還元応答性ホストの合成と性質

（信州大理）○酒井 勇希・太田 哲

Synthesis and Properties of a Redox-responsive Host Consisting of 2-phenyl-1,3-benzodithiolium and Dihydroanthracene Units (*Fac. Sci., Shinshu Univ.*) ○Yuki Sakai, Akira Ohta

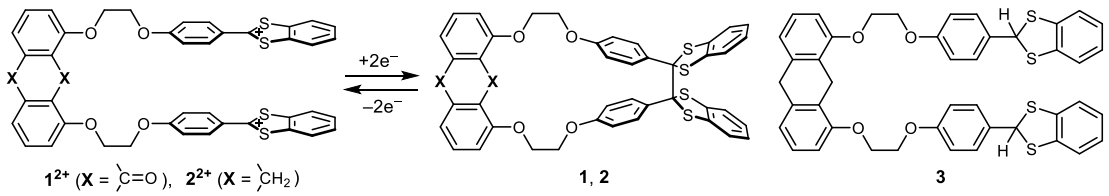
Previously, we synthesized a redox-responsive host $\mathbf{1}^{2+}$ bearing two 2-phenyl-1,3-benzodithiolium units as guest-recognition sites at the 1,8 positions of anthraquinone and revealed that it binds electron-rich guest molecules.[1)] In this study, we designed a related host $\mathbf{2}^{2+}$ possessing a dihydroanthracene unit and investigated the synthesis and properties. Although the corresponding neutral compound **1** could not be isolated in chemical reduction of $\mathbf{1}^{2+}$ owing to the undesirable reduction of the anthraquinone moiety, **2** is expected to be obtained by reduction of $\mathbf{2}^{2+}$.

Dication $\mathbf{2}^{2+}(SbCl_6^-)_2$ was synthesized by oxidation of compound **3** which was prepared from chrysazin via five-step reactions. The ^{1}H NMR spectrum of $\mathbf{2}^{2+}$ in $CD_3CN/CDCl_3$ (1:1) was significantly changed upon addition of perylene, suggesting the complexation between them. Reduction of the dication $\mathbf{2}^{2+}$ with zinc gave a product presumed to be **2**.

Keywords : Redox-responsive Host, Molecular Recognition, 2-Phenyl-1,3-benzodithiolium, Dihydroanthracene

以前我々は、アントラキノンの 1,8 位にゲスト認識部位として 2 つの 2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム骨格を導入した酸化還元応答性ホスト $\mathbf{1}^{2+}$ を合成し、これが電子豊富なゲスト分子を包接することを明らかにした[1)]。本研究ではジヒドロアントラセン骨格を有するホスト $\mathbf{2}^{2+}$ を設計し、その合成と性質について検討した。ジカチオン $\mathbf{1}^{2+}$ の化学還元ではアントラキノン骨格の還元により中性分子 **1** は得られなかったが、ジカチオン $\mathbf{2}^{2+}$ の場合は中性分子 **2** が得られると期待される。

クリサジンから 5 段階の反応で合成した化合物 **3** をアミニウム塩で酸化してジカチオン $\mathbf{2}^{2+}(SbCl_6^-)_2$ を得た。$CD_3CN/CDCl_3$ (1:1) 中、ジカチオン $\mathbf{2}^{2+}$ にペリレンを添加して ^{1}H NMR スペクトルを測定したところ、2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム骨格の化学シフトが顕著に変化し、ジカチオン $\mathbf{2}^{2+}$ とペリレンとの錯形成が示唆された。また、ジカチオン $\mathbf{2}^{2+}$ を亜鉛で還元すると中性分子 **2** の生成が示唆された。



$\mathbf{1}^{2+}$ (X = C=O), $\mathbf{2}^{2+}$ (X = CH_2)　　**1**, **2**　　**3**

1) 林, 太田, 日本化学会第 101 春季年会, **2021**, P03-2am-38.

© The Chemical Society of Japan

長鎖アルキルアミド基を有する（金属）クロロフィル誘導体における置換基効果

(龍谷大先端理工) 吉山 拓諒・○志保山 凌弥・宮武 智弘

Substituent effects on the optical properties of (metallo)chlorophyll derivatives possessing di-alkylamide chains at the 3- and 17-positions (*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.*) Takuma Yoshiyama, ○Ryoya Shihoyama, Tomohiro Miyatake

Chlorophyll molecules are metal complexes of tetrapyrrolic pigments found in photosynthetic organisms. The natural pigment readily self-assemble with intermolecular interactions including π–π interactions, and the pigment assemblies play important roles in photosynthesis with showing specific optical properties. Here we prepared (metallo)chlorophyll derivatives possessing long alkyl chains at the 3- and 17-positions, and the optical properties of the chlorophyll assemblies were investigated.

Keywords: Chlorophyll, Photosynthesis, Supramolecular Chemistry

天然色素であるクロロフィル分子は、生体内および生体外で π–π 相互作用等の分子間相互作用により自己集合し、特異的な分光学的特性を示す。本研究では、クロロフィル分子のテトラピロール骨格の 3 位および 17 位に、アミド結合を介して長鎖アルキル鎖を導入したクロロフィル誘導体およびその金属錯体を合成した。そして、それらの分子集積体における分光学的特性について検討した。

まず、13^1位にオキソ基をもち、3 位および 17 位に長鎖アルキルアミド基を導入した **1** のクロロホルム溶液をガラス板にキャストしてフィルムを作成した。この **1** のフィルムは、679 nm に吸収帯を示し、その吸収帯は加温により 712 nm に長波長シフトした後、さらなる加温により 685 nm へと短波長シフトする 2 段階の変化を示した（図2)。この加温によるクロロフィル誘導体の分解は見られず、本系は、加温により分子集積体の超分子構造が変化するクロミック挙動を示すことがわかった。また、13^1 位のオキソ基を還元した **2** および、13^2 位にかさ高いメトキシカルボニル基をもつ **3** についても同様に物性の検討を行った。

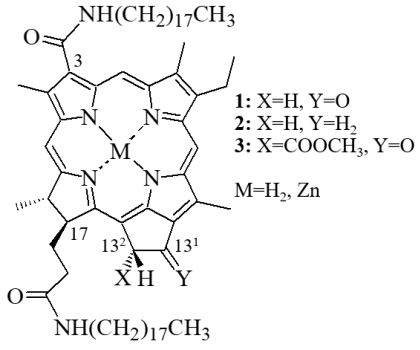


図1. クロロフィル誘導体の構造

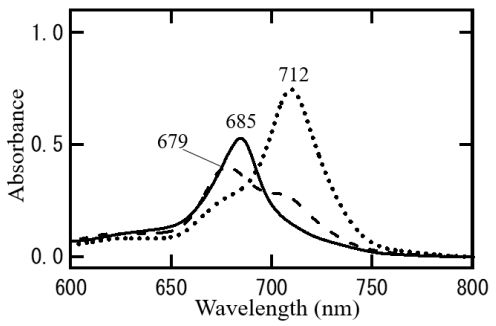


図2. クロロフィル誘導体**1**の可視吸収スペクトル
破線: 加温前, 点線: 50℃, 実線: 90℃で加温後

© The Chemical Society of Japan

3 位と 17 位に長鎖アルキルエステルを有するクロロフィル誘導体の合成と物性

(龍谷大先端理工) ◯山田 皓貴・長岡 優希・宮武 智弘

Synthesis and optical properties of chlorophyll derivatives possessing esterified long alkyl chains at the 3- and 17-positions (*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku University*)

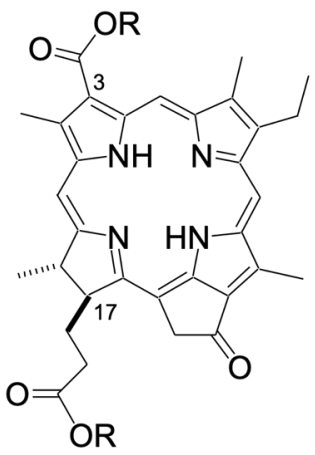
◯Koki Yamada, Yuki Nagaoka, Tomohiro Miyatake

Chlorophylls are found in photosynthetic organisms and play important roles in the early events of photosynthesis. Many kinds of chlorophyll derivatives have been prepared and they often exhibit specific optical properties especially in their aggregated state. Here we prepared chlorophyll derivatives possessing esterified long alkyl chains at the 3- and 17-positions, and their optical properties were examined in neat conditions.

Keywords : Chlorophyll, Self-Aggregation, Optical Properties

クロロフィル類は天然に存在するテトラピロール色素であり、生体内では多くのクロロフィル分子が組織化され、色素間相互作用を発現して特異的な光吸収特性を示している。また一般にアルキル鎖を有する環状 π 共役分子は分子間の π—π 相互作用を利用しながら安定な分子集積体を構築する。本研究では天然より抽出したクロロフィル-*a* を改変し、2 本のアルキル鎖を導入した誘導体について、その色素間相互作用ならびに分光学的特性について検討した。

まず、クロロフィル-*a* を原料として 3 位と 17 位の側鎖にオクタデシルエステルを有するクロロフィル誘導体 **1**(図 1)を合成した。粉末状態の **1** をガラス板で挟み、加温により融解させた後に、冷却させることによりフィルムを作成した。この **1** のフィルムは 690 nm に Qy 吸収帯を示すとともに、その波長領域に色素間相互作用に伴う CD シグナルを与えた。この **1** の試料を挟んだガラス板をこすり合わせると、この吸収帯の極大波長を変えないまま、その CD シグナルの強度が約 10 倍に増大した。したがって、クロロフィル誘導体 **1** は物理的刺激によってその会合挙動を変化させることがわかった。また、3 位と 17 位のアルキルエステル部の炭素数が異なる誘導体 **2**(図 1)についても物性を検討したので報告する。



1: R=$C_{18}H_{37}$
2: R=CH_3

図 1. クロロフィル-*a* 誘導体の構造

© The Chemical Society of Japan

認識部位にシトルリンを有するアニオンレセプターの特異的蛍光挙動

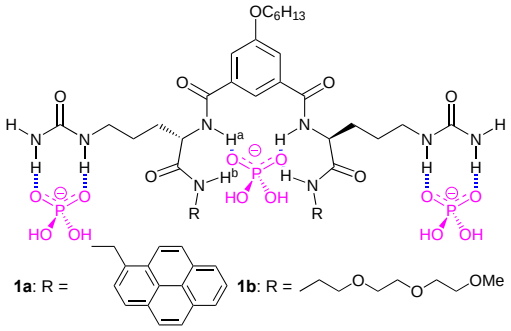
（山形大理）○片桐 壮平・近藤 慎一
Mechanism on characteristic fluorescence responses of anion receptor bearing L-citrulline moieties as recognition sites (*Faculty of Science, Yamagata University*) ○Sohei Katagiri, Shin-ichi Kondo

We have studied a series of isophthalamide-based receptors having various amino acids as recognition sites. We reported receptor **1a** bearing urea from L-citrulline side chains as recognition sites. Fluorescence titrations of **1a** with various anions showed less effective fluorescence responses. Although, addition of 2 eq of $H_2PO_4^-$ caused no fluorescence changes, characteristic fluorescence changes were observed upon the addition of further $H_2PO_4^-$. This result indicates that receptor **1a** can be applied for the detection of $H_2PO_4^-$ in moderate concentration range. However, the poor solubility of **1a** prevents the NMR titration for revealing the recognition mechanism. In this work, we studied the mechanism with an analogous receptor **1b** bearing triethyleneglycol moieties to improve the solubility in organic solvents.

On the NMR titration of **1b**, addition of $H_2PO_4^-$ caused steep downfield shift of NH^a and gradual downfield shift of NH^b. Therefore, initial $H_2PO_4^-$ counteracts intramolecular hydrogen bonds of the NH^b with the ureas, and the released NH^b protons form hydrogen bond with additional $H_2PO_4^-$.

Keywords : anion recognition; hydrogen bond; fluorescence; tetraamide; phosphate

我々はこれまでに基本骨格にイソフタル酸アミド、認識部位としてアミノ酸に由来するアミド部位と側鎖官能基を有するアニオンレセプターを合成し、それらの会合能を報告してきた。L-citrulline 由来のウレアを有し、計 8 点でアニオンと水素結合可能なレセプター**1a** の種々のアニオンに対する会合能を評価した。$H_2PO_4^-$を滴下すると 2 当量までは変化は小さく、2 当量以上の添加によって蛍光スペクトルの急激、特徴的な変化が見られ、中濃度域での$H_2PO_4^-$の選択的な認識に有用であることが示唆された。しかし **1a** は溶解性が著しく低いため NMR 滴定による会合メカニズムの検討は困難であった。そこで本研究では **1a** のピレニルメチル基を溶解性に優れた TEG 鎖に変更したレセプター**1b** を合成し NMR 滴定を行うことで会合メカニズムの解明を試みた。



NMR 滴定の結果、$H_2PO_4^-$の滴下とともに NH^a の速やかな低磁場シフトと、それに続く NH^b の緩やかな低磁場シフトが見られた。この結果よりアニオン非存在下では **1a** の側鎖のウレアと NH^b が水素結合しており、$H_2PO_4^-$の滴下とともに分子内の水素結合がほどけ NH^b と $H_2PO_4^-$が水素結合を形成していくことが示唆された。

© The Chemical Society of Japan

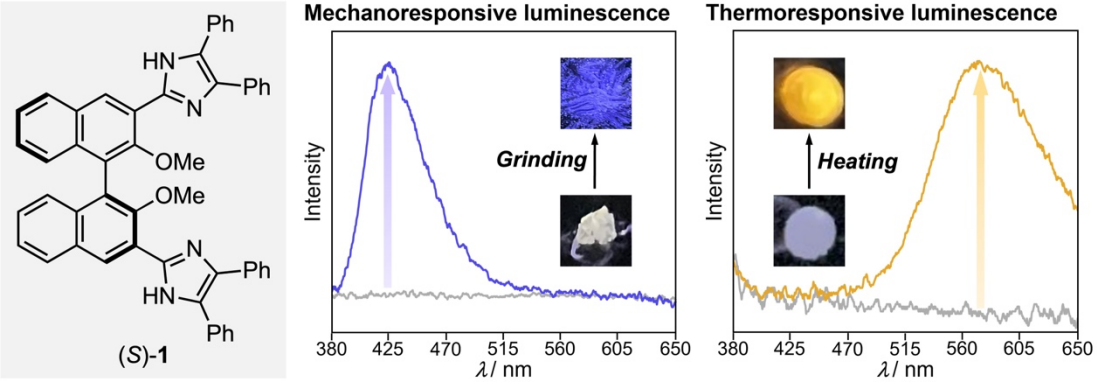
結晶性ビスイミダゾリル BINOL 誘導体の外部刺激応答発光

（横浜国大理工[1]・JST さきがけ[2]）○村田 帆奈美[1]・伊藤 傑[1,2]
External Stimuli-Responsive Emission of a Crystalline Bisimidazolyl BINOL Derivative ([1]*College of Engineering Science*, *YOKOHAMA National University*, [2]*PRESTO, JST*) ○Honami Murata,[1] Suguru Ito[1,2]

Organic crystals that change their luminescence properties by external stimuli are promising for applications in sensor materials. In particular, multi-stimuli-responsive organic crystals have attracted much attention in recent years. In this study, a weakly fluorescent chiral crystal of bisimidazolyl BINOL derivative (*S*)-**1** showed blue-violet luminescence with a large increase in fluorescence intensity in response to mechanical stimuli. The emission intensity of ground (*S*)-**1** was significantly decreased by exposing ethyl acetate vapor. Moreover, the crystal of (*S*)-**1** showed thermoresponsive emission. The emission intensity of the orange region increased after heating (*S*)-**1** to 200 °C.
Keywords: Organic Crystal; Solid-State Luminescence; Fluorescence Switching; Mechanical Stimuli; Thermal Stimuli

外部刺激に応答して発光特性が変化する有機結晶はセンサー材料などへの応用が期待されている[1]。特に、複数の刺激に対して異なる応答挙動を示す有機結晶が近年注目を集めている。今回、ビスイミダゾリル BINOL 誘導体(*S*)-**1** の結晶が、機械的刺激と熱に応答して異なる発光色を示すことを見出した。

結晶状態の(*S*)-**1** を 310 nm の紫外光で励起すると微弱な蛍光発光が観測されたが、結晶を薬さじで擦ると蛍光強度は大きく増大し、青紫色発光(λ_{em} = 423 nm)を示す状態に変化した。機械的刺激付与後の(*S*)-**1** に酢酸エチル蒸気を曝露すると、発光強度は大きく減少した。一方、(*S*)-**1** の結晶を 200 °C で 1 時間加熱すると、橙色領域(λ_{em} = 572 nm)の発光強度が大きく増大した。



1) M. Kato, H. Ito, M. Hasegawa and K. Ishii, *Chem. – Eur. J.*, **2019**, *25*, 5105.

© The Chemical Society of Japan

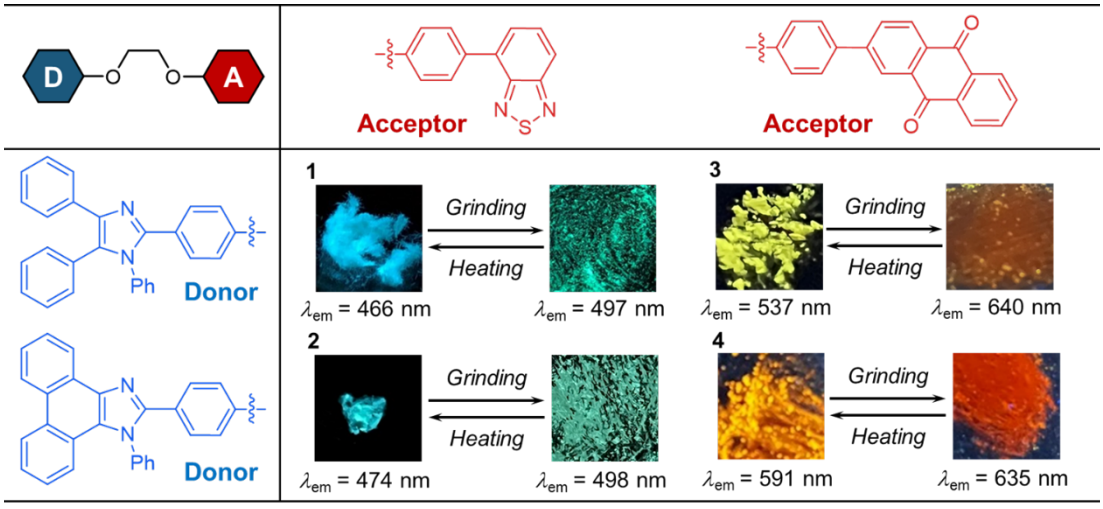
エチレングリコール鎖で連結したドナー・アクセプター色素のメカノクロミック発光

（横浜国大院理工）〇森山 裕歩・窪田 陸人・伊藤 傑
Mechanochromic Luminescence of Donor–Acceptor Dyes Linked by Ethylene Glycol Chain (*Graduate School of Engineering Science, YOKOHAMA National University*) 〇Yuho Moriyama, Rikuto Kubota, Suguru Ito

We have recently reported that donor–acceptor-type dyes consisting of an electron-rich heterocyclic ring directly connected to an electron-deficient benzothiadiazole ring exhibit versatile mechanochromic luminescence (MCL) behaviors. In the present study, imidazole rings have been linked to electron-deficient acceptor rings by ethylene glycol chain, and the resulting derivatives have exhibited MCL mainly based on changes in intermolecular interactions.
Keywords : Organic Crystals; Solid-State Luminescence; Mechanochromic Luminescence; Donor–Acceptor-Type Dyes; Intermolecular Interactions

機械的刺激に応答して固体状態の発光色が可逆的に変化するメカノクロミック発光(MCL)を示す有機材料は、圧力センサーをはじめとする幅広い応用が期待されることから近年盛んに研究されている。最近我々は、電子豊富な複素環と電子不足なベンゾチアジアゾール環を直接結合したドナー・アクセプター(D–A)型色素が、D–A 間の二面角や分子間相互作用の変化に基づき、多彩な MCL を示すことを報告している[1,2]。

今回、電子豊富なイミダゾール環と電子不足なアクセプター部位をエチレングリコール鎖で連結することで、D–A 間の共役を分断した誘導体 **1**–**4** を合成したところ、いずれも主に分子間相互作用の変化に基づく MCL を示すことを見出した。特に、ドナー部位にトリフェニルイミダゾール、アクセプター部位にアントラキノンを有する **3** では、発光極大波長が 103 nm と大きく変化する MCL を示した。



1) S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 649 (review).
2) S. Ito, *J. Photochem. Photobiol., C* **2022**, *51*, 100481 (review).

© The Chemical Society of Japan

5-ボリル-2, 3'-ビピリジンのつくる環状多量体：1 分以内の平衡移動

（鈴鹿医療科学大保健衛生[1]・北大院理[2]・京大院工[3]）○若林 成知[1]・神尾 慎太郎[2]・宅見 正浩[3]・永木 愛一郎[2]

Cyclic Oligomers Comprised of 5-Boryl-2,3'-bipyridine: Equilibrium Movement within 1 minute ([1]*Faculty of Health Science, Suzuka University of Medical Science,* [2]*Graduate School of Science, Hokkaido University,* [3]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Shigeharu Wakabayashi,[1] Shintaro Kamio,[2] Masahiro Takumi,[3] Aiichiro Nagaki[2]

5-Diethylboryl-2,3′-bipyridine (**1**) affords an equilibrium mixture of a cyclic trimer and a cyclic tetramer in solution. The dynamic nature of this system was confirmed by solvent- and concentration-dependent experiments. Herein, the dynamics was further verified using flow NMR spectroscopy, which revealed that the time required to reach equilibrium in [D_6]acetone and C_6D_6 mixtures is within 1 minute.

Keywords: Self-Assembly; Borylpyridine; Dynamics; Flow NMR Spectroscopy

表題化合物 **1** は溶液中、室温で環状 3 量体と 4 量体の平衡混合物を形成し、その平衡は溶媒（組成）の影響を受ける。この平衡移動に要する時間を求めることは、溶液中での動的平衡を理解する上において重要である。

今回、フローNMR を用い、流速を 2.0 mL/min に固定し、流路長（滞留時間）を変えることにより平衡到達時間を検討した (Figure 1)。重アセトン、重ベンゼンを 2:1 (v/v) の比率で混ぜた場合には 4 量体の比率は 18 秒以降、全く変化しておらず、18 秒ですでに平衡に達している。同溶媒を 1:1 (v/v) で混ぜると 24～28 秒で、1:2 (v/v) で混ぜると 34～42 秒で平衡に達している (Figure 2)。今回、1 分以内の平衡移動の過程を観測することができたことは注目に値し、平衡到達時間は溶媒に依存することが分かった。

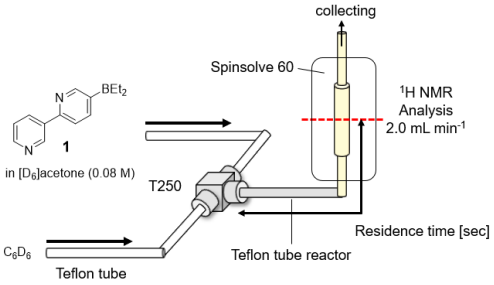


Figure 1. Schematic diagram of flow NMR system.

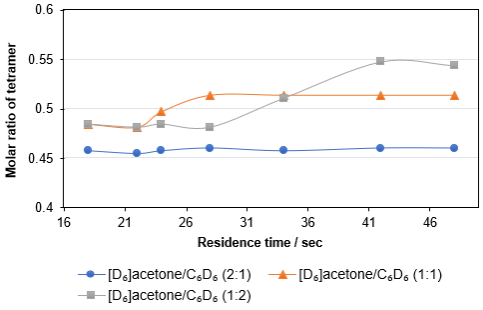


Figure 2. Residence time dependency of the molar ratio of $\mathbf{1}_4$ in various mixtures of [D_6]acetone and C_6D_6.

© The Chemical Society of Japan

弾性を示すドデシル化ポルフィリン結晶の温度低下による軟化と力学特性の連続制御

(奈良女大理[1])○加藤日菜子[1]・堀井 洋司[1]・梶原 孝志[1]

Softening of elastic dodecylated porphyrin crystals by cooling and continuous control of their mechanical properties([1]*Nara Women's University*) ○Hinako Kato[1], Yoji Horii[1], Takashi Kajiwara[1]

Elastic crystals can be reversibly bent while retaining their crystalline nature and are expected to be applied for a variety of applications such as flexible electronic devices, optical fibers, and artificial muscles. We have discovered that the dodecylated porphyrin (1) crystals are elastic at room temperature. When a weight was attached to the tip of this crystal and the temperature was swept from room temperature to around 230 K, the crystal bent significantly from 295 K to 267 K and then hardened rapidly. The softening of the crystals upon cooling shown here is different from the hardening with decreasing temperature seen in the usual solids. Since 1 has a metal coordination site, it is possible to obtain the Ni^{2+} complex 1Ni. The softening temperature of 1 was shifted toward lower temperatures upon doping the 1Ni. In other word, we have succeeded in continuously controlling the mechanical properties of elastic crystals upon changing the doping ratio.

Keywords：Crystal engineering; Elastic Crystal

弾性結晶は結晶性を保ったまま可逆性に折り曲げ可能なことから、フレキシブルな電子デバイスや光ファイバー、人工筋肉など、さまざまな応用が期待されている。[1)] 我々はドデシル化ポルフィリン(1)からなる結晶が室温で弾性を示すことを発見した。結晶の先端に重りをつけ、室温から 230 K 付近まで温度を掃引したところ、295 K から 267 K で結晶が大きく屈曲し、その後急激に硬化した。この結晶の軟化は、通常の固体において観測される冷却に伴う硬化とは異なっており、これまでに報告のない大変珍しい現象である。また、ポルフィリンは金属配位サイトを持つため、金属イオンの部分的な導入による力学特性の連続制御も可能である。実際、Ni^{2+}を導入した類縁体 1Ni を 1 にドープすると軟化温度が低下し、ドープ量の増加に伴い低温側へのシフトが大きくなった。以上より、応用上重要な力学特性の連続制御が可能であることが明らかとなった。

1)S.Ghosh et al, Cryst. Growth Des. **2021**, 21, 2566−2580

© The Chemical Society of Japan

アントラセン骨格を蛍光団に持つロタキサン型超分子メカノフォアへの分子構造修飾

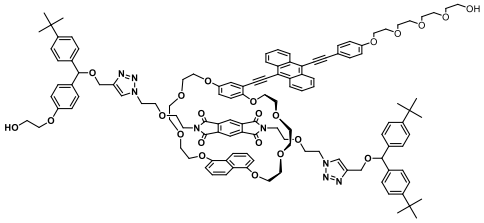
（東工大物質理工[1]）○森 竜星[1]・相良 剛光[1]

Molecular structure modification to rotaxane-based supramolecular mechanophores with anthracene group as the fluorophore ([1]*Department of Materials Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology*) ○Ryusei Mori,[1] Yoshimitsu Sagara[1]

Mechanochromic mechanophores are reporter molecules that visualize and evaluate tiny forces. The shuttling function of rotaxane can be exploited to develop mechanophores that show reversible changes in fluorescent intensity.[1] When the mechanophores are covalently introduced into polyurethane elastomers, the polyurethane films show instantly reversible changes in the emission intensity of the luminophore introduced in the ring. Such switching function is retained even though the luminophore is replaced with other planer luminophores.[2] However, the correlation between the molecular structure and luminescence properties has not been examined well. In this study, the effect of rod length was investigated on the mechanoresponsive luminescence after embedded into polyurethane elastomers. We also examined whether the replacement of the phenylethynyl group in the luminophore with pyridylethynyl group changes the mechanoresponsiveness or not.

Keywords: Supramolecular Mechanophores, Rotaxanes, Fluorescence, Polyurethanes

近年、力に応じて吸収・蛍光特性変化を示すメカノフォアと呼ばれる分子構造が盛んに研究されている。ロタキサン型超分子メカノフォアは、インターロック構造を持つ超分子であるロタキサンを用いた、機械的刺激に対して可逆的かつ迅速な蛍光特性変化を示すメカノフォアである[1,2]。このメカノフォアをポリウレタンエラストマーに導入し、製膜して得られるフィルムは、伸縮に応じて蛍光強度の大きな変化を示す。また、導入する蛍光団を変更すれば、強度変化を示す蛍光色を簡便に変えることができる。しかし、その分子構造と刺激応答発光特性との相関はまだ不明な点が多い。本研究では蛍光団にアントラセン骨格を用いたロタキサンに対して軸分子の延長、及びピリジン環の導入という二つの異なる分子構造修飾を行い、刺激応答発光特性がどのように変化するのか調べた。



1) Y. Sagara, M. Karman, E. Verde-Sesto, K. Matsuo, Y. Kim, N. Tamaoki, C. Weder, *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 1584.
2) Y. Sagara, M. Karman, A. Seki, M. Pannipara, N. Tamaoki, C. Weder, *ACS Cent. Sci.* **2019**, *5*, 874.

© The Chemical Society of Japan

[P3-3pm] 16. Natural Products Chemistry, Chemical Biology

Fri. Mar 24, 2023 1:20 PM - 2:50 PM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P3-3pm-01] Additional Azaphilones from the Marine Algae-Derived Fungus *Penicillium sclerotiorum* with Anti-angiogenic Activity

○Shih-Wei Wang[1], Shu-Rong Chen[2], Yuan-Bin Cheng[2] (1. Institute of Biomedical Sciences, MacKay Medical College, 2. Department of Marine Biotechnology and Resources, National Sun Yat-sen University)

[P3-3pm-02] Asymmetric total synthesis of bioactive lignans using activated cyclopropanes and bioassay of (-)- and (+)-niranthin against hepatitis B and influenza viruses.

○Ryotaro Ota[1], Mizuki Oshima[2], Koichi Watashi[2], Noriko Shimasaki[2], Yoshinori Nishii[1] (1. Shinshu University, 2. National Institute of Infectious Diseases)

[P3-3pm-03] Identifying biosynthetic intermediate on the metabolic pathway for rosmarinic acid expressed in plant leaves of the Lamiaceae family

○Natsuko Kagawa[1], Yuji Homma[1] (1. Chiba Univ.)

[P3-3pm-04] Synthetic study of Hemiketal D_2

○Takumi Kobayashi[1], Yuichi Kobayashi[1], Narihito Ogawa[1] (1. The Univ. of Meiji)

[P3-3pm-05] Synthetic Study of C1-C13 Intermediate of Lactomycin A

○shunki mamada[1], Masahiro Ishijima[1], Narihito Ogawa[1] (1. Meiji University)

[P3-3pm-06] Synthetic study of naturally occurring polyprenylated xanthone derivatives

○Momo Saitsu[1], Ryouma Kobayashi[1], Akane Kano[1], Yuuki Fujimoto[1], Masayuki Shigeta[1], Hikaru Yanai[1], Takashi Matsumoto[1] (1. Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences)

[P3-3pm-07] Synthesis and Na_VCh-inhibitory activity assay of saxitoxin derivatives with a tertiary alcohol and a side chain at C11

○Kako Maeno[1], Ayato Nureki[1], Yuka Takayanagi[1], Hayate Ishizuka[1], Osamu Chiba[2], Shutaro Yoshio[2], Takumi Kobayashi[2], Takatsugu Hirokawa[3], Keiichi Konoki[2], Mari Yamashita[2], Kazuo Nagasawa[1] (1. Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and technology, 2. Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University, 3. Division of Biomedical Science, University of Tsukuba)

[P3-3pm-08] Synthetic study of alkaroids containing piperazine

○Masamori Arai[1], Shusuke Fujii[1], Takanori Matsumaru[1], Yukari Fujimoto[1] (1. Fac. Sci. Tech., Keio Univ.)

