Thu. Mar 24, 2022

P1

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

[P1-2am] 06. Analytical Chemistry

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

[P1-2am-01] Investigation on heavy metal stress in aquatic plants by fluorescence quenching/beam deflection method

Kansuk Patthamawan[1], ○Xing-Zheng Wu[1] (1. Fukuoka Institute of Technology)

[P1-2am-02] Identical-location TEM analysis of ORR electrocatalysts during accelerated degradation test

○Keiko Miyabayashi[1] (1. Shizuoka University)

[P1-2am-03] Concentration of trace components in environmental water by freezing and melting

○Yuya Ogino[1], Masaru Arai[1], Yuko Nishimoto[1] (1. Kanagawa Univ.)

[P1-2am-04] The availability of 6-bromoferulic acid as a novel common-use matrix for MALDI-TOF-MS.

○Yasushi Sakamoto[1], Narumi Hirosawa[1], Takeshi Moriguchi[1], Yosuke Katoh[2], Jun Takayama[2], Maiyan Xuan[2], Mari Okazaki[2], Yuko Suzuki[1], Ayako Hoshi[2], Takeshi Sakamoto[2] (1. Saitama Medical University, 2. Josai University)

[P1-2am-05] Tracing Maillard reaction by simultaneous determination of sugar and amino acid

○Ryousuke Yabe[1], Ryouta Naitou[1], Atsushi Kobayashi[1], Yasushi Numata[1] (1. Nihon University)

[P1-2am-06] Analysis of the structural nature of dirt derived from food adhering to hard surfaces

○Kurumi Shimaoka[1], Ryosuke Oomura[1], Keita Aono[1], Furitsu Suzuki[1], Yoshihiro Yomogida[1], Motomitsu Hasumi[1] (1. Kao Corporation)

[P1-2am-07] Development of a sampling measurement device for PM2.5 using glass fiber

○Taichi Isetani[1], Daisuke Onoshima[3], Hiroshi Yukawa[2,3,4], Kosuke Nohira[5], Hongkyu Min[5], Yoshinobu Baba[2,3,4] (1. Engineering, Nagoya University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Institute of Innovation for Future Society of Nagoya University, 4. National Institutes for Quantum Science and Technology(QST), 5. Liberaware Co., Ltd.)

[P1-2am-08] Classification of lung cancer stage with Raman spectroscopy combined with PCA

○Hiroto Haga[1], Hirotaka Nakata[1], Yasushi Numata[1] (1. Nihon University)

[P1-2am-09] Quantitative analysis of quercetin and rutin with Raman spectroscopy

○Natsuki Watabe[1], Tatsuki Yokoyama[1], Taito Yabuki[1], Yasushi Numata[1] (1. Nihon University)

[P1-2am-10] Solvation Analysis of Lithium Electrolyte in Binary Hydrous Solvent Systems by Quantitative NMR

○Masataka Nagai[1], Hideshi Maki[1], Minoru Mizuhata[1,2] (1. kobe university, 2. Jagiellonian University)

[P1-2am-11] Lanthanide ions detection by hydrolysis of Pd(II)– NADH coordination polymer

○Eran Takada[1], Yuiko Handa[1], Shingo Saito[1] (1. Saitama University)

[P1-2am-12] Indirect Determination of Formaldehyde by IC-FIA System Connecting Immobilized Urease Column

○Koki Miura[1], ryuki ikeda[1], yuko shikami[1], toshiyuki miyauchi[1] (1. Chubu University)

[P1-2am-13] Rectification of ionic current in asymmetric dielectric coating solid-state nanopore under salt gradient

○IAT WAI LEONG[1], Makusu Tsutsui[1], Masateru Taniguchi[1] (1. SANKEN, Osaka Univ.)

[P1-2am-14] Odorants analysis of sake using a palm sized ball SAW gas chromatograph

○Shingo Akao[1], Takamitsu Iwaya[1], Tatsuhiro Okano[1], Nobuo Takeda[1], Yusuke Tsukahara[1], Toru Oizumi[1], Hideyuki Fukushi[1], Tomoki Tanaka[1], Maki Sugawara[1], Toshihiro Tsuji[2,1], Akinobu Takeda[1], Kazushi Yamanaka[1,2] (1. Ball Wave Inc., 2. Tohoku Univ.)

[P1-2am-15] Theoretical evaluation of the hydrolysis reactions of nerve agents

○Mai Otsuka[1], Hajime Miyaguchi[1] (1. National Research Institute of Police Science)

[P1-2am-16] Fluorescent Molecular Recognition of Maltooligosaccharide Using Diboronic Acid-Functionalized Squaraine Dyes with a Rigid Linker

○Yuma Sasaki[1], Yuiko Handa[1], Takeshi Maeda[2],

©The Chemical Society of Japan

Shingo Saito[1] （1. Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Osaka Prefecture Univ. ）

[P1-2am-17] The effect of light irradiation of breached human hair by thermal analysis

○Erika Yamada[1], Kazuki Kageshima[2], Yuko Nishimoto[1] （1. Kanagawa Univ., 2. Utena Corporation）

[P1-2am-18] Water state and gelation of Methyl cellulose hydrogels containing salt and polyethylene glycol

○Saya Serizawa[1], Yuka Sako[1], Yuko Nishimoto[1] （1. Kanagawa Univ.）

[P1-2am-19] Detection of extracellular vesicles derived from chronic inflammation

○Shota Kawaguchi[1], Takao Yasui[1], Taisuke Shimada[1], Mona Uchida[2], Masaaki Murakami[2], Yoshinobu Baba[1] （1. Nagoya University, 2. Hokkaido University）

[P1-2am-20] Elucidation of the dynamics of extracellular vesicles in urine using a glomerular device

○Rina Mitsuya[1], Takao Yasui[1], Taisuke Shimada[1], Kiichi Sato[2], Yoshinobu Baba[1] （1. Nagoya University, 2. Gunma University）

[P1-2am-21] Attentiveness for ATR/IR measurements regarding starch gelatinization

Kazuhiro NOMURA[1], Takanari IKEDA[1], Mayumi KUWANO[1], ○Norihisa KATAYAMA[1] （1. Nagoya City University）

[P1-2am-22] Micropore-based detections of drug-induced responses for discriminating resistant bacteria

○Kentaro INOUE[1], Taisuke SHIMADA[2], Takao YASUI[2,3,4], Seiji YAMASAKI[5], Kunihiko NISHINO[5], Yoshinobu BABA[2,3,6] （1. School of Engineering, Nagoya University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Institute of Nano-Life-Systems, Institute of Innovation for Future Society, Nagoya University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 5. Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 6. Institute of Quantum Life Science, National Institutes for Quantum Science and Technology）

[P1-2am-23] Glial cell brain imaging diagnosis by nano quantum sensor with blood-brain barrier permeability

○Naoki Banno[1], Hiroshi Yukawa[2,3,4], Daisuke Onoshima[3], Yoshinobu Baba[2,3,4] （1. Nagoya University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Institute of Innovation for Future Society of Nagoya University, 4. National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology）

[P1-2am-25] Comprehensive Analysis of Axillary Odor

○Naori Sasaki[1], Yu Kamezaki[1], Ken Kubomura[2,3], Hiroaki Kuwahara[3] （1. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 2. Nippon Medical School Musashikosugi Hospital, 3. Nippon Medical School Hospital）

[P1-2am-26] Detection method for blue colorants in food samples by applying multivariate curve resolution alternating least squares to second derivative of UV-Vis spectra

○Hiroshi Matsui[1] （1. Osaka Institute of Public Health）

[P1-2am-27] Anion Response of a Fluorescent Probe Based on Indium(III) Dinuclear Complex

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

[P1-2am-28] Improvement of responsiveness of the biosensor for detection of respiratory inhibitors using bioluminescent *Escherichia coli* harboring *lux* gene

○Hajime Karatani[1], Yasuro Fuse[2], Hirotaka Mizuguchi[3] （1. Kyoto Luminous Sci. Lab., 2. Center of Environ. Sci., Kyoto Inst. of Tech., 3. Environ. Safety Mgmt. Center, Kyoto Univ.）

[P1-2am-29] Development of analytical method for detecting lower aliphatic aldehydes using β-diketone derivatives

○Kaoru Ono[1], Kohgo Asanuma[1], Yasuko Yamada Maruo[1] （1. Tohoku Institute of Technology）

[P1-2am-30] A Simple Method for Quantification of Boric Acid in Ultrapure Water Using Sugar Alcohol and TPPS

○Fumiaki Fumiaki Nagato[1], Yugo Kishimoto[1], Yukiko Takahashi[1] （1. Nagaoka Univ. of Tech.）

P2

©The Chemical Society of Japan

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

[P2-2am] 07. Inorganic Chemistry

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

[P2-2am-01] Low-temperature synthesis of Nb-doped TiO_2 nanoparticles and their crystal phase control

○Naoki Masaki[1], Nagisa Hattori[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1] (1. Gifu University)

[P2-2am-02] Synthesis of silica gel containing metal ion by vacuum freeze drying method and its physico-chemical properties

○Akihiko Kajinami[1], Takahiro Tsutsui[1], Taira Sawada[1], Zhichao YAO [1] (1. Kobe University)

[P2-2am-03] Effects of seeding and aluminum fluoride on low-temperature formation of α-alumina from polyhydroxoaluminum-EDTA complex gels

○Kanta Inano[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P2-2am-04] Development of direct growth method of manganese oxide nanostructures on substrate.

○Keigo Egashira[1], Tetsurou Soejima[1] (1. Kindai University)

[P2-2am-05] Optical and electrochemical properties of peroveskate-type single crystals with chiral molecules

○Ryohei Sone[1], Ayumi Ishii[1] (1. Teikyo University of Science)

[P2-2am-06] Highly Efficient Recovery of Trace Platinum Group Metals from Industrial Waste Liquid

○Masakazu Kaneko[1], Hirotaka Kimura[1], Koshi Haku[1] (1. DPS Inc.)

[P2-2am-07] Fabrication of highly oriented Zr-MOF thin films with Platinum nanoparticles

○Wang-Jae Chun[1], Hiroki Tomizaki[1] (1. International Christian University)

[P2-2am-08] Synthesis of Na-taeniolite series fluorine micas by a solid state reaction in air

○Ryohei Nagatsu[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P2-2am-09] Synthesis of di-octahedral K- and Na-mica ceramics by solid state reaction using kaolinite

○Shoma Tabusa[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P2-2am-10] Synthesis of Na-fluorine phlogopite micas and their swellability

○Hiroshi Fujiwara[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Tatuta[1] (1. Shinshu University)

[P2-2am-11] Fabrication of clay-organic compound-clay three layered (OI phase) hybrids

○Mahito Shintaku[1], Yasutaka Suzuki[1,2], Jun Kawamata[1,2] (1. Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for innovation)

[P2-2am-12] The study of the Cesium ion-exchange on the sodium tetrasilisic mica containing the calcium ion.

○Noriko Suzuki[1], Yasushi Kanzaki[2] (1. Showa Pharmaceutical University, 2. Tokyo Gakugei Daigaku)

[P2-2am-13] Fabrication of nanosheets structures by using optical manipulation technique

○Syuji Nakao[1], Yasutaka Suzuki[1,2], Jun Kawamata[1,2] (1. Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University)

[P2-2am-14] The effect of pH on cesium ion exchange with Hydrobiotite

○Ayami Suzuki[1], Noriko Suzuki[1] (1. Showa Pharmaceutical University)

[P2-2am-15] Nanosheet alternating layers of azobenzene-TiO_2 nanosheets and α-cyclodextrin-rGO nanosheets by inclusion reaction.

○Saito Shuta[1], Dai Mochizuki[1] (1. Tokyo Denki University)

[P2-2am-16] Fabrication of vertically aligned thin films using TiO2 nanosheets by directed freezing

○TAKUMA ISONO[1], Dai Mochizuki[1] (1. Tokyo Denki university)

[P2-2am-17] DFT calculation study of americium/europium complexes with halogen-substituted phenanthroline-type ligands

○Yuto Fukasawa[1], Satoru Nakashima[1] (1. Hiroshima University)

[P2-2am-18] Synthesis of Silica Gel-Organic Compound Composite Material by Vacuum Freeze Drying Method

○Zhichao Yao[1], Akihiko Kajinami[1], Hamada Naoki[1] (1. The Univ. of Kobe)

©The Chemical Society of Japan

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

[P2-2vn] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

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

[P2-2vn-01] Reactions of an anionic diniobium complex bearing a bridging dinitrogen ligand in a side-on end-on fashion

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

[P2-2vn-02] Synthesis of an Anionic Metal– Organic Framework Inducing Magnesium Ion through ion exchange method

○Shinitaro Niwa[1], Masaaki Sadakiyo[1] （1. Tokyo Univ. Sci.）

[P2-2vn-03] Synthesis of novel ruthenium complexes having h^6-arene ligand with a long alkyl chain and their catalytic applications for catalytic reactions in water.

○Misato Wakabayashi[1], Yushi Nakamura[1], Tetuo Ohta[1], Yohei Oe[1] （1. Doshisha University）

[P2-2vn-04] Synthesis and electrochemical properties of a novel Ru complex with a bis(tetrazolyl)pyridine ligand

○Kazuma Ehara[1], Kosuke Sugawa[2], Joe Otsuki[2] （1. Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 2. College of Science and Technology, Nihon University）

[P2-2vn-05] Synthesis and catalytic applications of novel ruthenium complexes containing a cyclopentadienyl ligand bearing a long alkyl chain

○Go Kataoka[1], Kentaro Hara[1], Yushi Nakamura[1], Tetuo Ohta[1], Yohei Oe[1] （1. Doshisha University）

[P2-2vn-06] Formation of an organo-hydride unit on ruthenium complexes containing the coenzyme NAD active site

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

[P2-2vn-07] High-performance hybrid photocatalysts by a new method of loading metal complexes on semiconductor particles.

○Riku Maruyama[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] （1. Seikei university）

[P2-2vn-08] The construction of metal-organic frameworks composed of two distinct metal elements using Rh dinuclear complexes with coordination sites

○Yuka Kiyokawa[1], Hikaru Iwami[1], Shinki Fujisawa[1], Saga Yutaka[1], Mio Kondo[1,2], Shigeyuki Masaoka[1] （1. Osaka University, 2. JST PRESTO）

[P2-2vn-09] Rh(II) carboxylate-catalyzed cycloisomerization of sulfonamides with enyne moiety

○Kana Kinjo[1], Ryo Yoni[1], Hayato Shiraki[1], Shunsuke Sueki[1,2], Masahiro Anada[1,2] （1. Faculty of Pharmaceutical Sciences, Musashino University, 2. Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University）

[P2-2vn-10] Development of Red Light-Driven Uncaging Reaction Using Allyl Rhodium Phthalocyanine Complexes

○Mizuki Aono[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1] （1. IIS, The Univ. of Tokyo）

[P2-2vn-11] Synthesis of *N*-Butyl-3-allylindole derivatives using Pd catalyst

○Keita Nakano[1], Takashi Mino[1], Toshiki Yamaoka[1], Yasushi Yoshida[1], Masami Sakamoto[1] （1. Chiba University）

[P2-2vn-12] Syntheses and characterization of dinuclear Pd(II) complexes with *N*-heterocyclic carbene ligand

○Ryo Onizawa[1], Yui Nagata[1], Takeyoshi Yagyu[1] （1. Nagoya Institute of Technology）

[P2-2vn-13] Catalytic hydrogenation mediated by planer palladium clusters supported by silylene ligands

○Rinako Miyauchi[1], Chikako Yanagisawa[2], Yusuke Sunada[1,2,3] （1. The Univ. of Tokyo, 2. Institute of Industrial Science, 3. JST-PRESTO）

[P2-2vn-14] Photophysical properties and photoreactivities of palladium(II) complexes with an alkynyl ligand

○Ryota Ono[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1] （1. IIS, The Univ. of Tokyo）

[P2-2vn-15] Anion-selective self-assembly of novel Ag(I) coordination polymers bridged by 2,6-di(pyrimidin-4-yl)pyridine

○Yuta Tanaka[1], Masahiko Maekawa[2], Takashi Okubo[1], Takayosi Kuroda[1] （1. Grad. Sch. Sci. Eng., Kindai Univ., 2. Res. Inst. for Sci. and Tech. Kindai Univ.）

©The Chemical Society of Japan

[P2-2vn-16] Synthesis of mono- and di-nuclear silver(I) complexes with diamine ligand
○Hizashi Miyauchi[1], Toshiharu Ishizaki[2], Kenji Ohashi[2], Tomoji Ozeki[2] （1. Nihon University, 2. Nihon University）

[P2-2vn-17] Synthesis and Characterization of Semiconductive Coordination Polymers Containing Cd-S Network
○Asuka Nishibe[1], Ryohei Akiyoshi[1], Daisuke Tanaka[1] （1. Kwansei Gakuin Univ.）

[P2-2vn-18] Hydrolysis of tris-phosphate ester by a dinuclear bis(μ-hydroxo)cadmium complex
○Tomomi Oohara[1], Tomohiro Agou[1], Takaaki Hosoya[1], Kazunari Ohira[1], Hidehito Komatsuzaki[2], Yuya Tanaka[3], Munetaka Akita[3], Shiro Hikichi[4] （1. The Univ. of Ibaraki, 2. NIT. Ibaraki College, 3. Tokyo Institute of Tech., 4. The Univ. of Kanagawa）

[P2-2vn-19] Reactivity of Halostannylenes with Bulky Rind Groups
○Yuri Nishikawa[1], Yasuyuki Numata[1], Ikoma Shotaro[1], Sena Kawakami[1], Daisuke Hashizume[2], Tsukasa Matsuo[1] （1. Kindai Univ., 2. RIKEN）

[P2-2vn-20] Evaluation of Adsorption ability of Prussian Blue Analogues toward Group 3 Metal Ions
○Hayato Takahashi[1], Kyoko Enomoto[1], Kazuyuki Ishii[1] （1. IIS, The Univ. of Tokyo）

[P2-2vn-21] Development of the Asymmetric Friedel-Crafts Hydroxyalkylation Using the Chiral Rare Earth Organophosphate
○Shoko Suzuki[1], Ryo Matsuda[2], Yasuo Yokoyama[3] （1. Kyoto Univ. of Educ., 2. Graduate School: Research Division of Education, Kyoto Univ. of Educ., 3. National Institute of Technology, Akita College）

[P2-2vn-22] Synthesis of a new corannulene ligand with five β-diketones and complexation with Eu(III)
○Taiga Matsumoto[1], Ryosuke Tano[1], Mihoko Yamada[1], Tsuyoshi Kawai[1] （1. NAIST）

[P2-2vn-23] Luminescent Terbium Complexes with Linoleic Acid and Valineaminde-bipyridine Derivative
○Tomoki Yoshikawa[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin Univ.）

[P2-2vn-24] Strong enhancement of circularly polarized luminescence of Eu complexes with chirality and helicity by the film formation
○Ryosuke Takagaki[1], Tatuya Iwasita[2], Hitomi Ohmagari[1], Munetaka Iwamura[2], Koichi Nozaki[2], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin University, 2. Toyama University）

[P2-2vn-25] Structure and luminescence property of the graphene complex with amphiphilic europium complexes
○Hideharu Takahashi[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyamagakuin University）

[P2-2vn-26] Development of Visible-Light-Induced NIR Luminescent Nd Complexes With an Asymmetrical Ligand
○Yuto Ogihara[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin Univ.）

[P2-2vn-27] Structures of tetradentate phenanthroline derivatives and their interactions with lanthanide ions
○Yuto Yoshida[1], Yukina Yamamoto[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin Univ.）

[P2-2vn-28] Excitation wavelength dependence of luminescent Eu complexes linked to anthracene derivative
○Yuki Murata[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin Univ.）

[P2-2vn-29] Europium(III) complexes having bridging β-diketonate ligands
○Kotaro YAKUWA[1], Junpei Yuasa[1] （1. Fac. Sci. TUS）

[P2-2vn-30] Study on synthesis and magnetic entropy of 3d-4f multinuclear complexes with Gd ions
○Honami Ito[1], Takuya Shiga[1], Nozomi Mihara[1], Masayuki Nihei[1] （1. The Univ. of Tsukuba）

[P2-2vn-31] Formation of 2D networks of phthalocyaninato-porphyrinato double-decker complexes : Correlation between molecular arrangement and bulkiness of the phthalocyaninato ligands
○Ikumi Aratani[1], Yoji Horii[1], Daisuke Takajo[2], Takashi Kajiwara[1] （1. Nara Women's Univ., 2. Osaka Univ.）

[P2-2vn-32] Structural diversity of Terbium(III)-bipodal Schiff Base Complex and luminescence properties

©The Chemical Society of Japan

○Komatsu Mako[1], Naoki Mashiko[1], Atsuko Suzuki[1], Nobuhiko Iki[1] (1. The Univ. of Tohoku)

[P2-2vn-33] Synthesis of group 4 metal arene complexes supported by phenoxide ligands.

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

[P2-2vn-34] CO_2 photoreduction using a tungsten complex bearing a PNNP-type tetradentate ligand

○Chihiro Yamada[1], Taku Wakabayashi[1], Hiroaki Shibayama[1], Jieun Jung[1], Susumu Saito[1,2] (1. Grad. Sch. Sci. Nagoya University, 2. RCMS, Nagoya University)

[P2-2vn-35] Meso-microscopic single particle analyses of vapor-induced single-crystal to single-crystal phase transition in [$Re(CO)_3Br$(ppt)].

○XIAO MA[1], Kyoko Enomoto[1], Kazuyuki Ishii[1], Yuki Matsuda[2], Masaaki Abe[2] (1. IIS, The Univ. of Tokyo, 2. Graduate School of Science, University of Hyogo)

[P2-2vn-36] Re Carboxylate Intermediate in CO_2 Reduction Reactions Using a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalyst

○Kei Kamogawa[1], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1] (1. Tokyo Institute of Technology)

[P2-2vn-37] CO_2 capture and electrocatalytic CO_2 reduction reactions using a Re(I) complex in ethanol

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

[P2-2vn-38] Photochemical CO_2 Reduction Catalyzed by a Rhenium Complex Bearing Anthryl Group

○Sho Takimoto[1], Shota Sakurai[1], Takashi Nakazono[2], Tohru Wada[1] (1. College of Science, Department of Chemistry, Rikkyo University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University)

[P2-2vn-39] Solvent dependence on photocatalytic CO_2 reduction using metal complexes

○Ayaho Hamada[1], Naomi Yoshizawa[1], Kenichiro Saiki[1], Yoshiyuki Asai[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei University)

[P2-2vn-40] Photophysical Properties of Novel Iridium Porphyrin Complexes with an Aryl Axial Ligand

○Hirohisa Yanagikawa[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1] (1. IIS, The Univ. of Tokyo)

[P2-2vn-41] Structure of triplatinum complexes with chelating N-heterocyclic carbene ligands bearing a methylene, ethylene, or propylene bridge and control of their reaction sites with silver(I) ion.

○Natsuki Yabune[1], Hiroshi Nakajima[1], Takanori Nishioka[1] (1. Osaka City Univ.)

[P2-2vn-42] Control of luminescence property of salophen-type Pt(II) complexes with carboxyl group by small organic molecules

○Shun Fujii[1], Naoya Kurita[1], Manabu Nakaya[1] (1. Josai University)

[P2-2vn-43] Synthesis and luminescent properties of triazine substituted platinum complexes

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

[P2-2vn-44] Photophysical properties and chromic behavior of Pt(0) complexes bearing phosphine ligands

○Yoji Mizumoto[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei Univ.)

[P2-2vn-45] Vapochromism and aggregation-induced luminescence in an N-heterocyclic carbene-protected carbon-centered hexagold(I) cluster

○Leonardo Hayato TAKESHIGE[1], Xiao-Li PEI[1], Hitoshi UBE[1], Zhen LEI[1], Mitsuhiko SHIONOYA[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-2vn-46] Transmetalation of a carbon-centered hexagold(I) cluster supported by triphenylphosphine ligands with silver(I) ions

○YIWEI WU[1], SHUN SUGIMOTO, ZHEN LEI[1], XIAO-LI PEI[1], HITOSHI UBE[1], MITSUHIKO SHIONOYA[1] (1. The Univ. of Tokyo)

P1

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

[P1-2vn] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

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

[P1-2vn-01] Role of Guest Molecules in a Super Magnesium Ion-Conducting Metal– Organic Framework

©The Chemical Society of Japan

○Yuto Yoshida[1], Masaaki Sadakiyo[1] （1. Tokyo Univ. Sci.）

[P1-2vn-02] Construction of networked aluminophosphate structure from molecular Al_4P_4 precursor with Al− O− Al bonds

○Shota Ishikawa[1], Akira Imaizumi[1], Akinobu Nakada[1,2], Ho-Chol Chang[1] （1. Chuo Univ., 2. PRESTO/JST）

[P1-2vn-03] Synthetic Studies of Diarylsilylenes Bearing Bulky Rind Groups

○Kazuki Mochihara[1], Tatsuto Morimoto[1], Akihiro Takagi[1], Tsukasa Matsuo[1] （1. Kindai Univ.）

[P1-2vn-04] Synthetic Studies of Halotetrenes Bearing Bulky Rind Groups

○Tsubasa Kawakita[1], Kohei Yamada[1], Kenta Goto[1], Konan Inoue[1], Daisuke Hashizume[2], Tsukasa Matsuo[1] （1. Kindai Univ., 2. RIKEN）

[P1-2vn-05] Functionalization of the Peripheral Ring of Hexahydrosilaphenalene

○Suguru Kobayashi[1], Kenkichi Sakamoto[1] （1. Faculty of Science, Shizuoka University ）

[P1-2vn-06] Synthesis of Hexahydrosilaphenalenes by the Reaction of Trimethoxysilanes with Trilithiocyclododecatriene

○Kenta Nagata[1], Ayaka Furusawa[1], Kureha Ochiai[1], Kenkichi Sakamoto[1] （1. Faculty of Science, Shizuoka University ）

[P1-2vn-07] Synthesis of Novel Clusters Utilizing Poly-halogenated Oligotetrane

○Wataru Ijichi[1], Yoshiyuki Mizuhata[1], Norihiro Tokitoh[1] （1. The Univ. of Kyoto）

[P1-2vn-08] Epoxidation of olefins using silica-supported fluorochlorin titanium complex as catalyst under aqueous condition

○Yuusei Yamashita[1], Akihiro Orita[1], Haruo Akashi[1] （1. Okayama University of Science）

[P1-2vn-09] Hybridization of redox-active ligand-based mixed-valence Cr(III) complexes with chiral cations

○Tomohiro Mizutani[1], Akinobu Nakada[1,2], Ho-Chol Chang[1] （1. Chuo Univ., 2. JST/PRESTO）

[P1-2vn-10] Ligand Exchange Reactions of Coordinatively Unsaturated Manganese(II) Disilyl Complexes

○Yosuke Kawabuchi[1], Takuma Suzuki[2], Yusuke Sunada[3] （1. Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 2. The Univ. of Tokyo, 3. IIS, The Univ. of Tokyo）

[P1-2vn-11] Synthesis and Comparison of Some Properties of Polypyridylmanganese(I) Complexes with Free Catechol Units

○Koki Chonan[1], Takatoshi Kanno[1], Tsugiko Takase[1], Dai Oyama[1] （1. Fukushima University）

[P1-2vn-12] The synthesis, crystal structures and magnetic study of new Hofmann-like Spin Crossover Complexes $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ by using Benzyl pyridine derivatives.

○Koki Iijima[1], Takashi Kosone[1,2] （1. Tokyo Denki University, 2. Graduate school of Tokyo Denki University）

[P1-2vn-13] New 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ designed by 1-Methylimidazole and 3-Methylpyridine; study of synthesis, crystal structures and magnetic properties.

○Morie Tanaka[1], Ryota Kosuge[2], Takashi Kosone[1,2] （1. Tokyo Denki University, 2. Graduate school of Tokyo Denki University）

[P1-2vn-14] Reaction of mixed-metal sulfur cluster $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ and methyl isocyanide in the presence of a ferrocenium salt

○Akito Ouchi[1], Tsugiko Takase[1], Shinji Inomata[1] （1. Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University）

[P1-2vn-15] Syntheses and coordination behavior of new tetrahedral organic cage molecules with six-coordination sites

○Daiki Ito[1], Nozomi Mihara[1], Takuya Shiga[1], Masayuki Nihei[1] （1. Univ. of Tsukuba）

[P1-2vn-16] Synthesis of Iron (II) Bis(silyl) Complexes Having Tetrahedral or Square Planar Coordination Geometries and Their Application in Catalytic Hydrosilylation

○Reon Ishii[1], Minesato Nakagawa[1], Yusuke Sunada[1,2] （1. The Univ. of Tokyo, 2. IIS, The Univ. of Tokyo）

[P1-2vn-17] Synthesis of Thiolate Iron Complexes by Using Dibenzothiophene Derivatives Containing a Pyridazine Moiety

○Ryota Futaki[1], Masakazu Hirotsu[1] （1. Kanagawa Univ.）

[P1-2vn-18] Synthesis and Structures of Triangle-Shaped

©The Chemical Society of Japan

Trinuclear Complexes Derived from a Ferrocene-Based Ligand and Diruthenium Complexes

○Ryo Horikoshi[1], Ryo Sumitani[2], Tomoyuki Mochida[2] （1. Osaka Sangyo University, 2. Kobe University）

[P1-2vn-19] Development and single-crystal neutron structural analysis of a new Iron(II) complex exhibiting the proton transfer coupled spin transition

○Takumi Nakanishi[1], Takashi Ohhara[2], Osamu Sato[1] （1. Kyushu Univ., 2. J-PARC JAEA）

[P1-2vn-20] New 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ associated with the coexistence between negative thermal expansion and spin-crossover

○Ryota Kosuge[1], Takashi Kosone[1,2], Morie Tanaka[2], Naoya Adachi[1,2] （1. Graduate school of Tokyo Denki University, 2. Tokyo Denki University）

[P1-2vn-21] Spin transition behavior of a tetranuclear Fe-Co square by chemical and mechanical stimuli

○Soyoka Iitsuka[1], Mihara Nozomi[1], Shiga Takuya[1], Nihei Masayuki[1] （1. University of Tsukuba）

[P1-2vn-23] Photocatalytic CO_2 Reduction Using Mixed Catalysts Made From Fe Ion and Bipyridine Ligand

○Masao Kurosu[1], Hiroyuki Takeda[1], Motoko S Asano[1] （1. Gunma Univ.）

[P1-2vn-25] Molecular structures and magnetic properties of Co-bis(dioxolene) complexes with various kinds of pyridyl analogues as axial ligands

○Kai Yoshimura[1], Ryuta Ishikawa[1], Satoshi Kawata[1] （1. Fukuoka University）

[P1-2vn-26] Mechanistic study on tristable valence tautomerism induced by self-associating molecular lattices

○Takayuki Sato[1], Akinobu Nakada[1,2], Ho-Chol Chang[1] （1. Chuo Univ., 2. PRESTO/JST）

[P1-2vn-27] Development of alloyed pentanuclear metal complexes for CO_2 reduction

○Yuma Morii[1], Takuya AKAI[1], Yutaka SAGA[1], Mio KONDO[1,2], Shigeyuki MASAOKA[1] （1. Osaka University, 2. JST PRESTO）

[P1-2vn-28] Effect s of Proton Sources on Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Dinuclear Nickel and Cobalt Complexes Supported by Doubly N-confused Hexaphyrin

○Risa TAKADA[1], Takashi NAKAZONO[2], Tohru WADA[1] （1. College of Science, Department of Chemistry, Rikkyo University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University）

[P1-2vn-29] Formation of various cyclic heterometallic arrangements by using a complex of a tripeptide

○Eri Suganuma[1], Ryosuke Miyake[1] （1. Ochanomizu Univ.）

[P1-2vn-30] Synthesis and characterization of Nickel(II) complex with unsymmetrical azine ligand

○Kennedy Mawunya Hayibor[1], Sunatsuki Yukinari[1], Suzuki Takayoshi[1] （1. Okayama University）

[P1-2vn-31] Formation of cyclic metal arrangements by using chiral tripeptides

○Shoko Tanaka[1], Ryosuke Miyake[1] （1. Ochanomizu University）

[P1-2vn-32] Synthesis of copper(I) complexes with novel N_3S-type ligands

○Takeshi Tsuda[1], Toshi Nagata[1] （1. Meijo University）

[P1-2vn-33] Synthesis of Novel Copper Complexes with Distorted Structures and Electroreduction of Carbon Dioxide

○Suguru Mano[1] （1. Meijo University）

[P1-2vn-34] A tricopper complex supported by a cage-type ligand as a biomimetic model for thiocyanate dehydrogenase

○Luyuan Xu[1], Kojiro Nagata[1], Tsubasa Hatanaka[1], Yasuhiro Funahashi[1] （1. Osaka University）

[P1-2vn-35] Structural differences of trinuclear copper complexes obtained from cyclohexane-1,3-dione dioxime and copper(II) nitrate

○Yosuke Hosoya[1], Hanaka Kinjo[2], Taisei Matsuda[2], Kosuke Sugawa[2], Joe Otsuki[2] （1. Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 2. College of Science and Technology, Nihon University）

[P1-2vn-36] Photoisomerization of azobenzene-containing Schiff base amino acid copper(II) complexes with lysozyme

○Yuto Kuroda[1], Daisuke Nakane[1], Takashiro Akitsu[1]

©The Chemical Society of Japan

(1. Tokyo University of Science)

[P1-2vn-37] Femtosecond photorelaxation dynamics in halogen-bridged dinuclear copper(I) complexes in solid-state thin films

Kosuke MIURA[1], Kosuke NAKAMURA[1], Sayaka FUJITA[1], Munetaka IWAMURA[1], ○Koichi NOZAKI[1] (1. Faculty of Science, University of Toyama)

[P1-2vn-38] Preparation of tetraazamacrocycle ligand with several phenyl groups and structural analysis of Cu(II) complex using this ligand

○Jotaro Mori[1], Hiroshi Ohki[1], Atushi Ishikawa[1], Akari Takeuchi[1] (1. Shinshu University)

[P1-2vn-39] Chiral spectroscopy characterization of luminescent copper(I) complexes with a chiral diphosphine ligand and a twisted-diimine ligand

○Yuri Ishikawa[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei University)

[P1-2vn-40] Synthesis and luminescence properties of Copper(I) multinuclear carbene complexes

○Kanta Nakamura[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] (1. The Univ. of Seikei)

[P1-2vn-41] Synthesis and circularly polarized luminescence of chiral luminescent copper(I) complexes with diimine and diphosphine ligands

○Rumi Sato[1], Yuri Ishikawa[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei University)

[P1-2vn-42] Photocatalytic CO_2 Reduction Using Heteroleptic Cu(I) Bipyridine Complexes as a Photosensitizer

○Hiroyuki Takeda[1], Kohei Takahashi[1], Yui Namiki[1], Motoko S Asano[1] (1. Gunma Univ.)

[P1-2vn-43] Syntheses of Nanoporous Metal Complexes Containing Citric Acid

○Taichi Hiramatsu[1], Shinpei Kusaka[2], Susan Sen[2], Ryotaro Matsuda[2] (1. Nagoya Univ., 2. Nagoya Univ.)

[P1-2vn-44] Photophysical characterization of novel coordination frameworks based on tetrahedral phosphine oxide ligands

○Yiying Zhu[1,2], Pavel Usov[2], Yuki Wada[2], Hiroyoshi Ohtsu[2], Makoto Tadokoro[1], Masaki Kawano[2] (1. TUS, 2. Tokyo Tech)

[P1-2vn-45] Synthesis and Coordination Properties of Alkoxide Ligands Based on Bulky Rind Groups

○Futo Koizumi[1], Emika Yoshida[1], Tomohiro Nakai[1], Tsukasa Matsuo[1] (1. Kindai Univ.)

[P1-2vn-46] Hydrometallation of Five-membered zirconacycloallenes and alkynes

○Saki Ito[1], Ayari Mochizuki[1], Noriyuki Suzuki[1] (1. Sophia Univ.)

[P1-2vn-47] Synthesis of Monodentate Phosphine-Based UiO MOF

Takahiro Sawano[1], ○Shoki Yui[1], Marina Koga[1], Hiroyuki Arafune[2], Ryo Takeuchi[1] (1. Aoyama Gakuin University, 2. National Institute of Technology, Tsuruoka College)

P3

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

[P3-2vn] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

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

[P3-2vn-01] Catalytic Asymmetric Carbene Transfer Reactions of Primary Diazoacetamide

○Tsuyoshi Yamaguchi[1], Seiji Iwasa[1] (1. Toyohashi Univ. of Technology)

[P3-2vn-02] Cationic Iron-Catalyzed Conjugate Additions of 1-Alkenylboronic Acids to enones

○Tsukasa Inishi[1], Takashi Nishikata[1] (1. Yamaguchi University)

[P3-2vn-03] Ruthenium-Catalyzed Alder Ene Reaction of 1-(Silyl)alk-1-ynes and 1,1-Di(boryl)alk-3-enes

○Masaki Yanase[1], Fumiki Kobayashi[2], Masahiro Murakami[2], Tomoya Miura[1] (1. The Univ. of Okayama, 2. The Univ. of Kyoto)

[P3-2vn-04] Synthesis of bidentate ligand based on Imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene and application of its ruthenium complex to catalyses

○Mone Ito[1], Yoshifuru Shibata[1], Toshiaki Murai[1], Fumitoshi Shibahara[1] (1. Gifu Univ.)

[P3-2vn-05] Reaction of Iridium Complex with Hydroxy-amide Functionalized Azolium Salt and Catalytic Asymmetric Reduction

○Ryo Ichihara[1], Toshiya Matsuki[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P3-2vn-06] Enantioselective Silane Reduction of Ketones

©The Chemical Society of Japan

Using [Ir(OMe)(cod)]$_2$ Catalyst Precursor Combined with Chiral Azolium Salt
○Chika Nagao[1], Ryo Ichihara[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P3-2vn-07] Selective Synthesis of Pyrroles via Condensation of Isocyanides with Carbonyl Compounds in the Presence of Rhodium Catalyst and Diboron Reagent
○Taiyo Ishige[1], Takuya Shimbayashi[1] (1. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University)

[P3-2vn-08] Alkenylation reaction of acetals using alkenyltriethylsilane and platinum catalyst
○Juri Matsuda[1], Hidenori Kinoshita[1], Katsukiyo Miura[1] (1. The Univ. of Saitama)

[P3-2vn-09] Synthesis and Application of P,Olefin Type Chiral Ligands with Central and Axial Chirality
○Yusuke Kanda[1], Takashi Mino[1], Toru Yagi[1], Kento Kanauchi[1], Yohei Fujisawa[1], Yasushi Yoshida[1], Masami Sakamoto[1] (1. Chiba University)

[P3-2vn-10] Synthesis of Pd-imidazo[1,5-*a*]pyridine-derived carbene bearing a sulfur substituent at 5-position complex and application to polymerization of hexene
○Miwa Kazuki[1], Takuya Sonoda[1], Fumitosi Shibahara[1], Tosiaki Murai[1] (1. Gifu University)

[P3-2vn-11] Synthesis of palladium complexes with mesoionic tetrazolium compounds as ligands
○Hideaki Kurabayashi[1], Tsunehisa Hirashita[1] (1. Grad. Sch. Eng., Nagoya Inst. of Tech.)

[P3-2vn-12] Asymmetric Mannich-Type Reaction of Isatinimines Catalyzed by a Chiral Phosphine-Silver Alkoxide
○Ririko Uga[1], Kyonosuke Gomi[1], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University)

[P3-2vn-13] Selective α-Cyanation Using a Tin Alkoxide Catalyst and a Hypervalent Iodine Reagent
○Yuki Hinata[1], Takamichi Watanabe[2], Koji Midorikawa[2], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University, 2. Nippoh Chemicals)

[P3-2vn-14] Selective α-Iodination Using a Tin Alkoxide Catalyst and an Iodine Reagent
○Shotaro Sakai[1], Takamichi Watanabe[2], Koji Midorikawa[2], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University, 2. Nippoh Chemicals)

[P3-2vn-15] Arylation of Isatins Using Metallic Barium
○JUNAK MD TARAFDER[1], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University)

[P3-2vn-16] Synthesis, Reactivity, and Theoretical Investigation of 5,10-Digallacyclodecatetraene Derivatives
○Masayoshi Ikeda[1], Kenta Fujiwara[1], Hyuga Furukawa[1], Kanako Kobayashi[1], Takako Kudo[1], Takako Muraoka[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Gunma University)

P1

Academic Program [Poster] | 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry- | Poster

[P1-2pm] 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry-

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

[P1-2pm-01] Kinetic resolution of β-unfunctionalized primary alcohols using a chiral 1,2-diamine organocatalyst
○Naoki Sakai[1], Kohei Ojima[1], Seiji Mori[1], Takeshi Oriyama[1] (1. Graduate school of science and engineering, Ibaraki university)

[P1-2pm-02] Theoretical Investigations of Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Alkenyl Carboxylates
○Yuugo Okamoto[1], Seiji Mori[1] (1. Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University.)

[P1-2pm-03] Theoretical Investigation of 1,2-Oxidative Trifluoromethylation of Olefins Catalyzed by Vanadyl Complexes
○Ryoma Fujii[2], Bang-You Tsai[1], Tsung-Cheng Chen[1], Chien-I Lein[1], Yu-Chang Chang, Pin-Xuan Tseng, Chin-Wei Chuang[1], Rachit Agarwal[1], Chan-Wei Hsu[1], Chien-Tien Chen[1], Seiji Mori[2,3] (1. Department of Chemistry, National Tsing Hua University, 2. Institute of Quantum Beam Science, Ibaraki University, 3. Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences)

[P1-2pm-04] The Development of Oxidative Functionalization of C– H Bond of Carborane Anion Utilizing Cupper Reagent
○Yuhi Ito[1], Mutsumi Kimura[1,2], Masanobu Uchiyama[2,3], Yu Kitazawa[2] (1. Faculty of Textile

©The Chemical Society of Japan

Science and Technology, Shinshu Univ., 2. RISM, Shinshu Univ., 3. Grad. School of Pharmaceutical Sciences, The Univ. of Tokyo）

[P1-2pm-05] Sulfide Synthesis Using Alkyl Halides, Enones and Thiourea Derivatives under Mild Reaction Conditions

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

[P1-2pm-06] Chain-Length-Dependent Photophysical Properties of α,ω-Di(4-pyridyl)polyenes: Effects of Solvent Polarity, Hydrogen Bond Formation, Protonation, and N-Alkylation

○Yoriko SONODA[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology）

[P1-2pm-07] Two-phase photoreduction of quinones sensitized by porphyrins

○Kanako Furugo[1], Toshi Nagata[1] （1. Meijo University）

[P1-2pm-08] Synthesis and Spectroscopic Properties of Anthracene Dimers

Ryo Hayasaka[1], Hayato Sakai[1], ○Taku Hasobe[1] （1. Keio University）

[P1-2pm-09] Water-soluble Photosensitized-initiator System and Application to Environment-friendly Stereolithography Materials

○Takafumi Nonaka[1], Shigeru Takahara[1] （1. Chiba University）

[P1-2pm-10] Oxime type photo-acid generators with adamantane structure

○Masataka Miyakoshi[1], Masumi Yamamoto[1], Sanae Wada[1], Shigeru Takahara[1] （1. Chiba University）

[P1-2pm-11] Effect of *meta*-methyl substituents on photochemical properties of tetra-*ortho*-chloro azobenzenes

○Dennis Kwaria[1,2], Yasuo Norikane[2,1] （1. University of Tsukuba, 2. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

[P1-2pm-12] Effects of hydrogen bond on photoallylation of benzil with allyltin

○Iori Taniguchi[1], Yutaka Nishigaichi[1] （1. Shimane Univ.）

[P1-2pm-13] Synthesis and photophysical properties of tetracene-gold nanocluster dyads

○Sunao Hiramatsu[1], Mana Nakamoto[2], Hayato Sakai[1], Yuichi Negishi[2], Taku Hasobe[1] （1. Keio University, 2. Tokyo University of Science）

[P1-2pm-14] Synthesis of *E*-Olefins by Reductive Desulfonylation of Ethenyl Sulfone Utilizing Pyrene Photocatalyst

○Hikaru Watanabe[1], Takuma Satou[1], Daichi Sugawara[1], Yasuhiro Okuda[1], Akihiro Orita[1] （1. Okayama University of Science）

[P1-2pm-15] ESIPT fluorescence properties of phthalimides having acyclic and cyclic sulfonamide moiety as the proton donor

○Aoi TATSUKI[1], Kazumasa Itani[1], Yoshinobu NISHIMURA[2], Minoru YAMAJI[3], Hideki OKAMOTO[1] （1. Okayama Univ., 2. Tsukuba Univ., 3. Gunma Univ.）

[P1-2pm-16] Synthesis and fluorescence properties of imide-functionalized [n]phenacenes

○Keito Nose[1], Kaito Yoshioka[1], Minoru Yamaji[2], Kenta Goto[3], Fumito Tani[3], Hideki Okamoto[1] （1. Okayama Univ., 2. Gunma Univ., 3. Kyusyu Univ.）

[P1-2pm-17] Oxidative ether formation on benzylic position under visible light irradiation

○Maika Yamaguchi[1], Mitsuru Shoji[1] （1. Department of Pharmatical Sciences, Yokohama University of Pharmacy）

[P1-2pm-18] Creation of high efficiency photochrome/fluophore FRET system in Pickering Emulsion.

○Daiyu Harada[1], Martin Colin[1], Kazuma Yasuhara[1], Louise Marine[1], Tsuyoshi Kawai[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P1-2pm-19] Synthesis of tricyclic compounds by photoinduced electron-transfer of quinolinium salts

○Riho Miyamoto[1], Shinji Yamada[1] （1. Ochanomizu Univercity）

[P1-2pm-20] Effect of addition of quaternary ammonium salts to the Norrish-Yang reaction of imidazolidinones

○Maho Iwata[1], Shinji Yamada[1] （1. Ochanomizu University）

[P1-2pm-21] Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from optically inactive ruthenium complexes by applying an external magnetic field

○Takuya Takaki[1], Maho Kitahara[1], Yoshitane imai[1]

©The Chemical Society of Japan

（1. Kindai Univercity）

[P1-2pm-22] Innovative circularly polarized luminescence (CPL) from platinum complexes by applying an external magnetic field

○Koki Tajima[1], Kana Matsudaira[1], Ami Morimoto[2], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1] （1. Kindai University, 2. Osaka Prefecture University）

[P1-2pm-23] Preparation and photoelectrochemistry of ITO/PEN composite electrodes modified with perylenediimide derivatives.

○ryota ito[1] （1. Meijo University）

[P1-2pm-24] Reductive Desulfonylation of π-Expanded Ethenyl Sulfones with an Activity-Tuned Pyrene Photocatalyst

○Takuma Sato[1], Hikaru Watanabe[1], Shiroyama Mei[1], Yasuhiro Okuda[1], Akihiro Orita[1] （1. Okayama University of Science）

[P1-2pm-25] PCBM Synthesis in a Flow Photoreactor

○Shuhei Sumino[1], Fukashi Matsumoto[1], Toshiyuki Iwai[1], Takatoshi Ito[1] （1. ORIST）

[P1-2pm-26] Optical properties of *N*-(1H-indol-2-ylmethylidene)-4-methoxyaniline in the presence of acetone

○Satoshi YABUUCHI[1], Yugo TSUJI[1], Masato NISHI[1], Masatsugu TANEDA[1] （1. Osaka Kyoiku University）

[P1-2pm-27] Innovative circularly polarized luminescence (CPL) from iridium luminophores by the synergistic effect of chirality and magnetic field.

○Koki Hasegawa[1], Kana Matsudaira[1], Kengo Hara[1], Ami Morimoto[2], Masashi Hasegawa[3], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1] （1. Kindai University, 2. Osaka Prefecture University, 3. Kitasato University）

[P1-2pm-28] Synthesis of sesamin utilizing photoredox reaction

○kiyofumi wanibuchi[1], misaki umezawa[1], wataru ikeda[1], mitsuru shoji[1] （1. Yokohama University of Pharmacy）

[P1-2pm-29] Spectroscopic Study of 3-Hydroxyflavone in DMSO Solution

○Taeko Inada[1], keita sekine[1], taichi kondo[1], Hisaki Oka[1] （1. Kitasato University）

[P1-2pm-30] Photoinduced two-step substitution reactions of photochromic naphthacenequinones with amines and behaviors of polymers bearing naphthacenequinone moieties

○Aya Miyashita[1], Ikumi Shimada[1], Yusuke Koba[2], Masaya Moriyama[2] （1. Oita Univ., 2. Oita Univ.）

[P1-2pm-31] Synthesis and Photophysical Properties of Higher Acene Derivatives for Singlet Fission

○Taiga Okamoto[1], Shunta Nakamura[1], Hayato Sakai[1], Taku Hasobe[1] （1. Keio University）

[P1-2pm-32] Development of a Cross-conjugated Singlet Fission Molecule with High Triplet Energy

○Tomoki Nagaoka[1], Yasunori Matsui[1,2], Masaaki Fuki[3], Takuya Ogaki[1,2], Eisuke Ohta[1,2], Yasuhiro Kobori[3], Hiroshi Ikeda[1,2] （1. Grad. Sch. Eng., Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, Osaka Pref. Univ., 3. MPRC, Kobe Univ.）

[P1-2pm-33] Study of thermally activated delayed fluorescent molecules exhibiting circularly polarized luminescence

○Yugo Tsuji[1], Chigusa Goto[1], Marine Louis[1], Tsuyoshi Kawai[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P1-2pm-34] Synthesis and Electrochemical Performance Evaluation of Sodium Tricarboxylates.

○Taiga Sekiguchi[1], Miyasaka Makoto[1] （1. Tokyo Denki University）

P2

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

[P2-2pm] 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology-

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

[P2-2pm-01] Dynamic catalytic diastereoconvergent (3+2) cycloaddition with α-keto ester enolates

○Yoshihiro Sohtome[1], Tetsuya Ezawa[1], Daisuke Hashizume[1], Masaya Adachi[1], Mai Akakabe[1], Hiroyuki Koshino[1], Mikiko Sodeoka[1] （1. RIKEN）

[P2-2pm-02] Umpolung Reaction of α-Hydrazonoketone

○Keiji Oshima[1], Kiho Imoto[1], Masaki Mitani[1], Isao Mizota[1] （1. Mie University）

[P2-2pm-03] Oxidative Transformation of 1,1-(Bishydroxymethyl) Groups to Ketones

©The Chemical Society of Japan

Catalyzed by Silver Salts

○Shingo Ishikawa[1], Shohei Hirano[2], Takashiro Akitsu[2], Keigo Fugami[1] (1. Tokyo Medical University, 2. Tokyo University of Science)

[P2-2pm-04] Iodine-accelerated introduction of silyl groups in alcohols and solvent effects

○Yoshikazu Hiraga[1], Manami Oguri[1], Suzuka Nishishou[1], Kanae Niimi[1], Takumi Nagai[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology)

[P2-2pm-05] Umpolung Reaction of α-ketoamide

○Shunya Teraswa[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P2-2pm-06] Umpolung Reaction of α-Iminoester Analogue raving Thiazoline skeleton.

○Takehiro Shimizu[1], Nena Mori[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P2-2pm-07] Synthesis of Fluorine-containing α-Aminoesters Utilizing Umpolung Reaction of α-Iminoester

○Mizuki Yamaguchi[1], Isao Mizota[1] (1. Mie university)

[P2-2pm-08] Reduction of Styrene Compounds by Hydrogen Iodide

○Yusuke Fukaya[1], Hayato Marumoto[2], Hiroki Takashio[2], Motohiro Akazome[2], Tatsuo Kaiho[3], Shoji Matsumoto[2] (1. Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Graduate School of Engineering, Chiba University, 3. Godo Shigen Co.,Ltd.)

[P2-2pm-09] Chemoselective reduction of nitro-group using high-entropy alloy catalysts

○Sota Hiyama[1], Takeshi Fujita[2], Naoki Asao[1] (1. Shinshu University, 2. Kochi University of Technology)

[P2-2pm-10] Development of radical silylation reaction using silylated vitamin C derivatives

○Tamaki Agematsu[1], Nobuhiro Kihara[1] (1. Kanagawa University)

[P2-2pm-12] Stereoselective synthesis of [6.6] spiroacetal by transition metal catalyst.

Masahiro MIYAZAWA[1], ○Shugi KANNO[1], Hajime yokoyama[1] (1. graduate school of university)

[P2-2pm-13] Generation of tertiary fluorobenzyl anions

○Mayu Inagaki[1], Yuuto Haga, Hideki Amii[1], Tsuyuka sugiisi[1] (1. Gunma university)

[P2-2pm-14] Catalytic Asymmetric Synthesis of Novel α-Aryl Prolines through Umpolung Reaction of Imines and Their Applications

○Ryota KONAGAI[1], Yasushi YOSHIDA[1], Takashi MINO[1], Masami SAKAMOTO[1] (1. Chiba University)

[P2-2pm-15] Development of fluoroalkylation agents with thiophenyl groups

○Munetomo Tamura[1], Sichen Yue, Naoto Ogaki, Tsuyuka Sugiishi[1], Hideki Amii[1] (1. Gunma University)

[P2-2pm-16] Development and Application of Chiral Halonium Salts Catalyst with Nitrosamine Moiety

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

[P2-2pm-17] Synthesis of chalcones using a small amount of DMF or [emim]$N(CN)_2$ under highly concentrated reactions

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

[P2-2pm-18] Synthesis and Reactions of Homoditopic Nitrile N-Oxides Comprising Imide Skeletons as a Spacer

○souma oonba[1], Nakazima Noriyuki[1], Hamada Masahiro[1], Takada Tosikazu[2], Koyama Yasuhito[1] (1. Toyama prefctural university, 2. Hiroshima University)

[P2-2pm-19] Design and Synthesis of Water-Soluble Organocatalyst

○Sayuri Hosoishi[1], Kengo Hyodo[1] (1. Kindai University)

[P2-2pm-20] Calcium carbonate mineralization using peptides by irradiation of linearly polarized microwaves under various electric field strengths

○Kan Hirao[1], Makoto Ozaki[1], Nobuhiro Nakanishi[2], Tomohiro Umetani[3], Kenji Usui[1] (1. Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University, 2. DSP Research, Inc., 3. Department of Intelligence and Informatics, Konan University)

[P2-2pm-21] Development of Regioselective Epoxidation Catalyst Using Hydrogen Bonding between Amides

○Joto Yabe[1], Nobuhiro Kihara[1] (1. Kanagawa

©The Chemical Society of Japan

university)

[P2-2pm-22] Regioselective Diels-Alder reaction using hydrogen bonding of amides

○WANGBIN NI[1], Nobuhiro Kihara[1] (1. Kanagawa University)

[P2-2pm-23] Olefin-metathesis in water using thermoresponsive polymer micelle

○Ken Watanabe[1], Rikito Arai[1], Nozomu Ebara[1], Noriyuki Suzuki[1], Yuuko Takeoka[1], Masahiro Rikukawa[1], Fuyu Tsai[2] (1. Sophia Univ., 2. National Taipei Univ. Tech.)

P3

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

[P3-2pm] 16. Natural Products Chemistry, Chemical Biology

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

[P3-2pm-01] Suppression of Aspartimide Formation Using Hydrazide as Protecting Group for Carboxylic Acid

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

[P3-2pm-02] Synthetic study of Resolvin D3

○Kyosuke Katagiri[1], Yuichi Kobayashi[2], Narihito Ogawa[1] (1. Department of Applied Chemistry, Meiji University, 2. Organization for the Strategic Coordination of Research and Intellectual Properties, Meiji University)

[P3-2pm-03] Synthetic study of acorane-type sesquiterpenoids

○Yuki Kameyama[1], Atsushi Kawamura[1], Hidehumi Makabe[1] (1. Shinshu University)

[P3-2pm-04] Synthetic Studies on Terpenes with Intracellular Signaling Pathway Inhibitory Activity

Yuichi Orita[1], Suzuka Fujita[1], ○Yuichi Ishikawa[1] (1. Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University)

[P3-2pm-05] Synthetic study of a prenylated acetophenone dimer, acrotrifoliolane A.

○Yuri Nitta[1], Natsuko Matsushita[1], Yohei Saito[1], Kyoko Nakagawa-Goto[1,2] (1. Kanazawa University, 2. The University of North Carolina)

[P3-2pm-06] Total synthesis of (+)-hygrophorone B^{12} and its analogues for the development of novel skeletal antimicrobail agents

○Takaaki Kamishima[1], Masato Suzuki[2], Koichi Narita[3], Yoshitaka Koseki[4], Toshiyuki Nonaka[1], Hirotaka Nakatsuji[1], Hideo Hattori[5], Hitoshi Kasai[4] (1. Genesis Research Institute, Inc., 2. Antimicrobial Resistance Research Center, National Institute of Infectious Diseases, 3. Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku Medical and Pharmaceutical Univ., 4. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., 5. Fromseeds Co.)

[P3-2pm-07] Studies on construction of the α-amino acid side chain towards the synthesis of Neodysiherbaine A

○SHOICHI MINATO[1], Shota Gomita[1], Ikuo Sasaki[1], Hideyuki Sugimura[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-2pm-08] Synthesis of optically active (*Z*)-7-decen-4-olide derivatives and evaluation of its odor property and antibacterial activity

○Yasutaka Shimotori[1], Narihito Ogawa[2], Tetsuo Miyakoshi[2], Daisuke Asai[3], Taisei Kanamoto[3] (1. Kitami Institute of Technology, 2. Meiji University, 3. Showa Pharmaceutical University)

[P3-2pm-09] Evaluation of reactivity of electrophilic groups on gold-nanoparticle probes

○Ayaka Tsuruno[1], Shione Kamoshita[1], Kaori Sakurai[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

[P3-2pm-10] Quantitative Analysis of Proteins Using Stable Isotope-labeled Iodoacetanilide and Mass Spectrometry and the Application to Clinical Samples

Sadamu Kurono[2], ○Satomi Niwayama[1] (1. Muroran Institute of Technology, 2. FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Ltd.)