[P3-3pm-09] Synthetic studies for the left segment of funiculosin

○Hiroki Sekita[1], Takaya Minami[1], Ryosuke Yamaguchi[1], Naoto Zui[1], Keisuke Sato[1], Takanori Matsumaru[1], Yukari Fujimoto[1] (1. Fac. Sci. Tech., Keio Univ.)

[P3-3pm-10] Synthetic studies of lectin PhoSL derivative containing selenocysteine residues

○Masayuki Izumi[1] (1. Kochi University)

[P3-3pm-11] Examination of the Solid-Phase Peptide Synthesis and Folding of Bromelain Inhibitor VI

○Sawa Akaboshi[1], Michio Iwaoka[1,2] (1. Tokai University, 2. Tokai University Institute of Advanced Biosciences)

©The Chemical Society of Japan

[P3-3pm-12] Synthesis and application of fluorescent peptides containing benzothiadiazole fluorophore

○Keiichi Yamada[1] (1. Gunma University)

[P3-3pm-13] Discovery of Chemoselective Peptides for the Inhibition of an Immune Checkpoint Interaction via RaPID Selection

○Nicholas Yi Bin Loh[1], Haruo Aikawa[1], Naohiro Terasaka[1], Hiroaki Suga[1] (1. The University of Tokyo)

[P3-3pm-14] Photo-construction of topoisomerase inhibitors by the photo-inducible cyclization reaction

○Arisa Kawamori[1,2], Hidenori Okamura[1,2], Momoka Iida[1,2], Yui Kaneyama[1,2], Fumi Nagatsugi[1,2] (1. IMRAM, Tohoku Univ., 2. Grad.Sch.Sci., Tohoku Univ.)

[P3-3pm-15] Synthetic study of glycerophospholipids for evaluation of the immunomodulation

○Nanako Kawate[1], Kodai Sueyoshi[1], Takanori Matsumaru[1], Fujimoto Yukari[1] (1. Fac. Sci. Tech., Keio Univ.)

[P3-3pm-16] Development of Phosphinate Ligand-based Ratiometric Fluorescent Probes for Intracellular Mg^{2+} Imaging

○Yuzuka Kuronuma[1], Rei Kumada[1], Akihiro Sakama[1], Yutaka Shindo[1], Kotaro Oka[1], Daniel Citterio[1], Yuki Hiruta[1] (1. Keio University)

[P3-3pm-17] Synthetic Study of Sphingophospholipids for Evaluation of the Immunomodulation

○Koetsu Minamide[1], Akifumi Ito[1], Nanako Kawate[1], Takanori Matsumaru[1], Yukari Fujimoto[1] (1. Fac. Sci. Tech., Keio Univ.)

[P3-3pm-18] Towards a high-performance genetically-encoded fluorescent biosensor for pyruvate

○Carl Anthony Suerte[1], Yusuke Nasu[1], Takuya Terai[1], Robert Campbell[1] (1. University of Tokyo)

[P3-3pm-19] Biosynthetic Study of Macrolactam Antibiotic Viridenomycin

○Taiga Yokouchi[1], Akimasa Miyanaga[1], Fumitaka Kudo[1], Tadashi Eguchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P3-3pm-20] Engineered Biosynthesis of Macrolide Antibiotics FD-891 And Virustomycin A

○Kentaro Hirano[1], Kosuke Kishikawa[1], Kazuma Tsuboi[1], Akimasa Miyanaga[1], Humitaka Kudo[1], Tadashi Eguchi[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P3-3pm-21] Synthesis of tetraphenylporphyrin having four polyethylene glycol chains and its interaction with methylated cyclodextrins

○Yuto Fujiwara[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

[P3-3pm-22] Quantification of intracellular carbon monoxide in cells using artificial hemoprotein model complex

○Anna Kuwano[1], Hiroaki Kitagishi[1] (1. Doshisha University)

©The Chemical Society of Japan

Additional Azaphilones from the Marine Algae-Derived Fungus *Penicillium sclerotiorum* with Anti-angiogenic Activity

([1]*Institute of Biomedical Sciences, MacKay Medical College*, [2]*Department of Marine Biotechnology and Resources, National Sun Yat-sen University*)

○Shih-Wei Wang[1], Shu-Rong Chen[2], Yuan-Bin Cheng[2]

Keywords: Azaphilone; *Penicillium sclerotiorum*; Anti-angiogenesis

Sixteen azaphilone derivatives, including four new compounds, penicilazaphilones H and I (**1** and **2**), 11-*epi*-geumsanol F (**3**), and 11-*epi*-geumsanol B (**4**), together with twelve known analogues (**5–16**), were isolated from the algae-derived fungus *Penicillium sclerotiorum* purified from the fresh marine macroalgae *Grateloupia* sp. The planar structures of **1–4** were identified by HRESIMS, IR, NMR, and UV spectroscopic analyses. Their absolute configurations were unambiguously determined by comparing the NMR and ECD spectra. These secondary metabolites were evaluated on the anti-angiogenic effect in human endothelial progenitor cells (EPCs). As a result, compounds **12**, **14**, and **16** exhibited anti-angiogenic activities by blocking cell growth, migration, and tube formation of EPCs. Additionally, the structure−activity relationships (SAR) for anti-angiogenic effects of isolated azaphilones were deduced.

© The Chemical Society of Japan

活性化シクロプロパンを用いる生物活性リグナン類の不斉全合成と抗ウィルス活性

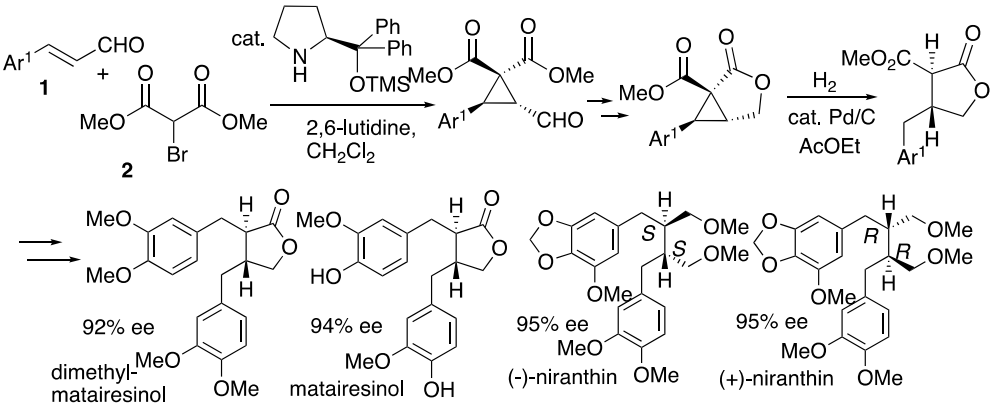
(信州大繊維[1]・国立感染研[2]) ○太田凌太郎[1]・大嶋美月[2]・渡士幸一[2]・嶋崎典子[2]・西井良典[1]

Asymmetric total synthesis of bioactive lignans using activated cyclopropanes and bioassay of (-)- and (+)-niranthin against hepatitis B and influenza viruses ([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University*, [2]*National Institute of Infectious Desease*) ○Ryotaro Ota,[1] Mizuki Oshima,[2] Koichi Watashi,[2] Noriko Shimasaki,[2] Yoshinori Nishii[1]

We achieved the asymmetric total syntheses of four bioactive lignans: matairesinol, dimethylmatairesinol, (-)-niranthin, and (+)-niranthin. Key reactions include the Pd-catalyzed reductive ring-opening reaction of enantioenriched cyclopropanes under a hydrogen atmosphere and a highly stereoselective decarboxylation. Using the synthesized niranthin enantiomers, we investigated the relationship between the enantiomer structure and its anti-viral activity against the hepatitis B virus (HBV) and the influenza virus (IFV). The results indicate that although the anti-HBV activity does not differ significantly between these two enantiomers, the anti-IFV activity of (-)-niranthin is more potent than that of (+)-niranthin.

Keywords : Cyclopropane; Lignan; Asymmetric synthesis; anti-viral; structure-activity-relationship

コミカンソウから単離された (-)-ニランシンは抗 B 型肝炎ウィルス活性を有することが報告されている[1]が、エナンチオ選択的全合成は未だ達成されていない。本研究では、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、Pd-C 触媒による接触水素添加条件での活性化シクロプロパンの還元的開環および高立体選択的脱炭酸を鍵反応として、4 種の生物活性リグナン [ジメチルマタイレシノール、マタイレシノール、(-)-ニランシンおよび (+)-ニランシン] の不斉全合成を達成した[2]。ニランシンについては、合成した両対掌体を用いた生物活性試験の結果、B 型肝炎ウィルスに対しては両対掌体が同等の抗ウィルス活性を示し、インフルエンザウィルスに対しては (-)-ニランシンのみが高い抗ウィルス活性を示すことを明らかにした。



1) R.-L. Huang, Y.-L. Huang, J.-C. Ou, C.-C. Chen, F.-L. Hsu, C. Chang, *Phytother. Res*. **2003**, *17*, 449.
2) R. Ota, D. Karasawa, M. Oshima, K. Watashi, N. Shimasaki, Y. Nishii, *RSC Adv*. **2022**, *12*, 4635.

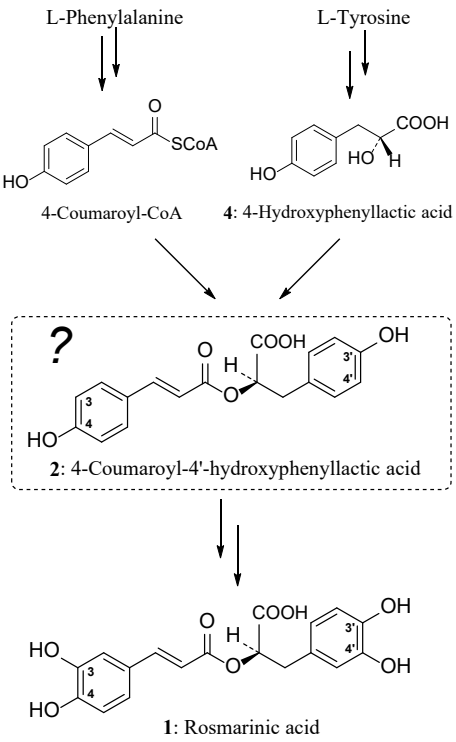
© The Chemical Society of Japan

Identifying biosynthetic intermediate on the metabolic pathway for rosmarinic acid expressed in plant leaves of the Lamiaceae family

([1]*Center for Environment, Health and Field Sciences, Chiba University*) ○Natsuko Kagawa,[1] Yuji Homma[1]

Keywords: Rosmarinic acid; Metabolic identification; Biosynthesis; Organic synthesis; Lamiaceae

Rosmarinic acid (**1**) is a polyphenol widely distributed in plants, including the Lamiaceae family. It has diverse biological activities, such as anti-allergenic and anti-Alzheimer's effects, and then is a valuable raw material derived from plants. The proposed biosynthetic pathway for **1** includes 4-coumaroyl-4'-hydroxyphenyllactic acid (**2**) as an essential intermediate that is an ester of 4-coumaric acid (**3**) and L-4-hydroxyphenyllactic acid (**4**).[1] Recently, we detected the changes of **1**, **3**, and DL-**4** in the concentrations in plants stimulated by particular environmental conditions.[2] Quantitative analyses of intermediates in vivo revealed their accumulation in bioreaction steps and biosynthetic activities. To investigate the esterification activity of the pathway, we synthesized DL-**2** and identified its appearance on the leaves of Lamiaceae plants.



DL-**2** was synthesized from the esterification of 4-coumaric acid and 4-hydroxyphenyllactic acid moieties. The synthesized compound was purified by HPLC and used as an analytical standard for identifying and quantifying compounds that appeared in plant leaves with LC-ESI-MS and HPLC-PDA analysis. Eights types of plants, including *Perilla frutescens* (shiso, four varieties), *Salvia officinalis* (sage), *Ocimum basilicum* (basil), *Tymus vulgaris* (thyme), and *Melissa officinalis* (lemon balm), were cultivated from seeds. Fresh leaves were harvested and soon used for the analysis. The ester **2** was found only in concentrated methanol extracts of *P. frutescens* (green) with the detection of m/z 327 for a molecular ion $[M-H]^-$ of **2**. This meant that intermediate **2** was first identified in vivo in rosmarinic acid-productive plants and that the content of **2** was not much, whereas leaves had abundant rosmarinic acid.

1) M. Petersen, E. Häusler, B. Karwatzki, J. Meinhard, *Planta* **1993**, *189*, 10−14. 2) N. Kagawa, H. Iguchi, M. Henzan, M. Hanaoka, *Food Sci. Nutr.* **2019**, *7*, 1494−1501.

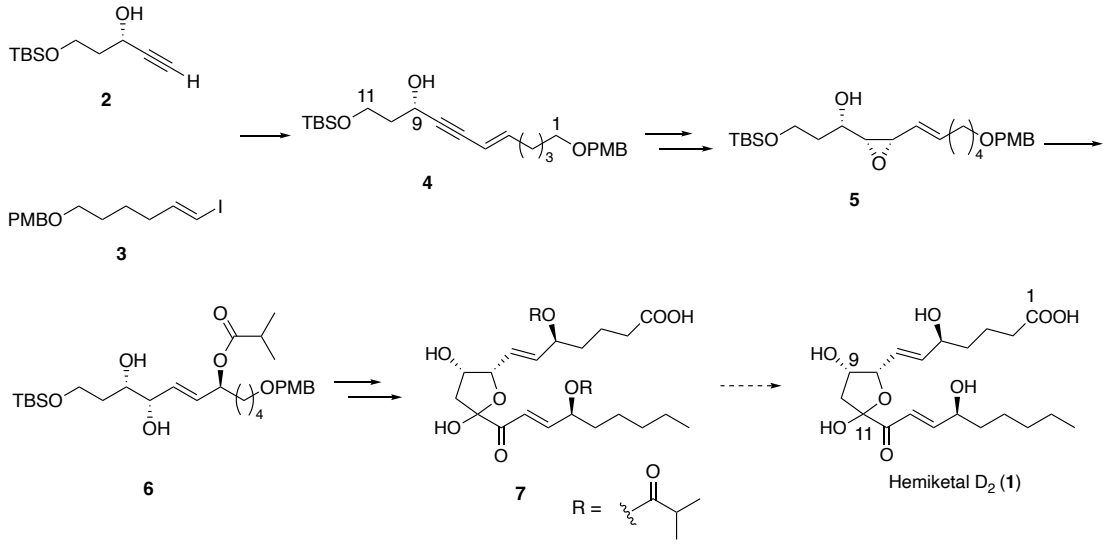
© The Chemical Society of Japan

Hemiketal D_2 の合成研究

（明大理工[1]・明大研究知財[2]）○小林 拓実[1]・小林 雄一[2]・小川 熟人[1]
Synthetic study of Hemikatal D_2 (*[1]School of Science and Engineering, Meiji University, [2]Organization for the Strategic Coordination of Research and Intellectual Properties, Meiji University*) ○Takumi Kobayashi,[1] Yuichi Kobayashi,[2] Narihito Ogawa[1]

We studied the synthesis of Hemiketal D_2 (**1**). Sonogashira-Hagihara coupling reaction of optically active acetylene **2** with iodoolefin **3** gave enyne **4** having a C1–C11 carbon chain. Enyne **4** was converted to vinyl epoxide **5** in several steps, followed by palladium-catalyzed addition of a carboxylic acid to construct the core structure of hemiketal D_2. Compound **6** was then converted to **7** in a several steps.
Keywords : Hemiketal D_2; Palladium-catalyzed reaction; Stereoselective synthesis

Hemiketal D_2 (**1**) はアラキドン酸から代謝されて生じる脂質代謝物の一つである[1)]。今回、我々は Hemiketal D_2 (**1**) の合成を行った。1,3-プロパンジオールから数工程で合成した光学活性アセチレン **2** と5-ヘキシン-1-オールから合成したヨードオレフィン **3** を薗頭-萩原カップリング反応によって連結し、C1–C11 炭素骨格を含むエンイン **4** を得た。この **4** は数工程でビニルエポキシド **5** とした後、パラジウム触媒存在下でカルボン酸を反応させて **6** を立体選択的に構築した。その後、増炭反応によりヘミケタール構造をもつ **7** へ誘導した。



1) Griesser, M.; Suzuki, T.; Tejera, N.; Mont, S.; Boeglin, W. E.; Pozzi, A.; Schneider, C. *Proc. Natl Acad. Sci. U. S. A.* **2011**, *108*, 6945-6949.

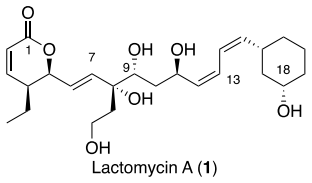
© The Chemical Society of Japan

Lactomycin A の中間体の合成研究

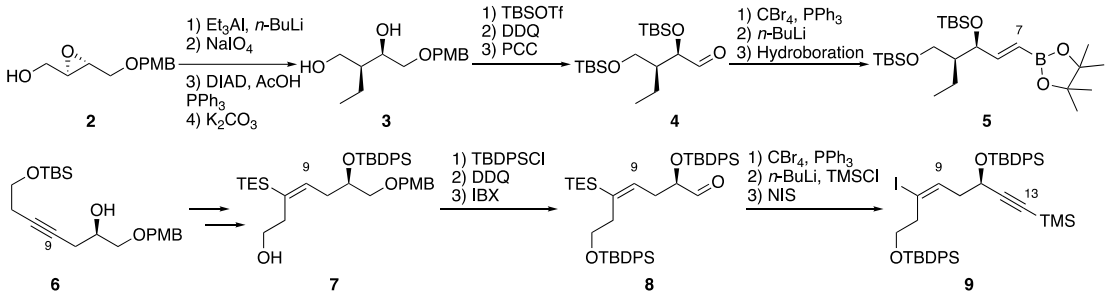
（明大理工 [1]）○儘田 俊輝 [1]・石島 正裕 [1]・小川 熟人 [1]
Synthetic Study of C1-C13 Intermediate of Lactomycin A ([1]*Department of Applied Chemistry, Meiji University*) ○Shunki Mamada,[1] Masahiro Ishijima,[1] Narihito Ogawa[1]

Lactomycin A (**1**) was isolated from *Streptomyces sp* ACT232 in 2018.[1)] In this study, we studied the synthesis the intermediate of lactomycin A. Borane **5** was synthesized from a known optically active epoxy alcohol **2** by regio- and stereoselective insertion of the ethyl group. Then, trisubstituted olefin **7** was obtained from the acetylene **6** by regioselective silylation. The compound **7** converted to the iodoolefin **9** in a several steps via iodination of TES group by NIS. We currently examine the conditions for the Suzuki-Miyaura cross coupling reaction of borane **5** with iodoolefin **9**.

Keywords : Lactomycin; Hydrosilylation; Suzuki–Miyaura cross coupling reaction


Lactomycin A (**1**)

Lactomycin A (**1**) は、2018 年に *Streptomyces sp* ACT232 から単離された天然物である [1)]。本研究では **1** における C1–C13 骨格の構築を検討した。この骨格を構築するために、我々はボラン **5** とヨードオレフィン **9** を用いた鈴木カップリングによって合成することとした。ボラン **5** は、既知の **2** からジオール **3** へ誘導し、保護基の変換と PCC による酸化でアルデヒド **4** とした。このアルデヒド **4** からアセチレンを構築し、ヒドロホウ素化を行ってボラン **5** を得た。一方、ヨードオレフィン **9** は、既知の **6** から白金触媒を用いた位置選択的なヒドロシリル化反応によってシラン **7** とした。その後、保護基の変換および IBX による酸化でアルデヒド **8** とした。最後にアセチレンを構築した後、NIS を反応させてヨードオレフィン **9** へ誘導した。現在、鈴木カップリング反応による C1–C13 骨格の構築を検討している。



1) Y. Sun, R. R. Carandang, Y. Harada, S. Okada, K. Yoshitake, S. Asakawa, Y. Nogi, S. Matsunaga, K. Takada, *Mar. Drugs* **2018**, *16*, 70.

© The Chemical Society of Japan

ポリプレニルキサントン類の合成研究

（東京薬大薬）○才津 萌々・小林 諒真・狩野 朱音・藤本 裕貴・重田 雅之・矢内 光・松本 隆司
Synthetic study of naturally occurring polyprenylated xanthone derivatives (*Tokyo University of Pharmacy and Life Sciences*) ○Momo Saitsu, Ryouma Kobayashi, Akane Kano, Yuuki Fujimoto, Masayuki Shigeta, Hikaru Yanai, Takashi Matsumoto

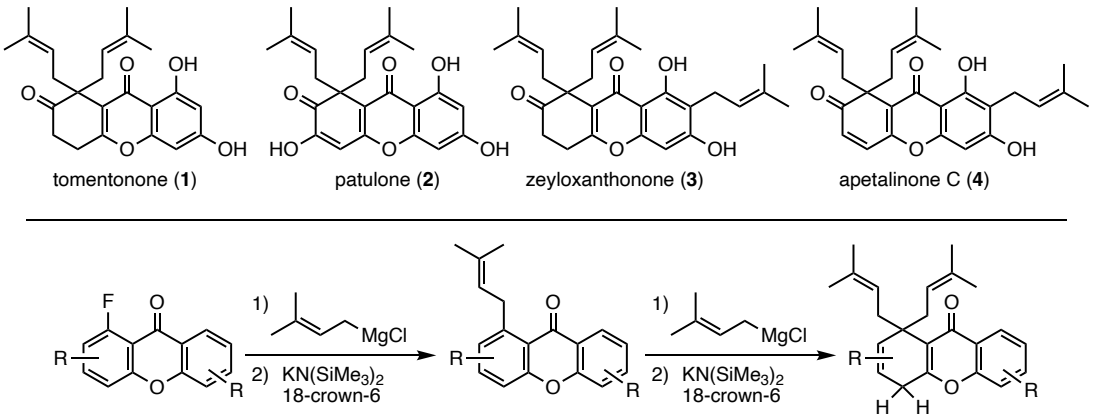
Prenylated xanthones and xanthonoids are a large class of plant-derived secondary metabolites. Among those, the derivatives with the unique 1,1-diisoprenyl-1*H*-xanthene-2,9-dione structure have drawn significant biogenetic and chemotaxonomic interests. This particular structural feature also renders these natural products attractive targets of organic synthesis by the challenge of selective installation of two isoprenyl moieties at the same position of a xanthone skeleton.

Here, we discuss on the total syntheses of tomentonone (**1**), patulone (**2**), zeyloxanthonone (**3**) and apetalinone C (**4**) which have achieved by utilizing the uncommon anion-assisted aromatic oxy-Cope rearrangement for the key *gem*-diisoprenylation.[1]

Keywords : Xanthone; Isoprenylation; Total Synthesis

天然からはプレニル側鎖をもつキサントン誘導体が膨大な数見出されている。それら化合物の中で，キサントン骨格の１つのベンゼン環が脱芳香化しており，そこに２つのイソプレニル基がジェミナル置換した構造をもつ誘導体は，生合成および化学分類学的な観点から重要であり，また，合成化学の標的化合物としても興味深い。

本講演では，そのような構造をもつ天然物 tomentonone（**1**），patulone（**2**），zeyloxanthonone（**3**）および apetalinone C（**4**）の全合成について述べる。いずれの合成も，我々の開発した「アニオン促進型 aromatic oxy-Cope 転位反応によるキサントンへのプレニル側鎖導入法」[1] を基盤とするものである。また，この合成手法に関連する最新の成果についてもあわせて述べる。



1. (a) *Synlett* **2016**, *27*, 848; (b) *Ibid.* **2023**, in press (DOI: 10.1055/s-0042-1751395)

© The Chemical Society of Japan

サキシトキシン C11 位第三級アルコール型誘導体の合成と電位依存性 Na チャネル阻害活性評価

（東農工大院工 [1]・東北大院農 [2]・筑波大医学医療 [3]）○前野華子 [1]・濡木絢斗 [1]・石塚颯 [1]・髙栁優夏 [1]・千葉 修 [2]・吉尾柊太郎 [2]・小林 巧 [2]・広川貴次 [3]・此木敬一 [2]・山下まり [2]・長澤和夫 [1]

Synthesis of saxitoxin derivatives with a tertiary alcohol and a side chain at C11 and evaluation of their Na_VCh-inhibitory activity ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*, [2]*Graduate School of Agricultural Science, Tohoku University*, [3]*Division of Biomedical Science, University of Tsukuba*) ○Kako Maeno[1], Ayato Nureki[1], Yuka Takayanagi[1], Hayate Ishizuka[1], Osamu Chiba[2], Shutaro Yoshio[2], Takumi Kobayashi[2], Takatsugu Hirokawa[3], Keiichi Konoki[2], Mari Yotsu-Yamashita[2], Kazuo Nagasawa[1]

Saxitoxin (STX; **1**) is a guanidine alkaloid that shows a potent voltage-gated sodium channel inhibitory activity. In this study, we synthesized new STX derivatives and examined their Na_VCh inhibitory activities. We synthesized new STX derivatives **3**–**7** bearing a tertiary alcohol at C11 by Mukaiyama-type aldol condensation reaction and subsequent hydration of the resulting double bond. Among the derivatives, we found that **3**, **5**–**7** showed potent inhibitory activity against $Na_V1.5$ with IC_{50} values of 7.8–59.6 nM.

Keywords : saxitoxin; guanidine alkaloid; voltage-gated sodium channel; structure-activity relationship

【目的】 電位依存性ナトリウムチャネル (Na_VCh) には、9 種類のサブタイプ ($Na_V1.1$–1.9) が存在し、フグ毒テトロドトキシン (TTX) に対する感受性の差異により、TTX 感受型 (TTX-s: $Na_V1.1$–1.4, 1.6, 1.7) と TTX 抵抗型 (TTX-r: $Na_V1.5$, 1.8, 1.9) とに大別される。中でも、TTX-r 型 Na_VCh は心疾患やがん性疼痛の創薬標的であり、その選択的リガンドの創製が求められている。当研究室ではこれまで、強力な Na_VCh 阻害活性を示す麻痺性貝毒サキシトキシン (STX; **1**, Figure) をリードに、TTX-r 型 Na_VCh 阻害剤の創製研究を行なっている。本研究では、C11 位に第三級アルコールを有する新規 STX 誘導体 **3**–**7** の合成と活性評価を行った。

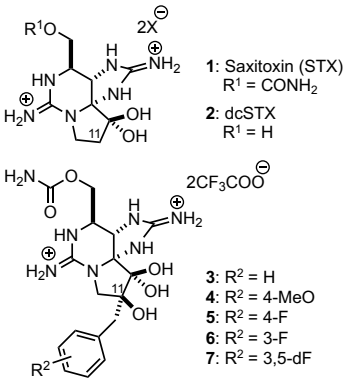


Figure. Structures of STX (**1**), dcSTX (**2**), and STX derivatives **3**–**7**

【実験・結果】 STX 保護体[1]に対して向山型アルドール縮合反応と二重結合に対する水和反応を行うことで、C11 位第三級アルコールを構築し、新規 STX 誘導体 **3**–**7** を合成することができた (Figure)。**2**–**7** について Neuro 2A 細胞[2]を用いて阻害活性を評価したところ、**3**–**7** はコントロール化合物である dcSTX (**2**, Figure)と比較して強力な阻害活性を示した (EC_{50} = 3.0–8.1 nM, Table)。さらに、**3**–**7** についてホールセルパッチクランプ法を用いて $Na_V1.2$、1.5、1.7 に対する阻害活性を評価したところ、**2** が $Na_V1.5$ (TTX-r) に対してほとんど阻害活性を示さないのに対して、誘導体 **3**、**5**–**7** は TTX-r 型である $Na_V1.5$ に対し、強力な阻害活性を示すことを見出した (IC_{50} = 7.8–59.6 nM, Table)。

Table. Na_VCh-Inhibitory activity of STX derivatives **3**–**7**

STX derivatives	EC_{50} [nM] Neuro 2A	IC_{50} [nM] $Na_V1.2$ (TTX-s)	$Na_V1.5$ (TTX-r)	$Na_V1.7$ (TTX-s)
dcSTX (**2**)	26.0	24.5	>300	89.6
3	8.1	27.0	59.6	>300
4	3.9	92.1	>300	>300
5	5.5	38.6	36.1	>300
6	3.0	6.1	7.8	57.8
7	4.3	14.1	23.2	180.6

【参考文献】 1) K. Nagasawa, *et al*., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11600–11603; 2) M. Yotsu-Yamashita, *et al*., *Toxicon* **2003**, *42*, 557–560.

© The Chemical Society of Japan

ピペラジン含有アルカロイド化合物の合成研究

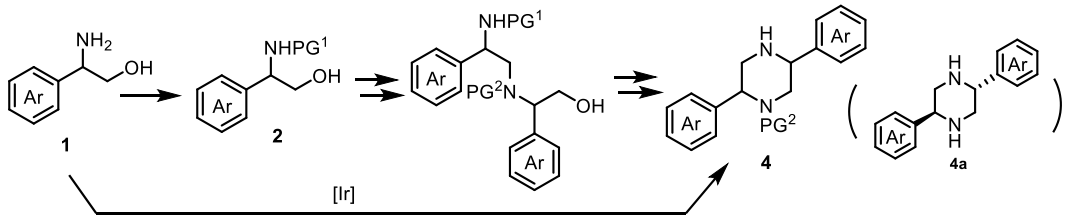
(慶大理工) ○荒井 将盛・藤井 秀輔・松丸 尊紀・藤本 ゆかり

Synthetic study of alkaloids containing piperazine (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Masamori Arai, Shusuke Fujii, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Piperazine, a heterocyclic compound found in many alkaloids, has recently been widely used in medicinal chemistry.[1)] However, the selective synthesis of aryl-substituted piperazine derivatives has not been fully established, and a readily usable synthetic method is requisite for the wider application. In this study, we focused on piperazine derivatives with aryl substituents at the 2- and 5-positions. Using the corresponding amino alcohols as the starting materials, we developed novel synthetic methods for the piperazine derivatives. Firstly, a stepwise reductive amination approach was examined for the synthesis of 2,5-disubstituted piperazine ring. Secondly, we also succeeded in developing a concise synthetic route of disubstituted piperazine by iridium-catalyzed alcohol amination method,[2)] in a stereoselective manner.
Keywords : piperazine; alkaloid; stereoselective synthesis; iridium catalyst

ピペラジンは多くのアルカロイド類に含まれる複素環式化合物であり、近年、創薬化学においても多く活用されている [1)]。その一方で、ピペラジンの環上炭素に芳香族置換基を有する化合物は選択的合成が難しいものも多く、簡便な新規合成法が必要とされている。

本研究では対応するアミノアルコール **1** を原料とした、ピペラジン環の 2 位および 5 位に芳香族置換基を有する環構造 **4** の構築法開発を行った。まず、段階的な結合生成による環構築を行う手法として、還元的アミノ化を用いる手法を検討し、一方のアミノ基を保護した中間体 **2** を用いて片方の結合生成後に環構築を行う合成法を開発した。一方、イリジウム触媒によるアルコール･アミノ化法 [2)] を応用することにより、保護基を用いずに化合物 **1** から一挙にピペラジン環を構築する、簡便な 2,5-二置換ピペラジン環の合成法開発に成功した。本反応においては *trans* 選択的に目的物を得ることにも成功した。



1) Gettys, K. E.; Ye, Z.; Dai, M. *Synthesis* **2017**, *49*, 2589.
2) Fujita, K.; Kida, Y.; Yamaguchi, R. *Heterocycles* **2009**, *77*, 1371.

© The Chemical Society of Japan

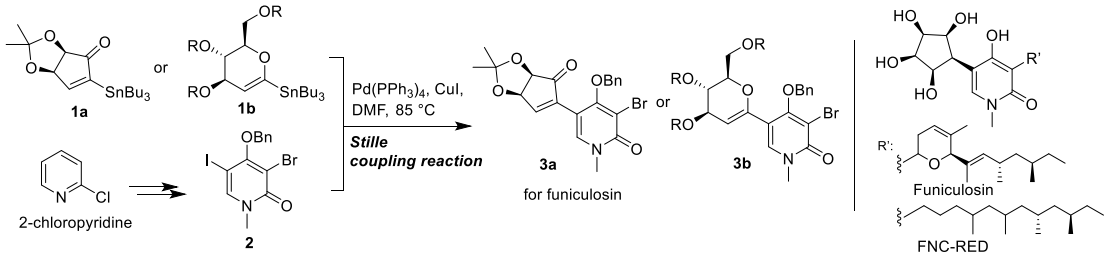
真菌由来アルカロイド Funiculosin 左セグメントの合成研究

(慶大理工) ○関田 大輝・見並 孝哉・山口 涼佑・随 尚人・佐藤 啓介・松丸 尊紀・藤本 ゆかり
Synthetic studies for the left segment of funiculosin (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Hiroki Sekita, Takaya Minami, Ryosuke Yamaguchi, Naoto Zui, Keisuke Sato, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Funiculosin is an alkaloid isolated from soil-derived fungi and is known to exhibit antifungal activity against pathogenic fungi. The reduction product FNC-RED is known to have agonist activity against the innate immune receptor TLR4/MD-2. Funiculosin and FNC-RED have a common left segment, which contains characteristic all-*cis*-cyclopentanetetraol moiety and pyridone moiety. In this study, we developed a synthetic method to facilitate the conversion of the characteristic left segment structure into the analogues. Synthetic key intermediates **3** was synthesized by stille coupling using cyclic tin compound (**1a** or **1b**) and pyridone from 2-chloropyridine. The compound **3a** or **3b** were used for further synthesis for funiculosin and its analogues.
Keywords : alkaloid; funiculosin; pyridone; cyclopentanetetraol

Funiculosin は、土壌由来真菌から単離されたアルカロイドであり、病原真菌に対する抗真菌活性を示すことが知られている [1)]。また、その還元生成物である FNC-RED は自然免疫受容体 TLR4/MD-2 に対してアゴニスト活性を有することが知られている [2)]。Funiculosin ならびに FNC-RED はオールシスシクロペンタンテトラオール骨格およびピリドン環からなる左セグメントを有する。

本研究においては、特徴的な左セグメント構造について、類縁体への変換を容易にする合成法を開発した。すなわち、まず、D-ribose から得られる環状スズ化合物 **1a** および 2-chloropyridine から得られるピリドン **2** を Stille カップリング反応を用いて結合させることで中間体 **3a** へ誘導した。同様の反応を用いることにより、極性のシクロペンタンテトラオール部位について変換した類縁体 **1b** とピリドン **2** とのカップリングにも成功するとともに、右セグメントへの脂質導入手法の開発を行った。以上の方法により、多様な funiculosin 類縁体への展開を可能とする手法を確立した。



1) Ando, K.; Arima, K. et al. *J. Antibiot*. **1969**, *22*, 189. 2) Okamoto, N.; Fukase, K.; Fujimoto, Y.; Nagai, Y.; Takatsu, K. et al. *J. Biol. Chem.* **2017**, *292*, 15378. 3) Inuki, S.; Fujimoto. Y. et al. *J. Org. Chem*. **2019**, *84*, 12680.

© The Chemical Society of Japan

セレノシステインを含むレクチン PhoSL 誘導体の合成研究

（高知大理工[1]）○和泉 雅之[1]
Synthetic Studies of Laction PhoSL Derivative containing Selenocysteine Residues ([1]*Faculty of Science and Technology, Kochi University*) ○Masayuki Izumi[1]

Core fucose-binding lectin PhoSL is a small protein that consists of 40 amino acid residues and one disulfide bond between Cys10 and Cys17. To examine the effect of the disulfide bond on the structure and the lectin activity, cysteine residues were substituted with selenocysteine. To synthesize the PhoSL derivative containing selenocysteine at positions 10 and 17, the polypeptide chain was divided into three peptide segments, *i.e.* PhoSL(1–9), PhoSL(10–16), and PhoSL(17–40). Each peptide segment was synthesized by Fmoc solid phase peptide synthesis, and PhoSL(1–9) and PhoSL(10–16) were synthesized as peptide-α-hydrazide. Selenazolidine-L-carboxylic acid was incorporated into positions 10 and 17. Ligation reactions between these three segments using peptide-α-thioester or peptide-α-selenoester will be discussed.
Keywords : Chemical protein synthesis; Lectin; Selenocysteine

コアフコース認識レクチン PhoSL は、一本のジスルフィド結合を有するアミノ酸 40 残基の小さなタンパク質である。本研究では、ジスルフィド結合がレクチンの立体構造と糖鎖認識能に与える影響を調べるため、ペプチド固相合成法とペプチド連結反応を利用してシステイン残基をセレノシステイン残基に置換した PhoSL の化学合成を検討したので報告する。

PhoSL は 10 残基目と 17 残基目にシステイン残基を有する。これらをセレノシステイン残基に置換するため、PhoSL(1–9), PhoSL(10–16), PhoSL(17–40)の 3 つのペプチドセグメントに分割し、それぞれ Fmoc 固相合成法により合成した。PhoSL(10–16)および PhoSL(17–40)の N 末端にセレノシステインを導入するため、市販の L-セレノシスチンから合成した Boc-L-セレナゾリジンカルボン酸[1]を縮合した。PhoSL(1–9)および PhoSL(10–16)は、ペプチド連結反応を行うためペプチドヒトラジドとして合成した。PhoSL(1–9)-ヒドラジドの C 末端はバリンであるため、セレノエステルに変換[2]し、ジセレニドセレノエステルライゲーション[3]を行ったところ、反応は速やかに進行し PhoSL(1–10U–16)-ヒドラジドが得られた。現在、PhoSL(1–10U–16)と PhoSL(17U–40)の連結反応を検討している。

APVPVTKLV + UDGDTYK + UTAYLDFGDGRWVAQWDTNVFHTG

図. セレノシステイン含有 PhoSL ペプチドセグメントのアミノ酸配列

1) Reddy, P. S.; Dery, S.; Metanis, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 992-995.
2) Li, Y.; Liu, J.; Zhou, Q.; Zhao, J.; Wang, P. *Chin. J. Chem* . **2021**, *39*, 1861-1866.
3) Mitchell, N. J.; Malins, L. R.; Liu, X.; Thompson, R. E.; Chan, B.; Radom, L.; Payne, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14011-14014.

© The Chemical Society of Japan

ブロメラインインヒビターVI のペプチド固相合成とフォールディングの検討

(東海大院理[1]・東海大先進生命研[2]) ○赤星 佐和[1]・岩岡 道夫[1,2]

Examination of the Solid-Phase Peptide Synthesis and Folding of Bromelain Inhibitor VI

([1]*Tokai University Graduate School of Science,* [2]*Tokai University Institute of Advanced Biosciences*) ○Sawa Akaboshi[1], Michio Iwaoka[1, 2]

Bromelain inhibitor VI (BI-VI) is a cysteine proteinase inhibitor isolated from pineapple stems with a molecular weight of about 6k Da. This small cysteine-rich protein consists of a heavy chain with 41 residues and a light chain with 11 residues and is stabilized with five disulfide (S-S) bonds, three of which are formed between the two peptide chains. In previous studies, BI-VI was obtained by extraction and purification from pineapple stems. In this study, we examined the chemical synthesis of BI-VI applying the solid-phase peptide synthesis of the two chains and the folding through the native-chain assembly method. The results will be presented and discussed.

Keywords : Solid-phase synthesis, Native chain assembly, Oxidative folding

ブロメラインインヒビターVI (BI-VI) (Fig.1)はパイナップルの茎に存在するシステインプロテアーゼインヒビターであり、41 個のアミノ酸からなる重鎖と 11 個のアミノ酸からなる軽鎖の２本のペプチド鎖からなる分子量約 6,000 の小タンパク質である[1]。このタンパク質はシステイン残基を重鎖に７つ、軽鎖に３つ持ち、５つのジスルフィド結合で安定化されている。そのうち３つのジスルフィド結合は 2 本のペプチド鎖間で形成される。従来の研究において、BI-VI はパイナップルの茎から抽出・精製することで得られてきた。本研究では、ペプチド固相合成と天然鎖アセンブリー法によるフォールディングにより BI-VI を化学合成することを計画した。天然鎖アセンブリー法[2]は、無保護のペプチド鎖同士を混合することで S-S 結合で連結されたヘテロ会合体を効率よく得る手法で、インスリンの効率的な化学合成に応用されている。BI-VI の２本のペプチド鎖の固相合成とその酸化的フォールディングの検討結果について報告する。

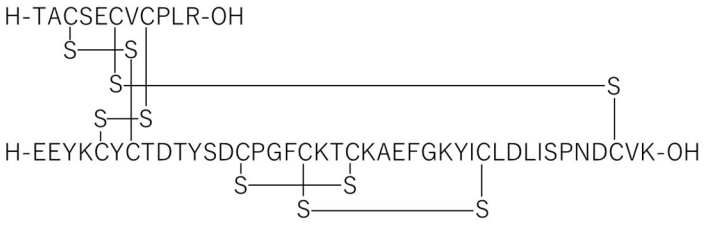


Fig.1 The amino acid sequence and the S-S bonding pattern of bromelain inhibitor VI (BI-VI).

[1] K. Hatano, M. Tanokura, K. Takahashi, *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, **1996**, *72*, 104-107.
[2] K. Arai, et al., *Commun. Chem.*, **2018**, *1* 26.

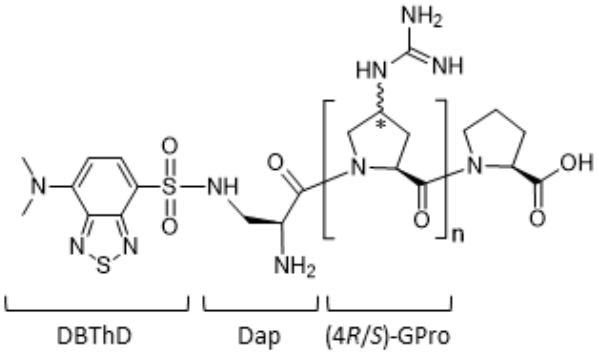
© The Chemical Society of Japan

ベンゾチアジアゾール型蛍光団を有する蛍光標識ペプチドの合成と応用

（群馬大院理工）○山田 圭一
Synthesis and Application of Fluorescent Peptide Containing Benzothiadiazole Fluorophore
(*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Keiichi Yamada

Fluorescent amino acid derivatives possessing small-size fluorophore are useful building blocks for visualizing intracellular behavior of bioactive peptides with minimizing conformational perturbation and the effect on biological properties. In this study, we synthesized L-2,3-diaminopropionic acid (Dap) derivatives possessing photostable 2,1,3-benzothiadiazole (DBThD[1)]) fluorphore (Xxx-Dap(DBThD)-OH, Xxx=Boc and Fmoc). We successfully incorporated Dap(DBThD) residue into cell penetrating peptides containing (4*R*/*S*)-guanidino-L-Pro residues. In addition, subcellular localization and bioactivity of these peptides will be reported.
Keywords : Fluorescent peptides; Benzothiadiazole; Cell penetrating peptides

分子サイズの小さい可視光励起可能な蛍光団を有するアミノ酸誘導体は，生物活性ペプチドの構造や機能への影響を抑えつつ細胞内挙動を可視化するための有用なビルディングブロックとなりうる．本研究では高い光安定性を有する 2,1,3-ベンゾチアジアゾール型蛍光団 DBThD[1)]を側鎖に導入した L-2,3-ジアミノプロピオン酸(Dap)誘導体 Xxx-Dap(DBThD)-OH (Xxx = Boc, Fmoc)を合成し、その光物理的性質を調べた．また，Dap(DBThD)を(4*R*/*S*)-guanidino-L-Pro (GPro)を構成単位とする polyproline II helix 型膜透過性ペプチドの N 末端に導入した蛍光性ペプチド H-Dap(DBThD)-$(GPro)_7$-Pro-OH を合成し，その細胞内局在および生物活性を調べた結果についても併せて報告する．



1) Uchiyama, S.; Kimura, K.; Gota, C.; Okabe, K.; Kawamoto, K.: Inada, N.; Yoshihara, T.; Tobita, S. *Chem.Eur. J.* **2012**, *18*, 9552-9563.

© The Chemical Society of Japan

RaPID セレクションを用いた免疫チェックポイントを阻害するペプチドの開発

（東京大学[1]）ロー　ニコラス　イー　ビン[1]・相川 春夫[1]・寺坂 尚紘[1]・菅 裕明[1]
Discovery of Chemoselective Peptides for the Inhibition of an Immune Checkpoint Interaction via RaPID Selection ([1]*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) Nicholas Yi Bin Loh,[1] Haruo Aikawa,[1] Naohiro Terasaka,[1] Hiroaki Suga[1]

Immune checkpoints, the interaction between proteins on immune cells (NKG2A) and proteins on normal cells (HLA-E), are an important feature in the prevention of attacks of immune cells on normal cells (Fig. 1A). HLA-E, however, is upregulated in cancer cells, exhibiting the “don’t eat me” signal by binding to NKG2A. Furthermore, NKG2C, a member of the NKG2 family, also interacts with HLA-E and is known to be an activating receptor for some immune cells, emphasizing the need for potential inhibitors to be selective to NKG2A over NKG2C. In this work, we discovered selective macrocyclic peptides via two sets of modified *in vitro* selection, known as the RaPID system, using a random peptide library followed by a focused peptide library (Fig. 1B). The hit peptide bound only to NKG2A with K_D of about 200 nM. This selective peptide can potentially inhibit the immune checkpoint interaction without deactivation of immune cells possessing NKG2C. Details of the library construct and peptide sequences will not be disclosed due to potential patent applications.
Keywords :Peptide drug discovery; Immune checkpoint inhibition; mRNA display; Macrocyclic peptides

免疫細胞上の NKG2A と正常細胞上の HLA-E の相互作用により形成される免疫チェックポイントは、免疫細胞が正常細胞を攻撃するのを防ぐための重要な機能である。しかし癌細胞はタンパク質 Y を高発現し、NKG2A との相互作用によって免疫から逃避することが知られている。また NKG2 ファミリーに含まれる NKG2C は、HLA-E と結合することにより一部の免疫細胞の活性化を担うため、阻害剤の開発には標的選択性が必要である。本研究では環状ペプチドセレクション（RaPID システム）において、ランダムライブラリを用いた一次セレクションおよびフォーカスライブラリを用いた二次セレクションを経て、NKG2A にのみ K_D 約 200 nM で結合する環状ペプチドを開発した。なお、特許出願の可能性があるため、ライブラリ構成およびペプチド配列の詳細は開示しない。

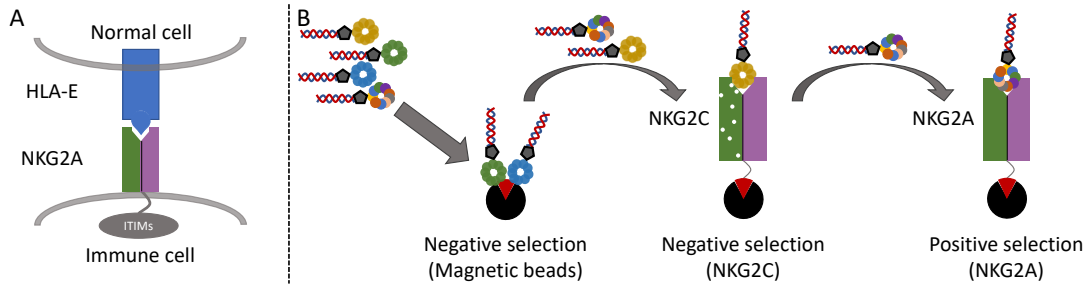


Fig. 1(A) Immune checkpoint interaction between NKG2A and HLA-E. (B) Modified RaPID Selection Procedure.

© The Chemical Society of Japan

光誘起型環化反応を用いたトポイソメラーゼ阻害剤の光構築

（東北大多元研 [1]・東北大院理 [2]）○川森 有沙 [1,2]・岡村 秀紀 [1,2]・飯田 百香 [1,2]・金山 唯 [1,2]・永次 史 [1,2]
Photo-construction of topoisomerase inhibitors by the photo-inducible cyclization reaction ([1]*IMRAM, Tohoku Univ.*, [2]*Grad.Sch.Sci., Tohoku Univ.*) ○ Arisa Kawamori,[1,2] Hidenori Okamura,[1,2] Momoka Iida,[1,2] Yui Kaneyama,[1,2] Fumi Nagatsugi[1,2]

Photocontrol of drug activity has been attracting considerable attention as a method to develop medicine with less side effects. Our group recently developed a novel photocyclization reaction which proceeds *via* N-O homolysis of *o*-nitrobenzyl (*o*NB) oxime ether under biological conditions. In this study, we aimed to demonstrate photo-triggered construction of drug molecules in living cells using our photoreaction. Specifically, we designed precursor molecules that provide topoisomerase I inhibitors upon photocyclization reaction. We will report details of molecular design, synthesis, and photoreaction in the presentation.
Keywords : Photoreaction, Prodrug, Topoisomerase I inhibitor, N-containing aromatics, Cyclization reaction

薬理効果の光制御は、副作用の少ない薬効発現につながるため、大きな注目を集めている。その代表例として、薬物分子を光切断性保護基と結合させ、光で活性を制御する光ケージド法が活発に研究されてきた。しかし、光切断性保護基を用いる本法では、光保護基を導入可能な置換基が必要であり、適用可能な化合物が限られるという問題点がある。一方、当研究室では、*o*-ニトロベンジル（*o*NB）基を付与したビアリールオキシムに光を照射することで、細胞内でフェナントリジン骨格を構築できる分子内光環化反応の開発に成功している [1)]。本研究では、新規光環化反応を用いて、従来法を適用できなかった薬物分子の光制御を実証することを目的とした。具体的には、トポイソメラーゼ I の阻害剤である Topovale[2)]に着目した。Topovale は、正常細胞にも毒性を示すためプロドラッグ化が有効と考えられるが、光ケージド法の適用は困難である。そこで、新規光環化反応を介して Topovale 誘導体を与える前駆体を設計した（図 1）。発表では、分子設計と合成及び光反応の詳細について議論する。

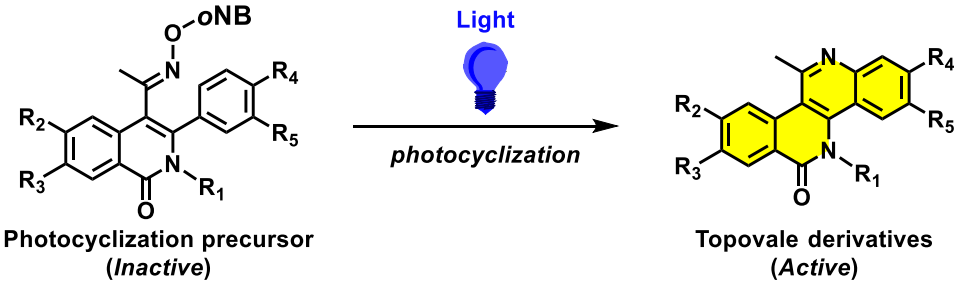


図 1 分子内光環化反応によるトポイソメラーゼ I 阻害剤の光構築

1) H. Okamura*, M. Iida, Y. Kaneyama, F. Nagatsugi*, *Org. Lett.* **2023**, *accepted*.
2) T. K. Li, P. J. Houghton, S. D. Desai, *et al.*, *Cancer Res.* **2003**, *63*, 8400-8407.

© The Chemical Society of Japan

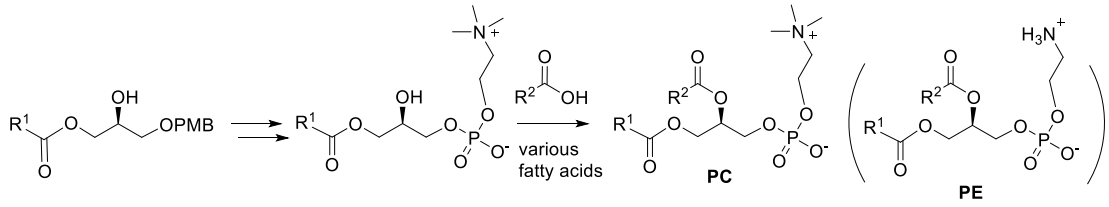
免疫調節性機能解明を目指したグリセロ型リン脂質化合物の合成法開発

（慶大理工）○川手菜々子・末吉 耕大・松丸 尊紀・藤本 ゆかり
Synthetic study of glycerophospholipids for evaluation of the immunomodulation (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Nanako Kawate, Kodai Sueyoshi, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Glycerophospholipids, the most major complex lipids in cell membrane, have a variety of fatty acid moieties, including unsaturated fatty acids. It has been reported that the phospholipids bind to CD1d, which presents lipid antigens for immune modulation, and the lipids barely activate the system. In the lipid antigen presentation, the structures of the fatty acyl groups usually effect on the immunomodulatory functions. However, the chemical synthesis of some glycerophospholipids with various fatty acyl groups have not been reported. We therefore developed a synthetic method, particularly applicable to the phospholipids containing various acyl groups.
Keywords: phospholipid; unsaturated fatty acid; immunomodulation; chemical synthesis

代表的な細胞膜構成複合脂質として知られるグリセロ型リン脂質は、飽和あるいは不飽和脂肪酸などの様々な脂肪酸構造を含有し多様な役割を果たしている。内在性グリセロ型リン脂質であるホスファチジルエタノールアミン（PE）、ホスファチジルコリン（PC）は抗原提示細胞上で脂質抗原提示を担う CD1d と相互作用することが報告されている一方で、免疫活性化はほとんど起こさないことが知られている。

一方、多様な脂質含有リン脂質については、化学合成の報告が無い化合物も多く、網羅的かつ詳細な生物活性機能の構造活性相関解析は必ずしも行われていない場合も多い。そこで本研究では不安定なアシル基を含む、様々な脂質含有構造の合成が可能な合成法の開発を行い、共通のグリセロール誘導体から PE および PC それぞれを合成する手法を確立した。さらに合成したグリセロリン脂質と CD1d との結合親和性評価も行ったので報告する。



1) Lin, C. et al. *Chem. Eur. J.* **2013***, 19,* 7989.
2) Miyoshi, H. et al. *J. Biol. Chem*. **2019**, *294*, 679.

© The Chemical Society of Japan

ホスフィン酸リガンドを有するレシオメトリック型 Mg^{2+}蛍光プローブの開発と細胞イメージングへの応用

（慶應義塾大学 [1]）○黒沼 柚花 [1]・熊田 怜 [1]・坂間 亮浩 [1]・新藤 豊 [1]・岡 浩太郎 [1]・チッテリオ ダニエル [1]・蛭田 勇樹 [1]

Development of Phosphinate Ligand-based Ratiometric Fluorescent Probe for Intracellular Mg^{2+} Imaging

([1]*Keio University*) ○Yuzuka Kuronuma,[1] Rei Kumada,[1] Akihiro Sakama,[1] Yutaka Shindo,[1] Kotaro Oka,[1] Daniel Cittterio,[1] Yuki Hiruta[1]

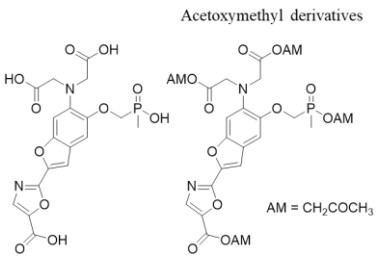
Divalent metal cations such as Ca^{2+} and Mg^{2+} plays essential roles in cells. However, its detailed control mechanism is yet to be elucidated. It is necessary to develop fluorescent probes that quantitatively detect the intracellular concentration change of those cations. Ca^{2+} probes with high selectivity have been developed, but conventional Mg^{2+} probes had a problem on selectivity. A phosphinate featured compound called APDAP (*o*-aminophenol-*N*, *N*-diacetate-*O*-methylene-methylphosphinate)[1] was reported as promising ligand with high selectivity for Mg^{2+}, but its intracellular application is yet to be achieved. In this study, we aimed at cellular application of APDAP and developed a fluorescent probe by introducing APDAP to Mag-Fura-2 structure,[2] which is a conventional ratiometric Mg^{2+}. The spectroscopic evaluation and cellular application of this fluorescent probe was conducted.

The fluorescent probe showed ratiometric concentration response not only for Mg^{2+}, but also for Ca^{2+}. It did not respond to Mg^{2+} at the concentration required for intracellular imaging. On the other hand, since dissociation constant for Ca^{2+} was 100 μM order, the possibility of application as a low-affinity Ca^{2+} was indicated.

Keywords : Fluorescent probe; Magnesium ion; Cell imaging

カルシウムイオン Ca^{2+}やマグネシウムイオン Mg^{2+}などの二価金属カチオンは、細胞内で重要な役割を担う。その詳細な制御機構を解明するため、細胞内の濃度変化を定量的に検出可能な蛍光プローブの開発が求められる。既存の Ca^{2+}プローブは高い選択性を実現している一方、Mg^{2+}プローブは選択性の課題を有する。ホスフィン酸リガンド APDAP (*o*-aminophenol-*N,N*-diacetate-*O*-methylene-methylphosphinate)[1]が高い Mg^{2+}選択性を示す構造として報告された一方、細胞イメージングへの応用例はない。本研究では、細胞イメージングへの応用を目指し、既存のレシオメトリック型プローブ Mag-fura-2[2] に APDAP を導入することで新規蛍光プローブを開発した。

特性評価の結果、Mg^{2+}および Ca^{2+}に対してレシオメトリック型の濃度応答が確認された。Mg^{2+}に対しては細胞イメージングに求められる濃度で応答しなかった一方、Ca^{2+}に対する解離定数は 100 μM オーダーであったことから、低親和性 Ca^{2+}プローブとしての応用可能性が示唆された。



[1] Walter, E. R.; Fox, M. A.; Paker, D.; Williams. J. A. G. *Dalton Trans*. **2018**, *47* (6), 1879-1887.
[2] Raju, B.; Murphy, E.; Levy, L. A.; Hall, R. D.; London. R. E. *Am. J. Physiol., Cell Physiol*. **1989**, *256* (3), 540-548.

© The Chemical Society of Japan

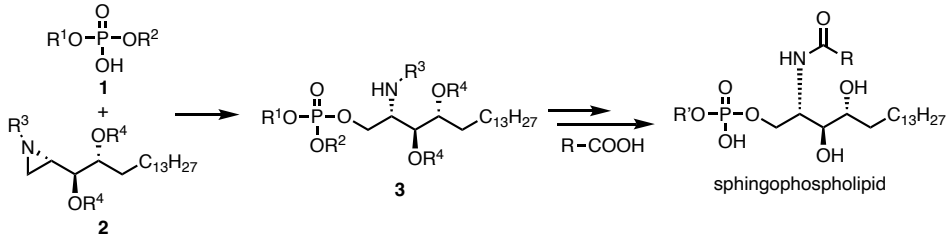
免疫調節性機能解明を目指したスフィンゴリン脂質の合成法開発

(慶大理工) ○南出 光悦・伊藤 明文・川手 菜々子・松丸 尊紀・藤本 ゆかり
Synthetic Study of Sphingophospholipids for Evaluation of the Immunomodulation (*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Koetsu Minamide, Akifumi Ito, Nanako Kawate, Takanori Matsumaru, Yukari Fujimoto

Sphingophospholipids (SPL), such as sphingomyelin, are ones of major endogenous lipids, and has been reported as potential lipid antigens. Although the binding of some SPL to CD1 has been reported, the detailed biological function of the various SPL has not been fully understood. In order to evaluate the effect of the lipid structural motives of SPL on binding to CD1, diversity-oriented synthesis of SPL has been developed. Namely, we designed the synthetic pathway for SPL containing various acyl groups, with introducing the acyl chain in the last steps of the synthesis. Based on the strategy, we also utilized aziridine intermediate **1** for the introduction of the ceramide moiety, and established the practical synthetic methods for SPL.
Keywords：sphingophospholipids; diversity-oriented synthesis; phosphorylation; CD1; antigen presentation

内在性複合脂質の 1 つであるスフィンゴミエリンなどのスフィンゴリン脂質は、CD1 などの細胞表層分子と複合体を形成することにより脂質抗原として免疫調節に関わる可能性が示されている [1)]。一方、スフィンゴリン脂質のアシル鎖は生体内の環境に応じて多様な脂質構造を有する可能性があるが、脂質構造と免疫機構調節の相関の詳細は不明である。

そこで我々は、スフィンゴリン脂質の免疫調節における脂質構造との相関および機能解明のため、多様性指向型合成法の開発を行った。様々な脂質構造を導入したスフィンゴリン脂質を合成するため、アシル鎖のアミド結合形成が合成経路の終盤となるように合成経路を設計した。すなわち、リン酸エステル **1** をスフィンゴシン誘導体より調製したアジリジン **2** [2)]に求核付加させることにより鍵化合物 **3** を合成し、その後アシル型脂質導入を可能にする、多様な構造を有するスフィンゴリン脂質に展開可能な合成法を確立した。



1) a) Macho-Fernandez, E.; Brigl, M. *Front. Immunol.* **2015**, *6*, 362. b) Melum, E. et al. *Nat. Immunol.* **2019**, *20*, 1644. 2) Alcaide, A.; Llebaria, A. *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 2993.

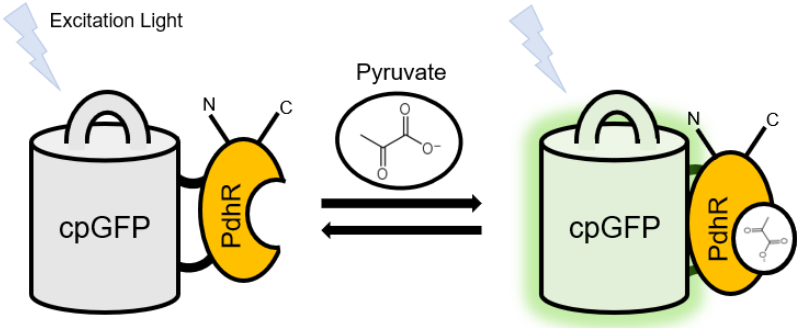
© The Chemical Society of Japan

Towards a high-performance genetically-encoded fluorescent biosensor for pyruvate

([1]*Department of Chemistry School of Science, University of Tokyo*,) ○Carl Suerte,[1] Yusuke Nasu,[1] Takuya Terai,[1] Robert Campbell,[1]
Keywords: Fluorescent Proteins; Biosensors; Protein Engineering;

It is known that neurological diseases are closely related to metabolic abnormalities, but these mechanisms have yet to be fully understood. Genetically-encoded single-fluorescent protein (FP) based biosensors have enabled investigation of these mechanisms through their versatility and high spatial and temporal resolution. A molecule of particular interest is pyruvate, an important metabolite at the intersection of several metabolic pathways. Although a couple of single-FP based biosensors for pyruvate have already been reported, there is still a demand for one that is affinity-tuned and that generates a large pyruvate-dependent fluorescence response.[1,2]

A single-FP based biosensor is composed of an FP inserted into a target binding domain such that target binding induces a confrontational change and subsequent fluorescence change.[3] To construct a prototype pyruvate biosensor (**Figure**), we inserted circularly permuted green FP (cpGFP) into a DNA-binding domain-deleted form of the pyruvate-binding bacterial protein PdhR at 14 different sites using the Alphafold software to predict the structure of cpGFP-inserted PdhR. Of 14 variants, one variant designated Pyron0.1 showed a substantial pyruvate-dependent fluorescence change ($\Delta F/F = 0.16$). To improve the fluorescence response upon pyruvate binding, we optimized the length and sequence of linkers that connect cpGFP and PdhR and then performed directed protein evolution. In this work, we present the latest progress of the directed evolution.