[P3-2pm-11] Application for cancer cell imaging by utilizing fluorescence of 9-aminoanthracene derivatives

Kanji Ueda[1], Takahisa Yamaura[1], Makoto Itakura[1], Hideyo Matsuzawa[1], Go Kagiya[1], Fumitaka Kawakami[1], ○Yosuke Uchiyama[1] (1. Kitasato University)

[P3-2pm-12] Synthetic study of Le^x for elucidating the interaction between Le^x and Le^x

©The Chemical Society of Japan

○Makoto Okamura[1], Haruo Yamada (1. Okayama University of Science)

[P3-2pm-13] Discovery of a cis-acting ribozyme conducting new type of reaction by in vitro selection

○Wei Lu[1], Naohiro Terasaka[1], Hiroaki Suga[1] (1. The University of Tokyo)

[P3-2pm-14] Search for secondary metabolites derived from dinoflagellate *Symbiodinium* sp. (NIES-2638)

○Mirai Inoue[1], Yasuhiro Kubota[1], Kazumasa Funabiki[1], Toshiyasu Inuzuka[1] (1. Gifu University)

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

[P3-2am] 19. Colloid and Interface Chemistry

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

[P3-2am-01] Relationship between Air-Water Interfacial Rheological Properties and Foam Properties in Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate/Polypropylene-Glycol-Modified Silica Nanoparticle Aqueous Solution

○Keita Aono[1], Hiroya Shiba[1], Furitsu Suzuki[1], Yoshihiro Yomogida[1], Motomitsu Hasumi, Shinpei Kado[2], Yoshio Nakahara[2], Setsuko Yajima[2] (1. Kao Corporation, 2. Wakayama University)

[P3-2am-02] Evaluation of the Mechanical Stability of Insulating Layer Formed on the Surface of Nickel-Plated Conductive Particles Prepared by Heterocoagulation and Thermal Fusion

○Tomonao Naruhashi[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1] (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

[P3-2am-03] Synthesis of water-soluble core/shell quantum dots and evaluation of their emission behaviors at the single dot level

○Natsumi Nagasaki[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P3-2am-04] Synthesis of nanocomposites consisting of gold and manganese compounds and their applications

○Kai Yoneda[1], Tetsuro Soejima[1] (1. Kindai University)

[P3-2am-05] Synthesis and catalytic reaction of metal nanoparticles using ghost RBC

○Kanai Ryo[1], Koshiyama Tomomi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P3-2am-06] Variable ordered structures of phage assembly controlled by magnetic field

○SHUXU WANG[1,2], Noriyuki Uchida[2], Yasuhiro Ishida[2], Takuzo Aida[1,2] (1. The university of Tokyo, 2. RIKEN)

[P3-2am-07] Enhancement of upconverted emission including upward energy transfer by plasmonic photothermal conversion effect

○Riku Watanabe[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] (1. Nihon University)

[P3-2am-08] Self-assembly of curcumin derivatives revealed by scanning tunneling microscopy at the solid/liquid interface

○Suyi Liu[1,2], Yoshihiro Kikkawa[2], Yasuo Norikane[2,1] (1. Univ. of Tsukuba, 2. AIST)

[P3-2am-09] Correlation between ionic conduction and zeta potential on core-shell oxide surfaces modified by alternate oxides

○Fumikazu Shinohara[1], Yoshimasa Suzuki[1], Hideshi Maki[1], Minoru Mizuhata[1,2] (1. Kobe University, 2. Jagiellonian University)

[P3-2am-10] One-Dimensional Arrangement of Quantum Dots Using Molecular Assemblies

○Kanako Nakatsukasa[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gukuin University)

[P3-2am-11] Ligth-induced self-assembly of azobenzene derivatives with hydrogen-bond moieties via the cis-isomer

○Erika Kida[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P3-2am-12] Aggregation-Induced Emission Behavior of Push-Pull Type Azobenzene Derivatives

○Eriko Machida[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P3-2am-13] Construction of Photoresponsive Coaggregates of Quantum Dot and Azobenzene Derivative

○Kazuhito Yamaoki[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P3-2am-14] Synthesis and physical-property evaluation of boronic acid-containing amphiphiles exhibiting aggregation-induced emission

○Tomoki Tanigawa[1], Masashi Ishida[1], Akitaka Ito[2],

©The Chemical Society of Japan

Masayuki Izumi[1], Rika Ochi[1] （1. Kochi Univ., 2. Kochi Univ. of Tech.）

[P3-2am-15] Design and Synthesis of silica-coated gold nanorods with enzyme inhibition activities

○Miu SHIRAKURA[1], Hideyuki SHINMORI[1] （1. The Univ. of Yamanashi）

[P3-2am-16] Selective adsorption of sugar-reduced gold nanoparticles to liposome surfaces

○Ayano FUKUTA[1], Hideyuki SHINMORI[1] （1. The Univ. of Yamanashi）

[P3-2am-17] Solution Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini Surfactants Containing Amino Acid as Counterion

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

[P3-2am-18] Synthesis and Membrane Properties of A Novel Partially Fluorinated Dimyristoylphosphatidylcholine with A Single Fluorinated Hydrophobic Chain

○Ai Nakagawara[1], Toshiyuki Takagi[3], Hiroshi Takahashi[1], Takafumi Shimoaka[2], Takeshi Hasegawa[2], Hideki Amii[1], Masashi Sonoyama[1] （1. Gunma University, 2. Kyoto University, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ）

[P3-2am-19] Infrared Spectroscopic Analysis of Fluorous Solvents Specifically Remained on Water Surface

○Takafumi Shimoaka[1], Aki Fukumi[1], Nobutaka Shioya[1], Takeshi Hasegawa[1] （1. Kyoto Univ.）

[P3-2am-20] Effect of Adjuvant Component Surfactants on ANS Fluorescence Indicating Polarity of Model Antigen Hydrophobic Core

○Yuya Kurosawa[1], Yuta Otsuka[1], Satoru Goto[1] （1. Tokyo University of Science）

[P3-2am-21] Control of physical properties of supramolecular hybrid hydrogels for the development of self-healing soft materials

○Yuki Edamoto[1], Naofumi Kuroda[1], Shun-ichi Tamaru[1], Seiji Shinkai[2] （1. Graduate School of Engineering, Sojo University, 2. ISIT）

[P3-2am-22] Development of supramolecular hydrogel showing gel-sol phase transition and color change in response to light metal ions

○Yuta Chabatake[1], Ryo Taniguchi[1], Tomoyuki Akutagawa[2], Takayoshi Nakamura[3], Masayuki Izumi[1], Rika Ochi[1] （1. kochi Univ., 2. Tohoku Univ., 3. Hokkaido Univ.）

[P3-2am-23] Relationship between Liquid Crystal and Organogel Formed by Low Molecular Weight Gelators with Coumarin Skeleton

○Yuri Hatsuda[1], Ryo Narusaka[1], Yuki Morita[2], Kosuke Kawabe[3], Hiroaki Okamoto[3] （1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University, 3. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University）

[P3-2am-24] Thermal Properties of Organogels Formed by Phenyl Benzoate Derivatives Having Fluoroalkyl Group at Terminal Position

○Ryotaro Takenaka[1], Junya Yamaguchi[2], Kotaro Kanetada[2], Ryoichiro Yoshihara[2], Kenta Matsumoto[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2] （1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University）

[P3-2am-25] Synthesis of Amphiphilic Sugar Derivatives Linked with Gallic Acid Bearing Alkoxy Groups through L-Lysine Moiety: Dye Removal in Water-Organic Solvent Bi-phase Systems

○Kazuaki Ito[1], Yuuki Sasaoka[1], Takuya Ebisawa[1] （1. Yamagata University）

[P3-2am-26] Preparation of Multicellular Lipid Vesicle Supported by Micro-Honeycomb Porous Film

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

[P3-2am-27] Relation between hydration state and molecular packing of cationic surfactants in membrane

○Yuna Nakamura[1], Mafumi Hishida[1], Yasuhisa Yamamura[1], Kazuya Saito[1] （1. University of Tsukuba）

[P3-2am-28] Experimental consideration on the correlation between the function expressed by the phosphate group-containing polymer and the interfacial chemical characteristics

○Taro Tsushima[1], Akira Suga[1], Katsutoshi Sato[1]

©The Chemical Society of Japan

（1. Toho Chemical Industry Co., Ltd.）

P4

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

[P4-2am] 21. Energy and Related Chemistry, Geo and Space Chemistry

9:40 AM - 11:10 AM P4 (Online Meeting)

[P4-2am-01] Fabrication and Characterization of Field Effect Transistors of using Benzothiazinophenothiazine Derivatives

○Weichun Jason Weng[1], Tomoki Nishiyama[2], Takayoshi Kuroda-Sowa[2], Masahiko Maekawa[2], Takahashi Okubo[2], Shun Motoshio[1] （1. Faculty of Science and Engineering,Kindai University , 2. Res.Ins for science and Technology,Kindai University ）

[P4-2am-02] Electrochemical nanomaterials interface engineering of high-performance dye-sensitzed solar cells employing PEDOT as a hole-transport layer

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

[P4-2am-03] Chemical bath deposition of nanostructured TiO_2 films using titanium oxoclusters and its application for perovskite solar cells

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

[P4-2am-04] Nanomaterials interface engineering of perovskite solar cells based on niobium-doped ultrafine TiO_2 nanoparticles

○Nagisa Hattori[1], Mizuki Yamazaki[1], Akihiro Noritake[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1] （1. Gifu University）

[P4-2am-05] Preparation of metal oxide thin films consisting of nanoparticles by LB technique and application to dye-sensitized solar cell

○Masashi Takahashi[1], Kaoru Okajima[1], Haruki Shibata[1], Kohei Okura[1] （1. Tokyo City University）

[P4-2am-06] Fabrication and Characterization of Perovskite Solar Cells Using Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition as Electron Transport Layer

○Yoshihiro Nagata[1], Reina Yano[1], Yoshifumi Aoi[1] （1. The Univ. of Ryukoku）

[P4-2am-07] *V-I* Characteristics of Cu-Zn Voltaic Cell: Dependence on pH of Electrolyte Solutions

Haruto Shiihashi[1,2], ○Kiyoshi Takeda[3] （1. Jr-Dr Cultivation Program at Naruto Univ. of Educ., 2. JHS attached to Naruto Univ. of Educ., 3. Naruto Univ. of Educ.）

[P4-2am-08] Morphology Control of Zn deposition by Binary Na-Zn Aqueous Electrolytes and Its Application to Secondary Batteries

○Koki Tsuchikane[1], Masahiro Shimizu[1], Susumu Arai[1] （1. Shinshu University）

[P4-2am-09] Electrochemical Protonation/Deprotonation of Oxides and its Application to Secondary Batteries

○Daisuke Nishida[1], Masahiro Shimizu[1], Susumu Arai[1] （1. Shinshu University）

[P4-2am-10] Optimal selection of sensitizer for plasmon-enhanced triplet annihilation-based upconversion system

○Seiya Fukumura[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon university）

[P4-2am-11] Effect of localized surface plasmon resonance on photophysical properties of thermally activated delayed fluorescence molecule (4CzIPN)

○Yu Aoki[1], Kosuke kosuke[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon university）

[P4-2am-12] Crystal structure control of hybrid lanthanide nanoparticles for highly efficient up-conversion luminescence

○Ryusuke Mizoguchi[1], mitsunori ota[1], Ayumi Ishii[1] （1. Teikyo University of Science）

[P4-2am-13] Plasmon-induced thermal activation of sensitizer/emitter energy transfer in triplet annihilation-based upconversion system

○Akira Yamada[1], Riku Watanabe[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P4-2am-14] Machine learning analysis of photocurrent response data for ternary composite oxides

○Yoshinari Konishi[1], Kazuhiro Sayama[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

[P4-2am-15] Optical property changes of porphyrin MOFs by interacting with surface plasmon resonance of anisotropic silver nanoparticles

©The Chemical Society of Japan

○koki honma[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P4-2am-16] Fabrication of Mo-doped $BiVO_4$ Photoelectrodes and their Photoelectrochemical Properties

○Waka Matsumoto[1], Shinya Higashimoto[1] （1. Osaka institute of technology）

©The Chemical Society of Japan

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

[P1-2am] 06. Analytical Chemistry

Thu. Mar 24, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P1 (Online Meeting)

[P1-2am-01] Investigation on heavy metal stress in aquatic plants by fluorescence quenching/beam deflection method

Kansuk Patthamawan[1], ○Xing-Zheng Wu[1] （1. Fukuoka Institute of Technology）

[P1-2am-02] Identical-location TEM analysis of ORR electrocatalysts during accelerated degradation test

○Keiko Miyabayashi[1] （1. Shizuoka University）

[P1-2am-03] Concentration of trace components in environmental water by freezing and melting

○Yuya Ogino[1], Masaru Arai[1], Yuko Nishimoto[1] （1. Kanagawa Univ.）

[P1-2am-04] The availability of 6-bromoferulic acid as a novel common-use matrix for MALDI-TOF-MS.

○Yasushi Sakamoto[1], Narumi Hirosawa[1], Takeshi Moriguchi[1], Yosuke Katoh[2], Jun Takayama[2], Maiyan Xuan[2], Mari Okazaki[2], Yuko Suzuki[1], Ayako Hoshi[2], Takeshi Sakamoto[2] （1. Saitama Medical University, 2. Josai University ）

[P1-2am-05] Tracing Maillard reaction by simultaneous determination of sugar and amino acid

○Ryousuke Yabe[1], Ryouta Naitou[1], Atsushi Kobayashi[1], Yasushi Numata[1] （1. Nihon University）

[P1-2am-06] Analysis of the structural nature of dirt derived from food adhering to hard surfaces

○Kurumi Shimaoka[1], Ryosuke Oomura[1], Keita Aono[1], Furitsu Suzuki[1], Yoshihiro Yomogida[1], Motomitsu Hasumi[1] （1. Kao Corporation）

[P1-2am-07] Development of a sampling measurement device for PM2.5 using glass fiber

○Taichi Isetani[1], Daisuke Onoshima[3], Hiroshi Yukawa[2,3,4], Kosuke Nohira[5], Hongkyu Min[5], Yoshinobu Baba[2,3,4] （1. Engineering, Nagoya University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Institute of Innovation for Future Society of Nagoya University, 4. National Institutes for Quantum Science and Technology(QST), 5. Liberaware Co., Ltd.）

[P1-2am-08] Classification of lung cancer stage with Raman spectroscopy combined with PCA

○Hiroto Haga[1], Hirotaka Nakata[1], Yasushi Numata[1] （1. Nihon University）

[P1-2am-09] Quantitative analysis of quercetin and rutin with Raman spectroscopy

○Natsuki Watabe[1], Tatsuki Yokoyama[1], Taito Yabuki[1], Yasushi Numata[1] （1. Nihon University）

[P1-2am-10] Solvation Analysis of Lithium Electrolyte in Binary Hydrous Solvent Systems by Quantitative NMR

○Masataka Nagai[1], Hideshi Maki[1], Minoru Mizuhata[1,2] （1. kobe university, 2. Jagiellonian University）

[P1-2am-11] Lanthanide ions detection by hydrolysis of Pd(II)– NADH coordination polymer

○Eran Takada[1], Yuiko Handa[1], Shingo Saito[1] （1. Saitama University）

©The Chemical Society of Japan

[P1-2am-12] Indirect Determination of Formaldehyde by IC-FIA System Connecting Immobilized Urease Column

○Koki Miura[1], ryuki ikeda[1], yuko shikami[1], toshiyuki miyauchi[1] （1. Chubu University）

[P1-2am-13] Rectification of ionic current in asymmetric dielectric coating solid-state nanopore under salt gradient

○IAT WAI LEONG[1], Makusu Tsutsui[1], Masateru Taniguchi[1] （1. SANKEN, Osaka Univ.）

[P1-2am-14] Odorants analysis of sake using a palm sized ball SAW gas chromatograph

○Shingo Akao[1], Takamitsu Iwaya[1], Tatsuhiro Okano[1], Nobuo Takeda[1], Yusuke Tsukahara[1], Toru Oizumi[1], Hideyuki Fukushi[1], Tomoki Tanaka[1], Maki Sugawara[1], Toshihiro Tsuji[2,1], Akinobu Takeda[1], Kazushi Yamanaka[1,2] （1. Ball Wave Inc., 2. Tohoku Univ.）

[P1-2am-15] Theoretical evaluation of the hydrolysis reactions of nerve agents

○Mai Otsuka[1], Hajime Miyaguchi[1] （1. National Research Institute of Police Science）

[P1-2am-16] Fluorescent Molecular Recognition of Maltooligosaccharide Using Diboronic Acid-Functionalized Squaraine Dyes with a Rigid Linker

○Yuma Sasaki[1], Yuiko Handa[1], Takeshi Maeda[2], Shingo Saito[1] （1. Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Osaka Prefecture Univ. ）

[P1-2am-17] The effect of light irradiation of breached human hair by thermal analysis

○Erika Yamada[1], Kazuki Kageshima[2], Yuko Nishimoto[1] （1. Kanagawa Univ., 2. Utena Corporation）

[P1-2am-18] Water state and gelation of Methyl cellulose hydrogels containing salt and polyethylene glycol

○Saya Serizawa[1], Yuka Sako[1], Yuko Nishimoto[1] （1. Kanagawa Univ.）

[P1-2am-19] Detection of extracellular vesicles derived from chronic inflammation

○Shota Kawaguchi[1], Takao Yasui[1], Taisuke Shimada[1], Mona Uchida[2], Masaaki Murakami[2], Yoshinobu Baba[1] （1. Nagoya University, 2. Hokkaido University）

[P1-2am-20] Elucidation of the dynamics of extracellular vesicles in urine using a glomerular device

○Rina Mitsuya[1], Takao Yasui[1], Taisuke Shimada[1], Kiichi Sato[2], Yoshinobu Baba[1] （1. Nagoya University, 2. Gunma University）

[P1-2am-21] Attentiveness for ATR/IR measurements regarding starch gelatinization

Kazuhiro NOMURA[1], Takanari IKEDA[1], Mayumi KUWANO[1], ○Norihisa KATAYAMA[1] （1. Nagoya City University）

[P1-2am-22] Micropore-based detections of drug-induced responses for discriminating resistant bacteria

○Kentaro INOUE[1], Taisuke SHIMADA[2], Takao YASUI[2,3,4], Seiji YAMASAKI[5], Kunihiko NISHINO[5], Yoshinobu BABA[2,3,6] （1. School of Engineering, Nagoya University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Institute of Nano-Life-Systems, Institute of Innovation for Future Society, Nagoya University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 5. Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 6. Institute of Quantum Life Science, National Institutes for Quantum Science and Technology）

[P1-2am-23] Glial cell brain imaging diagnosis by nano quantum sensor with blood-brain barrier permeability

○Naoki Banno[1], Hiroshi Yukawa[2,3,4], Daisuke Onoshima[3], Yoshinobu Baba[2,3,4] （1. Nagoya

©The Chemical Society of Japan

University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Institute of Innovation for Future Society of Nagoya University, 4. National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology）

[P1-2am-25] Comprehensive Analysis of Axillary Odor

○Naori Sasaki[1], Yu Kamezaki[1], Ken Kubomura[2,3], Hiroaki Kuwahara[3] （1. Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute, 2. Nippon Medical School Musashikosugi Hospital, 3. Nippon Medical School Hospital）

[P1-2am-26] Detection method for blue colorants in food samples by applying multivariate curve resolution alternating least squares to second derivative of UV-Vis spectra

○Hiroshi Matsui[1] （1. Osaka Institute of Public Health）

[P1-2am-27] Anion Response of a Fluorescent Probe Based on Indium(III) Dinuclear Complex

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

[P1-2am-28] Improvement of responsiveness of the biosensor for detection of respiratory inhibitors using bioluminescent *Escherichia coli* harboring *lux* gene

○Hajime Karatani[1], Yasuro Fuse[2], Hirotaka Mizuguchi[3] （1. Kyoto Luminous Sci. Lab., 2. Center of Environ. Sci., Kyoto Inst. of Tech., 3. Environ. Safety Mgmt. Center, Kyoto Univ.）

[P1-2am-29] Development of analytical method for detecting lower aliphatic aldehydes using β-diketone derivatives

○Kaoru Ono[1], Kohgo Asanuma[1], Yasuko Yamada Maruo[1] （1. Tohoku Institute of Technology）

[P1-2am-30] A Simple Method for Quantification of Boric Acid in Ultrapure Water Using Sugar Alcohol and TPPS

○Fumiaki Fumiaki Nagato[1], Yugo Kishimoto[1], Yukiko Takahashi[1] （1. Nagaoka Univ. of Tech.）

©The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

蛍光消光/ビーム偏向法による水生植物の重金属ストレスの検討

（福工大工）パッタマワン カンスク、○呉 行正

Investigation on heavy metal stress in aquatic plants by fluorescence quenching/beam deflection method (*Fukuoka Institute of Technology*) Kansuk Patthamawan, ○Xing-Zheng Wu

Probe beam deflection/dissolved oxygen (DO)-quenched fluorescence is used to investigate heavy meatal stress on an aquatic plant. Ru(II) complex (Tris(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) chloride) was used as a fluorescent probe. *Egeria Densa* was used as a model aquatic plant. DO-quenched fluorescence of the Ru (II) complex and the materials movements-induced beam deflection at vicinities of various parts of the aquatic plant were real-time simultaneously monitored. Experimental results showed that changing trends of both DO and beam deflection with time at the vicinities of the aquatic plant in both photosynthetic and respiration processes changed greatly with existence of the 1 μM heavy metal ions. This suggested that the existence of the1 μM heavy metal ions had greatly changed the physiological activities in the aquatic plant. The experimental results showed that the method could be used as a new sensitive tool for studying heavy metal stress in the aquatic plants at concentration levels as low as 1 μM of the heavy metal ions.

Keywords : aquatic plant, heavy metal stress, fluorescence quenching, beam deflection, dissolved oxygen

プローブ光のビーム偏向/溶存酸素（DO）による蛍光消光法を用い, 重金属イオンの水草へのストレスを検討した。ルテニウム（II）錯体を蛍光プローブ、また、アナカリスをモデル植物として使用した。水溶液で水草近傍での DO 濃度と物質輸送に起因する偏向信号を同時にリアルタイムにモニタリングした。実験結果から、1-μM の Cu^{2+}等の重金属イオンが存在すると、水草近傍の偏向信号および DO の時間変化傾向が呼吸過程においても、光合成過程においても大きく変化したことが明らかになった。これは 1-μM の重金属イオンの存在により、水草の生理活動に大きく変化させたことを意味し、本法が 1-μM の重金属イオンのストレスの研究に利用できることを示した。

© The Chemical Society of Japan

酸素還元反応電極触媒の劣化過程の同一視野 TEM 観察

（静岡大学院工[1]）○宮林　恵子[1]
Identical-location TEM analysis of ORR electrocatalysts during accelerated degradation test
([1]*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University*) ○Keiko Miyabayashi[1]

Gold grids are usually used for identical-location TEM analysis of electrocatalysts. However, the gold dissolves and precipitates on the catalysts, making observation difficult in the degradation test where more than 1.0 V is applied. In this study, gold grids were coated with iridium and were applied to the durability evaluation of fuel cell cathode catalysts. A potential simulating the start-up and shutdown conditions was applied to the grid loaded only with carbon. Although gold nanoparticles of 10 nm or more were deposited after 1000 potential cycles in the case of the gold grid, no gold deposition was observed even after 3000 cycles in the case of the iridium-coated Au grid. This result indicates that the iridium coating suppresses the leaching and reprecipitation of gold during the degradation test.
Keywords : Electrocatalyst; Surface modification; Degradation test; Oxygen reduction reaction; Identical-location TEM analysis

自動車用の燃料電池触媒の耐久性評価では、起動停止や加速時を模した電位を印加し、サイクル数毎の特性を評価する。劣化過程の触媒粒子の詳細な構造変化は TEM で観察され、特に、同一視野 TEM(IL-TEM)観察は、触媒粒子の溶解再析出、マイグレーション、合体、カーボン腐食の過程を追跡でき、劣化機構解明に重要な情報を与える。[1)] 電極触媒の IL-TEM 観察では、酸性溶液中での電位耐性を考慮し金グリッドが選択されるが、起動停止耐久性試験では、グリッドへ 1.0-1.5 V を印加するため金が溶解再析出し、ナノ粒子形態変化の追跡を困難にする。[2)] 酸性条件下、1.0 V 以上で酸化被膜を形成するイリジウムによるグリッドの被覆は、高電位での金の溶解抑制が期待できる。本研究では、燃料電池カソード触媒の耐久性評価のため、イリジウム被覆金グリッドを作製し、金の溶解再析出の抑制を検討した。

陽極酸化により作製したイリジウム被覆金グリッドは、STEM-EDX 測定からイリジウムで被覆されていることを確認した。金グリッドの CV 測定では、金の還元ピークが 1.23 V 付近に確認されたが、イリジウム被覆金グリッドでは金の還元ピークは認められなかった。カーボン担体を塗布したグリッドの電位サイクル試験では、金グリッドでは 1000 電位サイクル後に 10 nm を超える金ナノ粒子が析出したが、イリジウム被覆金グリッドでは電位 3000 サイクル後もカーボンへの金の析出は認められず、イリジウム被覆によりグリッドからの金の溶解が抑制できることを明らかにした。

1) K. J. Mayrhofer, C. J. Meier, S. J. Ashton, G. K. Wiberg, F. Kraus, M. Hanzlik, M. Arenz, *Electrochem. Commun.* **2008**, *10*,1144-1147

2) J. Speder, A. Zana, I. Spanos, J. J. K. Kirkensgaard, K. Mortensen, A. Hanzlik, M. Arenz, *J. Power Sources,* **2014**, *261*, 14-22.

© The Chemical Society of Japan

凍結融解過程に注目した環境水中の微量成分濃縮法

（神奈川大理）○荻野湧矢、荒井健、西本右子
Concentration of trace components in environmental water by freezing and melting
(*Faculty of Science, Kanagawa University*)
○Yuya Ogino, Masaru Arai, Yuko NISHIMOTO[1]

Keeping the salt solution at sub-zero temperatures forms a eutectic of salt and water. The eutectic of salt and water dissolves amino acid and sugars in the presence of dissolved oxygen. Above the eutectic point and below the melting point of ice, only the eutectic mixture exists as a liquid phase, so a new separation/concentration method at low temperatures can be constructed. Since the eutectic point varies depending on the alkali metal ion, the applied temperature range varies depending on the alkali chloride used.

In completely frozen river water, trace components are selectively melted in the early stage of melting. In this study, we optimized the experimental conditions such as the holding temperature during melting and the coexisting salt.

.

Keywords : Environmental water, freeze and melt, trace component, coexisting salt

ハロゲン化アルカリ水溶液は低温で塩と水の共晶を形成する。塩と水の共晶のみが融解した 0～-20℃付近に保持することで、共融混合物中に水中の微量成分を濃縮することができる。共融点以上で氷の融点以下の温度域では、共融混合物のみが液相として存在するため、低温域での新しい分離濃縮法が構築できると考えられた。

神奈川県下で火山地帯の影響でヒ素が環境基準値を満たさない河川である早川は中流ではホウ素の濃度も比較的高濃度である。本研究ではホウ素に注目し、最適条件を求めるため、H_3BO_3 1 mM に対し KCl, $NaNO_3$, KNO_3 をそれぞれ 100 mM または NaCl 0～100 mM となるよう調製した溶液を用いた。試料 50 mL を 252 K で 19 時間完全に凍結させた後、凍結試料を 278 K のサーモグローブボックス内で融解させ、融解した溶液を 10 mL 毎に分取した。ホウ素濃度は ICP-AES で測定した。

調製した全ての試料において、融解初期の 10 mL に H_3BO_3 およびアミノ酸が最も濃縮し、その後段階的に低下する傾向にあった [1)]。共存塩 NaCl では最適濃度は 5mM であった。早川の河川水を用いて同様の実験を行ったところ、共存塩濃度を 5mM 程度の調整することで濃縮できることがわかった。

1）ARAI M, OGINO Y, NISHIMOTO Y, 17th ICTAC (2021)

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

新規誘導体 6-臭素化フェルラ酸の MALDI-TOF-MS 分析用マトリックスとしての性質と有用性

(埼玉医科大学[1]・城西大学[2]) ○坂本 安[1]、廣澤 成美[1]、森口 武史[1]、加藤 洋介[2]、高山 淳[2]、玄 美燕[2]、岡崎 真理[2]、鈴木 悠子[1]、星 絢子[2]、坂本 武史[2]

The availability of 6-bromoferulic acid as a novel common-use matrix for MALDI-TOF-MS ([1]*Saitama Medical University*, [2]*Josai University*) ○ Yasushi Sakamoto[1], Narumi Hirosawa[1], Takeshi Moriguchi[1], Yosuke Katoh[2], Jun Takayama[2], Maiyan Xuan[2], Mari Okazaki[2], Yuko Suzuki[1], Ayako Hoshi[2], Takeshi Sakamoto[2]

The ability of 6-BFA, ferulic acid (FA), and eight other halogenated FA derivatives to ionize eight synthetic peptides was examined. Absorption measurements, MM2 structure optimizations, and proton affinity (PA) calculations were also performed for 6-BFA and FA. The usefulness of these compounds as MALDI matrices for lipids, sugar chains, polymers, cyanocobalamin, synthetic peptides, and tryptic peptides originating from two types of serum protein was also tested. Addition of bromine at the 6-position of FA was found to be the best site for halogenation as it allowed facile detection of cyanocobalamin and several peptides. 6-BFA exhibited good sensitivity to large peptides (between 3–5 kDa) and peptides containing acidic amino acids or proline. 6-BFA was also shown to be a suitable matrix for MS/MS analysis when using MALDI time-of-flight (TOF) mass spectrometry (MS) with a quadrupole ion trap (QIT) system. The properties of 6-BFA as a MALDI matrix differed from those of DHBA and CHCA. 6-BFA appears to be a useful matrix for de novo sequencing using MALDI-QIT-TOF-MS.

Keywords : MALDI-TOF-MS; MALDI matrix; Ferulic acid

フェルラ酸は、MALDI-TOF-MS 分析において蛋白解析用の matrix として使用されてきた。我々は、フェルラ酸の 9 種のハロゲン化誘導体を合成し、MALDI matrix としての性質を検討したが、6-臭素化誘導体（6-BFA）は一般的に使用されて来た matrix と比較して異なる性質を有していたが、MALDI-TOF-MS 分析における有用性が確認された。ハロゲンの修飾部位に関しては、フェルラ酸の 6 位が重要であり且つ臭素誘導体が最も高いイオン化効率を示した。この 6-BFA は、シアノコバラミンやペプチドに対する親和性が特に高く、従来のマトリックスでは検出が困難であった分子量 3-5kDa のペプチドに高い感度を示した。また、酸性ペプチド、プロリンを多く含むペプチドにも高感度を示し、通常使用される CHCA、DHBA とは反対の特性を持つことが確認された。また、QIT システムによる MS/MS 分析に関してもパラメーターの変更無しで使用可能である等の特徴を持つため、ペプチドのアミノ酸配列解析にも使用することができる matrix であると思われる。

© The Chemical Society of Japan

糖とアミノ酸の同時定量法によるメイラード反応の追跡

（日大工[1]）○矢部 凌輔[1]・内藤 瞭太[1]・小林 厚志[1]・沼田 靖[1]
Tracing Maillard reaction by simultaneous determination of sugar and amino acid([1]*Colleg of Engineering Nihon University*)Ryousuke Yabe,[1] ○Ryouta Naitou,[1] Atsushi Kobayashi,[1] Yasushi Numata[1]

The Maillard reaction is a browning change reaction that starts with the nucleophilic reaction of an amino group against the carbonyl carbon of the reducing sugar. A polymer called melanoidin, a brown substance, is produced. In the food industry, this reaction plays an important role in flavor and aroma in roasting coffee beans and heating meat. However, this reaction consists of many elementary reactions. A full understanding of the reaction has not been confirmed.

Therefore, we followed the initial process of the Maillard reaction by simultaneously quantifying the decrease in sugar and amino acids. In general, sugars and amino acids are quantified using chromatography, but when macromolecules such as melanoidin are formed, it is necessary to remove them for analysis. Therefore, a method for quantification without separation is required. In this study, a method for simultaneous determination of sugar and amino acids using Raman spectroscopy and PLS regression ware established, and then Maillard reaction was tracked using this method.

The Raman spectra of a mixed solution of alanine and glucose were heated and measured for 30 hours at 1 hour each. The measured spectra were regressed using a PLS regression model created from the results of measurements of aqueous solutions of each concentration of glucose and alanine. The concentration of both molecules decreased up to 3 hours and then increased up to 30 hours. We are currently investigating the reason for this phenomenon using other spectroscopic techniques.

Keywords : Raman spectroscopy; Partial Least Squares Regression; Maillard Reaction; Fluorescence spectroscopy; Sugar

メイラード反応は、還元糖のカルボニル炭素に対してアミノ基が求核反応を引き起こすことを起点として起こる褐変変化反応である。その結果、褐色物質であるメラノイジンという高分子が生成する。この反応は食品工業においてコーヒー豆の焙煎や、食肉の加熱などで風味や香りに重要な役割を果たしている。しかし、この反応は多くの素反応からなっており、いまだに反応の全容解明には至っていない。

そこで我々は糖とアミノ酸の減少量を同時に定量することにより、メイラード反応の初期過程を追跡することとした。一般に、糖やアミノ酸はクロマトグラフィを用いて定量されるが、メラノイジンのような高分子が生成するとそれを取り除いて分析する必要がある。そのため、分離せずに定量する方法が求められる。本研究では、ラマン分光法と PLS 回帰法を用いて糖とアミノ酸の同時定量法を確立し、次にその方法を使ってメイラード反応の追跡を行った。

アラニンとグルコースの混合溶液を 1 時間ずつ 30 時間加熱し、ラマンスペクトルを測定した。測定したスペクトルを、グルコースとアラニンの各濃度の水溶液の測定結果から作成した PLS 回帰モデルにより回帰したところ、両分子の濃度は 3 時間まで減少し、その後 30 時間まで増加した。現在、この現象の理由を他の分光学的手法でも調査中である。

© The Chemical Society of Japan

硬質表面上に付着した食品汚れの構造および形成メカニズムの解析

（花王株式会社[1]）○島岡 くるみ[1]・大村 亮介[1]・青野 恵太[1]・鈴木 不律[1]・蓬田 佳弘[1]・蓮見 基充[1]

Analysis of the structural nature of dirt derived from food adhering to hard surfaces

([1]*Kao Corporation*) ○Kurumi Shimaoka,[1] Ryosuke Oomura,[1] Keita Aono,[1] Furitsu Suzuki,[1] Yoshihiro Yomogida,[1] Motomitsu Hasumi,[1]

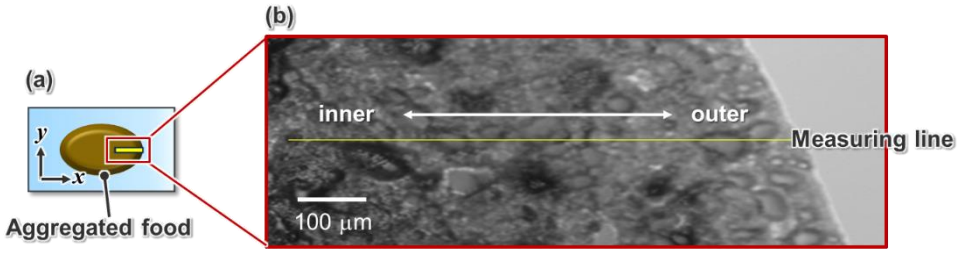
Most foods contain lipids, sugars and proteins, which form hard aggregates when dried. However, the detailed structure and formation mechanism of aggregated foods have not been clarified. These knowledges may be used to control quality deterioration due to drying of food and to prevent dirt from adhering to manufacturing equipment, which is expected to reduce food loss, improve efficiency of equipment cleaning, and reduce water and detergent consumption.

In this study, we analyzed the structural nature of dried aggregate derived from food using imaging measurements by raman spectroscopy. From the results, the formation mechanism of them will be discussed in detail.

Keywords : Raman spectroscopy; Lipid; Sugar; Protein; Hard surface

食品の多くは脂質・糖質・タンパク質を含んでおり、乾燥に伴いしばしば強固な凝集物となるが、その詳細な構造や乾燥過程における各種成分の動的挙動は明確になっていない。これらの知見は食品加工の分野において、食品の乾燥による品質劣化の抑制や、製造設備に対する食品由来の汚れの付着抑制に活用される可能性があり、それによりフードロスの削減や、設備洗浄の効率化による水および洗剤使用量の削減が期待される。

本研究では、乾燥した脂質・糖質・タンパク質を含む食品の構造的性質の解析を行うために、顕微ラマン分光法によるイメージング測定を行った。得られた結果を基に、乾燥による凝集物の形成メカニズムについて考察する。



(Figure (a). Schematic of the measuring object.
(b). Microscopic image of aggregated food. Yellow line is measuring line of raman spectra.)

© The Chemical Society of Japan

ガラス繊維を用いた PM2.5 に対するサンプリング計測デバイスの開発

(名大工[1]・名大院工[2]・名大未来社会[3]・量研機構[4]・ (株)Liberaware[5]) ○伊勢谷 太一[1]・小野島 大介[3]・湯川 博[2,3,4]・野平 幸佑[5]・閔 弘圭[5]・馬場 嘉信[2,3,4]

Development of a sampling measurement device for PM2.5 using glass fiber

([1]School of Engineering, Nagoya University, [2]Graduate School of Engineering, Nagoya University, [3]Institute of Innovation for Future Society, Nagoya University, [4]National Institutes for Quantum Science and Technology(QST), [5]Liberaware Co., Ltd.)○Taichi Isetani,[1] Daisuke Onoshima,[3] Hiroshi Yukawa, [2,3,4] Kosuke Nohira, [5] Hongkyu Min, [5] Yoshinobu Baba[2,3,4]

In recent years, health hazards caused by highly concentrated aerosols in closed spaces such as underground malls and subway yards have been reported. Therefore, there is a growing need to develop analytical devices to collect aerosols. We have been developing a propeller device that collects aerosols using the induced airflow generated by the rotation of a drone propeller. In this study, in addition to the conventional hydrophobic PTFE filter, we combined a new hydrophilic glass fiber filter with the propeller to verify its applicability to the analysis of carbon components and collection of biological particles. In this experiment we evaluated the characteristics of the filter material by measuring the contact angle, observing the structure by SEM-EDS, and analyzing the elements. We also improved the experimental environment for the evaluation of PSL aerosol trapping performance by controlling the rotation speed of the propeller and removing static electricity. As a result of the evaluation of the capture performance, we succeeded in measuring the trapped weight of PSL aerosol using an ultramicrobalance. The improvement of the experimental environment resulted in more accurate and reproducible results compared to previous studies.

Keywords：Aerosol; PM2.5; Drone

近年、地下街や地下鉄構内など閉鎖的空間内の高濃度エアロゾルによる健康被害が報告されている。このため、エアロゾルを捕集する分析デバイス開発の必要性が高まっている。これまで我々はドローンのプロペラ回転によって生じる誘導気流を利用してエアロゾルを捕集するプロペラデバイスの開発を行ってきた。本研究では、従来の疎水性の PTFE フィルタに加えて、新たに親水性のガラス繊維フィルタをプロペラと組み合わせることによって、炭素成分の分析や生物由来の微粒子捕集への応用可能性を検証した。本実験では接触角測定や SEM-EDS による構造観察・元素分析などフィルタ素材の特性評価を行った。また、プロペラの回転数制御や静電気除去により、PSL エアロゾルの捕捉能評価における実験環境の改善を行った。捕捉能評価の結果、ウルトラミクロ天秤を用いた PSL エアロゾルの捕捉重量の微量計測に成功した。また、実験環境の改善によって、先行研究に比べて正確で再現性の高い結果を得た。

© The Chemical Society of Japan

主成分分析を用いた肺がんのステージ別ラマンスペクトルの解析

（日大工[1]）○芳賀　博太[1]・中田　大貴[1]・沼田　靖[1]
Classification of lung cancer stage with Raman spectroscopy combined with PCA
([1]*College of Engineering, Nihon University*,) ○Hiroto Haga,[1] Hirotaka Nakata,[1] Yasushi Numata,[1]

The stages of cancer are determined by the progress of the disease. However, the determination of the stages is time-consuming and complicated. Since cancer is an abnormal cell, the structures of the protein are changed. Therefore, in recent years, vibrational spectroscopy such as infra-red and Raman spectroscopy have been used to detect cancer[1)]. However, the classification of the stages with Raman spectroscopy was not been studied. In the present study, Raman spectroscopy with the Principal Component Analysis (PCA) is used to classify lung cancer stages.

First, the PCA model of the Raman spectra of the normal cell was obtained, and then the Raman spectra of the cancers in several stages were projected using this PCA model. Figure 1 shows score plots of the model and projected. Solid blue circles are the normal cell. Solid green circles are indicated the lung cancers: (a) stage1A and (b) stage3B. It is found that the score plots of cancers are located at lower PC-1 and higher PC-2 than those of the normal cell.

Keywords：Raman spectroscopy, Lung cancer, Principal component analysis

がんは進行の具合でステージが決まるがその判定には手間がかかる。また近年では、ラマン分光法や赤外分光法などの、構造変化を鋭敏に検出できる測定法をがんの検出に利用する研究が行われている[1)]。しかしながらステージとラマンスペクトルを関係づける研究はない。そこで本研究では、ラマン分光法と主成分分析を用いて肺がんのステージ解析を行った。通常細胞のラマンスペクトルを主成分分析で解析し、そのスコアプロットに肺がんの各ステージのラマンスペクトルを投影した。図 1 に肺の通常細胞とがん細胞（ステージ 1A (a) とステージ 3B (b)）のスコアプロット (PC-1 vs PC-2) を示す。青色の通常細胞は PC-1 では全域に、PC-2 では低い値に分布している。対して緑色のがん細胞は PC-1 では負の値に、PC-2 では値が大きくなる傾向が見られた。ほかのステージでも同じ傾向が見られたがステージが大きくなるにつれ PC-1 はより負に、PC-2 は大きい値にスコアが見られるようになった。

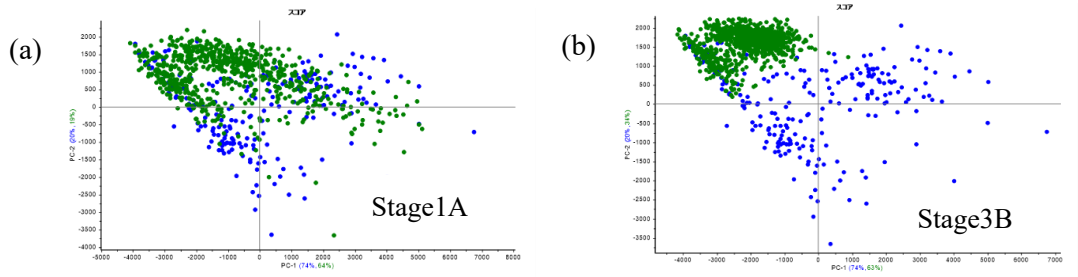


Fig. 1 Score plot (PC-1 vs PC-2) of normal cell and lung cancer cell (stage1A(a) and stage3B(b)).

1) Dongliang Song, Tianming Chen, Shuang Wang, Shilin Chen, Heping Li, Fan Yu, Jingyuan Zhange and Zhe Zhang, *"The Royal Society of Chemistry 2020"*, 145, 626–635

© The Chemical Society of Japan

ラマン分光法によるケルセチンとその配糖体ルチンの定量分析

（日大工[1]）○渡部 菜月[1]・横山 達紀[1]・矢吹 泰斗[1]・沼田 靖[1]

Quantitative analysis of quercetin and rutin with Raman spectroscopy

([1]*College of Engineering, Nihon University*) ○Natsuki Watabe,[1] Tatsuki Yokoyama,[1] Taito Yabuki,[1] Yasushi Numata[1]

Quercetin, one of the polyphenols, is a beneficial molecule for human health. It is known to be abundantly contained in the outer peels of onions. However, most of it is discarded. If the valuable components can be extracted from the food waste, the waste would be reduced. The Raman spectroscopy that can be used for in-situ measurement was suitable for the concentration track.

In the previous study, the extracted quercetin was determined with Raman spectroscopy[1)]. The only peak at 600 cm^{-1} was used for quantification. However, the rutin, glucoside of quercetin, may be included in the extracted solution. Since similar structural compounds have close vibrational energies, it is difficult to determine the single peak. In such cases, multivariate analysis has been widely used. In the present study, the Raman spectra of quercetin and rutin in several concentrations were measured, and the Partial Least Squares (PLS) model was made. Then the concentration of the mixed solutions of quercetin and rutin were determined using the PLS regression model. The obtained values were in good agreement with the concentrations determined from the masses. Now, we are quantifying the extracted solution.

Keywords:Raman spectroscopy; Partial least squares regression; Similar structure compound

ケルセチンはポリフェノールの一種で人体に有用な成分であることが知られている。それはタマネギの外皮に多く含まれているが、そのほとんどは廃棄されてしまっている。このような食品廃棄物から有用成分を取り出し利用できれば、食品廃棄物の量を減らすことができる。有効成分を抽出する際の濃度管理にはその場測定が可能であるラマン分光法が適していると考えた。

当研究室ではラマン分光法を用いて、タマネギの外皮から抽出されたケルセチンの定量を行った[1)]。この時、定量に用いたのはケルセチンの 600 cm^{-1} の振動ピークである。しかしながら抽出されたケルセチン溶液の中にはケルセチンの配糖体であるルチンも含まれている可能性がある。構造類似化合物は近い振動エネルギー準位を持つため、単一のピークのみで定量するのは困難である。このような場合、多変量解析が広く行われている。本研究ではまず種々の濃度のケルセチン、ルチンのラマンスペクトルを測定し、部分最小二乗（Partial Least Squares: PLS）回帰モデルを作った。次にそのモデルを使っていろいろな濃度で混合した溶液のラマンスペクトルから濃度を決定したところ、仕込み質量から求められた濃度とよく一致していた。目下、実サンプルの定量を行っているところである。

1) Numata, Tanaka. Food Chemistry. 126, 751-755, (2011).

© The Chemical Society of Japan

二元系含水溶媒中におけるリチウム電解液の溶媒和に関する定量ＮＭＲによる考察

（神大院工[1]・ヤゲウォ大化[2]）○永井　将崇[1]・牧　秀志[1]・水畑　穣[1,2]

Quantitative NMR Study on Solvation of Lithium Electrolyte in Binary Hydrous Solvents

([1]*Graduate School of Engineering, Kobe University*, [2]*Graduate School of Engineering, Jagiellonian University,*) ○Masataka Nagai[1], Hideshi Maki[1], Minoru Mizuhata[1,2]

We took advantage of the feature that protons with reduced activity are not detected in ^{1}H-q NMR measurements, and in this study, we measured binary hydrous solvent by ^{1}H-q NMR. We compare the peak area calculated from the sampling ratio with the actually detected peak area, and understand solvent interactions and solvation structure. I thought that a permittivity of organic solvent is the main factor affects water molecules, so I used organic solvents with significantly different permittivity (methanol, DMSO, AN, GBL, sulfolane, PC).
It was suggested that an organic solvent that has a high permittivity and a cyclic molecular shape has a large effect of breaking hydrogen bonds of water molecules. It is confirmed that the chemical shift of water molecule decreased, and it had an inflection.

Keyword Binary Hydrous Solvent, Quantitative NMR, Hydrogen bonds

活量が低下したプロトンは ^{1}H-q　NMR 測定で検出されないという特性を活かし、本研究では二元系含水溶媒の ^{1}H-q　NMR 測定を行い、仕込み比から算出されるピーク面積と実際に検出されたピーク面積の比較から溶媒間相互作用と溶媒和構造に関する知見を得た。有機溶媒の誘電率が水分子に与える影響を支配すると考え、誘電率の大きく異なるメタノール、DMSO、AN、GBL、スルホラン、PC を有機溶媒として用いた。^{1}H-q NMR 測定によるピーク面積の比較とケミカルシフトから、誘電率が高く分子形状が環状である有機溶媒は、水分子の水素結合を破壊する作用が大きいことが示唆された。さらに $LiClO_4$ を添加すると、特に誘電率の高い有機溶媒との混合系において、水分子由来のケミカルシフトが減少しケミカルシフトに変曲点を持つことが確認された。

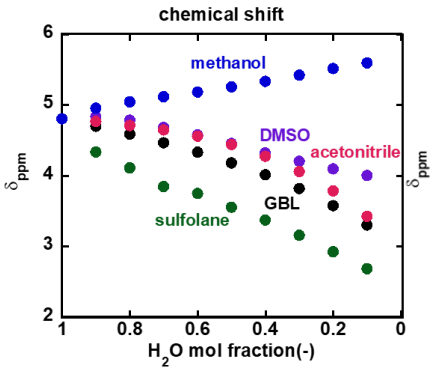


Fig.1 Chemical shift for water peak in organic solvent -water mixed solvent

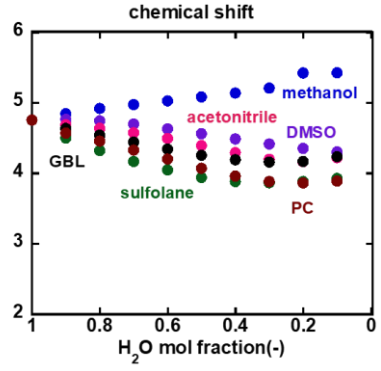


Fig.2 Chemical shift for water peak in organic solvent -water mixed solvent with 1.0 mol $LiClO_4$

© The Chemical Society of Japan

Pd(II)-NADH 配位高分子の加水分解反応を利用するランタノイドイオン検出

（埼玉大院理工 [1]）○髙田 瑛蘭 [1]・半田 友衣子 [1]・齋藤 伸吾 [1]

Lanthanide ions detection by hydrolysis of Pd(II)–NADH coordination polymer ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Eran Takada,[1] Yuiko Tasaki-Handa,[1] Shingo Saito[1]

Lanthanides (Ln) have very similar chemical reactivity due to their similar chemical properties because the 4f-orbital electrons are shielded by the outer-shell electrons. Therefore, it is difficult to distinguish different lanthanide ions (Ln^{3+}) in a solution. However, “catalytic hydrolysis of phosphoester” specifically occurs in the presence of Ln^{3+}, and, in addition, the activity depends on the kind of Ln^{3+}. It would enable us to design a new Ln^{3+}-sensing system, if phosphoester hydrolysis catalyzed Ln^{3+} triggers a signal emission. In this study, a new coordination polymer (CP) comprising Pd^{2+} and nicotinamide adenine dinucleotides (NADH), Pd(II)–NADH CP, was synthesized for a signal release system from the solid phase to the liquid phase, and the hydrolysis of the Pd(II)–NADH CP catalyzed by Ln^{3+} was evaluated. The concentration of hydrolysis products in the presence of Lu^{3+} (0.4 mM) at pH 6.4, measured by HPLC, was 0.93 mM in total. This was significantly larger than those in the absence of Lu^{3+}, indicating that Lu^{3+} facilitates the hydrolysis of NADH that comprises the CP. Catalytic reaction requires three coordination sites of Lu^{3+}. The residue sites are unfavorably cause an adsorption of Ln^{3+} on the CP through coordination bonds with NADH, which results in a decrease in the catalytically active Lu^{3+} in the solution. Therefore, iminodiacetic acid (IDA) was added to the solution to fill the residue sites of Lu^{3+}. HPLC analysis of hydrolysis products revealed that the hydrolysis reaction was further facilitated by addition of IDA (1 mM). This indicates that IDA contributed to maintain the catalytic activity of Lu^{3+} in the solution. We believe that Ln^{3+}-facilitated hydrolysis of Pd(II)–NADH CP will be utilized to design a new Ln^{3+} sensing system.

Keywords : Lanthanides; coordination polymer; NADH; hydrolysis; catalyst

ランタノイド（Ln）は，原子核の 4f 軌道電子が外殻電子に遮蔽されているため，元素間の化学的性質が類似している．したがって，多くの化学反応は Ln 元素間で類似し，溶液中での Ln 元素同士の識別は難しい．しかし，「リン酸エステル結合の加水分解反応触媒作用」は，Ln イオン（Ln^{3+}）に特有かつ Ln 元素間で活性の異なる化学反応である．本研究はこの反応に着目し，リン酸エステルの加水分解反応をトリガーとしてシグナルを放出する系を設計できれば，簡便な新規 Ln^{3+}検出系の構築が可能であると考えた．固相から液相へのシグナル放出系を想定し，リン酸エステルを配位高分子（CP）として固体化した．配位子にニコチンアミドアデニンジヌクレオチド（NADH），中心金属に Pd(II)を用いて Pd(II)–NADH CP を新規に合成し，Ln^{3+}による CP の加水分解実験を行った．Pd(II)–NADH CP の水溶液中（pH 6.4）での加水分解生成物を HPLC で定量し Lu^{3+}の有無で比較した結果，Lu^{3+}存在下（[Lu^{3+}]=0.4 mM）で加水分解生成物の濃度が増加した．この結果は，Lu^{3+}により CP の配位子 NADH の加水分解が促進されたことを示唆する．また Lu^{3+}が NADH のリン酸基に配位して CP に吸着し，触媒活性のある Lu^{3+}濃度が低下した可能性があるため，Lu^{3+}の配位座のうち 3 つを予め埋めるためにイミノジ酢酸（IDA）を添加した．その結果，[IDA]=1 mM で加水分解生成物の濃度がさらに増加し，IDA が溶液中の Lu^{3+}濃度の低下を抑えることに寄与した．以上から，Pd(II)–NADH CP の加水分解が Lu^{3+}によって促進されたことを確認した．今後，Ln^{3+}による CP の加水分解反応を利用する新たな Ln^{3+}検出系の構築へ展開する予定である．

© The Chemical Society of Japan

固定化ウレアーゼカラムを連結した IC-FIA システムを用いたホルムアルデヒドの間接定量

（中部大学[1]）○三浦 航輝[1]・池田 琉稀[1]・爾見 優子[1]・宮内 俊幸[1]
Indirect Determination of Formaldehyde by IC-FIA System Connecting Immobilized Urease Column ([1]*Chubu University*) ○ Koki Miura,[1] Ryuki Ikeda,[1]Yuko Shikami,[1]Toshiyuki Miyauchi[1]

Unreacted urea after reaction of urea with formaldehyde was converted to ammonia with immobilized urease. This ammonia was measured with IC and formaldehyde was indirectly quantified. A fixed amount of urea was reacted with formaldehyde in the presence of hydrochloric acid. Unreacted urea was passed through IC-FIA system connecting immobilized urease column and ammonia from urea was measured. The calibration curves of formaldehyde were very linear over 5 - 30 mg L^{-1}, therefore, formaldehyde could be quantified. The determination of formaldehyde was affected by acetaldehyde, but not by other aldehydes.
Keywords : biomass, formaldehyde, immobilized urease

バイオマスは自然界に存在する生体高分子であり、光合成を繰り返し、生成した人工的には合成することのできない高分子である。その主成分はセルロース、ヘミセルロースおよびリグニンで構成されており、これらが複雑に絡み合った高次構造を形成している。この高次構造を崩すことなくその性質を活かして化学材料化することができれば、これまでの石油由来の合成高分子を基体とした化学材料にはない、新規の化学材料となり得る。さらにそれを用いて、簡便かつ迅速にホルムアルデヒドを定量する新規定量法を開発したので報告する。

すなわち、バイオマスを塩酸で前処理し、樹皮を取り除いて、セルロース末端のヒドロキシル基を活性な状態にし、その末端へアミド結合を介してポリアミンを導入したキレート樹脂を合成した。このキレート樹脂に尿素を分解するウレアーゼを固定化し、固定化酵素を調製した。固定化ウレアーゼの担体となるバイオマスは木質系(スギ、ブナ)および草本系(ケナフ、イネ)バイオマスを使用した。固定化ウレアーゼの活性は、スギ(53.8 U mg^{-1})＞イネ(40.4 U mg^{-1})＞ケナフ(34.0 U mg^{-1})＞ブナ(11.5 U mg^{-1})の順となった。また、スギを基体とする固定化ウレアーゼの半減期は 260 日で長期間安定に使用できる。

ホルムアルデヒドの定量は、Fig. 1 の装置を用いて行った。すなわち一定量の尿素に所定量のホルムアルデヒドを加え塩酸酸性下で、時折振り混ぜながら静置し、未反応の尿素を固定化ウレアーゼ充填カラム付き IC-FIA システムに展開し、尿素由来のアンモニアを測定した。ホルムアルデヒド濃度が 5～30 mg L^{-1} の範囲で良好な直線性(r = 0.9935)を示し。ホルムアルデヒドの定量が可能だった。また、共存物質の影響は、アセトアルデヒドの影響は受けるがそれ以外のアルデヒドの妨害は受けることなく定量可能であった。

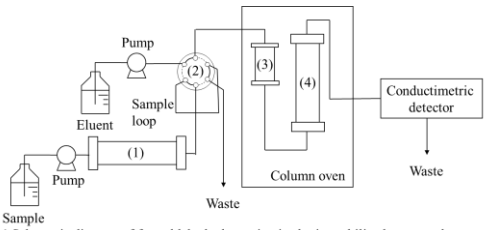


Fig.1 Schematic diagram of formaldehyde determination by immobilized urease column on-line to the IC system
(1): immobilized urease of urea column (2) 6-port valve (3): guard column (4): YK-421 column

© The Chemical Society of Japan

Rectification of ionic current in asymmetric dielectric coating solid-state nanopore under salt gradient

([1]*The Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University*) ○Iat Wai Leong,[1] Makusu Tsutsi,[1] Masateru Taniguchi[1]

Keywords: nanopore, ion transport, salt gradient, dielectric coatings

Understanding ion transport and hydrodynamic in restricted nano-space are of crucial importance for developing iontronics. Ionic current rectification (ICR) has recently been observed in salt-gradient-biased nanopore caused by electroosmosis (EOF).[1,2] The phenomenon is due to the asymmetric EOF on both sides of a relatively large pore, particularly on the sub-100 nm scale. Herein, we present a simple method that can be employed to modify surface charge using a metal oxide coating (Figure 1a). We fabricate a 10 nm thick layer on a 300 nm-sized nanopore using RF-sputtering a series of dielectric materials targets (SiO_2, HfO_2, TiO_2, Al_2O_3, and ZnO).

The results of current-voltage characteristics will be significantly different in multiphysics simulation if the surface charge density is set to the corresponding surface (Figure 1b). Because the positive or negative charge on the surface can be adjusted by the pH value of electrolyte solution, each of the three surfaces (suface$_{cis}$, wall$_{inner}$, and surface$_{trans}$) will have a different surface charge by the materials. In view of the simulated result, we adjust the sequence of the photolithography processes, and four possible coating patterns are fabricated and used to perform I-V characteristics (Figure 1c). The present findings allow a simple method for controlling ion transport in nanopore by using the dielectric coating.

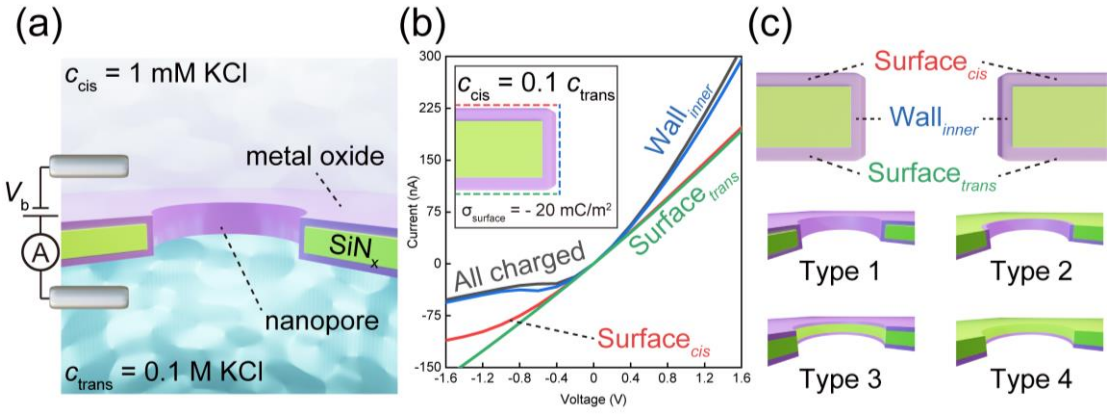


Figure 1. (a) Schematic model of a 300-nm sized pore with metal oxide coating layer, top, and bottom chamber are filled with low and high concentration solution correspondingly. (b) Simulated current-voltage characteristics with fixed charges of the surface in multiphysics software. (c) Possible compositions of nanopore by arranging the fabrication processes.