1) R. Arce-Molina, F. Cortés-Molina, P. Sandoval, A. Galaz, K. Alegría, S. Schirmeir, L. F. Barros, A. San Martín, *eLife*. **2020**, *9*, e53917. 2) K. Harada, T. Chihara, Y. Hayasaka, M. Mita, M. Takizawa, K. Ishida, M. Arai, S. Tsuno, M. Matsumoto, T. Ishihara, H. Ueda, T. Kitaguchi, T. Tsuboi, *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 19562. 3) Y. Nasu, Y. Shen, L. Kramer, R. Campbell, *Nat. Chem. Biol.* **2021**, *40*, 509.

© The Chemical Society of Japan

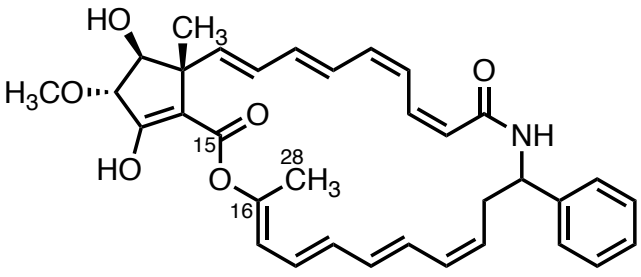
マクロラクタム抗生物質ビリデノマイシンの生合成研究

（東工大理[1]）○横内 大河[1]・宮永 顕正[1]・工藤 史貴[1]・江口 正[1]

Biosynthetic Study of Macrolactam Antibiotic Viridenomycin ([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Taiga Yokouchi,[1] Akimasa Miyanaga,[1] Fumitaka Kudo,[1] Tadashi Eguchi[1]

Viridenomycin is a 24-membered macrolactam antibiotic that is produced by *Streptomyces viridochromogenes*. The unique bicyclic polyketide skeleton of viridenomycin is supposed to be biosynthesized from β-phenylalanine as the starter unit via polyketide pathway and post-polyketide synthase modification. In this study, in order to elucidate the viridenomycin biosynthetic pathway, stable isotope tracer experiment with sodium [1-^{13}C]acetate and sodium [1-^{13}C]propionate was conducted. The results showed that the carbons of the polyketide backbone of viridenomycin are derived from acetate and propionate. The oxygen atom between C15 and C16 in the unique biosynthetic unit consisting of C15, C16, and C28, which is derived from propionate, is likely introduced by Baeyer-Villiger type oxidation during the biosynthesis.
Keywords : Viridenomycin; Macrolactam Antibiotic; Polyketide; Biosynthesis; Stable Isotope Tracer Experiment

ビリデノマイシンは放線菌 *Streptomyces viridochromogenes* が生産する 24 員環マクロラクタム抗生物質であり、β-フェニルアラニンを開始基質部位に有する二環式ポリケチド骨格を有している。本研究では、ビリデノマイシンの生合成経路の解明を目指し、[1-^{13}C]酢酸ナトリウムと[1-^{13}C]プロピオン酸ナトリウムの投与実験を行った。その結果、ビリデノマイシンのポリケチド骨格の炭素原子は、酢酸とプロピオン酸に由来することが明らかとなった。プロピオン酸由来であると分かった C15, C16, C28 からなる生合成ユニットに見られる C15 と C16 の間の酸素原子は、生合成過程において Baeyer-Villiger 型の酸化反応により導入されることが示唆された。



Viridenomycin

© The Chemical Society of Japan

マクロライド抗生物質 FD-891 と virustomycinA の生合成遺伝子改変

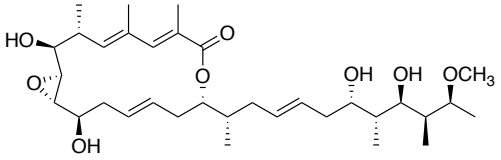
（東工大理[1]）○平野 健太朗[1]・岸川 皓典[1]・坪井 一馬[1]・宮永 顕正[1]・工藤 史貴[1]・江口 正[1]

Engineered Biosynthesis of Macrolide Antibiotics FD-891 And Virustomycin A ([1]*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Kentaro Hirano,[1] Kosuke Kishikawa,[1] Kazuma Tsuboi,[1] Akimasa Miyanaga,[1] Fumitaka Kudo,[1] Tadashi Eguchi[1]

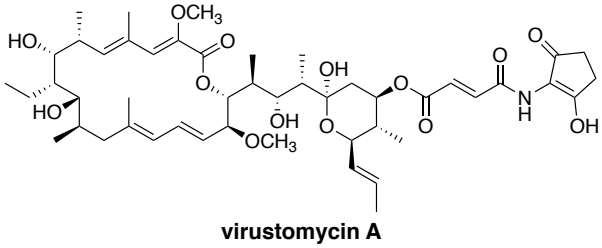
FD-891 and virustomycin A are macrolide antibiotics produced by *Streptomyces graminofaciens* A-8890. So far, we have identified the biosynthetic gene clusters (BGCs) of FD-891 and virustomycin A and clarified that the BGCs are responsible for the biosynthesis by gene inactivation experiments. Acyltransferase (AT), one of the enzyme domains of polyketide synthase (PKS), is an enzyme that recognizes specific acyl-CoA substrates and transfers the acyl group to the acyl carrier protein. Thus, the substrate specificity of AT domains determines the elongated chain unit structure in the formation of polyketide backbone. In this study, to biosynthesize FD-891 and virustomycin A analogs, we have exchanged the AT domains. Further, to obtain additional analogs, we disrupted the genes for post-PKS modification enzymes in the mutant strains, which produce the analogs by the AT domain exchange.

Keywords : Polyketide; Macrolide Antibiotics; Biosynthesis; Polyketide Synthase; Engineered Biosynthesis

FD-891 と virustomycin A は、放線菌 *Streptomyces graminofaciens* A-8890 が生産するマクロライド抗生物質である。当研究室では、これら二つのマクロライド生合成遺伝子クラスターを特定し、遺伝子破壊実験などにより生合成研究を進めている。ポリケチド合成酵素（PKS）の酵素ドメインの 1 つであるアシル基転移酵素（AT）ドメインは、特定のアシル CoA 基質を認識し、アシル基をアシルキャリアタンパク質に転移する酵素であり、ポリケチド炭素骨格形成における伸長鎖ユニット構造を決定づける。本研究では、FD-891 と virustomycin A の類縁体生産を目的として、AT ドメイン交換による類縁体生産を検討した。また、AT ドメイン交換により類縁体を生産する株については、ポスト PKS 修飾酵素の遺伝子破壊株を作成し、新たな類縁体生産を検討した。



FD-891



virustomycin A

© The Chemical Society of Japan

４つのポリエチレングリコール鎖をもつテトラフェニルポルフィリンの合成およびメチル化シクロデキストリンとの相互作用

（同志社大理工）○藤原 悠人・北岸 宏亮
Synthesis of tetraphenylporphyrin having four polyethylene glycol chains and its interaction with methylated cyclodextrins (*Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*) ○Yuto Fujiwara, Hiroaki Kitagishi

Polyethylene glycol (PEG) is a biocompatible polymer. Drug PEGylation may be an effective method for regulating the pharmacokinetic behavior and reducing renal clearance. One problem with the artificial oxygen carrier hemoCD, which developed in our laboratory is its short residence time in the bloodstream after administration to animals due to its small molecular size. Therefore, we research to improve the blood retention time of hemoCD by PEGylation. In this study, we synthesized PEG5000FeTPP which is a tetraarylporphyrin iron complex having four PEG5000 chains at the para position of the phenyl group and measured its inclusion behavior with trimethyl-β-cyclodextrin (TMe-β-CD) and cyclodextrin dimer crosslinked with pyridine linker (Py3CD).
Keywords : Polyethylene glycol; Porphyrin; Cyclodextrin; Inclusion complex; Artificial oxygen carrier

ポリエチレングリコール(PEG)は生体適合性の高い高分子であり、PEG 修飾は薬物の血中薬物動態の制御、腎クリアランスの低下に有効な手段である。我々が以前に報告した水溶性鉄ポルフィリンとピリジンリンカーで架橋されたメチル化シクロデキストリン二量体(Py3CD)からなる人工酸素運搬体 hemoCD[1]は分子サイズが小さいため動物に投与した後血中滞留時間が短いことが問題として挙げられる。そこで hemoCD に PEG を修飾することで血中滞留性の向上を目指している。

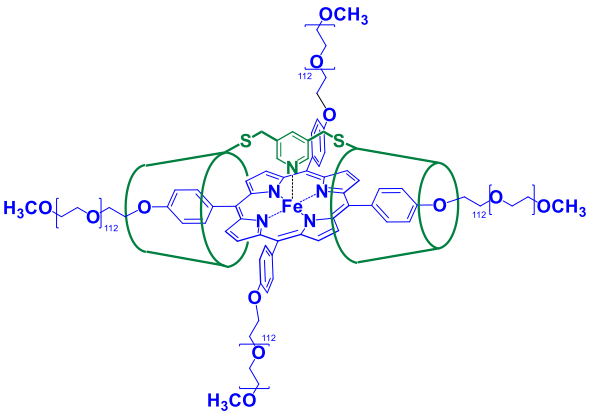


Figure 1. Inclusion complex between Py3CD and PEG5000FeTPP.

今回は hemoCD の構成部分であるテトラアリールポルフィリンの側鎖フェニル基の 4 位に平均分子量 5000 の PEG 鎖を導入した PEG5000TPP を合成し、トリメチル-β-シクロデキストリン(TMe-β-CD)および Py3CD との包接挙動を確認した。また PEG5000TPP に鉄を配位させた PEG5000FeTPP も合成し、同様に TMe-β-CD および Py3CD との包接挙動を確認した(**Figure 1**)。今後、人工酸素運搬体としての機能評価を行う予定である。

1) Kitagishi, H.; Kano, K., *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 148-173.

© The Chemical Society of Japan

人工ヘムタンパク質モデル錯体による細胞内一酸化炭素の定量

（同志社大理工）○桑野　杏那・北岸　宏亮[1]
Quantification of intracellular carbon monoxide in cells using artificial hemoprotein model complex
(*Faculty of Science and Engineering, Department of Molecular Chemistry and Biochemistry, Doshisha University*)○Anna Kuwano, Hiroaki Kitagishi

CO is known as a bioactive gas, which is produced as a byproduct of heme metabolism. Most of the produced CO binds to heme proteins, therefore it was difficult to quantify how much endogenous CO were produced in cells. In this study, we quantified the amount of CO in cells using the CO receptor hemoCD, which was developed in our laboratory. Then, we also try to track fluctuations in endogenous CO associated with cellular circadian rhythm.
Keywords : Carbon monoxide, Heme, Cyclodextrin, CO receptor, Circadian rhythm

一酸化炭素(CO)はヘムが代謝される際の副産物として産生されている。生産された CO は主に生体内でヘムタンパク質と結合するため、生体内の遊離 CO はガスクロマトグラフィーにより定量可能であったが、全ての生体内 CO を定量することは困難であった。我々は以前に開発した高親和性 CO レセプターhemoCD (Figure 1)を用いて、生体サンプルの微量 CO を定量するアッセイ(hemoCD assay)を確立した[1]。本研究では hemoCD assay を用いて、培養細胞に含まれる内因性 CO の定量を試みた (Figure 2)。HeLa 細胞をセルスクレーパーで剥離し、そこへジチオナイトにより還元した hemoCD を添加した。その後、細胞懸濁液を超音波破砕し、遠心分離により細胞を除いた。上澄みをさらにフィルターで濾過した後、濾液の吸収スペクトルを測定した。hemoCD の CO 錯体および deoxy 錯体の割合より CO 量を算出すると、内在性 CO は細胞 10^6 個あたり約 400 pmol 存在した。さらに、内因性 CO は細胞の概日リズムに関与していることが知られており[2]、Aphidicolin により HeLa 細胞を同調し、内因性 CO 量は概日リズムに従う周期によってどのように変動するのか追跡を試みた。

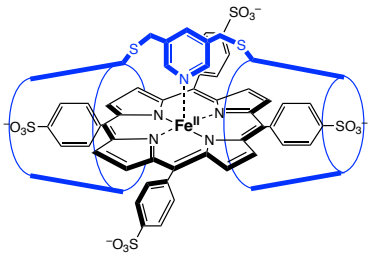


Figure 1. Structure of a CO receptor, hemoCD.

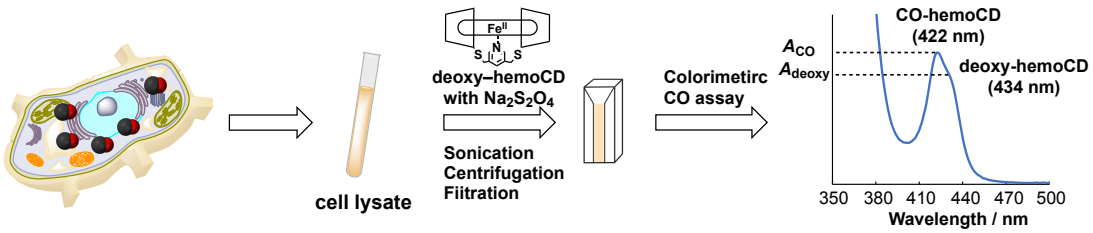


Figure 2. Application of hemoCD to quantify endogenous CO in cells.

1) Mao, Q. *et al. Commun. Biol.,* **2021**, 4, 425.
2) Dioum, E. M. *et al*. *Science.* **2002,** *298*, 2385–2387.

© The Chemical Society of Japan

[P3-3am] 20. Materials Chemistry -Basic and Application-

Fri. Mar 24, 2023 9:40 AM - 11:10 AM Poster Site (Morito Memorial Gymnasium)

[P3-3am-01] Measurement of Circularly Polarized Luminescence (CPL) in various sample form

○Yusuke Kugai[1], Yonezawa Shumpei[1], Pablo Reine Diaz[1], Marine Louis[1], Yamada Mihoko[1], Kawai Tsuyoshi[1] (1. Nara Institute of Science and Technology)

[P3-3am-02] Synthesis and Chiroptical Properties of Organic-Inorganic Hybrids based on Planar Chiral [2.2]Paracyclophane

○Kotoe Inoue[1], Ryo Inoue[1], Yasuhiro Morisaki[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P3-3am-03] Synthesis and characterization of monomers having a 2-hydroxypyridyl group for photo-adhesion

○Masahiro Furutani[1], Wataru Usui[1], Chiharu Nishibata[1] (1. NIT, Fukui Coll.)

[P3-3am-04] Optical interference reflective film based on nano-multilayer lamination of three kinds of thermoplastic polymer

○Hisato Matsui[1], Mayumi Tamura[1], Takayuki Uto[1], Wataru Gouda[1] (1. Toray Industries, Inc.)

[P3-3am-05] Fluorescence properties of α-substituted dibenzoylmethanato boron difluoride complexes

○Kazumitsu Minemura[1], Naoto Miyasaka[1], Ayuki Arakawa[1], Hyato Ochi[1], Kazunori Ichihara[1], Yuushi Fujimoto[2], Fuyuki Ito[2] (1. Suwaseiryo high school, 2. Shinshu University)

[P3-3am-06] Magnesium ion conduction in a covalent organic framework including polyethylene oxide chain

○Akinori Mohri[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. of Sci.)

[P3-3am-07] Mechanism of Molecular Orientation Pattern Formation by Gradient Photopolymerization of Liquid-Crystalline Monomers

○Ishibe Tatsuya[1], Shikata Yuki[1], Tsutsumi Osamu[1] (1. Ritsumeikan Univ.)

[P3-3am-08] Development of New RO Membrane Having High Rejection for Small Neutralsubstance

○Hiroaki Tanaka[1], Hiroki Minehara[1], Yuya Maruo[1], Shunsuke Tabayashi[1], Takafumi Ogawa[1], Sasaki Takao[1], Shinichi Minegishi[1] (1. Toray Industries, Inc.)

[P3-3am-09] Evaluation of the intermediate open-shell character of croconaine dyes consisting of phenyl-substituted chalcogenopyrylium moieties

○Taishi Oka[1], Takeshi Maeda[1], Daisuke Sakamaki[2], Naoya Suzuki[1], Shigeyuki Yagi[1], Fujiwara Hideki[2] (1. Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University, 2. Graduate School of Science, Osaka Metropolitan University)

[P3-3am-10] Fluorescence properties of thienylvinylthiazole derivatives

○Shizuka Takami[1], Rinto Yamasaki[1], Yukihide Ishibashi[2], Mayu Mizuta[2], Tsuyoshi Asahi[2], Tadatsugu Yamaguchi[3], Tsuyoshi Kawai[4] (1. NIT. Niihama College, 2. Ehime Univ, 3. Hyogo Univ. of Teacher Edu., 4. Nara Inst. Sci. Tech.)

[P3-3am-11] Thermal and Photoresponsive Behavior of Diarylethene Crystals having *tert*-Butyl Groups

○Ryotaro Shiromae[1], Ryo Nishimura[2], Kingo Uchida[1] (1. Ryukoku University, 2. Rikkyo University)

©The Chemical Society of Japan

[P3-3am-12] Synthesis of *N*-substituted phthalimide derivatives containing poly-, oligo-ene structure and their optical properties
Motoki Inoue[1], Kazuhiro Yamabuki[1], ○Kenjiro Onimura[1] (1. Yamaguchi University)

[P3-3am-13] Effects of heterocyclic skeletons constituting near-infrared absorbing croconaine dyes on the intermediate open-shell character
Tomoaki Ohno[2], Taishi Oka[1], ○Takeshi Maeda[1,2], Daisuke Sakamaki[3], Naoya Suzuki[1,2], Shigeyuki Yagi[1,2], Hideki Fujiwara[3] (1. Grad. Sch. of Eng., Osaka Metropolitan Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Osaka Prefecture Univ., 3. Grad. Sch. of Sci., Osaka Metropolitan Univ.)

[P3-3am-14] Control of Crystal Structures of Discotic Trinuclear Gold(I) Complexes by Photo-crystallization
○Renzaburo Otani[1], Yosei Wakasa[1], Osamu Tsutsumi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P3-3am-15] The development of racemic octahedral metallomesogens: the investigation of the inner stacking structure
○Shiho Akiba[1], Jun Yoshida[1] (1. Nihon University)

[P3-3am-16] The solution and liquid crystal phase behavior of discotic molecules with multiple imidazole moieties
○Natsuki Yabe[1], Jun Yoshida[1] (1. Nihon University)

[P3-3am-17] Structural Tracking of Heterogeneous Photochemical Reaction of Photomechanical Crystals Using Low-Frequency Raman Microscopy
○Shin Ozamoto[1], Hikaru Sotome[1], Kohei Morimoto[2], Sogo Kataoka[2], Daichi Kitagawa[2,3], Seiya Kobatake[2,3], Hiroshi Miyasaka[1] (1. Osaka University, 2. Osaka City University, 3. Osaka Metropolitan University)

[P3-3am-18] Development of Functional Liquid Crystals Having Biomolecular Derivatives
○Mina Hasome[1], Anna Niwa[1], Junya Uchida[1], Takashi Kato[1] (1. The University of Tokyo)

[P3-3am-19] Pattern changes in cotton fabrics conjugated with lactate-responsive polymers
○Yasumasa Kanekiyo[1], Risaki Sato[1] (1. Kitami Institute of Technology)

[P3-3am-20] Synthesis of an Anionic Covalent Organic Framework Including Magnesium Ion
○Jumpei Fukuda[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. of Sci.)

[P3-3am-21] Preparation of Various Types of Supramolecular Structures from 6-*O*-Methylated Cyclodextrins
○Haruya Ishida[1], Justine M Kalaw[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1] (1. Osaka University)

[P3-3am-22] Evaluation of Emission Behavior of Liquid Crystalline Polysiloxane Containing Aggregation-Induced Emission Molecules
○Atsuki Ichimura[2], Takuya Kurihara[1], Yasuhiro Shigeta[3], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[1], Motohiro Mizuno[1,2,3] (1. Graduate School of Natural Science &Technology, 2. Institute for frontier science initiative, 3. NanoMaterials Research Institute)

[P3-3am-23] Structural analyses of nitrogen-doped graphene nanoribbons with zigzag and armchair edges by infrared and Raman spectroscopy
○Lizhi Pu[1], Yasuhiro Yamada[1], Kohki Abe[1], Satoshi Sato[1] (1. Chiba University)

[P3-3am-24] Correlation between electron-beam-induced structural change and visible light photocatalytic efficiency of graphitic carbon nitride

©The Chemical Society of Japan

○Aika Harako[1], Shuhei Shimoda[2], Keita Suzuki[3], Atsushi Fukuoka[2], Tomoya Takada[1] （1. Chitose Institute of Science and Technology, 2. Institute for Catalysis, Hokkaido Univ., 3. Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.）

[P3-3am-25] Investigation of resin decomposition method for recovering high-quality carbon fiber from CFRP

○Kazuya Yamamoto[1], Yuma Kawamura[1], Toshiki Abe[1], Yasuhisa Nagata[1] （1. National Institute of Technology, Kitakyushu College）

[P3-3am-26] Synthesis of N-doped carbon material using aromatic compounds with ethynyl groups

○Retsu Kondo[1], Yasuhiro Yamada[1], Syun Gohda[2], Satoshi Sato[1] （1. Chiba University, 2. Nippon Shokubai Co., Ltd）

[P3-3am-27] Three-dimensional fabrication of calcium alginate gel using scaffolds fabricated by the DLP fabrication method.

○Shunsuke Nagahama[1] （1. KUAS/Waseda Univ.）

[P3-3am-28] Synthesis and characterization of tetramethylbenzidine-clay-P(NIPAAm) nanocomposite materials for the detection of organic compounds in the environment

○Reira Kinoshita[1], Shin'ichi Ishimaru[1] （1. Tokyo Denki University）

[P3-3am-29] Development of dissimilar bonding technology using sheet material

○Kenji Harada[1], Tomomi Ito[1], Yukio Miura[1] （1. SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.）

[P3-3am-30] λ -Ti_3O_5@TiO_2 : Electromagnetic wave absorber in the sub-terahertz region with switching functionality

○Yuna Tsuzuo[1], Ohkoshi Shinichi[1], Namai Asuka[1], Yoshikiyo Marie[1] （1. The Univ. of Tokyo）

[P3-3am-31] Titanium diboride-supported platinum nanowire catalyst for improved durability under acidic high-potential conditions

○Keiko Miyabayashi[1], Junna Kondo[1], Naofumi Wakao[1] （1. Shizuoka University）

[P3-3am-32] Triplet-Triplet Annihilation-based upconversion reaction driven in solid phase system using photofunctional MOFs.

○Ayaka Kamikawaji[1], Koki Honma[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P3-3am-33] Optical properties of thin films of metal organic frameworks placed on silver mirror/anisotropic silver nanoparticle aggregation systems.

○Hiromu Kushida[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P3-3am-34] Synthesis of polymer composite particles encapsulated in RU complexes and their functions

○Hirokazu Hayashi[1] （1. ORIST）

[P3-3am-35] Development of Pd ink using amphiphilic polymer for fabrication of copper electrodes on paper substrates by printing and electroless plating

○Shoki Higashitate[1], Bungo Ochiai[1] （1. Yamagata Univ.）

[P3-3am-36] Creation of triplet-triplet annihilation upconversion systems based on dipyridylthiazolothiazole host-guest complexes.

○Kanei Hirosawa[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P3-3am-37] Vapochromism Observation of Clay-Dye Interlayer Compounds Using Cationic Organic Dyes

©The Chemical Society of Japan

○Natsumi Matsumoto[1], Shin'ichi Ishimaru[1] （1. Tokyo Denki University）

[P3-3am-38] Improved Electrochromic Properties of a Composite of Ru(II)-based Metallo-supramolecular Polymer with Layered Inorganic-imidazoline Covalently Bonded Hybrid

○Kazuko Fujii[1], Dines Chandra Santra[1], Manas Kumar Bera[1], Takatsugu Wakahara[1], Ritsuko Nagahata[2], Higuchi Masayoshi[1] （1. National Institute for Materials Science, 2. National Institute for Advanced Industrial Science and Technology）

[P3-3am-39] Infrared-induced bending deformation of CNT-impregnated PNIPAM/PEGDA laminate materials

○Tomoya Takada[1], Kohei Ida[1], Shigeaki Abe[2] （1. Chitose Institute of Science and Technology, 2. School of Dentistry, Nagasaki Univ.）

[P3-3am-40] Creation of polymer hydrogel materials derived from polybenzoxazine

○Ami KANEIZUMI[1], Yutaka OHSEDO[2] （1. NWU, Fac. of Human Life and Environment, 2. NWU, Fac. of Eng.）

©The Chemical Society of Japan

様々なサンプル形態における円偏光発光 (CPL) の計測

（奈良先端大物質）○久貝 悠介・米澤 俊平・Pablo Reine Diaz・Marine Louis・山田 美穂子・河合 壯
Measurement of Circularly Polarized Luminescence (CPL) in Various Sample Forms (*Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology*) ○Yusuke Kugai, Shumpei Yonezawa, Pablo Reine Diaz, Marine Louis, Mihoko Yamada, Tsuyoshi Kawai

CPL materials are promising for next-generation displays, etc. Generally, CPL measurement conditions have been limited to optical cuvette with highly planar surface. In this study, we investigated the CPL measurement of chiral molecules in various sample forms using a container with a curved surface by regulating a home-made CPL-microscope system. In fact, we measured CPL of liquid and solid samples in common sample tubes and flasks, and compared the obtained spectra.

Keywords : CPL; Chirality; Luminescence; Optical Properties; Optical Measurements

CPL 材料は次世代のディスプレイなどの素材として有望視されている。CPL を測定するにあたり、従来、石英セルのような平面性の高い容器のみに測定器具が限られていた。本研究では、曲面を持つ容器を用いて様々なサンプル形態におけるキラル分子の CPL の測定方法を CPL 顕微鏡により検討した [1]。

先行研究ではキラル分子 **1** (Figure 1(a)) の蛍光及び CPL が光学セルで測定されている [2]。そこで我々は、一般的な光学セル、サンプル管、及びフラスコ中において **1** の溶液の CPL を測定した (Figure 1(b)-(d))。また、溶媒留去により得られた固体サンプルの CPL も測定した (Figure 1(e))。これらの得られたスペクトルの比較を行った。

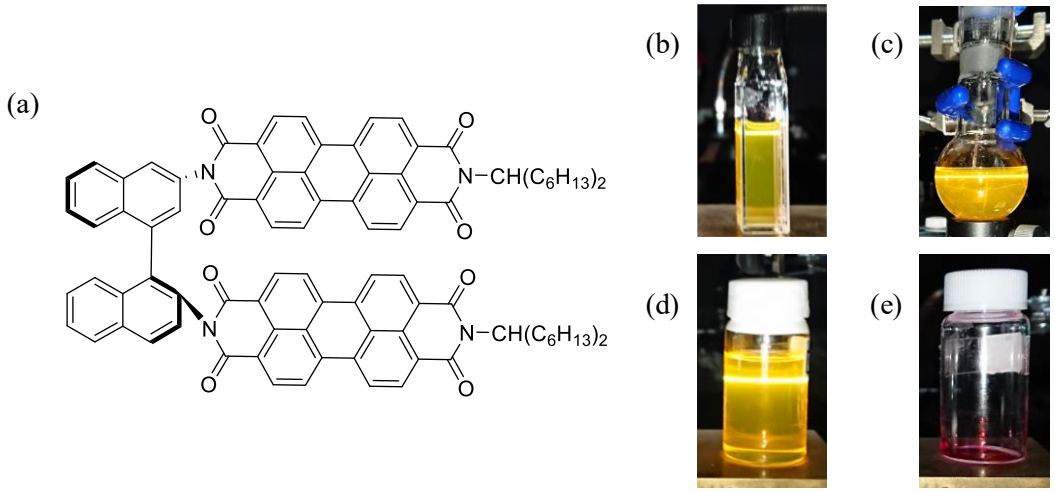


Figure 1. Chemical structure of **1** (a). Various sample forms using optical cuvette (b), round-bottom flask (c), and vial (d) (solution), and vial (solid) (e).

1) H. Tsumatori, T. Nakashima, J. Yuasa, T. Kawai, *Synth. Met.*, **2009**, 152, 952-954.
2) J. Kumar, H. Tsumatori, J. Yuasa, T. Kawai, T. Nakashima, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, 5943-5947.

© The Chemical Society of Japan

光学活性四置換[2.2]パラシクロファンによる円偏光発光特性を有する有機-無機ハイブリッドの合成と物性評価

（関西学院大院理工）○井上 琴絵・井上 僚・森崎 泰弘

Synthesis and Chiroptical Properties of Organic-inorganic Hybrids from Planar Chiral [2.2]Paracyclophane (*Graduate School of Science Engineering, Kwansei Gakuin University*)

○Kotoe Inoue, Ryo Inoue, Yasuhiro Morisaki

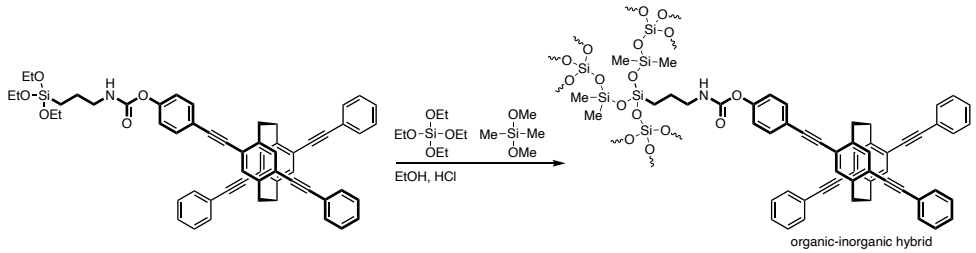
[2.2]Paracycophene has a stacked strucrure in which two benzene rings are fixed with ethylene chains at the *para*-positions. We have reported that the introduction of substituents into [2.2]paracyclophane leads to planar chirality and that the corresponding conjugated molecules exhibit circularly polarized luminescence (CPL). We have reported report various CPL-emitting molecule based on [2.2]paracyclophanes. On the other hand, there's no reports on synthesis of organic-inorganic hybrids including CPL-emissive [2.2]paracyclophane derivative. In this presentation, we report the synthesis of optically active organic-inorganic hybrids by introducing X-shaped tetrasubstituded [2.2]paracyclophane skeleton into glass matrices.

Keywords : [2.2]Paracyclophane; Circularly Polarized Luminescence; Organic-inorganic Hybrid

[2.2]パラシクロファンは 2 枚のベンゼン環がパラ位においてエチレン鎖で固定された積層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(CPL)を示すことを報告してきた [1]。[2.2]パラシクロファンを用いた様々な円偏光発光分子を合成してきたが、その分子と無機物を組み合わせて有機-無機ハイブリッド材料を合成した例は今までにない。

本研究では、X 字型四置換[2.2]パラシクロファンを骨格とした光学活性化合物にトリエトキシシリル基を導入し、テトラアルコキシシランとの sol-gel 反応により円偏光発光性有機化合物をガラスマトリックスに組み込んだ有機-無機ハイブリッドの合成及び光学特性の評価を行った。溶液中とガラスマトリックス中における円偏光発光分子の発光挙動について物性の比較を行った。

Scheme 1. Synthesis of organic-inorganic hybrid in this study.



1) a) Y. Morisaki, M. Gon, T. Sasamori, N. Tokitoh, Y. Chujo, *J. Am. Chem. Soc.,* **2014**, *136,* 3350–3353. b) N. Miki, R. Inoue, Y. Morisaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **2022**, *95*, 110–115. c) Y. Morisaki, Y. Chujo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.,* **2019**, *92*, 265–274.