(1) I. W. Leong, M. Tsutsui, S. Murayama, Y. H. He, M. Taniguchi, *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124, 7086

(2) I. W. Leong, M. Tsutsui, S. Murayama, T. Hayashida, Y. H. He, M. Taniguchi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, 12, 52175

© The Chemical Society of Japan

手のひらサイズのボール SAW ガスクロマトグラフによる日本酒の香気成分分析

（ボールウェーブ [1]・東北大学 [2]）○赤尾慎吾 [1]・岩谷隆光 [1]・岡野達広 [1]・竹田宣生 [1]・塚原祐輔 [1]・大泉透 [1]・福士秀幸 [1]・田中智樹 [1]・菅原真希 [1]・辻俊宏 [2,1]・武田昭信 [1]・山中一司 [1,2]

Odorants analysis of sake using a palm sized ball SAW gas chromatograph ([1]*Ball Wave Inc.*, [2]*Tohoku Univ.*) ○Shingo Akao [1], Takamitsu Iwaya [1],Tatsuhiro Okano[1], Nobuo Takeda[1], Yusuke Tsukahara[1], Toru Oizumi[1], Hideyuki Fukushi[1], Tomoki Tanaka[1], Maki Sugawara[1], Toshihiro Tsuji[2,1], Akinobu Takeda[1] , and Kazushi Yamanaka [1,2]

Gas chromatograph (GC) is effective for analyzing odor components in food production and distribution, however GC is generally large and difficult to apply in the field. In contrast, we have developed a palm sized ball SAW GC by using a ball SAW sensor[1] that utilizes surface acoustic wave (SAW) wave making multiple roundtrips on the surface of a sphere (Fig. 1)[2] . In this study, we attempted a headspace analysis of the flavor components of six types of sake, a brewed beverage. Unlike the other brands (A, E, etc.), Ginjo-shu D was rich in isoamyl acetate, the main Honjozo flavor, and ethyl caprylate, the secondary Ginjo flavor, in addition to ethyl caproate, the main Ginjo flavor (Fig. 2). This brand is said to have used a combination of yeast for honjozo-shu and that for ginjo-shu. It would be useful if this kind of analysis could be done during brewing. *Keywords : Gas Chromatograph; SAW Sensor; Odorants analysis*

食品の生産や流通における香気成分分析にはガスクロマトグラフ(GC)が有効であるが、GC は大型で現場での適用が難しい。そこで我々は球状素子の表面を多重周回する弾性表面波(SAW)を利用したボール SAW センサ [1]を適用した、手のひらサイズのボール SAW GC を開発した(Fig. 1)[2]。本研究では、醸造飲料である日本酒 6 種の香気成分のヘッドスペース分析を試みた。吟醸酒 D は他の銘柄（A,E 等）と異なり、主吟醸香のカプロン酸エチルに加え、本醸造香の酢酸イソアミルと副吟醸香であるカプリル酸エチルも豊富に含んでいた（Fig.2）。この銘柄は本醸造酒用の酵母と吟醸酒用の酵母を併用したと言われる。このような分析が醸造中にできれば有用と期待される。

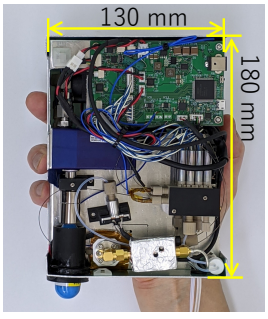


Fig.1 palm sized Ball SAW GC

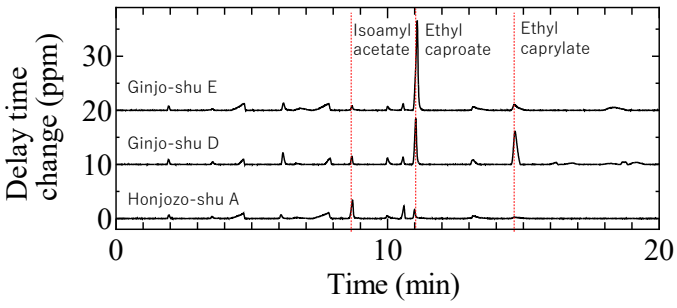


Fig.2 Chromatograms obtained by analysis of sakes

1) K. Yamanaka, H. Cho, and Y. Tsukahara: Appl. Phys. Lett. 76 (2000) 2729.
2) T. Iwaya, et al: Proc. Symp. Ultrason. Electronics, 40 (2019) 1P2-15.

© The Chemical Society of Japan

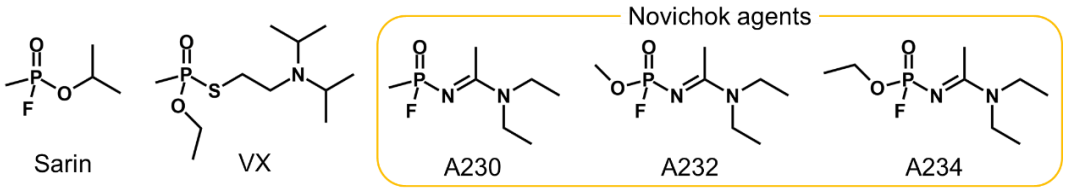
神経剤の加水分解反応の計算化学による考察

（科学警察研究所[1]）○大塚　麻衣[1]・宮口　一[1]
Theoretical evaluation of the hydrolysis reactions of nerve agents ([1] *National Research Institute of Police Science*) ○Mai Otsuka[1] , Hajime Miyaguchi[1]

Nerve agents are highly toxic organophosphorus compounds. Although the production, use, and storage of them are restricted internationally, they have still been used in terrorist attacks and crimes. Moreover, new class of nerve agents, novichok agents, were used very recently. From the social security perspective, the detailed investigation of the hydrolysis behavior of nerve agents including novichok agents is necessary. Nevertheless, experiments using real compounds are virtually impossible because they are extremely toxic and strictly controlled by law. Thus, we calculated hydrolysis reactions under basic conditions and compared the results of novichok agents with those of conventional nerve agents. Novichok agents and sarin have F atom as the leaving group in common. However, according to our calculations, novichok agents showed similar activation energies to VX and they might be resistant to hydrolysis reaction.
Keywords : Nerve agents, Chemical warfare agents, Theoretical calculation, Density functional theory

神経剤は、極めて高い毒性を有する有機リン系化合物である。それらの製造や使用は国際的に厳しく規制されている[1]が、テロや犯罪で使用される事案が発生しており、日本国内で使用された例もある。このような事案が発生した際に、除染や使用証明を適切に行うためには、神経剤の加水分解反応についての詳細な知見が必要となる。しかし、神経剤は極めて高い毒性を有することに加え、法律によりその取扱いが厳しく規制されているため、神経剤を使用した加水分解実験を行うことは困難である。そこで本研究では、ごく最近に規制対象に追加された神経剤であるノビチョクを含む神経剤の加水分解反応について、計算化学により考察することとした[2]。

除染に用いられる可能性が高い条件として塩基性条件を想定し、気相中(MP2/6-311++G**//B3LYP/6-31+G**) または溶媒中 (PCM(solvent)/MP2/6-311++G**//PCM(solvent)/B3LYP/6-31+G**)での各神経剤と $^{-}$OH との反応について計算を行った (Gaussian 09 または Gaussian 16 を使用)。その結果、ノビチョクは脱離基としてサリンと同じ F 原子を有するものの、加水分解反応の活性化エネルギーはサリンよりも VX に近く、加水分解を受けにくいことが明らかとなった。



1) Organization for the Prohibition of Chemical Weapons, Chemical Weapon Convention, http://www.opcw.org (accessed 7 December 2021).
2) M. Otsuka*and H. Miyaguchi, *Chem. Phys. Lett.*, **2021**, *785*, 139116.

© The Chemical Society of Japan

リンカーとして機能する剛直な色素骨格を有した長波長蛍光ジボロン酸修飾スクアリリウム色素によるマルトオリゴ糖の分子認識

(埼玉大院理工[1]・大阪府立大院工[2]) ○佐々木 佑真[1]・半田 友衣子[1]・前田 壮志[2]・齋藤 伸吾[1]

Fluorescent Molecular Recognition of Maltooligosaccharide Using Diboronic Acid-Functionalized Squaraine Dyes with a Rigid Linker ([1]*Grad. Sch. Sci. Eng., Saitama Univ.*, [2]*Grad. Sch. Eng., Osaka Prefecture Univ.*) ○Yuma Sasaki[1]・Yuiko Handa[1]・Takeshi Maeda[2]・Shingo Saito[1]

Recognition of sugar chains plays an important role in the biological activity. We have developed some oligosaccharide-recognition fluorescent molecules. In previous studies, boronic acid-functionalized squaraine dyes (SQ-BA) were designed. When the boronic acid moiety in the dye forms a cyclic ester with a *cis*-diol group in monosaccharides, the fluorescence intensity dramatically increases. However, oligosaccharides showed no reactivity to the SQ-BA dyes.

In this work, diboronic acid-functionalized squaraine dyes (SQ-DBA) with a rigid linker were newly designed (see Fig. 1). While SQ-DBA forms non-emissive aggregates in the absence of saccharide in aqueous solution, emissive monomeric saccharide-SQ-DBA complex forms in the presence of the diol in saccharides. SQ-DBA recognized not only monosaccharides but also maltooligosaccharides. Especially, the dyes reacted selectively with maltooligosaccharides with high binding constants owing to the rigid dye structure working as a linker. In addition, the recognition of Lewis sugars and sugars on the cancer cell surface will be presented.

***Keywords**: Fluorescence Probe; Oligosaccharide Recognition; Equilibrium analysis; Cell imaging; Squaraine Dye*

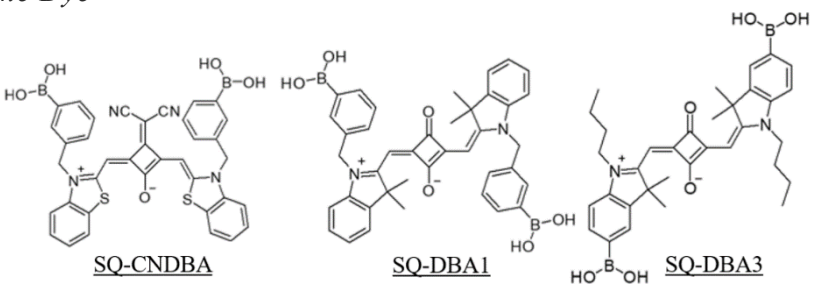


Fig. 1 Chemical structures of SQ-DBA dyes used in this study.

糖鎖は生命現象において重要な役割を担っている．生体内に存在する様々な糖鎖を分子認識することを目指し，当研究グループではオリゴ糖認識する蛍光色素分子の開発を行ってきた．以前の報告[1-3]では，広いπ電子系を有するスクアリリウム色素（SQ）に糖分子の *cis*-ジオールと環状エステルを形成するフェニルボロン酸基を化学修飾した 4 種類の色素分子（SQ-BA）群を開発し，種々の単糖およびオリゴ糖に対しての蛍光応答性を調査した．これら SQ-BA 色素分子群を用いた場合，単糖類の蛍光認識には成功したものの，オリゴ糖に対しては蛍光応答が見られなかった．

そこで，本研究では剛直な SQ 色素骨格を発光部位かつリンカーとして機能させ，二つのフェニルボロン酸基を化学修飾した色素分子（SQ-DBA）群を新たに設計した（Fig. 1）．SQ-DBA は水溶液中で会合体を形成して消光するが，糖分子中の二つのジオールと多点結合することで単量体に解離し，長波長蛍光を発する．SQ-DBA 群の蛍光認識特性を調査した結果，単糖だけでなく二～五糖のマルトオリゴ糖に蛍光応答を示した．本発表では，分子設計，マルトオリゴ糖との平衡解析およびルイス糖鎖やがん細胞表面の糖鎖認識についても報告する．

1) S. Saito et al., *Anal. Chem.*, **2012**, 84, 2454. 2) S. Saito et al., *Sensors*, **2012**, 12, 5420. 3) K. Ouchi et al., *Anal. Chem.*, **2015**, 87, 1933.

© The Chemical Society of Japan

毛髪の熱分析－脱色処理および光照射の影響－

（神奈川大理、（株）ウテナ）○山田絵里加[1]、影島一己[2]、西本右子[1]

The effect of light irradiation of breached human hair by thermal analysis

(*Faculty of Science, Kanagawa University*[1]*, UTENA Crporation*[2])
○Erika Yamada1, Kazuki Kageshima[2], Yuko NISHIMOTO[1]

The human hair fiber is a complex structure with a large internal surface area and a hierarchical structure of three protein structures: cuticle, cortex and medulla. Hair undergoes irreversible changes in physical properties due to external stimulation such as heat, friction, chemical treatments, and ultraviolet rays. It has been reported that the presence of water inside the hair alters the molecular structure of the hair and affects the viscoelasticity. The untreated and bleached hair was irradiated using a xenon arc lamp and an ultraviolet lamp. The dehydration process of the humidity control sample was measured by TG, and the viscoelastic property was measured by TMA / SS. We also report on VOC adsorption characteristics.

Keywords：Human hair；thermal analysis; light irradiation; bleached hair; water content

毛髪は中心部のメデュラ、その周りのコルテックス、さらに外側のキューティクルの 3 部分からなる。毛髪中の水分の多くはキューティクルの表面やコルテックス中に存在するといわれる。本研究では未処理毛と 3 回及び 5 回脱色処理を施した毛髪に Xenon arc lamp 及び紫外線ランプによる照射を行った。照射は表面と裏面でそれぞれ同時間行い合計の照射時間で表した。湿試料の水分の脱離過程を TG で、粘弾性特性を TMA/SS で測定した。また VOC としてベンゼン、トルエン、ブタノール、プロパノールを取り上げ吸着特性を比較した。

毛髪表面の SEM 観察から、脱色処理の回数に伴ってキューティクルの剥離が顕著にみられた。未処理及び脱色処理毛に光照射及び紫外線照射を 6~48 時間行ったところ、紫外線照射 6 時間以上でキューティクルの脱落がみられた。毛髪の付着水は調湿条件に伴って 4～12%に増加し、脱色処理回数に伴って減少したが、結合水は 3～4%とほぼ一定であった。毛髪の弾性率は付着水量に伴って低下した。3 回脱色処理毛も同様の結果であったが、5 回脱色処理毛では再現性の得られない結果であり、分子の切断や内部までのダメージの進行が考えられた。光照射、UV 照射の結果及び VOC 吸着特性についても報告する。

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

PEG 及び塩が共存する際のメチルセルロースヒドロゲルのゲル化過程と水の状態

（神奈川大理）○芹澤咲耶、左古有芙香、西本右子
Water state and gelation of Methyl cellulose hydrogels containing salt and polyethylene glycol (*Faculty of Science, Kanagawa University*) ○ Saya, SERIZAWA, Yuka SAKO, Yuko NISHIMOTO

Methylcellulose (MC) hydrogel is a thermo reversible gel that gels when heated. The addition of polyethylene glycol (PEG) causes a two-step gelation. In addition, when salts coexist, the gelation process and the state of water in the gel differ depending on the salt. The purpose of this study was to clarify the effects of cations and anions using Group 1 and Group 2 chlorides and nitrates.
Keywords : Water state, thermo reversible hydrogel, methyl cellulose, polyethylene glycol, salt

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。さらに塩が共存するとゲル化過程およびゲル中の水の状態は塩によって異なる。NaCl を添加すると PEG はエーテル酸素を内側にし、Na^+を包摂したらせん構造をとり、疎水性相互作用により MC の架橋点に存在する。一方 $MgCl_2$ では Mg は PEG と相互作用しない [1)]。本研究では、1 族および 2 族の塩化物塩、硝酸塩を用いて陽イオン及び陰イオンの添加の影響を明らかとすることを目的とした。

ゲル化温度は粘度計及び DSC 測定で、ゲル化過程及びゲル中の水の状態は NIR 及び ^{17}O NMR によって測定した。

塩化物の場合、1 族 2 族ともに塩濃度の増加に伴ってゲル化開始温度、ゲル化温度ともに低下した。一方硝酸塩では濃度の増加に伴うゲル化温度の変化は小さくなった。

陽イオンで比較すると、ゲル化温度はアルカリクロライドでは NaCl＜KCl＜RbCl <CsCl、硝酸塩では逆の順であった。2 族では塩化物は陽イオンによる差異は小さく、硝酸塩では Mg と Ca は塩濃度に伴って増加傾向、Sr と Ba に低下傾向となり、陽イオン半径や水和構造との関連が考えられた。ゲル化過程及びゲル中の水の状態についても報告する。

1) Yuko Nishimoto, Hiroki Eguchi, Eita Shimoda, and Toshiyuki Suzuki, *Analytical Sciences*, **31**, 929-934(2015)

© The Chemical Society of Japan

慢性炎症に由来する細胞外小胞の検出

（名古屋大学[1]・北海道大学[2]）○川口 彰太[1]・安井 隆雄[1]・嶋田 泰佑[1]・内田 萌奈[2]・村上 正晃[2]・馬場 嘉信[1]
Detection of extracellular vesicles derived from chronic inflammation ([1]*Nagoya University*, [2]*Hokkaido University*) ○Shota Kawaguchi,[1] Takao Yasui,[1] Taisuke Shimada,[1] Mona Uchida,[2] Masaaki Murakami,[2] Yoshinobu Baba[1]

Upcoming aging society, the prevalence of non-communicable diseases (NCDs) such as cardiovascular disorders, cancer, and diabetes is dramatically increasing. Recent studies have revealed that chronic inflammation is the underlying pathology of NCDs. Chronic inflammation is a weak and persistent inflammatory response that, as it progresses, irreversibly destroys the function and structure of biological tissues. It was found to be caused by the accelerated production of pro-inflammatory molecules by activated tissue cells, but the detailed mechanism remains to be elucidated. To diagnose and analyze chronic inflammation, we used extracellular vesicles (EVs) as a biomarker. EVs are lipid bilayer-covered particles released from cells that reflect the information of the cell from which they are secreted and are present in body fluids, which has attracted attention in the field of liquid biopsy. In this study, we compared the expression levels of proteins and nucleic acids in renal proximal tubule epithelial cells, which were activated by inflammatory molecules, with those of EVs released into the culture supernatant. Based on the characteristics of EVs derived from chronic inflammation, a better understanding of the relationship between EVs and chronic inflammation is expected to be applied for the early non-invasive diagnosis of NCDs.
Keywords : Extracellular vesicles; Chronic inflammation; Noncommunicable diseases

高齢化の加速する現代社会において、心血管障害やがん、糖尿病といった非感染性疾患（NCDs）の罹患率が激増している。近年の研究により、慢性炎症は NCDs の基盤病態であることが明らかになった。慢性炎症は弱い持続的な炎症反応であるが、症状が進行すると生体組織の機能や構造が不可逆的に破壊される。活性化した組織細胞による炎症誘発性分子の産生の促進により発症することが判明したが、詳細なメカニズムは未だ解明されていない。慢性炎症の診断や解析に向け、私たちは細胞外小胞（EVs）をバイオマーカーとして用いた。EVs は細胞から放出される、脂質二重膜で覆われた粒子であり、分泌元の細胞の情報を反映し、体液中に存在することから、リキッドバイオプシーの分野で注目されている。本研究では、ヒトの近位尿細管上皮細胞を炎症誘発性分子により活性化し、培養上清中に放出された EVs の持つタンパク質や核酸の発現量の比較を行った。慢性炎症に由来する EVs の特徴から、EVs と慢性炎症との関係性の理解を深めることで、NCDs の早期非侵襲診断に向けた応用が期待される。

© The Chemical Society of Japan

糸球体デバイスを用いた尿中細胞外小胞の動態解明

(名大工[1]・名大院工[2]・群馬大院理工[3])○三津屋里奈[1]・安井隆雄[2]・嶋田泰佑[2]・佐藤記一[3]・馬場嘉信[2]

Elucidation of the dynamics of extracellular vesicles in urine using a glomerular device([1]*School of Engineering, Nagoya University*, [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*, [3]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○ Rina Mitsuya,[1] Takao Yasui,[2] Taisuke Shimada,[2] Kiichi Sato,[3] Yoshinobu Baba,[2]

Extracellular vesicles (EVs) are particles surrounded by a lipid bilayer membrane without a nucleus that are released from cells and have been reported to be present in various body fluids, serving as a communication tool between cells. Since EVs encapsulate nucleic acids such as messenger RNAs and microRNAs, and proteins, they are attracting attention for their potential use as non-invasive biomarkers and drug delivery systems for nucleic acid drugs. EVs are also present in urine, and primary urine is produced when blood is filtered through the glomerulus, a tissue in the kidney composed of three layers: endothelial cells, glomerular basement membrane, and podocytes. However, the pathway by which EVs are discharged from the blood into the urine is not clear at present. In this study, we cultured cells on a membrane and sandwiched them between microfluidic chips to create a device that mimics the environment and function of the glomerulus in vivo, and verified the dynamics of EVs in the glomerulus.
Keywords: organ-on-a-chip; extracellular vesicles; microfluidics

細胞外小胞(EVs)は細胞から放出される、核を持たない脂質二重膜で囲まれた粒子のことであり、あらゆる体液中に存在することが報告されており、細胞間のコミュニケーションツールとして働いている。EVs はメッセンジャーRNA や microRNA などの核酸や、タンパク質を内包していることから、非侵襲性のバイオマーカーや核酸医薬のドラッグデリバリーシステムとしての利用の可能性が注目を集めている。EVs は尿中にも存在しており、原尿は内皮細胞・糸球体基底膜・ポドサイトの三層からなる、糸球体という腎臓中の組織で血液が濾過されることによって生成するが、現在では EVs が血液から尿にどのような経路で排出されるのかは明らかになってない。そこで本研究では、メンブレン上に細胞を培養し、マイクロ流体チップで挟み込むことで、生体内の糸球体の環境や機能を模倣したデバイスを作製するとともに、EVs が糸球体中でどのような動態を示すかを検証した。

© The Chemical Society of Japan

デンプンの糊化に関する赤外 ATR 測定における留意点

（名市大院理[1]）野村 和弘[1]・池田 貴成[1]・菜野 真弓[1]・○片山 詔久[1]
Attentiveness for ATR/IR measurements regarding starch gelatinization ([1]*Graduate School of Science, Nagoya City University*) Kazuhiro Nomura,[1] Takanari Ikeda,[1] Mayumi Kuwano,[1] ○Norihisa Katayama[2]

The ATR/IR measurement is a simple and useful analysis method, while there are some points to be noted in the measurement and spectrum analysis for the study on molecular structure changes of starch gelatinization phenomenon. In this study, the spectral changes in the infrared ATR during gelatinization were examined including the results of the micro IR mapping measurement.

The obtained ATR/IR spectra show that the band shape of 1020 cm^{-1} and the band intensity of the fingerprint region varied as the gelatinization progress with increasing temperature. On the other hand, the IR spectral changes by micro IR mapping measurement, that were carried on with observing the visible shape change of individual starch granules, indicate the correlation between the expansion of starch granules and the spectral changes. In this way, the gelatinization phenomenon due to temperature changes and the results of infrared measurement are complicated, and it should be attentive in the analysis of the gelatinization state based on the ATR/IR measurement.

Keywords : FT-IR; Evanescent Wave; Refractive Index; Starch Gelatinization; Amylopectin

赤外 ATR 測定は簡便で有用な分析法であるが、デンプンの糊化現象などの分子構造変化に関する分析では、測定方法やスペクトル解析方法に、いくつかの留意すべき点がある。この研究では、顕微マッピング法での測定結果を踏まえて、デンプンの糊化における赤外 ATR スペクトルの変化を検討した。

赤外 ATR 法よるスペクトル変化では、温度上昇に伴い糊化が進むにつれて 1020cm^{-1} のバンド形状や指紋領域のバンド強度に変化が見られた。一方、顕微マッピング法によりデンプン粒の可視での形状変化を観察しながら赤外測定を行った結果、個々のデンプン粒の膨張と赤外スペクトルの変化に相関がみられた。このように、温度変化にともなう糊化現象と赤外測定の結果は複雑で、従来報告されている ATR 測定での赤外スペクトルをもとにした糊化状態の解析には、注意が必要であることが示された。

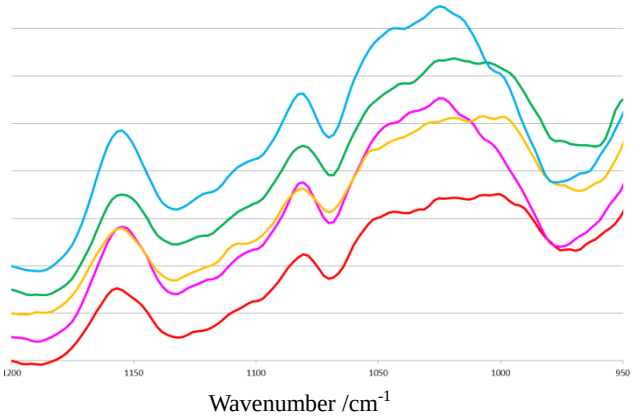


Fig. IR spectra for each of starch grain by micro mapping

© The Chemical Society of Japan

マイクロポアによる薬剤刺激応答の解析と耐性識別

(1.名古屋大学工学部、2.名古屋大学大学院工学研究科、3.名古屋大学未来社会創造機構　ナノライフシステム研究所、4.JST さきがけ、5.大阪大学産業科学研究所、6.量子科学技術研究開発機構)○井上健太郎[1]、嶋田泰祐[2]、安井隆雄[2,3,4]、山崎聖司[5]、西野邦彦[5]、馬場嘉信[2,3,6]

Micropore-based detections of drug-induced responses for discriminating resistant bacteria

(1. School of Engineering, Nagoya University, 2. Graduate School of Engineering, Nagoya University, 3. Institute of Nano-Life-Systems, Institute of Innovation for Future Society, Nagoya University, 4. PRESTO, Japan Science and Technology Agency (JST), 5. Institute of Scientific and Industrial Research, Osaka University, 6. Institute of Quantum Life Science, National Institutes for Quantum Science and Technology) ○Kentaro INOUE[1], Taisuke SHIMADA[2], Takao YASUI[2,3,4], Seiji YAMASAKI[5], Kunihiko NISHINO[5], Yoshinobu BABA[2,3,6]

Bacteria that are resistant to drugs (drug-resistant bacteria) is emerging health issues due to losses of treatment choices for infection diseases. Because inappropriate uses of drugs lead to spread resistant bacteria, evidence-based prescriptions via rapid drug susceptibility tests are required. However, existing technologies based on cultivation and genetic analysis are difficult to meet clinical requirements due to time consuming and limited knowledges on resistant genes. Here, we developed a micropore-based method to analyze drug stimulations-induced changes of bacterial cell properties, and then, demonstrated to discriminate drug resistances. The drug-induced changes of the bacterial properties were analyzed from the signal shape that reflects the bacterial properties including cell size and surface charge. Drug-sensitive and drug-resistant strains of *Pseudomonas aeruginosa* and *Escherichia coli*, which are bacterial species likely to become multidrug-resistant, were used as the models. By stimulating the bacterial strains with three drugs showing different action mechanisms, we observed different changes of bacterial properties between drug-sensitive and drug-resistant strains within about 10 minutes. Based on the bacterial responses before and after drug stimulations, we were able to discriminate the drug resistances with more than 80% accuracy.

Keywords：drug-resistant bacteria, antimicrobial drug, discrimination, micropore, single bacteria

薬剤に耐性を示す細菌(耐性菌)の出現により、人類は感染症治療の選択肢を失いつつある。薬剤の不適切な使用は耐性菌の拡大につながるため、迅速な有効性評価による薬剤投与が求められる。しかし、検査時間(数日)や適用可能な耐性遺伝子の制限により、培養や遺伝子解析に基づく既存技術は、この要求を満たさない。本研究では、薬剤刺激が誘起する細菌の性状変化に着目し、マイクロポアを用いた単一細菌センシングに基づく刺激応答の解析と耐性識別への展開を行った。ポアの両端に電圧を印加し、単一細菌が通過する際のイオン流の減少を電気的なシグナルとして計測した。サイズや表面電荷を含む単一細菌細胞の性状がシグナルの形状に反映されるため、当該形状に基づき薬剤刺激が誘起する細菌性状の変化を解析した。治療困難な多剤耐性化する細菌種(緑膿菌と大腸菌)の感受性および耐性菌株をモデルとした。異なる作用機序を有する三種類の薬剤を用いて刺激したところ、約 10 分で感受性・耐性株間で異なる細菌性状の変化を観察した。これらの刺激前後の変化度合いを利用し、80%以上で薬剤耐性を識別可能であった。

© The Chemical Society of Japan

血液脳関門透過性を有するナノ量子センサーによるグリア細胞脳内イメージング診断

（名大工[1]・名大院工[2]・名大未来社会創造機構[3]・量子科学技術研究開発機構[4]）
○阪野樹生[1]・湯川博[2-4]・小野島大介[3]・馬場嘉信[2-4]

Glial cell brain imaging diagnosis by nano quantum sensor with blood-brain barrier permeability

([1]*Engineering, Nagoya University,*[2] *Graduate School of Engineering, Nagoya University,* [3]*Institute of Innovation for Future Society of Nagoya University,* [4]*National Institutes for Quantum and Radiological Science and Technology*)
○Naoki Banno[1], Hiroshi Yukawa[2-4], Daisuke Onosima[3], Yoshinobu Baba[2-4]

In recent years, with the aging of the human population, neurological diseases such as dementia and Parkinson's disease have become major social problems. Although little is known about the mechanism by which these brain disorders occur, recent studies have strongly suspected the involvement of microglial cells in the brain. Microglial cells play a role in treating foreign substances in the brain, and it has been reported that they contribute to the decomposition of amyloid β, which is said to be the cause of dementia, for example. However, the detailed intracerebral dynamics and functions of microglial cells have not been elucidated, and there is a need to construct a new imaging diagnostic method that can elucidate the functions in addition to the dynamics.

In this study, we applied quantum dots which are quantum-nano nano sensors. So far, high-efficiency introduction of quantum dots into microglial cells has been confirmed by observation using a fluorescence microscope *in vitro*. In the future, based on these results, we plan to proceed with *in vivo* imaging diagnosis of microglial cells in the brain.

Keywords: Analytical Chemistry; Imaging Diagnosis; Brain; Glial Cell; Nanoparticle

近年、人類の高齢化に伴い、認知症やパーキンソン病などの脳神経系疾患が大きな社会問題となっている。これら脳疾患が起こるメカニズムはほとんど明らかになっていなかったが、最近の研究で、脳内ミクログリア細胞の関与が強く疑われている。ミクログリア細胞は、脳内の異物処理としての役割を担っており、例えば認知症の原因といわれるアミロイドβの分解への寄与が報告がされている。しかし、詳細なミクログリア細胞の脳内動態及び機能は解明されておらず、動態に加え機能も解明できる新規イメージング診断方法の構築が求められている。

本研究ではナノ量子センサーである量子ドットを応用した。これまでに、*in vitro* において、量子ドットのミクログリア細胞内への高効率導入を蛍光顕微鏡を用いた観察により確認した。今後は、これらの結果を基に、脳内ミクログリア細胞 *in vivo* イメージング診断を進める心算である。

© The Chemical Society of Japan

腋臭症由来臭気成分の網羅的分析の検討

(都産技研[1]・日医大[2]・日医大[3]) ○佐々木 直里[1]・亀崎 悠[1]・久保村 憲[2,3]・桑原 大彰[2]
Comprehensive Analysis of Axillary Odor ([1] *Tokyo Metropolitan Industrial Technology Research Institute*, [2]*Nippon Medical School Musashikosugi Hospital*, [3]*Nippon Medical School Hospital*) ○ *Naori Sasaki[1], Yu Kamezaki[1], Ken Kubomura[2,3], Hiroaki Kuwahara[2]*

Axillary odor is a disease in which a strong odor is emitted from the axilla owing to the sweat secreted by the apocrine glands present in human skin. Although there are reports on the odor components, it was judged that the quality of odor is different from that emitted by our patient. Therefore, in this study, we determined the volatile components in 20 patients with axillary odor through sniffing GC/MS, and identified the odor components that characterize axillary odor. The volatile components from the patients were determined through phylogenetic distribution; those that mainly contributed to odor were aldehydes, fatty acids, and key components that characterize axillary odor correspond to 10% of the total. In particular, the key components were the most important component that contributed to axillary odor, despite its low content of <0.1%. In addition, the results of 20 patients revealed that the odor types can be classified into 5 groups, and that aldehydes and fatty acids were present in all groups.
Keywords : Analysis of Odor, Axillary Odor

腋臭症とは、ヒトの皮膚に存在するアポクリン腺から分泌される汗が原因で、特に腋窩部より強い臭気を発する疾患である。その臭気成分に関する報告はあるが[1)]、診断した患者から発する臭気とはにおい質が異なると判断した。そこで、本研究は腋臭症患者 20 名由来の揮発性成分をにおい嗅ぎ GC/MS による分析に付し、腋臭症を特徴づける臭気成分の探索を行った。患者由来の揮発性成分を、ピーク面積値比率(%)で系統別分布にまとめると(Fig.1)、臭気に寄与する成分は全体の 10%に相当するアルデヒド類、脂肪酸類に加えて、キーとなる成分であった。特に、このキー成分は 0.1%以下という極微量存在下にも関わらず、腋臭症のにおいに最も寄与する成分であった。また、患者 20 名の結果により、腋臭症の臭気タイプが 5 つのグループに分類でき、アルデヒド類、脂肪酸類はいずれのグループにも共通して存在することが明らかとなった。

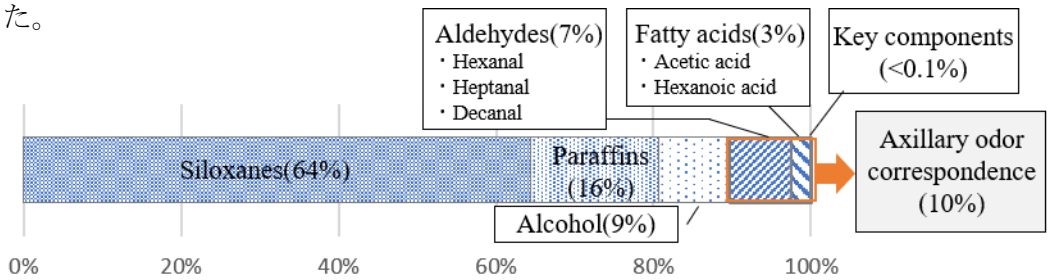


Fig. 1 The contribution of the volatile components from the patient

1)Analysis of Caracteristic Odors from Human Male Axillae. Zeng. *et al*, *J. Chem. Ecology.* **1991**, 17, 1469.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

Detection method for blue colorants in food samples by applying multivariate curve resolution alternating least squares to second derivative of UV-Vis spectra

(*Division of Hygienic Chemistry, Osaka Institute of Public Health*) ○Hiroshi Matsui
Keywords: Food Additives; Food Colorants; MCR-ALS;

Food colorants are widely used in various foods to enhance characteristics of food products. In terms of public health, it is important to monitor their appropriate use. Nowadays, liquid chromatography and thin layer chromatography techniques are mainly adopted to analyze colorants in food samples. However, these techniques require complicated pretreatments of the samples. To overcome this disadvantage, the multivariate curve resolution alternating least squares (MCR-ALS) has been studied as a prospective alternative because it enables to decompose measured signal of mixture into the individual contribution of each compound in the sample.[1] Though these previous studies have succeeded simultaneous determination of several colorants, methods for more components are desired for practical use.

In this study, a detection method for six blue colorants, Brilliant Blue FCF (BB), Patent Blue V (PBV), Patent Blue VF (PBVF), Fast Green FCF (FG), Green S (GS) and indigo carmine (IC), was developed by applying MCR-ALS to second derivative of UV-Vis spectra. The UV-Vis spectra were measured in citrate buffer (pH = 5.5) and carbonate buffer (pH = 10.0). MCR-ALS was applied to the augmented matrix composed of second derivative spectra in both buffers under the nonnegativity and selectivity constraint for the concentration profile. The present method was evaluated by the prediction performance for 27 spiked syrup samples. The samples were prepared by dilution with the buffers. As seen in Table 1, the present method well reproduced the concentration of BB, PBV, PBVF, FG and GS with $R^2 > 0.84$ while it considerably underestimated the concentration of IC.

Table 1. Coefficients of determination (R^2) and limit of detection (LOD) of the present method for the studied blue colorants.

	BB	PBV	PBVF	FG	GS	IC
R^2	0.901	0.845	0.863	0.877	0.949	0.158
LOD [mg/L]	0.38	0.46	0.22	0.21	0.29	1.01

1) a) D. W. Lachenmeier, W. Kessler, *J. Agric. Food. Chem.* **2008**, *56*, 5463. b) N. E. Llamas, M. Garrido, M. S. Di Nezio, B. S. Fernández Band, *Anal. Chim. Acta* **2009**, *655*, 38. c) A. Bordagaray, S. Dávila, R. Garcia-Arrona, M. Vidal, M. Ostra *J. Chemom.* **2019**, *33*, e3176.

© The Chemical Society of Japan

インジウム(Ⅲ)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]) ○田中 奏多[1]・久保埜 公二[1]・柏木 行康[2]・谷 敬太[1]・横井 邦彦[1]

Anion Response of a Fluorescent Probe Based on Indium(III) Dinuclear Complex

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

A newly fluorescent probe based on indium(III) dinuclear complex with 8-quinolinol derivative has been characterized by UV-Vis and fluorescence spectroscopy to research anion response of the complex. The probe solution of indium(III) dinuclear complex in water/methanol 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 0-8 μM. The results were compared with those of a previously reported probe complex between indium(III) and 5-chloro-8-quinolinol derivatives. The mechanism of the turn-off sensing in the newly probe complex was discussed from the changes of absorption spectra in the titration of diphosphate.

Keywords : Fluorescent Probe; Anion Sensor; Quinolinol Derivative; Indium Complex

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 (dpa) を導入した **HL[1]** のインジウム(III)錯体が水/メタノール溶液で高い蛍光強度を示し, 二リン酸イオン (PPi) の共存下で消光することを確認した。ここで, この錯形成反応速度が遅いことから, 錯体を結晶として単離することを考案したが, 得られた錯体結晶は結晶水が抜けやすく安定なため, 正確な溶液濃度の調製が難しい。そこで, 無置換の 8-キノリノールに dpa を導入した **HL[2]** を配位子とするインジウム(III)二核錯体結晶 ($[In_2(\mathbf{L^2})_2(NO_3)_2](NO_3)_2\cdot 4H_2O$) を合成・単離し, 吸収スペクトル並びに蛍光スペクトル測定を行うことにより, この二核錯体の水/メタノール溶液中におけるアニオン応答について検討した。

硝酸インジウムと **HL[2]** を水/アセトン溶液中で等量反応させ, 比較的安定な錯体結晶を得た。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/メタノール (50/50, v/v, MES pH 5.5) 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 滴定を行うと 9 μM までの定量性が得られた。**HL[1]** のインジウム(III)錯体プローブ溶液と比較すると, **HL[2]** の錯体の方が検量線の傾きが大きい (Fig.1)。吸収スペクトルから, PPi 共存下で起こる消光は, PPi のプローブ錯体への配位によるものと考えられる。

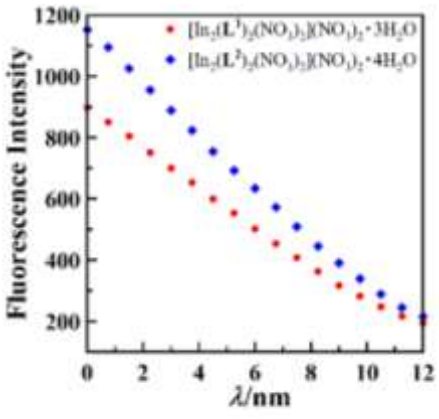


Fig. 1 calibration curve

© The Chemical Society of Japan

遺伝子組換え生物発光大腸菌による呼吸阻害物質バイオセンサー応答性の向上

(京都光科学研究所[1]・京工繊大環境科学センター[2]・京大宇治安全管理センター[3])
○柄谷 肇[1]・布施 泰朗[2]・水口 裕尊[3]

Improvement of responsiveness of the biosensor for detection of respiratory inhibitors using bioluminescent *Escherichia coli* ([1]*Kyoto Luminous Science Lab*oratory, [2]*Center of Environmental Science*, Kyoto Institute of Technology., [3]*Environmental Safety Management Center, Kyoto University*) ○Hajime Karatani,[1] Yasuro Fuse,[2] Hirotaka Mizuguchi[3]

The biosensor using bioluminescent *Escherichia coli harboring a katG'*, encoding the stress sensor protein (OxyR), fused *lux* genes of *Photobacterium phosphoreum* (*E. coli-katG'*::*bmFPluxCDABFE*) [1)] has been studied to apply for the detection of respiratory inhibitors. In this study, antibacterial substance as well as respiratory inhibitor was targeted for the detection. In particular, to improve the responsiveness as a biosensor, the conditions of LB medium containing alginate were evaluated for the favorable gene expression. Base on the previous results, the effect of alginate on the bioluminescence induction was further studied using 2.6 mM isopropyl-β-D-thiogalactopyranoside (IPTG) . As a result, it was found that the bioluminescence was favorably induced in the LB liquid medium containing around 0.7w/v% alginate.

Keywords: Bacterial bioluminescence, Lux gene, Escherichia coli, Stress sensor, Respiration

発光細菌ルシフェラーゼ遺伝子 (*lux* 遺伝子群)と大腸菌由来ストレス応答性タンパク質をコードする遺伝子 (*katG'*) を融合した遺伝子で大腸菌を形質転換(*E. coli-katG'*:: *bmFPluxCDABFE*) [1)] し、これを呼吸阻害毒性物質バイオセンサーとして活用する研究を進めている。今回、呼吸阻害性物質と共に過酸化水素産生作用を示す殺菌性抗生物質を検出対象とした。研究では特に、アルギン酸を添加した LB 培地における遺伝子発現能の改善に基づくセンサー応答性の向上を目指した。

アルギン酸を 2.5w/v%まで含む LB 液体培地をマイクロプレートに入れ、さらに、通常の LB 培地で対数増殖期まで成長した *E. coli-katG'*:: *bmFPluxCDABFE* を所定量接種した。次に各ウェルに IPTG が 2.7 mM となるように添加し、誘導される発光を時間を変数としてデジタルカメラで記録した。得られた結果から、1.7w/v%のアルギン酸を含む系では、IPTG 添加後数分以内に発光は誘導されるものの、減衰も比較的速いことがわかった。アルギン酸含量がおよそ 0.7w/v%の場合、誘導が速いだけでなく、発光は 1 時間以上持続しバイオセンサーとしての性能の改善が期待された。

1) Bioluminescence microplate assay of cyanide with *Escherichia coli* harboring a plasmid responsible for cyanide-dependent light emission in alginate microenvironment. H. Karatani, Y. Fuse, H. Mizuguchi, *et al.*, *Anal. Sci.* **2019**, *35*, 821.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

Development of analytical method for detecting lower aliphatic aldehydes using β-diketone derivatives

(*[1]Tohoku Institute of Technology, [2]Graduate School of Engineering, Tohoku Institute of Technology*)
○Kaoru Ono[1], Kohgo Asanuma[2], Yasuko Yamada Maruo[1,2]

Keywords: Aldehyde; β-Diketone; Porous glass; Biogas;

Formaldehyde is considered to be one of the causative agents of "sick building syndrome", and acetaldehyde is attracting attention as a diagnostic marker for laryngeal cancer. Therefore, simple measurement of these aldehyde concentrations could lead to prevention of onset of "sick building syndrome" and early detection of laryngeal cancer. In this study, we investigated a method for detecting low-molecular-weight aliphatic aldehydes using three types of β-diketones (acetylacetone, 1,3-cyclohexanedione, and ethyl acetoacetate) [Fig. 1, 2].

The absorbance at 382 nm (1,3-cyclohexanedione) and 356 nm (ethyl acetoacetate) increased after adding acetaldehyde solution to β-diketone solutions and subsequently heating. As a result, linear relationships were obtained between the absorbance changes at 382 and 356 nm and aldehyde concentrations in the range 0–40.0×10^{-6} and 20.0–161×10^{-6} mol/L, respectively. The acetaldehyde solution did not react with acetylacetone solution and was most sensitive with 1,3-cyclohexanedione. The formaldehyde solution reacted with all three β-diketone solutions, and the one with the highest sensitivity was acetylacetone solution.

Additionally, we developed an analytical chip to detect acetaldehyde using porous glass impregnated with ethyl acetoacetate and evaluated its performance. Upon exposure to an acetaldehyde atmosphere, a new absorption appeared at 353 nm. The relationship with positive correlation was obtained between the absorbance changes at 353 nm and exposed acetaldehyde concentrations [Fig. 3].

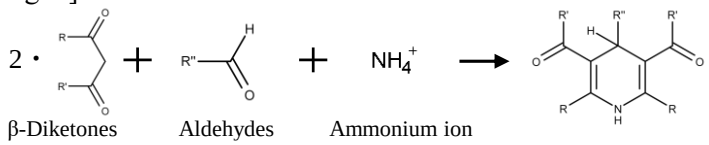


Fig. 1 Chemical reaction formula between aldehydes and β-diketones.

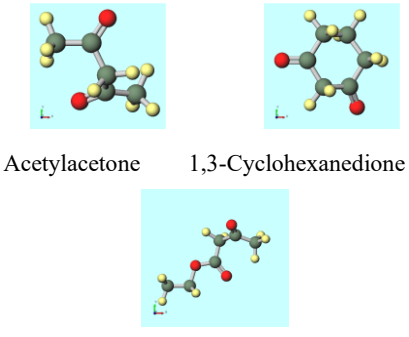


Fig. 2 Optimized structure of β-diketones.

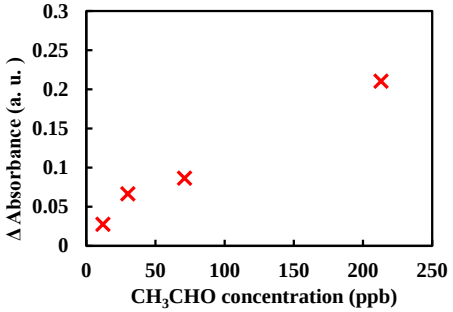


Fig. 3 Relationship between acetaldehyde concentrations and absorbance changes at 353 nm.

Acknowledgement
This work was supported by the JST A-step (Grant number JPMJTM20JU).

© The Chemical Society of Japan

糖アルコールと TPPS を用いた超純水中ホウ酸の簡易定量法

（長岡技科大工）○長門 史昌・岸本 悠吾・高橋 由紀子
A Simple Method for Quantification of Boric Acid in Ultrapure Water Using Sugar Alcohol and TPPS (*Nagaoka University of Technology*) ○Fumiaki Nagato, Yugo Kishimoto, Yukiko Takahashi

The purpose of this study was to determine boric acid concentration in ultrapure water. The protons released through the reaction between sugar alcohol and boric acid can be detected by pH indicator TPPS based on absorption spectrum measurements. It was important to keep the temperature constant, keep the ionic strength constant with NaCl, and add HCl to adjust the starting pH. The detection limit was 1.61 ppb and the quantitative range was 800 ppb or less.
Keywords : Boric Acid; Ultrapure Water; Tetraphenylporphyrin Tetrasulfonic Acid; Sugar Alcohol; Simple Quantitative Method

ホウ酸イオンはイオン交換樹脂の劣化に伴い漏出する最初のイオンであり、樹脂の劣化指標として重要である。半導体製造業向けに超純水中のホウ酸（$B(OH)_3$）分析方法があり、Fig. 1 のように高濃度糖アルコールとの反応で放出されるプロトンを、電気伝導率を測定することによって決定する[1)]。0.001-0.05 ppb と高感度であるが、汚染除去のため非常に複雑なシステムである。本研究では、Tetraphenylporphyrin Tetrasulfonic Acid（TPPS）を pH 指示薬としてプロトンを吸光光度法によって検出し、研究室等での使用を目的とした簡易定量法を提案する。Fig. 2 に示す TPPS は pK_a が 5 付近で前後で色変化し、モル吸光係数が *ca.* 5.0×10^5 L mol^{-1} cm^{-1} と大きく、高濃度糖アルコール中の pH 4~6 の条件下でプロトンを高感度に検出する狙いで用いた。

超純水で 1 M マンニトールまたはソルビトール、0.1 M NaCl、9.0×10^{-7} M TPPS を含む水溶液を調製し、$B(OH)_3$ を添加して吸収スペクトル変化を調査した。NaCl でイオン強度一定、また温度一定に保つことでデータのばらつきを抑えることができたが、pK_a がこれらの影響を大きく受けるためである。HCl を添加し、開始 pH を TPPS の pK_a 付近に調整したときに最大の変化を確認できた。$B(OH)_3$ 濃度増加に比例して、吸収スペクトルは H_2TPPS^{4-} の極大吸収波長 415 nm で減少し、H_4TPPS^{2-} の 434 nm で増加し、これらは等吸収点を通った。2 つの極大吸収波長での吸光度比と $B(OH)_3$ 濃度との関係は直線となり、これを検量線とした時、検出限界 1.61 ppb、定量範囲 800 ppb 以下であった。

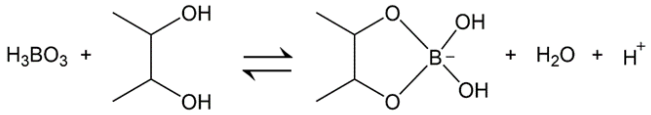


Fig. 1　A reaction between boric acid and sugar alcohol

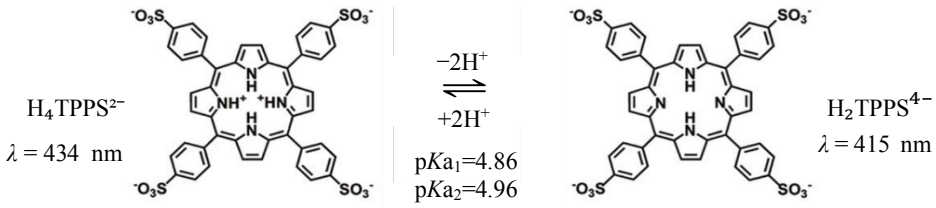


Fig. 2　Acid-base equilibrium of TPPS

1) ジーイー・アナリティカル・インストルメンツ・インコーポレイテッド：特許第 4942907 号 (2012)

© The Chemical Society of Japan

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

[P2-2am] 07. Inorganic Chemistry

Thu. Mar 24, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P2 (Online Meeting)

[P2-2am-01] Low-temperature synthesis of Nb-doped TiO_2 nanoparticles and their crystal phase control

○Naoki Masaki[1], Nagisa Hattori[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1] (1. Gifu University)

[P2-2am-02] Synthesis of silica gel containing metal ion by vacuum freeze drying method and its physico-chemical properties

○Akihiko Kajinami[1], Takahiro Tsutsui[1], Taira Sawada[1], Zhichao YAO [1] (1. Kobe University)

[P2-2am-03] Effects of seeding and aluminum fluoride on low-temperature formation of α-alumina from polyhydroxoaluminum-EDTA complex gels

○Kanta Inano[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P2-2am-04] Development of direct growth method of manganese oxide nanostructures on substrate.

○Keigo Egashira[1], Tetsurou Soejima[1] (1. Kindai University)

[P2-2am-05] Optical and electrochemical properties of peroveskate-type single crystals with chiral molecules

○Ryohei Sone[1], Ayumi Ishii[1] (1. Teikyo University of Science)

[P2-2am-06] Highly Efficient Recovery of Trace Platinum Group Metals from Industrial Waste Liquid

○Masakazu Kaneko[1], Hirotaka Kimura[1], Koshi Haku[1] (1. DPS Inc.)

[P2-2am-07] Fabrication of highly oriented Zr-MOF thin films with Platinum nanoparticles

○Wang-Jae Chun[1], Hiroki Tomizaki[1] (1. International Christian University)

[P2-2am-08] Synthesis of Na-taeniolite series fluorine micas by a solid state reaction in air

○Ryohei Nagatsu[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P2-2am-09] Synthesis of di-octahedral K- and Na-mica ceramics by solid state reaction using kaolinite

○Shoma Tabusa[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Taruta[1] (1. Shinshu University)

[P2-2am-10] Synthesis of Na-fluorine phlogopite micas and their swellability

○Hiroshi Fujiwara[1], Tomohiro Yamaguchi[1], Seiichi Tatuta[1] (1. Shinshu University)

[P2-2am-11] Fabrication of clay-organic compound-clay three layered (OI phase) hybrids

○Mahito Shintaku[1], Yasutaka Suzuki[1,2], Jun Kawamata[1,2] (1. Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for innovation)

[P2-2am-12] The study of the Cesium ion-exchange on the sodium tetrasilisic mica containing the calcium ion.

○Noriko Suzuki[1], Yasushi Kanzaki[2] (1. Showa Pharmaceutical University, 2. Tokyo Gakugei Daigaku)

[P2-2am-13] Fabrication of nanosheets structures by using optical manipulation technique

○Syuji Nakao[1], Yasutaka Suzuki[1,2], Jun Kawamata[1,2] (1. Yamaguchi University, 2. Graduate

©The Chemical Society of Japan

School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University)

[P2-2am-14] The effect of pH on cesium ion exchange with Hydrobiotite

○Ayami Suzuki[1], Noriko Suzuki[1] (1. Showa Pharmaceutical University)

[P2-2am-15] Nanosheet alternating layers of azobenzene-TiO_2 nanosheets and α-cyclodextrin-rGO nanosheets by inclusion reaction.

○Saito Shuta[1], Dai Mochizuki[1] (1. Tokyo Denki University)

[P2-2am-16] Fabrication of vertically aligned thin films using TiO2 nanosheets by directed freezing

○TAKUMA ISONO[1], Dai Mochizuki[1] (1. Tokyo Denki university)

[P2-2am-17] DFT calculation study of americium/europium complexes with halogen-substituted phenanthroline-type ligands

○Yuto Fukasawa[1], Satoru Nakashima[1] (1. Hiroshima University)

[P2-2am-18] Synthesis of Silica Gel-Organic Compound Composite Material by Vacuum Freeze Drying Method

○Zhichao Yao[1], Akihiko Kajinami[1], Hamada Naoki[1] (1. The Univ. of Kobe)

©The Chemical Society of Japan

結晶型の制御を可能とするニオブドープ酸化チタンナノ結晶の低温合成

（岐阜大工 [1]）○正木直輝 [1]・服部凪紗 [1]・杉浦隆 [1]・萬関一広 [1]

Low-temperature Synthesis of Nb-doped TiO_2 Nanoparticles and Their Crystal Phase Control

([1]*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○ Naoki Masaki,[1] Nagisa Hattori,[1] Takashi Sugiura,[1] Kazuhiro Manseki[1]

Nanostructured titanium dioxides (TiO_2) have been extensively studied in the research fields of solar energy conversion, such as photocatalysts and solar cells. In order to precisely control TiO_2 nanostructures, we investigated low-temperature solution synthesis of TiO_2 nanocrystals without using conventional hydrothermal reactions. We present here the low temperature crystal growth of niobium doped TiO_2 nanoparticles. A systematic change of the poly-condensation temperatures of the titanium oxo-cluster solution enabled us to synthesize TiO_2 nanoparticles with different crystal phases, which were proved by means of XRD and high resolution TEM measurements.

Keywords : Titanium dioxide; Nanocrystals; Sol-gel

ナノ構造酸化チタンは、光触媒や太陽電池等の太陽光エネルギー変換の研究分野において盛んに研究されている。本研究では、従来の水熱法を用いない低温合成法を利用して、酸化チタン微細構造の精密制御を目指している。今回、ニオブドープ酸化チタンナノ粒子の低温結晶成長について明らかにした。

チタンオキソクラスター溶液[1]に塩化ニオブを加え、重縮合反応による酸化チタン微粒子の形成について調べた。一例として、[Ti(IV)] / [Nb(V)] = 20 となるよう塩化ニオブを加えて前駆体溶液を調製した。これを用いて、反応温度を変化させ得られた酸化チタン粉末の XRD パターンの例を Figure 1 に示した。高分解能 TEM 測定の結果とともに考察したところ、反応時間が 24 時間の場合、60℃ではルチル型単相、70℃ではアナターゼおよびルチル型の混合であることが分かった。ドープ無しとの結晶成長の違いについても議論する。

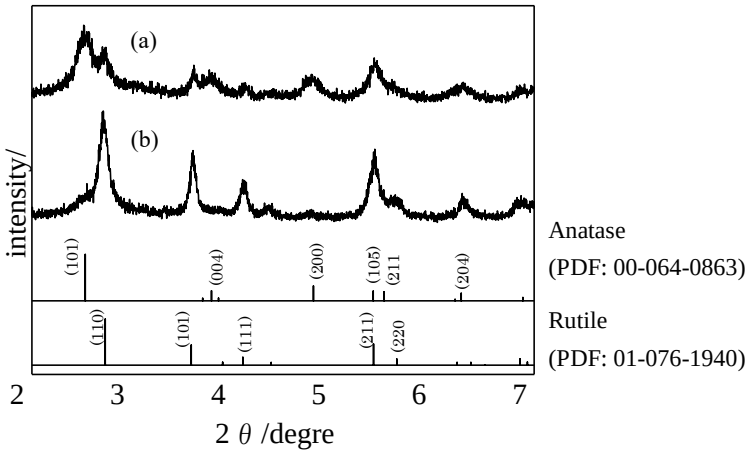


Figure 1 ニオブドープ酸化チタンの XRD パターン (a)反応温度 70℃、(b) 反応温度 60℃（下段はデータベース）

[1] K. Manseki et al., *CrystEngComm*, **19**, 5817-5819 (2017).

© The Chemical Society of Japan

真空凍結乾燥法による金属イオン含有シリカゲルの合成とその物性

（神戸大工 [1]）○梶並 昭彦 [1]、筒井 駿拓 [1]、澤田 汰良 [1]、姚 智超 [1]
Synthesis and Physicochemical Properties of Silica Gel Containing Metal Ion by Freeze Drying Method ([1]*Graduate School of Engineering, Kobe University*) ○[1]Akihiko Kajinami,[1] Takahiro Tsutusui,[1] Taira Sawada,[1] Zhichao Yao[2]

A mixed solution of sodium silicate and metal salt was hydrolyzed and freeze dried to synthesize a silica gel containing metal ions. By this method, silica gel containing unstable components can be synthesized at low temperature. In this study, silica gel containing metal ions was synthesized by this method, and its structure and physicochemical properties were examined.
Keywords : Freeze Drying Method; Silica Gel; Metal Ion

ケイ酸ナトリウムと金属塩の混合溶液を加水分解し、真空凍結乾燥（FD）させることにより、金属イオン含有シリカゲルを合成した。本法により、不安定な成分を含有するシリカゲルを室温付近で合成できる。本研究では 本法により遷移金属イオン含有シリカゲルを合成し、その構造や物性について検討を行った。

遷移金属イオン源として硝酸コバルト溶液を用いた。メタケイ酸ナトリウム水溶液に硝酸コバルト溶液（硝酸溶液）を滴下し、pH6-7 に調製した。得られたゲル状物を液体窒素にて急冷固化し、それを真空凍結乾燥（FD）した。水分を完全に除去するため、さらに真空で 200℃2 時間加熱した。得られた固形物を水洗し、風乾することにより、試料を得た。試料の非晶質構造を X 線回折測定(XRD)、X 線吸収端微細構造測定（XAFS）などで調べた。試料の化学的安定性については、浸出試験 [1)] により評価した。

図 1 には、FD 試料の X 線回折パターンを示した。FD 試料、FD 加熱試料には、$NaNO_3$ ピークが見られた。これは（1）式の $NaNO_3$ に起因すると思われる。

$$Na_2SiO_3 + 2HNO_3 \rightarrow SiO_2 + 2NaNO_3 + H_2O \quad (1)$$

洗浄すると $NaNO_3$ は完全に除去され、Co を含有する非晶質が得られることが明らかとなった。

SEM-EDX 測定による試料中に Co と Si はほぼ同じ原子数含有されており、コバルトイオンはシリカゲル内に存在すると考えられる。XAFS 測定によると、コバルトは、約 2.2Å の距離に約 6 個の酸素が配位していることが明らかとなった。現在、Cu, Ni, Zn イオンを含有するシリカゲルを合成し、その構造、化学的安定性を調べている。詳細については、発表時に説明を行う。

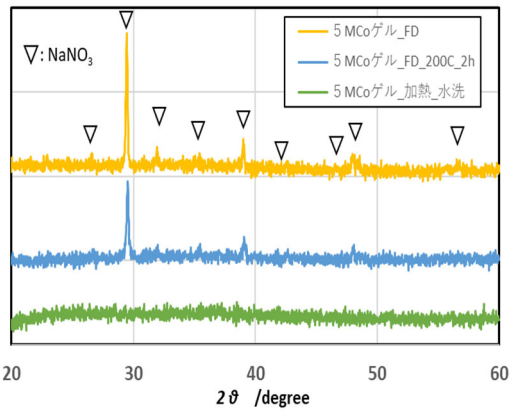


図 1 2M メタケイ酸ナトリウム-5M 硝酸コバルト溶液により合成した固化 X 線回折パターン

1) ASTM C1285, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2008..

© The Chemical Society of Japan

ポリヒドロキソ Al-EDTA 複合ゲルからのαアルミナの低温生成に及ぼすシーディングと AlF_3 の効果

（信州大院総合理工[1]・信州大工[2]）○稲野寛太[1]・山口朋浩[2]・樽田誠一[2]

Effects of seeding and aluminum fluoride on low-temperature formation of α-alumina from polyhydroxoaluminum-EDTA composite gels ([1]*Grad. Sch. Sci. Technol., Shinshu Univ.*・[2]*Fac. Eng., Shinshu Univ.*) ○Kanta Inano[1], Tomohiro Yamaguchi[2], Seiichi Taruta[2]

Calcination of polyhydroxoaluminum (PHA) complex gels containing ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) leads to the low-temperature formation of α-alumina at around 500°C. In this work, effects of the addition of α-alumina as a seed and aluminum fluoride as a mineralizer to PHA-EDTA composite gels on the phase transformation behavior of alumina were investigated. The PHA-EDTA composite gel containing 1 wt% of seeds and 3 wt% of aluminum fluoride yielded a single-phase α-alumina after the calcination at 700°C.

Keywords: Polyhydroxoaluminum complex, Sol-gel, Low-temperature phase transformation, Seeding, Aluminum fluoride

【緒言】αアルミナ(コランダム)は Al_2O_3 の熱力学的安定相であり、遷移アルミナ相からαアルミナへの転移は通常 1100～1200°C で生じる。当研究室では、EDTA を添加したポリヒドロキソ Al(PHA)複合ゲルから、500°C 付近の低温域でαアルミナが析出し始めることを見出した。本研究では EDTA とともに、シードとしてのαアルミナおよび鉱化剤としての AlF_3 を共添加して作製した PHA 複合ゲルからの低温α化挙動を調査した。

【実験方法】出発原料の PHA 水溶液(Al_2O_3 換算濃度=23.1 wt%, OH/Al=2.51)に、1.6 mol%の EDTA・$2NH_4$、0～10 wt%のαアルミナシード及び 0～5 wt%の AlF_3 を添加・攪拌し、60°C で 24 h 保持して PHA 複合ゲルを作製した。この複合ゲルを 600～1000°C で 3 h 仮焼してアルミナ試料を作製した。αアルミナの析出挙動を XRD により調べ、回折線積分強度比からα化率を求めた。また、SEM により析出粒子の形態を観察した。

【結果と考察】シードを 1 wt%添加した PHA-EDTA-seed 複合ゲルから得られた試料ではシードを添加していない PHA-EDTA 複合ゲルからの試料と比較して、600～1000°C の温度域でα化率が増加した。よって、シードとしてのαアルミナの添加は、低温α化を促す効果があると判断される。また、シードを 0.5～10 wt%の範囲で添加して得られたアルミナ試料を SEM 観察したところ、添加量が 1 wt%のときに最も凝集が少なく一様な形態のαアルミナ粒子が析出することがわかった。EDTA とシードとともに 3 wt%の AlF_3 を添加して作製した PHA-EDTA-seed-AlF_3 複合ゲルについて、AlF_3 を水溶液として添加して作製した複合ゲルは950℃程度の仮焼で単一相のαアルミナに変化したのに対し、AlF_3 を粉末として添加して作製した複合ゲルは 700°C の仮焼で単一相のαアルミナに変化した。これらの結果から、シーディングや AlF_3 の添加は低温α化に対して有効であり、AlF_3 の添加方法がα化挙動に影響を及ぼすことが示された。

© The Chemical Society of Japan

マンガン酸化物ナノ構造体の基板表面への直接成長法の開発

（近畿大理工）○江頭 圭吾・副島哲朗
Development of direct growth method of manganese oxide nanostructures on substrate (*Faculty of Science and Technology, Kindai Univesity*) ○Keigo Egashira, Tetsuro Soejima,

Manganese can take on a number of oxidation numbers and there are many functional manganese oxide materials. In this study, we attempted to develop a direct growth method of manganese oxide nanostructures on substrate surfaces and to elucidate the growth mechanism. TiO_2 film was immersed in an aqueous solution containing $Mn(NO_3)_2$, H_2O_2, and hexamine. The solution was heated at 85 ℃ for several hours. MnOOH nanowire arrays (NWA) were successfully obtained by the developed aqueous route. After calcination, it could be converted to MnO_2 NWA (Fig. 1A). Hexamine provides OH^- to grow MnOOH during heat-treatment at 85 ℃ and H_2O_2 are involved in the oxidation of Mn^{2+} in the precursor solution.
Keywords : Manganese oxide; Nanowires; Substrate

マンガンは多数の酸化数を取り、マンガンを構成要素とする機能性酸化物材料は数多く存在する。代表的なマンガン酸化物には、MnO_2、MnOOH などが挙げられ、これらは高い電気化学的性能を示し、有機合成の酸化触媒としても優れている。そこで、本研究では、マンガン酸化物ナノ構造体の基板表面への直接成長法の開発・成長メカニズムの解明を試みた。

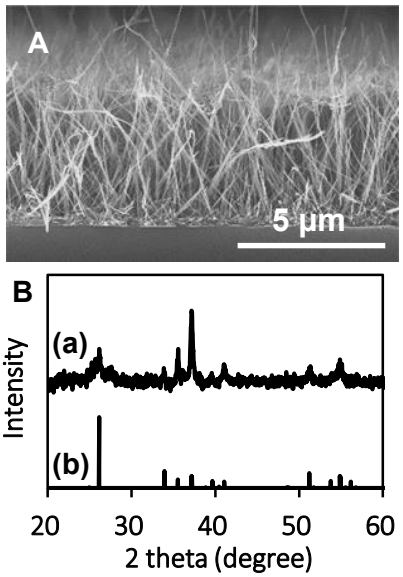


Fig. 1 (A) SEM image of MnO_x NWA. (B) XRD patterns of the prepared MnOOH NWA (a) and MnOOH JCPDS data.

蒸留水に $Mn(NO_3)_2$、H_2O_2、ヘキサミン（HMT）を溶解させた成長溶液に、TiO_2 薄膜を下面にして立てかけて入れ、85 ℃で加熱・静置した。加熱後、水洗・乾燥を行った。また、400℃で焼成するサンプルも調製した。得られたサンプルの断面 SEM 観察を行ったところ、基板上でナノワイヤーアレイ（NWA）構造が確認でき、その形状は焼成後も変化はなかった（Fig. 1A）。XRD 測定の結果、加熱後のサンプルは MnOOH に帰属できるが(Fig. 1B(a))、JCPDS データ(Fig. 1B(b))と比較して相対強度が大きく異なった。このことから、NWA 構造を形成する MnOOH が単結晶 NW として成長していることが示唆された。これらの形成メカニズムを明らかにする目的で、HMT を用いずに反応させたが、何も成長しなかった。HMT は水溶液中で加熱されると NH_3 を徐放することから、HMT は Mn 酸化物／水酸化物成長ならびに NWA 成長に必要な塩基性環境の形成に関与していると考えられる。また、H_2O_2 を加えない場合、Mn_3O_4 が成長した。このことから、H_2O_2 は原料の Mn^{2+}を Mn^{3+}と酸化して、MnOOH の成長をアシストしているものと考えられる。

© The Chemical Society of Japan

キラル分子を導入したハイブリッド型ペロブスカイト単結晶の光および電気化学特性

（帝京科大生命環境 [1]）○曽根 涼平 [1]・石井 あゆみ [1]
Optical and electrochemical properties of perovskite-type single crystals with chiral molecules
([1]*Faculty of Life & Environmental Science, Teikyo University of Science*)○Ryohei Sone,[1] Ayumi Ishii[1]

In this study, we have developed new photo-functional materials by introducing chiral molecules or rare earth ions into the crystal structures of lead halide perovskites. Here, we focus on the hybrid type perovskites with chiral molecules, and the single crystals were prepared and evaluated to clarify the photo- and electrochemical properties based on the chiral structure.
Keywords : Chiral perovskite; Single crystal; Chiral molecule; Circularly polarized light

本研究では、ハロゲン化鉛ペロブスカイトの結晶構造の一部に有機キラル分子や希土類イオンを導入した新しい光機能性材料の開発を進めている。例えば、有機キラル分子を用いた系として、ペロブスカイト結晶薄膜にキラリティを伴うらせん配列を誘起することに成功している[1)]。この薄膜は、非常に強い円偏光二色性を示し、さらに吸収した円偏光を電流信号として高効率で変換可能である。本系を用いた素子は、円偏光検出における世界最高感度を達成した。この巨大円偏光二色性に基づく光電変換特性は、結晶薄膜内におけるらせん配列が鍵となると考えられるが、その関係性については不明瞭な点が多い。そこで本研究では、有機キラル分子を導入したハイブリッド型ペロブスカイトのキラル構造に基づく光・電気化学特性を詳細に明らかにするため、単結晶を作製し、その評価を行った。

有機キラル分子には、*R*-(+)（or *S*-(-)）-1-フェニルエチルアミン（以下、*R*-PEA^+（or *S*-PEA^+））を用いた。*R*-PEA^+（or *S*-PEA^+）および PbI_2 を 1:1 の混合比でヨウ化水素溶液に加え、90℃に加熱することで完全に溶解させた。その後、90℃から 40℃まで徐々に冷却し、薄黄色の針状結晶を得た。得られた単結晶の粉末 XRD 測定の結果を図1(a)に示す。構造解析の結果、この単結晶は、$(PbI_6)^{4-}$からなる八面体構造が面を共有し連結した一次元らせん構造（(*R*- or *S*-PEA)PbI_3）を示すことが明らかとなった（図1(b)）[2)]。本発表では、一次元方向の光導電性やキラル光学特性についても報告する。

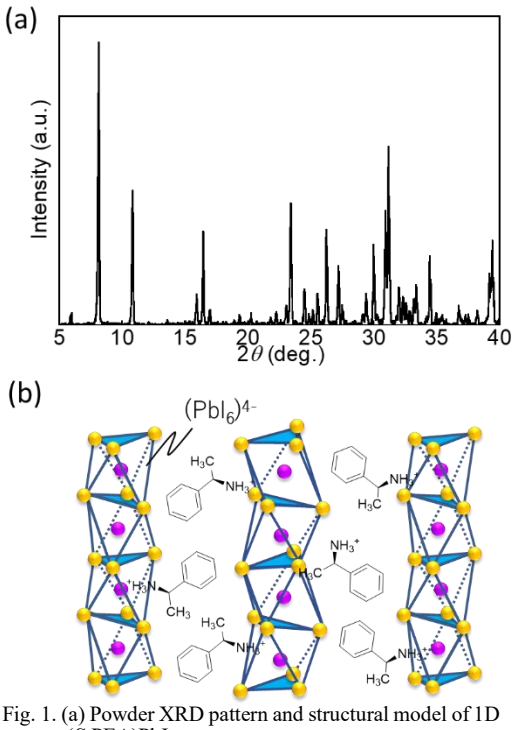


Fig. 1. (a) Powder XRD pattern and structural model of 1D (*S*-PEA)PbI_3

1) A. Ishii, T. Miyasaka, *Science Adv.* **2020**, *6*, eabd3274.
2) C. Chen, et al., *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 1927.

© The Chemical Society of Japan

・排水中に含まれる微量濃度白金属元素の高効率有価回収

(㈱ディーピーエス[1]) ○金子　正和[1]・木村　拓貴[1]・白 鴻志[1]
Higly Efficient Recovery of Trace Platinum Group Metals from Industrial Waste Liquid
([1]*DPS Inc.*) ○Masakazu Kaneko,[1] Takahiro Kimura,[1] Koshi Haku[1]

Recycling of trace amount of platinum group metals (PGMs) from industrial waste liquid is a growing attention from SDGs and ESG aspects. Regarding Palladium (Pd), the domestic demand is about 500 kg/year; it plays an important role in petrochemical industry and the other chemical industry as synthesis catalysts. However, recycling Pd from homogeneous catalysts in large amount of waste liquid is not practical due to the low concentration.

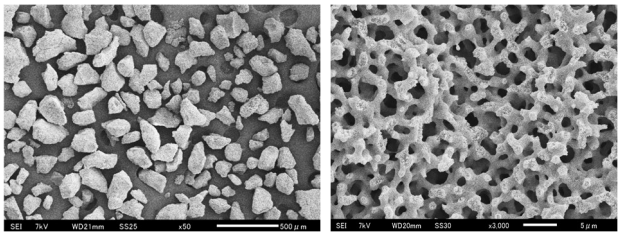
A domestic non-ferrous metal manufacturer achieved recovery of approx. 6g of Pd from dozens of tons of waste liquid including as little as 1.5 ppm of Pd using our DualPore (TM) with two-tier pore structure of small pore and through hole. We found that this recycle process does not require long contact time, or much pressure, to adsorb the trace metals.

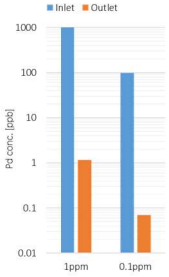
Key Words: PGMs, Waste Liquid, Recycling, Palladium, Adsorption

白金属元素(PGMs)を用いる製品の製造で生ずる廃液中には、従来技術では回収困難な数 ppm の微量濃度が残留し、SDGs 及び ESG の観点からも最大限のリサイクルが求められている。特に、パラジウム(Pd)については、国内化学業界で年間 500kg の需要があり、石油化学品製造用触媒や他の工業用触媒として使用されている。この中でも溶媒に溶解させて反応触媒として用いる均一触媒は濃度が薄く、回収されず廃棄されることが多い。

多量の廃液中に含まれる低濃度貴金属を、イオン交換樹脂などの現行の技術で回収することは、圧力損失や処理時間の観点から困難である。

そこで、国内非鉄金属メーカーの協力を得て弊社が新規に開発した二段階多孔構造を持つ DualPore™カートリッジを利用し、短期間で数十トンの排水をワンパス通液処理し、排水中 Pd 濃度は 1.5ppm から 0.2ppm に減少させ、約 6g の Pd 回収に成功した。





Flow Rate: 3mL/min.

Column Size: Φ5.5×10mm

Thiol Loading: 1.3mmol/g

Analyzed by ICP-MS

$Pd(OAc)_2$ employed

© The Chemical Society of Japan

白金ナノ粒子を含む高配向性 Zr-MOF 薄膜の合成

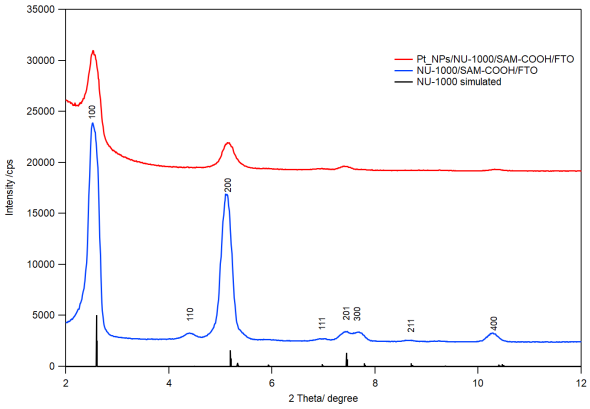
（国際基督教大） ○富崎 展生・田 旺帝
Fabrication of highly oriented Zr-MOF thin films with Platinum nanoparticles (*Department of Natural Sciences, International Christian University*) ○Hiroki Tomizaki, Wang-Jae Chun

Porous coordination polymers (PCP/MOF) have high molecular selectivity due to their high structural regularity. The PCP/MOF has also shown the convenience of self-assembly in the solution. Further enhancing the properties of MOFs, immobilizing nanoparticles (NPs) in the pores of MOFs (NPs@MOF) has been actively studied. Our group has focused on the self-organization of organic molecules with carboxyl groups on a TiO_2(110) surface and succeeded in fabricating orientation-controlled MOF thin films such as HKUST-1 and Cu-MOF-2[1-2]. We recently prepared orientation-controlled UiO-67 and NU-1000 thin films on FTO substrates modified with self-assembled monolayers based on these findings. In addition, we have found the synthetic conditions to immobilize platinum nanoparticles without sacrificing the structure of orientation controlled thin films. This work was supported by JSPS KAKENHI Grant Number 19K05509. We thank Prof. K. Hara for supporting this work.

Keywords: PCP; MOF; Orientation controlled; Nanoparticles; XAFS

多孔性配位高分子（PCP/MOF）は高い構造規則性による高度な分子選択性を有し，溶液中での自己集合化という合成面での利便性を持ち合わせている。こうした特性をさらに高度化するため、MOF の細孔にナノ粒子(NPs) を固定化する複合化（NPs@MOF）が活発に行われている。これまで、我々は半導体酸化物である単結晶 TiO_2(110) 表面にカルボキシル基を有する有機分子が自己組織化的に規整吸着構造を構築することに着目し、配向が制御された HKUST-1 や Cu-MOF-2 などの薄膜を得ることに成功している[1-2]。

本研究では、これまでの知見を活かし、デバイスとして応用しやすい FTO 基板を自己組織化単分子膜で修飾することで、配向が制御された UiO-67 および NU-1000 薄膜の作製に成功した。さらに、これらの MOF 薄膜の構造を損なうことなく、白金ナノ粒子を固定化できる合成条件を見出した。



1) M. Hashimoto et al., *Electrochemistry*, **82** (2014) 335, 2) M. Hase et al., *ECS Transaction*, 75(52), 49-53 (2017).

© The Chemical Society of Japan

大気中固相反応法による Na 型テニオライト系マイカの合成

（信州大院総合理工[1]・信州大工[2]）○長津 亮平[1]・山口 朋浩[2]・樽田 誠一[2]

Synthesis of Na-taeniolite series fluorine micas by a solid state reaction in air

([1]Grad. Sch. Sci. Technol., Shinshu Univ., [2]Fac. Eng., Shinshu Univ.) ○Ryohei Nagatsu[1], Tomohiro Yamaguchi[2], Seiichi Taruta[2]

Na-taeniolite series fluorine micas ($Na_xMg_{3-x}Li_xSi_4O_{10}F_2$, x = 0.4-1.0) were synthesized by a lower-temperature solid state reaction in air. In this study, in order to reduce the coprecipitation of different products, fumed silica as a SiO_2 source and NaCl as a flux were used for the raw materials of Na-micas. As a result, the use of fumed silica and NaCl led to the formation of Na-micas for shorter sintering time, although small amounts of different products were still coprecipitated. Na-micas having lower layer charges (x = 0.6, 0.4) were formed as a swelling (hydrated) phase.

Keywords: Na-taeniolite; mica; solid state reaction; layer charge

【緒言】合成フッ素雲母は、天然雲母に比べ耐熱性や白色性に優れており、不純物が少なく多機能化が期待できる。Na 型テニオライト系マイカ（$Na_xMg_{3-x}Li_xSi_4O_{10}F_2$, x = 0.4～1.0）は膨潤性フッ素雲母として知られ、大気中での低温固相反応でも合成できるが、大気中合成では共生物も多く生成する。本研究では、Na 型テニオライト系マイカの大気中固相反応法での合成において、SiO_2 源としてフュームドシリカを用いること、およびフラックスとして NaCl を添加することで、共生物の生成抑制を試みた。

【実験方法】目的の Na 型マイカ（x = 0.4, 0.6, 0.8, 1.0）の組成に一致するように試薬（NaF、LiF、MgO、MgF_2、フュームドシリカ）を秤量して原料混合物とし、さらに NaCl を生成マイカ 1 mol あたり 0 または 1 mol 添加して混合した。これを 75 MPa で真空一軸加圧成形し、850℃で 0～1.5 時間保持して焼成した。得られた結晶塊を粗く粉砕した後、蒸留水で洗浄し、遠心分離により固相成分を回収してマイカ試料とした。この試料について、XRD、SEM、FT-IR、EDS で分析、評価した。

【結果と考察】SiO_2 源に、通常の SiO_2 試薬を用いた場合とフュームドシリカを用いた場合のいずれにおいても、検討した全ての x 値の試料でマイカ結晶が生成した。通常の SiO_2 試薬を用いた試料と XRD パターンを比較すると、フュームドシリカを用いた試料の方が共生物の回折線の強度が低下した。また、フュームドシリカを用いると、より短時間でマイカの生成が進行することが判明した。層電荷の小さい試料（x = 0.6 および 0.4）では、マイカ結晶は膨潤相を形成した。また、フュームドシリカを用い、原料混合物に NaCl を添加して 850℃で焼成した場合においても、全ての x 値の試料でマイカ結晶が生成した。この条件では、NaCl を含まない原料混合物からの試料に比べ、共生物の生成をさらに抑制できることが判明した。また、NaCl を添加した場合、層電荷の大きい試料（x = 1.0 および 0.8）ではさらに短時間でマイカの生成が進行し、層電荷の小さい試料（x = 0.4）ではマイカの粒径が大きくなった。NaCl はフラックスとして作用して、共生物の生成抑制とマイカ結晶の生成促進に影響をおよぼしたと判断される。

© The Chemical Society of Japan

カオリナイトを用いる固相反応法による 2−八面体型 K および Na−マイカセラミックスの合成

（信州大院総合理工[1]・信州大工[2]）○田房昇真[1]・山口朋浩[2]・樽田誠一[2]

Synthesis of di-octahedral K- and Na-mica ceramics by solid state reaction using kaolinite ([1]*Grad. Sch. Sci. Techol., Shinshu Univ.*・[2]*Fac. Eng., Shinshu Univ.*) ○Shoma Tabusa[1], Tomohiro Yamaguchi[2], Seiichi Taruta[2]

Synthesis of fluorine muscovite (K-mica) and fluorine paragonite (Na-mica) mica ceramics has been undertaken by a solid state reaction in air using kaolinite, $(NH_4)_2SiF_6$, KF and NaF as raw materials. Mica ceramics consisted of mica crystals and amorphous phase having house-of-cards like microstructure were formed at about 600°C for shorter sintering time around 6 hours. The appropriate raw mixture compositions to obtain mica ceramics with a high content of mica crystals differ between K-mica samples and Na-mica samples.
keyword : Fluorine muscovite; Fluorine paragonite; Mica ceramics; Solid state reaction; Kaolinite

【緒言】合成フッ素雲母は層状ケイ酸塩鉱物の一群をなし、絶縁性・耐熱性・透明性などの優れた特性を有するため幅広く利用されている。白雲母は、雲母構造中の八面体層にある陽イオン席の 1/3 が空席である 2-八面体型亜群に属すが、2-八面体型フッ素雲母の合成例は少ない。本研究では、カオリナイトを用いて大気中での固相反応により、フッ素白雲母(K−マイカ)系およびフッ素パラゴナイト(Na−マイカ)系マイカセラミックスの合成を試みた。

【実験方法】カオリナイト（日本粘土学会参考試料）を 45 μm 以下になるよう粉砕・整粒した。これを$(NH_4)_2SiF_6$、KF または NaF と全量が 0.4 g となるように秤量し、原料混合物とした。原料混合物を 75 MPa で真空一軸加圧成形し、この成形体をるつぼに入れて 400°C で 24 h 仮焼した後、550℃～650℃で 3～9 時間保持して焼成体を得た。生成試料は、XRD、FE-SEM、FT-IR 等で分析・評価した。

【結果と考察】XRD の結果より、K-マイカ系および Na-マイカ系のどちらの試料においても、主にマイカ結晶と非晶質から成るマイカセラミックスが生成することがわかった。また、SEM 像より、いずれの試料にも気孔が多く観察され、マイカ結晶は主に気孔周辺の領域に観察されたことから、マイカの生成には気相の関与が示唆された。また、これらのマイカ結晶はアスペクト比の極めて大きな薄板状粒子であり、それらはカードハウス様の微構造を形成した。マイカ結晶を多く析出させるための原料組成比は、K-マイカ系および Na-マイカ系試料で異なり、K-マイカ系試料では、カオリナイト : $(NH_4)_2SiF_6$: KF=1.5 : 0.25 : 1.0 であったのに対し、Na-マイカ系試料では、より$(NH_4)_2SiF_6$ を過剰に含有するカオリナイト : $(NH_4)_2SiF_6$: NaF=1.5 : 0.6 : 1.0 と判断された。

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

Na 型フッ素金雲母の合成と膨潤化

（信州大院総合理工[1]・信州大工[2]）○藤原　裕史[1]・山口 朋浩[2]・樽田 誠一[2]

Synthesis of Na-fluorine phlogopite micas and their swellability

(*[1]Grad. Sch. Sci. Technol., Shinshu Univ.*・*[2]Fac. Eng., Shinshu Univ.*)
○Hiroshi Fujiwara[1], Tomohiro Yamaguchi[2], Seiichi Taruta[2]

Synthesis of Na-fluorine phlogopite micas ($NaMg_3AlSi_3O_{10}F_2$) from raw batches containing an excess amount of NaF or NaCl as a flux by a solid state reaction method, as well as from stoichiometric raw batch by a melting method, was undertaken. In the case of the solid state reaction, Na-micas were obtained by the calcination of raw batches at 900-1150℃ and the yield of Na-micas changed depending on the calcination conditions. Na-micas were obtained as a single phase of anhydrate state by the melting method. The anhydrate phase changed into hydrate phase after the treatment in water.

Keywords : Na-fluorine phlogopite, melting method, solid state reaction, swelling

【緒言】合成フッ素雲母（マイカ）は、天然雲母に比べ耐熱性や白色性などに優れており、不純物が少ないため広く利用されている。また、ある種の組成の合成フッ素雲母は、層間に水分子を取り込むことで、天然雲母にはない膨潤能を発現することが知られている。本研究では、Na 型フッ素金雲母($NaMg_3AlSi_3O_{10}F_2$, Na-mica)を溶融法および固相反応法で合成し、雲母結晶の生成や膨潤挙動を比較した。

【実験方法】Na-micaの組成に一致するように試薬を秤量して原料混合物とした。固相反応法では、これに過剰のNaF又はNaClを添加し、その混合物を真空一軸加圧成形した。白金容器に原料混合物を充填して乾燥させた後、容器を密封した。これを固相反応法では900-1150℃で2h焼成し、また溶融法では1350℃で2h溶融後に徐冷し、結晶塊を得た。結晶塊を粗粉砕し、蒸留水中又はLiCl水溶液中で撹拌して洗浄した。得られた粉末を乾燥させてマイカ試料とし、XRD、SEMおよびFT-IR等で分析・評価した。

【結果と考察】固相反応法で作製した試料では、焼成温度に依存してNa-micaの生成量が異なり、高温（1150℃）ではNa-micaが単一相で得られた。このNa-micaは非膨潤相として生成したが、蒸留水中での処理により膨潤相に変化した。過剰のNaF又はフラックスとしてNaClを加えて作製したマイカ試料においても、非膨潤相として生成したNa-micaは蒸留水中での処理により膨潤相へと変化した。溶融法で作製したマイカ試料では、非膨潤相のNa-micaがほぼ単一相として生成し、アスペクト比の大きなフレーク状のマイカ結晶粒子が観察された。溶融法で作製した試料についても、蒸留水中で攪拌すると、マイカ結晶は非膨潤相から膨潤相へと変化した。特に、7日以上蒸留水中で攪拌した場合には非膨潤相は消失して膨潤相のみとなった。また、LiCl水溶液中で1日攪拌した場合にも、非膨潤相が消失して膨潤相のみとなった。このことから、LiCl水溶液を用いるとより短時間で膨潤性Na-micaに変質できることが明らかになった。

© The Chemical Society of Japan

粘土-有機化合物-粘土の三層構造(OI 相)からなるハイブリッドの作製

（山口大理[1]・山口大院創成科学[2]）○新宅 真仁[1]・鈴木 康孝[1,2]・川俣 純[1,2]

Fabrication of clay-organic compound-clay three layered (OI phase) hybrids ([1]*Faculty of Science, Yamaguchi University*, [2]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*) ○Mahito Shintaku[1], Yasutaka Suzuki[1,2], Jun Kawamata[1,2]

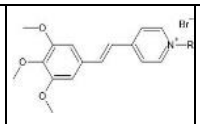
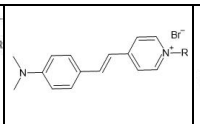
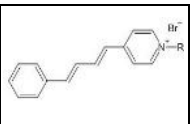
When organic compounds are adsorbed on a clay in an aqueous dispersion, stability of colloidal system is decreased and therefore the hybridized clay often aggregate. It is reported that clay-organic compound-clay three layered (OI phase) hybrids can be well dispersed in water even at a high concentration. However, the requirements for organic compounds for forming OI phase were still unclear. Thus, in this study, we attempted to clarify the requirements. We fabricated OI phased hybrids by employing three kinds cationic organic chromophores equipped with alkyl chains with different length. As a result, we found that compounds equipped with alkyl chains with the carbon numbers of 16 to 18 favor to form OI phase.

Keywords : Clay Mineral; Inorganic-Organic Hybrid

水に分散させた粘土に、カチオン性有機化合物の水溶液を添加すると、粘土-有機化合物ハイブリッドが得られる。このようなハイブリッドは、優れた光機能性を有することが報告されている。ハイブリッドは、水に高濃度に分散させると、有機化合物間の疎水性-疎水性相互作用によって凝集し、機能が低下する。粘土-有機化合物-粘土の三層構造（OI 相）からなるハイブリッドは、高濃度にしても凝集を伴わずに水に分散させることが可能である [1]。しかし、OI 相を生じる有機化合物の構造的な特徴は、完全には明らかになっていない。そこで本研究では、多様な有機化合物を取り込んだ OI 相の作製を可能にするために、OI 相の形成に必要な有機化合物の構造上の要件の調査を行った。

OI 相の形成には両親媒性の有機化合物を用いることが必要とされているため、３種の異なるカチオン性の有機発色団に、長さの異なる炭素鎖を導入した化合物を合成し、OI 相の形成を試みた。その結果を表 1 に示す。OI 相のみの形成が認められたものを○、OI 相の形成が一部認められたものを△、OI 相の形成が認められなかったものを×で示した。OI 相の形成の有無は、π 共役系の大きさ、発色団に導入した置換基のドナー性・アクセプター性の違いよりも、炭素鎖長の影響が大きく、炭素鎖長が 16〜18 のときに OI 相が形成しやすいことがわかった。

表 1 分子構造と OI 相の形成のしやすさとの関係

炭素鎖長			
10	△	△	×
14	○	△	○
16	○	○	○
18	○	○	○
22	△	△	△

1) M. Stöter, B. Biersack, N. Reimer, M. Herling, N. Stock, R. Schobert, J. Breu, *Chem. Mater*, **2014**, *26*, 5412−5419.

© The Chemical Society of Japan

Ca^{2+}が存在する Na 型合成雲母の Cs イオン交換に関する検討

（昭和薬科大学[1]・東京学芸大学[2]）○鈴木　憲子[1]・神崎　愷[2]
The study of the cesium ion-exchange on the sodium tetrasilicic mica containing the calcium ion.　([1]*Showa Pharmaceutical University*, [2]*Tokyo Gakugei Daigaku*) ○ Noriko suzuki,[1] Yasushi Kanzaki[2]

It is well known that the sodium tetrasilicic mica (Na-TSM) contains Na^+ as an exchangeable cation between layers and infinitely swells by incorporating of water molecules between them in water media. If ions other than Na^+ present between the layers, the dispersibility is deteriorated, therefore it is desirable to remove them as much as possible during the synthesis process. In this study, we report new findings on Na-TSM containing a small amount of Ca^{2+} through conditioning with the NaCl solution and the ion-exchange experiments with the CsCl solution.

Keywords : sodium tetrasilicic mica; ion exchange; cesium ion; calcium ion; interlayer water

スメクタイト系層状粘土鉱物である合成 Na 型四フッ素雲母（Na-TSM）は、層間に交換性陽イオンである Na^+が水分子と共に存在し、イオン交換能を有する。また水溶液中では、その層間にさらに水分子が挿入され、無限膨潤型の粘土鉱物であるといわれる。不純物として Na^+以外のイオンが共存すると水中での分散性が損なわれるため、製造過程では極力取り除くことが要求される。我々は Na-TSM による Cs^+収着に対するアルカリ土類金属イオンの影響を検討し、反応液中の Ca^{2+}は Cs^+収着に影響をおよぼさないが、Ca^{2+}によるイオン交換後の試料においては、Cs 収着率が減少することを報告した[1)]。今回は、微量の Ca^{2+}を含んだ Na-TSM を試料として、NaCl 溶液によるコンディショニング、および CsCl 溶液によるイオン交換実験をおこない、Ca^{2+}の影響を検討した。

Table 1 Moles of contents in the sample of 50 mg.

	Mol of content (mmol)					
Sample	**Na**	**Cs**	**Ca**	**Mg**	**Si**	**Al**
Raw-TSM	0.07		0.00112	0.29	0.46	0.000741
Na-sat-TSM	0.09		0.00062	0.28	0.47	0.000741
Cs-TSM	0.04	0.04	0.00062	0.27	0.45	0.000556

Raw-TSM; un reacted Na-TSM: Na-sat-TSM; Na-TSM treated with 1.0 mol dm^{-3} NaCl: Cs-TSM; Na- TSM ion-exchanged with 100 mmol dm^{-3} CsCl.

Table 1 に各試料の元素分析の結果を物質量で示した。NaCl 溶液処理および Cs イオン交換で Ca^{2+}減少した。これが層間の Ca^{2+}とのイオン交換だとするには、共に Ca^{2+}の減少が小さい。Ca^{2+}の存在状態については更なる検討が必要であるが、Na-TSM の層間に多量に存在しない場合、Ca^{2+}は Cs イオン交換に影響が無いことが示唆された。

1) Interfering effect for the cesium ion-exchange property of sodium difluorotetrasilicate and sodium tainiolite by alkaline-earth metal ions. Noriko Suzuki, Tomokazu Komuro, Yasushi Kanzaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **81(7)**, 912(2008).

© The Chemical Society of Japan

光マニピュレーションを用いたナノシートからなる構造体の作製

(山口大理[1]・山口大院創成科学[2]) ○中尾 脩二[1]・鈴木 康孝[1,2]・川俣 純[1,2]
Fabrication of structures composed of nanosheets using optical manipulation ([1]*Faculty of Science, Yamaguchi University*, [2]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*) ○Syuji Nakao[1], Yasutaka Suzuki[1,2], Jun Kawamata[1,2]

Position and orientation of nanosheets can be controlled by optical manipulation. Such optical manipulation experiments have been conducted in colloidal system, namely, water phase. In this study, we removed the dispersion medium for creating nanostructure constructed through optical manipulation. The niobate nanosheets were transported by optical manipulation to near the water-air interface and then removed water by sucking them out with a microsyringe. Graphene oxide nanosheets were adsorbed by pressing them onto pre-spin-coated oxide nanosheets by optical manipulation, and then extracted by evaporating the water.
Keywords : Optical manipulation; Niobate nanosheet; Graphene oxide nanosheet

光マニピュレーションを用いるとナノシートの位置や配向を自在に制御できるため、ナノシートをビルディングブロックとしたナノ構造体を自在に創出可能である。一方で、ナノシートの光マニピュレーションは液中で行われるため、生成した構造体を利用するためには液中から取り出す必要がある。本研究では、液中で構築したナノ構造体のみを液中から取り出す二つの方法を試みた。

一つ目の方法としては、光マニピュレーションによってコロイドの外部付近までナノシートを輸送した後、マイクロシリンジで吸い出す方法を用いた。その様子を図１に示す。マイクロシリンジによって取り出したナノシートを基板にキャストすることで、光マニピュレーションしていたナノシート一枚を取り出すことに成功した。二つ目の方法としては、光マニピュレーションによってナノシートを基板に堆積させた後、コロイド溶液の水を蒸発させる方法を用いた（図２）。酸化グラフェンナノシートを光マニピュレーションで基板に押し付けることで堆積させ、コロイド溶液を蒸発させることで、基板に堆積させた酸化グラフェンナノシートを液中から取り出すことに成功した。

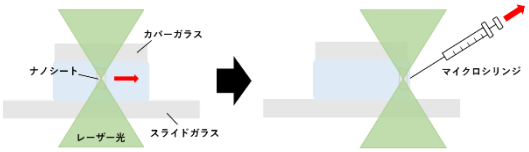


図 1 光マニピュレーションした特定のニオブ酸ナノシート一枚の取り出しの模式図。

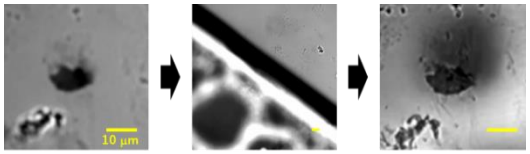


図 2 光マニピュレーションにより積層させた酸化グラフェンナノシート取り出しの光学顕微鏡像。

© The Chemical Society of Japan

ハイドロバイオタイトのセシウムイオン交換に対する pH の影響

（昭和薬科大学[1]）○鈴木 彩水[1]、鈴木 憲子[1]
The effect of pH on cesium ion exchange with Hydrobiotite ([1]*Showa Pharmaceutical University*) ○Ayami Suzuki[1], Noriko Suzuki[1]

Hydrobiotite is a natural sorbent and is known that exchangeable cations between the layers exchange with external cations. In this study, South African hydrobiotite, which is a reference clay sample of the Clay Science Society of Japan, was used with a constant particle size. 300 µm and 53 µm hydrobiotite were used in the same experiment, and the effect of pH on the sorption rate of cesium ions was investigated by changing the initial pH within a certain range. By varying the initial pH within a certain range, we investigated whether the effect of pH on the sorption rate of cesium ions varied with particle size. According to the XRD pattern, the peak indicating an interlayer distance of 1.44 nm, which originated to the vermiculite, disappeared. This phenomenon was related to the cesium ion concentration. Although small difference in the amount of sorption at the different pHs observed, there was no difference in the XRD pattern after the reaction.

Keywords : hydrobiotite, clay mineral, ion exchange, cesium ion, interlayer water molecules

ハイドロバイオタイトはバーミキュライトとバイオタイトの混合層鉱物であり、粉末 X 線回折によってその層間構造を確認することができる。層間の交換性陽イオンと外部の陽イオンとがイオン交換反応を行うことが知られており、天然の収着剤として利用されている。本研究では、日本粘土学会参考粘土試料である南アフリカ産ハイドロバイオタイトを、2 種類の粒子径、300 µm 及び 53 µm に調整し実験を行った。初期 pH を一定範囲内で変化させることで、pH がセシウムイオンの収着率に与える影響が粒子径によって変化するのかを調査した。また、収着を行ったハイドロバイオタイトに熱分析、および粉末 X 線回折を行った。粉末 X 線回折の結果から、バーミキュライトの構造に由来する層間距離 1.44 nm 及びハイドロバイオタイトに由来する 1.26 nm を示すピークが消失し、イオン交換量の増大に伴い、回折ピークの減少が大きくなることが分かった。

検討した範囲の pH では収着量に多少の違いは見られたが、反応後の XRD パターンに違いは見られなかった。この点については今後の検討が必要である。

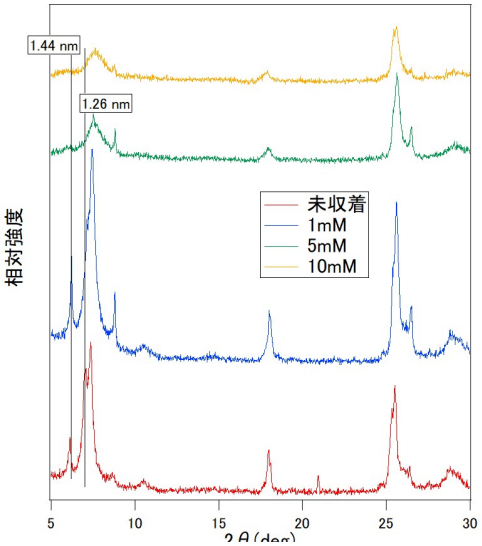


Figure 1 XRD pattern

© The Chemical Society of Japan

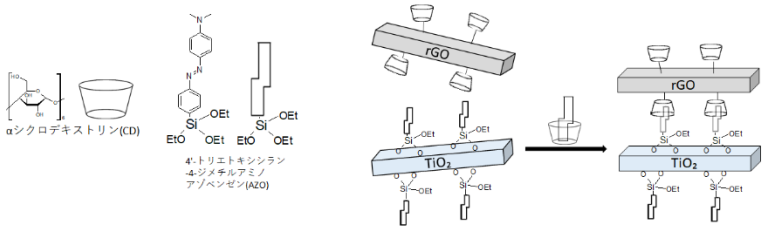
アゾベンゼン修飾 TiO_2及びα-シクロデキストリン修飾 rGO ナノシートの包接反応によるナノシート交互積層体

（東京電大院工[1]）○齋藤　秀太[1]・望月　大[1]
Nanosheet alternating layers of azobenzene-TiO_2 nanosheets and α-cyclodextrin-rGO nanosheets by inclusion reaction
([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*)○Shuta Saito,[1] Dai Mochizuki[1]

Nanosheet alternating laminates not only combine the properties of multiple materials, but also allow precise control of the distance between the sheets and a wider hetero-interface, which can greatly enhance the functionality of the materials. In contrast to conventional stacking methods, which result in strong bonds between nanosheets, this study is characterized by soft bonds between nanosheets. The inclusion reaction of azobenzene and α-cyclodextrin (α-CD) was used as the synthetic method. α-CD forms an inclusion complex with trans-azobenzene by inclusion action.
Nanosheet colloids were obtained by ultrasonic exfoliation of azobenzene-modified TiO_2 and CD-modified rGO. The obtained dispersions were mixed in liquid layers, and nanosheet alternating laminates were successfully synthesized.
Keywords : Nanosheet; Azobenzene; Cyclodextrin; Photochromism

ナノシート交互積層体は複数の材料の特性を併せ持つだけでなく、シート間距離を精密に制御でき、またヘテロ界面が広いため材料の機能性をより大きく向上させることができる。従来の積層方法がナノシート間に強い結合が生じるのに対し、本研究ではナノシート間のソフトな結合が特徴的である。合成手法としてはアゾベンゼン及びαシクロデキストリン(α-CD)の包接化反応を用いた。α-CD は包接作用によってトランス体のアゾベンゼンと包摂錯体を形成する[1)]。

酸化チタン(TiO_2)-還元型酸化グラフェン(rGO)ナノシート交互積層体の合成を試みた。TiO_2にアゾベンゼン誘導体（AZO）を、rGO にα-CD を修飾し、それぞれを超音波剥離させることで二つのナノシート分散液を得た。得られた分散液を混合することで、ナノシート交互積層体の合成に成功した。



AZO 及びα-CD の包接作用によるナノシート交互積層体のイメージ

1)A.Ueno, M. Fukushima, and T. Osa, "Inclusion complexes and *Z–E* photoisomerization of β-cyclodextrin bearing an azobenzene pendant"*J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2,* 1990, 1067-1072)

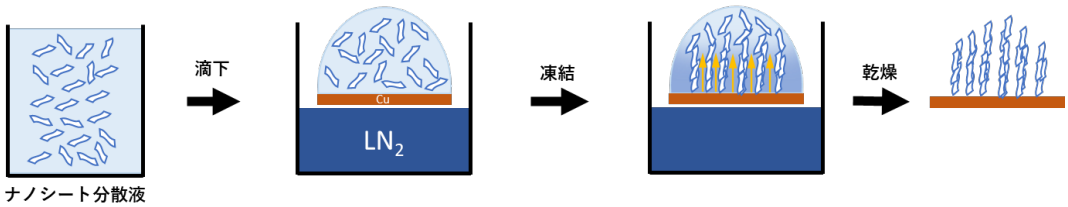
© The Chemical Society of Japan

TiO_2ナノシートを用いた有向凍結による垂直配向薄膜の作製

（東京電大院工[1]）○礒野 拓磨[1]・望月 大[1]
Fabrication of vertically aligned thin films using TiO2 nanosheets by directed freezing
([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*)○Takuma Isono,[1] Dai Mochizuki[1]

Nanosheets, which are nanoscale in thickness and micrometer in length in the plane, have recently attracted attention as two dimensional anisotropic (2D) materials. Fabrication of vertically aligned nanosheet thin films is desirable due to promote material diffusion in the thin film, although nanosheet thin films are deposited horizontally due to their two dimensional anisotropy. Nanosheet thin films prepared by the wet coating method can be manufactured at low cost, and the film thickness and density can be easily controlled by the precursor solution and its coating amount. A directed freezing method can provide a structure in which the ice column grows in one direction, because the coating film is frozen from one direction on the thin film substrate. this method is also applicable to all nanosheets and enables film thickness control in the microscale range. In this study, TiO_2 nanosheets were dispersed in water/IPA and directionally frozen from the substrate to obtain a thin film. The SEM images of the obtained thin films showed that the TiO_2 nanosheets were oriented vertically from the substrate.
Keywords : Nanosheets; Vertically aligned; directed freezing; freeze drying

厚さがナノスケールで、平面内の長さがマイクロメートルであるナノシートは、近年二次元異方性材料(2D)として注目を集めている。また、ナノシートはその二次元異方性により常に水平に堆積するが、薄膜内の物質拡散を促進させるため[1)]、ナノシートが垂直配向した薄膜作製法の開発が望まれている。湿式コーティング法により作製されるナノシート薄膜は、低コストで製造することができ、前駆体溶液とその塗布量によって膜厚や膜密度を容易に制御することが可能である。[2)]有向凍結法は薄膜基板の一方向から塗布膜を凍結させることで、氷柱が一方向に成長した構造を提供できる。また、この方法はすべてのナノシートに適用可能であり、マイクロスケール範囲での膜厚制御を可能にする。本研究では、TiO_2ナノシートを水/IPA に分散させ、基板から有向凍結させ薄膜を得た。得られた薄膜の SEM 像から、垂直配向した TiO_2ナノシートを確認した。



有向凍結によるナノシート薄膜の作製工程

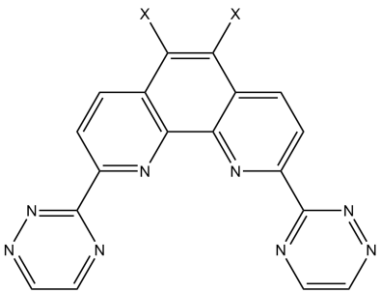
1)Ou Qian, Dou Lin, Xianglong Zhao, and Fangming Han *Chemistry Letters* **2019** 48:8, 824-827
2) Dai Mochizuki, Ryo Tanaka, Sho Makino, Yusuke Ayato, and Wataru Sugimoto *ACS Applied Energy Materials* **2019** *2* (2), 1033-1039

© The Chemical Society of Japan

ハロゲン置換されたフェナントロリン系配位子のアメリシウム/ユウロピウム錯体についての DFT 計算による研究

（広島大院先進理工[1]・広島大 N-BARD[2]）○深澤 優人[1]・中島 覚[1,2]
DFT calculation study of americium/europium complexes with halogen-substituted phenanthroline-type ligands ([1]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, [2]*Natural Science Center for Basic Research and Development, Hiroshima University*)○Yuto Fukasawa,[1] Satoru Nakashima,[1,2]

Bis(triazinyl)phenanthroline(BTPhen) is known as highly minor actinide-selective ligand in the region of selective separation of minor actinide from lanthanides by solvent extraction. It was revealed in previous research [1] that bromine substitution of BTPhen's 5, 6-positions of phenanthroline moiety causes improvement greatly of minor actinide selectivity while no additional report about the detail of this interesting phenomena. In this study, we aimed to reveal the mechanism of selectivity improvement and extraction behavior by DFT calculation and analysis of complexes of halogen-substituted/non-substituted BTPhen and americium/europium. For the case of bromine substitution, results from bonding state analysis between metal and nitrogen donor atoms indicated that electron density at bond critical point (point which show smallest electron density on the bond) increased. Additionally, electron donation to metal center from nitrogen donor atom also increased in the case of americium whereas decreased in the europium case. Molecular orbital overlap population analysis showed results that decreasing anti-bonding contribution of metal-nitrogen bond after substitution.
Keywords : Solvent extraction, Minor actinide, DFT calculation, High-level liquid waste



溶媒抽出によるマイナーアクチノイド・ランタノイド分離の研究において、ビス(トリアジニル)フェナントロリン(BTPhen)は高いマイナーアクチノイド選択性を発揮することが知られている。先行研究[1]において、この BTPhen 系配位子のフェナントロリン環 5,6 位の水素を臭素に置換することにより分離能が大幅に向上することが確認されているが、この理由について詳細に解析した報告はない。本研究では、無置換の BTPhen およびハロゲン置換した BTPhen と代表的なマイナーアクチノイドおよびランタノイドであるアメリシウム・ユウロピウムが成す錯体について、DFT 計算を用いて解析し、選択性が向上した理由や抽出メカニズムを解明することを目標とした。配位子の配位窒素原子―金属間結合の結合状態解析の結果、水素から臭素に置換した場合、まず結合上の鞍点(電荷密度が最小である点)における電荷密度がアメリシウムの場合に増大し、加えて中心金属が配位窒素から受ける電子供与が、ユウロピウムの場合は減少し、アメリシウムの場合は増大することがわかった。また分子軌道重なり密度解析の結果、アメリシウムの場合に反結合的な寄与が減少することも示された。

[1] A. Afsar, D. M. Laventine, L. M. Harwood, M. J. Hudson, A. Geist, *Chem. Commun.*, **2013**, 49, 8534.

© The Chemical Society of Japan

真空凍結乾燥法によるシリカゲル―有機化合物複合材料の合成

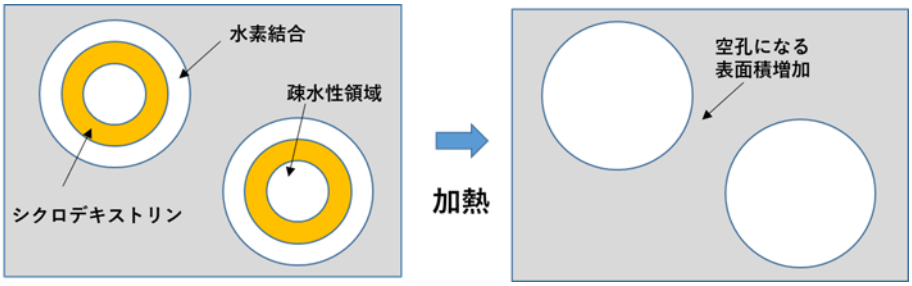
(神戸大工[1])○姚 智超[1]、濱田 直輝[1]、梶並 昭彦[1]

Synthesis of Silica Gel-Organic Compound Composite Material by Vacuum Freeze Drying Method ([1]*The Univ. of Kobe*) ○Zhichao Yao[1], Hamada Naoki[1], Akihiko Kajinami[1]

In our laboratory, we are conducting research on low-temperature synthesis using the vacuum freeze-drying method (FD method) for glass. In this method, a mixture with an organic compound can be easily prepared. The organic compound β-cyclodextrin has hydrophilicity on the outside of the molecule and hydrophobicity on the inside. And it has a ring structure. By this method, silica gel containing β-cyclodextrin was synthesized, and β-cyclodextrin was thermally decomposed by heating to create a high surface area silica gel. We also investigated the synthesis of silica gel containing polypropylene.

Keywords : Vacuum Freeze Drying Method, Silica Gel, Organic-inorganic composite material

本研究室ではガラスの真空凍結乾燥法（FD 法）を用いた低温合成についての研究を行っている。本方法では、容易に有機化合物との混合物を作成できる。有機化合物のβ-シクロデキストリンは分子の外部が親水性を持ち、内部は疎水性である。そして、環状構造を持つ。本法により、β-シクロデキストリンを含むシリカゲルを合成し、加熱によりβ-シクロデキストリンを熱分解することにより、β-シクロデキストリンを鋳型（テンプレート）とした高表面積のシリカゲルの作成を試みた。また、ポリプロピレン含有シリカゲルの合成についても検討を行った。将来、本法で合成された高表面積のシリカガラスを吸着材、触媒担体として使われると考えられる。



シリカ―シクロデキストリン複合材料界面模式図

© The Chemical Society of Japan

[P2-2vn] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Thu. Mar 24, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P2 (Online Meeting)

[P2-2vn-01] Reactions of an anionic diniobium complex bearing a bridging dinitrogen ligand in a side-on end-on fashion

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

[P2-2vn-02] Synthesis of an Anionic Metal– Organic Framework Inducing Magnesium Ion through ion exchange method

○Shinitaro Niwa[1], Masaaki Sadakiyo[1] (1. Tokyo Univ. Sci.)

[P2-2vn-03] Synthesis of novel ruthenium complexes having h^6-arene ligand with a long alkyl chain and their catalytic applications for catalytic reactions in water.

○Misato Wakabayashi[1], Yushi Nakamura[1], Tetuo Ohta[1], Yohei Oe[1] (1. Doshisha University)

[P2-2vn-04] Synthesis and electrochemical properties of a novel Ru complex with a bis(tetrazolyl)pyridine ligand

○Kazuma Ehara[1], Kosuke Sugawa[2], Joe Otsuki[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 2. College of Science and Technology, Nihon University)

[P2-2vn-05] Synthesis and catalytic applications of novel ruthenium complexes containing a cyclopentadienyl ligand bearing a long alkyl chain

○Go Kataoka[1], Kentaro Hara[1], Yushi Nakamura[1], Tetuo Ohta[1], Yohei Oe[1] (1. Doshisha University)

[P2-2vn-06] Formation of an organo-hydride unit on ruthenium complexes containing the coenzyme NAD active site

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

[P2-2vn-07] High-performance hybrid photocatalysts by a new method of loading metal complexes on semiconductor particles.

○Riku Maruyama[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei university)

[P2-2vn-08] The construction of metal-organic frameworks composed of two distinct metal elements using Rh dinuclear complexes with coordination sites

○Yuka Kiyokawa[1], Hikaru Iwami[1], Shinki Fujisawa[1], Saga Yutaka[1], Mio Kondo[1,2], Shigeyuki Masaoka[1] (1. Osaka University, 2. JST PRESTO)

[P2-2vn-09] Rh(II) carboxylate-catalyzed cycloisomerization of sulfonamides with enyne moiety

○Kana Kinjo[1], Ryo Yoni[1], Hayato Shiraki[1], Shunsuke Sueki[1,2], Masahiro Anada[1,2] (1. Faculty of Pharmaceutical Sciences, Musashino University, 2. Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University)

[P2-2vn-10] Development of Red Light-Driven Uncaging Reaction Using Allyl Rhodium Phthalocyanine Complexes

○Mizuki Aono[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1] (1. IIS, The Univ. of Tokyo)

[P2-2vn-11] Synthesis of *N*-Butyl-3-allylindole derivatives using Pd catalyst

○Keita Nakano[1], Takashi Mino[1], Toshiki Yamaoka[1], Yasushi Yoshida[1], Masami Sakamoto[1] (1. Chiba University)

©The Chemical Society of Japan

[P2-2vn-12] Syntheses and characterization of dinuclear Pd(II) complexes with *N*-heterocyclic carbene ligand
○Ryo Onizawa[1], Yui Nagata[1], Takeyoshi Yagyu[1] （1. Nagoya Institute of Technology）

[P2-2vn-13] Catalytic hydrogenation mediated by planer palladium clusters supported by silylene ligands
○Rinako Miyauchi[1], Chikako Yanagisawa[2], Yusuke Sunada[1,2,3] （1. The Univ. of Tokyo, 2. Institute of Industrial Science, 3. JST-PRESTO）

[P2-2vn-14] Photophysical properties and photoreactivities of palladium(II) complexes with an alkynyl ligand
○Ryota Ono[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1] （1. IIS, The Univ. of Tokyo）

[P2-2vn-15] Anion-selective self-assembly of novel Ag(I) coordination polymers bridged by 2,6-di(pyrimidin-4-yl)pyridine
○Yuta Tanaka[1], Masahiko Maekawa[2], Takashi Okubo[1], Takayosi Kuroda[1] （1. Grad. Sch. Sci. Eng., Kindai Univ., 2. Res. Inst. for Sci. and Tech. Kindai Univ.）

[P2-2vn-16] Synthesis of mono- and di-nuclear silver(I) complexes with diamine ligand
○Hizashi Miyauchi[1], Toshiharu Ishizaki[2], Kenji Ohashi[2], Tomoji Ozeki[2] （1. Nihon University, 2. Nihon University）

[P2-2vn-17] Synthesis and Characterization of Semiconductive Coordination Polymers Containing Cd-S Network
○Asuka Nishibe[1], Ryohei Akiyoshi[1], Daisuke Tanaka[1] （1. Kwansei Gakuin Univ.）

[P2-2vn-18] Hydrolysis of tris-phosphate ester by a dinuclear bis(μ-hydroxo)cadmium complex
○Tomomi Oohara[1], Tomohiro Agou[1], Takaaki Hosoya[1], Kazunari Ohira[1], Hidehito Komatsuzaki[2], Yuya Tanaka[3], Munetaka Akita[3], Shiro Hikichi[4] （1. The Univ. of Ibaraki, 2. NIT. Ibaraki College, 3. Tokyo Institute of Tech., 4. The Univ. of Kanagawa）

[P2-2vn-19] Reactivity of Halostannylenes with Bulky Rind Groups
○Yuri Nishikawa[1], Yasuyuki Numata[1], Ikoma Shotaro[1], Sena Kawakami[1], Daisuke Hashizume[2], Tsukasa Matsuo[1] （1. Kindai Univ., 2. RIKEN）

[P2-2vn-20] Evaluation of Adsorption ability of Prussian Blue Analogues toward Group 3 Metal Ions
○Hayato Takahashi[1], Kyoko Enomoto[1], Kazuyuki Ishii[1] （1. IIS, The Univ. of Tokyo）

[P2-2vn-21] Development of the Asymmetric Friedel-Crafts Hydroxyalkylation Using the Chiral Rare Earth Organophosphate
○Shoko Suzuki[1], Ryo Matsuda[2], Yasuo Yokoyama[3] （1. Kyoto Univ. of Educ., 2. Graduate School: Research Division of Education, Kyoto Univ. of Educ., 3. National Institute of Technology, Akita College）

[P2-2vn-22] Synthesis of a new corannulene ligand with five β-diketones and complexation with Eu(III)
○Taiga Matsumoto[1], Ryosuke Tano[1], Mihoko Yamada[1], Tsuyoshi Kawai[1] （1. NAIST）

[P2-2vn-23] Luminescent Terbium Complexes with Linoleic Acid and Valineaminde-bipyridine Derivative
○Tomoki Yoshikawa[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin Univ.）

[P2-2vn-24] Strong enhancement of circularly polarized luminescence of Eu complexes with chirality and helicity by the film formation

©The Chemical Society of Japan

○Ryosuke Takagaki[1], Tatuya Iwasita[2], Hitomi Ohmagari[1], Munetaka Iwamura[2], Koichi Nozaki[2], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin University, 2. Toyama University）

[P2-2vn-25] Structure and luminescence property of the graphene complex with amphiphilic europium complexes

○Hideharu Takahashi[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyamagakuin University）

[P2-2vn-26] Development of Visible-Light-Induced NIR Luminescent Nd Complexes With an Asymmetrical Ligand

○Yuto Ogihara[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin Univ.）

[P2-2vn-27] Structures of tetradentate phenanthroline derivatives and their interactions with lanthanide ions

○Yuto Yoshida[1], Yukina Yamamoto[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin Univ.）

[P2-2vn-28] Excitation wavelength dependence of luminescent Eu complexes linked to anthracene derivative

○Yuki Murata[1], Hitomi Ohmagari[1], Miki Hasegawa[1] （1. Aoyama Gakuin Univ.）

[P2-2vn-29] Europium(III) complexes having bridging β-diketonate ligands

○Kotaro YAKUWA[1], Junpei Yuasa[1] （1. Fac. Sci. TUS）

[P2-2vn-30] Study on synthesis and magnetic entropy of 3d-4f multinuclear complexes with Gd ions

○Honami Ito[1], Takuya Shiga[1], Nozomi Mihara[1], Masayuki Nihei[1] （1. The Univ. of Tsukuba）

[P2-2vn-31] Formation of 2D networks of phthalocyaninato-porphyrinato double-decker complexes : Correlation between molecular arrangement and bulkiness of the phthalocyaninato ligands

○Ikumi Aratani[1], Yoji Horii[1], Daisuke Takajo[2], Takashi Kajiwara[1] （1. Nara Women's Univ., 2. Osaka Univ.）

[P2-2vn-32] Structural diversity of Terbium(III)-bipodal Schiff Base Complex and luminescence properties

○Komatsu Mako[1], Naoki Mashiko[1], Atsuko Suzuki[1], Nobuhiko Iki[1] （1. The Univ. of Tohoku）

[P2-2vn-33] Synthesis of group 4 metal arene complexes supported by phenoxide ligands.