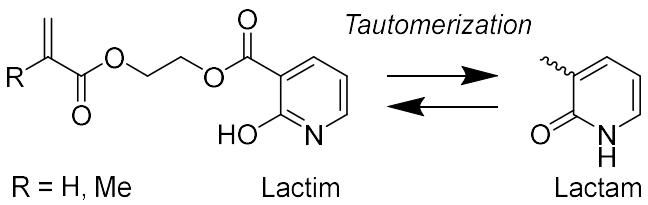
© The Chemical Society of Japan

2-ヒドロキシピリジル基を有する光接着モノマーの合成および特性評価

（福井高専）○古谷 昌大・笛吹 渉・西端 千遼
Synthesis and Characterization of Monomers Having a 2-Hydroxypyridyl Group for Photo-adhesion (*Department of Chemistry and Biology, National Institute of Technology, Fukui College*) ○Masahiro Furutani, Wataru Usui, Chiharu Nishibata

We have focused chemical structures that cause tautomerization reactions, to develop all-purpose adhesive materials that adhere strongly regardless of the type of adherents. In this report, we designed and synthesized photo-adhesive monomers having a 2-hydroxypyridyl group that tautomerizes between lactim and lactam isomers according to environmental conditions. Mono-functional acryl or methacryl adhesive monomers were obtained as colorless liquid in a 0.7% yield (acryl), and in a 33% yield (methacryl), using a 2-hydroxynicotinic acid as a starting compound. A photo-adhesive material was constructed with the methacryl monomer, a radical photo-initiator (8 wt%) and a little amount of solvent. In the preliminary experiments, 4.6 MPa of shear stress was recorded for a glass-glass photo-adhesive sample, which methacryloyl groups of the monomer would be consumed in the radical UV curing process (wavelength: 365 nm, 2.9 mW/cm^2, 1000 mJ/cm^2).
Keywords : 2-Hydroxypyridyl Group; Photo-adhesion; Tautomerization; Methacryloyl Group; Radical UV Curing

工業製品材料の多様化と複合化が進むなか，異種材どうしの強い接着が求められている．当研究室では互変異性化する化学構造に着目し，被着体の種類に依らず強く接着する万能型光接着材料の開発を行っている．本研究では，2-ヒドロキシピリジル基を有する光接着モノマーを設計，合成した．同官能基は，環境条件に応じてラクチムーラクタム互変異性化反応を起こすことが知られる．2-ヒドロキシニコチン酸を出発原料として合成を試みたところ，単官能のアクリルまたはメタクリル接着モノマーがいずれも無色透明液体として収率 0.7%（アクリル）および 33%（メタクリル）で得られた．このうち，メタクリルモノマーと光ラジカル開始剤（8 wt%），必要最少量の溶媒から光接着材料を調製した．予備的実験（使用波長 : 365 nm, 照度 : 2.9 mW/cm^2, 露光エネルギー，1000 mJ/cm^2）において，ガラスーガラス光接着試料を作製したところ，4.6 MPa のせん断応力を得た．



© The Chemical Society of Japan

３種類の熱可塑性樹脂をナノ積層した光干渉反射フィルム

（東レ[1]）○松居 久登[1]・田村 雅佑美[1]・宇都 孝行[1]・合田 亘[1]
Optical Interference Reflective Film Based on Nano-ordered Lamination of Three Kinds of Thermoplastic Polymer ([1]*Toray Industries Inc.*) ○Hisato Matsui[1], Mayumi Tamura[1], Takayuki Uto[1], Wataru Gouda[1]

We have first developed novel nano-multilayer technology that precisely laminates three kinds of thermoplastics in nano-order up to several hundred layers by one-step process. This technology enables new optical design using 3 heterogeneous polymers with three different refractive indices and is expected to apply for new optical functional films such as high-reflective mirror and heat-shielding with high transparency.
Keywords : polymer; multilayer film; reflective; nano technology; optical interference

当社では、独自の高精度ナノ積層技術を生かし、２種類の異なる熱可塑性ポリマーを交互にナノレベルで積層したフィルム（PICASUS®）を開発し、「金属調加飾成形」や「近赤外線等の波長選択反射」等の特徴を有する機能性光学フィルムを展開してきた[1, 2)]。さらに、反射帯域拡張や高反射率化といった光学機能向上を目的としたナノ積層技術の極限追求として、新規積層デザイン、異素材ポリマーの高精度積層に挑戦してきた。本研究では、新たなポリマー積層技術として、３種類の異なるポリマーを一挙にナノレベルで数百層積層した、周期的層構造［A/C/B/C］ｎを有する「３種ナノ積層技術」を世界に先駆けて開発した。(Fig1) これにより、３種類の屈折率の異なるポリマーを用いた新光学設計を実現できる他、新たな第３の樹脂層が隣接ポリマーの緩衝層として機能し、層間剥離や積層乱れのない異素材ポリマー積層が可能となり、新たな物理的・光学的ナノ効果を奏する新素材フィルムへの展開が期待できる。

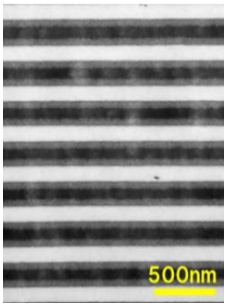


Fig.1 TEM images of cross section from three polymers nano-multilayer film

検討の結果、高屈折率樹脂としてポリエステル樹脂、低屈折率樹脂としてアクリル樹脂を用いた積層乱れのない３種ナノ積層構造に成功し、中間樹脂層（Ｃ層）の適用により、従来の交互ナノ積層ではセロテープ剥離試験[3)]で約７０％を示した層間剥離を０％まで低減できた。さらに、ポリエステル樹脂のみからなる従来の交互ナノ積層では実現困難であった、可視光線の波長全域を略１００％反射するミラー調フィルムや、近赤外反射帯域を従来対比約２倍拡張した８５０～１６００ｎｍに反射帯域をもつ高透明高遮熱フィルムなどの新機能光学フィルムを実現した。

１） 宇都，合田，坂本，日本化学会第９５春季年会予稿集（2015）
２） ナノ積層フィルム PICASUS®＜https://www.films.toray/products/picasus/＞
３） JIS K 5400-5-6 付着性（クロスカット法），日本工業規格（1999）

© The Chemical Society of Japan

α位置換したジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の蛍光特性

(長野県諏訪清陵高校[1]・信州大院総合理工[2]・信州大教育[3]) ○峯村 和光[1]・宮坂 直人[1]・荒川 歩輝[1]・落 隼人[1]・市原 一模[1]・藤本 悠史[2]・伊藤 冬樹[2,3]
Fluorescence Properties of α-substituted Dibenzoylmethanato Boron Difluoride Complexes ([1]*Suwaseiryo High School*, [2]*Institute of Education, Shinshu University*,[3]*Graduate School of Science and Technology, Shinshu University*) ○Kazumitsu Minemura,[1] Naoto Miyasaka,[1] Ayuki Arakawa,[1] Hyato Ochi,[1] Kazunori Ichihara,[1] Yushi Fujimoto,[3] Fuyuki Ito[2, 3]

Dibenzoylmethanato boron difluoride complexes (BF_2DBM) have been widely studied because of their usefulness as photofunctional molecules, such as their highly efficient luminescence properties and fluorescence color changes induced by mechanical stimuli. Intramolecular charge-transfer properties ring will be given by the introduction of the electron-donating groups at the α-position of the electron-accepting dioxaborin. In this study, we investigated the fluorescence properties of dibenzoylmethane boron fluoride complexes in which the α-position of the dioxaborin ring is substituted with methoxy-phenyl groups.
Keywords : Dibenzoylmethanato boron difluoride complexes; Fluorescence; Intramolecular charge transfer; Substituent effects

ジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体(BF_2DBM)は，高効率な発光特性や力学的刺激による蛍光色変化を示すなど，光機能性分子として有用であるため広く研究されている．電子求引性をもつジオキサボリン環のα位へ電子供与性基を導入することにより，分子内電荷移動特性を付与できる．本研究では，ジオキサボリン環のα位をメトキシフェニル基で置換したBF_2DBM（図 1，$2apBF_2$）の蛍光特性を検討した[1]．

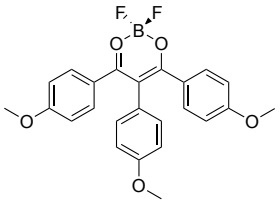


図 1 α位を置換したBF_2DBMの分子構造.

$2apBF_2$のシクロヘキサン（CH），トルエン（TL），クロロホルム（CF），THF，DMF，アセトニトリル（AN）の希薄溶液を調製し，UV/vis スペクトル，蛍光スペクトル，蛍光寿命の計測に基づいて，その蛍光特性を評価した．低極性である CH では，440, 470, 500 nm に振動構造をもつ蛍光スペクトルを観測し，局所励起（LE）状態からの発光に帰属した．溶媒極性の増加にともない，CH で観測された蛍光帯の強度は減少し，新たに 530 から 580 nm に広幅な発光を観測し二重蛍光を示した．長波長側の発光種の蛍光寿命は，溶媒極性の増加にともない長寿命化した．分子の励起状態の安定性は溶媒の極性に強く依存していることから，分子内電荷移動（ICT）状態からの発光であることを示唆している．さらに，Lippert-Mataga プロットを作成したところ，基底状態と励起状態の双極子モーメントの差（Δμ）は 7.39 D と見積もられた．既報[1]および量子化学計算の結果から，$2apBF_2$の HOMO-LUMO 遷移および HOMO-1-LUMO 遷移はそれぞれ，CT 性とπ-π*性をもつことが報告されている．以上に基づき，$2apBF_2$は，LE 状態と CT 状態からの二重蛍光を示す分子であると考えられる．

1) W. A. Morris, M. Kolpaczynska, C. L. Fraser, *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*, 22539.

© The Chemical Society of Japan

ポリエチレンオキシド鎖を導入した共有結合性有機構造体のマグネシウムイオン伝導特性

（東理大院理[1]）○毛利 亮紀[1]・貞清 正彰[1]
Magnesium Ion Conduction in a Covalent Organic Framework Including Polyethylene Oxide Chain ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Akinori Mohri,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Covalent organic frameworks (COFs) are porous crystalline solids with large pore space and expected to be used as ionic conductors. There are many reports on monovalent ion conductors with COFs, but few reports on divalent ion conductors. We attempted to create new divalent ion, especially Mg^{2+}, conductors by using COFs. Previously, we reported that porous crystals including Mg^{2+} career, $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = (trifluoromethanesulfonyl)imide), showed high ionic conductivity under the vapor of guest molecules. However, in this system, the high ionic conductivity can be observed only under the presence of guest vapors. In this study, we focus on ion conduction using segmental motion, which does not require the guest vapors. We examined the ionic conductivity of a COF including polyethylene oxide (PEO) chains and Mg salts. Measurements revealed that the prepared sample showed high ionic conductivity under the absence of guest vapors.
Keywords ： Ionic Conduction; Covalent Organic Framework; Magnesium Ion

共有結合性有機構造体（COF）は多孔性の結晶性固体であり、ゲスト包接能や広い細孔空間を有していることから、イオン伝導体としての応用が期待されている。我々は報告例の少ない二価イオンである Mg^{2+}伝導体の新規創出を目的として研究を行っている。先行研究として、細孔内に $Mg(TFSI)_2$ ($TFSI^-$ = (trifluoromethanesulfonyl)imide)を包接した多孔性固体に特定の有機溶媒をゲスト分子として蒸気流通させた際に、高イオン伝導性が発現することを明らかにしている[1)]が、この方法では試料をゲスト分子の蒸気に曝している状態でしか高イオン伝導性を示すことができない。そこで本研究では、セグメント運動を用いたイオン伝導に注目した[2)]。母骨格に TPB-TP-COF を選択し[3)]、細孔内に柔軟な官能基であるポリエチレンオキシド(PEO)鎖と $Mg(TFSI)_2$ を導入した TPB-PEO-9-COF-Mg（図 1）を合成・同定した。交流インピーダンス測定により、イオン伝導度の評価を行ったところ、乾燥窒素下においても 10^{-4} S cm^{-1} (160 ℃)程度の高イオン伝導性を示すことが分かり、ゲスト分子の蒸気曝露を必要とせず効率的に Mg^{2+}の伝播が可能であることが示唆された。

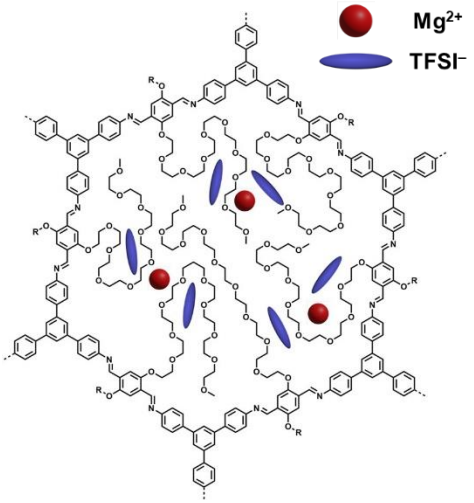


図 1. TPB-PEO-9-COF-Mg の構造図

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo et al., *J. Am. Chem. Soc*. **2022**, 144, 8669-8675.
2) G. Zhang, S. Horike et al., *J. Am. Chem. Soc*. **2019**, 141, 1227-1234.
3) Q. Xu, S. Tao et al., *Angew. Chem.* **2020**, 132, 4587-4593.

© The Chemical Society of Japan

液晶モノマーの傾斜光重合による分子配向パターン形成メカニズム

（立命館大生命）○石部達也・四方優輝・堤治

Mechanism of Molecular Orientation Pattern Formation by Gradient Photopolymerization of Liquid-Crystalline Monomers

(*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Tatsuya Ishibe, Yuki Shikata, Osamu Tsutsumi

We have recently discovered that the periodic pattern of the molecular orientation of liquid crystal can be spontaneously formed by gradient photopolymerization of liquid-crystalline monomers. Since liquid crystals show optical anisotropy, the liquid crystal polymers with the periodic orientation pattern can be useful for the highly functional optical materials. However, the mechanism of the orientational pattern formation has not been still unclear. So far, we found that the orientational pattern formation occurs simultaneously with the formation of the dissipative structures of polymer, and that the interdiffusion of monomers and non-polymerizable molecules is the key to this phenomenon. In this study, we discussed the mechanism of the orientational pattern formation in details. The gradient photopolymerization was performed using mixtures of liquid-crystalline/non-liquid-crystalline monomers and non-polymerizable molecules (Figure 1). The periodic structures formed by the polymerization were compared to discuss the mechanism.

Keywords: Liquid crystal; Photopolymerization; Polymer concentration distribution

これまでに, 液晶性モノマーと非重合性の液晶性低分子化合物の混合物を傾斜光重合すると, 生成高分子の周期的な濃度分布と周期的な分子配向変化が同時に形成される現象を見出した。周期構造の形成メカニズムとして, 光重合過程におけるモノマーと非重合性低分子化合物の相互拡散が鍵となると推察される。本研究では, このメカニズムをより詳細に検討するために, Figure 1 に示す液晶性／非液晶のモノマーおよび非重合性化合物を組み合わせて傾斜光重合を行い, 形成される構造を観察した。液晶性モノマーと非液晶性低分子を混合した系を重合すると, 周期的な分子配向変化に基づく縞状の構造を偏光顕微鏡観察により確認した。このことより, 周期構造の形成は非重合性化合物の液晶性には依存しないことが明らかとなった。

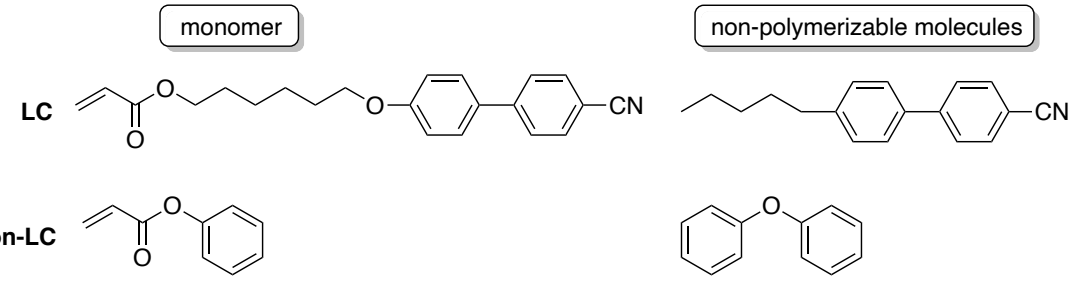


Figure 1 Molecular structures of liquid-crystalline/non-liquid-crystalline monomers and non-polymerizable molecules used in this study.

© The Chemical Society of Japan

新規中性分子高除去 RO 膜の開発

（東レ株式会社[1]）○田中 宏明[1]・峰原 宏樹[1]・圓尾 有矢[1]・田林 俊介[1]・小川 貴史[1]・佐々木 崇夫[1]・峯岸 進一[1]
Development of New RO Membrane Having High Rejection for Small Neutral Substances ([1]*Toray Industries, Inc.*) ○Hiroaki Tanaka,[1] Hiroki Minehara,[1] Yuya Maruo,[1] Shunsuke Tabayashi,[1] Takafumi Ogawa,[1] Takao Sasaki,[1] Shinichi Minegishi,[1]

Reverse osmosis (RO) membranes are widely used in seawater desalination, ultrapure water production, drinking water production, etc. In these water treatment processes, removal of neutral substances contained in water resources is an important issue. In this study, by making full use of detailed structural analysis of the polyamide functional layer of the RO membrane from SEM/TEM images as shown in Fig. 1, we have succeeded in developed a new RO membrane element (TBW-HR) that achieves both high permeability and high removability. It was confirmed that this new RO membrane is excellent in removing neutral substances such as silica and *iso*-propanol (IPA), which are important removal targets in the production of ultrapure water used in electronic and semiconductor manufacturing, etc. (Fig. 2).

Keywords : Polyamide; Reverse Osmosis Membrane; Semiconductor; Ultrapure Water

逆浸透（RO）膜は海水淡水化、超純水製造、飲料水製造等で広く用いられており、これら水処理工程において、水資源中に含有される中性分子の除去は重要な課題となっている。本研究では、Fig. 1 に示すような SEM/TEM 像からの RO 膜のポリアミド機能層の詳細な構造解析を駆使することで、高透水性と高除去性を両立した新規 RO 膜エレメント（TBW-HR）の開発に成功した。得られた RO 膜は、特に電子・半導体製造等で用いられる超純水の製造において重要となる、シリカや IPA 等の中性分子除去性に優れることを確認した（Fig. 2）。

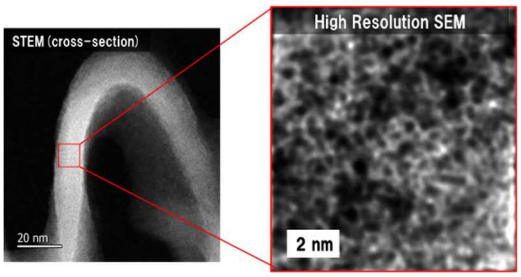
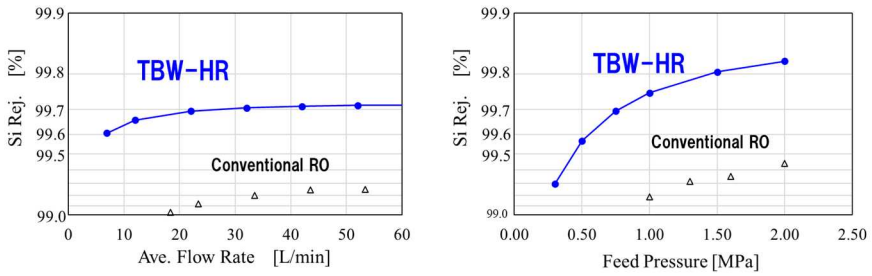


Fig. 1. Polyamide functional layer structure



conditions:
left : 0.75 MPa, 500 mg/L NaCl, 20 mg/L Silica, 0.5 mg/L Boron, Brine 20 L/min, 25°C, pH7
right : 500 mg/L NaCl, 20 mg/L Silica, 0.5 mg/L Boron, Brine 20 L/min, 25°C, pH7

Fig. 2. Si removal property of new RO membrane element (TBW-HR)

© The Chemical Society of Japan

フェニル置換カルコゲノピリリウム骨格からなるクロコナイン色素の中間開殻性評価

（阪公大院工[1]・阪公大院理[2]）○岡 大志[1]・前田 壮志[1]・酒巻 大輔[2]・鈴木 直弥[1]・八木 繁幸[1]・藤原 秀紀[2]

Evaluation of The Intermediate Open-Shell Character of Croconaine Dyes Consisting of Phenyl-Substituted Chalcogenopyrylium Moieties ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan Univ.*, [2]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan Univ.*) ○Taishi Oka,[1] Takeshi Maeda,[1] Daisuke Sakamaki,[2] Naoya Suzuki,[1] Shigeyuki Yagi,[1] Hideki Fujiwara [2]

Croconaine (CR) dyes obtained by the condensation of the electron-rich heterocyclic components with croconic acid exhibit strong absorption in the near-infrared region. Recently, we demonstrated that CR dyes consisting of (thio)pyrylium moieties treated as closed-shell species so far have the intermediate open-shell character owing to the contribution of the non-kekulé resonance form. In this study, we synthesized CR dyes with various phenyl-substituted chalcogenopyryliums and evaluated their open-shell character to clarify heterocyclic components' effects on the open-shell character (**Fig.**). ^{1}H NMR and the χT values measured using SQUID for obtained dyes showed temperature dependence, indicating their intermediate diradical characters. The singlet-triplet energy gaps estimated from the temperature-dependent χT values decreased in the following order: O > S > Se. Thus, the increase in the atomic number of the chalcogen atom increases the degree of the intermediate open-shell character.
Keywords : Singlet Diradical; Oxocarbon; Pyrylium; Croconaine; Near-Infrared

クロコナイン（CR）色素は，電子リッチな複素環と 5 員環オキソカーボンであるクロコン酸との縮合によって得られ，近赤外（NIR）領域に強い吸収を示す。これら色素は閉殻分子として扱われてきたが, 我々は最近になってピリリウムおよびチオピリリウム骨格を持つ CR 色素がオキシアリルジラジカルを含む非ケクレ型の共鳴構造が寄与により，中間開殻性を示すことを実験的に明らかにした。本研究では，複素環骨格が中間開殻性に及ぼす効果を明らかにするために, 種々のフェニル置換カルコゲノピリリウム骨格をもつ CR 色素を合成し, それらの中間開殻性を評価した（**Fig.**）。

各色素の ^{1}H NMR シグナルおよび SQUID で測定した磁化率は温度依存性を示したことから，一重項ジラジカルの寄与が認められた．磁気測定の温度依存性から見積もった一重項と三重項のエネルギー差は O, S, Se の順に低下したことから，原子番号の増加とともに色素の中間開殻性が高まることが明らかになった．本講演では，カルコゲン元素が電子遷移エネルギーに及ぼす効果についても議論する。

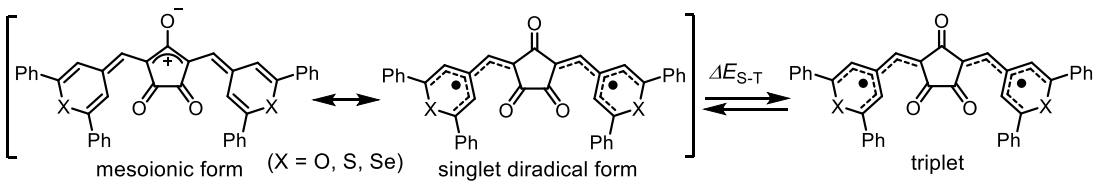


Fig. A resonance structure and a thermally-populated triplet species of the present CR dyes.

© The Chemical Society of Japan

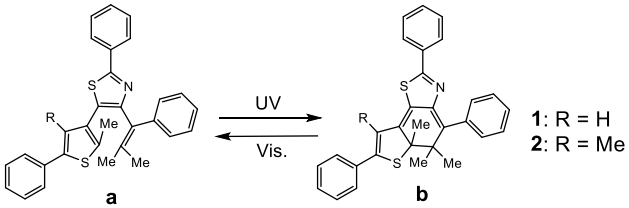
チエニルビニルチアゾール誘導体の蛍光特性

（新居浜高専[1]・愛媛大院理工[2]・兵庫教育大[3]・奈良先端大物質[4]）○高見 静香[1]・山崎 凛人[1]・石橋 千英[2]・水田 麻友[2]・朝日 剛[2]・山口 忠承[3]・河合 壯[3] Fluorescence properties of Thienylvinylthiazole derivative ([1]*NIT. Niihama College*, [2]*Ehime Univ*. [3]*Hyogo Univ. of Teacher Edu.*, [4]*Nara Inst. Sci. Tech.*) ○Shizuka Takami,[1] Rinto Yamasaki,[1] Kanon Watanabe,[1] Yukihide Ishibashi,[2] Mayu Mizuta,[2] Tsuyoshi Asahi,[2] Tadatsugu Yamaguchi,[3] Tsuyoshi Kawai[4]

The structure of thienylvinylthiazole derivatives are similar to those of terarylene and diarylethene derivatives, which underwent reversible photochromic reaction in solution. However fluorescence properties of thienylvinylthiazole derivatives have not been developed. In this work, we studied fluorescence properties of **1** and **2** in solution and nanoparticles (NPs). Upon irradiation with 313 nm light, the toluene solution of **1a** and **2a** exhibited blue fluorescence. The fluorescence maxima of **1a** and **2a** were observed 409 nm and 402 nm, respectively. The orange solution of closed-ring isomers **1b** and **2b** exhibited red fluorescence. The fluorescence maxima of **1b** and **2b** were observed 634 nm and 610 nm, respectively. The fluorescence intensities of **1a** and **2a** decreased upon prolonged irradiation with UV light and changed depending on the population of closed-ring isomers **1b** and **2b**. On the other hand, the fluorescence intensity decreased nonlinearly against the conversion yield in a suspension of NPs.

Keywords : Photochromic molecule; Fluorescence switching; Solution; *Nanoparticles*.

チエニルビニルチアゾール誘導体(**1**)と(**2**)はターアリレンやジアリールエテンと化学構造が類似しており溶液中において可逆なフォトクロミズムを示す。しかしながら、チエニルビニルチアゾール誘導体の蛍光特性は明らかになっていない。本研究では、溶液中とナノ粒子での蛍光特性を検討した。**1a** および **2a** のトルエン溶液に紫外光を照射すると青色に発色し、その時の最大蛍光波長は 409 nm と 402 nm であった。閉環体 **1b** と **2b** の溶液は橙色で赤色に発光し、その時の最大蛍光波長は 634 nm と 610 nm であった。**1a** と **2a** の蛍光強度は紫外光照射に伴い光転換率の上昇とともに線形的に低下した。一方、ナノ粒子状態の蛍光強度は光転換率の上昇に対して非線形に減少した。



1) M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, S. Kobatake, *Chem. Rev., 114*, 12174-12277 (2014).
2) S. Fukumoto, T. Nakashima, T. Kawai, *Angew. Chem. Int. Ed*., 50, 1565-1568 (2011).
3) S. Takami, M. Nishiyama, M. Mizuno, T. Yamaguchi, Y. Hashimoto, T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Jpn*., *92*, 1773-1778 (2019).

© The Chemical Society of Japan

tert-Butyl 基をもつジアリールエテン結晶の熱及び光応答挙動

(龍谷大先端理工[1]・立教大理[2]) ○城前 諒太朗[1]・西村 涼[2]・内田 欣吾[1]
Thermal and Photoresponsive Behavior of Diarylethene Crystals having *tert*-Butyl Groups ([1] *Fac. Sci. Tech., Ryukoku Univ.*, [2] *Dept. of Chem., Rikkyo Univ.*) ○Ryotaro Shiromae,[1] Ryo Nishimura,[2] Kingo Uchida[1]

Recently, Martensitic (MS) phase transition of organic compounds have been reported. Diao et al. reported the MS transition of a bisbenzothiophene derivative with *tert*-butyl groups.[1)] In this study, we introduced two *tert*-butyl groups to a diarylethene at both ends of the molecule to prepare a diarylethene **1o** and observed phase transition. The crystals obtained by recrystallization from a mixture of heptane and chloroform showed cracking and braking by cooling from 170 K to 150 K. This is due to the phase transition. In the lower temperature phase, the volume per molecule decreased by 20 Å^3 and the density increased by 0.04 g cm^{-3}. It is thought that the packing of molecules in the crystal becomes denser at lower temperature, causing the thermosalient phenomenon in which the crystal crack. The thin crystal of **1o** was prepared by sublimation. The structure was same as that of block crystals. When thin crystals were irradiated with UV light (λ = 254 nm), the crystal bent away from the light source.
Keywords：Diarylethene; Phase transition; Thermosalient; Photochromism; Crystal

近年、マルテンサイト (MS)相転移を示す有機化合物群が報告されている。その一つに末端に *tert*-ブチル基をもつビスベンゾチオフェンでの MS 相転移が Diao らによって報告された[1)]。本研究では末端に *tert*-ブチル基をもつジアリールエテン誘導体 **1o** を新たに合成し、相転移挙動の確認を行った。ヘプタンとクロロホルムの混合溶媒での再結晶から得られた **1o** の結晶は、温度を 170 K から 150 K に下げたとき、相転移により結晶にクラックが入ったり、割れたりする現象が起こった。相転移前後で 1 分子当たりの体積が 20 Å^3 減少し、密度が 0.04 g cm^{-3} 増加したことから、低温では相転移によって結晶中の分子のパッキングが密になり、結晶が割れるサーモサリエント現象が起こったと考えられる。また、昇華によって作製した **1o** の薄片結晶は上記の結晶と同じ構造であり、紫外光 (λ = 254 nm)を照射すると、光源から離れる屈曲を示した。

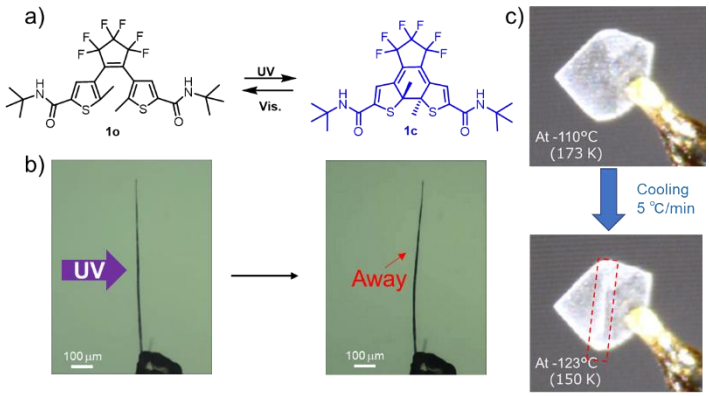


Figure 1. a) ジアリールエテン **1o** の分子構造。b) 昇華で得られた結晶の光誘起屈曲挙動。c) 冷却によって結晶にクラックが入る様子。

1) H. Chung, D. Dudenko, F. Zhang, G. D'Avino, C. Ruzie, A. Richard, G. Schweicher, J. Cornil, D. Beljonne, Y. Geerts, Y. Diao, *Nat. Commun.* **2018**, *9*, 278.