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

[P2-2vn-34] CO_2 photoreduction using a tungsten complex bearing a PNNP-type tetradentate ligand

○Chihiro Yamada[1], Taku Wakabayashi[1], Hiroaki Shibayama[1], Jieun Jung[1], Susumu Saito[1,2] （1. Grad. Sch. Sci. Nagoya University, 2. RCMS, Nagoya University）

[P2-2vn-35] Meso-microscopic single particle analyses of vapor-induced single-crystal to single-crystal phase transition in [$Re(CO)_3Br$(ppt)].

○XIAO MA[1], Kyoko Enomoto[1], Kazuyuki Ishii[1], Yuki Matsuda[2], Masaaki Abe[2] （1. IIS, The Univ. of Tokyo, 2. Graduate School of Science, University of Hyogo）

[P2-2vn-36] Re Carboxylate Intermediate in CO_2 Reduction Reactions Using a Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalyst

○Kei Kamogawa[1], Yusuke Tamaki[1], Osamu Ishitani[1] （1. Tokyo Institute of Technology）

[P2-2vn-37] CO_2 capture and electrocatalytic CO_2 reduction reactions using a Re(I) complex in ethanol

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

©The Chemical Society of Japan

[P2-2vn-38] Photochemical CO_2 Reduction Catalyzed by a Rhenium Complex Bearing Anthryl Group

○Sho Takimoto[1], Shota Sakurai[1], Takashi Nakazono[2], Tohru Wada[1] (1. College of Science, Department of Chemistry, Rikkyo University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University)

[P2-2vn-39] Solvent dependence on photocatalytic CO_2 reduction using metal complexes

○Ayaho Hamada[1], Naomi Yoshizawa[1], Kenichiro Saiki[1], Yoshiyuki Asai[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei University)

[P2-2vn-40] Photophysical Properties of Novel Iridium Porphyrin Complexes with an Aryl Axial Ligand

○Hirohisa Yanagikawa[1], Kei Murata[1], Kazuyuki Ishii[1] (1. IIS, The Univ. of Tokyo)

[P2-2vn-41] Structure of triplatinum complexes with chelating N-heterocyclic carbene ligands bearing a methylene, ethylene, or propylene bridge and control of their reaction sites with silver(I) ion.

○Natsuki Yabune[1], Hiroshi Nakajima[1], Takanori Nishioka[1] (1. Osaka City Univ.)

[P2-2vn-42] Control of luminescence property of salophen-type Pt(II) complexes with carboxyl group by small organic molecules

○Shun Fujii[1], Naoya Kurita[1], Manabu Nakaya[1] (1. Josai University)

[P2-2vn-43] Synthesis and luminescent properties of triazine substituted platinum complexes

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

[P2-2vn-44] Photophysical properties and chromic behavior of Pt(0) complexes bearing phosphine ligands

○Yoji Mizumoto[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] (1. Seikei Univ.)

[P2-2vn-45] Vapochromism and aggregation-induced luminescence in an N-heterocyclic carbene-protected carbon-centered hexagold(I) cluster

○Leonardo Hayato TAKESHIGE[1], Xiao-Li PEI[1], Hitoshi UBE[1], Zhen LEI[1], Mitsuhiko SHIONOYA[1] (1. The University of Tokyo)

[P2-2vn-46] Transmetalation of a carbon-centered hexagold(I) cluster supported by triphenylphosphine ligands with silver(I) ions

○YIWEI WU[1], SHUN SUGIMOTO, ZHEN LEI[1], XIAO-LI PEI[1], HITOSHI UBE[1], MITSUHIKO SHIONOYA[1] (1. The Univ. of Tokyo)

©The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

架橋 side-on end-on 型窒素配位子を持つアニオン性ニオブ二核錯体の反応

（東工大理）○鈴木 直史・石田 豊・川口 博之

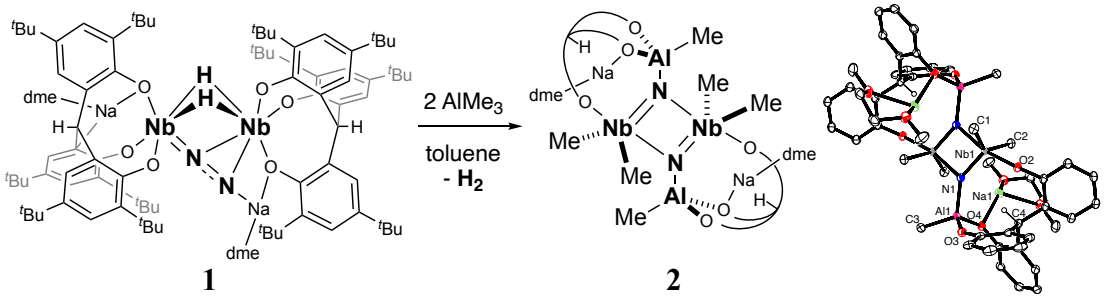
Reactions of an anionic diniobium complex bearing a bridging dinitrogen ligand in a side-on end-on fashion (*Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology*) ○Naofumi Suzuki, Yutaka Ishida, Hiroyuki Kawaguchi

Dinitrogen exhibits a variety of coordination modes in dinuclear complexes. We previously reported that an anionic hydride-bridging diniobium complex reacted with N_2 to generate dinitrogen and nitride complexes, where the reaction outcome depends on the nature of counter cations. In the presence of sodium cation, the side-on end-on dinitrogen complex (**1**) was isolated. Here we present the reaction of **1** with $AlMe_3$ and phenylallene. The reaction of **1** with $AlMe_3$ in a 1:2 ratio in toluene gave the nitride complex **2** in 68% yield along with elimination of H_2 and N_2 cleavage. The complex **2** incorporates $AlMe_3$, and the methyl groups are partially migrated to the Nb metals. When **1** was treated with phenylallene, insertion into the Nb–H bonds took place to produce the allyl complex **3** containing an end-on bridging N_2 moiety. The structures of **2** and **3** were confirmed by X-ray crystallography.

Keywords : dinitrogen complex; hydride complex; phenoxide complex; niobium

二核錯体では窒素分子が多様な配位様式で結合できる。我々は以前に、アニオン性のヒドリド架橋ニオブ二核錯体が N_2 と反応し，窒素錯体あるいはニトリド錯体が生成することを報告した[1]。N_2 の配位様式は対カチオンに依存し、ナトリウムの場合、N_2 配位子が side-on end-on 型でニオブ金属間を架橋した錯体 **1** を与えることを明らかにした。今回、錯体 **1** と $AlMe_3$ およびアレンとの反応を報告する。

錯体 **1** と $AlMe_3$ を 1:2 でトルエン中反応させると錯体 **2** が収率 68% で得られた。反応過程でヒドリド配位子が H_2 として脱離するとともに N_2 配位子の切断が進行し、ニトリド錯体が生成した。$AlMe_3$ はフェノキシド部位およびニトリド配位子に結合することで分子内に取り込まれ、メチル基の一部はニオブ中心に転移している。一方、フェニルアレンとの反応では Nb–H 結合への挿入が起こり、アリル錯体 **3** が得られた。錯体 **3** では N_2 配位子が end-on 型で 2 つのニオブ金属を架橋している。錯体 **2** および **3** の構造は X 線構造解析により明らかにした。



1 **2**

1) S. Suzuki, Y. Ishida, H. Kameo, S. Sakaki, H. Kawaguchi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 13444.

© The Chemical Society of Japan

イオン交換法によりマグネシウムイオンを導入したアニオン性配位高分子の合成

（東理大理[1]）○丹羽 真太郎[1]・貞清 正彰[1]
Synthesis of an Anionic Metal–Organic Framework Including Magnesium Ion through Ion Exchange Method ([1]*Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science*) ○Shintaro Niwa,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

Porous metal–organic frameworks (MOFs) have attracted much attention because of their potential applications such as gas storage, separation, and conductive materials. We have focused on creating novel multivalent ion conductors using MOFs, which are expected to be applied for electrolytes of next generation secondary batteries.[1)] In this study, we tried to create a single magnesium-ion (Mg^{2+}) conducting MOF using anionic framework. We employed MOF-688 as a mother framework, having an anionic framework with the counter cation, tetrabutylammonium (TBA^+), in its pores.[2)] We introduced Mg^{2+} into the pores of MOF-688 through ion exchange reaction and evaluated ionic conductivity of the prepared sample. The X-ray powder diffraction pattern of the sample after the ion exchange suggested a loss of crystallinity. However, after the sample was immersed in the TBA^+ solution, the original pattern was slightly recovered, indicating that the framework of Mg^{2+}-included MOF was not collapsed. Ionic conductivity of the Mg^{2+}-included MOF was evaluated by alternating current impedance measurements.
Keywords : Ionic conductor; Metal–organic framework; Magnesium ion

多孔質材料である配位高分子（PCP または MOFs）は、ガス貯蔵や分離、イオン伝導材料としての応用が期待されており、近年盛んに研究されている。我々は配位高分子を用いた新規な多価イオン伝導体の創製を目指し、次世代二次電池電解質として重要であるマグネシウムイオン（Mg^{2+}）伝導体に着目し、研究を行っている[1)]。本研究では、Mg^{2+}のシングルイオン伝導体を創出することを指向し、母骨格として、アニオン性フレームワークを有し、対カチオンであるテトラブチルアンモニウム（TBA^+）が細孔内に存在する MOF-688[2)]を用い、Mg^{2+}含有配位高分子の合成を試みた。$Mg(TFSI)_2$（$TFSI^-$ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)のアセトニトリル溶液に MOF-688 を浸し、細孔内の TBA^+をイオン交換することにより、Mg^{2+}を導入した。得られた試料の ICP-AES 測定の結果、細孔内に存在する TBA^+が Mg^{2+}と化学量論的にイオン交換していることがわかった。イオン交換前後での粉末 X 線回折(XRPD)測定の結果、Mg^{2+}にイオン交換した試料では、結晶性が失われることがわかった（図 1）。一方で、イオン交換後の試料を再び TBA^+を含む溶液に浸し、再度 TBA^+を導入した試料では、母骨格と類似した XRPD パターンが見られた（図 1）。このことから、Mg^{2+}を導入した試料は、非晶質であるものの、配位高分子の骨格構造は崩壊していないことが示唆された。得られた試料のイオン伝導度は交流インピーダンス測定により評価し、Mg^{2+}を導入した試料がイオン伝導性を示すことを確認した。

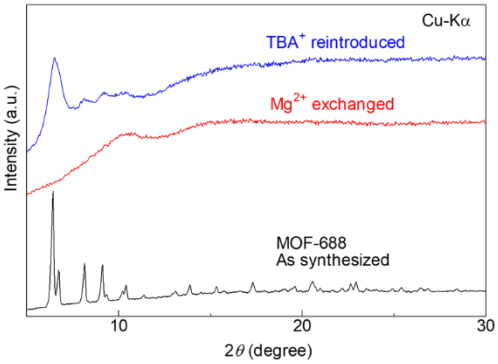


図 1. MOF-688 のイオン交換前後の XRPD パターン

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, *38*, 21124-21130.
2) W. Xu, O. M. Yaghi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 17522-17526.

© The Chemical Society of Japan

長鎖アルキル鎖を備えたη^6-arene 配位子を有する新奇ルテニウム錯体の合成と水中での触媒反応

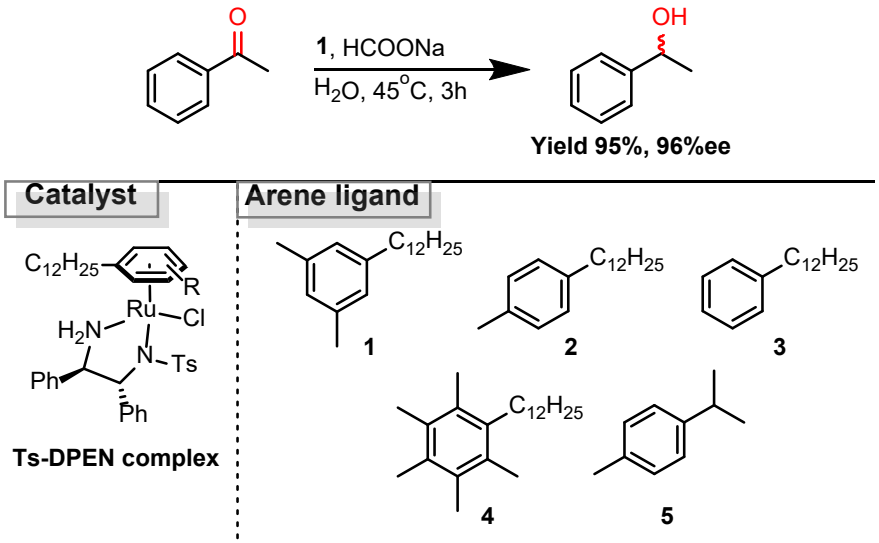
（同志社大生命医）○若林 美賢・中村 祐士・太田 哲男・大江 洋平

Synthesis of novel ruthenium complexes having η^6-arene ligand with a long alkyl chain and their catalytic application in water. (*Doshisha University*) ○Misato Wakabayashi, Yushi Nakamura, Tetsuo Ohta, Yohei Oe.

A novel ruthenium complex having 1-dodecyl-3,5-methylbenzene as a η^6-arene ligand was synthesized. Thus, $RuCl_3nH_2O$ was reacted with 1-dodecyl-3,5-dimethyl-1,4-cyclohexadiene to afford $[RuCl_2$(1-dodecyl-3,5-methylbenzene)$]_2$ (**1**). This dimeric Ru complex **1** was reacted with (*R*,*R*)-TsDPEN to obtain the corresponding piano stool ruthenium complexes. Asymmetric transfer hydrogenation of acetophenone was carried out in the presence of the obtained ruthenium complex by use of HCOONa as hydride sauce in water at 45℃ for 3h. To give 1-phenyl ethanol in 95% yield with 96%ee.

Keywords : Ruthenium complex; Long alkyl chain; In water; η^6-arene; Catalytic application.

η^6-arene に長鎖アルキル鎖を有する新奇 dimer 型ルテニウム錯体 $[RuCl_2(\eta^6\text{-arene})]_2$ を合成し、水中での挙動を検討した。すなわち、1-dodecyl-3,5-dimethylbenzene の Birch 還元により得られたシクロヘキサジエンを $RuCl_3$ nH_2O と反応させ，新奇ルテニウム錯体$[RuCl_2$(1-dodecyl-3,5-methylbenzene)$]_2$ (**1**) を合成し、その触媒活性を検討した。錯体 **1** と(*R*, *R*)-TsDPEN より、得られた錯体 (0.5 mol%)存在下，HCOONa を水素源として acetophenone を水中、45℃で 3 時間反応させると 1-phenyl ethanol が収率 95%、96% ee で得られることが明らかになった．他の長鎖アルキル基で置換したη^6-arene 配位子を有する錯体 (**2-5**) の触媒活性の検討を行っており，本発表ではそれらの結果も併せて報告する．



© The Chemical Society of Japan

ビステトラゾリルピリジンを配位子とする新規 Ru 錯体の合成と電気化学特性

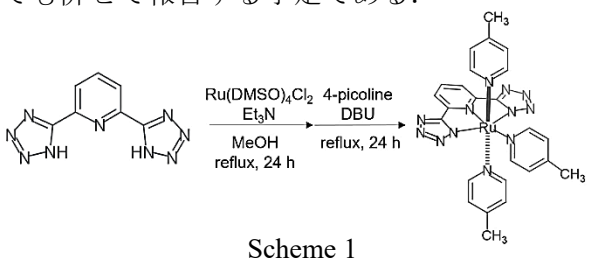
（日大院理工[1]・日大理工[2]）○江原 主真[1]・須川 晃資[2]・大月 穣[2]

Synthesis and electrochemical properties of a novel Ru complex with a bis(tetrazolyl)pyridine ligand ([1]*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*, [2]*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Kazuma Ehara[1] , Kosuke Sugawa[2] , Joe Otsuki[2]

In mononuclear Ru complexes as water oxidation catalysts, strong electron-donating ligands lower the redox potential ($Ru^{III/II}$) and improve the performance. Previously, we used bis(tetrazolyl)pyridine (BTP) as a ligand for ruthenium complexes as sensitizing dyes in dye-sensitized solar cells. Since BTP becomes a divalent anion when coordinated with Ru, high electron-donating ability can be expected. Therefore, we designed a novel ruthenium complex with BTP as a ligand, aiming at a water oxidation catalyst. BTP was coordinated to $Ru(DMSO)_4Cl_2$ by refluxing in MeOH with Et_3N as a base. Next, by refluxing 4-picoline with DBU as a base, $Ru(BTP)(picoline)_3$ was synthesized (Scheme 1). This complex has a redox potential ($Ru^{III/II}$) of 0.446 V (vs. Fc^+/Fc) in acetonitrile and the electron-donating ability of the ligand is stronger than $[Ru(bpy)_3]^{2+}$ (0.933 V). We will report on the catalytic ability and spectroscopic properties of this complex.

Keywords : Bis(tetrazolyl)pyridine; Electrochemical property; Metal complex; Ruthenium complex;

単核 Ru 錯体において，電子供与性が強い配位子は酸化還元電位（$Ru^{III/II}$）を下げ，水の酸化触媒としての性能を向上させる[1]．以前，我々はビステトラゾリルピリジン（BTP）を，色素増感太陽電池の増感色素のルテニウム錯体の配位子として用いた[2]．BTP は Ru と配位するとき二価の陰イオンになるため，高い電子供与性が期待できる．そこで，水の酸化触媒を目指し，BTP を配位子とした新たなルテニウム錯体を設計した．Et_3N を塩基とし，MeOH 中で還流させることにより $Ru(DMSO)_4Cl_2$ に BTP を配位させた．次に，DBU を塩基として，4-ピコリンを溶媒として還流させることによりそれを配位させ，$Ru(BTP)(picoline)_3$ を合成した（Scheme 1）．この錯体は，アセトニトリル中で酸化還元電位（$Ru^{III/II}$）が 0.446 V（vs. Fc^+/Fc）であり，$[Ru(bpy)_3]^{2+}$（0.933 V）よりも，配位子の電子供与性が高いことがわかった．この錯体について，触媒能や分光学的性質についても併せて報告する予定である．



Scheme 1

1) L. Duan et al., *ChemSusChem*, **2011**, *4*, 238-244.
2) G. Wu et al., *J. Power Sources*, **2016**, *307*, 416-425.

© The Chemical Society of Japan

長鎖アルキル基が置換した Cp 系配位子をもつ新奇ルテニウム錯体の合成と利用

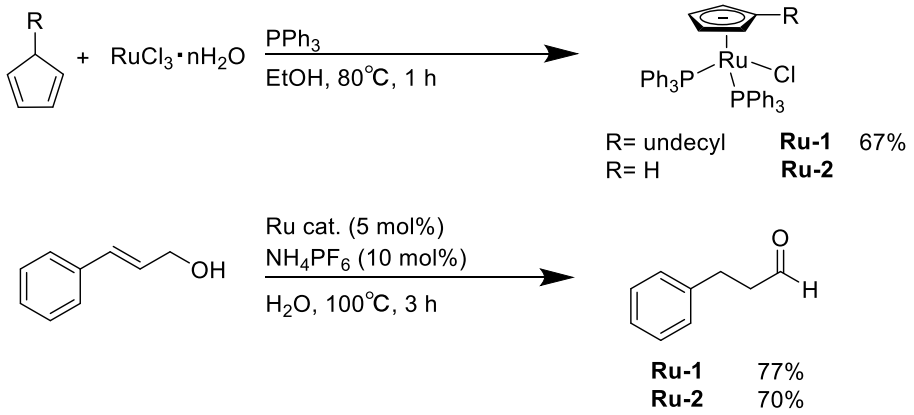
（同志社大生命医）○片岡　豪・原　謙太郎・中村 祐士・太田 哲男・大江 洋平

Synthesis and catalytic applications of novel ruthenium complexes containing a cyclopentadienyl ligand bearing a long alkyl chain (*Doshisha University*) ○Go Kataoka, Kentaro Hara, Yushi Nakamura, Tetsuo Ohta, Yohei Oe.

A novel ruthenium complex with a cyclopentadiene ligand substituted with a long chain alkyl group was synthesized. Thus $RuCl_3 \cdot nH_2O$ was reacted with undecylcyclopentadiene (C_{11}-Cp-H) and PPh_3 in refluxed EtOH to afford (C_{11}-Cp)RuCl(PPh_3)$_2$ **(Ru-1)**. And the catalytic activity of this ruthenium complex in water was investigated. In addition, the catalytic activity in water was compared with that of a ruthenium complex without long chain alkyl groups **(Ru-2)**. The detailed results will be presented in this poster session.
Keywords : Ruthenium; Catalytic Reactions; Green Chemistry;

ルテニウム錯体は様々な反応の触媒として広く使われている. それらの触媒を用いて反応を行う際, 有機物が水に難溶なことから, 一般に有機溶媒が使用されているが, 環境への負担が問題視されており, 水中で機能する触媒が求められている.[1)]

本研究では, undecylcyclopentadiene (C_{11}-Cp) 配位子をもつ新奇ルテニウム錯体を合成し, 水中での触媒反応への応用を調査した. さらに, その水中での触媒活性を検討した. すなわち undecylcyclopentadiene(C_{11}-Cp-H) と $RuCl_3 \cdot nH_2O$, PPh_3 を EtOH 中, 加熱還流下にて反応させ (C_{11}-C_p)RuCl(PPh_3)$_2$ **(Ru-1)** を合成し, 収率 67%で得た. 得られた **Ru-1** と長鎖アルキル基をもたない既知の錯体 **Ru-2** との触媒活性を, アリルアルコール類の異性化反応にて比較した. その結果, 5 mol%の **Ru-1**, 10 mol%の NH_4PF_6 存在下, 3-phenyl-2-propen-1-ol を水中, 100℃で 3 時間反応させると 3-phenylpropionaldehyde が収率 77%で得られ, 同条件下では, **Ru-2** より高い触媒活性を示した. さらなる長鎖アルキル基の有無の効果については, 現在も引き続き検討している.



1) T. Kitanosono, K. Masuda, P. Xu, and S. Kobayashi, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 679-746.

© The Chemical Society of Japan

補酵素 NAD 活性部位を有するルテニウム錯体上での有機ヒドリド生成反応

（福島大院理工[1]）○馬場大輔[1]，高瀬つぎ子[1]，大山大[1]

Formation of an organo-hydride unit on ruthenium complexes containing the coenzyme NAD active site ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Fukushima University*)
○Daisuke Baba[1], Tsugiko Takase[1], Dai Oyama[1]

It is known that coenzyme NAD takes two states, oxidized NAD^+ and reduced NADH species, and it can reversibly transfer hydrogen as the hydride ion *in vivo*. Previously, we have reported the synthesis and properties of ruthenium complexes with an oxidized NAD^+ active site[1]. In this study, we attempted to convert NAD^+-type complexes to the corresponding reduced NADH-type ones by photo- or electrochemical reductions under mild conditions.

Keywords : Ruthenium; Coenzyme NAD; Organo-hydride; Photochemistry; Electrochemistry

生体内で電子伝達体として機能する補酵素 NAD は，酸化型（NAD^+）と還元型（NADH）の 2 つの状態をとり，ヒドリドイオンを介した水素移動を行う．NAD モデル反応を人工的に構築する方法の 1 つとして NAD モデル化合物を金属錯体に取込むことにより，安定な反応系を創出することが可能となる．とりわけ高活性な触媒として機能するルテニウム錯体を利用することで，NAD モデル反応研究の進展が期待される．本研究では，最近報告した NAD^+部位を有するルテニウム錯体（**NAD^+型錯体**）[1]を用いて光または電気化学的還元による還元型（**NADH 型錯体**）への変換を試みた（**Fig. 1**）．光反応では，有機ヒドリド生成に加えて非対称な NAD モデル配位子に基づく幾何異性化や単座配位子 L の置換反応の可能性があるため，還元反応の前駆体（**NAD^+型錯体**）の分子構造の確認や光照射時間および波長の選択は重要である．さらに，水素源や犠牲試薬，電気化学的還元における電解電位なども含めた反応条件の検討を行い，ルテニウム錯体上での新たな NAD モデル反応の構築を目指した．

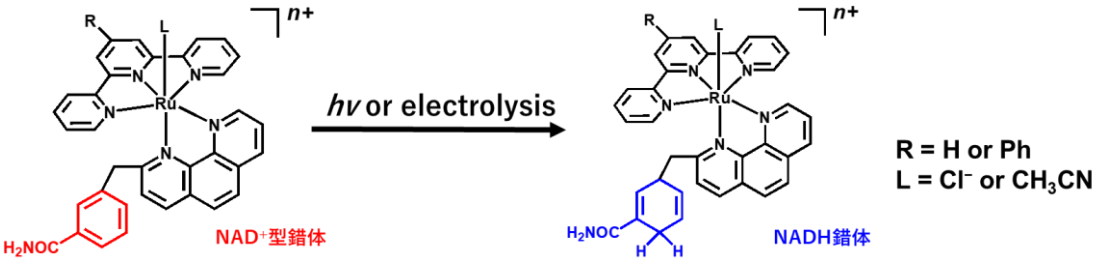


Fig. 1. 本研究で検討したルテニウム錯体上での補酵素 NAD モデル反応．

[1] D. Baba *et al.*, CSJ-TOHOKU21, 2P025, **2021**.

© The Chemical Society of Japan

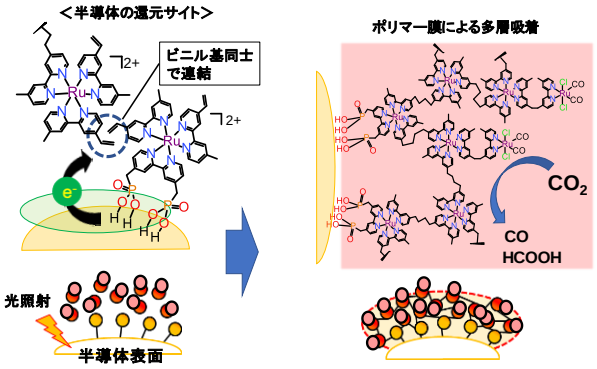
半導体粒子への金属錯体の新規担持法による高性能な複合型光触媒の創製

（成蹊大学）○丸山　陸・山﨑　康臣・坪村　太郎
High-performance hybrid photocatalysts by a new method of loading metal complexes on semiconductor particles (*Seikei University*) ○ Riku Maruyama, Yasuomi Yamazaki, Taro Tsubomura

The hybrid photocatalyst[1] that consists of metal complexes and semiconductor particles is a new type of photocatalyst having both high photooxidation power and high reduction reaction selectivity. This photocatalyst is typically prepared utilizing interactions between the semiconductor surface and adsorbent groups such as phosphonic acid introduced on the ligand of the metal complex. However, since the loading form of the complex is single-layer adsorption, there are problems such as a low loading amount and easy desorption. In this study, a reductive polymerization reaction using photoelectrons generated on the semiconductor surface was used as a new loading method. By using the reductive polymerization reaction[2] between vinyl groups introduced on the ligand of the metal complex, multiple layers of the complex are laminated. This method improves loading amount, light absorption amount and the adsorption durability.

In the hybrid photocatalyst prepared by using carbon nitride as a semiconductor and Ru catalyst as a catalyst of a metal complex, the amount of reduction product is increased by about 5 times that of the conventional hybrid photocatalyst by single layer adsorption.

Keywords : CO_2 reduction; Photocatalyst; Metal complex; Semiconductor;



金属錯体と半導体から成る複合型光触媒[1]は高い光酸化力と高い二酸化炭素還元反応選択性を併せ持つ新しいタイプの光触媒である。複合型光触媒は、金属錯体が配位子上に導入したホスホン酸などの吸着基によって半導体表面間と相互作用することによって調製される。しかし、錯体の担持形態が単層吸着となるため、低い担持量、塩を含む溶液中での容易な脱離などの問題点がある。本研究では、光照射によって半導体表面上に生成する光電子を利用した還元重合反応を金属錯体の新規担持方法として利用した。金属錯体の配位子上に導入したビニル基どうしの還元的な重合反応[2]を用いることで半導体表面に多層吸着させ、担持量増加とそれに金する光吸収量の増加、吸着耐久性の向上が確認された。

半導体としてカーボンナイトライド、金属錯体の触媒に Ru 触媒系を用いて調製した複合型光触媒では、従来の単層吸着による複合型光触媒と比較して還元生成物の生成量が 5 倍程度まで大幅に向上した。

1) K. Sekizawa, *et al. J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 4596.
2) R. Kamata, *et al. ACS Appl. Mater. Interfaces,* **2019**, *11*, 5632.

© The Chemical Society of Japan

配位サイト導入型 Rh 二核錯体を用いた異種金属混合型金属有機構造体の構築

(阪大院工[1]・JST さきがけ[2]) ○清川 結加[1]・石見 輝[1]・藤澤 信樹[1]・嵯峨 裕[1]・近藤 美欧[1,2]・正岡 重行[1]

Construction of Metal-Organic Frameworks Composed of Two Distinct Metal Elements Using Rh Dinuclear Complexes with Coordination Sites ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*JST PRESTO*) ○Yuka Kiyokawa,[1] Hikaru Iwami,[1] Shinki Fujisawa,[1] Yutaka Saga,[1] Mio Kondo,[1,2] Shigeyuki Masaoka[1]

Artificial photosynthesis, which enables the production of clean chemical energy sources, has been attracting attention as one of solutions to the serious environmental problems we are currently facing. In this study, we focused on the development of catalysts for water splitting and aimed to construct metal-organic frameworks composed of two distinct metal elements using a coordination site-introduced dinuclear Rh complex ($[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$) with the ultimate goal of simultaneously performing both oxidation and reduction. $[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$ was synthesized by the reaction of terephthalic acid derivatives containing benzyl groups with $Rh_2(OAc)_4$, followed by deprotection of the benzyl groups. Various physical properties of $[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$ were investigated. In addition, the reaction of Co and Cu ions with $[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$ were performed, and PXRD confirmed that the obtained powder have crystallinity. We also succeeded in obtaining single crystals of coordination polymers by the reaction of $[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$ and $Co(NO_3)_2$ in a mixture of DMF and water at 60 °C.

Keywords : Multinuclear Metal Complex; MOFs

現在抱えている深刻な環境問題の解決手段としてクリーンな化学エネルギー源の生産を可能にする人工光合成に注目が集まっている。本研究ではその中でも水の分解反応に着目し、酸化反応・還元反応それぞれを促進可能な触媒サイトを有した異種金属混合型金属有機構造体の構築を目的とした。その為に、配位サイト導入型 Rh 二核錯体（$[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$）を前駆体とした金属有機構造体の構築を試みた。$[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$は、ベンジル基を含んだテレフタル酸誘導体と $Rh_2(OAc)_4$ を反応させたのち、ベンジル基を脱保護することによって得た。$[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$については各種測定を行い、その構造ならびに物性を明らかにした。続いて、$[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$と Co、Cu イオンを反応させたところ、粉末X線回折測定によりにて結晶性を有する化合物が合成可能であることが見出された。更に、$[Rh_2(1,4\text{-}Hbdc)_4]$と $Co(NO_3)_2$ を DMF と水の混合溶媒で加熱することによって単結晶を得、構造解析を行うことに成功した。その結果、Rh 二核錯体が Co イオンによって架橋された無限構造を有する配位高分子が構築されていることが確認された（**Figure 1**）。当日は得られた配位高分子の構造・物性についても報告する。

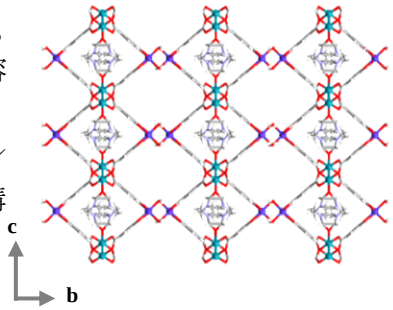


Figure 1

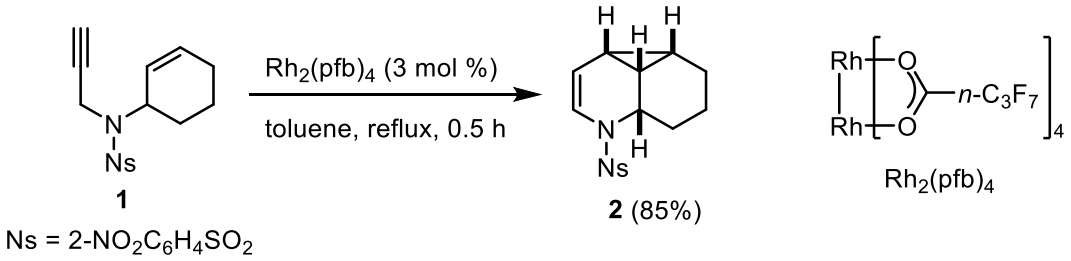
© The Chemical Society of Japan

Rh(II)カルボキシラート錯体触媒によるエンイン部位をもつスルホンアミドの環化異性化反応

（武蔵野大薬[1]・武蔵野大薬学研究所[2]）○金城 加奈[1]・米内 凌[1]・白木 颯人[1]・末木 俊輔[1,2]・穴田 仁洋[1,2]
Rh(II) carboxylate-catalyzed cycloisomerization of sulfonamides with enyne moiety ([1]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*, [2]*Research Institute of Pharmaceutical Sciences, Musashino University*) ○Kana Kinjo,[1] Ryo Yonai,[1] Hayato Shiraki,[1] Shunsuke Sueki,[1,2] Masahiro Anada[1,2]

An efficient method for the catalytic construction of cyclopropane-fused tricyclic scaffolds through cycloisomerization of *N*-cyclohexenyl-*N*-propargylsulfonamides was developed. The use of dirhodium(II) tetrakis(heptafluorobutyrate), which features strongly electron-withdrawing carboxylate ligands, proved to be the catalyst of choice in terms of catalyst activity and chemoselectivity. A range of enyne substrates bearing alkyl or aryl substituents on the cyclohexenyl moiety were cyclized to produce tricyclic sulfonamides in good to high yields.
Keywords : Rhodium; Dinuclear Complex; Cycloisomerization; Platinum

ヘテロ原子でつながれた 1,6-エンインの環化異性化反応はシクロプロパン環が縮環した多環式複素環骨格を構築する反応として多くのグループにより精力的に研究されているが、*N*-シクロヘキセニル-*N*-プロパルギルスルホンアミド **1** を基質とする環化異性化反応はこれまでほとんど検討されていなかった[1)]。我々は、**1** の環化異性化反応で得られるシクロプロパン環が縮環した三環性スルホンアミド **2** が *cis*-デカヒドロキノリンアルカロイドまたは関連誘導体合成のための有用なビルディングブロックになると考え、本反応の条件最適化を検討した。その結果、二核ロジウム(II)カルボキシラート錯体 $Rh_2(pfb)_4$ (pfb = perfluorobutyrate)を用いてトルエン中加熱すると高収率で **2** が得られることが分かった[2)]。本発表では、本反応の適用範囲および環化生成物の変換反応について紹介する。



1) (a) Kim, S. M.; Lee, S. I.; Chung, Y. K. *Org. Lett*. **2006**, *8*, 5425. (b) Dube, J. W.; Zheng, Y.; Thiel, W.; Alcarazo, M. *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138*, 6869.
2) Rh(II)錯体を触媒とする 1,6-エンインの環化異性化反応 : (a) Chatani, N.; Kataoka, K.; Murai, S.; Furukawa, N.; Seki, Y. *J. Am. Chem. Soc*. **1998**, *120*, 9104. (b) Ota, K.; Lee, S. I.; Tang, J. M.; Takachi, M.; Nakai, H.; Morimoto, T.; Sakurai, H.; Kataoka, K.; Chatani, N. *J. Am. Chem. Soc*. **2009**, *131*, 15203.

© The Chemical Society of Japan

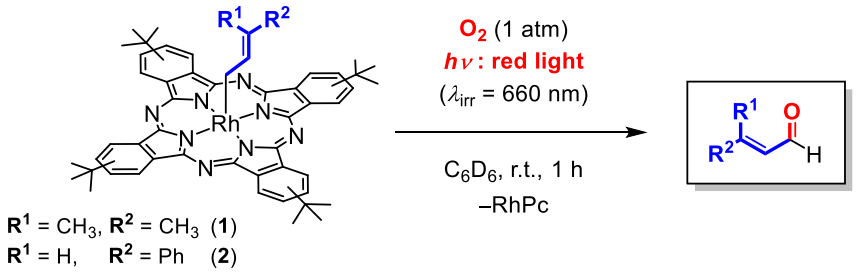
アリルロジウムフタロシアニン錯体による赤色光アンケージング反応の開発

（東大生研[1]・JST ACT-X[2]）○青野 瑞生[1]・村田 慧[1,2]・石井 和之[1]
Development of Red Light-Driven Uncaging Reactions by Allyl Rhodium Phthalocyanine Complexes (*Institute of Industrial Science, the University of Tokyo*) ○Mizuki Aono, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Photouncaging reactions releasing a cytotoxic carbon-based electrophile is useful for development of a new type of cancer therapy. In this study, we synthesized the organorhodium(III) phthalocyanine complexes with an allyl ligand at axial position and investigated their photophysical properties and photoreactivities. All complexes showed an intense absorption band attributable to the π-π* transition of the phthalocyanine ring in red-light region. Those successfully released the corresponding α,β-unsaturated aldehyde upon red-light irradiation in the presence of oxygen.
Keywords : Phthalocyanine; Rhodium Complex; Photouncaging

生体組織透過性の高い赤色光により炭素求電子剤を放出し、細胞死を導く光アンケージング反応の開発は、新しいがん治療法の構築に有用と考えられる。当研究室では以前、軸位にメチル配位子を有する有機ロジウム(III)フタロシアニン錯体が、酸素共存下、赤色光励起によりホルムアルデヒドを与えることを見出している[1)]。そこで本研究では、酸素下で細胞死を導く α,β-不飽和アルデヒドへと変換可能なアリルラジカルの赤色光アンケージングを目指し、軸位にアリル配位子を有する有機ロジウムフタロシアニン錯体の光物性および光反応性を調べた。

まず、軸位にプレニルあるいはシンナミル配位子を有するロジウムフタロシアニン錯体をそれぞれ新規合成した。両錯体の電子吸収スペクトルを測定したところ、いずれも赤色光領域にフタロシアニン環のπ-π*遷移に由来する強い吸収帯を観測した。そこで、これらの錯体に酸素共存下で赤色定常光を照射したところ、それぞれ軸配位子に対応するα,β-不飽和アルデヒドが良好な収率で生成することが明らかとなった。本発表では、その光反応性について詳細を報告する。



1) K. Murata, Y. Saibe, R. Misawa, Y. Ikeuchi, K. Ishii, *240th ECS Meeting*, **2021**, B08-0762.

© The Chemical Society of Japan

Pd 触媒を用いた *N*-ブチル-3-アリルインドール誘導体の合成

（千葉大院工）三野　孝・○中野　景太・山岡　敏樹・吉田　泰志・坂本　昌巳

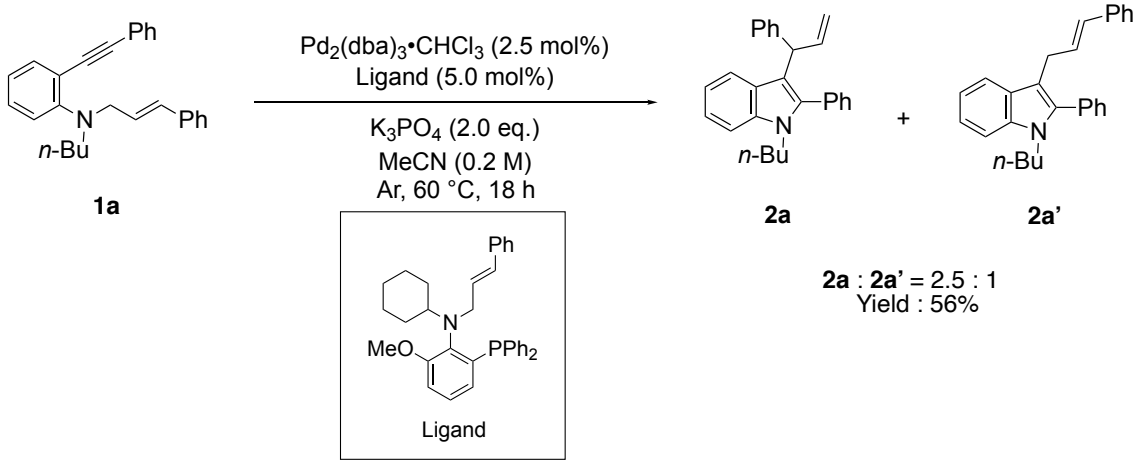
Synthesis of *N*-Butyl-3-allylindole Derivatives Using Pd Catalyst

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) Takashi Mino, ○Keita Nakano, Toshiki Yamaoka, Yasushi Yoshida, Masami Sakamoto

Many biologically active natural organic compounds and medicines have an indole structure, and a method for efficient synthesis of indole derivatives is expected. We previously reported the Pd-catalyzed intramolecular reaction of *N*-allyl-*N*-tosyl-2-ethynylaniline derivatives using P,olefin type ligand gave the corresponding 3-allylindole derivatives in good yields. In this study, the intramolecular reaction of *N*-butyl-*N*-cinnamyl-2-ethynylaniline derivative **1a** was carried out using 2.5 mol % of Pd catalyst ($Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$), 5.0 mol % of ligand, and 2 equiv. of tripotassium phosphate in acetonitrile. The corresponding product was obtained in 56% yield (branch type 3-allylindole **2a** : linear type 3-allylindole **2a'** = 2.5 : 1). We also report the optimal conditions in this reaction.

Keywords : Indole; Pd catalyst

多くの生物活性な天然有機化合物や医薬品はインドール骨格を有しており、インドール誘導体を効率的に合成する方法が期待されている。これまで当研究室では、パラジウム触媒を用いた *N*-アリル-*N*-トシル-2-エチニルアニリン誘導体の分子内反応において、P, オレフィン型配位子を用いることで、対応する 3-アリルインドール誘導体が良好な収率で得られることを報告している。本研究では、*N*-ブチル-*N*-シンナミル-2-エチニルアニリン誘導体 **1a** を用い、アセトニトリル中、パラジウム触媒($Pd_2(dba)_3 \cdot CHCl_3$)2.5 mol %、配位子 5.0 mol%、リン酸三カリウム 2 当量存在下で分子内反応を行ったところ、対応する生成物が収率 56%で得られた。(branch 型 3-アリルインドール **2a** : linear 型 3-アリルインドール **2a'** = 2.5 : 1)。また、条件検討を行った結果、branch 型の **2a** が選択的に得られた (**2a** : **2a'** = >20 : 1)ので、それらの結果についても報告する。



© The Chemical Society of Japan

二核 Pd(II)*N*-ヘテロ環カルベン錯体の合成と性質

（名工大院工）○鬼澤諒・永田唯・柳生剛義
Synthesis and characterization of dinuclear Pd(II) complexes with *N*-heterocyclic carbene ligand (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Ryo Onizawa, Yui Nagata, Takeyoshi Yagyu

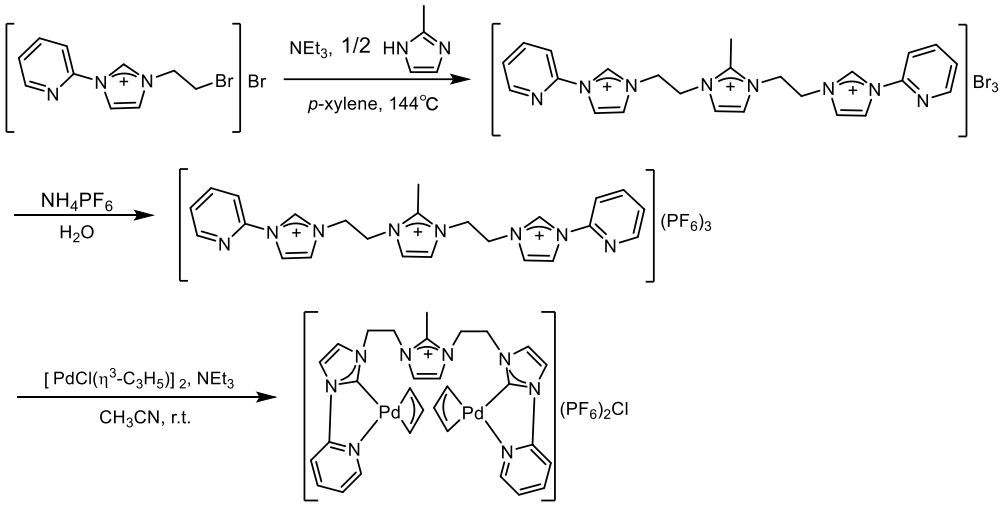
N-heterocyclic carbene (NHC) have attracted attention as useful supporting ligand that give stable and highly active complexes because of the formation of strong metal-carbon bonds and the activation of the reaction site by the strong trans effect. Dinuclear complexes have been reported their unique reactivities due to the interaction between metals and/or between substrates coordinated to the metal center. However, there are a few reports and their catalytic details are not clear. In this study, we synthesized dinuclear Pd(II)-NHC complexes and investigated their catalytic activity.

NHC ligand precursors containing pyridyl groups and the corresponding dinuclear Pd(II)NHC complexes with π-allyl complexes and others were synthesized. Their catalytic activities were investigated and compared with those of mononuclear complex having similar structure.

Keywords : Palladium complex; N-heterocyclic carbene; Homogeneous catalyst; Dinuclear complex

N-ヘテロ環カルベン(NHC)は、強力な金属-炭素結合の形成や、強いトランス効果による基質反応部位の置換活性化が可能なため、安定かつ高活性な錯体を与える有用な支持配位子として注目されている。また、二核錯体は金属間の相互作用や金属中心に配位した基質同士による相互作用により、特異的な触媒活性を示すことが報告されているが、合成例が少なく詳細は明らかになっていない。そのため、本研究では二核 Pd(II)NHC 錯体を合成し、その特性を明らかにすることを目的とした。

はじめに、ピリジル基を含む NHC 配位子前駆体を合成し、π-アリル錯体などを有する対応する二核 Pd(II)NHC 錯体を新規に合成した。また、それらの錯体の触媒能を検討し、類似の構造を有する単核錯体との比較・検討を行った。



© The Chemical Society of Japan

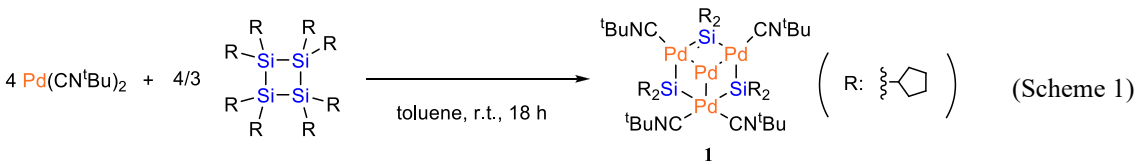
平面状構造を有するシリレン架橋 Pd クラスターによる触媒的水素化反応

Catalytic hydrogenation mediated by planer palladium clusters supported by silylene ligands

([1] 東大院工・[2] 東大生産研・[3]JST さきがけ)○宮内梨菜子 [1]・柳沢千夏子 [1]・砂田祐輔 [1,2,3]
([1]Department of applied chemistry, School of engineering The University of Tokyo, [2]Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, [3]JST-PRESTO) Rinako Miyauchi[1], Chikako Yanagisawa[1], Yusuke Sunada[1,2,3]

In our laboratory, we have developed the synthesis of a series of transition metal clusters supported by organosilicon ligands. We found that a planer cluster consisting of four palladium atoms, synthesized from the reaction of $Si_4(C_5H_9)_8$, and $Pd(CN^tBu)_2$ (Scheme 1), showed high catalytic activity as homogeneous catalysts in hydrogenation of alkenes[1]. In this study, we wish to report the further details on palladium cluster catalyzed hydrogenation reactions, and application of them as heterogeneous catalysts in hydrogenation by immobilizing on carbon. This cluster **1** on carbon shows high versatilities to multisubstituted alkenes and alkenes having functional groups.
Keywords：Palladium; Cluster; Catalyst; Hydrogenation; Silylene ligand

当研究室では、有機ケイ素化合物を架橋配位子とする金属クラスターの開発を行っている。これまでには、$Si_4(C_5H_9)_8$ と $Pd(CN^tBu)_2$ との反応から、平面状パラジウム 4 核クラスター$Pd_4(SiR_2)_3(CN^tBu)_4$ (**1**) [1]を合成した。クラスター1 は、均一系触媒としてアルケンの水素化反応に対して高活性を示すことを見出してきた。本研究では、さらなる水素化活性の詳細について検討すべく、クラスター1 を不均一系触媒に展開する試みとして、活性炭上への担持を行い、触媒機能の検討を行った。cyclooctatetrasilane と $Pd(CN^tBu)_2$ をトルエン中で室温にて反応させることで得たクラスター1 を、活性炭とともにジエチルエーテル中で室温にて撹拌し、活性炭担持クラスター**1** を得たした(Scheme 1)。得られた活性炭担持クラスター1 は、一般に水素化が困難な多置換アルケンの水素化も高効率的に触媒することを見出した。



1) C.Yanagisawa, S. Yamazoe, Y. Sunada, *Chem. Cat. Chem.* **2021**, *13*, 169-173.

© The Chemical Society of Japan

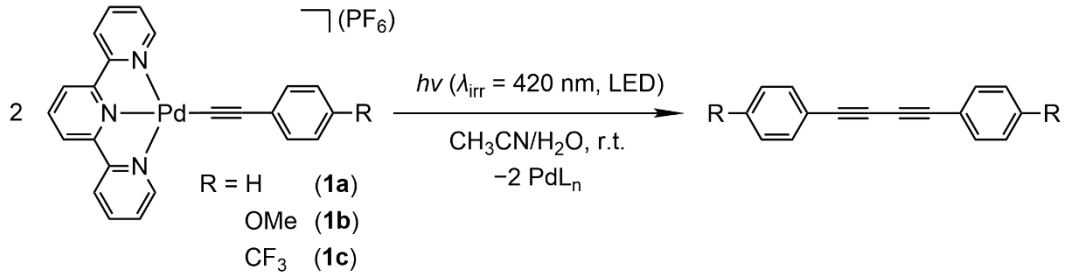
アルキニル配位子を有するパラジウム(II)錯体の光物性および光反応性

（東大生研）○小野 稜太・村田 慧・石井 和之
Photophysical Properties and Photoreactivities of Palladium(II) Complexes with an Alkynyl Ligand (*IIS, The Univ. of Tokyo*) ○Ryota Ono, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Square-planar d^8-metal complexes have been intensively investigated because of their characteristic photophysical properties due to the metal-metal interactions induced by the aggregation. However, there have been few studies on their photoreactivities. In this study, the photophysical properties and photoreactivities of the palladium(II) complexes possessing terpyridine and alkynyl ligands (**1a–c**) were investigated in solution. The addition of water to the acetonitrile solution of **1a** resulted in the appearance of the Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer (MMLCT) absorption band in visible region, indicating the formation of aggregates. After visible light irradiation to this solution, we found the photochemical dissociation and dimerization of the alkynyl ligand.
Keywords : Palladium Complex; Aggregation; Photoreaction

平面四配位型 d^8 金属錯体は、集積化に伴う金属－金属間相互作用に由来した特異な光物性を示すことから、興味深く研究されている [1]。一方、その光反応についての研究例は限られている。そこで本研究では、ターピリジンおよびアルキニル配位子を有するパラジウム (II) 錯体 (**1a–c**) について、その溶液中における光物性および光反応性を調べた。

錯体 **1a** のアセトニトリル溶液に貧溶媒として水を添加したところ、電子吸収スペクトルの可視領域において錯体の集積を示す Metal-Metal-to-Ligand Charge Transfer (MMLCT) 吸収帯が観測された。この溶液に可視光 ($\lambda_{irr.}$ = 420 nm) を照射したところ、アルキニル配位子の脱離および二量化が観測された。本発表では、アルキニル配位子上に電子供与性／求引性置換基を有する錯体 **1b**, **1c** の光反応についても併せて報告する。



1) Q. Wan, W.-P. To, C Yang, C.-M. Che, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 3089.

© The Chemical Society of Japan

2,6-ジ(ピリミジン-4-イル)ピリジンを橋かけ配位子とする新規なAg(I)-配位高分子錯体のアニオン選択的な自己集積化

(近畿大院総理工[1]・近畿大理工総研[2])○田中佑汰[1]・前川雅彦[2]・大久保貴志[1]・黒田孝義[1]

Anion-selective self-assembly of novel Ag(I) coordination polymers bridged by 2,6-di(pyrimidin-4-yl)pyridine (*[1]Fac. of Sci. and Eng., Kindai Univ., [2]Res. Inst. for Sci. and Tech., Kindai Univ.*) ○Yuta Tanaka,[1] Masahiko Maekawa,[2] Takashi Okubo,[1] Takayoshi Kuroda[1]

The reactions of $AgNO_3$ or $AgCF_3SO_3$ with 2,6-di(pyrimidin-4-yl)pyridine (dpympy) in $MeNO_2$ anion-selectively afforded two Ag(I) coordination polymers $\{[Ag_2(dpympy)_2](NO_3)_2\}_n$ (**1**) and $\{[Ag_2(dpympy)_2(CF_3SO_3)_2]\}_n$ (**2**). In complex **1**, Ag(I) atoms are bridged by the terminal and chelating sites of dpympy to form a 1D zigzag chain Ag(I) coordination polymer. In complex **2**, Ag(I) atoms are bridged by dpympy to form a 1D zigzag chain Ag(I) coordination polymer containing the CF_3SO_3 anion.

Keywords : Ag complexes; Coordination polymers; X-ray Crystal structures; Multidentate nitrogen ligands

【目的】2,6-di(pyrimidin-4-yl)pyridine (dpympy)は，キレート部位と橋かけ部位を有する多座窒素配位子であり，金属イオンと反応させると単核から多核・ポリマー錯体に至る多様な金属錯体の生成が期待できる。本研究では，Ag(I)イオンとdpympyを反応させたところ，アニオンおよび合成溶媒選択的に，２つの一次元配位高分子$\{[Ag_2(dpympy)_2](NO_3)_2\}_n$ならび$\{[Ag_2(dpympy)_2(CF_3SO_3)_2]\}_n$が自己集積化することを見出し，そのX線構造および性質を特徴付けた。

【実験・結果】ニトロメタンと2-ブタノン混合溶液中，$AgNO_3$とdpympyを反応させ，反応溶液をヘキサンで拡散させながら，室温で遮光保存すると，黄色結晶$\{[Ag_2(dpympy)_2](NO_3)_2\}_n$ (**1**)が得られた。同様に，ニトロメタン中，$AgCF_3SO_3$とdpympyを反応させ，反応溶液をヘキサンで拡散させながら，室温で遮光保存すると，黄色結晶$\{[Ag_2(dpympy)_2(CF_3SO_3)_2]\}_n$ (**2**)が得られた。X線構造解析の結果，錯体**1**はAg(I)イオンにdpympyのキレート部位が結合し，さらにこのAg(I)イオンが別のdpympyの片方の橋かけ部位に順次繋げられた一次元ジグザグ鎖構造を有するAg(I)配位高分子であることが明らかとなった(Fig. 1)。一方，錯体**2**は$CF_3SO_3^-$アニオンと結合したAg(I)イオンがdpympyのターミナル部位とキレート部位に順次繋げられた一次元ジグザグ鎖構造を有するAg(I)配位高分子錯体であることが明らかとなった(Fig. 2)。

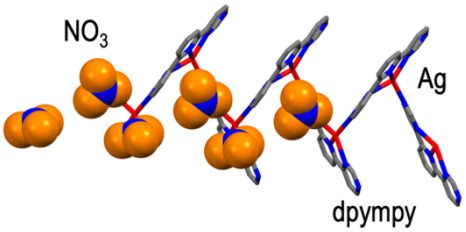


Fig. 1 Structure of complex 1

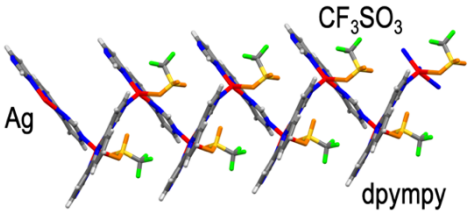


Fig. 2 Structure of complex 2

© The Chemical Society of Japan

ジアミン配位子を用いた銀(I)単核および二核錯体の合成

（日大院総合基[1]・日大文理[2]）○宮内 陽[1]・石崎 聡晴[2]・大橋 賢二[2]・尾関 智二[2]
Synthesis of mono- and di-nuclear silver(I) complexes with diamine ligand ([1]*Graduate School of Intergrated Basic Sciences, Nihon University*, [2]*College of Humanities & Sciences, Nihon University*) ○Hizashi Miyauchi[1], Toshiharu Ishizaki[2], Kenji Ohashi[2], Tomoji Ozeki[2]

Mononuclear Ag(I) complexes $[Ag(tmeda)_2]X$ (tmeda = *N*,*N*,*N*',*N*'-tetramethylethylenediamine; X = $CF_3SO_3^-$, BF_4^- or NO_3^-; Figure 1a) have been successfully synthesized and analyzed by single crystal X-ray diffraction. Since Ag(I) ion is easily reduced by light at room temperatures, each compound was synthesized in the dark and at -20 °C. Furthermore, the dinuclear complexes $[Ag_2(\mu\text{-tmeda})_2](CF_3SO_3)_2$ and $[Ag_2(\mu\text{-tmeda})_2](NO_3)_2\cdot C_2H_5OH$ were also synthesized by decreasing the ratio of the tmeda ligand (Figure 1b and c). Structural analyses of the dinuclear complexes revealed slightly different intramolecular Ag···Ag distances of ca. 3.1 and 2.8 Å for the $CF_3SO_3^-$ and NO_3^- salts, respectively.

Keywords : Silver(I); Silver(I) Complex

単核 Ag(I)錯体$[Ag(tmeda)_2]X$ (tmeda = *N*,*N*,*N*',*N*'-tetramethylethylenediamine; X = $CF_3SO_3^-$, BF_4^- or NO_3^-; Figure 1a)を合成し、単結晶 X 線回折測定を行った。Ag(I)イオンは光や室温で容易に還元されてしまうため、合成は遮光し、-20 °C にて行った。また、配位子 tmeda の比を下げることで二核錯体$[Ag_2(\mu\text{-tmeda})_2](CF_3SO_3)_2$および$[Ag_2(\mu\text{-tmeda})_2](NO_3)_2\cdot C_2H_5OH$ の合成にも成功した(Figure 1b and c)。二核錯体の構造解析の結果、Ag···Ag 間距離は CF_3SO_3 塩では約 3.1 Å、NO_3 塩では約 2.8 Å と異なることが分かった。

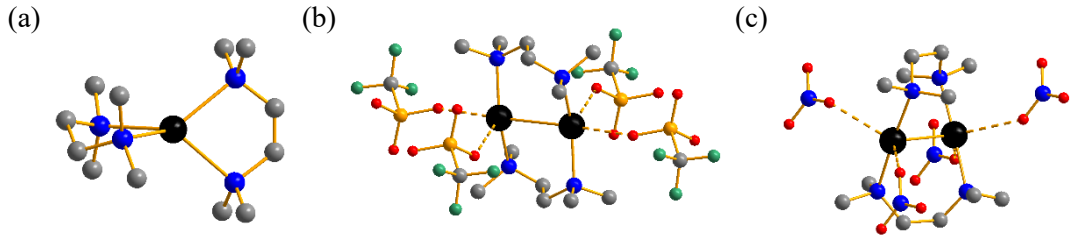


Figure 1. Structures of (a) $[Ag(tmeda)_2]^+$, (b) $[Ag_2(\mu\text{-tmeda})_2](CF_3SO_3)_2$ and (c) $[Ag_2(\mu\text{-tmeda})_2](NO_3)_2\cdot C_2H_5OH$ (C_2H_5OH is not shown for clarity)

© The Chemical Society of Japan

Cd-S ネットワークを有する半導体配位高分子の合成および物性評価

（関西学院大理）○西部明日香・秋吉亮平・田中大輔
Synthesis and Characterization of Semiconductive Coordination Polymers Containing Cd-S Network (*School of Science, Kwansei Gakuin University*) ○Asuka Nishibe, Ryohei Akiyoshi, Daisuke Tanaka

Coordination polymers (CPs) are hybrid inorganic and organic structures comprising an assembly of metal ions or clusters linked by organic ligands. Among them, sulfide-coordinated CPs (S-CPs) have attracted considerable attention because they can be utilized for photocatalyst and electronic devices. In this study, we synthesized new S-CPs of type $[Cd(SPhOMe)_2]_n$ (KGF-30) by using methoxybenzenethiol (SPhOMe) derivatives which have electron donating group, and characterized their crystal structures, band structure, and carrier mobility. The crystal structural analysis revealed that KGF-30 formed one dimensional structure containing Cd-S network.

Keywords : coordination polymers, semiconductive property, cadmium

配位高分子（CPs）は、金属イオンと有機配位子の無限架橋により構築される結晶性材料である。その中でも、硫黄を配位元素とした配位高分子（S-CPs）が半導体特性や高いキャリア輸送特性を示すことから、光触媒や電子デバイスへの応用の観点から注目を集めている[1]。本研究では、高いキャリア輸送特性の創出を目的とし、電子供与基を有するメトキシベンゼンチオール誘導体（SPhOMe）に着目し、Cd(II)イオンを用いて S-CPs の合成を行った。得られた針状結晶について単結晶 X 線構造回折測定を行ったところ、$[Cd(SPhOMe)_2]_n$ の組成を持つ新規 S-CPs であることが明らかになった。各錯体は、Cd-S のネットワークが *c* 軸方向に伸びており、一次元鎖構造を形成していた（Figure 1）。さらに、メトキシ基の位置によって集積構造が異なっていた。発表当日はそれぞれの結晶構造とバンド構造を詳細に報告する。

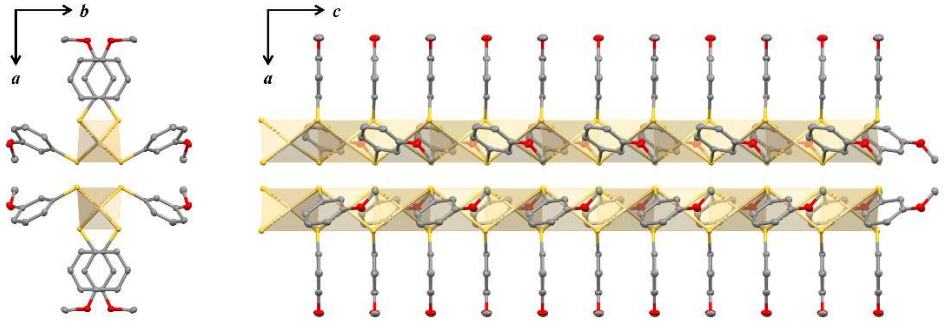


Figure 1. $[Cd(m\text{-}SPhOMe)_2]_n$ の単結晶構造

1) Metal-Organic Frameworks and Coordination Polymers Composed of Sulfur-based NodesY. Kamakura, D. Tanaka, *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 523.

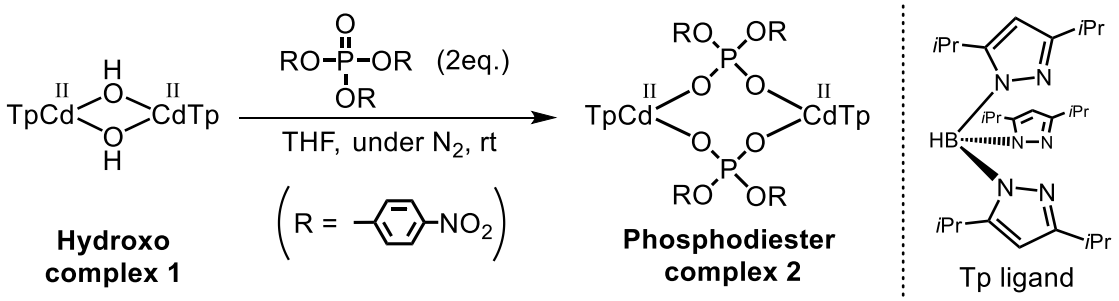
© The Chemical Society of Japan

ビス(μ-ヒドロキソ)二核カドミウム錯体によるリン酸トリエステルの加水分解

(茨大院理工[1]・茨城高専[2]・東工大化生研[3]・神奈川大院工[4]) ○大原朋海[1]・吾郷友宏[1]・細谷孝明[1]・大平和成[1]・小松﨑秀人[2]・田中裕也[3]・穐田宗隆[3]・引地史郎[4]
Hydrolysis of tris-phosphate ester by a dinuclear bis(μ-hydroxo) cadmium complex ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*, [2]*National Institute of Technology (KOSEN), Ibaraki College*, [3]*Laboratory for Chemistry and Life Science, Institute of Innovative Research, Tokyo Institute of Technology*, [4]*Graduate School Engineering, Kanagawa University*) ○ Tomomi Oohara[1], Tomohiro Agou[1], Takaaki Hosoya[1], Kazunari Ohira[1], Hidehito Komatsuzaki[2], Yuya Tanaka[3], Munetaka Akita[3], Shiro Hikichi[4]

Metal hydroxide species are considered to be the active species of enzymes that catalyze the reversible hydration of carbon dioxide and the hydrolysis of phosphate esters and amide compounds. We have previously reported the synthesis and reactivity of dinuclear cadmium bis(μ-hydroxo) complex **1** bearing a tris(3,5-diisopropylpyrazolyl)borate ligand (Tp) toward carbon dioxide. In this presentation, we report the hydrolysis reaction of tris-phosphate ester by complex **1**. When two equivalents of tris(4-nitrophenyl) phosphate were treated by the complex **1**, the hydrolysis reaction of the phosphate proceeded to form a dinuclear cadmium complex **2** containing two phosphate diester bridges, which was confirmed by X-ray structural analysis. The details of the molecular structure and reaction mechanism will also be reported.
Keywords : Cadmium complex, Tris(pyrazolyl)borate , Tris-phosphate ester, Hydrolysis

金属ーヒドロキソ種は、二酸化炭素の可逆的水和に加えリン酸エステルやアミド類の加水分解を触媒する酵素の活性種と考えられており、そのモデル錯体研究が盛んに行われている。我々はこれまでに、トリスピラゾリルボレート配位子(Tp)を用いた二核カドミウムビス(μ-ヒドロキソ)錯体 **1** を合成し、これが二酸化炭素と反応して二核カドミウム μ-カルボナト錯体が生成することを報告してきた[1)]。本発表では、錯体 **1** がリン酸エステルの加水分解を行うことが分かったので報告する。錯体 **1** の THF 溶液に 2 当量のリン酸トリス(4-ニトロフェニル)を室温下で 16 時間反応させた後、アセトン/メタノール混合溶媒から得た単結晶を X 線構造解析したところ、リン酸エステルの P-OR 結合一つが加水分解されて生じたリン酸ジエステル 2 分子が架橋した二核カドミウム錯体 **2** が得られたことが分かった。本発表では、錯体 **2** の構造や反応機構についても併せて報告する。



1) 大原朋海、吾郷友宏、大平和成、小松﨑秀人、田中裕也、穐田宗隆、引地史郎、第 11 回 CSJ 化学フェスタ 2021、P1-088、2021 年 10 月 19 日.

© The Chemical Society of Japan

かさ高い Rind 基を有するハロスタンニレンの反応性

（近畿大理工[1]・理研 CEMS[2]）○西川 湧理[1]・沼田 泰幸[1]・生駒 翔太郎[1]・川上 世凪[1]・橋爪 大輔[2]・松尾 司[1]

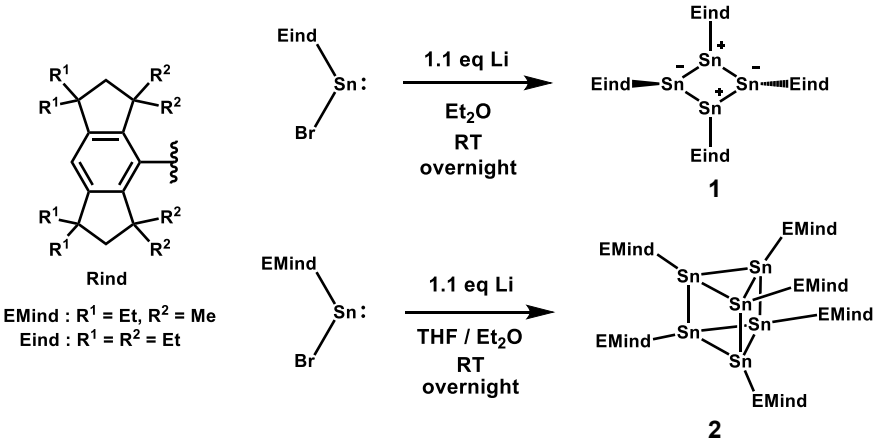
Reactivity of Halostannylenes with Bulky Rind Groups ([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University,* [2]*RIKEN Center for Emergent Matter Science*) ○Yuri Nishikawa,[1] Yasuyuki Numata,[1] Shotaro Ikoma,[1] Sena Kawakami,[1] Daisuke Hashizume,[2] Tsukasa Matsuo[1]

We have studied the chemistry of unsaturated compounds of heavier group 14 elements by using the fused-ring bulky Rind groups (Rind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octa-R-substituted *s*-hydrindacen-4-ly). Previously, we reported the synthesis and structures of the Rind-based halostannylenes, (Rind)XSn: (X = Cl and Br). Here we report the reduction of the halostannylenes, producing a tetrastannacyclobutadiene, $Sn_4(Eind)_4$ (**1**), and a hexastannaprisman, $Sn_6(EMind)_6$ (**2**), whose structures have been determined by X-ray crystallography. We are now investigating the oxidation of **1** and the reactions of the halostannylenes with Lewis bases and organolithium reagents.

Keywords : Tin; Fused Ring Steric Protecting Group; Stannylene; Tetrastannacyclobutadiene

我々は、高周期 14 族元素不飽和化合物に関する研究を行っている。これまでにかさ高い縮環型立体保護基（Rind 基）を有するハロスタンニレン (Rind)XSn: (X = Cl, Br) の合成と構造について報告してきた[1]。

今回、Rind 基が置換したハロスタンニレンの還元反応により、スズアヌレン化合物である「テトラスタンナシクロブタジエン $Sn_4(Eind)_4$ (**1**)」や「ヘキサスタンナプリズマン $Sn_6(EMind)_6$ (**2**)」を合成したので報告する。**1** と **2** の分子構造を単結晶X線構造解析により決定した。現在、**1** の酸化反応、および、ハロスタンニレンとルイス塩基との反応や有機リチウム試薬との反応について調査中である。



1) Y. Numata, Y. Nishikawa, K. Inoue, H. Ohnishi, S. Konaka, T. Tanikawa, D. Hashizume, T. Matsuo, *Organometallics* **2021**, *40*, 1956.

© The Chemical Society of Japan

プルシアンブルー類縁体による３族金属イオンの吸着能評価

（東大生研）○髙橋速斗・榎本恭子・石井和之

Evaluation of Adsorption Ability of Prussian Blue Analogues toward Group 3 Metal Ions

（*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*）○Hayato Takahashi, Kyoko Enomoto, Kazuyuki Ishii

Prussian blue analogues consisting of Fe-CN-M-based three-dimensional structure have nanopores, and are known to selectively adsorb cesium ion. Our laboratory has succeeded in developing radioactive cesium decontamination cloths by hybridizing Prussian blue analogues with fibers; the cloths can selectively adsorb radioactive cesium ion from the environmental water contaminated with radioactive materials[1)].

Prussian blue analogues can adsorb some kinds of metal ions other than cesium ion. In this study, the adsorption abilities of Prussian blue analogues toward group 3 metal ions, i.e., Sc^{3+}, Y^{3+} and La^{3+}, were investigated to further find novel functions. The adsorption rate was determined by measuring the concentration of metal ions in aqueous solution by ICP-MS before and after adding the adsorbent. From the experimental results, Prussian blue analogues was shown to enoughly adsorb group 3 metal ions in pure water.

Keywords :　Prussian blue, adsorption, Group 3 elements

Fe-CN-M の三次元構造体からなるプルシアンブルー類縁体はナノ細孔を有しており、セシウムイオンを選択的に吸着することが知られている。当研究室では、プルシアンブルー類縁体を繊維に固定化した放射性セシウム除染布の開発に成功しており、この除染布は放射性物質で汚染された環境水中から放射性セシウムイオンを選択的に吸着することができる [1)]。

プルシアンブルー類縁体はセシウムイオン以外の金属イオンに対しても吸着能を示す場合がある。そこで本研究では、更なる機能を調査するため、3 族金属イオン（Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}）に対するプルシアンブルー類縁体の吸着能を調べた。吸着率は、吸着剤を入れる前後における水溶液中の 3 族金属イオン濃度を ICP-MS で測定することにより決定した。実験結果から、プルシアンブルー類縁体は純水中の 3 族金属イオンを十分に吸着できることが明らかとなった。発表の際は、詳細について報告する。

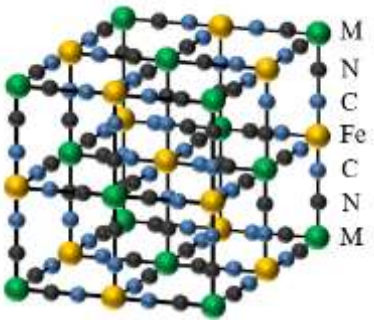


Fig. 1. A structure of Prussian blue Analogues

1)　石井和之，小尾匡司，赤川賢吾，藤井隆夫，藤田洋崇，高橋勇介，黒岩善徳，市原孝之，榎本恭子，立間徹，工藤一秋，迫田章義，*配管技術*，**2013**，*55*，1.

© The Chemical Society of Japan

キラル希土類リン酸錯体を用いた不斉 Friedel-Crafts ヒドロキシアルキル化反応の開発

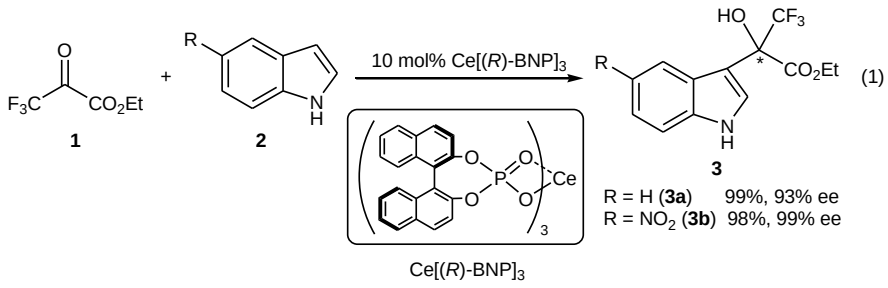
（京教大[1]・京教大大学院[2]・秋田高専[3]）○鈴木 祥子[1]・松田 稜[2]・横山 保夫[3]

Development of the Asymmetric Friedel-Crafts Hydroxyalkylation Using the Chiral Rare Earth Organophosphate ([1]*Kyoto University of Education*, [2]*Graduate School: Research Division of Education, Kyoto University of Education,* [3]*National Institute of Technology, Akita College*) ○Shoko Suzuki,[1] Ryo Matsuda,[2] Yasuo Yokoyama[3]

We achieved developing a highly enantioselective Friedel-Crafts hydroxyalkylation of indole derivatives with a fluorinated α-keto ester using a chiral rare earth organophosphate, RE[(*R*)-BNP]$_3$ (RE = rare earth metal, BNP = 1,1'-binaphthyl-2,2'-diyl phosphate). This reaction between ethyl 3,3,3-trifluoro pyruvate and indole in presence of Ce[(*R*)-BNP]$_3$ was carried out very smoothly at room temperature to give the product with high enantioselectivity. Moreover, in this reaction for indole derivatives having electron withdrawing groups in 5-position, corresponding products were obtained with good to excellent enantioselectivity (up to 99% ee).

Keywords : Chiral Rare Earth Organophosphate; Optically Active Organofluorine Compounds; Lewis Acid Catalyst; Asymmetric Friedel-Crafts Reaction

トリフルオロメチル化された光学活性化合物には、抗 HIV 薬エファビレンツなどの化合物が知られており、医薬化学、農薬や機能性材料などの幅広い分野において大変注目されている。また Zhou らが、インドール骨格を有する光学活性なトリフルオロメチルエタノール誘導体が抗 HIV 活性を示すことを報告しており[1]、本化合物が得られる不斉 Friedel-Crafts ヒドロキシアルキル化反応の高エナンチオ選択的手法が検討されている。当研究室では、光学活性ビナフチルリン酸エステルを配位子とした三価の希土類錯体 RE[(*R*)-BNP]$_3$（RE = 希土類金属、BNP = 1,1'-ビナフチル-2,2'-ジイルホスフェート）を用いた不斉反応の開発を行っており、本錯体が本反応に対して有効な触媒となるのではないかと考えた。そこで実際に α-ケトエステル **1** とインドール **2** の反応について条件を検討したところ、Ce[(*R*)-BNP]$_3$ が有効な触媒であり、特に 5 位にニトロ基などの電子求引性置換基を有する **2** との反応に対して優れたエナンチオ選択性を示すことが分かった（式 1）。



1) H. B. Zhou, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, *11*, 8463-8475.

© The Chemical Society of Japan

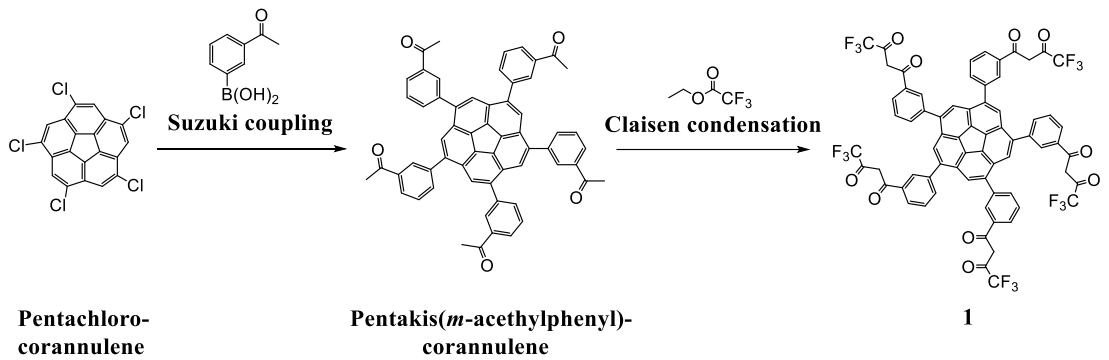
5 つのβ-ジケトン部位を有するコラニュレン配位子の合成とEu(III)錯体形成挙動

（奈良先端大物質）○松本 大河・田野 遼祐・山田 美穂子・河合 壯
Synthesis of a New Corannulene Ligand with Five β-Diketones and Complexation with Europium(III) (*Division of Materials Science, Nara Institute of Science of Technology*)
○Taiga Matsumoto, Ryosuke Tano, Mihoko Yamada, Tsuyoshi Kawai

Eu(III) complexes are used as luminescent materials because of their sharp luminescence, which is enhanced by the antenna effect using ligands with large absorption coefficients. The curved aromatic compound, corannulene, is a promising antenna motif because it has excitation energy levels suitable for energy transfer to Eu(III) and a large molar absorption coefficient. We have recently synthesized a corannulene ligand with one β-diketone moiety and found that it forms a luminescent complex when reacted with Eu(III). In this study, we synthesized a novel corannulene ligand **1** and investigated its Eu(III) complexation behavior in order to control the complex structure and function. The reaction of **1** with Eu resulted in the characteristic red emission from Eu, suggesting the formation of Eu(III) complex.
Keywords : Eu complex; β-Diketone; Corannulene; Curved aromatic compound; Emission

Eu(III)錯体はシャープな発光を示すため、発光材料に用いられており、その発光は大きな吸収係数を持つ配位子を用いたアンテナ効果によって増強される。湾曲した芳香族化合物であるコラニュレンは、Eu(III)へのエネルギー移動に適した励起エネルギー準位を持ち、モル吸光係数が大きいことから、アンテナモチーフとして期待できる。我々は β-ジケトン部位を 1 つ有するコラニュレン配位子を合成し、Eu(III)と反応させることで発光性の錯体を形成することを明らかにした。本研究では、錯体の構造多様化と機能制御を目指し、5 つの β-ジケトン部位を有する新規コラニュレン配位子を合成し、その Eu(III)錯体形成挙動について検討した。

ペンタクロロコラニュレンと *m*-アセチルフェニルボロン酸をカップリングし、クライゼン縮合をおこなって **1** を合成した（Scheme 1）。得られた **1** を Eu(III)と反応させて蛍光スペクトルを測定したところ、Eu 由来の特徴的な赤色発光が確認されたことから Eu(III)錯体の形成が示唆された。



Scheme 1. Synthesis of **1**

© The Chemical Society of Japan

リノール酸とバリンアミド-ビピリジンを有する発光性テルビウム錯体

（青山学院大理工[1]）○吉川知輝[1]・大曲仁美[1]・長谷川美貴[1]
Luminescent Terbium Complexes with Linoleic Acid and Valineamide-bipyridine Derivative (*[1]Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○Tomoki Yoshikawa,[1] Hitomi Ohmagari,[1] and Miki Hasegawa[1]

This study aims to develop new luminescent composite material of Tb complex with linoleic acid and a chiral ligand. The Tb complex shows green-colored luminescence of Tb ion via photo-excitation energy transfer from the organic ligand. The final goal is to synthesize to develop rare earth complexes having high fluidity and intense luminescence. Here, specifically the photochemical transformation of linoleic acid was considered, and the luminescence properties of this composite material and its stabilities over time under light-shielded conditions were discussed.

Keywords : Tb Complex; Luminescence; Organic Ligand; Linoleic Acid

希土類(Ln)イオンの ff 遷移は、ラポルテ禁制であるため、吸光係数が低く発光を促すためには吸光係数の高い有機配位子を用いたエネルギー移動を介した光アンテナ効果を用いるのが常套手段である。そのほとんどは、室温で溶液か固体あるいは他の媒体とハイブリッド化させた系である。例えば、私たちは最近、キラルな配位子 *S*-/*R*-L^{val}[1] を用いた *S*-/*R*-Eu$L^{val}(NO_3)_3$ を合成し、溶液中で高い円偏光は構成を示すことを報告している。

本研究は、上の錯体の硝酸部分をリノール酸(LA)に置換したテルビウム錯体 *S*-/*R*-Tb$L^{val}(LA)_3$ を合成し、物質の低融点下と発光増強を目的とした。*R*-Tb$L^{val}(LA)_3$ は 317nm で励起すると 489, 543, 583 および 623nm に発光帯を示し、これらは Tb の $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$(J=6,5,4 および 3)遷移にそれぞれ帰属される。LA は、光化学反応により隣接分子と縮環することが知られており[2]、そのため、遮光条件での経時変化に伴う光学特性の評価も試みた。その結果、合成して 7 日静置した場合にも同じ位置に発光帯が観測され、物質が安定であることを確認した。

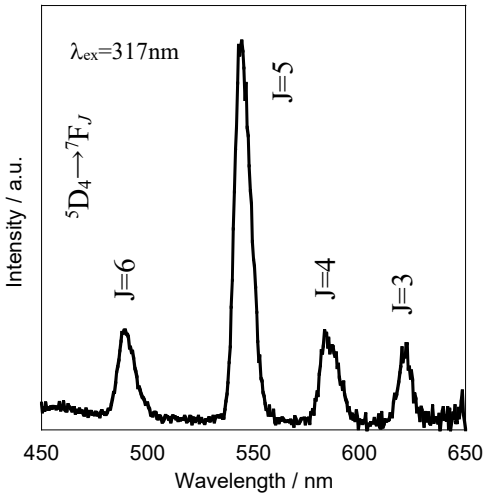


Fig. 1 Luminescence spectra of *R*-Tb$L^{val}(LA)_3$.

[1] M. Hasegawa, A. Ishii, H. Ohmagari, M. Iwamura, K. Nozaki *et al*., *ChemPlusChem*, **2020**, *85,* 294-300.
[2] T. Miyakawa, *J. Oleo Sci.*, **1965**, *14*, 662-671.

© The Chemical Society of Japan

キラリティとヘリカルな配位様式を有するユウロピウム錯体の膜化による円偏光発光増強

(1 青山学院大理工・2 富山大院理工) ○髙垣亮佑 1・岩下竜也 2・大曲仁美 1・岩村宗高 2・野崎浩一 2・長谷川美貴 1

Strong enhancement of circularly polarized luminescence of Eu complexes with chirality and helicity by the film formation.

(1*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University* 1 *Graduate School of Science and Engineering, Toyama University*)
○ Ryosuke Takagaki,[1] Tatsuya Iwasita,[2] Hitomi Ohmagari,[1] Munetaka Iwamura[2], Koichi Nozaki,[2] and Miki Hasegawa[1]

This study aimed to enhance circularly polarized luminescence (CPL) of Eu complexes with chirality and helical properties by the film formation. The S- and R-EuL^{dph} were deposited on the surface modified quartz substrate [1] by wet deposition method (Fig. 1). The behavior of Eu 3d XPS bands indicates that the complexes form chemical bonds between the scaffold molecules and Eu3+ during the film formation. These bands are attributed to the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, and 4) transitions of Eu^{3+} , respectively. These corresponding bands appear at 579, 591, 615, 648 and 697 nm for the films, respectively. Mapping was attempted by microscopic CPL measurement system [2] (Fig. 2). The R and S forms were clearly distinguishable in this film. The g_{lum} value, which indicates the degree of polarization of the CPL, was found to be about 0.3 for the film. The g_{lum} value of the film was about 0.3, which is about the same as that in acetonitrile and about 100 times higher than that of the powder.

Keywords :Lanthanide complex; Luminescence; Layer-by-Layer film

本研究では、キラリティとらせん性を加味した Eu 錯体 EuL^{dph} を用い、その膜化により円偏光発光(CPL)の増強を試みた。S 体と R 体の EuL^{dph} は、表面改質させた石英基板上[1]に、湿式成膜法により膜化させた(Fig.1)。Eu 3d XPS 帯の挙動から、この錯体は膜形成時に足場の分子と Eu^{3+}が化学結合を形成している。EuL^{dph} の発光帯は固体で 580, 593, 615, 648 および 684 nm に観測され(λ_{ex}=315 nm)、これらは Eu^{3+}の $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0,1,2,3 および 4)遷移にそれぞれ帰属される。これらに対応する帯は、膜の場合それぞれ 579, 591, 615, 648 および 697 nm に現れる。顕微分光法による CPL 測定[2]により、マッピングを試みた(Fig. 2)。この膜は、*R* 体と *S* 体が明瞭に区別できた。この CPL の偏光の度合いを示す g_{lum} 値は、膜の場合、0.3 程度の値が認められた。これはアセトニトリル中の場合と同程度で、粉末の約 100 倍に相当する。

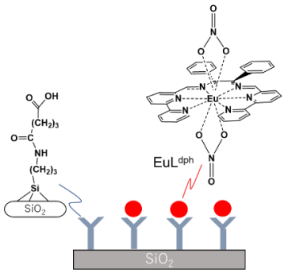


Fig. 1 Schematic representation of LbL film of EuL^{dph} on a quartz substrate.

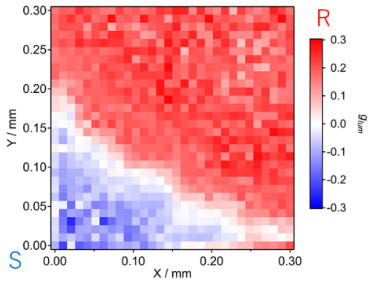


Fig. 2 Microscopic CPL Images for g_{lum} spatial dispersions of *R*-EuL^{dph} and *S*-EuL^{dph}.monitored at ~590 nm.

[1] N. Marets, M. Hasegawa, *et al*, *ACS Omega.*, **2019**, *4*, 15512−15520.
[2] H. Koike, K. Nozaki, M. Iwamura, *et al, Chem. Asian J.*, **2020**, *15*, 85-90.

© The Chemical Society of Japan

長鎖アルキル基を有するユウロピウム錯体のグラフェン複合体の構造と発光

（青山学院大理工[1]）○高橋秀治[1]・大曲仁美[1]・長谷川美貴[1]
Structure and luminescence property of the graphene complex with amphiphilic europium complexes ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*) ○ Hideharu Takahashi,[1] Hitomi Ohmagari,[1] Miki Hasegawa[1]

Graphene oxide (GO) is a two-dimensional carbon material with various oxygen functional groups on the surface of graphene. Several molecules can be supported on GO through the ππ- or electrostatic- interactions because of its extended π-electron system and negative charge of GO surface. However, the hybridization of luminescent molecules with π-electronic systems onto GO is difficult because the luminescence was quenched by the ππ- interaction. Therefore the suitable molecular design which can be controlled a electrostatic interaction have been required[1), 2)]. Here, we aim to develop a hybridized luminescent material via chemical bonding between GO and europium(Eu) complexes(Fig. 1). As a ligand, $PhenC_n$ (n = 14, 18, 22)[3)] which has phenanthroline with various carbon number alkyl groups was used for the hybridization with GO through chemical bonds. The structural identification and luminescence properties of the hybrid films will be discussed.

Keywords：*Lanthanide complex, Luminescence, Graphene Oxide*

酸化グラフェン(GO)はグラフェンの表面に多様な酸素官能基を有する 2 次元炭素材料である。GO の表面には π 電子系が広がり、かつ酸素官能基により負の電荷を帯びているため、ππ あるいは静電的相互作用により異種の分子を担持することが可能である。一方、π 電子系の発光を示す分子の GO への担持は、ππ 相互作用により消光するため難しく、それらの相互作用を制御する発光ユニットの設計が必要であり報告例は極めて少ない[1), 2)]。

本研究は、GO とユウロピウム(Eu)錯体間の化学結合を介して複合化させた発光体（Fig. 1）の開発を目的としている。このアプローチにより赤色発光を示す自立膜の合成に成功した。作用させる配位子にはフェナントロリンに種々の炭素鎖のアルキル基を導入した分子 $PhenC_n$ (n=14, 18, 22)を用いた[3)]。これらの自立膜の構造の同定および光学特性に関し、有用な知見を得ることができたので報告する。

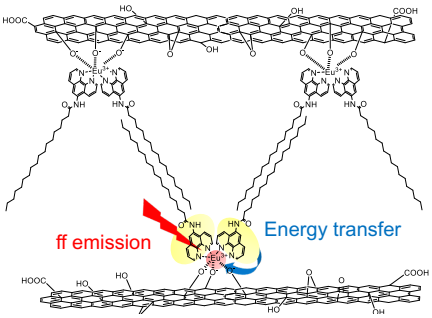


Fig. 1 Predicted model for the complex of $EuPhenC_{18}$ and GO.

1) Graphene Oxide-Supported Lanthanide Metal–Organic Frameworks with Boosted Stabilities and Detection Sensitivities. J. Xu et al, *Anal. Chem.*, **2020**, *92*, 15550−15557.
2) Making graphene luminescent by adsorption of an amphiphilic europium complex. Y. Hara, M. Hasegawa, S. Koh et al, *Appl. Phys. Lett.*, **2018**, *112*, 173103.
3) M. Hasegawa; 特開 2011-068580.

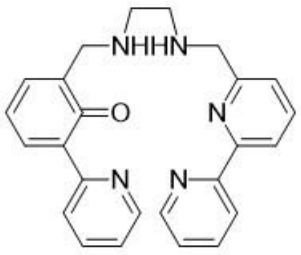
© The Chemical Society of Japan

可視励起型 NIR 発光性ネオジム錯体の合成

（青山学院大理工[1]）○荻原佑斗[1]・大曲仁美[1]・長谷川美貴[1]
Development of Visible-Light-Induced NIR Luminescent Nd Complexes with an Asymmetrical Ligand ([1]*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
○Yuto Ogihara,[1] Hitomi Ohmagari,[1] and Miki Hasegawa[1]

Since the scattering of near-infrared (NIR) light is relatively low compared to that of UV-visible light, the tissue penetration of NIR light into the living body is efficient. When considering the application of NIR emitters to living organisms, it is desirable that the wavelength of the excitation light is in the visible light region. We have been working on the synthesis of a series of rare-earth complexes that are stable in solution using multidentate ligands. [1)] There are few examples of systems that exhibit visible light excited NIR luminescence and maintain the chelating effect. In this study, we focused on the planarity and asymmetry of the molecular structure as a molecular design strategy for rare-earth complexes exhibiting visible light excited NIR emission. Specifically, we synthesized ligands LH^{ONbpy} and rare-earth complexes with 2-(pyridin-2-yl)phenol and 2-2'bipyridine as π-electron frameworks and cross-linked them with ethylenediamine. $EuLH^{ONbpy}$ shows a characteristic of Eu ff emission when excited at 300 nm. $NdLH^{ONbpy}$ shows ff emission at 1050 nm when excited at 375 nm. The point is that the ligands in this system can act as optical antennas not only for UV excitation but also for visible light, promoting visible to near-infrared ff emission. The electronic spectra and structures of these materials will be reported in detail.
Keywords : Lanthanide Complex; Near-Infrared Luminescence; Asymmetrical Ligand;

近赤外（NIR）光の散乱は、紫外-可視光と比べ比較的小さため、生体への組織透過性が高い。NIR 発光体の生体への応用を考慮した場合、励起光の波長が可視光領域であることが望ましい。私たちは、多座配位子を用い溶液中でも安定な一連の希土類錯体の合成に取り組んできた。[1)]可視光励起型 NIR 発光を示し、キレート効果を保つ系の例は少ない。本研究では、可視光励起型 NIR 発光を示す希土類錯体の分子設計戦略として、分子構造の平面性と非対称性に着目した。



LH^{ONbpy}

具体的には、π電子骨格として 2-(pyridin-2-yl)phenol および 2-2’bipyridine を有し、それらをエチレンジアミンで架橋した配位子 LH^{ONbpy} および希土類錯体を合成した。$EuLH^{ONbpy}$ は 300 nm で励起すると Eu 特有の ff 発光を示す。$NdLH^{ONbpy}$ は、375 nm で励起すると 1050 nm に ff 発光を示す。すなわち、本系は紫外線励起だけでなく、可視光でも配位子が光アンテナとして機能し、可視から近赤外の ff 発光を促すことができる。当日はこれらの電子スペクトルおよび構造ついて詳細を報告する。

1) M. Hasegawa, H. Ohmagari, *Chem. Lett*. **2020**, *49*, *7*, 845-854.

© The Chemical Society of Japan

4 座のフェナントロリン誘導体の構造と希土類イオンとの相互作用

（青山学院大理工 [1]）○吉田雄斗 [1]・大曲仁美 [1]・山本侑貴奈 [1]・長谷川美貴 [1]

Structures of tetradentate phenanthroline derivatives and their interactions with lanthanide ions

([1]*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
○Yuto Yoshida,[1] Hitomi Ohmagari,[1] Yukina Yamamoto,[1] and Miki Hasegawa[1]

Lanthanide (Ln) complexes exhibit a high color-purity-luminescence bands through photo-antenna effect originated from ff-transitions. Therefore, the number of reports of dual luminescent Ln complexes showing ff-transitions and ππ* luminescence is not many. In this study, we report an aspect of the interaction and luminescence properties, when the ligand $L^{dimphen}$ [1,2] which crosslinked two phenanthroline (phen) moieties was coordinated with Ln ion. $EuL^{dimphen}$ in acetonitrile at rt shows the ff emission bands at 580, 593, 616, 650 and 686 nm assigned to the $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, and 4, respectively) transition of Eu^{III} (λ_{ex}= 298 nm). Simultaneously, the ππ* luminescence band appeared around 500 nm. It means that $EuL^{dimphen}$ shows dual-luminescence. It was proposed that $EuL^{dimphen}$ partly dissociates as a free phen and as a coordinated one to Eu^{III}. According to the continuous variation method using Ag ions for electronic absorption and luminescence spectra, it was found that the Ag ions reacted to $EuL^{dimphen}$. In addition, luminescence intensity of ππ* transition was weakened by adding Ag ion suggesting that Ag ions coordinated to a free phen moiety of $EuL^{dimphen}$. Thus, $L^{dimphen}$ acts two roles as a photo-antenna moiety to enhance ff luminescence and an independent fluorophore.

希土類(Ln)錯体は、光アンテナ効果を経由し Ln 由来の色純度の高い ff 発光を示す。そのため、中心金属および配位子由来の多重発光を示す錯体は稀である。本研究では、2 個のフェナントロリン(phen)を架橋した 4 座配位子 $L^{dimphen}$ [1,2]と Ln イオンとの相互作用および発光特性について有用な知見が得られたので報告する。$EuL^{dimphen}$ はアセトニトリル中室温で励起した場合 580, 593, 616, 650 および 686 nm に $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3 および 4)への ff 遷移に帰属される Eu イオン由来の発光帯を示す(λ_{ex}=298 nm)。同時に 500 nm 付近に配位子の ππ*遷移に由来する発光帯が観測され、この錯体が多重発光性であることがわかった。$EuL^{dimphen}$ には、Eu イオンに配位している phen と配位していない phen があることを想定し、Ag イオンを用いた連続変化法によるスペクトル変化から溶液中の構造を考察した。その結果、Ag イオンが $EuL^{dimphen}$ と相互作用していることがわかった。特に ππ*発光帯の強度が弱くなったことから、Ag イオンは $EuL^{dimphen}$ のフリーな phen 骨格に結合することが示唆された。以上から、$L^{dimphen}$ の 2 個の phen は Ln イオンと相互作用する際、一方はアンテナ配位子、他方は独立した発光団として機能する。

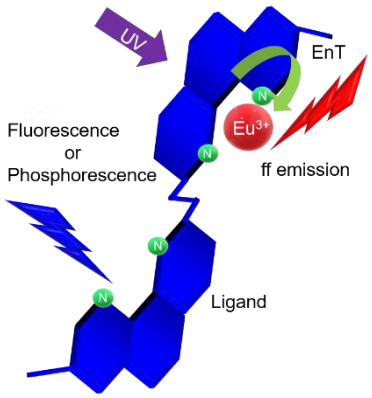


Fig. Assumed roles of luminophores.

1) M. T. Youinou, R. Ziessel, J. M. Lehn, *Inorg. Chem.*, **1991**, *30*, 2144-2148.
2) H. Ohmagari, S. Hayami, et al., *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 494-498.

© The Chemical Society of Japan

励起波長依存性発光を示す Eu-アントラセン錯体の発光特性

（青山学院大理工[1]）○村田雄貴[1]・大曲仁美[1]・長谷川美貴[1]

Excitation wavelength dependence of luminescent Eu complexes linked to anthracene derivative ([1]*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
○Yuki Murata,[1] Hitomi Ohmagari,[1] and Miki Hasegawa[1]

We previously reported a helicate complex with a hexadentate ligand having two bipyridines bridged with ethylenediamine, EuL.[1] The six nitrogen atoms of the ligand of EuL coordinate to a Eu ion, forming five chelate rings equatorially. Furthermore, two nitrate ions coordinate on the both axial sites, and they can replace to other compounds with carboxy groups.[2] In this study, we aim to develop a new luminescent material, EuL-An, with excitation wavelength dependence by linking EuL with an anthracene derivative (An). EuL and An exhibit the red and blue[3] luminescence, respectively. To prevent the emission band of An from canceling out the absorption band of L, a new axial ligand was synthesized by introducing an alkyl group between An and the carboxy group of the coordination site. EuL-An showed double luminescence from the ππ* transition of An and the ff transition of Eu, and showed excitation wavelength dependent luminescence.

Keywords : Lanthanide Complex; Luminescence

これまで、2 個のビピリジンをエチレンジアミンで架橋した 6 座配位子 L を有するヘリカルな錯体 EuL を報告している[1]。EuL の配位子の 6 個の窒素原子は、Eu イオンに対し equatorial の位置に配位し、5 個のキレート環を形成する。更に、axial 位に 2 個の硝酸イオンが配位し、これらはカルボキシ基を持つ他の化合物と置換できる[2]。本研究では、EuL とアントラセン誘導体(An)を連結させ、励起波長依存性を有する新たな発光体 EuL-An の開発を目的とする。EuL と An はそれぞれ赤色および青色[3]発光を示す。An の発光帯が L の吸収帯と相殺することを防ぐため、An と配位部位のカルボキシ基の間にはアルキル基を導入し新たな軸配位子を合成した。EuL-An は、An の ππ*遷移および Eu の ff 遷移からの二重発光性を示し、励起波長依存性の発光を示した。

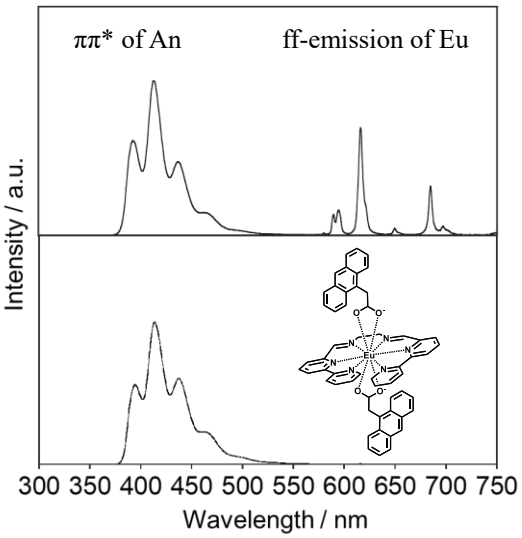


Fig. Dual luminescence (top: λ_{ex} = 315 nm) and selected luminescence (bottom: λ_{ex} = 348 nm) of EuL-An (inset) in methanol.

1) M. Hasegawa, *et al.*, *New J. Chem.*, **2014**, *38*, 1225-1234.
2) S. Sato, M. Hasegawa, *et al.*, *Polymer J.*, **2015**, *47*, 195-200; M. Hasegawa, H. Ohmagari, *Chem. Lett.*, **2020**, *49*, 845-854.
3) M. Hasegawa, I. Yamazaki, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, **2002**, *106*, 4925-4932.

© The Chemical Society of Japan

一次元性架橋ジケトン配位子をもちいた超分子 Eu(III)錯体の合成と物性評価

（東理大理）○八鍬 光大郎・湯浅 順平

Europium(III) complexes having bridging β-diketonate ligands

(*Fac. Sci., TUS*) ○Kotaro YAKUWA, Junpei Yuasa

Here, we have synthesized the nona-coordinated Eu(III) complexes having bridging β-diketonate ligands and evaluated chiral recognition. We investigated chiral recognition of complexes by circular dichroism on changing the enantiomeric excess of chiral guest co-ligands. As the result, Eu(III) complex disappeared chiral recognition as the spacer is longer.

Keywords : Lanthanide complex; β-diketonate ligand; Circular dichroism

正確なキラリティ認識を行うためには、非共有結合を介してある分子から別の分子への直接接触が必要である。一方、長距離でもキラリティ認識が可能な物質も存在する。これらの配位子を媒介した長距離でのキラリティ認識には明らかになってない点も多く、様々な分子骨格を用いて長距離での相互作用に関して研究が必要である。希土類イオンは高次の配位数をとることから、このような長距離でのキラリティ認識に適した分子骨格を合成することが容易である。これに関連して当研究室では柔軟な配位子を用いた希土類錯体を合成し、錯体のスペーサーの長さによってキラリティ認識が異なることを報告している[1]。

本研究では三種類の異なる長さをもつ剛直な一次元性架橋ジケトン配位子を合成し、スペーサーの長さと剛直性がキラリティの認識に与える影響について調べた。長い核間距離をもつ M_2L_3 型錯体の場合は(n = 2, 3)、円二色性(CD)強度がキラル補助配位子の鏡像体過剰量(ee)に対して直線的に増大するのに対して、短い核間距離をもつ M_2L_3 型錯体の場合は(n = 1)、円二色性強度が鏡像体過剰量に対してキラル認識に特徴的な S 字型の非線形性をもって増大することがわかった(Figure.1)。

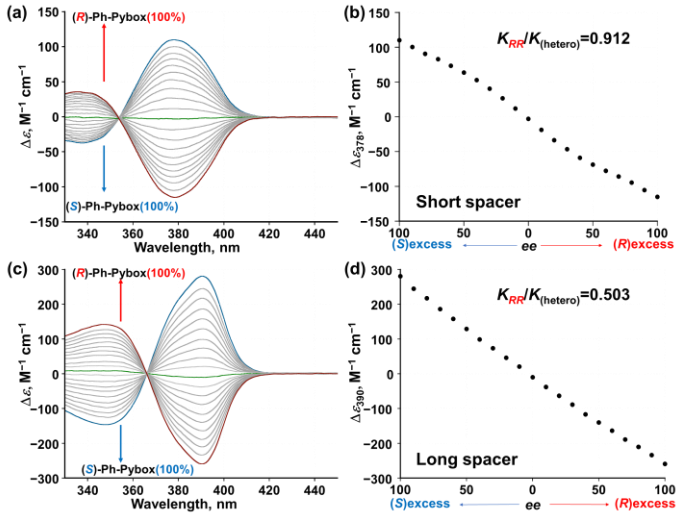


Figure.1 CD spectra of (a)$Eu^{III}_2(L_1)_3$(7.5 × 10^{-6} M) and (c)$Eu^{III}_2(L_2)_3$(7.5 × 10^{-6} M) in the presence of different ee of (*R*,*R*)- or (*S*,*S*)-Ph-Pybox [total concentrations: (a) and (c) 1.5 × 10^{-3} M] in acetone at 298 K. Plot of Δε versus ee of (b) and (d) (*R*,*R*)- or (*S*,*S*)-Ph-Pybox.

1) Suko, N.; Itamoto, H.; Okayasu, Y.; Okura, N.; Yuasa, J. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 8746–8754.

© The Chemical Society of Japan

Gd イオンを含む 3d-4f 金属多核錯体の合成と磁気エントロピーに関する研究

（筑波大院数物 [1]）○伊藤 帆奈美 [1]・志賀 拓也 [1]・三原 のぞみ [1]・二瓶 雅之 [1]

Study on synthesis and magnetic entropy of 3d-4f multinuclear complexes with Gd ions ([1]*Univ. of Tsukuba*) ○Ito Honami,[1] Shiga Takuya,[1] Mihara Nozomi,[1] Nihei Masayuki[1]

In molecular magnetic refrigeration materials based on magnetic entropy changes, the operating temperature and the large magnetic entropy changes under a weak magnetic field can be designed by considering arrangements of metal ions. In this work, 3d-4f multinuclear complexes were synthesized, and the spin structures and the magnetic entropy changes were investigated.

Linear trinuclear [Mn-Gd-Mn] and tetranuclear [Gd-Mn-Mn-Gd] complexes were synthesized using multidentate ligands. Cryomagnetic measurements revealed that the [Mn-Gd-Mn] complex shows ferromagnetic interactions between Mn(II) and Gd(III) ions, while the [Gd-Mn-Mn-Gd] complex shows antiferromagnetic interactions between Mn(II) ions. As a result, the magnetic entropy change $-\Delta S_m$ of the trinuclear [Mn-Gd-Mn] complex was larger than that of the tetranuclear [Gd-Mn-Mn-Gd] complex.

Keywords：multinuclear complex; heterometallic complex; molecular magnetism; magnetic entropy change

磁気エントロピー変化に基づく分子性磁気冷凍材料は、常磁性中心の種類や架橋様式を適切に設計することで、動作温度の制御や高い磁場応答性の発現が可能となる。本研究では、Gd(III)イオンを含む 3d-4f 混合金属多核錯体を合成し、スピン構造が磁気エントロピー変化に与える影響について検討することを目的とした。

3 つの多座配位サイトを有する配位子と Mn(II)イオンおよび Gd(III)イオンを反応させることで直線三核錯体[Mn-Gd-Mn]が、5 つの多座配位サイトを有する配位子からは直線四核錯体[Gd-Mn-Mn-Gd]が、それぞれ得られた。得られた錯体について磁気測定を行った結果、[Mn-Gd-Mn]錯体では Mn(II)-Gd(III)イオン間に強磁性的相互作用が、[Gd-Mn-Mn-Gd]錯体では Mn(II)イオン間に反強磁性的相互作用が働くことが分かった。その結果、[Mn-Gd-Mn]錯体はより大きな磁気エントロピー変化$-\Delta S_m$を示すことが明らかとなった。

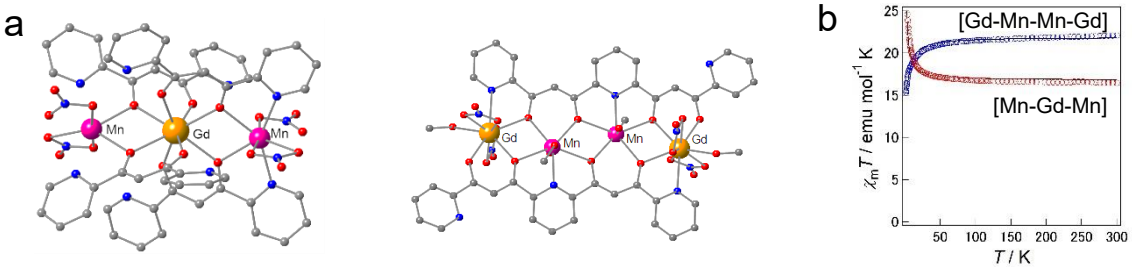


Fig. 1. [Mn-Gd-Mn]および[Gd-Mn-Mn-Gd]錯体の a) 構造および b) 温度依存磁化率

© The Chemical Society of Japan

フタロシアニン–ポルフィリンダブルデッカー型錯体から成る 2 次元ネットワーク構造の形成: フタロシアニン配位子のかさ高さと分子の配列様式の相関

(奈良女大理 [1]・阪大院理 [2]) ○荒谷 郁実 [1]・堀井 洋司 [1]・高城 大輔 [2]・梶原 孝志 [1]

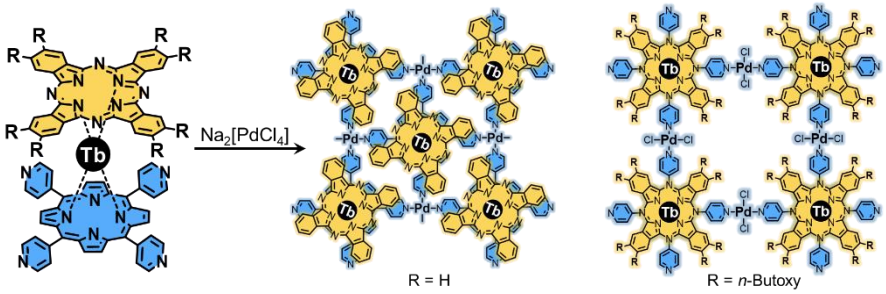
Formation of 2D networks of phthalocyaninato-porphyrinato double-decker complexes: Correlation between molecular arrangement and bulkiness of the phthalocyaninato ligands

([1]*Nara Women's University*, [2]*Graduate School of Science, Osaka University*) ○ Ikumi Aratani,[1] Yoji Horii,[1] Daisuke Takajo,[2] Takashi Kajiwara[1]

Single-Molecule Magnets (SMMs) are possible candidates for the construction of ultra high-density information storage medium. To achieve such an application, it is desirable to develop a method for the arrangement of SMMs in two-dimensional manner. In this work, porphyrinato-phthalocyaninato double-decker SMMs which involve four pyridyl units were synthesized, and thin films were constructed by the reaction with metal ion such as Pd^{2+} on the hydrophilic/hydrophobic interface. The formation of two-dimensional networks was confirmed by the plots of surface pressure (π) vs molecular area (A).

Keywords : Two-dimensional MOF; LB method; Single-Molecule Magnet

単分子磁石 (SMM) は超高密度の情報記録媒体として期待されている。一方で，個々の SMM へアクセスするためには SMM の均一かつ大面積な 2 次元配列が必要とされる。これまでに真空蒸着法やキャスト法を用いた SMM の 2 次元配列形成が報告されているが [1]，SMM-基板間の相互作用や SMM 同士の分子間力など様々な要素によって SMM の配列様式が決定されるため，分子配列の能動的な制御には至っていない。一方で，金属と配位子の配位結合を利用して 2 次元配列を構築することができれば，SMM の配列を能動的に制御できると考えられる [2]。本研究では，配位可能なサイト (ピリジル部位) を有する Tb^{3+}–フタロシアニン (Pc; R = H or ^{n}BuO) –ポルフィリン (TPyP) ダブルデッカー型 SMM (下図，左) を合成し，親水-疎水界面で SMM 錯体と金属イオン (Pd^{2+}) の反応による 2 次元集積体を合成した。LB 膜作成装置を用いて表面圧 (π)–面積 (A) 等温線を作成したところ，R = H の Pc を用いた場合は $A \approx 200$ Å^2 で π の上昇が見られた。一方，R = ^{n}BuO の Pc では $A \approx 400$ Å^2 で π の上昇が見られた。このことから前者は Pd^{2+} にピリジル基が 4 つ配位した構造 (下図，中)，後者は Pd^{2+} にピリジル基が 2 つ配位した空隙のある構造 (同, 右) を取ることが示唆された。



1)T. Komeda *et al., Prog. Sulf. Sci*. **2014**, 127-160. 2) R. Makiura *et al., Nat. Mater.* **2010**, 565-571.

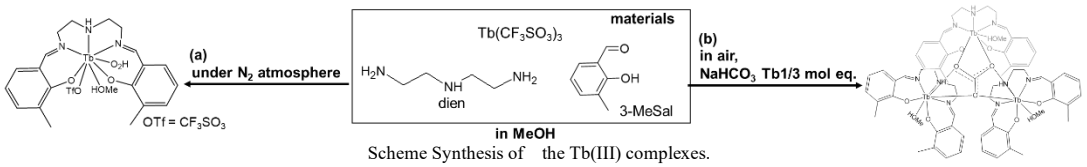
© The Chemical Society of Japan

テルビウム-二脚型シッフ塩基錯体の構造多様性と発光特性

（東北大学院環境）○小松 真子・益子 直己・鈴木 敦子・壹岐 伸彦
Structure diversity of terbium(III)-bipodal Schiff base complex and luminescence properties (*Graduate School of Environmental Studies, Tohoku University*) ○Mako Komatsu, Naoki Mashiko, Atsuko Suzuki, Nobuhiko Iki

Luminescent lanthanide (Ln) complexes are expected to be luminescent functional molecules because they sensitize the f-f emission of Ln. We have studied the one-pot synthesis based on the condensation of tripodal amine with salicylaldehyde to form tripodal Schiff base and Ln complexes in a single reaction vessel. We previously found changing the substituents of ligands and alkyl chain lengths result in the various structures of Ln complexes. In this work, we synthesized a complex of the bipodal Schiff base *N,N′*-bis(3-methylsalicylideneimino)diethylenetriamine with Tb by a one-pot procedure and analyzed structures of obtained complexes. We intend linking the TbL by a bridging ligand lead heteronuclearization. We mixed $Tb(CF_3SO_3)_3$, diethyltriamine (dien) and 3-methylsalicylaldehyde (3-MeSal) in the molar ratio of 1 : 2 : 3 in methanol (MeOH). When they were mixed under N_2 atmosphere, mononuclear complex were formed (Scheme a). On the other hand, when sodium bicarbonate was introduced to the reaction mixture in the presence of air, carbonate ions bridged three Tb and formed the trinuclear complex (Scheme b). Now we are investigating the luminescence properties of the obtained complexes.
Keywords : Lanthanide; Schiff Base; trinuclear structure

発光性ランタニド(Ln)錯体は，Ln の f-f 発光を増感させることから発光機能性分子として期待されている．我々は，三脚型アミンとサリチルアルデヒドの脱水縮合による三脚型シッフ塩基生成と Ln 錯体生成が一つの反応容器内で起きるワンポット合成を研究しており，配位子の置換基やアルキル鎖長を変えることで多様な構造の Ln 錯体が得られることを見出している．本研究では，二脚型シッフ塩基 *N,N'*-ビス(3-メチルサリチリデンイミノ)ジエチレントリアミンと Ln の錯体を合成した．Ln に架橋配位子を配位させて LnL 部位を連結することで複核化が可能になると考え TbL をワンポットで合成し，得られた錯体の構造を解析した．$Tb(CF_3SO_3)_3$, ジエチルトリアミン(dien)，3-メチルサリチルアルデヒド(3-MeSal)を 1 : 2 : 3 のモル比でメタノール(MeOH)中で反応させた．N_2 雰囲気下で混合したところ単核錯体が生成し(Scheme a)，反応系に炭酸水素ナトリウムを導入し空気存在下で混合したところ炭酸イオンによって 3 つの Tb が架橋された三核錯体が得られることを見出した(Scheme b)．現在，得られた各錯体の発光特性を調査中である．



Scheme Synthesis of the Tb(III) complexes.