© The Chemical Society of Japan

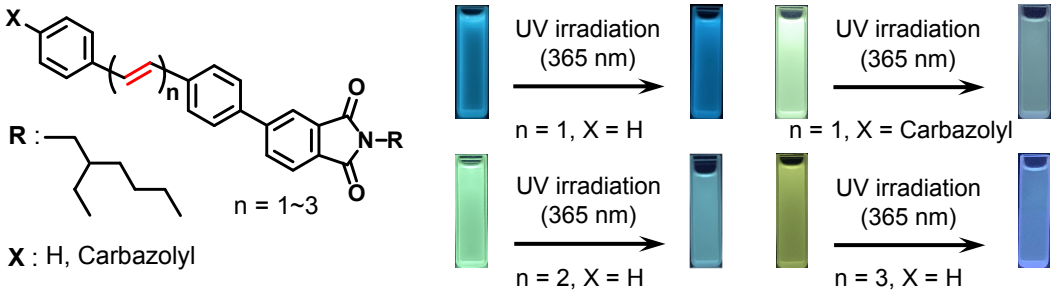
ポリ-, オリゴ-エン構造を含む *N*-置換フタルイミド誘導体の合成とその光学特性

（山口大院 創成科学） 井上 幹基・山吹 一大・○鬼村 謙二郎
Synthesis of *N*-substituted phthalimide derivatives containing poly-, oligo-ene structure and their optical properties (*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*) Motoki Inoue, Kazuhiro Yamabuki, ○Kenjiro Onimura

Stilbene is photoisomerized *trans-cis* structure by UV irradiation, but there is no fluorescence emission in the visible light region. When the carbon-carbon double bond is extended, the fluorescence emission is shifted to the long wavelength region. *N*-Substituted phthalimide derivatives containing an electron-deficient heterocyclic ring are able to adjust various optical properties by introduction of substituents at aromatic position. In this study, *N*-substituted phthalimide derivatives having a stilbene and/or poly-, oligo-ene structure were synthesized with bromided phthalimide derivatives *via* Heck or Suzuki-Miyaura cross coupling reaction. Photoisomerizations of the obtained phthalimide derivatives were caused by irradiation with ultraviolet light, and then the optical characteristics before and after irradiation with ultraviolet light were investigated. These properties were analyzed by NMR, UV and photoluminescence (PL) measurements.
Keywords : Stilbene, Poly-, oligo-ene structure, Phthalimide, Fluorescence emission

スチルベンは UV 照射により *trans-cis* 光異性化する性質があるが，可視光領域には蛍光発光はない。4-アリール置換されたフタルイミド誘導体は可視光領域に強い蛍光発光が観測され，アリール基の種類により蛍光色を調整することが可能である。炭素-炭素二重結合が延長されると長波長領域にシフトした蛍光発光を示す。本研究では 4 位にエン構造を含む *N*-置換フタルイミド誘導体の合成とその光学特性を調査した。

炭素-炭素二重結合の伸長はシンナムアルデヒドと (1,3-Dioxolan-2-yl)-methyltriphenylphosphonium Bromide，それに続き Diethyl 4-bromobenzylphosphonate を用いた Horner-Emmons 反応により 4-ブロモオリゴエン誘導体を合成した。このブロモ体をボロン酸エステル化，鈴木-宮浦クロスカップリングにより 4 位にポリ-, オリゴ-エン構造を含む *N*-置換フタルイミド誘導体を合成した。この *N*-置換フタルイミド誘導体に 365 nm の紫外線を照射し，その照射前後の蛍光発光写真を以下に示す。その結果, 炭素-炭素二重結合の伸長に伴い, 蛍光発光波長は長波長シフトが認められ, また光異性化反応に起因する蛍光発光色の変化が観測された。



© The Chemical Society of Japan

近赤外吸収クロコナイン色素の複素環成分が中間開殻性に及ぼす効果

（阪公大院工[1]・阪府大院工[2]・阪公大院理[3]）大野 友彰[2]・岡 大志[1]・○前田 壮志[1,2]・酒巻 大輔[3]・鈴木 直弥[1,2]・八木 繁幸[1,2]・藤原 秀紀[3]

Effects of Heterocyclic Skeletons Constituting Near-Infrared Absorbing Croconaine Dyes on the Intermediate Open-Shell Character ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan Univ.*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture Univ.*, [3]*Graduate School of Science, Osaka Metropolitan Univ.*) Tomoaki Ohno,[2] Taishi Oka,[1] Takeshi Maeda,[1,2] Daisuke Sakamaki,[3] Naoya Suzuki,[1,2] Shigeyuki Yagi,[1,2] Hideki Fujiwara[3]

Cronconaine dyes consisting of a 5-membered oxocarbon skeleton and heterocyclic moieties are technologically relevant for many emerging applications, including bioimaging and photodetectors, due to their strong near-infrared (NIR) absorption. Among them, croconaine dyes bearing chalcogenopyrylium moieties exhibit the NIR absorption property and the intermediate open-shell character enhanced by the contribution of diradical forms, including oxyallyl structures.[1] In this work, we evaluated the absorption property and the open-shell characters of dyes with several heterocyclic components to clarify the effect of heterocyclic moieties. Compared to thioflavylium-based dyes (**CRTF1**), thiopyrylium-based dyes (**CR1b**) have larger transition energies and smaller singlet-triplet energy gaps, exhibiting high diradical characteristics (**Fig.**). Thus, the absorption property and the open-shell character of croconaine dyes depend on the heterocyclic components.

Keywords : Singlet Diradical; Oxocarbon; Croconaine; Magnetic Property; Near-Infrared

5 員環のオキソカーボン骨格と複素環成分からなるクロコナイン色素は近赤外（NIR）領域に吸収を示すため，バイオイメージングやフォトディテクターなどへの応用が期待されている。最近，我々はカルコゲノピリリウム成分をもつ色素が 800 nm を越える波長域に強い吸収を示し，オキシアリル構造を含むジラジカルの寄与によって中間開殻性を示すことが明らかにした。[1)] 本研究では，複素環成分が電子遷移や中間開殻性に及ぼす効果を明らかにするために，種々の複素環を持つ色素を合成して，それらの吸収特性と開殻性を評価した。

チオピリリウムからなる色素（**CR1b**）は，チオフラビリウムからなる色素（**CRTF1**）に比べて短波長領域に吸収帯が観測された（**Fig.**）。一方，SQUID で計測した磁化率の温度依存性から見積もった **CR1b** の一重項と三重項状態のエネルギー差（$\Delta E_{S\text{-}T}$）は **CRTF1** より小さく，**CR1b** は **CRTF1** に比べて高いジラジカル性を示した。このように複素環成分は色素の遷移エネルギーと中間開殻性に大きく影響することが明らかとなった。

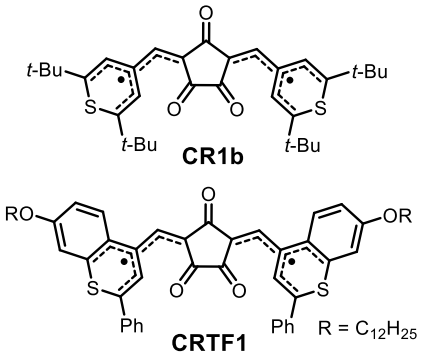


Fig. Structures of present croconaine dyes drawn as their diradical forms.

1) 日本化学会第 102 春季年会(2022)，公演番号 C205-3pm.

© The Chemical Society of Japan

環状三核金(I)錯体の光結晶化による結晶構造制御

(立命館大生命[1]) ○大谷 錬三郎[1]・若狭 耀生[1]・堤 治[1]

Control of Crystal Structures of Discotic Trinuclear Gold(I) Complexes by Photo-crystallization ([1] *College of Life Sciences, Ritsumeikan Univ*) ○Renzaburo Otani,[1] Yosei Wakasa,[1] Osamu Tsutsumi[1]

Gold complexes show strong luminescence in aggregates, due to aurophilic interaction. Previous reports revealed that the aurophilic interaction is enhanced in excited states. We have found that the aggregated structures of discotic trinuclear gold(I) complexes can be controlled in crystallization process under photoirradiation. However, mechanism of this phenomenon has still been unclear. In this study, the structure of the crystal was investigated in detail to discuss the mechanism. Single crystals of the complexes were prepared by recrystallization from THF under UV irradiation at 254 nm. The crystals obtained under UV light irradiation showed completely different structures from those obtained in the dark, suggesting that the crystal structure changes by UV irradiation (Figure1).

Keywords : Gold complexes, Aurophilic interaction, Aggregation structure

金錯体は金原子間に発現する親金相互作用が発現することでより強い発光を示す。この親金相互作用は励起状態で増強される[1)]。これまでにわれわれは，光照射を行いながら環状三核金(I)錯体を結晶化させると結晶構造が変化することを報告した。本研究では，金錯体の凝集構造と発光挙動の相関から本現象のメカニズムについて考察した。THF 溶液から再結晶することで錯体の単結晶を得た。このとき，錯体の吸収波長である 254 nm の紫外光を照射しながら再結晶を行った。単結晶 X 線構造解析法により得られた結晶の構造を検討した（Figure 1）。構造解析の結果，紫外光照射下で得られた結晶は，暗所で得られた結晶とは全く異なる結晶構造であることが分かった。

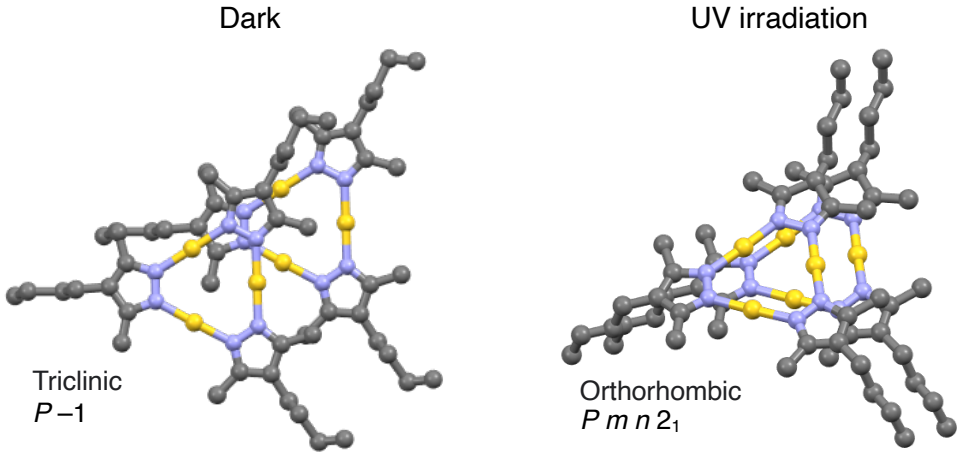


Figure 1 Structure of Au-complex crystals obtained by recrystallization under dark and UV irradiation.

1) Seki, T.; Sakurada, K.; Muromoto, M.; Ito, H. *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 1491.

© The Chemical Society of Japan

ラセミ体から構成される液晶性金属錯体の開発: 内部積層構造の推測

（日本大学大学院　総合基礎科学研究科 [1]）○秋葉 志帆 [1]・吉田 純 [1]
The development of racemic octahedral metallomesogens: the investigation of the inner stacking structure　([1]*Nihon University*) ○Shiho Akiba[1], Jun Yoshida,[1]

Chirality has been found to play important roles in liquid crystals. For example, the addition of enantiopure molecules into achiral nematic liquid crystals leads to the appearance of chiral nematic phase with helical molecular alignment. In contrast, the role of chirality in columnar liquid crystals has been less investigated; even the stacking structure in columnar liquid crystal formed by racemic molecules is not yet understood well. It is generally difficult to determine whether the racemic molecules have enantiopure or separate stacking structures. We here newly synthesized octahedral metallomesogen M-Cn with ΔΛ chirality to investigate the role of chirality in racemic columnar phase. Racemic and enantiopure Ru-C9 exhibit different phases. The role of core chirality on the stacking structure and phase behavior will be discussed.
Keywords : Liquid Crystal; chiral; metal complex; racemic; cubic

液晶にキラリティーを付与すると，内部の分子配列に顕著な変化が現れることがある。例えば，棒状分子において発現することの多いネマチック相に、キラル分子を少量加えた場合には，系全体としてらせん配列を取る。一方，主に円盤状分子において発現するカラムナー相においては，分子キラリティーが液晶構造に与える影響の理解は十分ではない。例えば，R 体と S 体から構成されるラセミ体がカラムナー相を発現する場合，その集合構造としては R 体と S 体の交互積層(RSRS)や、分離積層(RRRR,SSSS)などが考えられる。しかし一般に，液晶の内部構造を決定することは容易ではなく，キラル液晶におけるキラリティーの理解は不十分と言える。

我々は，ラセミ体から成るカラムナー相の内部構造を解明するべく，Δ, Λキラリティーを有する金属錯体骨格に，C8~C10 のアルキル鎖を導入した物質 M-Cn を開発した (図 1)。本錯体は，分子中心に剛直なキラル部位を有するため，分子間のキラル相互作用が顕著に働くと予想される。Ru-C9 のラセミ体の場合，50～93℃ではキュービック相が発現し，さらに低温領域では偏光顕微鏡観察において自然分晶した Col 相の発現も確認された。一方，光学活性体ではヘキサゴナルカラムナー相のみが発現し，キラリティーが分子の集合構造に影響を与えることが確認された。発表当日は，他の錯体の相挙動を踏まえて，ラセミ体における積層構造について議論する。

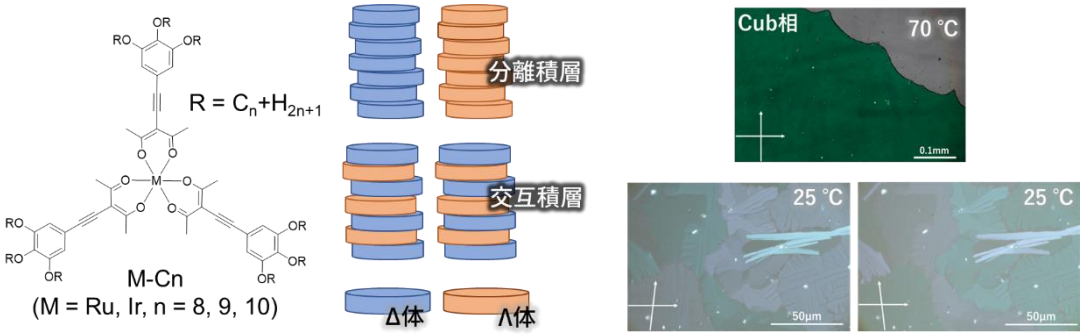


図 1　錯体 M-Cn のラセミ体で考えられる積層構造と Ru-C9 の偏光顕微鏡写真。

© The Chemical Society of Japan

イミダゾール部位を複数もつ分子の溶液中での動的挙動と液晶相発現

（日本大学 文理学部[1]）○矢部 菜月[1]・吉田 純[1]

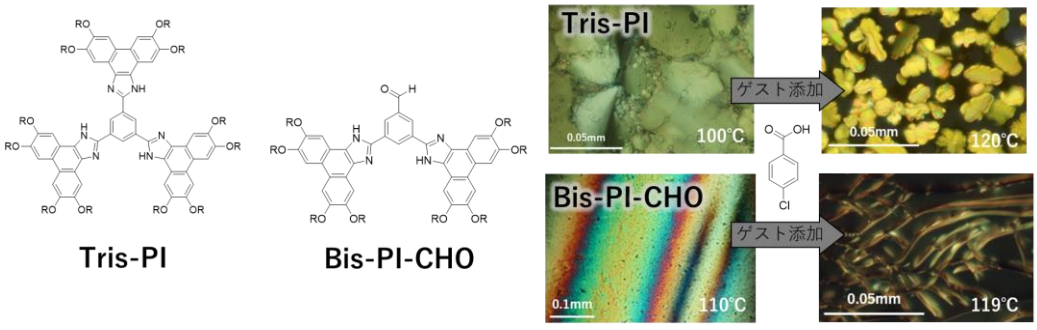
The solution and liquid crystal phase behavior of discotic molecules with multiple imidazole moieties ([1]*Nihon University, College of Humanities & Sciences*) ○ Natsuki Yabe[1], Jun Yoshida,[1]

Columnar liquid crystals (Col LCs) are often observed in planar molecules; they stack to form 1D columns, which are further arranged in a two-dimensional way. Although Col LCs attract wide attention in terms of anisotropic semiconducting and ion-transporting materials, it is still a challenging task to control their phase behavior. In this study, we examined to develop a host-guest type Col LC. Tris-PI, which was prepared from the condensation reaction of phenanthrene derivative and tris(formyl)benzene, was used as a host, whereas *p*-chlorobenzoic acid was used as a guest. Tris-PI exhibits different textures upon polarized optical microscopy observation before and after the guest addition. The role of hydrogen bonding on the phase behavior will be discussed in the presentation.

Keywords : Liquid Crystal; Imidazole; Hydrogen bond

カラムナー(Col)液晶は, 平面的な骨格をもつ分子において発現することの多い液晶相であり，分子が積層したカラムが二次元的に集まった構造をもつことから，半導体材料などとして注目を集めている。一方で，Col 液晶の相挙動を精密に制御することはいまだ容易ではない。本研究では二成分からなるホストゲスト型の Col 液晶を開発し，構成成分を入れ替える単純な操作によって，相挙動を調節可能にすることを目指した。ホストとしては，イミダゾール部位を複数もつ Tris-PI および Bis-PI を，ゲストとしてはクロロ安息香酸を検討した。

フェナントレン誘導体と対応するアルデヒドの縮合反応により, Tris-PI を収率 3%, Bis-PI-CHO を収率 16%で得た。その後各種分離を行ったが，^{1}H NMR 解析の結果，Tris-PI は少量の Bis-PI-CHO を含むことが示唆され，完全な単離には至ってない。MS 測定等の結果も含め，溶液中において Tris-PI は Bis-PI-CHO と水素結合によって比較的強い会合体を形成していると考えている。Tris-PI および Bis-PI-CHO について，偏光顕微鏡観察を行ったところ, クロロ安息香酸の添加前後で異なるテクスチャーが観察され，ゲスト分子の添加が集合体形成に影響を及ぼすことが示唆された。



© The Chemical Society of Japan

低波数ラマン顕微鏡を用いた光メカニカル結晶の不均一光化学反応の構造追跡

（阪大院基礎工[1]・阪市大院工[2]・阪公大院工[3]）○尾座本 晋[1]・五月女 光[1]・森本 晃平[2]・片岡 壮吾[2]・北川 大地[2,3]・小畠 誠也[2,3]・宮坂 博[1]
Structural Tracking of Heterogeneous Photochemical Reaction of Photomechanical Crystals Using Low-Frequency Raman Microscopy ([1]*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, [2]*Graduate School of Engineering, Osaka City University*, [3]*Graduate School of Engineering, Osaka Metropolitan University*) ○Shin Ozamoto,[1] Hikaru Sotome,[1] Kohei Morimoto,[2] Sogo Kataoka,[2] Daichi Kitagawa,[2,3] Seiya Kobatake,[2,3] Hiroshi Miyasaka[1]

Photomechanical crystals are one of materials that directly convert the light energy into the mechanical motion by the change of the shape of assemblies through the photochemical reactions accompanied with the geometrical change in molecular level. Photoreactions in these crystals often proceed heterogeneously due to interactions with neighboring molecules, leading to specific reaction behaviors. In the present work, to clarify the dynamics of heterogeneous responses in photomechanical crystals, we analyzed the reaction behavior of photomechanical crystals using low-frequency Raman microscopy, which can detect not only molecular-level vibrations but also changes in crystal structure.
Keywords : Photomechanical Crystals, Low-Frequency Raman Microscopy, Reaction kinetics

光照射により変形する光応答性結晶は、電気回路などを必要とせず光照射のみで力学的な仕事を可能とするアクチュエータやソフトロボットとして有望な先端材料である。これらの結晶中の光反応は溶液中とは異なり、隣接する分子との相互作用により不均一に進行することが多く、協同効果に代表されるように特異的な反応挙動を示す場合も多い[1]。本研究では、光メカニカル結晶中を不均一かつ階層的に進行する光化学反応のダイナミクスの解明を目的として、分子レベルの振動だけでなく結晶構造の変化も検出可能な低波数ラマン顕微鏡を用いて、光メカニカル結晶の光誘起反応挙動を解析した。2,5-ジスチリルピラジン結晶（DSP, Fig. 1a）の紫外光照射時間に対するラマンスペクトルの時間変化を Fig. 1b に示す。低波数領域のラマンピーク（121.5 cm^{-1}）は、指紋領域における分子レベルのラマン信号とは異なる時間スケールで変化し、この結果は分子レベルの反応の背後で結晶構造にも変化があることを示す。

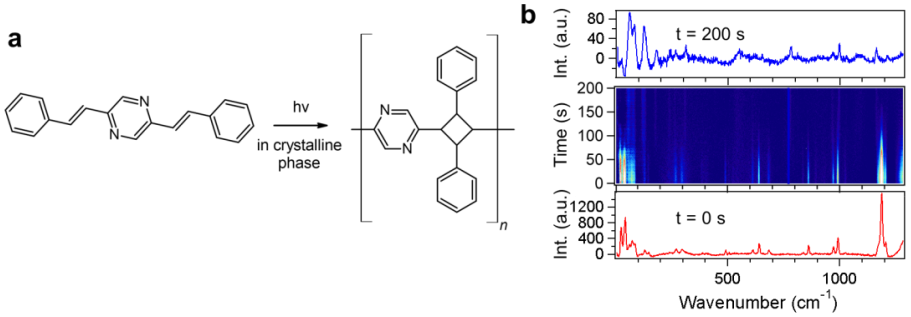


Figure 1. (a) Photopolymerization reaction of DSP in the crystalline phase. (b) Time evolution of Raman spectra of DSP crystals under UV irradiation at 365 nm.

[1] K. Morimoto D. Kitagawa, H. Sotome, S. Ito, H. Miyasaka, S. Kobatake, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202212290.

© The Chemical Society of Japan

生体分子誘導体を有する機能性液晶の構築

（東大院工）○羽染 実那・丹羽 杏奈・内田 淳也・加藤 隆史
Development of Functional Liquid Crystals Having Biomolecular Derivatives (*School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Mina Hasome, Anna Niwa, Junya Uchida, Takashi Kato

We herein report design and synthesis of RGD peptide-conjugated mesogenic molecules **1** and **2** (**Figure 1**). Aqueous-liquid crystal interfaces are prepared using nematic liquid crystals of 4-cyano-4'-pentylbiphenyl (**5CB**) containing compounds **1** and **2**. Aqueous-liquid crystal interfaces based on **5CB/1** show a dark optical appearance under polarized optical microscopy observation, while the aqueous-liquid crystal interfaces based on **5CB/2** show a bright optical appearance. Furthermore, aqueous-liquid crystal interfaces prepared based on **5CB/1** exhibit optical changes from dark to bright by specific recognition of the target protein.
Keywords : Liquid Crystal, Peptide, Self-Assembly

液晶分子の自己組織化の活用により、様々な動的機能材料の開発が達成されてきた[1,2]。我々は、剛直な疎水性棒状部位にスペーサーを介して生体認識部位を導入した両親媒性メソゲン分子を用いて、水/液晶界面における標的タンパク質の特異的な認識に成功している[3,4]。本研究では、RGD ペプチドと複数の棒状部位を有するメソゲン分子について、水/液晶界面での生体認識能や、棒状部位の構造が水/液晶界面における自己組織化挙動に与える影響について調べた。

生体認識部位である RGD ペプチドを有するメソゲン分子 **1**, **2** を設計、合成した（**Figure 1**）。化合物 **1**, **2** それぞれに対し、室温液晶 **5CB** と複合化させた混合液晶を用いて、水/液晶界面を作製した。偏光顕微鏡観察下、化合物 **1** を用いた水/液晶界面については暗視野となり、化合物 **2** を用いた水/液晶界面については明視野となった。化合物 **1** を用いた水/液晶界面に標的タンパク質を加えたところ、偏光顕微鏡観察下で暗視野から明視野への変化が確認された。このことから、化合物 **1** を用いた水/液晶界面は標的タンパク質を認識することにより液晶分子の配向変化が誘起されたと考えられる。

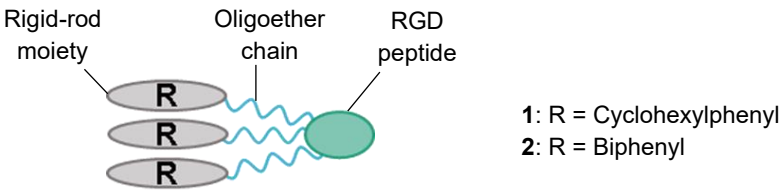


Figure 1. Schematic illustration of compounds **1** and **2**.

1) J. Uchida, B. Soberats, M. Gupta, T. Kato, *Adv. Mater.* **2022**, *34*, 2109063. 2) T. Kato, J. Uchida, T. Ichikawa, T. Sakamoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 4355. 3) H. Eimura, D. S. Miller, X. Wang, N. L. Abbott, T. Kato, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1170. 4) G. Watanabe, H. Eimura, N. L. Abbott, T. Kato, *Langmuir* **2020**, *36*, 12281.

© The Chemical Society of Japan

Pattern changes in cotton fabrics conjugated with lactate-responsive polymers

([1]*Kitami Institute of Technology*) ○Yasumasa Kanekiyo,[1] Risaki Sato[1]
Keywords: Lactic Acid; Boronic Acid; Cotton; Fabric

Boronic acids are known to reversibly form complexes with *cis*-diol compounds such as saccharides. It is also known that boronic acids can interact with α-hydroxy acids in which a hydroxyl group binds to the α-carbon adjacent to the carboxyl group (Figure 1). By utilizing the characteristics of boronic acid, our group have succeeded in developing thin films that exhibit colorful responses against lactic acid. In the present study, we combined the above–mentioned lactic acid-responsive thin film with cotton fabric to develop sports wears that change their patterns in response to the lactic acid concentration in sweat.

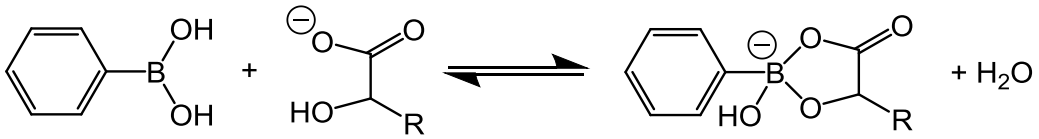


Figure 1. Interaction of boronic acid with α-hydroxy acid.

Cotton fabrics combined with the lactic acid-responsive polymer were prepared as follows. First, a monomer solution containing boronic acid monomer, cationic monomer, acrylamide, crosslinker, and initiator was poured on the cotton fabric. Next, UV light was irradiated to the monomer solution through a photomask having a specific shape of transparent pattern. Using another monomer solution having different monomer composition, the same procedure was conducted on the same fabric with another photomask having different transparent pattern. Finally, it was immersed in an anionic dye solution to color the polymer formed on the fabric.

When the prepared fabric was immersed in aqueous lactic acid solution, the anionic dye was released from the domain containing boronic acid. In contrast, release of the anionic dye from the domain not containing boronic acid was less significant. As the results, pattern on the cotton fabric clearly changed with increasing lactic acid concentration as illustrated in Figure 2.

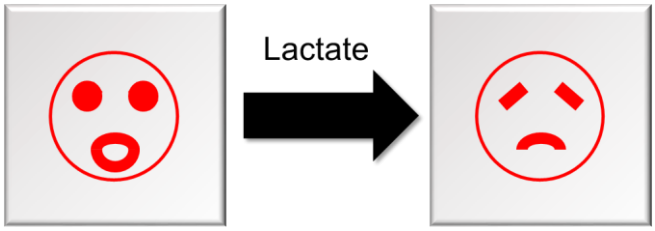


Figure 2. Schematic diagram of pattern change in cotton fabric.

© The Chemical Society of Japan

マグネシウムイオンを導入したアニオン性共有結合性有機構造体の合成

（東理大院理 [1]）○福田 純平 [1]・貞清 正彰 [1]

Synthesis of an Anionic Covalent Organic Framework Including Magnesium Ion ([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○Jumpei Fukuda,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Recently, solid-state ionic conductors have been extensively studied for potential application in solid electrolytes. We have focused on ionic conduction in nanopores of covalent organic frameworks (COFs). In this work, we aimed to create a novel single magnesium ion conductor with COFs. We chose TfpPa-SO_3H as the mother framework and it was synthesized according to a previous report. Magnesium ions were introduced into the pores of the COF through an ion-exchange reaction. Structure and ionic conductivity of the compound were evaluated by X-ray powder diffraction, nitrogen adsorption, SEM-EDS, and alternating current impedance measurements. The results confirmed that TfpPa-$SO_3Mg_{0.5}$ was successfully synthesized. Ionic conductivity measurements indicated that the conductivity of the anionic COF is relatively lower than that of cationic COF.

Keywords：Ionic Conductor; Covalent Organic Framework; Magnesium Ion

固体イオン伝導体は、電池や化学センサなど多様な分野への応用が期待されることから盛んに研究が行われているが、マグネシウムイオン（Mg^{2+}）のような二価イオンの高イオン伝導体の報告例は極めて少ない。本研究では、新たな二価イオン伝導体として、Mg^{2+}伝導体の創出を試みた。固体中でのイオン伝導にはイオンが伝播するための空隙が必要だが、我々は共有結合性有機構造体（COF）の有するナノ細孔に注目した。先行研究により、電気的にカチオン性の骨格を持つ COF にマグネシウム塩を包接した化合物が高い伝導度を発現することが確認されているが [1]、骨格の電荷が Mg^{2+}伝導にどのように寄与するかは未だ不明である。本研究では、Mg^{2+}を有するアニオン性の骨格構造を持つ COF の創出を試み、骨格の電荷が Mg^{2+}伝導に与える影響を明らかにすることを目的とした。母骨格としてアニオン性の骨格を持つ TfpPa-SO_3H を選択し、既報 [2]に従い合成した。得られた TfpPa-SO_3H を用いてイオン交換法により Mg^{2+}を細孔内部に導入し、その試料を TfpPa-$SO_3Mg_{0.5}$（図 1）とした。合成した試料は、粉末 X 線回折、窒素吸着等温線、走査型電子顕微鏡を用いたエネルギー分散型 X 線分光（SEM-EDS）、および交流インピーダンス測定等により、その構造およびイオン伝導性の評価を行った。種々の測定の結果、TfpPa-$SO_3Mg_{0.5}$ の細孔内に Mg^{2+}が導入されていることがわかり、イオン伝導度測定の結果から、カチオン性 COF を用いた場合よりも低いイオン伝導度を示すことが明らかとなった。

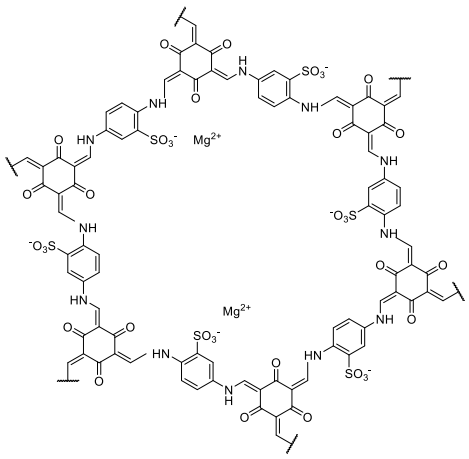


図 1. TfpPa-$SO_3Mg_{0.5}$ の構造

1) 雨内大樹, 貞清正彰, 日本化学会第 102 春季年会 2022 年 3 月 23 日
2) W. Jiang, D. Peng et al., *ACS Omega* **2020**, 5, *49*, 32002-32010.

© The Chemical Society of Japan

6 位メチル化シクロデキストリンからの種々の超分子構造体の作製

（阪大院工 [1]）○石田 遥也 [1]、Justine M. Kalaw[1]、重光 孟 [1]、木田 敏之 [1]

Preparation of Various Types of Supramolecular Structures from 6-*O*-Methylated Cyclodextrins ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Haruya Ishida[1], Justine M. Kalaw[1], Hajime Shigemitsu[1], Toshiyuki Kida[1]

Cyclodextrins (CDs) are known to adopt three types of assembly modes in the crystalline states: cage, channel, and layer types. Selective construction of CD assemblies with regulated molecular arrangements is expected to lead to the precise control of guest inclusion ability and the creation of supramolecular structures with various morphologies. Recently, we succeeded in the selective preparation of supramolecular structures consisting of only head-to-tail channel-type assemblies of 2-*O*-methylated α-CD. In this work, we fabricated supramolecular structures using 6-*O*-methylated CD as a building block and evaluated their morphologies and molecular assembly modes.

Keywords : cyclodextrin, methylation, self-assembly, supramolecular structure, head-to-head arrangement

シクロデキストリン(CD)は結晶中で、かご型、チャンネル型、層状型の 3 種類の集合様式をとることが知られている 。CD の集合様式の制御は、ゲスト包接能の精密制御や様々な形態をもつ超分子構造体の創製につながると考えられる。我々のグループでは最近、2 位メチル化α-CD から、その head-to-tail 型チャンネル集合体のみからなる六角形ロッド状超分子構造体を作製することに成功した [1)]。本研究では、6 位をメチル化したα-CD (6-Me-α-CD) から形成される超分子構造体の形態とそれを構成する CD 分子の集合様式を検討した。

6-Me-α-CD のメタノール溶液を炭化水素系貧溶媒に滴下した時、head-to-head 型二量体からなるひし形状超分子構造体が選択的に形成された (Figure 1a) 。この形態と分子集合様式は 2 位メチル化α-CD 由来の超分子構造体とは大きく異なっており、α-CD のメチル化部位を変えることで超分子構造体の形態とそれを構成する CD 分子の集合様式を制御できることが分かった。

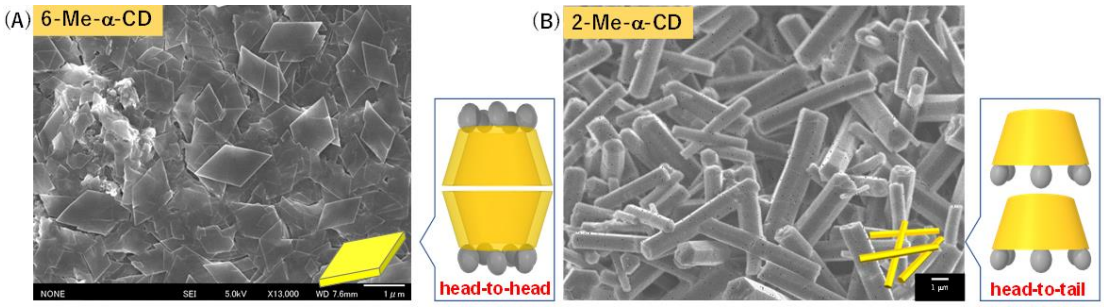


Figure 1. SEM Images of supramolecular structures formed by 6-Me-α-CD and 2-Me-α-CD in a mixture of methanol and cyclohexane.

1) Kalaw, J. M.; Kitagawa, M.; Shigemitsu, H.; Kida, T. *Langmuir* **2022**, *38*, 5149.

© The Chemical Society of Japan

凝集誘起発光分子を導入した液晶性ポリシロキサンの発光挙動評価

(金沢大院新学術,[1] 金沢大院自然,[2] 金沢大ナノマリ [3]) ○ 市村 厚樹 [1]・栗原 拓也 [2]・重田 泰宏 [2,3]・雨森 翔悟 [2,3]・井田 朋智 [2]・水野 元博 [1,2,3]

Evaluation of Emission Behavior of Liquid Crystalline Polysiloxane Containing Aggregation-Induced Emission Molecules ([1]*Graduate School of Natural Science & Technology,* [2]*Institute for frontier science initiative,* [3]*NanoMaterials Research Institute*) ○Atsuki Ichimura[2], Takuya Kurihara[1], Yasuhiro Shigeta[3], Shogo Amemori[3], Tomonori Ida[1], Motohiro Mizuno[1,2,3]

Fluorescent dyes with Aggregation-induced emission (AIE) show fluorescence enhancement in concentrated solutions and solid state, even though they emit little light in dilute solutions. Recently, the ability to change its emission in response to stimuli by adding AIE molecules to various stimuli-responsive materials is a hot topic. In this study, we evaluated the emission properties of AIE molecules in liquid crystal (LC) and liquid crystal elastomer (LCE) to clarify the correlation between liquid crystal phase transitions of LCs and AIE.

Tetraphenylethene (TPE) and Hexaphenylsilole (HPS) were added as AIE molecules to LC with Smectic(Sm) and Nematic(N) phases. The fluorescence intensity of LC solution containing TPE decreased during the Sm→N phase transition, while that of LC solution containing HPS decreased during the N→Iso phase transition (Figure 1).

Keywords : Liquid Crystal Elastomer, Aggregation Induced Emission, Phase Transition

凝集誘起発光(AIE)分子は一般的な蛍光分子と異なり希薄溶液中でほとんど発光しないにもかかわらず、高濃度溶液中や固体状態で蛍光増強を示す分子である。近年、AIE分子に様々な刺激応答性を付与することによって外部刺激の可視化が可能となり注目されている。本研究では外部刺激によって液晶相転移を生じさせ、AIE 分子周囲の環境を変化させることで AIE 挙動が変化することに期待し、液晶および液晶エラストマー(LCE)中における蛍光特性を調べた。

まず Smectic(Sm), Nematic(N)相をもつ trans,trans-4-pentyl-4'vinylbicyclohexyl (PVB)液晶中に AIE 分子として Tetraphenylethene(TPE)と Hexaphenylsilole(HPS)を加え、温度相転移に伴う蛍光挙動を評価した。TPE を導入した液晶溶液は Sm→N 相転移時に顕著な蛍光減少、HPS を導入した液晶溶液は N→Iso 相転移時に顕著な蛍光減少が確認され AIE 挙動と液晶相転移に相関があることが示唆された(Figure 1)。当日は PVB をポリシロキサン主鎖に導入した LCE に AIE 分子を加え、各 LCE の発光特性評価を行った結果についても報告する。

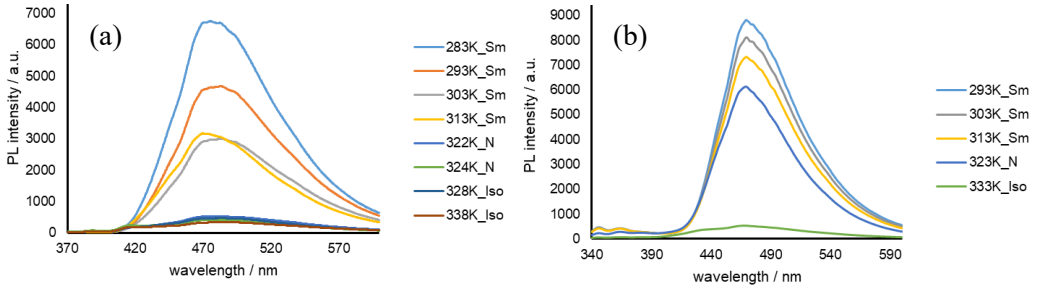


Figure 1. Temperature-dependent fluorescence spectra of (a)0.1wt% TPE / PVB solution and (b) 0.1wt% HPS / PVB solution.

© The Chemical Society of Japan

Structural Analysis of Nitrogen-doped Graphene Nanoribbons with Zigzag and Armchair Edges by Infrared and Raman Spectroscopy

([1]*Graduate School of Science and Engineering, Chiba University*) ○Lizhi Pu,[1] Yasuhiro Yamada,[1] Kohki Abe,[1] Satoshi Sato[1]

Keywords: Graphene Nanoribbon; Zigzag Edge; Armchair Edge; IR; Raman

Nitrogen-doped graphene nanoribbons (N-GNRs) have been expected to be applied to catalysts and electrodes.[1] Although structural analysis of the edges and nitrogen-containing functional groups (N-groups) is an important issue for improving the properties of these materials, the analytical methods of N-GNRs are limited to some spectroscopies and microscopies, and the simultaneous determination of substituted positions by nitrogen(N) and the types of N-groups is challenging. Infrared (IR) spectroscopy has long been utilized as one of conventional analytical techniques to determine basically functional groups of carbon materials.[2] Raman spectroscopy has become the primary method for studying GNRs because of its ease of use, effectiveness, and sensitivity to structural details.[3] In this study, N-GNRs with various N-groups at various introduced positions were analyzed by simulated IR and Raman spectra and analytical methods of substituted positions of N and the types of N-groups in N-GNRs were provided.

Four kinds of reference compounds were analyzed by IR and the peak positions were verified by vibration analysis of Gaussian 16 (B3LYP/6-31g(d)). Primary amine (NH_2), pyrrolic N, and pyridinic N were introduced into the GNRs model with zigzag and armchair edges, as well as secondary amine (NH) and quaternary NH (Q-NH) on the edge position, N (Valley N) and quaternary N (Q-valley N) on the valley position, and N (Basal N) and quaternary N (Q-basal N) on the basal plane, were calculated in the same way as above.

The introduction of N on zigzag GNRs shifted the peak positions of sp^2C-H stretching vibration to higher wavenumbers in the order of pyrrolic N > Q-valley N > Valley N > Q-basal N > Basal N > Pyridinic N > NH_2 > Q-NH but shifted the peak positions of sp^2C-H stretching vibration for NH to lower wavenumber. The introduction of N-groups such as Q-basal N, Basal N, Q-valley N, and Valley N shifted the peak positions of sp^2C-H stretching vibration in armchair GNRs to higher wavenumbers, whereas that of N-groups such as NH_2 and Pyridinic N shifted the peak positions to lower wavenumbers. In addition, the introduction of N-groups such as Q-NH and NH in armchair GNRs shifted the peak positions of sp^2C-H stretching vibration to both higher and lower wavenumbers. Since this tendency of armchair GNRs was different from zigzag GNRs, edge structures and the types of N-groups can be distinguished by focusing on peak positions of sp^2C-H stretching vibration.

1) Y. Ping, Y. Zhang, Y. Gong, et al. *Electrochim. Acta* **2017**, 250, 84. 2) M. Tommasini, A. Lucotti, M. Alfè, et al. *Spectrochim. Acta, Part A* **2016**, 152, 134. 3) J. Overbeck, G. B. Barin, C. Perrin, et al. *ACS Nano* **2019**, 13, 13083.

© The Chemical Society of Japan

グラファイト状窒化炭素への電子線照射による構造変化と光触媒反応性との関係

（公立千歳科学技術大学[1]・北大触媒研[2]・北大院工[3]）○原子　藍花[1]・下田　周平[2]・鈴木　啓太[3]・福岡　淳[2]・高田　知哉[1]

Correlation between electron-beam-induced structural change and visible light photocatalytic efficiency of graphitic carbon nitride

([1] Chitose Institute of Science and Technology, [2] Institute for Catalysis, Hokkaido Univ, [3] Graduate School of Engineering, Hokkaido Univ.) ○Aika Harako,[1] Shuhei Shimoda ,[2] Keita Suzuki,[3] Atsushi Fukuoka,[2] Tomoya Takada[1]

Effect of electron beam (EB) irradiation on the structure and photocatalytic activity of graphitic carbon nitride (g-C_3N_4) was evaluated. g-C_3N_4 was synthesized by heating melamine, and the product was irradiated by electron beam (dose: 0–600 kGy). Efficiency of visible photocatalytic degradation of Rhodamine B (RhB) in aqueous solution was compared using g-C_3N_4 before and after EB irradiation, and the relationship between the structural change upon EB irradiation and the RhB degradation efficiency was investigated. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and N_2 adsorption measurements revealed that low-dose EB irradiation introduced nitrogen defects in g-C_3N_4. This chemical structure change increased the surface hollow depth and enhanced the photocatalytic efficiency. On the other hand, high-dose EB irradiation resulted in severe change in chemical structure associated with decrease in the surface hollow depth. These chemical and textural alteration decreased the photocatalytic efficiency.

Keywords : graphitic carbon nitride; electron beam; photocatalyst; defect

グラファイト状窒化炭素（g-C_3N_4）の構造および光触媒活性に対する電子線（EB）照射の効果を評価した。g-C_3N_4 はメラミンの加熱により合成し、最大 600 kGy の電子線を照射した。電子線照射前後の g-C_3N_4 を用いて、水溶液中のローダミン B（RhB）の可視光触媒分解の効率を比較し、電子線照射に伴う構造変化との関係について検討した。

X 線光電子分光 (XPS)測定および N_2 吸着測定の結果から、低線量の EB 照射では窒素脱離による構造欠陥が生成し、また表面の孔の深さが増大することがわかった。これらの触媒では EB 未照射の触媒に比べて RhB の濃度減少速度が大きく、EB による構造変化が光触媒反応性の向上に寄与することがわかった。一方、高線量の EB 照射では、より著しい構造変化とそれに伴う孔の深さの減少が確認された。この線量域での照射では光触媒反応性がむしろ低下するため、光触媒反応性を向上させるための EB 照射には最適条件があることがわかる。

本研究は、文部科学省マテリアル先端リサーチインフラ事業（ARIM）および北海道大学触媒科学研究所の届出型共同研究の一環として実施された。

© The Chemical Society of Japan

CFRP から炭素繊維を高品質で回収するための樹脂成分分解法の検討

（北九州高専）○山本 和弥・河村 友真・阿部 俊輝・永田 康久

Investigation of resin decomposition method for recovering high-quality carbon fiber from CFRP (*National Institute of Technology, Kitakyushu Collegey*) ○Kazuya Yamamoto, Yuma Kawamura, Toshiki Abe, Yasuhisa Nagata

CFRP, carbon fiber reinforced plastic composited with Carbon fiber (CF) is expected to improve fuel efficiency of automobiles by reducing the weight, but a huge amount of energy is required to manufacture CF. Recycling of CF from CFRP is essential from an environmental impact perspective. In this study, to try the complete decomposition of CFRP resin components and CF regeneration using oxidizing active species such as peroxosulfuric acid obtained from the electrolysis of concentrated sulfuric acid. The decomposition condition of CFRP resin components was investigated and recovered CF was characterized. The peroxosulfuric acid was obtained by electrolyzation in diaphragm electrolytic cell with diamond electrode. As experimental conditions, the heating temperature, heating time, the amount of electrolytic sulfuric acid solution, and the use of additives such as hydrogen peroxide were examined. The higher heating temperature, heating time, and the amount of electrolytic sulfuric acid solution, the more the decomposition of the resin component progressed. On the other hand, since self-decomposition of oxidative active species at high temperatures, it is necessary to set appropriate conditions for efficient decomposition of resin component. This paper is based on results obtained from a project, JPNP14004, commissioned by the New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO).

Keywords : CFRP, Carbon fiber recycling, Electrolytic sulfuric acid

炭素繊維（CF）を複合化した炭素繊維強化プラスチック（CFRP）は、軽量化による自動車の燃費向上が期待されているが、CF の製造には膨大なエネルギーが必要であり CFRP から CF を回収しリサイクルすることは、環境への影響の観点から不可欠と考えられる。本研究では、硫酸の電気分解で得られたペルオキソ硫酸などの酸化活性種を用いて、CFRP 樹脂成分の完全分解と CF の回収を試み、CFRP 樹脂成分の分解条件の検討および、回収された CF の特性を確認した。ペルオキソ硫酸はダイヤモンド電極を用いた隔膜電解槽で電解することで得られた。CFRP 樹脂成分の分解条件として、加熱温度、加熱時間、電解硫酸溶液量、過酸化水素などの添加剤の使用を検討した。加熱温度が高く、加熱時間が長く、CFRP に対して電解硫酸溶液量が多いほど、CFRP の樹脂成分の分解が進行した一方で、硫酸の電気分解で得られた過硫酸等の酸化活性種は高温で自己分解するため、CFPR の樹脂成分を効率よく分解するには適切な条件を設定する必要があることが確認された。

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（JPNP14004）の結果得られたものです。

© The Chemical Society of Japan

エチニル基含有芳香族化合物を用いた含窒素炭素材料の合成

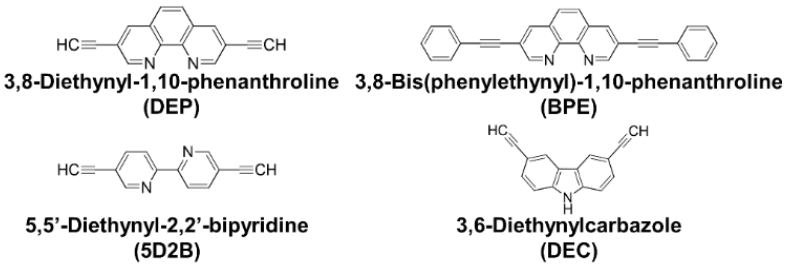
（千葉大院工[1]・日本触媒[2]）○近藤 烈[1]・山田 泰弘[1]・郷田 隼[2]・佐藤 智司[1]

Synthesis of nitrogen-containing carbon materials using aromatic compounds with ethynyl groups ([1]*Graduate School of Engineering, Chiba University,* [2]*Nippon Shokubai Co., Ltd*) ○ Retsu Kondo,[1] Yasuhiro Yamada,[1] Syun Gohda,[2] Satoshi Sato[1]

Nitrogen-containing carbon materials are expected to be applied as electrode materials and catalysts due to their high electrical conductivity and catalytic activity. Nitrogen-containing carbon materials with controlled structures have been synthesized without using metal catalysts, but it is challenging to synthesize them in large quantities and to improve the processability. In this work, nitrogen-containing carbon materials with controlled structures were synthesized by heat treatment of aromatic compounds with highly reactive ethynyl groups. The introduction of ethynyl groups initiated blackening at low temperatures (ca. 573 K), and carbon materials with retained pyridinic and pyrrolic nitrogen were synthesized at 773 K.

Keywords: Structural Control; Carbon Material; Pyridinic Nitrogen; Pyrrolic Nitrogen

含窒素炭素材料はその高い導電性や触媒活性から電極材料、触媒としての応用が期待されている。これまでに金属触媒を用いずに構造制御された含窒素炭素材料が合成されている[1,2]が、気相合成においては大量合成や加工性の問題があった。本研究では、下記に示す反応性が高いエチニル基を有する芳香族化合物を原料とし、減圧下で熱処理を行うことによって構造制御された含窒素炭素材料の合成を行った。エチニル基の導入により 573 K 程度の低温で原料の黒色化が開始し、773 K で pyridinic 窒素や pyrrolic 窒素が保持された炭素材料が合成されたことを、元素分析、N1s XPS、IR、DFT 計算から検証した。



1) Y. Yamada, H. Sato, S. Gohda, T. Taguchi, S. Sato, *Carbon* **2023**, *203*, 498-522.

2) Y. Yamada, H. Tanaka, Y. Tanaka, S. Kubo, T. Taguchi, S. Sato, *Carbon* **2022**, *198*, 411-434.

© The Chemical Society of Japan

DLP 式光造形により製作した足場を利用したアルギン酸カルシウムゲルの立体造形

（KUAS[1]・早大[2]）○長濱 峻介[1,2]

Three-dimensional fabrication of calcium alginate gel using scaffolds fabricated by the DLP fabrication method.

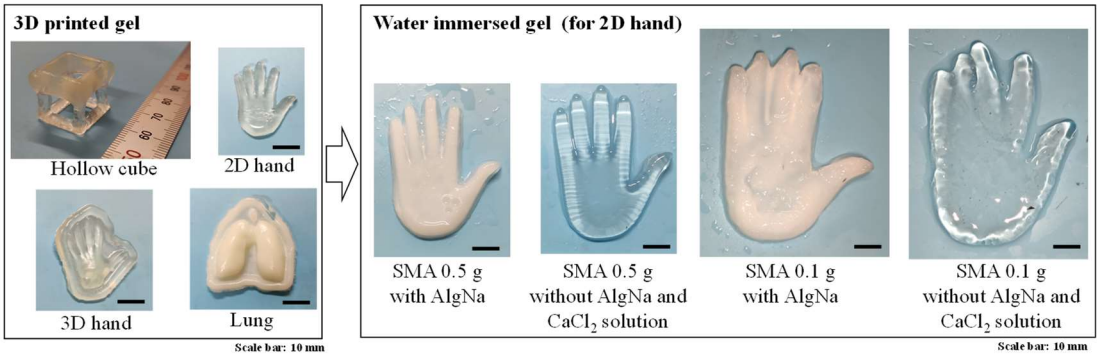
([1]*Nagamori Institute of Actuators, Kyoto University of Advanced Science*, [2]*Future Robotics Organization, Waseda University*)○Shunsuke Nagahama[1,2]

Bio 3D printing is attracting attention as a means of creating three-dimensional cellular tissues. Some of them use sodium alginate (AlgNa) solution as ink, but most of them use extrusion or inkjet printing as their fabrication method. These methods require many equipment components, and the viscosity of the ink must be strictly adjusted. In this study, we attempted three-dimensional modeling of calcium alginate gel by immersion in calcium solution after DLP modeling of scaffold gel solution containing AlgNa.

Keywords : 3D bioprinting, Calcium alginate gel , Digital light processing , Scaffolding

アルギン酸ナトリウム (AlgNa)ゲルを立体造形するために，AlgNa を内包した足場ゲル溶液の DLP 造形後のカルシウム溶液への浸漬により，アルギン酸カルシウムゲルの立体造形を試みた．足場ゲルとしては，メタクリル酸ステアリル(SMA)とドデシル硫酸ナトリウム(SDS)のミセル形成により架橋する HPAAm（Hydrophobically associated polyacrylamide）ゲルを用いた [1]．HPAAm ゲルは，水への浸漬によりミセルの崩壊とそれに伴うゲルの構造破壊が期待できるため，その結果として AlgNa ゲルの立体構造を得られると考えた．

HPAAm ゲル溶液に AlgNa 80～120 cp を加えた後，造形精度の向上のために蛍光増白剤 4,4'-ビス(2-スルホスチリル)ビフェニルニナトリウム，および感度波長が h 線付近である重合開始剤ジフェニル(2,4,6-トリメチルベンゾイル)ホスフィンオキシドを加え，ゲル溶液を調製した．3D プリンタ(Anycubic Photon Ultra)を用いて任意の形状を得た後に $CaCl_2$ 溶液および純水に一晩以上浸漬し，構造の変化の確認を行った．結果として，HPAAm の構造を破壊する上では SMA の濃度が小さい方が有利であるが，強度を上げ造形精度を高める上では SMA の濃度が大きい方が有利であることが示唆された．



1) Design of high-toughness polyacrylamide hydrogels by hydrophobic modification. Suzan Abdurrahmanoglu, Volkan Can, Oguz Okay, *Polymer* **2009**, 50(23), pp. 5449-5455.

© The Chemical Society of Japan

環境中における有機物の検出を目的としたテトラメチルベンジジン-clay-P(NIPAAm)ナノコンポジット材料の合成とその特性評価

（電機大院工）○木下麗羅・石丸臣一
Synthesis and characterization of tetramethylbenzidine-clay-P(NIPAAm) nanocomposite materials for the detection of organic compounds in the environment (*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*)○Reira Kinoshita, Shin'ichi Ishimaru

Chromism is a phenomenon in which the color of a substance changes reversibly due to external stimuli. Solvatochromism and vapochromism are the phenomena in which the color of substances changes by solvent and vapor molecules, respectively. These materials are expected to be used as the chemical sensors to detect harmful organic compounds in the environment. Several vapochromic materials have been reported but most of them are complexes of minor metals such as platinum, which is expensive and not suitable for mass production. Therefore, cheaper and more readily available materials are desirable. We have previously reported vapochromism of materials derived from a simple organic compound, 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine (TMB) and an environmentally harmonious clay mineral, tetrasilisicfluormica, . In this report, we investigated chromism of a hybrid material consisting of a hydrophilic polymer P(NIPAAm), several clay minerals, and TMB to improve the formability from the previously reported one and focused on the detection of organic materials not only in the gas phase but also in the aqueous phase. The synthesized samples showed colors yellow-green in dry condition and blue-green upon exposure to acetonitrile vapor. These results suggest that this material is effective for detecting acetonitrile in the environment. In the presentation, we will also report the color change of the material in the aqueous phase involving organic matter.

Keywords : Nanocomposite; Vapochromism; Solvatochromism; Clay minerals; Chemical sensors

クロミズムとは、外部刺激によって物質の色が可逆的に変化する現象であり、化学物質を外部刺激とするものとしては、揮発性物質の蒸気によって色変化が生じるベイポクロミズムや、溶媒分子によって色の変化が生じるソルバトクロミズムが知られている。このような化学物質に反応する材料は、環境中の有害有機化合物を検知する化学センサーとしての利用が期待される。ベイポクロミック材料はこれまでにもいくつか報告されているが、多くは白金などのレアメタルの錯体であり、より安価で入手しやすい材料が望ましい。我々は以前に、単純な有機化合物である 3,3',5,5'-テトラメチルベンジジン(TMB)と環境調和性の高い物質である粘土鉱物から得られる材料のベイポクロミズムを報告した。本報告では、以前報告したものよりも成形性を高め、気相中だけではなく水相中における有機物の検出の可能性に期待し、粘土鉱物である saponite と親水性ポリマーである P(NIPAAm)のハイブリッドゲルに TMB を導入した TMB-saponite-P(NIPAAm)についてクロミズムの調査を行った。得られた試料は乾燥時には黄緑色を示し、アセトニトリルの蒸気暴露で青緑色に変化した。このような結果から、本材料は環境中のアセトニトリルを検知する材料として有効であると示唆される。また、発表では水相中における有機物存在下での色変化についても報告する予定である。

© The Chemical Society of Japan

シート材を用いた異種接合技術の開発

（住友大阪セメント株式会社）○原田 健司・伊藤 智海・三浦 幸夫
Development of dissimilar bonding technology using sheet material (Sumitomo Osaka Cement Co., Ltd.) ○Kenji Harada, Tomomi Ito, Yukio Miura

Abstract: In the bonding of dissimilar materials, uniformity of bonding layer thickness and bonding strength are important factors from the viewpoint of heat conduction. Joing techniques mainly include mechanical joining, welding joining, and joining using an adhesive made of a polymeric material. In this study, we investigated bonding using sheet materials with a uniform thickness, and selected a primer with excellent adhesive strength.
Keywords: sheet materials; primer; silane coupling agent

［緒言］
異種材料の接合において、接合層厚みの均一化や接着強度は熱伝導の観点から重要な要素である。接合技術としては、主に機械的接合、溶接接合、高分子材料からなる接着剤による接合が挙げられる。本研究では、厚みが均一に制御されたシート材を用いて接合検討を行い、接着強度に優れたプライマーを選定したので報告する。

［実験・結果］
被着体はアルミ基材とし、シート材として厚み 100μm のシリコーンシート（サンシンエンタープライズ社製 : Sμ-100-50）、各種プライマーにはシランカップリング材（信越化学工業社製）を使用した。試験片は、アルミ基材にイソプロピルアルコール中で加水分解処理したプライマー溶液を塗布し、100℃で溶媒除去後、シート材を160℃で加熱・加圧して作製した。評価方法は上記試験片を手で引き離した後、下記ピール強度基準に従って実施し、目視にて破壊モードを確認した。比較としてジェル系接着剤を用いて作製した試験片のピール強度とした。評価結果を下表に示す。アルミ基材との濡れ性が良好であった KBM-403（エポキシ基含有）をプライマーとして用いた試験片のピール強度が最も大きく、ジェル系接着剤と同程度であった。また当日は、プライマー溶液塗布後の加熱時間の検討結果も併せて報告する。

表　各プライマーに対するピール強度と破壊モード

プライマー種	含有官能基	ピール強度	破壊モード
ジェル系接着剤(比較用)	-	A：接着強度は非常に強い	凝集破壊
KBM-403	エポキシ基	↑	↑
KBM-803	メルカプト基	C：接着しているが弱い	界面剥離
KBM-903	アミノ基	↑	↑
KBE-9007	イソシアネート基	B：接着強度は強い	↑

© The Chemical Society of Japan

λ-Ti3O5@TiO2 : Electromagnetic wave absorber in the sub-terahertz region with switching functionality

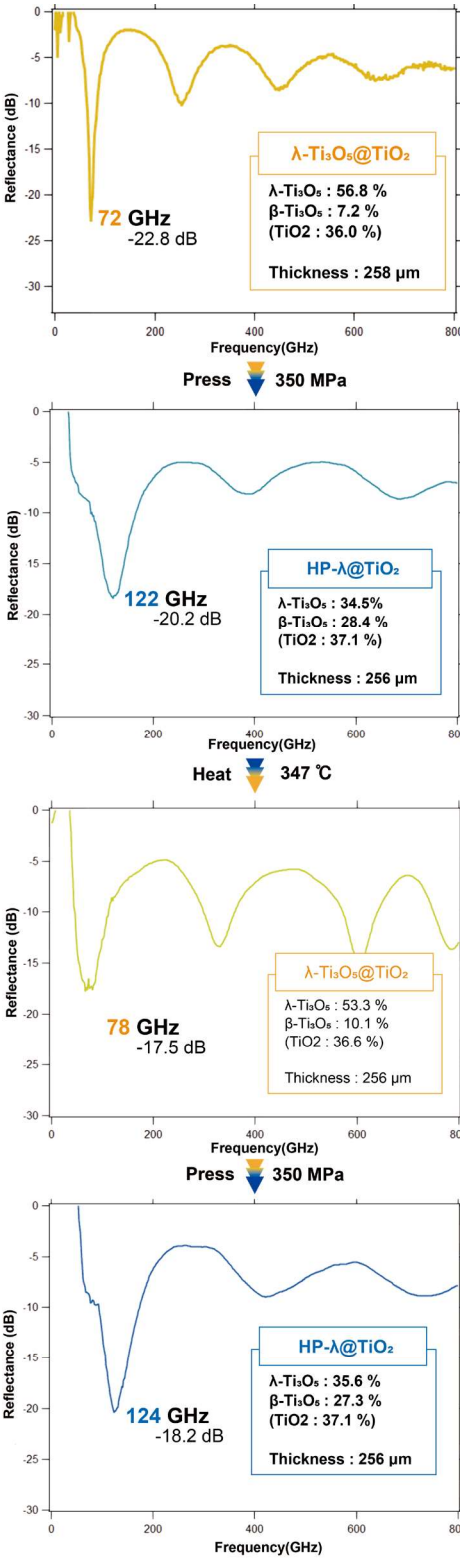
([1]Graduate School of Schience. University of Tokyo) ○ Yuna Tsuzuo[1], Shin-ichi Ohkoshi[1], Marie Yoshikiyo[1], Asuka Namai[1].

Keywords: λ-Ti_3O_5; Functional material; 6G (6th generation network system); terahertz-wave; wave absorbing material

With the realization of 5G network systems, research in the sub-terahertz wave region has begun to achieve higher speed data transmission [1].Despite the development of a technology in sub-terahertz wave region, there are relatively few reports of materials utilizing in this region.

Here, I report λ-Ti_3O_5@TiO_2 working as a switchable wave-absorbing material in the sub-terahertz wave region.This material is a mixture of λ-Ti_3O_5 with conductor-semiconductor phase transition properties[2] and TiO_2 with insulator properties. The sub-terahertz wave absorption properties were investigated by using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). λ-Ti_3O_5@TiO_2 absorbs more than 90 % of sub-terahertz wave. Among them, the 59 μm thickness sample shows absorption peat at 566 GHz with -22.5 dB. Furthermore, it has the property of significantly changing resonance frequency in response pressure and heat. This sample was absorbed -23.3 dB (94 %) at around 80 GHz, but when the pressure of 350 MPa was applied , absorbed -20dB (90 %) around 122 GHz. After heated the sample with the pressure of 350 MPa, it was absorbed -17.5 dB (87 %) at around 80 GHz. Reproducibility was also confirmed from experiments in which pressure of 350 MPa was applied again. These results are involved with the pressure-heat phase transition of λ-Ti_3O_5.

Electromagnetic wave-absorbing materials are essential for selective use of electromagnetic waves in sub-terahertz wave region. In this work, I observed λ-Ti_3O_5@TiO_2 have great potential as wave absorber in sub-terahertz wave region. λ-Ti_3O_5 is environmentally friendly, economical, and commercially useful. λ-Ti_3O_5 will open up opportunities for applications in the field of sub-terahertz wave region.