© The Chemical Society of Japan

フェノキシド配位子を持つ４族金属アレーン錯体の合成

（東工大理）○保坂 圭祐・石田 豊・川口 博之
Synthesis of group 4 metal arene complexes supported by phenoxide ligands. ([1]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Keisuke Hosaka, Yutaka Isida, Hiroyuki Kawaguchi

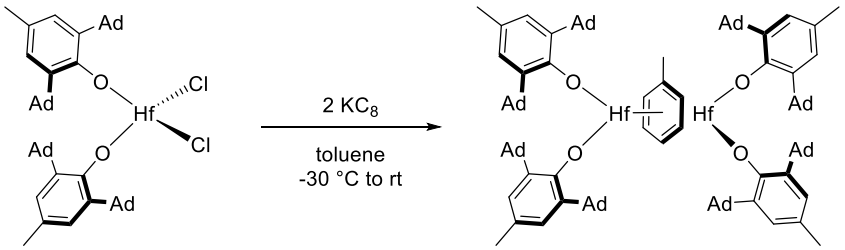
Coordinatively unsaturated metal complexes in low oxidation states are expected to offer the opportunity to study novel transformations. However, this type of complexes is difficult to isolate due to their inherently high reactivity. Arenes bind to low valent metal centers to form stable π complexes, while arene ligands readily dissociate to provide coordinatively unsaturated species. We have been studying the chemistry of arene complexes as precursors for coordinatively unsaturated, low-valent species. Here we present the synthesis of arene complexes of group 4 metals.

The zirconium chloride complex with the phenoxide ligands having the adamantyl groups in the ortho positions was treated with KC_8 in toluene to give the product as brown crystals. The X-ray diffraction study revealed that a toluene unit bridges two Zr metals to give an inverted sandwich structure. Our attempts to prepare titanium and hafnium arene complexes are also described.

Keywords : Titanium; Zirconium; Hafnium; Arene Complexes

配位不飽和な低原子価錯体は特異な反応性を示すが、反応性が高いため単離することが困難である。アレーン配位子は低原子価の金属に結合し、安定な錯体を形成する。一方、金属中心から脱離することで配位不飽和錯体を与えることができる。我々はアレーン錯体を、配位不飽和な低原子価種の前駆体として着目し、研究を進めている[1)]。今回、フェノキシド配位子を有する 4 族アレーン錯体の合成について検討した。その結果について報告する。

オルト位にアダマンチル基をもつ嵩高いフェノキシド配位子を有するジルコニウムのクロロ錯体をトルエン中、KC_8と反応させることで暗褐色の結晶を得た。X 線構造解析より、トルエンが 2 つのジルコニウム金属を架橋した逆サンドイッチ構造を持つ二核錯体であることを明らかにした。また、同様の反応をチタンおよびハフニウムについても行なったので併せて報告する。



1) a) T. Watabane, Y. Ishida, T. Matsuo, H. Kawaguchi, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 484. b) T. Kurogi, Y. Ishida, H. Kawaguchi, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 11755.

© The Chemical Society of Japan

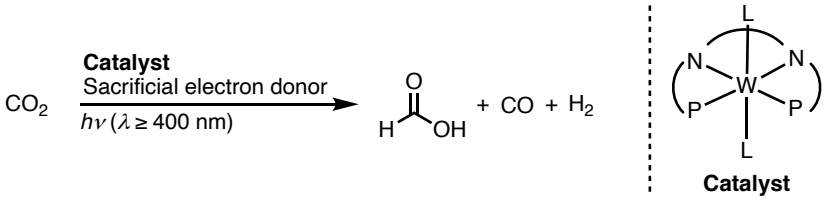
CO_2 photoreduction using a tungsten complex bearing a PNNP-type tetradentate ligand

([1]*Graduate School of Science, Nagoya University* [2]*Research Center for Material Science, Nagoya University*) ○Chihiro Yamada,[1] Taku Wakabayashi,[1] Hiroaki Shibayama,[1] Jieun Jung,[1] Susumu Saito[1,2]

Keywords: Carbon dioxide; Photoreduction; Photocatalyst; Tungsten complex; Formic acid

Carbon dioxide (CO_2) is widely considered as the main cause of global warming. In contrast, it is an attractive carbon resource because it is low toxic, cheap, and abundantly present in the atmosphere. Photocatalytic CO_2 reduction is one of the most promising methodologies to convert CO_2 into value-added chemicals, which can offer a sustainable solution to energy and climate problems. In our laboratory, iridium[1] and ruthenium[2] complexes bearing PNNP-type tetradentate ligands have been developed to exhibit efficient photocatalytic abilities towards CO_2 reduction under visible light irradiation. Although these photocatalysts kept high reactivities for a long time due to the robust PNNP ligands, the use of precious metals remains a challenge. To solve this issue, we focused on the tungsten (W) as a promising candidate. Even though a W is relatively abundant and cheap in 5d transition metals, to our knowledge, no W complex has been reported for photocatalytic CO_2 reduction so far.

Herein, we report the synthesis of a new W complex bearing a PNNP-type tetradentate ligand and its catalytic ability towards photocatalytic CO_2 reduction. Under visible light irradiation of a CO_2-saturated DMA solution containing the W complex and 1,3-dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazole (BIH) as a sacrificial electron donor, photocatalytic reduction of CO_2 occurred to give HCOOH selectively without an additional photosensitizer (Scheme 1). The amount of HCOOH increased as the reaction solution was irradiated for a longer time and addition of a small amount of water enhanced the reactivity. UV-vis measurements and cyclic voltammetry measurements were conducted to interrogate its catalytic ability.



Scheme 1. CO_2 photoreduction using a W complex

1) K. Kamada, J. Jung, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, S. Fukuzumi, S. Saito, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 10261. 2) K. Kamada, H. Okuwa, T. Wakabayashi, K. Sekizawa, S. Sato, T. Morikawa, J. Jung, S. Saito, *Synlett* (Invited Cluster, honoring Prof. Shunichi Fukuzumi's 70th birthday) **2022**, DOI: 10.1055/a-1709-0280 (accessed 2022-1-11).

© The Chemical Society of Japan

[Re(CO)$_3$Br(ppt)]錯体における蒸気誘起単結晶−単結晶相転移のメソ–マイクロ領域単一粒子分析

(東大生研 [1]・兵庫県立大院理 [2]) ○馬 驍 [1]・榎本 恭子 [1]・石井 和之 [1]・松田 雄貴 [2]・阿部 正明 [2]

Meso-microscopic single particle analyses of vapor-induced single-crystal to single-crystal phase transition in [Re(CO)$_3$Br(ppt)]. ([1]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo,* [2]*Graduate School of Science, University of Hyogo*) ○Xiao Ma,[1] Kyoko Enomoto,[1] Kazuyuki Ishii,[1] Yuki Matsuda,[2] Masaaki Abe[2]

Recently, single crystals of [Re(CO)$_3$Br(ppt)] (*Fig. 1*) were found to show vapochromic behaviors based on single-crystal to single-crystal phase transition under $CHCl_3$ vapor. This single-crystal to single-crystal phase transition can occur with sliding one-dimensional molecular chains when including $CHCl_3$ molecules[1)]. This phase transition process can be traced by the change in phosphorescence from the metal-to-ligand charge transfer (^{3}MLCT) state. In this study, the meso-microscopic behaviors of the single-crystal to single-crystal phase transition of [Re(CO)$_3$Br(ppt)] single particle were observed by super-resolution microscopy (*Fig. 2*). By setting the apparatus for vapochromism in super-resolution microscopy, the vapochromic behavior of a 10 μm single particle was successfully observed.

Keywords: Re complex, Luminescence, Vapochromism, Super-resolution microscopy, Soft crystals

近年我々は、レニウム錯体 [Re(CO)$_3$Br(ppt)] (*Fig. 1*) の単結晶が、$CHCl_3$ 蒸気下で、単結晶–単結晶相転移のベイポクロミック挙動を示すことを見出した。この単結晶−単結晶相転移は、$CHCl_3$ 蒸気が結晶に取り込まれた際に、分子一次元鎖が滑ることにより起こる [1)]。この相転移は、Metal-to-ligand charge transfer (^{3}MLCT) 由来のリン光変化によって追跡できる。そこで本研究では、[Re(CO)$_3$Br(ppt)] 単一粒子の単結晶–単結晶相転移のメソ–マイクロ領域挙動を超解像顕微鏡で観測した。超解像顕微鏡にベイポクロミズム測定用器具を設置し、10 μm サイズの単一粒子について測定を行ったところ、ベイポクロミック挙動を観測することに成功した（*Fig. 2*）。発表の際には詳細な結果を報告する。

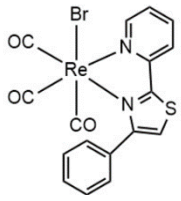


Fig. 1 Molecular structure of [Re(CO)$_3$Br(ppt)].

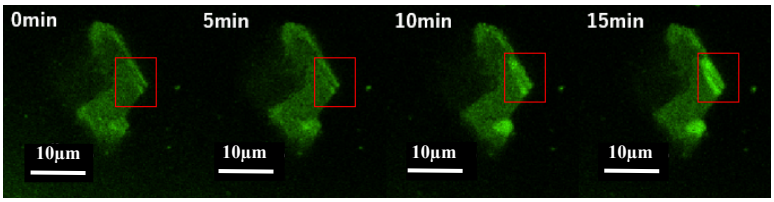


Fig. 2 Confocal laser phosphorescence microscopy images of single particle of [Re(CO)$_3$Br(ppt)] after $CHCl_3$ vapor exposure.

1) Y. Matsuda, Y. Ozawa, K. Tahara, T. Ono, K. Sugimoto, S. Kobayashi, S. Kawaguchi, M. Abe 配位化合物の光化学討論会 O-10A, 2021.

© The Chemical Society of Japan

Ru(II)-Re(I)超分子光触媒による CO_2 還元反応と Re テトラカルボニル中間体に関する研究

（東工大理）○鴨川 径・玉置 悠祐・石谷 治

Study of Ru(II)-Re(I) Supramolecular Photocatalytic CO_2 Reduction and Re Tetracarbonyl Intermediates (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Kei Kamogawa, Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani

A supramolecular photocatalyst consisting of $[Ru(diimine)_2(BL)]^{2+}$-photosensitizer and *fac*-$Re[((BL)(CO)_3L]^{n+}$-catalyst units can reduce CO_2 to CO with high selectivity and efficiency in a TEOA-DMSO mixed solution containing an sacrificial electron donor (BL = bridging ligand, TEOA = triethanolamine). In this work, this photocatalytic reaction was investigated in details, and we found that a carboxylate complex, $[Re^{I}(diimine)(CO)_3(C(O)OCH_2CH_2NR_2)]$ (R=CH_2CH_2OH), was formed during the photocatalytic reaction. This species is produced by the addition of deprotonated TEOA to the $Re(diimine)(CO)_4$, which is considered as an intermediate of the photocatalytic CO_2 reduction reaction.

Keywords : CO_2 reduction; Photocatalyst; Reaction mechanism; Intermediate

$[Ru(diimine)_2(BL)]^{2+}$型光増感部と *fac*-$Re(BL)(CO)_3(OC(O)OCH_2CH_2NR_2)$ 型触媒部からなる超分子光触媒(**1**: BL＝ 架橋配位子、R＝CH_2CH_2OH)は、犠牲還元剤を含む TEOA-DMSO 溶液中で光照射すると高い選択性と効率で CO_2 を CO へと還元する。我々は、この錯体光触媒の活性向上のため、未解明な点が多い反応機構の解明を目指して研究を進めている[1]。

本発表では、分光測定や電気化学測定、液体クロマトグラフィー分析などを用いた光触媒反応における反応中間体の検出と構造解析を中心に報告する。本研究により、Re 触媒部が $[Re^{I}(dmb)(CO)_3(C(O)OCH_2CH_2NR_2)]$ (R=CH_2CH_2OH)変換されたにカルボキシレート錯体(**2**)が反応溶液中に蓄積していることを明らかにした。この構造は、*fac*-$Re(diimine)(CO)_3L^{n+}$型触媒による光化学的 CO_2 還元反応の中間体として提案されているが検出されたことのなかったテトラカルボニル錯体 $Re(diimine)(CO)_4$ に、脱プロトン化した TEOA が付加した錯体である[2,3]。発表ではこの錯体の物性や光触媒反応における役割、さらには CO 放出機構についても報告する。

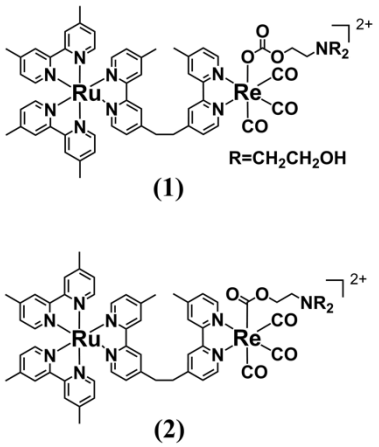


Figure 1. 超分子光触媒(**1**)および中間体(**2**)の構造

[1] K. Kamogawa, O. Ishitani, *et. al*., *Chem. Sci.*, 2021, **12**, 9682. [2] Y. Kou, H. Inoue, *et. al*., *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 6021. [3] T. W. Schneider, A. M. Angeles-Boza, *et. al*., *ACS Catal*., 2016, **6**, 5473.

© The Chemical Society of Japan

エタノール溶液中における Re(I)錯体の CO_2 捕集能と電気化学的 CO_2 還元反応

(東工大理) ○宮路 雅彦、玉置 悠祐、石谷 治
CO_2 capture and electrocatalytic CO_2 reduction reactions using a Re(I) complex in ethanol
(*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Masahiko Miyaji, Yusuke Tamaki, Osamu Ishitani

In most of reported catalytic CO_2 reduction systems, pure CO_2 were used. However, low concentration of CO_2 in exhaust gases from industries such as thermal power plants (3-13%) should be used for the practical application. We already reported that a Re(I) complex with deprotonated triethanolamine ligand can efficiently capture CO_2[1] and electrochemically reduce low concentration of CO_2 to CO[2] in a DMF-TEOA mixed solution. However, there is room for further improvements: DMF competes with TEOA as a ligand, which is necessary for the CO_2 capturing, and TEOA reduces diffusion of the Re(I) catalyst in the reaction solution due to its high viscosity. In this study, we investigated reactivities of a Re(I) complex in ethanol and found that the Re(I) complex with an ethoxide ligand can also capture CO_2 from low concentration CO_2 by insertion into the Re−O bond (Figure 1). Electrocatalytic reactions by using this CO_2 capturing system is also reported.

Keywords: Coordination Chemistry; Electrochemistry; CO_2 Reduction; CO_2 Fixation

これまで報告された多くの CO_2 還元触媒は純粋な CO_2 を基質として用いている。これを実用的な技術とするためには、火力発電所や製鉄所からの排ガスに含まれる 3〜13%の希薄な CO_2 を反応基質としなければならない。我々は、DMF-TEOA 混合溶媒中において、脱プロトン化したトリエタノールアミンが配位した Re(I)錯体が CO_2 を高効率に分子内へと取り込むことを見出した[1]。この CO_2 捕集反応を活用することで、電気化学的に低濃度 CO_2 を直接 CO へと触媒的に還元することにも成功している[2]。しかし、DMF は TEOA と同程度の配位能を有するため、Re(I)錯体による CO_2 捕集能を低下させる。さらに、TEOA は粘度が高く Re(I)錯体の溶液における拡散を低下させるため触媒反応の触媒回転速度を低下させる原因となる。これらの問題を改善することを目指し、本研究では、エタノールを溶媒として用いた場合の Re(I)錯体と CO_2 の反応挙動を詳細に検討した。その結果、エタノールはアルコキシドの形で Re(I)中心に配位し、この Re(I)錯体は低濃度の CO_2 を分子内に取り込むことができることを見出した(Figure 1)。発表では、この反応を利用した Re(I)錯体による電気化学的 CO_2 還元反応に関しても報告する。

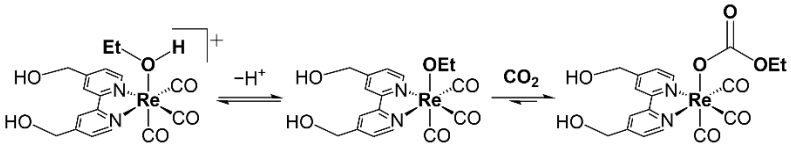


Figure 1. CO_2 が付加した Re(I)錯体の形成

[1] T. Morimoto, O. Ishitani *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16825.
[2] H. Kumagai, O. Ishitani *et al.*, *Chem. Sci.* **2019**, *10*, 1597.

© The Chemical Society of Japan

・アントリル基を有するレニウム錯体触媒による二酸化炭素の光化学的還元反応

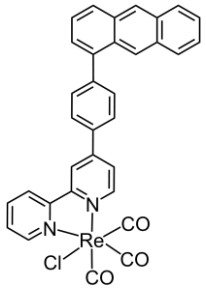
（立教大理[1]・阪市大人工光合成セ[2]）○瀧本　翔[1]・櫻井　翔太[1]・中薗　孝志[2]・和田　亨[1]

Photochemical CO_2 Reduction Catalyzed by a Rhenium Complex Bearing Anthryl Group

([1] *Department of Chemistry, College of Science, Rikkyo University*; [2]*Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University*) ○ Sho Takimoto[1], Shota Sakurai[1], Takashi Nakazono[2], Tohru Wada[1]

fac-Re(bpy)(CO)$_3$Cl (**1**) has known as an efficient catalyst for photochemical CO_2 reduction (PCR). In this study, we founded that a Re complex bearing an anthryl group (**2**) catalyzed PCR with high quantum yield. When visible light ($\lambda \geqq 450$ nm) was irradiated toward the CO_2-saturated DMF/TEOA (triethanolamine) solution containing **1** or **2** and BIH as a catalyst and sacrificial reductant, respectively, **2** showed much higher reaction rate for PCR than **1**. Based on their redox and optical properties, the roll of anthryl group of **2** in PCR is discussed.

光化学的な二酸化炭素還元反応は、大気中の二酸化炭素濃度を低減するばかりではなく、二酸化炭素を炭素資源として再利用するために重要な反応である。*fac*-[Re(bpy)(CO)$_3$Cl](**1**)は二酸化炭素の光化学的還元反応を効率よく触媒することで知られている[1]。多くの触媒系において、$[Ru(bpy)_3]^{2+}$のような光増感剤と二酸化炭素還元触媒を組み合わせる必要があるが、錯体 **1** は光増感剤と触媒の両方の働きをすることで、他の光増感剤なしで光化学的な二酸化炭素還元反応を触媒することができる[2]。本研究では、錯体 **1** の bpy 上にアントリル基を導入した錯体 **2** が、非常に高い量子収率で二酸化炭素の光化学的還元反応を触媒することを明らかにした（図 1）。本発表では、錯体 **1** と **2** の酸化還元挙動、光物性及び触媒活性を比較し、触媒反応におけるアントリル基の役割について議論する。



2

図 1. 錯体 **2** の構造

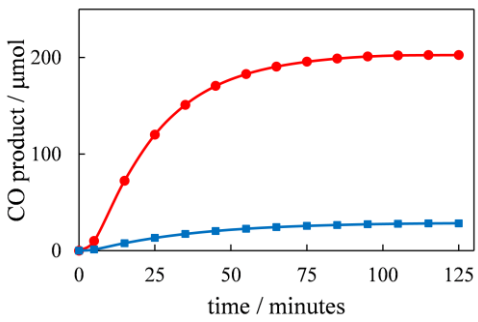


図 2. 可視光($\lambda \geqq 450$ nm)照射による錯体 **1**(■)及び **2**(●)を触媒とした二酸化炭素還元反応

犠牲還元剤として BIH (BIH = Dimethyl-2-phenyl-2,3-dihydro-1*H*-benzo[*d*]imidazole) を含む DMF/TEOA(4/1, TEOA = triethanolamine)に錯体 **1** あるいは **2** を加え、CO_2 をバブリングしながら 450 nm 以上の可視光を照射したところ、CO を選択的に生成した（図 2）。錯体 **2** は TON = 882、TOF = 27.2 を示し、錯体 **1** (TON = 118、TOF = 2.70)を大きく上回った。450 nm の励起光を照射したとき、錯体 **1** と **2** の外部量子収率はそれぞれ 10.4%と 1.59%となった。

1. J. Hawecker, J-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, *9*, 536-538.
2. H. Takeda, K. Koike, H. Inoue, O. Ishitani, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, *130,* 6, 2023-2031.

© The Chemical Society of Japan

金属錯体を用いた CO_2 還元光触媒反応における溶媒依存性

(成蹊大学[1]) 浜田 彩帆[1]・吉澤 直美[1]・齋木 憲一郎[1]・浅井 佳之[1]・山﨑 康臣[1]・坪村 太郎[1]

Solvent dependence on photocatalytic CO_2 reduction using metal complexes ([1]*Seikei University*) ○Ayaho Hamada,[1] Naomi Yoshizawa,[1] Kenichiro Saiki,[1] Yasuomi Yamazaki,[1] Taro Tsubomura[1]

In photocatalytic CO_2 reduction using metal complexes, mixed solvents of an organic solvent and triethanolamine (TEOA) have been mainly used. TEOA is known as an effective co-solvent that promotes the reaction between catalyst complexes and CO_2,[1] while the effect of the main solvents on the photocatalytic reactions has not yet been fully explored. In this study, to clarify the "solvent effect" of the main solvents, we systematically measured photophysical properties of a typical Ir(III) photosensitizer (**Ir**) and photocatalytic abilities in various mixed solvents containing **Ir** and a Re(I) catalyst (**Re**).

Figure 1 shows a comparison of turnover numbers (TONs) in the photocatalytic CO_2 reduction reactions using **Ir** (25 μM), **Re** (25 μM), and an electron donor (BIH, 0.10 M). Both TONs and reduction product selectivity strongly depended on the main solvent. We next investigated the catalyst concentration dependence by changing the concentration of **Re** from 0.1 μM to 25 μM. In the systems for CO production, the reaction rates increased up to approximately 1 μM and reached a plateau. These results clearly suggest that the photosensitizing reaction is the rate-determining step of the photocatalytic reactions with 25 μM of **Re** shown in Fig. 1. The photophysical properties of **Ir** did not depend on the solvents; therefore, the efficiencies of the "charge recombination processes", which occurs between the one-electron reduced species of **Ir** and the one-electron oxidized species of BIH after reductive quenching, should strongly depend on the solvent, resulting in the different net reaction rates.

Keywords : Metal Complexes, Photocatalytic Reaction, CO_2 Reduction, Solvent Dependence

金属錯体を用いた CO_2 還元反応では、有機溶媒を主溶媒、トリエタノールアミン(TEOA)を共溶媒とした混合溶媒が主に用いられてきた。TEOA は、錯体触媒と CO_2 間の反応を促進する効果[1]が知られているが、主溶媒が光触媒反応にもたらす影響はほとんど報告されていない。本研究では、光増感剤として Ir (III)錯体(**Ir**)、CO_2 還元触媒として Re(I)錯体(**Re**) を用いて、種々の有機溶媒と TEOA の混合溶液中における錯体の光物性や光触媒特性を系統的に調査し、主溶媒による「溶媒効果」を検討した。

Fig. 1 に **Ir** (25 μM)、**Re** (25 μM)、犠牲還元剤 (BIH, 0.10 M)の濃度条件での光触媒反応における触媒回転数(TON)の比較を示す。主溶媒によって、TON や還元生成物選択性が大きく異なった。次に CO を選択的に生成した溶媒系において、**Re** の濃度を 0.1 μM から 25 μM まで変化させ、触媒濃度依存性を調査したところ、およそ 1 μM 以上の濃度で反応速度が一定となり、Fig. 1 の反応条件([**Re**] = 25 μM)では、光増感反応が光触媒反応全体の律速段階とであることが分かった。**Ir** の光物性が溶媒に依存しなかったことから、光増感サイクル中に生成する **Ir** の一電子還元種と BIH の一電子酸化種の間で生じて反応を失活させる「電荷再結合過程」の効率が溶媒に強く依存している可能性が示唆された。当日の発表では、別の主溶媒や触媒を用いた際の光触媒特性や、**Ir** の光化学特性も併せて発表する。

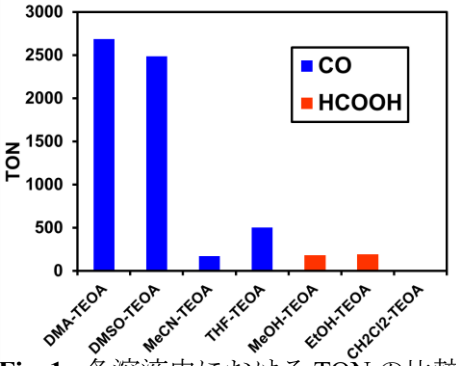


Fig. 1. 各溶液中における TON の比較

1) O. Ishitani *et al., J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 16825.

© The Chemical Society of Japan

アリール軸配位子を有する新規イリジウムポルフィリン錯体の光物性

○楊川 博久、村田 慧、石井 和之 (東大生研)

Photophysical Properties of Novel Iridium Porphyrin Complexes with an Aryl Axial Ligand

(*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*)○Hirohisa Yanagikawa, Kei Murata, Kazuyuki Ishii

Metal porphyrin complexes have a large π-conjugated system and are known to show strong absorption and emission in visible region. Their photophysical properties are strongly dependent on the interactions with the axial ligands and/or the central metal. When an iridium ion is inserted as the central metal ion of the porphyrin, the formation of a stable iridium-carbon bond and the large heavy atom effect are expected.

In this study, we synthesized novel iridium porphyrin complexes possessing an aryl axial ligand with various substituents based on the stable iridium-carbon bond, and investigated their photophysical properties such as electric absorption spectra. In the presentation, we will discuss photophysical properties from the viewpoint of the heavy atomic effect of iridium and the interaction with axial ligands.

Keywords : Metal Porphyrin Complexes, Organoiridium Complexes, Photophysical Properties, Aryl Axial Ligands, Iridium-Carbon Bond

金属ポルフィリン錯体は大きな π 電子共役系を有し、可視光領域に強い吸収と発光を示すことが知られている。その光物性は軸配位子や中心金属との相互作用に大きく依存する [1]。中心金属にイリジウムを挿入した場合、安定なイリジウム-炭素結合を形成すること、大きな重原子効果を誘起することが期待される。

本研究では、安定なイリジウム-炭素結合を利用して、様々な置換基を有するアリール配位子を軸位に導入したイリジウムポルフィリン錯体を合成し（Fig. 1）[2]、電子吸収スペクトルなどの光物性を調べた。発表の際には、イリジウムの重原子効果や軸配位子との相互作用に関連した光物性について報告する。

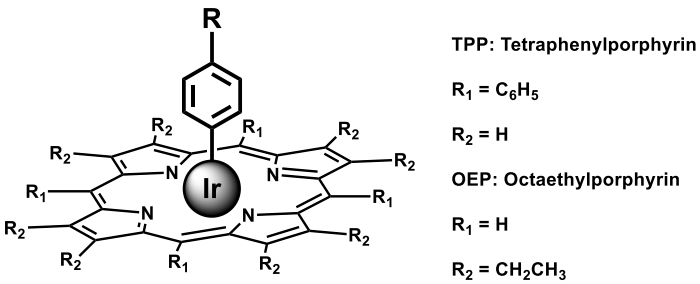


Fig.1 Iridium porphyrin complexes with an aryl ligand.

1) Ishii. K, Fujisawa. J, Adachi. A, Yamauchi. S, Kobayashi. N, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3152.
2) Chueng. C. W, Chan. K. S, *Organometallics.* **2011**, *30*, 4269.

© The Chemical Society of Japan

二座キレート N-ヘテロ環カルベン配位子の立体反発を利用した白金三核錯体の構造および反応制御

（阪市大院理）○籔根 夏希・中島 洋・西岡 孝訓

Structure of Triplatinum Complexes with Chelating N-Heterocyclic Carbene Ligands Bearing a Methylene, Ethylene, or Propylene Bridge and Control of Their Reaction Sites with Silver(I) Ion

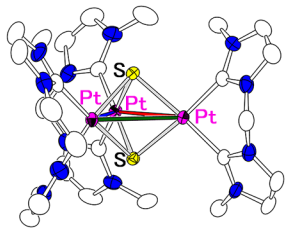
(*Graduate School of Science, Osaka City University*) ○Natsuki Yabune, Hiroshi Nakajima, Takanori Nishioka

A series of triplatinum complexes bearing three chelating N-heterocyclic carbene ligands with a methylene, ethylene, or propylene bridge and methyl groups as N-substituents were synthesized. We show that incorporation of the NHC ligands enhances the reactivity of the cluster core and steric repulsion between chelating N-heterocyclic carbene ligands in triplatinum complexes affects reactivity with Ag(I) ion. Differences between crystal structures of the triplatinum complexes and their optimized structures obtained by DFT calculations suggests that metal-metal interactions in the triplatinum complexes depend on not only the steric repulsion of the ligands but also surrounding counter anions and/or solvent molecules of crystallization.

Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Trinuclear Complex; Steric Repulsion; Metal-Metal Interaction; Crystal Packing

強いσ供与性をもつN−ヘテロ環カルベン(NHC)部位をメチレン鎖で架橋した二座キレート配位子は、架橋メチレン鎖の長さにより２つの NHC 平面のなす二面角が変わり、その金属錯体の電子的性質が変化する [1]。また、これらの配位子と硫化物をもつ白金三核錯体では、３つの NHC 配位子が近く、その立体反発により金属硫黄部位の反応性に影響を与える [2]。

今回、メチレン、エチレン、プロピレン基をそれぞれ架橋部位とする二座キレートN−ヘテロ環カルベンを支持配位子としてもつ白金錯体部位を組み合わせ、混合配位子三核錯体を合成し、二座キレート NHC 配位子の立体反発が三核錯体の構造や反応性に与える影響について調査した。その結果、配位子の立体反発が三核錯体の溶液中での銀(I)イオンとの反応性だけでなく、結晶構造、特に金属間距離も影響することを明らかにした。さらに、分子軌道計算での最適化構造と結晶構造の比較から、金属間相互作用が配位子の立体反発だけでなく、錯体周りの環境に影響されることを明らかにした。



２つのメチレン架橋配位子と１つのエチレン架橋配位子をもつ三核白金錯体

1) Y. Maeda, H. Hashimoto, I. Kinoshita, T. Nishioka, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 661.
2) a) N. Yabune, H. Nakajima, T. Nishioka, *Dalton Trans.* **2020**, 49, 7680. b) N. Yabune, H. Nakajima, T. Nishioka, *Dalton Trans.* **2021**, *50*,12079.

© The Chemical Society of Japan

カルボン酸置換基を導入したサロフェン型 Pt(II)錯体の低分子有機物を用いた発光特性制御

（城西大理）○藤井 駿[1]・栗田 直弥[1]・仲谷 学[1]
Control of luminescence property of salophen-type Pt(II) complexes with carboxyl group by small organic molecules ([1]*Josai University*) ○Shun Fujii,[1] Naoya Kurita,[1] Manabu Nakaya[1]

Salophene-type complexes have been investigated extensively because of their easy modification and their diverse functionalities depending on the metal ion species.[1]

In this study, we focused on the carboxylic acid substituent, which have selective dimerization feature and anionic properties under basic conditions, and synthesized salophene-type Pt(II) complexes with various numbers and positions of carboxylic acid substituents (Fig. 1a). Since the salophene-type Pt(II) complexes exhibit various luminescent properties based on the external environment, we investigated the control of the luminescent properties by the concentration change, pH change and addition of small organic molecules. The salophene Pt(II) complex with two carboxylic acid substituents (**Pt-1**) exhibited a blue shift dependent on the complex concentration under basic conditions. Further, the luminescence measurements with the addition of small organic molecules such as trimesic acid and isophthalic acid, showed systematic spectral changes depending on the ratio of the additional molecules (Fig. 1b).

Keyword : Salophen-type Pt(II) complex; Supramolecular chemistry; Luminescence

サロフェン型錯体は、置換基の導入が容易であり、金属種に応じた多彩な機能性を持つことから、これまでに多くの研究が行われている[1]。本研究では、選択的な二量化形成や塩基性条件でのアニオニックな性質を有するカルボン酸置換基に着目し、カルボン酸置換基の数と導入位置を様々にしたサロフェン型 Pt(II)錯体を合成した。サロフェン型 Pt(II)錯体は、外部の環境変化によって様々な発光特性を示すことから、pH 変化や低分子有機化合物の添加などによる発光特性の制御を検討した。

カルボン酸置換基を２つ導入した Pt(II)錯体(**Pt-1**)では、単結晶 X 線構造解析によりその構造と集積状態を明らかにした（図１a）。錯体分子は、Pt-Pt 間相互作用とπ-π相互作用によって二量体ごとにスタッキングしており、カルボン酸による相互作用によって１次元に広がっていた。発光特性評価では、**Pt-1** は水や塩基性条件下で錯体濃度に依存したブルーシフトを示すことが分かった。また、カルボン酸置換基をもつ低分子有機物であるトリメシン酸（BTC）、イソフタル酸（Iso）、テレフタル酸（Tere）を加えた発光測定では、添加量に沿ったスペクトルの変化が確認された。これは、カルボン酸間の相互作用による集積化の違いが影響していると考えられる（図１b）。

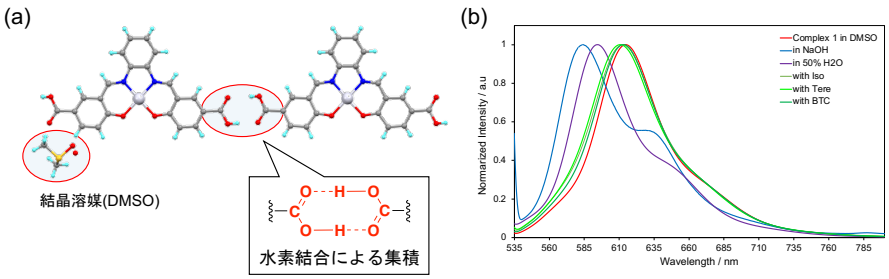


図 1 (a) Pt-1 の水素結合を利用した集積様式 (b) 様々な条件での **Pt-1** (20 μM) の発光スペクトル

[1] J. Cheng, X. Ma, Y. Zhang, J. Liu, X. Zhou, H. Xiang, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 3210-3219.

© The Chemical Society of Japan

トリアジン基を有する白金錯体の合成と発光特性

(城西大理[1]・産総研[2]) ○橋本 雅司[1]・大塚 悠斗[1]・今野 英雄[2]
Synthesis and Luminescent Properties of Triazine Substituted Platinum Complexes ([1] *Faculty of Science Josai University*, [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*)
○Masashi Hashimoto,[1] Yuto Ootsuka,[1] Hideo Konno[2]

Luminescent iridium (III) and platinum (II) complexes were have been investigated because of their great potential in both fields of luminescent censors and electroluminescent materials. We reported about the excellent blue luminescent property of tris-cyclometalated iridium complexes that introduced a triazine ring as luminescent ligands. We will report the synthesis and the luminescent properties of platinum complex based on 2-[3-(1-mesytyl-1H-imidazol-2-yl)phenyl]-1,3,5-triazine groups and the luminescent properties. This novel platinum complex, which exhibited high emission efficiency (λ=471 nm, φ=0.23) in toluene solution.
Keywords : Platinum; Phosphorescent; Complex; Luminescence

イリジウムや白金を含む金属錯体は発光センサや有機 EL ディスプレイ用発光材料として利用されている。これまでに我々は、イリジウム錯体の発光性配位子にトリアジン環を導入することで、スペクトル形状を狭小化できることを見出している。

本研究では、イリジウム錯体と同様に、室温下で強い燐光発光が得られる白金錯体の配位子上にトリアジン基を導入した白金錯体を合成し、その発光特性を評価した。１－メシチル－２－フェニルイミダゾール骨格を発光性配位子として有する白金錯体(1) とフェニル基にトリアジン置換基を付与した錯体(2)のトルエン溶液中での吸収・発光スペクトルを Fig. 2 に示した。吸収スペクトルを比較すると、トリアジン基を導入した錯体 2 では、320~340 nm 付近のモル吸光係数が錯体 1 よりも大きい。これはトリアジン基の導入により錯体 2 ではπ-π*性が強くなったためだと考えられる。また、錯体 2 の発光スペクトルは、0-1, 0-2 バンドが抑制された鋭いスペクトル形状を示し、λmax=471 nm, φ=0.23 の高い発光効率を示した。

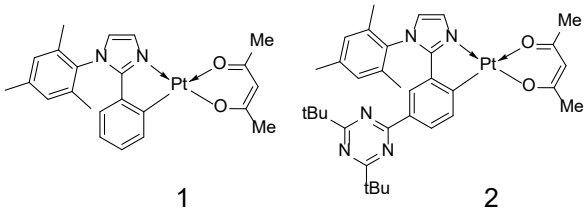


Fig. 1. Structures of Pt(II) complexes

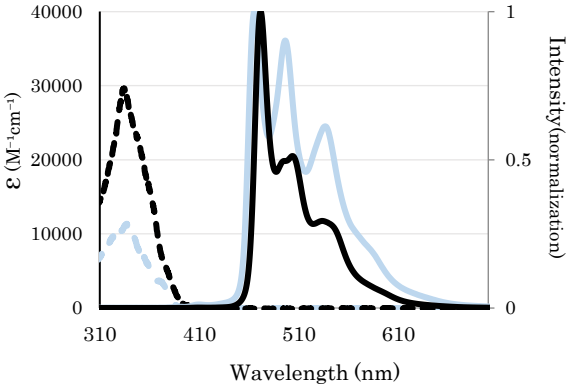


Fig. 2. Absorption and Emission spectra of 1 (—) and 2 (━)

© The Chemical Society of Japan

ホスフィン配位子を有する Pt(0)錯体の発光挙動とクロミック挙動

（成蹊大学）〇水本 陽司、山﨑 康臣、坪村 太郎
Photophysical properties and chromic behavior of Pt(0) complexes bearing phosphine ligands
(*Seikei university*) 〇Yoji Mizumoto, Yasuomi Yamazaki, Taro Tsubomura

The luminescent properties of d^{10} metal complexes with 10 electrons in the metal d-orbitals have attracted much attention[1] because of their diverse structures and the unique structural changes they exhibit in the excited state. However, the number of reports on the luminescent properties of complexes with Pt(0) is extremely limited. In this study, we have investigated the luminescent properties of tris and tetrakis Pt(0) complexes with phosphine ligands.

We have synthesized tris and tetrakis complexes using three monodentate phosphine ligands. All the tris complexes showed red emission in the solid state with an emission maximum around 700 nm. On the other hand, the tetrakis complexes showed a various emission colors from orange to blue-green, and some of them showed strong emission with quantum yields of more than 70%. We found that the tetrakis complex with tri(*m*-tolyl)phosphine (**[Pt{P(*m*-tolyl)$_3$}$_4$]**) showed chromic behavior. This complex has two emission maxima at around 510 nm and 620 nm. When the complex was ground, the emission intensity on the short wavelength side decreased and the emission color changed to yellow. On the other hand, when the complex was exposed to methanol vapor, the emission intensity on the long wavelength side decreased and the emission color changed to blue-green.

Keywords : Platinum Complexes; Luminescence; Chromic Behavior; d^{10} metal Complexes.

金属の d 軌道に 10 個の電子を有する d^{10} 金属錯体は多様な構造を有することや励起状態で特異な構造変化を示すことから、その発光特性が注目されている[1]。しかし、Pt(0) を有する発光性金属錯体の報告数は極めて限られている。そこで本研究では、ホスフィン配位子を有する Pt(0) 錯体の発光特性の調査を行った。

3 種類の単座ホスフィン配位子を用いて、それぞれ三配位と四配位錯体を合成した。すべての三配位錯体は固体状態で 700 nm 付近に発光極大を有し、赤色発光を示した。その一方で、四配位錯体においては橙色から青緑色まで様々な発光色を示し、発光量子収率が 70% 以上と非常に強い発光を示す錯体も確認された (Fig. 1)。また、tri(*m*-tolyl)phosphine を有する四配位錯体 (**[Pt{P(*m*-tolyl)$_3$}$_4$]**) はクロミック挙動を示すことを見出した。この錯体は 510 nm と 620 nm 付近に 2 つの発光極大を有し、すりつぶしにより短波長側の発光極大が減少し黄色発光へと変化した。一方で、メタノール蒸気に晒すことで、長波長側の発光ピークが減少し青緑色の発光へと発光色が変化した。

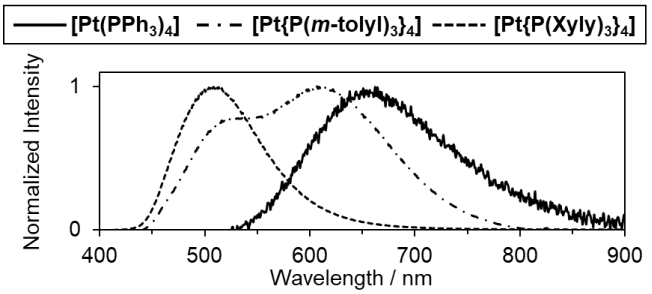


Fig. 1. Luminescence spectra of tetrakis complexes.

[1] V. W.–W. Yam, *et al*., *Chem. Rev.*, **2015**, *115*, 7589.

© The Chemical Society of Japan

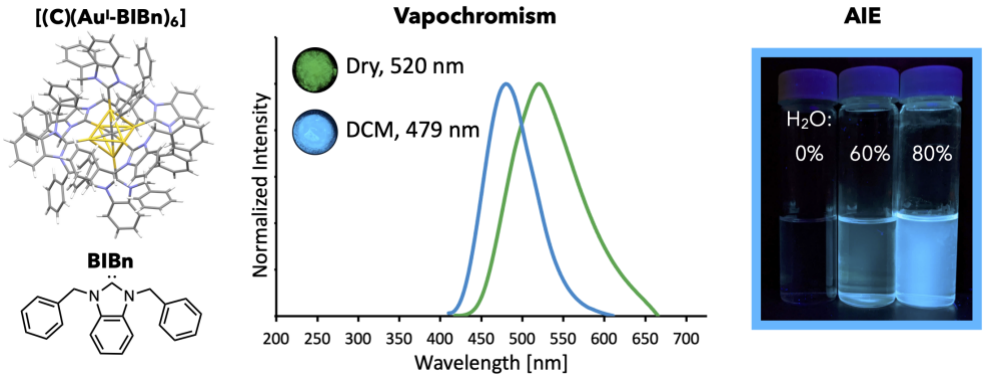
Vapochromism and Aggregation-Induced Luminescence in An *N*-Heterocyclic Carbene-Protected Carbon-Centered Hexagold(I) Cluster

(*Graduate School of Science, The University of Tokyo*) ○Leonardo Hayato Takeshige, Xiao-Li Pei, Hitoshi Ube, Zhen Lei, Mitsuhiko Shionoya

Keywords: Gold Clusters, *N*-Heterocyclic Carbenes, Vapochromism, Aggregation-Induced Emission, Counter-Anion Effect.

Element-centered gold(I) clusters represent a unique class of molecules with stable hypervalent main-group elements. Since Schmidbaur et al. reported a carbon-centered phosphine-supported hexagold(I) cluster in 1988,[1] the diversity and development of this group of materials has attracted much attention. Our group has pioneered the construction of carbon-centered hexagold(I) clusters supported by *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligands, and has shown that their stability, luminescent properties, and versatility are improved compared to the phosphine analogues. In this study, we synthesized a new carbon-centered hexagold(I) cluster supported by 1,3-dibenzylbenzimidazolylidene (BIBn), $[(C)(Au^{I}\text{-BIBn})_6](BF_4)_2$, and found that it exhibits unique photophysical properties such as vapochromism and aggregation-induced emission (AIE).

First, this complex was synthesized according to the reported procedures,[2,3] and its structure was characterized by NMR spectroscopy and single crystal XRD analysis. Under photoirradiation at 365 nm, it showed turquoise emission after vacuum drying or contact with low polar solvents such as Et_2O, *n*-hexane, and toluene, and blue emission was observed upon contact with CH_2Cl_2, $CHCl_3$, and acetone. It is noteworthy that in the case of anion exchange from BF_4^- to large BPh_4^-, the solid emits blue light regardless of the dryness or wetness of the solvent used. Moreover, aggregation-induced luminescence was observed in a water-methanol solution with an emission maximum at 482 nm. We expect that this work will lead to a better understanding of the relationship between the luminescence properties of NHC-supported gold(I) clusters and the ligand structures.



1) H. Schmidbaur et al. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1988**, *27*, 11, 1544; 2) M. Shionoya et al. *Organometallics*, **2018**, 37, 2007; 3) M. Shionoya et al. *J. Organomet. Chem.*, **2020**, 917, 121271.

© The Chemical Society of Japan

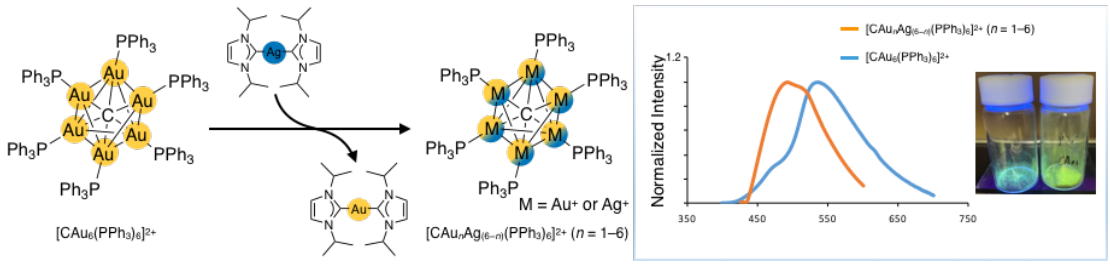
Transmetalation of a carbon-centered hexagold(I) cluster supported by triphenylphosphine ligands with silver(I) ions

([1]*Graduate School of Science, The Univ. of Tokyo*) ○Yiwei Wu,[1] Shun Sugimoto, Zhen Lei,[1] Xiaoli Pei,[1] Hitoshi Ube,[1] Mitsuhiko Shionoya[1]

Keywords: Transmetalation Reaction; Gold(I) Cluster; N-Heterocyclic Carbene; Heterometallic Cluster; Luminescence

The construction of heterogeneous multinuclear metal complexes has a great potential for the expression of unique physical and chemical properties derived from heterometallic cooperativity and asymmetry specific to the metal arrangement. Since the first report by Schmidbaur in 1988,[1] *C*-centered hexagold(I) clusters have attracted much attention as promising building block for functional metal clusters.[2] For example, Wang reported *C*-centered clusters, $CAu^{I}_{6}M_{2}$ (M = Ag^{I}, Cu^{I}), in which the outer shell of the CAu^{I}_{6} was modified using pyridylphosphine ligands.[3,4] Here, we report the transmetalation reaction of a phosphine-supported *C*-centered hexagold(I) cluster with silver(I) ions to give heterometallic clusters, $[CAu_nAg_{(6-n)}(PPh_3)_6]^{2+}$ (n = 1–6).

First, the transmetalation of $[CAu_6(PPh_3)_6]^{2+}$ by Ag^{I} complexes was examined. An excess amount of $AgPPh_3OTf$ (30 eq.) was added to a CH_2Cl_2 solution of $[C(Au_6PPh_3)_6](BF_4)_2$. In the ESI-MS spectrum, peaks corresponding to the parent $[CAu_6(PPh_3)_6]^{2+}$ and $[CAu_5Ag_1(PPh_3)_6]^{2+}$ were observed. We found that the bis(*N*,*N*-diisoprpylimidazolidene)silver complex, $(I^iPr)_2Ag^+$, effectively promoted transmetalation to give a mixture of heterometallic $[CAu_nAg_{(6-n)}(PPh_3)_6]^{2+}$ clusters. The ^{31}P NMR spectrum also supported the formation of heterometallic clusters. A mixture of $[CAu_nAg_{(6-n)}(PPh_3)_6]^{2+}$ clusters showed blue-shifted luminescence compared to the parent CAu_6 cluster in the solid state. The clusters showed stronger and red-shifted luminescence than at room temperature. In the presentation, we will discuss the details of their photophysical properties.



1) F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Kruger, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1544. 2) H. Schmidbaur, A. Schier, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1931. 3) X.-Y. Liu, Y. Yang, Z. Lei, Z.-J. Guan, Q.-M. Wang, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 8022. 4) J.-H. Jia, J.-X. Liang, Z. Lei, Z.-X. Cao, Q.-M. Wang, *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4739.

© The Chemical Society of Japan

[P1-2vn] 09. Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry

Thu. Mar 24, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P1 (Online Meeting)

[P1-2vn-01] Role of Guest Molecules in a Super Magnesium Ion-Conducting Metal–Organic Framework

○Yuto Yoshida[1], Masaaki Sadakiyo[1] （1. Tokyo Univ. Sci.）

[P1-2vn-02] Construction of networked aluminophosphate structure from molecular Al_4P_4 precursor with Al– O– Al bonds

○Shota Ishikawa[1], Akira Imaizumi[1], Akinobu Nakada[1,2], Ho-Chol Chang[1] （1. Chuo Univ., 2. PRESTO/JST）

[P1-2vn-03] Synthetic Studies of Diarylsilylenes Bearing Bulky Rind Groups

○Kazuki Mochihara[1], Tatsuto Morimoto[1], Akihiro Takagi[1], Tsukasa Matsuo[1] （1. Kindai Univ.）

[P1-2vn-04] Synthetic Studies of Halotetrenes Bearing Bulky Rind Groups

○Tsubasa Kawakita[1], Kohei Yamada[1], Kenta Goto[1], Konan Inoue[1], Daisuke Hashizume[2], Tsukasa Matsuo[1] （1. Kindai Univ., 2. RIKEN）

[P1-2vn-05] Functionalization of the Peripheral Ring of Hexahydrosilaphenalene

○Suguru Kobayashi[1], Kenkichi Sakamoto[1] （1. Faculty of Science, Shizuoka University ）

[P1-2vn-06] Synthesis of Hexahydrosilaphenalenes by the Reaction of Trimethoxysilanes with Trilithiocyclododecatriene

○Kenta Nagata[1], Ayaka Furusawa[1], Kureha Ochiai[1], Kenkichi Sakamoto[1] （1. Faculty of Science, Shizuoka University ）

[P1-2vn-07] Synthesis of Novel Clusters Utilizing Poly-halogenated Oligotetrane

○Wataru Ijichi[1], Yoshiyuki Mizuhata[1], Norihiro Tokitoh[1] （1. The Univ. of Kyoto）

[P1-2vn-08] Epoxidation of olefins using silica-supported fluorochlorin titanium complex as catalyst under aqueous condition

○Yuusei Yamashita[1], Akihiro Orita[1], Haruo Akashi[1] （1. Okayama University of Science）

[P1-2vn-09] Hybridization of redox-active ligand-based mixed-valence Cr(III) complexes with chiral cations

○Tomohiro Mizutani[1], Akinobu Nakada[1,2], Ho-Chol Chang[1] （1. Chuo Univ., 2. JST/PRESTO）

[P1-2vn-10] Ligand Exchange Reactions of Coordinatively Unsaturated Manganese(II) Disilyl Complexes

○Yosuke Kawabuchi[1], Takuma Suzuki[2], Yusuke Sunada[3] （1. Faculty of Science and Engineering, Chuo University, 2. The Univ. of Tokyo, 3. IIS, The Univ. of Tokyo）

[P1-2vn-11] Synthesis and Comparison of Some Properties of Polypyridylmanganese(I) Complexes with Free Catechol Units

○Koki Chonan[1], Takatoshi Kanno[1], Tsugiko Takase[1], Dai Oyama[1] （1. Fukushima University）

[P1-2vn-12] The synthesis, crystal structures and magnetic study of new Hofmann-like Spin Crossover Complexes $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ by using Benzyl pyridine derivatives.

○Koki Iijima[1], Takashi Kosone[1,2] （1. Tokyo Denki University, 2. Graduate school of Tokyo Denki University）

©The Chemical Society of Japan

[P1-2vn-13] New 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ designed by 1-Methylimidazole and 3-Methylpyridine; study of synthesis, crystal structures and magnetic properties.

○Morie Tanaka[1], Ryota Kosuge[2], Takashi Kosone[1,2] (1. Tokyo Denki University, 2. Graduate school of Tokyo Denki University)

[P1-2vn-14] Reaction of mixed-metal sulfur cluster $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ and methyl isocyanide in the presence of a ferrocenium salt

○Akito Ouchi[1], Tsugiko Takase[1], Shinji Inomata[1] (1. Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University)

[P1-2vn-15] Syntheses and coordination behavior of new tetrahedral organic cage molecules with six-coordination sites

○Daiki Ito[1], Nozomi Mihara[1], Takuya Shiga[1], Masayuki Nihei[1] (1. Univ. of Tsukuba)

[P1-2vn-16] Synthesis of Iron (II) Bis(silyl) Complexes Having Tetrahedral or Square Planar Coordination Geometries and Their Application in Catalytic Hydrosilylation

○Reon Ishii[1], Minesato Nakagawa[1], Yusuke Sunada[1,2] (1. The Univ. of Tokyo, 2. IIS, The Univ. of Tokyo)

[P1-2vn-17] Synthesis of Thiolate Iron Complexes by Using Dibenzothiophene Derivatives Containing a Pyridazine Moiety

○Ryota Futaki[1], Masakazu Hirotsu[1] (1. Kanagawa Univ.)

[P1-2vn-18] Synthesis and Structures of Triangle-Shaped Trinuclear Complexes Derived from a Ferrocene-Based Ligand and Diruthenium Complexes

○Ryo Horikoshi[1], Ryo Sumitani[2], Tomoyuki Mochida[2] (1. Osaka Sangyo University, 2. Kobe University)

[P1-2vn-19] Development and single-crystal neutron structural analysis of a new Iron(II) complex exhibiting the proton transfer coupled spin transition

○Takumi Nakanishi[1], Takashi Ohhara[2], Osamu Sato[1] (1. Kyushu Univ., 2. J-PARC JAEA)

[P1-2vn-20] New 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ associated with the coexistence between negative thermal expansion and spin-crossover

○Ryota Kosuge[1], Takashi Kosone[1,2], Morie Tanaka[2], Naoya Adachi[1,2] (1. Graduate school of Tokyo Denki University, 2. Tokyo Denki University)

[P1-2vn-21] Spin transition behavior of a tetranuclear Fe-Co square by chemical and mechanical stimuli

○Soyoka Iitsuka[1], Mihara Nozomi[1], Shiga Takuya[1], Nihei Masayuki[1] (1. University of Tsukuba)

[P1-2vn-23] Photocatalytic CO_2 Reduction Using Mixed Catalysts Made From Fe Ion and Bipyridine Ligand

○Masao Kurosu[1], Hiroyuki Takeda[1], Motoko S Asano[1] (1. Gunma Univ.)

[P1-2vn-25] Molecular structures and magnetic properties of Co-bis(dioxolene) complexes with various kinds of pyridyl analogues as axial ligands

○Kai Yoshimura[1], Ryuta Ishikawa[1], Satoshi Kawata[1] (1. Fukuoka University)

[P1-2vn-26] Mechanistic study on tristable valence tautomerism induced by self-associating molecular lattices

○Takayuki Sato[1], Akinobu Nakada[1,2], Ho-Chol Chang[1] (1. Chuo Univ., 2. PRESTO/JST)

©The Chemical Society of Japan

[P1-2vn-27] Development of alloyed pentanuclear metal complexes for CO_2 reduction

○Yuma Morii[1], Takuya AKAI[1], Yutaka SAGA[1], Mio KONDO[1,2], Shigeyuki MASAOKA[1] (1. Osaka University, 2. JST PRESTO)

[P1-2vn-28] Effect s of Proton Sources on Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Dinuclear Nickel and Cobalt Complexes Supported by Doubly N-confused Hexaphyrin

○Risa TAKADA[1], Takashi NAKAZONO[2], Tohru WADA[1] (1. College of Science, Department of Chemistry, Rikkyo University, 2. Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University)

[P1-2vn-29] Formation of various cyclic heterometallic arrangements by using a complex of a tripeptide

○Eri Suganuma[1], Ryosuke Miyake[1] (1. Ochanomizu Univ.)