[1]Sebastian, M. T., *et al.* Int. Mater. Rev., 60, 392–412 (2015). [2] Ohkoshi, S., *et al.* Nat. Chem., 2, 539–545 (2010). [3]Tokoro, H., *et al,* Nat. Commun. 6, (2015)

© The Chemical Society of Japan

二ホウ化チタンを担体とした白金ナノワイヤー触媒の合成

（静岡大学院工[1] 静岡大学工[2]）○宮林　恵子[1]・近藤　潤奈[2]・若尾　直史[2]

Titanium diboride-supported platinum nanowire catalyst for improved durability under acidic high-potential conditions

([1]*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University,* [2]*School of Engineering, Shizuoka University*) ○Keiko Miyabayashi,[1] Junna Kondo,[2] Naofumi Wakao[2]

A platinum catalyst with titanium diboride (TiB_2) for the oxygen reduction reaction was synthesized to improve durability above 1.0 V. The platinum on the TiB_2 surface tends to aggregate since TiB_2 has a low surface area. To control aggregation state of platinum, the TiB_2 usually modifies with a polymer for the catalyst synthesis. Here, the catalyst was synthesized without modification of TiB_2 by reducing the particle size of TiB_2 by ball-milling to increase the surface area and support platinum in wire form. The platinum nanowires were dispersed well on TiB_2 without polymer coating. The initial activity of the catalysts was found to be lower than that of commercial catalysts.

Keywords : Electrocatalyst; Oxygen Reduction Reaction; Durability; Titanium Diboride ; Platinum Nanowire

白金ナノ粒子担持カーボンは酸素還元反応の電極触媒へ利用されるが，高電位では，カーボンの酸化により白金粒子の移動凝集が生じ劣化が進むため，カーボン代替材料が探索されている。半導体や酸化物担体は，触媒微粒子との強い金属担体相互作用により粒子移動が抑制され，耐久性の向上が報告されているが，カーボンと比較し導電性が低く活性に課題がある。二ホウ化チタン(TiB_2)は，酸化物や半導体と比較し高い電気伝導性を有することから，カーボン代替材料の候補の一つである。TiB_2 を Nafion® で被覆し白金ナノ粒子を担持した触媒は，市販触媒と同等の活性を有し高い耐久性を有することが報告されている。[1] 市販の TiB_2 粒子は数 μm 以上であり表面積が小さく白金が凝集しやすいことが課題である。本研究では，二ホウ化チタンをボールミルにより微粒子化し，白金をワイヤー形状とすることで，Nafion®による被覆することなく触媒を調製し，その電極触媒特性を評価した。

比表面積測定から求めたボールミル処理前後の TiB_2 の粒子径は，870 nm から 250 nm へ小さくなった。TiB_2 分散溶液へ白金ナノワイヤー溶液を添加し触媒を合成した。得られた触媒の TEM 像からナノワイヤーは TiB_2 上に分散担持しており，ICP から求めた白金担持率は 18.3 wt%であった。過塩素酸中における電極触媒特性を評価したところ，これまでの報告とは異なり、担持カーボン触媒と比較し低い活性であり、電位印加に伴い電気化学活性比表面積の急激な減少を観察した。電位印加条件下では TiB_2 表面が酸化し、[2] 導電性が保持できなくなったためと考えられる。

1) K. J. Mayrhofer, C. J. Meier, S. J. Ashton, G. K. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, S. Yin, S. Mu, H. Lv, N. Cheng, M. Pan, Z. Fu, *Appl Catal, B,* **2010**, *93*, 233–240.

2) C. Roth, P. Bleith, C. A. Schwöbel, S. Kaserer, J. Eichler, *Energies* **2014**, *7*, 3642-3652.

© The Chemical Society of Japan

Triplet-Triplet Annihilation-based upconversion reaction driven in solid phase system using photofunctional MOFs.

([1]*Collage of Science and Technology, Nihon University*) ○Ayaka Kamikawaji[1], Koki Honma[1], Kosuke Sugawa,[1] Joe Otsuki[1]

Keywords: Metal organic frameworks; photon upconversion; triplet-triplet annihilation; Pd(II) meso-tetra(4-Carboxyphenyl) Porphyrin

Recently, triplet-triplet annihilation upconversion (TTA-UC) systems, which can, in principle, be driven by low photon density light such as sunlight, have attracted much attention. They consist of photofunctional bimolecular (sensitizer and annihilator) systems and are driven based on multi-step energy transfers between them. In the practical solid-phase systems, the energy transfer efficiencies may be reduced due to decrease in the molecular diffusion rates. Increasing the molecular concentration in the solid-phase may increase the energy transfer efficiency, while photofunctions of the molecules themselves (fluorescence quantum yields, excitation lifetime, and so on) may be compromised. In this study, we develop TTA-UC solid nanoparticles consisting of precision annihilator assemblies doped with sensitizers using a metal-organic flameworks (MOFs) technique. And these nanoparticles were assembled on solid surfaces. The TTA-UC MOFs (UC-MOFs) were prepared using a Pd-porphyrin derivative (Pd(II) meso-tetra(4-carboxyphenyl)porphine) as a model sensitizer, an anthracene derivative (4,4'-(anthracene-9,10-diyl)dibenzoic acid) as an annihilator, and a zirconium cluster. The extinction spectra of the dispersion solution of synthesized UC-MOFs (Fig. 1(a)) showed peaks at 350-400 nm attributed to the anthracene derivative and around 410 and 530 nm attributed to the Pd-porphyrin derivative, suggesting that the UC-MOFs were formed. In addition, the extinction peak derived from the Pd-porphyrin derivative increased with increasing concentration of sensitizer in the precursor solution, indicating that the doping amount of the sensitizer can be controlled. The emission spectra of the dispersion solution (Fig. 1(b), excitation wavelength: 532 nm) showed an upconversion emission around 450 nm, which is attributed to the fluorescence of anthracene derivatives. The sensitizer concentration suitable for the effective upconversion emission was also determined. In this presentation, we also report on the emission characteristics after the development on a solid surface.

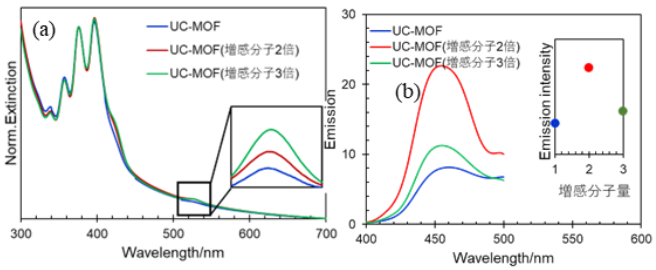


Fig.1(a) Normalized extinction spectra and (b) Normalized emission spectra (λ_{ex}=532nm) of UC-MOF.

1) J. Park et al., *J. Am. Chem. Soc.,* **2018**, *140*, 5493.

© The Chemical Society of Japan

Optical characteristics of thin films of metal organic frameworks placed on silver mirror/anisotropic silver nanoparticle aggregation systems.

(College of Science and Technology, Nihon University)○Hiromu Kushida, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Keyword: Surface plasmon resonance; strong coupling; metal organic frameworks

Strong bonding states are very promising for increasing energy transfer from photon to molecular. In particular, although both strong plasmonic electromagnetic fields and significant molecular light absorption coefficient are required for realizing the plasmon-based strong coupling, the formation of molecular aggregates may impair the intrinsic molecular properties. In this study, to achieve the plasmonic strong coupling with phosphorescent molecules, hybrids consisting of precise molecular assemblies of Pd(II)-meso-tetra(4-carboxyphenyl) tetrabenzoporphyrin (Pd-TCPTBP) based on metal organic framework (MOF) technique and plasmonic metal-insulator-metal (MIM) structures. The MOFs, which were fabricated by alternating immersion of a zinc acetate solution and a Pd-TCPTBP solution, showed a gradual increase in the extinction intensity derived from Pd-TCPTBP (Figure 1(A)). These results suggest that Pd-TCPTBP MOFs were grown by coordination bonds or other means. For the MIM structures were fabricated using the self-assemblies of silver nanodisks[1] and silver thin films on a glass substrate. And the insulators were inserted between them by layer-by-layer deposition of polymer thin film. Figure 1(b) suggests strong interaction between nanodisks and silver thin films. The absorption and extinction spectra of MOFs on the MIM substrate (Figure 1(c)) suggest that strong interaction between MOFs and MIM-based plasmon because of the generation of an optical dip at the exciton peak of MOFs.

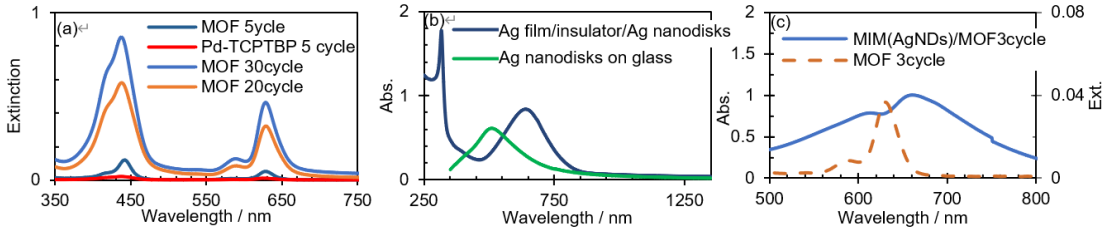


Fig. 1. (a) Extinction spectra of MOFs and Pd-TCTBP (alternating immersion cycle number: 5, 20, 30). (b) Extinction spectra of MIM structures and Ag nanodisk assemblies. (c) Absorption spectra of MIMs-MOFs (3cycles) hybrids and extinction spectra of MOFs.

Reference: 1) K. Sugawa et al., *Nanoscale*, **2022**, *14*, 9278.

© The Chemical Society of Japan

Ru 錯体内包高分子複合微粒子の合成とその機能

（大阪技術研）○林 寛一
Synthesis of polymer composite particles encapsulated in RU complexes and their functions
（Research Division of Applied Material Chemistry, Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology） ○HAYASHI, Hirokazu

Since the complex catalyst for the purpose of the reduction reaction has high activity, there are many restrictions on the usage environment under water and oxygen. Therefore, in order to protect the complex from the complex deactivation factor, we designed and synthesized a composite catalyst of polymer and complex, and developed a stable complex catalyst.

A Ru-phosphorus complex [$RuCl_2(PPh_3)_{3-n}(PPh_2Sty)_n$] containing a styrene unit was synthesized. By reacting this complex with ethylene glycol dimethacrylate as a crosslinking agent and a polymeric azo compound as an initiator under nitrogen in ethanol / water, a ruthenium complex with a polymer was obtained.

As a result, it was clarified that the obtained polymer complex ruthenium hydride catalyst can reduce dibutyl phthalate to produce butyl alcohol even after exposure to the atmosphere for 15 minutes, and can also be recovered and reused.

*Keywords : Polymer composite particles; Ruthenium catalyst; R*ecover *and Reuse*

還元反応を目的とした錯体触媒は、高活性ゆえ、水および酸素下などにおいて使用環境に制約が多い。そこで我々は、錯体失活要因から錯体を保護するため、高分子と錯体との複合化触媒を設計・合成し、安定な錯体触媒を開発した。まず初めに、一部にスチレンユニットを含む Ru―リン錯体[$RuCl_2(PPh_3)_{3-n}(PPh_2Sty)_n$]を合成した。この錯体と、架橋剤としてエチレングリコールジメタクリレートおよび開始剤として高分子系アゾ化合物とを、エタノール/水中、窒素下で反応させることにより、高分子と複合化したルテニウム錯体を得た。得られた高分子複合化ルテニウム錯体の模式図と SEM 画像を Fig.1 に示す。

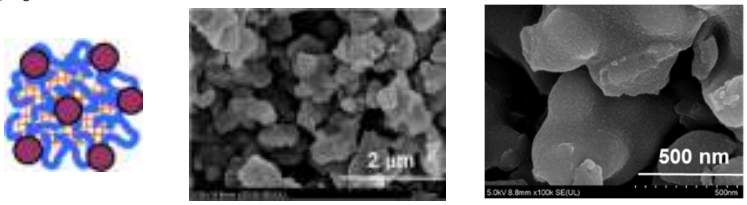
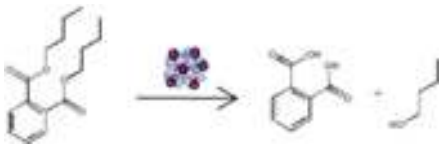


Fig.1 SEM Photographs of polymer composite particles encapsulated in RU complexes

さらに、得られた高分子複合化ルテニウムヒドリド錯体について、触媒としての機能を評価したところ、15 分間大気下暴露後でも、scheme に示すようにジブチルフタレートを還元し、ブタノールを生成できることに加え、回収・再利用が可能であることも明らかにした。



Scheme Reduction of dibutyl phthalate by polymer composite particles encapsulated in RU complexes.

© The Chemical Society of Japan

印刷と無電解めっきによる紙基板銅電極の作製に向けた両親媒性ポリマーを用いる Pd インクの開発

(山形大院理工) ○東舘 翔紀・落合 文吾

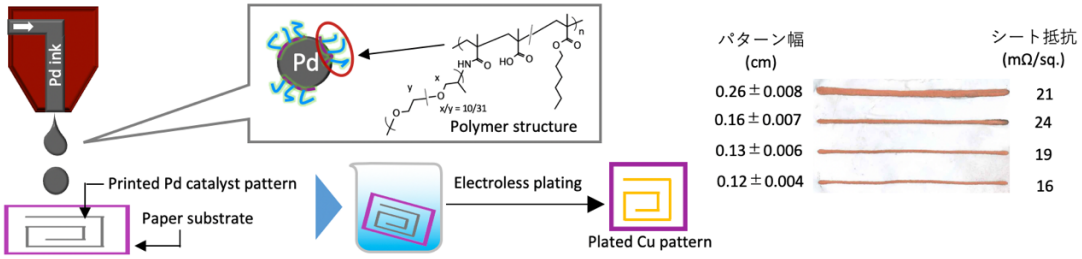
Development of Pd ink using amphiphilic polymer for fabrication of copper electrodes on paper substrates by printing and electroless plating (*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*) ○Shoki Higashitate, Bungo Ochiai

Paper is a cheap and renewable material derived from plants, and various studies have been conducted to replace plastic and metal substrates for flexible electronics with paper. Electroless plating on printed catalyst patterns is one of the methods for creating conductive patterns on paper substrates.[1] However, Pd-based ink with high catalytic activity contains Sn, and its toxicity is a problem. Therefore, we are developing a Sn-free Pd inks employing amphiphilic graft copolymers as stabilizing agents.[2,3]

In this work, we tuned the balance of the amphiphilicity of a graft copolymer for Pd inks and investigated the fabrication of conductive patterns on paper. Electroless copper plating proceeded selectively on ink-jet printed patterns of the inks on paper substrates. For example, a conductive copper pattern with a width of 0.12±0.04 mm could be fabricated by plating the pattern of an ethanol ink with a Pd concentration of 2900 ppm printed at 20 mm/s.

紙は植物由来の安価で再生可能な材料であり、フレキシブルエレクトロニクス基板のプラスチックや金属を置き換えるべく様々な研究がなされている。紙基板への導電性パターン作製法に、印刷した触媒パターンへの無電解めっきがある[1)]。しかし、触媒活性が高い Pd 系インクは Sn も含み、その毒性が問題である。そこで、我々は両親媒性グラフトコポリマーを保護剤とする Sn 非含有 Pd インクを開発している[2,3)]。

このポリマーの親疎水性を新たに調製した Pd インクのパターンを普通紙の基板にインクジェット印刷し、ここに無電解銅めっきを行ったところ、触媒パターン上にのみ選択的にめっきされた。例えば、Pd 濃度 2900ppm のエタノールインクを速度 20 mm/s で印刷したパターンにめっきすると、幅 0.12±0.04 cm の導電性銅パターンを作製することができた。



1) D. Zabetakis, W. J. Dressick, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2012**, *4*, 2358.
2) D. Matsubara, Y. Matsumura, B. Ochiai, 日本化学会第 100 春季年会, **2020**, 2D4-28.
3) S. Higashitate, Y. Matsumura, B. Ochiai, 第 40 回無機高分子研究討論会 **2021**, 14.

© The Chemical Society of Japan

Creation of triplet-triplet annihilation upconversion systems based on dipyridylthiazolothiazole host-guest complexes.

(College of Science and Technology, Nihon University)○Kanei Hirosawa,Kosuke Sugawa,Joe Otsuki

Keywords: Photon upconversion; dipyridylthiazolothiazole; host-guest complexes; triplet-triplet annihilation

Triplet-triplet annihilation (TTA)-based photon upconversion, which converts low-energy into high-energy light, is particularly useful because even low-density light such as sunlight can be used as a driving source. However, the upconverted emission may be attenuated by incorporating the systems in solid phase because of a decrease in the energy transfers between triplet-excited sensitizer-emitter and triplet-excited emitters. To solve this, in this study, the energy transfer efficiencies between emitters through the formation of host-guest complexes consisting of different emitters were investigated. Dipyridylthiazolothiazole-based emitter (ExTzBox) and perylene were employed as host and guest emitters, respectively.

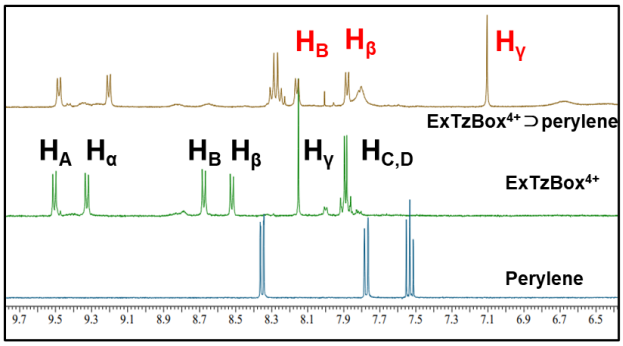


Fig. 1. ^{1}H NMR Spectra of ExTzBox-perylene complexes, ExTzBox and perylene alone.

The host-guest complexes were confirmed by the shift of specific proton peaks (*e.g.*, H_B, H_β, and H_γ) of ExTzBox to higher magnetic fields due to an increase in the electron density, suggesting that the perylene coordinated to the ExTzBox vacancy (Fig. 1).[1)] The upconverted emission using ExTzBox-perylene complexes as an emitter in solid matrices was attenuated, as compared with that using perylene emitter alone system (Fig. 2). And, the upconverted emission was not observed using ExTzBox alone system. These results imply that the TTA efficiency was attenuated by complexing ExTzBox and perylene.

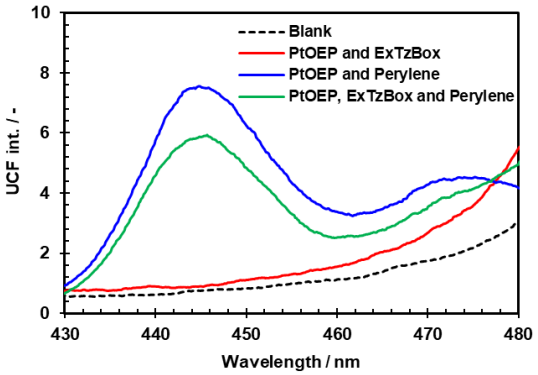


Fig. 2. Upconverted emission spectra using ExTzBox-perylene complexes, ExTzBox and perylene alone.

1) I. Roy et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 16600.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第103春季年会 (2023)

カチオン系有機色素を用いた Clay-色素層間化合物のベイポクロミズム観察

（東京電機大学）○松本 菜摘・石丸 臣一

Vapochromism Observation of Clay-Dye Interlayer Compounds Using Cationic Organic Dyes

(*Tokyo Denki University*) ○Natsumi Matsumoto, Shin'ichi Ishimaru

Thermochromism and vapochromism of intercalation compounds of saponite and triphenylmethane dyes have been reported by a group at Okayama University. In this study, we investigated whether and how the vapochromism of malachite green interlayer compounds varies with different clay minerals or different vapor materials. In cases of tetrasilicicfluormica as a clay mineral, vapochromism was observed in water vapor and all volatile organic compounds used in this study (acetone, methanol, toluene, and hexane). The color of specimen turned darker in blue by exposure of polar solvents but lighter by exposure of non-polar solvents.

Keywords : Nanocomposite; Chemical Sensors; Vapochromism; Clay Mineral; Organic Dyes

山口大の川俣らのグループによってトリフェニルメタン系色素をインターカレートしたサポナイトにおけるサーモクロミズム・ベイポクロミズムが報告されている。本研究では、色素にマラカイトグリーンを用い、ホストとなる粘土鉱物の種類や曝露する蒸気の種類によってベイポクロミズムにどのような違いが生じるかを探索した。

粘土鉱物に合成膨潤性フッ化四ケイ素雲母（コープケミカル・現片倉コープアグリ）を用いた場合、水蒸気及び今回用いたすべての VOC（アセトン、メタノール、トルエン、ヘキサン）でベイポクロミズムが観測された。図 1 最上段に真空中で加熱後室温まで冷却した試料、中段にこの試料を極性溶媒蒸気に曝露した後の試料、最下段には無極性溶媒蒸気に曝露した後の試料の写真を示す。極性溶媒では曝露前よりも青色が濃くなり、逆に無極性溶媒では色が薄くなった。反射スペクトル測定の結果、波長 450-500 nm における反射率が大きく変化していることが明らかとなった。

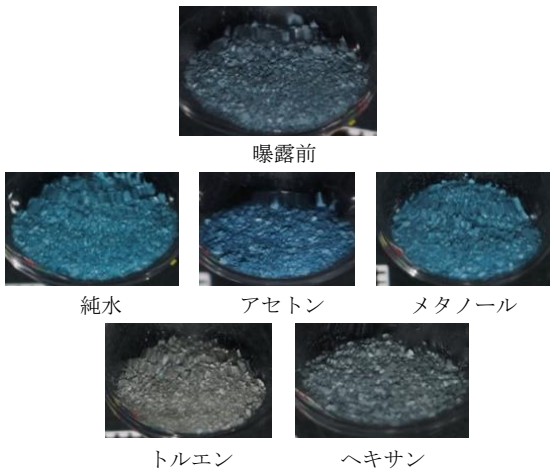


図 1. インターカレーション化合物の蒸気曝露前後の色変化

© The Chemical Society of Japan

Ru(II)メタロ超分子ポリマーと層状無機-イミダゾリン共有結合体との複合化によるエレクトロクロミック特性向上

（物材機構[1]・産総研[2]）○藤井　和子[1]、Dines Chandra Santra[1]、Manas Kumar Bera[1]、若原　孝次[1]、長畑　律子[2]、樋口　昌芳[1]

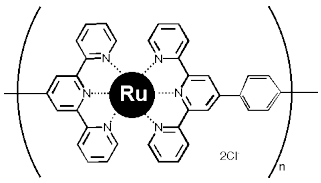
Improved Electrochromic Properties of a Composite of Ru(II)-based Metallo-supramolecular Polymer with Layered Inorganic-imidazoline Covalently Bonded Hybrid

([1]*National Institute for Materials Science,* [2]*National Institute for Advanced Industrial Science and Technology*) ○Kazuko Fujii,[1] Dines Chandra Santra,[1] Manas Kumar Bera,[1] Takatsugu Wakahara,[1] Ritsuko Nagahata,[2] Masayoshi Higuchi[1]

Much effort has been carried out for preparing polymer/inorganic nanocomposites to improve properties of the polymers.[1)] Metallo-supramolecular polymers (MSPs) have attracted much attention as electrochromic (EC) materials. MSPs demonstrate absorption in the visible region because of the metal-to-ligand charge transfer (MLCT) from the metal ion center to the organic ligand. The MLCT is controlled *via* electrochemical redox of the metal ions.[2)] They have previously reported MSP/clay nanocomposites and their improved EC properties.[3)] In this study we aimed to improve the EC properties of MSP by combining MSP with a "layered inorganic-imidazoline covalently bonding hybrids (LIIm)" in which the imidazolyl group is located between and covalently bonding with the inorganic layers. [4)]

We prepared a Ru(II)-based MSP/LIIm nanocomposite. The prepared composite was characterized by ultraviolet-visible spectroscopy (UV-vis), cyclic voltammetry (CV), *in-situ* spectro-electrochemical measurement and so on. The composite exhibit improved coloration efficiency.

Keywords : Metallo-supramolecular Polymer, layered material, electrochromism, coloration efficiency, ruthenium



Scheme. Ru(II)-based MSP (polyRu)

高分子と無機化合物との複合化は、光学特性等の向上が期待され興味深い[1)]。しかし、エレクトロクロミック（EC）ポリマーの複合体の研究例は未だ多くはない。メタロ超分子ポリマー(MSP)は金属から有機リガンドへの電荷移動吸収（MLCT）を制御することで EC 特性が発現する[2)]。粘土鉱物との複合化による EC 特性の向上が報告されている[3)]。本研究では、層状の無機部分とイミダゾリン基が共有結合で一体化した層状無機-イミダゾリン共有結合体（LIIm）[4)]と MSP を複合化することで、MSP の EC 特性向上を目指した。

金属イオンがルテニウムの MSP（**polyRu**, **Scheme**)と LIIm の複合体を調製した。複合体を紫外・可視分光法、サイクリックボルタンメトリー、*in-situ* 電気化学-分光測定等で評価した。複合化により着色効率等の EC 特性が向上した。

1) Alahmmar, M. et al., *Biointerface Res. Appl. Chem.* (2023)
2) Han, F. et al, *J. Am. Chem. Soc.*, (2008) 3) Roy, S. and Chakraborty, C., *Solar Energy Mater. Solar Cells* (2020) 4) Fujii, K. et al., *J. Inorg. Organometallic Polym. Mater.* (2021)

© The Chemical Society of Japan

CNT 添加 PNIPAM/PEGDA 積層材料の赤外線誘起変形挙動

（公立千歳科技大[1]・長崎大院医歯薬[2]）○高田　知哉[1]・猪多　航平[1]・阿部　薫明[2]
Infrared-induced Bending Deformation of CNT-impregnated PNIPAM/PEGDA Laminate Materials ([1]*Chitose Institute of Science and Technology,* [2]*School of Dentistry, Nagasaki University*) ○Tomoya Takada,[1] Kohei Ida,[1] Shigeaki Abe[2]

We investigated the infrared-induced bending deformation characteristics of carbon nanotube(CNT)-impregnated poly(*N*-isopropyl acrylamide) (PNIPAM)/polyethylene glycol diacrylate (PEGDA) laminate materials. The materials with low CNT content exhibited both weight loss and bending deformation, indicating that the bending occurs mainly through evaporation of water. The materials with high CNT content exhibited the deformation without weight loss, indicating that the deformation occurs through water transfer from the thermoresponsive PNIPAM layer to the PEGDA layer. The deformation without weight loss was observed at the temperatures around the lower critical solution temperature of PNIPAM.
Keywords : Poly(N-isopropyl)acrylamide; Polyethylene glycol diacrylate; Carbon nanotube; Infrared; Bending deformation

温度応答性ポリマーであるポリ(*N*-イソプロピル)アクリルアミド（PNIMAM）ハイドロゲルとポリエチレングリコールジアクリレート（PEGDA）ゲルとの積層材料において、PNIPAM ゲルに還元型酸化グラフェン（rGO）を添加することで赤外線照射に伴う屈曲変形を誘起できることが知られている。[1)] 本研究では、光熱変換を担うナノカーボン材料としてカーボンナノチューブ（CNT）を用い、赤外線照射に伴う温度変化および屈曲変形挙動の CNT 添加率依存性を調べた。

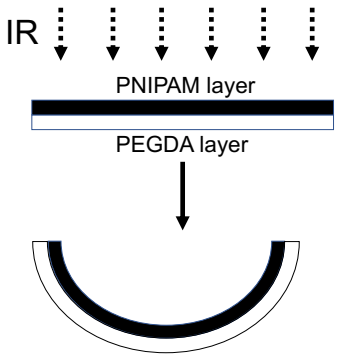


Fig. 1. Infrared-induced bending deformation of the PNIPAM/ PEGDA materials.

NIPAM、PEGDA および多層カーボンナノチューブ（MWCNT）分散液から作製した種々の CNT 添加率の積層材料に赤外光（波長 810 nm）を照射し、温度変化および屈曲（Fig. 1）による変位を測定した。CNT 添加率が低い試料では、赤外線照射時の到達温度が比較的低いが、重量の減少と屈曲変形が同時に観察された。一方、CNT 添加率が高い試料では PNIPAM の相転移の臨界温度（LCST）付近まで温度が上昇し、更なる重量減少を伴わずに屈曲変形することが観察された。これらのことは、CNT 添加率の低い試料では主に水分の蒸発に伴って変形する一方、CNT 添加率の高い試料では PNIPAM の温度応答性に基づく両層での水分移動により変形することを示唆している。

本研究は、科学研究費助成事業基盤研究(C)（No. 22K04741）の助成により実施された。

1) L. Yang, T. Zhang, W. Sun, *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137*, e49375.

© The Chemical Society of Japan

ポリベンゾオキサジンを含む複合化高分子ヒドロゲル材料の創製

（奈女大）○金泉 杏美、大背戸 豊

Creation of polymer hydrogel materials derived from polybenzoxazine

(*Faculty of Human Life and Environment, Nara Women's University*) ○Ami Kaneizumi, Yutaka Ohsedo

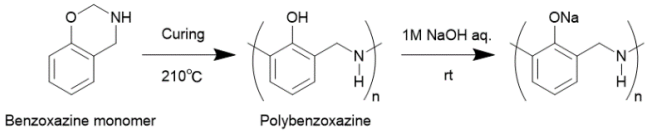
In order to develop a novel type of polymer hydrogel material, we synthesized a hybrid polymer hydrogel by combining a water-solubilizing polybenzoxazine obtained through heat polymerization of benzoxazine monomer as a matrix with other polymer materials. The electrical properties of the hybrid material have been evaluated and have demonstrated its potential as a new candidate for the polymer electrolyte hydrogel material.

Keywords : Polybenzoxazine, Polymer hydrogels, Gel materials, Hybridization

講演者らは、新規ゲル材料創製研究の一環として、低分子ゲル化剤あるいは高分子ゲル化剤系の無機材料との複合化による新規複合材料の創製を検討してきた [1, 2]。本研究では新しいヒドロゲル材料の創製を目的として、新規ヒドロゲル形成骨格としてポリベンゾオキサジンに着目し、この溶媒に難溶な分子骨格のゲル材料としての利用を水溶化（ヒドロゲル化）により達成することを試み、これを母体とした高分子材料との複合化も検討した。

水溶化ポリベンゾオキサジン薄膜は、文献記載の方法[3]により合成取得した N 位無置換のベンゾオキサジンモノマーの210℃での熱重合により得られたポリベンゾオキサジン薄膜を 1M NaOH 水溶液に浸漬することで調製した（Scheme 1）。得られた薄膜は純水にて膨潤したヒドロゲルであることが分かった。熱重合後のポリベンゾオキサジン薄膜は DMF、DMSO、あるいは NMP などの有機溶媒に不溶であり、また自立した薄膜ではなかったが、本方法によりヒドロゲル状薄膜として取得することができた。

ただし、さらなる物性評価を行うためには膜強度の向上が必要であるため、当該ゲル薄膜のポリアクリルアミドとの複合化（ダブルネットワーク化）による膜強度向上を試みた。その結果、得られた高分子複合ヒドロゲル薄膜は物性評価に供することができ、そのゲル状態での電気物性評価から、水溶化ポリベンゾオキサジン骨格の電解質ヒドロゲル材料への応用の可能性が示された。



Scheme 1. Synthesis of Water-soluble Polyobenzoxazine.

1) Y. Ohsedo, M. Oono, K. Saruhashi, H. Watanabe, N. Miyamoto, *RSC Adv.*, **2014**, *4*, 44837.
2) Y. Ohsedo, M. Oono, K. Saruhashi, H. Watanabe, N. Miyamoto, *R. Soc. Open Sci.*, **2017**, *4*, 171117.
3) J. Liu, X. Lu, Z. Xin, C.-L. Zhou, *Chinese J. Polym. Sci.*, **2016**, *34*, 919.

© The Chemical Society of Japan