[P1-2vn-30] Synthesis and characterization of Nickel(II) complex with unsymmetrical azine ligand

○Kennedy Mawunya Hayibor[1], Sunatsuki Yukinari[1], Suzuki Takayoshi[1] (1. Okayama University)

[P1-2vn-31] Formation of cyclic metal arrangements by using chiral tripeptides

○Shoko Tanaka[1], Ryosuke Miyake[1] (1. Ochanomizu University)

[P1-2vn-32] Synthesis of copper(I) complexes with novel N_3S-type ligands

○Takeshi Tsuda[1], Toshi Nagata[1] (1. Meijo University)

[P1-2vn-33] Synthesis of Novel Copper Complexes with Distorted Structures and Electroreduction of Carbon Dioxide

○Suguru Mano[1] (1. Meijo University)

[P1-2vn-34] A tricopper complex supported by a cage-type ligand as a biomimetic model for thiocyanate dehydrogenase

○Luyuan Xu[1], Kojiro Nagata[1], Tsubasa Hatanaka[1], Yasuhiro Funahashi[1] (1. Osaka University)

[P1-2vn-35] Structural differences of trinuclear copper complexes obtained from cyclohexane-1,3-dione dioxime and copper(II) nitrate

○Yosuke Hosoya[1], Hanaka Kinjo[2], Taisei Matsuda[2], Kosuke Sugawa[2], Joe Otsuki[2] (1. Graduate School of Science and Technology, Nihon University, 2. College of Science and Technology, Nihon University)

[P1-2vn-36] Photoisomerization of azobenzene-containing Schiff base amino acid copper(II) complexes with lysozyme

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

[P1-2vn-37] Femtosecond photorelaxation dynamics in halogen-bridged dinuclear copper(I) complexes in solid-state thin films

Kosuke MIURA[1], Kosuke NAKAMURA[1], Sayaka FUJITA[1], Munetaka IWAMURA[1], ○Koichi NOZAKI[1] (1. Faculty of Science, University of Toyama)

[P1-2vn-38] Preparation of tetraazamacrocycle ligand with several phenyl groups and structural analysis of Cu(II) complex using this ligand

○Jotaro Mori[1], Hiroshi Ohki[1], Atushi Ishikawa[1], Akari Takeuchi[1] (1. Shinshu University)

[P1-2vn-39] Chiral spectroscopy characterization of luminescent copper(I) complexes with a chiral diphosphine ligand and a twisted-diimine

©The Chemical Society of Japan

ligand

○Yuri Ishikawa[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] （1. Seikei University）

[P1-2vn-40] Synthesis and luminescence properties of Copper(I) multinuclear carbene complexes

○Kanta Nakamura[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] （1. The Univ. of Seikei）

[P1-2vn-41] Synthesis and circularly polarized luminescence of chiral luminescent copper(I) complexes with diimine and diphosphine ligands

○Rumi Sato[1], Yuri Ishikawa[1], Yasuomi Yamazaki[1], Taro Tsubomura[1] （1. Seikei University）

[P1-2vn-42] Photocatalytic CO_2 Reduction Using Heteroleptic Cu(I) Bipyridine Complexes as a Photosensitizer

○Hiroyuki Takeda[1], Kohei Takahashi[1], Yui Namiki[1], Motoko S Asano[1] （1. Gunma Univ.）

[P1-2vn-43] Syntheses of Nanoporous Metal Complexes Containing Citric Acid

○Taichi Hiramatsu[1], Shinpei Kusaka[2], Susan Sen[2], Ryotaro Matsuda[2] （1. Nagoya Univ., 2. Nagoya Univ.）

[P1-2vn-44] Photophysical characterization of novel coordination frameworks based on tetrahedral phosphine oxide ligands

○Yiying Zhu[1,2], Pavel Usov[2], Yuki Wada[2], Hiroyoshi Ohtsu[2], Makoto Tadokoro[1], Masaki Kawano[2] （1. TUS, 2. Tokyo Tech）

[P1-2vn-45] Synthesis and Coordination Properties of Alkoxide Ligands Based on Bulky Rind Groups

○Futo Koizumi[1], Emika Yoshida[1], Tomohiro Nakai[1], Tsukasa Matsuo[1] （1. Kindai Univ.）

[P1-2vn-46] Hydrometallation of Five-membered zirconacycloallenes and alkynes

○Saki Ito[1], Ayari Mochizuki[1], Noriyuki Suzuki[1] （1. Sophia Univ.）

[P1-2vn-47] Synthesis of Monodentate Phosphine-Based UiO MOF

Takahiro Sawano[1], ○Shoki Yui[1], Marina Koga[1], Hiroyuki Arafune[2], Ryo Takeuchi[1] （1. Aoyama Gakuin University, 2. National Institute of Technology, Tsuruoka College）

©The Chemical Society of Japan

超マグネシウムイオン伝導性配位高分子におけるゲスト分子の役割

（東理大院理 [1]）○吉田 悠人 [1]・貞清 正彰 [1]
Role of Guest Molecules in a Super Magnesium Ion-Conducting Metal–Organic Framework
([1]*Graduate School of Science, Tokyo University of Science*) ○ Yuto Yoshida,[1] Masaaki Sadakiyo[1]

In recent years, there has been a lot of research on creating ionic conductors by using the nanospace of metal–organic frameworks (MOFs) as the ion-conducting pathways. We have focused on ionic conduction of magnesium ions (Mg^{2+}) in MOFs.[1)] Previously, we have demonstrated that a Mg^{2+}-included MOF, MIL-101⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_x$ ($TFSI^-$ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), showed superionic conductivity of around 10^{-3} S cm^{-1} at room temperature by introducing optimal guest molecules that enhance Mg^{2+} conduction in its pores. However, the role of the guest molecules is still unclear. In this study, to clarify this point, we demonstrate the dependence of ionic conductivity on partial pressure of the guest vapor. The ionic conductivity of MIL-101⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}$ was evaluated by alternating current impedance measurements under the controlled vapor pressure of the optimal guest, acetonitrile (MeCN). The sample showed strong dependence of the conductivity on the vapor pressure and exhibited superionic conductivity around 10^{-3} S cm^{-1} above 0.5 P/P_0 at room temperature. From the combination of the results of adsorption isotherms and the conductivity, we succeeded in clarifying the relationship between the number of adsorbed guest molecules and the ionic conductivity.
Keywords : Ionic conduction; Metal–organic framework; Magnesium ion

近年、配位高分子のナノ空間を伝導経路として利用し、イオン伝導体を創製する研究が盛んに行われている。我々は、次世代二次電池電解質としても重要なマグネシウムイオン(Mg^{2+})の伝導に着目して研究を行っている[1)]。これまでに、Mg^{2+}を細孔内に導入した配位高分子 MIL-101⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_x$ ($TFSI^-$ = Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)の合成に成功し、この化合物が、最適なゲスト分子の蒸気存在下において、室温で 10^{-3} S cm^{-1} を超える超イオン伝導性を示すことを見出している。しかし、超イオン伝導性と細孔内に吸着されたゲスト分子との詳細な関連は不明であった。本研究では、超イオン伝導性におけるゲスト分子の役割を明らかにするため、イオン伝導度におけるゲスト分子の蒸気圧依存性を評価した。最適なゲスト分子であるアセトニトリル(MeCN)の蒸気存在下でその分圧を変化させながら交流インピーダンス測定を行い、イオン伝導度を評価したところ、イオン伝導度は低圧領域から著しく上昇し、0.5 P/P_0 以上で 10^{-3} S cm^{-1} 程度の超イオン伝導性を示すことがわかった（図 1）。MeCN 蒸気吸着等温線測定の結果と組み合わせることにより、細孔内に吸着されたゲスト分子の数とイオン伝導性の関係を明らかにすることに成功した。

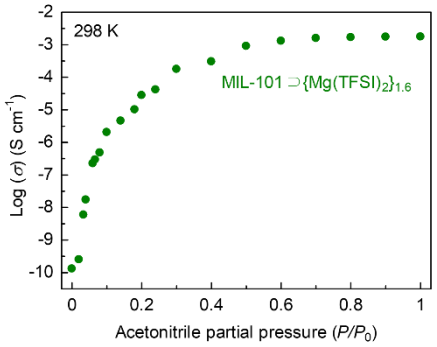


図 1. MIL-101⊃$\{Mg(TFSI)_2\}_{1.6}$ のイオン伝導度の MeCN 分圧依存性

1) Y. Yoshida, M. Sadakiyo, et al., *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, *38*, 21124–21130.

© The Chemical Society of Japan

Al–O–Al 結合を有する分子性 Al_4P_4 錯体を用いた無機構造構築

（中大理工[1]・JST さきがけ[2]）○石川 翔太[1]・今泉 暁[1]・中田 明伸[1,2]・張 浩徹[1]

Construction of Networked Aluminophosphate Structure from Molecular Al_4P_4 Precursor with Al–O–Al Bonds

([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, [2]*PRESTO/JST*)
○Shota Ishikawa,[1] Akira Imaizumi,[1] Akinobu Nakada,[1,2] Ho-Chol Chang[1]

Aluminophosphate having Al–O–Al bonds is against the Löwenstein's rule have a potential to exhibit new functions and properties. Structurally and compositionally well-defined molecular precursors have a potential for construction of such inorganic frameworks. In this work, we synthesized a complex $[Al(O\mathit{i}Pr)_2O_2P(O\mathit{t}Bu)_2]_4$ (**Al_4P_4**), which has Al–O–Al bonds and alkoxy groups on Al and P atoms that can act as condensation sites. Additionally, we utilized **Al_4P_4** as a molecular precursor for the construction of aluminophosphates by thermal treatment.

Keywords : Molecular Precursor; Löwenstein's rule; Aluminophosphate; Inorganic Material; Zeolite

Löwenstein 則に反した Al–O–Al 結合を有する無機骨格は、熱力学的に生成が不利であるのに対し、新しい機能および性質を発現できる可能性が期待される。一方、我々は構造および組成が明確な分子をプリカーサーに用いた MP 法による Si/Al 系，Al/P 系のゼオライト合成を実証している。[1,2] 本手法は MP の局所構造を保持したまま無機骨格を形成できる可能性があることから、反 Löwenstein 型の無機骨格の構築も期待できる。そこで本研究では、Al–O–Al 結合を骨格に有し、Al および P 原子上に縮合サイトとして働きうるアルコキシ基を有する錯体 $[Al(OiPr)_2O_2P(OtBu)_2]_4$ (**Al_4P_4**) (図 1) [3] を分子プリカーサーとして用い、加熱処理を施すことによる無機骨格構築を検討した。

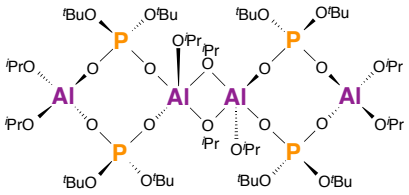


図1. **Al_4P_4**の分子構造

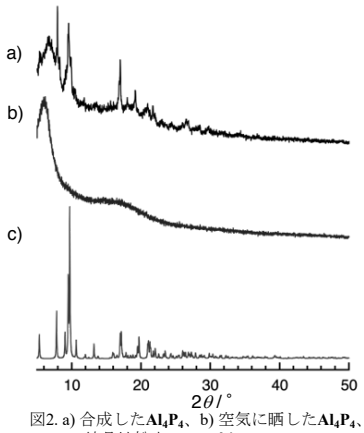


図2. a) 合成した**Al_4P_4**、b) 空気に晒した**Al_4P_4**、c) **Al_4P_4**結晶性粉末のsimパターン

合成した **Al_4P_4** 結晶を空気中に晒すと、**Al_4P_4** 結晶由来の XRD パターンが消失し $2\theta = 6.3°$ および 17.2° 付近にブロードなピークを与えたことから、長距離 (14.0 Å) および中距離 (5.2 Å) 秩序を持つ構造へと変化したことが示唆された (図 2)。当日は、Al–O–Al 結合を持つ **Al_4P_4** を MP とするアルミノホスフェートの合成およびその形成機構について報告する予定である。

1) Imaizumi, A. *et al*., *CrystEngComm* **2020**, *22*, 5862.
2) 日本化学会第 101 春季年会, 高橋拓未ら, P02-3vn-11, **2021.**
3) Lugmair, C. G *et al. Chem. Mater.* **1999**, *11,* 1615-1620.

© The Chemical Society of Japan

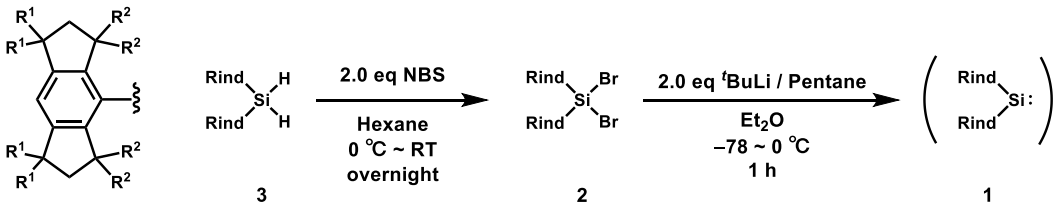
かさ高い Rind 基を有するジアリールシリレンの合成研究

（近畿大理工[1]）○餅原 和輝[1]・森本 達人[1]・高木 陽広[1]・松尾 司[1]
Synthetic Studies of Diarylsilylenes Bearing Bulky Rind Groups ([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Kazuki Mochihara,[1] Tatsuto Morimoto,[1] Akihiro Takagi,[1] Tsukasa Matsuo[1]

We have studied the chemistry of diaryltetrylenes, $(Rind)_2E$:, bearing two bulky Rind groups (Rind = 1,1,3,3,5,5,7,7-octa-R-substituted *s*-hydrindacen-4-ly). Previously, we reported the synthesis, structures, and photophysical properties of a series of diarylgermylenes, $(Rind)_2Ge$:,[1)] diarylstannylenes, $(Rind)_2Sn$:, and diarylplumbylenes, $(Rind)_2Pb$:, with various Rind groups. Here we report the synthetic investigations of diarylsilylenes, $(Rind)_2Si$: (**1**), bearing bulky Rind groups [Rind = EMind and Eind]. The precursors, diaryldibromosilanes, $(Rind)_2SiBr_2$ (**2**), can be prepared by the reaction of diaryldihydrosilanes, $(Rind)_2SiH_2$ (**3**), with NBS. The reaction of **2** with *tert*-butyllithium led to the formation of a blue solution containing **1** at a lower temperature. We are now trying to isolate the silylenes **1**. The reaction chemistry of **1** will also be reported.
Keywords: Organometallic Chemistry; Organosilicon Chemistry; Heavier Group 14 Elements; Silylenes

我々は、かさ高い縮環型立体保護基（Rind 基）を２つ有する高周期 14 族元素二価化学種「ジアリールテトリレン $(Rind)_2E$: 」に関する研究を行っている。これまでに種々の Rind 基を有するジアリールゲルミレン $(Rind)_2Ge$: [1)]、ジアリールスタンニレン $(Rind)_2Sn$:、ジアリールプルンビレン $(Rind)_2Pb$: を合成し、分子構造や光物性について明らかにしてきた。今回、EMind 基および Eind 基を有するケイ素二価化学種「ジアリールシリレン $(Rind)_2Si$: (**1**)」の合成について調査したので報告する。

ジアリールジヒドロシラン $(Rind)_2SiH_2$ (**3**) と NBS との反応により、ジアリールジブロモシラン $(Rind)_2SiBr_2$ (**2**) を合成した。低温下、**2** に対して ^{t}BuLi を作用させたところ、ジアリールシリレン **1** を含む青色溶液が生成した。現在、**1** の単離や反応について検討中である。



EMind : R^1 = Et, R^2 = Me
Eind : R^1 = R^2 = Et

1) R. Ohno, Y. Numata, S. Konaka, S. Yagura, A. Kuroda, M. Harada, N. Fujita, N. Hayakawa, H. Nakai, A. Rosas-Sánchez, D. Hashizume, T. Matsuo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 1931–1939.

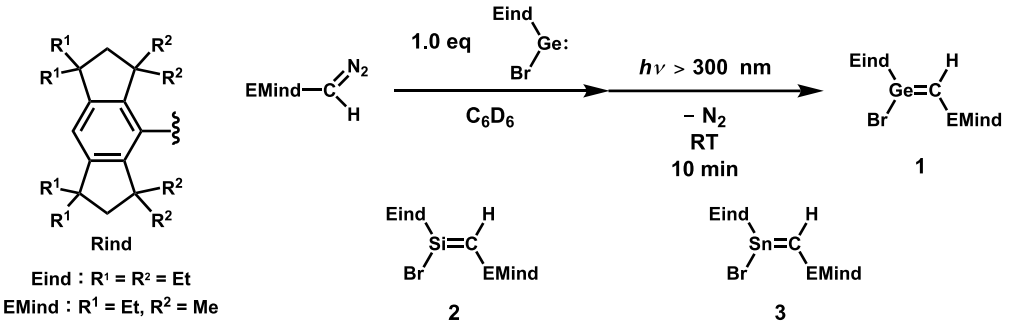
© The Chemical Society of Japan

かさ高い Rind 基を有するハロテトレンの合成研究

（近畿大理工[1]・理研 CEMS[2]）○川北 翼[1]・山田 康平[1]・後藤 謙太[1]・井上 甲南[1]・橋爪 大輔[2]・松尾 司[1]
Synthetic Studies of Halotetrenes Bearing Bulky Rind Groups ([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*, [2]*RIKEN Center for Emergent Matter Science*) ○Tsubasa Kawakita,[1] Kohei Yamada,[1] Kenta Goto,[1] Konan Inoue,[1] Daisuke Hashizume,[2] Tsukasa Matsuo[1]

We have studied a variety of unsaturated compounds of heavier group 14 elements by introducing the fused-ring bulky 1,1,3,3,5,5,7,7-octa-R-substituted *s*-hydrindacen-4-ly (Rind) groups. Recently, we have obtained the Rind-based germanium-carbon doubly bonded compound, bromogermene, (Eind)BrGe=CH(EMind) (**1**), by the photolysis of a half-parent type of diazomethane, (EMind)CHN_2, in the presence of a bromogermylene, (Eind)BrGe:. Here, we present the synthetic studies of silicon-carbon doubly bonded species, bromosilene, (Eind)BrSi=CH(EMind) (**2**), and tin-carbon doubly bonded species, bromostannene, (Eind)BrSn=CH(EMind) (**3**), supported by the bulky Rind groups.
Keywords: Heavier Group 14 Elements; Heteronuclear Doubly Bonded Species; Photolysis; Tetrenes

我々は、かさ高い縮環型立体保護基（Rind 基）を用いて、高周期 14 族元素不飽和化合物に関する研究を行っている。最近、Eind 基を有するブロモゲルミレン (Eind)BrGe: [1] の存在下、EMind 基を有するハーフペアレント型ジアゾメタン (EMind)HCN_2 を光分解することにより、ゲルマニウムー炭素二重結合を有する「ブロモゲルメン」(Eind)BrGe=CH(EMind) (**1**) を合成し、分子構造を X 線結晶構造解析により明らかにした。今回、ケイ素ー炭素二重結合を有する「ブロモシレン」(Eind)BrSi=CH(EMind) (**2**) やスズー炭素二重結合を有する「ブロモスタネン」(Eind)BrSn=CH(EMind) (**3**) の合成を目指して調査を行ったので報告する。



1) N. Hayakawa, T. Sugahara, Y. Numata, H. Kawaai, K. Yamatani, S. Nishimura, S. Goda, Y. Suzuki, T. Tanikawa, H. Nakai, D. Hashizume, T. Sasamori, N. Tokitoh, T. Matsuo, *Dalton Trans*. **2018**, *47*, 814.

© The Chemical Society of Japan

ヘキサヒドロシラフェナレン周辺環部への官能基導入

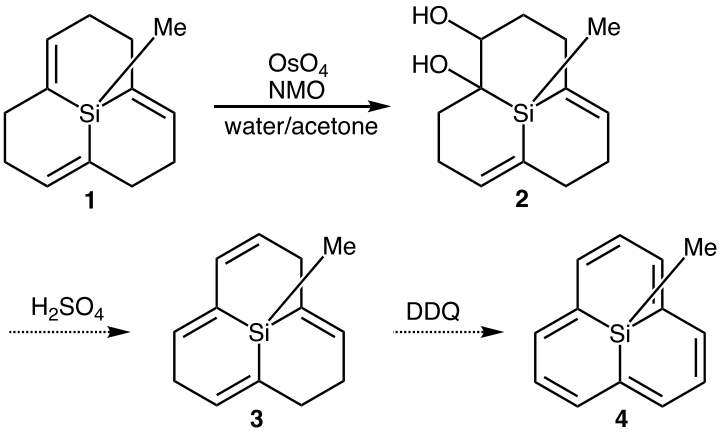
（静岡大理）○小林 傑・坂本 健吉

Functionalization of the Peripheral Ring of Hexahydrosilaphenalene (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Suguru Kobayashi, Kenkichi Sakamoto

Recently, we have synthesized hexahydrosilaphenalene **1**, having a silicon atom at the center of the fused tricyclic molecular framework. In this study, we have succeeded in introducing two hydroxy groups into a double bond site of **1** using a catalytic amount of osmium tetraoxide in the presence of N-methylmorpholine N-oxide (NMO) in a water/acetone solution. The resulting diol **2** was characterized by ^{1}H- and ^{13}C-NMR. Dehydration by sulfuric acid to give **3** and dehydrogenation by DDQ (dicyanodichloroquinone) to give **4** will be discussed.

Keywords : Organosilicon Chemistry; Osmium Tetraoxide; Antiaromatic Compound; Silaphenalenen

先に、我々は縮合三環式骨格の中心にケイ素を有する新規化合物ヘキサヒドロシラフェナレン **1** の合成を行い、その物性や反応性を検討している。予備的な検討から、**1** の周辺環を酸化して全てを共役二重結合にしたシラフェナレン **4** の合成にも成功した。この化合物は環状 12π 電子系の反芳香族性を有し、NMR において炭素環に結合した水素は顕著な高磁場シフトを、またケイ素上の置換基上の水素は低磁場シフトを示すことが分かっている。しかし、**4** を選択的かつ高収率で得ることには成功していなかった。



今回、ヘキサヒドロシラフェナレン **1** の二重結合部位にオスミウム酸化を用いてヒドロキシ基の導入を行った。すなわち、水/アセトン混合溶媒中、室温で **1** に対し触媒量の四酸化オスミウムおよび再酸化剤である N-メチルモルホリン N-オキシド（NMO）を作用させたところ、ジオール **2** が得られた。**2** の同定は ^{1}H- および ^{13}C-NMR、および質量スペクトルにより行った。^{1}H-NMR（$CDCl_3$, δ）においては、２種類のアルケニル水素が 6.06 および 6.32 に観測されており、またヒドロキシ基のジェミナル位水素が１種類 δ 3.78 に観測された。また、^{13}C-NMR では２種類のヒドロキシ基が置換した炭素が 67.7 および 76.0 に観測されている。発表では硫酸などを用いた脱水反応による **3** の合成、さらに DDQ（ジシアノジクロロキノン）による脱水素化反応による **4** の合成についても述べる。

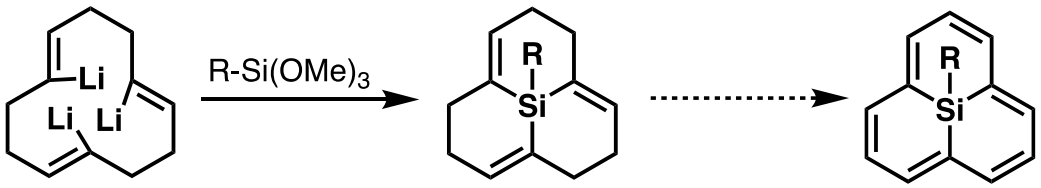
© The Chemical Society of Japan

・トリメトキシシラン類を用いたヘキサヒドロシラフェナレンの合成

（静岡大理）○永田 健太・落合くれは・古澤彩夏・坂本健吉
Synthesis of Hexahydrosilaphenalenes with Trimethoxysilanes (*Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Kenta Nagata, Kureha Ochiai, Ayaka Furusawa, Kenkichi Sakamoto

Recently, we have synthesized methoxyhexahydrosilaphenalene **2a** by the reaction of a cyclic trilithiated compound **1** with tetramethoxysilane and succeeded in the synthesis of various hexahydrosilaphenalenes by substituent transformation on the silicon. These compounds are the first tricyclic skeletons to contain a silicon atom in the center of the fused rings. They are promising precursors to silaphenalenes **3** having antiaromatic character due to its 12 pi-electron system. In this study, we have succeeded in directly synthesizing various hexahydrosilaphenalenes with substituents on silicon by the reaction of trimethoxysilanes with **1**. Trimethoxysilanes are commercially available as silane coupling agents with various functional groups; thus, this reaction opens up the possibility of easily synthesizing functionalized silaphenalenes.
Keywords: Hexahydrosilaphenalene; Trimethoxysilane; Organosilicon Chemistry; Cyclic Trianion

最近、我々は環状トリリチオ化体 1 とテトラメトキシシランの反応によりメトキシヘキサヒドロシラフェナレン 2a の合成を達成し、さらにケイ素上の置換基変換によって各種のヘキサヒドロシラフェナレンの合成にも成功した。これらの化合物は縮環部中央にケイ素を含む三環式骨格として最初のものとして興味深い。また、12π電子系の反芳香属性を有するシラフェナレン 3 の前駆体としても有用である。



1　　**2a** (R = OMe)　**2b** (R = Me)　**2c** (R = Vinyl)　　**3**

今回、メチル基やビニル基などの置換基を有するトリメトキシシラン類とトリアニオン 1 の反応によってケイ素上に置換基を持つさまざまなヘキサヒドロシラフェナレンを直接合成することに成功した。トリメトキシシラン類はシランカップリング剤として様々な官能基を有する誘導体が入手可能であり、この反応により機能性シラフェナレンを簡便に合成する可能性が開けたことになる。

© The Chemical Society of Japan

多ハロゲン置換オリゴテトラン前駆体を活用した新規クラスターの合成

（京大化研[1]）○伊地知　渉[1]・水畑　吉行[1]・時任　宣博[1]

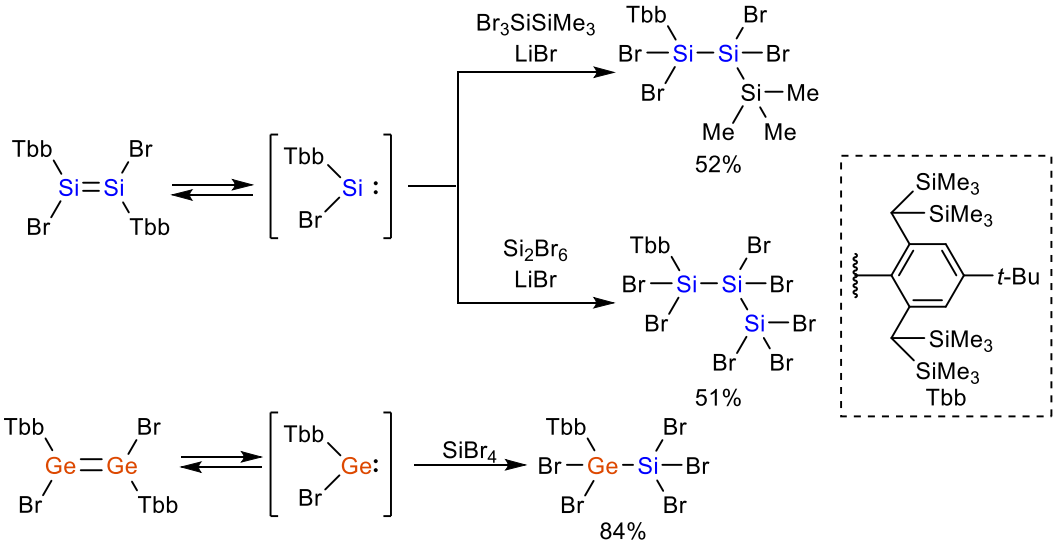
Synthesis of Novel Clusters Utilizing Poly-halogenated Oligotetranes

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

Unsaturated silicon clusters with unsubstituted (naked) silicon vertices and/or double bonds between silicon atoms are called "siliconoids". Some of their examples have recently been synthesized and reported, and their characteristic structures and electronic states are attracting much interest.[1] Recently, we reported the novel structures and properties of various unsaturated silicon clusters which were synthesized by the reductive dehalogenation of a pentabromodisilane having an extremely bulky substituent on one of the silicon atoms.[2] Based on these results, we report here the reductive condensation reactions of newly designed and synthesized silyl-substituted tetrabromodisilane and the related trisilane and germylsilane precursors.

Keywords : Silicon; Germanium; Cluster; Reduction

非置換（裸の）ケイ素頂点やケイ素間に二重結合を有する不飽和ケイ素クラスターは「シリコノイド」と呼ばれている。近年いくつか合成例も報告されており、その特徴的な構造や電子状態について興味が持たれている[1]。近年我々の研究室では、非常にかさ高い置換基を有するペンタブロモジシランの還元的脱ハロゲン化反応により種々の新規な不飽和ケイ素クラスターの合成が可能であることを明らかにしている[2]。その結果を踏まえ我々は、新たな前駆体としてシリル置換テトラブロモジシランおよび関連する多ハロゲン置換トリシラン、ゲルミルシラン前駆体を設計・合成し、その還元的縮合反応を検討したので報告する。



1) Heider, Y.; Scheschkewitz, D. *Dalton Trans.* **2018**, *47*, 7104–7112.
2) 水畑吉行・尾松大和・時任宣博, 第 67 回有機金属化学討論会, O3-05, 2021 年 9 月 10 日.

© The Chemical Society of Japan

シリカ担持チタンフッ素化クロリン錯体を触媒に用いたオレフィンの水中エポキシ化

(岡山理大フロンティア研[1]・岡山理大工[2]) ○山下 雄誠[1]・折田 明浩[2]・赤司 治夫[1]

Epoxidation of olefins using silica-supported fluorochlorin titanium complex as catalyst under aqueous condition

(*Okayama University of Science*) ○Yuusei Yamashita, Akihiro Orita, Haruo Akashi

We are developing metal complex catalysts for environmentally benign organic syntheses. We already reported that the zinc(II) TFPC complex (**Zn(TFPC)**) showed a high catalytic activity in oxidation of benzylamines to produce the corresponding *N*-(benzylidene) benzylamines under atmosphere of oxygen and visible light irradiation (TFPC: 5,10,15,20-tetrakis(pentafluorophenyl)-2,3-(methano(N-methyl)iminomethano)chlorin).[1)] Recently, we found that the titanium fluorochlorin complex (**TiO(TFPC)**, **Figure 1**) served well as an epoxidation catalyst of olefins in $CHCl_3/H_2O$.[2)]

In this presentation, we report that the titanium fluorochlorin complex immobilized on silica (**TiO(TFPC)-Silica**) catalyzes the oxidation of olefins to the corresponding epoxide in aqueous media. For example, when styrene was stirred in NaClO aqueous solution in the presence of **TiO(TFPC)-Silica** under atmosphere of oxygen at rt for 48 h, the desired oxidation proceeded to provide styrene oxide (Scheme 1). Details will be discussed.

Keyword: transition metal complex, catalyst, epoxidation

我々は金属錯体触媒を用いた環境調和型官能基変換反応に取り組んできた。これまでに我々は、フッ素化クロリンを配位子とする亜鉛(II)錯体(**Zn(TFPC)**)が、ベンジルアミンを酸化し、対応する *N*-ベンジリデンベンジルアミンを高効率で生成することを報告した[1)]。さらに、フッ素化クロリンチタン錯体 (**TiO(TFPC), Figure 1**)が、$CHCl_3/H_2O$ 中でオレフィンをエポキシ化する触媒となることを発見した[2)]。

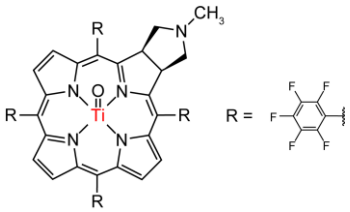
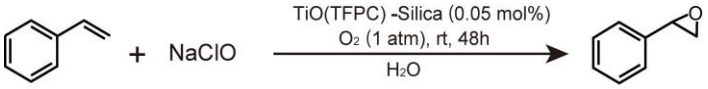


Figure 1. Structure of TiO(TFPC)

本発表では、**TiO(TFPC)**をシリカゲル上に担持した **TiO(TFPC)-Silica** が、水中でオレフィンを酸化してエポキシドを生成する反応について報告する。例えば、**TiO(TFPC)-Silica** を触媒に用い NaClO 水溶液中、酸素雰囲気下でスチレンを撹拌したところ、スチレンオキシドが生成した (Scheme 1)。



Scheme 1. TiO(TFPC)-Silica-catalyzed epoxidation of styrene

1) K. Marui, A. Nomoto, H. Akashi, A. Ogawa, *Synthesis* **2016**, 48(1), 31-42.
2) T. Sawada, PhD Thesis, Okayama University of Science **2018.**

© The Chemical Society of Japan

混合原子価配位子を含むレドックス活性 Cr(III)錯体とキラルカチオンの複合化

（中大理工[1]・JST さきがけ[2]）○水谷 友裕[1]・中田 明伸[1,2]・張 浩徹[1]
Hybridization of Redox-active Ligand-based Mixed-valence Cr(III) Complexes with Chiral Cations
([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, [2]*PRESTRO/JST*)
○Tomohiro Mizutani,[1]Akinobu Nakada,[1,2] Ho-Chol Chang[1]

The conversion of chirality by electrochemical redox can be applied to next-generation 3D displays and optical encryption communications, but the research examples are limited. Here we report the synthesis of Cr(Ⅲ) complexes with mixed valence ligands and its chiral recognition ability. A Cr(Ⅲ) complex with cinchonidium cation ($cinH^+$), (cinH)[$Cr^{III}(Cl_4SQ)_2(Cl_4Cat)$] ($Cl_4SQ$ = 3,4,5,6-tetrachloro-*o*-semiquinonato, Cl_4Cat = 3,4,5,6-tetrachlorocatecholato) has been synthesized by the reaction of [$Cr^{III}(Cl_4SQ)_3$] with cinHCl in CH_2Cl_2. The detailed physicochemical properties will be presented.
Keywords : Chromium Complex; Redox-active Ligand; Chirality Recognition;Tris Octahedral Complex; Electrochemical Transformation

電気化学的なレドックスによるキラリティーの変換は次世代のディスプレイや光暗号通信等への応用が期待されているが研究例は未だ限定的である。一方、*Δ*-トリステトラクロロカテコラートホスフェート (*Δ*-TRISPHAT)はシンコニジウムカチオン($cinH^+$)等のキラルカチオンを認識することが報告されている (Fig. 1a)。[1] このようなトリス型ホストにレドックス能を付与することで、動的なレドックス変換に伴うキラル認識能の発現とそれに同期したキラリティーの変換が期待される。そこで本研究では、配位子上で多段階のレドックス活性を示すトリスジオキソレン Cr(III)錯体 (Fig. 1b)を用いたレドックス駆動型キラル認識能の発現を検証した。

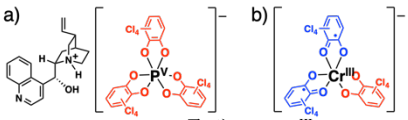


Figure 1.(a) (cinH)[*Δ*-TRISPHAT]及び(b) [*Δ*-$Cr^{III}(Cl_4SQ)_2(Cl_4Cat)]^-$

[$Cr^{III}(Cl_4SQ)_3$]と cinHCl を CH_2Cl_2 中で反応させた結果、系中の Cl イオンが電子ドナーとして働き、混合原子価配位子の存在に由来する IVCT 吸収帯を持つ(cinH)[$Cr^{III}(Cl_4SQ)_2(Cl_4Cat)$]を与えた。得られた生成物は 1,2-ジクロロエタン中で cinHCl とは異なる CD スペクトルを示したことから、キラルな Cr(III)錯体として得られたことが示唆された (Fig. 2)。当日は(cinH)[$Cr^{III}(Cl_4SQ)_2(Cl_4Cat)$]を用いた電気化学的レドックスによるキラリティーに関して詳細を報告する予定である。

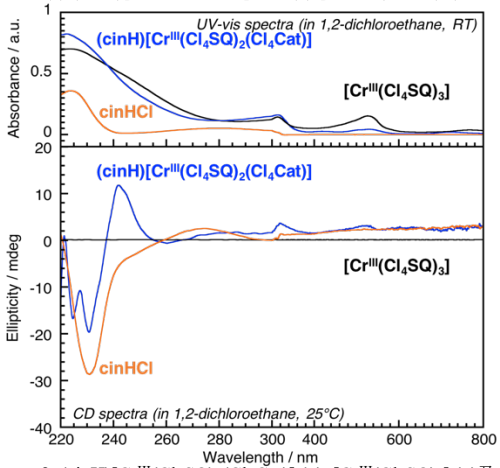


Figure 2. (cinH)[$Cr^{III}(Cl_4SQ)_2(Cl_4Cat)$] (–), [$Cr^{III}(Cl_4SQ)_3$] (–)及び cinHCl (–)の 1,2-ジクロロエタン中における UV-vis スペクトル(上)及び CD スペクトル(下)

1) J. Lacour, *C. R. Chimie*. **2010**, *13*, 985.

© The Chemical Society of Japan

配位不飽和マンガン(II)ジシリル錯体の配位子置換反応

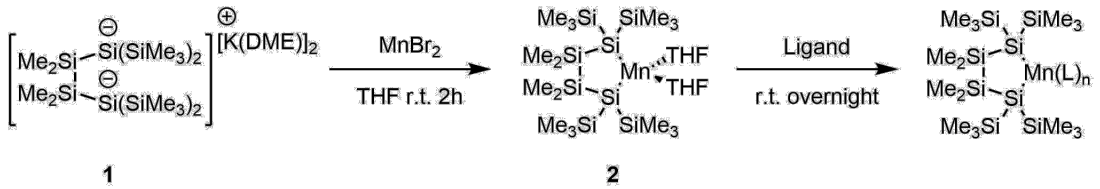
（中大理工[1]・東大院工[2]・東大生研[3]）○川渕 陽介[1]・鈴木 拓真[2]・砂田 祐輔[2,3]
Ligand Exchange Reactions of Coordinatively Unsaturated Manganese (II) Disilyl Complexes
([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University,* [2]*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo,* [3]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Yosuke Kawabuchi,[1] Takuma Suzuki,[2] Yusuke Sunada,[3]

Organosilyl ligands are known to exhibit strong electron donating property and trans influences, thus they contribute to construct the highly coordinatively unsaturated transition metal complexes. Recently, we have reported that coordinatively unsaturated base metal complexes were facilely synthesized from the reaction of silyl anions with metal salts, MBr_2 (M = Fe, Mn), in a single step via salt metathesis reactions.

In this study, we investigated the ligand exchange reactions of coordinatively unsaturated manganese disilyl complex consisting with chelating disily ligands and two THF ligands on the manganese center which has synthesized from reaction of silyl dianion, $[(Me_3Si)_2SiSiMe_2SiMe_2Si(SiMe_3)_2]^{2-}$, with $MnBr_2$ in THF. We found that the Si-Si bond distances as well as the coordination mode of the chelating disilyl ligand were varied depending on the structural and electronic properties of the used auxiliary ligands.
Keywords: Silicon; Manganese; Disilyl Complexes; Ligand Exchange; Silyl Dianion

有機ケイ素配位子は強い電子供与性とトランス影響を示すため、これらを配位子として有する遷移金属錯体は、電子豊富かつ高度に配位不飽和性を示すことが知られている。当研究室では、有機ケイ素配位子を持ち、特異な構造および反応性を示す金属錯体の合成と機能開発を行なっている。最近、シリルアニオンと金属塩である MBr_2 (M = Fe, Mn)との反応により、配位不飽和な金属錯体を一段階の反応で簡便に合成可能であることを見出している[1)]。

本研究ではまず、直鎖状のシリルジアニオン **1** と $MnBr_2$ との反応を THF 中で行うことで、キレート型有機ケイ素配位子を持つ配位不飽和マンガン錯体 **2** が高収率で得られることを見いだした。併せて、錯体 **2** の Mn 上の 2 分子の THF 配位子の配位子交換反応を、配位子としてσ供与性を示す bipyridine 誘導体や *N*-ヘテロ環カルベン、およびπ受容性配位子であるイソシアニドなどを用いて検討した。その結果、導入する配位子の構造・電子状態に依存して、キレート型ケイ素骨格内の Si-Si 間の結合距離や、有機ケイ素配位子の配位形態が変化することを見いだしたので報告する。



1 **2**

Scheme 1. Synthesis of manganese complexes

1) Arata, S.; Sunada, Y. *Dalton Trans*. **2019**, *48*, 2891-2995

© The Chemical Society of Japan

フリーのカテコール部位を導入したポリピリジルマンガン(I)錯体の合成と諸性質の比較

（福島大理工）○長南 光紀・菅野 貴敏・高瀬 つぎ子・大山 大
Synthesis and Comparison of Some Properties of Polypyridylmanganese(I) Complexes with Free Catechol Units (*Faculty of Science and Engineering, Fukushima University*)
○Koki Chonan, Takatoshi Kanno, Tsugiko Takase, Dai Oyama

Catechol compounds which are redox active species can interconvert between the corresponding quinone ones by two-electron/proton transfers. However, few examples are known regarding conversion of the catechol to quinone on metal complexes. In this study, a series of manganese(I) complexes containing polypyridines with a free catechol unit were synthesized by introducing various monodentate ligands to control electronic states of the complexes. Some features such as redox properties were compared using these complexes.
Keywords : Catechol ; Quinone ; Manganese ; Polypyridyl ligands ; Redox properties

酸化還元活性種であるカテコール化合物は，2 電子および 2 プロトンの移動によりキノン化合物との間で相互変換する（**図 1**）。我々は，1,10-phenanthroline-5,6-dione を含む Mn(I)錯体を合成し，錯体上でキノンから対応するカテコールへの変換（還元反応）を報告した[1]。一方，カテコール部位を含む 2 座ポリピリジル Mn(I)錯体からキノンへの変換（酸化反応）についてはほとんど知られていない。

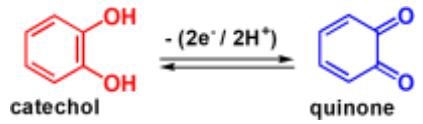
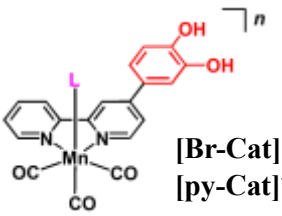


図 1 カテコール/キノンの相互変換.



[Br-Cat] : L = Br^-, n = 0
[py-Cat]$^+$: L = py, n = +1
図 2 新規**[L-Cat]**″錯体.

本研究では，カテコールが安定に存在する Mn(I)錯体の創成を目指し，2,2’-bipyridine 骨格にフリーのカテコール部位を導入した Mn(I)錯体（**図 2**）の合成を試みた。既報[2]を参考に 4-(3,4-benzenediol)-2,2’-bipyridine（bpyCat）を合成し，Mn(I)錯体上に配位させた。各種分光測定等により同定を行い，[MnBr(bpyCat)(CO)$_3$]（**[Br-Cat]**）については，単結晶 X 線構造解析により分子構造を決定した。構造解析の結果から，カテコール部位の C－OH 結合長は 1.365(9)および 1.383(8) Å であり，これらの値は単結合に相当するため，合成した**[Br-Cat]**はカテコール部位を有していることが分かった。**[Br-Cat]**の酸化還元特性を評価するために電気化学測定を行った結果，$Mn^{II/I}$ とカテコール部位の酸化電位が重複していた。酸化電位の重複を避けるため，単座配位子 L を電子供与性の Br^-から電子受容性のピリジンに変更した**[py-Cat]**$^+$を合成したところ（**図 2**），カテコール部位よりも $Mn^{II/I}$ 酸化ピーク電位の方が大きく正側にシフト（約 200 mV）し，2 種の酸化電位が分離することを確認した。

1) 菅野 他，日本化学会第 101 春季年会（A13-1pm-01）.
2) S. Verma *et al., J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*, 2918.

© The Chemical Society of Japan

ベンジルピリジン系配位子 (L) を用いた新規ホフマン型配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ の合成と構造および構造評価

（電機大理工[1]・電機大院理工[2]）○飯嶌 航希[1]・小曽根 崇[1,2]

The Synthesis, Crystal Structures and Magnetic Study of New Hofmann-like Spin Crossover Complexes $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ by using Benzyl pyridine derivatives.

(*[1]Tokyo Denki University*, *[2]Graduate school of Tokyo Denki University*) ○Koki Iijima,[1] Takashi Kosone[2]

New 3-dimensional spin crossover (SCO) coordination polymers $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = 4-(4-Nitrobenzyl)pyridine (**1**) and 4-(4-Chlorobenzyl)pyridine (**2**)) have been synthesized and characterized. The bidentate $[Au^{I}(CN)_2]^-$ units and octahedral Fe^{II} atoms assemble to form 3-D network structure. We performed single crystal X-ray structure analysis. The structure of **1** and **2** are crystallographically identical. Magnetic measurements for **1** and **2** were also performed, which shows almost similar SCO behavior. The critical temperatures (T_c) are 144 K (**1**) and 172 K (**2**), respectively. In this presentation, we show the details of the synthesis, crystal structures and magnetic behaviors. Furthermore, we investigated the post synthetic modification method from aqua complex to the present compounds **1** and **2**.

Keywords : Hofmann-like coordination polymer; Spin crossover

【概要】Fe(II)のホフマン型配位高分子は様々なピリジン系配位子に対応可能かつ容易にスピンクロスオーバー (SCO) を発現することから、系統的な SCO 化合物開発による構造ー物性研究に有用である[1]。また、多孔性構造の設計も容易であり吸着材料開発などの研究展開も盛んである。本発表はベンジルピリジン系配位子を用いた新規３次元型配位高分子 $Fe(L)_2[Au(CN)_2]_2$ (L = 4-(4-Nitrobenzyl)pyridine (**1**) and 4-(4-Chlorobenzyl)pyridine (**2**)) の合成をおこない、結晶構造および磁気相転移挙動について報告する。また、ホフマン型二次元層状構造を有するアクア錯体を原料として、*post synthetic modification* (PSM)[2]とよばれる合成手法を用いて、化合物 **1** および **2** を作成する。

【実験・結果】合成実験では $Fe(BF_4)\cdot 6H_2O$、$K[Au(CN)_2]$、ベンジルピリジン系配位子をそれぞれ溶媒に溶かし、ガラスチューブ内にそれぞれの溶液を注ぎ徐々に拡散させることで、単結晶を作成した。えられた単結晶について、単結晶 X 線構造解析をおこなった。いずれの化合物も Fe 原子が $[Au(CN)_2]^-$ によって架橋された高分子構造をとっているが、従来のホフマン型構造とは異なり、ネットワーク全体でねじれて 3 次元型の構造を形成している（Fig.1）。化合物 **1**, **2** について磁化率測定をおこない、**1** および **2** についてスピン転移を確認した。発表では詳細な構造および磁気物性と、PSM 合成法による単結晶変換についての検討を報告する。

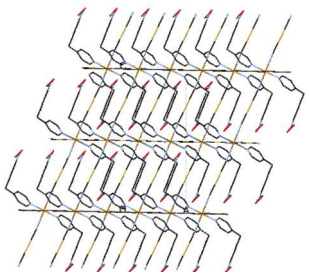


Fig. 1 300K における **1** の全体構造図

1) José A. Real *et al*. *Coordination Chemistry Reviews* 255 (2011) 2068–2093
2) Srinivasan Natarajan *et al*. *Adv. Funct. Mater.* 2021, 31, 2006291

© The Chemical Society of Japan

1-メチルイミダゾールおよび 3-メチルピリジンを用いた二次元層状ホフマン型配位高分子 $F(L)_2[M(CN)_4]$ (M = Pd, Pt) の合成と構造および物性評価

（電機大理工 [1]・電機大院理工 [2]）○田中もり恵 [1]・小管亮太 [2]・小曽根崇 [1, 2]

New 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ designed by 1-Methylimidazole and 3-Methylpyridine; study of synthesis, crystal structure and magnetic properties

([1]Tokyo Denki University, [2]Graduate school of Tokyo Denki University)
○Morie Tanaka,[1] Ryota Kosuge,[2] Takashi Kosone,[1,2]

Instead of conventional utilized pyridine derivatives ligands for Hofmann-like SCO structure, new Hofmann-like coordination polymers $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ by using 5-membered rings ligand (L = 1-Methylimidazole, M = Pd, Pt) were synthesized. In addition, we also used traditional pyridine derivatives, 3-Methylpyridine that is most similar shape to 1-Methylimidazole. We performed single crystal X-ray structure analysis which shows that the structures of all compounds are almost similar. In this presentation, we will show the magnetic behaviors and crystal structures for present compounds and other closely related compounds are compared and discussed.

Keywords : Hofmann-like coordination polymer ; Spin crossover ; crystal engineering

【概要】我々はホフマン型配位高分子 [1)] を対象としてスピンクロスオーバー錯体の合成と構造、物性評価を進めている。本研究では、５員環構造をもつ 1-メチルイミダゾールおよびホフマン型に従来使用される６員環構造のピリジン系配位子のうち、1-メチルイミダゾールにサイズ、形状が近しい 3-メチルピリジンを用いてホフマン型配位高分子 $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ (M[2)] = Pd, Pt) の合成を行なった。これらの構造と磁気物性について発表する。

【実験・結果】$K_2[M(CN)_4]\cdot H_2O$ 0.1 mmol と アスコルビン酸 0.05mmol をそれぞれ水 1 mL に溶かす。アスコルビン酸水溶液に $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2\cdot 6H_2O$ (Mohr 塩) 0.1 mmol を溶かす。配位子 L (L = 1-メチルイミダゾール, 3-メチルピリジン) 0.2 mmol をエタノール 1 mL に溶かし Mohr 塩水溶液と混合する。これらを反応させることで $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ の単結晶をえた。単結晶 X 線構造解析の結果、それぞれ２次元層状のホフマン型構造を確認した (Fig. 1) 。これらの化合物について SQUID 測定によってスピンクロスオーバーによる磁気相転移を確認した。

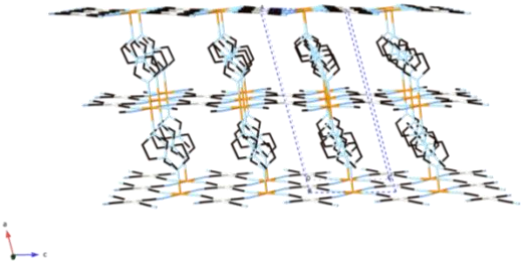


Fig.1 化合物 $Fe(L)_2[Pd(CN)_4]$の結晶構造

1) Hofman, K.A.; Kuspert, F.A. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1897**, 15, 204-207

2) Kitazawa,T.; Gomi, Y.; Takahashi, M.; Takeda, M.; Enomoto, M.; Miyazaki, A.; Enoki, *J.Mater. Chem.* **1996**, 6, 119-121

© The Chemical Society of Japan

フェロセニウム塩存在下での混合金属—硫黄クラスター $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ およびメチルイソシアニドの反応

（福島大共生システム理工[1]）○大内 壮人[1]・高瀬 つぎ子[1]・猪俣 慎二[1]

Reaction of mixed-metal sulfur cluster $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ and methyl isocyanide in the presence of ferrocenium salt

([1]*Faculty of Symbiotic System Science, Fukushima University*)
○Akito Ouchi,[1] Tsugiko Takase,[1] Shinji Inomata[1]

We have already reported synthetic method of a mixed-metal cluster $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ by the reaction of $Fe_2S_2(S_2C_2Ph_2)_2$, $(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_6$ and elemental sulfur.[1)] We report here the reactivity of the cluster with methyl isocyanide in order to know the activation ability of small molecules like nitrogenase.

In the presence of $[(C_5H_5)_2Fe](PF_6)$, the reaction of $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ with methyl isocyanide[2)] was carried out in acetonitrile at room temperature for 1h. The color of the reaction mixture changed from blue to green. The infrared spectrum of the product showed the strong CN stretching band at 2234 cm^{-1}. This value was shifted to high wave number compared to free methyl isocyanide (2165 cm^{-1}). The mass spectrum showed molecular ion peak at m/z = 1112 suggesting a formula $[(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4 \cdot CH_3NC + Na]^+$ These data indicate that the isocyanide is very likely to coordinate to the cluster.

Keywords : mixed-metal cluster; methyl isocyanide

我々は硫黄架橋鉄ジチオレン二核錯体 $Fe_2S_2(S_2C_2Ph_2)_2$，モリブデンカルボニル二核錯体$(C_5H_5)_2Mo_2(CO)_6$ および硫黄との熱反応により，混合金属—硫黄クラスター $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ が得られることを報告している。[1)] 今回，ニトロゲナーゼのような小分子の活性化能を明らかにするためにメチルイソシアニドとの反応を行ったので報告する。

アセトニトリル中, $(C_5H_5)_2(Ph_2C_2S_2)_2Fe_2Mo_2S_4$ およびメチルイソシアニド[2)]を $[(C_5H_5)_2Fe](PF_6)$存在下，室温で 1 時間反応させると，反応溶液の色は青色から緑色へ変化し，最終的に緑色粉末が得られた。その赤外吸収スペクトルは 2234 cm^{-1} に CN 伸縮振動を示した。この値は配位していない場合の値(2165 cm^{-1})より高波数シフトしており，イソシアニドが+電荷を帯びた金属中心へ配位している可能性が高いことを示唆している。質量スペクトルでは，m/z = 1112 に分子イオンピークを与え，クラスターに 1 分子のメチルイソシアニドが配位した生成物にナトリウムイオンが付加した物質に帰属できる。以上より，酸化に伴うクラスターへのイソシアニドの配位が起こった可能性が高い。

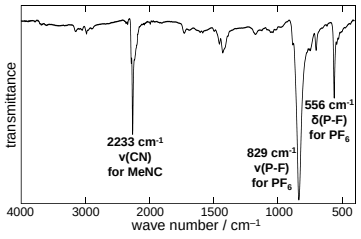


図 生成物の赤外吸収スペクトル

1) Akito Ouchi, Takanori Inomata, Tsugiko Takase, Shinji Inomata, The 101st CSJ Annual meeting, P01-3vn (2021).
2) Schuster, R. E.; Scott, J. E.; Casanova, J., Jr. *Org. Synth. Coll.* **1973**, *5*. 772.

© The Chemical Society of Japan

六配位サイトを有する新規四面体型有機ケージ分子の合成と錯形成挙動

(筑波大院数物 [1]) ○伊藤 大輝 [1]・三原 のぞみ [1]・志賀 拓也 [1]・二瓶 雅之 [1]

Syntheses and coordination behavior of new tetrahedral organic cages with six-coordination sites

([1]*Univ. of Tsukuba*) ○Daiki Ito,[1] Nozomi Mihara,[1] Takuya Shiga,[1] Masayuki Nihei[1]

Metal oxides show a wide variety of properties based on their unique orbital structures and electronic states. Although their properties are known to significantly change depending on their sizes, there have been only few synthesis reports of metal oxides nanoparticles with the diameter of 1-2 nm. This research is aiming to establish the synthetic method of metal oxides nanoparticles with controlled sizes by using internal space of organic cage molecules. In this work, we report synthesis and coordination behavior of a new tetrahedral organic cage molecule with six-coordination sites in the cavity. The tetrahedral organic cage **3** was obtained by dehydration condensation reaction between triamine **1** and trialdehyde **2** (Fig. 1). The reaction of **3** with Zn^{2+} and Fe^{2+} resulted in the formation of $\mathbf{M_8@3}$ (**M**=Fe, Zn). It is expected that the metal oxide nanoparticles grow from metal complexes in the cavity of $\mathbf{M_8@3}$.

Keywords : Organic cage molecules; Multi-nuclear clusters; Metal oxides

金属酸化物は金属イオンに特有の軌道構造や電子状態に由来する多様な物性・機能を示し、粒子のサイズは物性や機能に大きく影響することが知られている。これまでに様々なサイズの金属酸化物が合成されてきたが、粒径 1-2 nm の金属酸化物の合成例はごく僅かである。ナノ粒子の内部と表面の原子数が拮抗する特異な粒径である 1 - 2 nm の範囲において金属酸化物のサイズを制御して合成できれば、粒径の大きなナノ粒子と全く異なる物性・機能の発現が期待できる。本研究は、有機ケージ分子の内部空間を反応場として利用した金属酸化物ナノ粒子のサイズ制御合成法の確立を目的とする。本発表では、内部空間に六配位サイトを有する新規四面体型有機ケージ分子の合成および錯形成挙動について報告する。

トリアミン **1** とトリアルデヒド **2** の脱水縮合反応により四面体型有機ケージ分子 **3** を得た(Fig. 1)。**3** と Zn^{2+}および Fe^{2+}との錯形成反応を MALDI-TOF-MS により追跡した結果、反応初期に **3** が 8 つの金属イオンと会合した $\mathbf{M_8@3}$ (**M** = Fe, Zn) が生成したことがわかった。今後、$\mathbf{M_8@3}$ を粒子成長の起点とした酸化物ナノ粒子合成を検討する予定である。

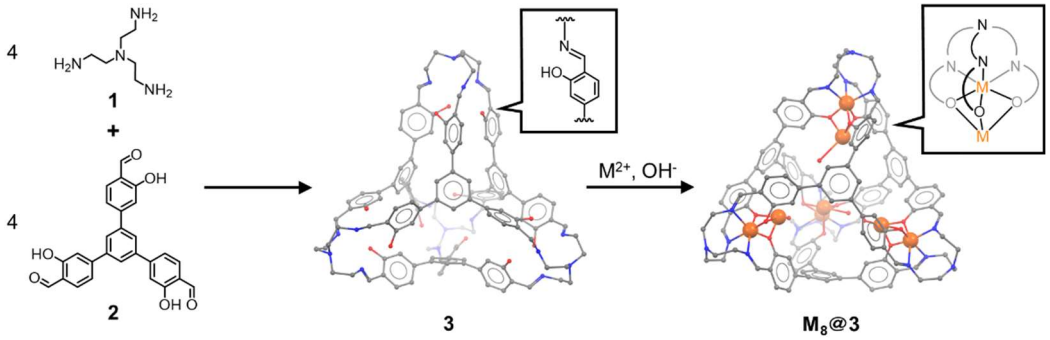


Fig. 1

© The Chemical Society of Japan

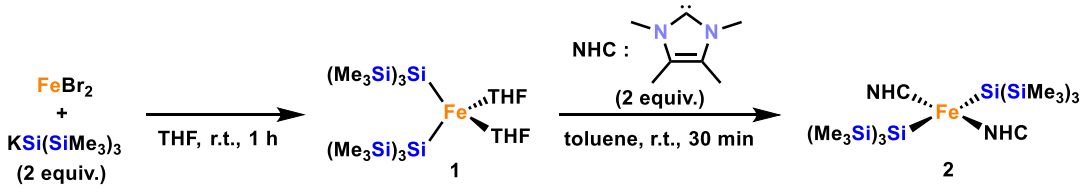
四面体および平面四角形型構造を有する鉄(II)ビス(シリル)錯体の合成と触媒作用

（東大院工[1]・東大生研[2]）○石井 玲音[1]・中川 峰里[1]・砂田祐輔[1,2]

Synthesis of Iron (II) Bis(silyl) Complexes Having Tetrahedral or Square Planar Coordination Geometries and Their Application in Catalytic Hydrosilylation ([1]*School of Engineering, and* [2]*Institute of Industrial Science, The University of Tokyo*) ○Leon Ishii[1], Minesato Nakagawa[1], Yusuke Sunada[1,2]

We have described the synthesis of a series of iron complexes bearing the organosilyl ligands and their application in catalytic reduction reactions. For example, we recently found that coordinatively unsaturated iron (II) bis(silyl) complex, $Fe\{Si(SiMe_3)_3\}_2(THF)_2$ (**1**) can be facilely synthesized by the reaction of silyl anion, $KSi(SiMe_3)_3$, with 0.5 equivalents of $FeBr_2$ in THF. It has also been clarified that complex **1** functions as a highly active catalyst in the hydrosilylation of carbonyl compounds[1)]. In this study, iron (II) bis(silyl) complex **2** having a square planar structure was synthesized by the reaction of **1** with 2 equivalents of *N*-heterocyclic carbine (NHC). Subsequently, iron (II) bis(silyl) complexes consisting of chelating organosilyl ligands with both tetrahedral or square planar coordination geometries were also synthesized by the reactions of $FeBr_2$ with the corresponding silyl dianions. Furthermore, the catalytic activities of them toward hydrosilylation were also investigated.
Keywords : Silyl Complexes; ; Iron Catalysts; Hydrosilylation

当研究室では、有機ケイ素配位子を有する3d金属錯体の合成と触媒としての応用に関する研究を行っている。最近、シリルアニオンと臭化鉄とのsalt metathesisにより、配位不飽和な鉄(II)ビス(シリル)錯体**1**が簡便に合成でき、錯体**1**がカルボニル化合物のヒドロシリル化反応における高活性な触媒として機能することを明らかにしている[1)]。本研究では、まず、錯体**1**と2当量のNHCとの反応により、平面四角形型の幾何構造を有する鉄(II)ビス(シリル)錯体**2**の合成を行った。続いて、シリルジアニオンと臭化鉄との反応により、キレート型ケイ素配位子を持ち四面体型および平面四角形型の幾何構造を有する鉄(II)ビス(シリル)錯体の合成も行った。さらに一連の錯体のヒドロシリル化における触媒活性についても検討したので併せて報告する。



1) S. Arata, Y. Sunada, *Dalton Trans*., **2019**, *48*, 2891.

© The Chemical Society of Japan

ピリダジン部位を含むジベンゾチオフェン誘導体を用いたチオラート鉄錯体の合成

（神奈川大[1]）○二木 涼太[1]・廣津 昌和[1]
Synthesis of Thiolate Iron Complexes by Using Dibenzothiophene Derivatives Containing a Pyridazine Moiety ([1]*Kanagawa Univ.*) ○Ryota Futaki,[1] Masakazu Hirotsu,[1]

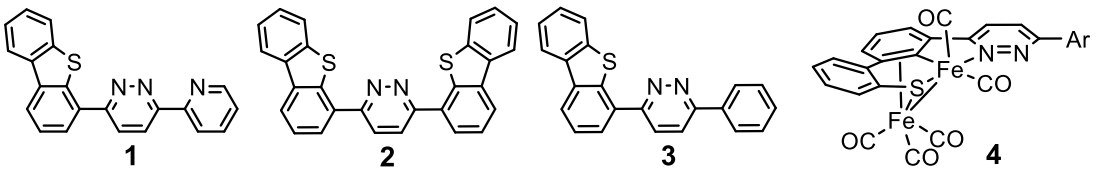
Multinuclear complexes with sulfur donor atoms are found in catalytic active sites of redox enzymes. Redox active thiolate complexes can be utilized as effective catalysts by introducing another metal center near the redox center. Thiolate iron complexes with N,C,S-tridentate ligands show reversible redox behavior for the Fe^{III}/Fe^{II} couple. In this study, we designed dibenzothiophene derivatives with a pyridazine moiety, which are used as ligand precursors with two different coordination sites.

The photoreaction of ligand precursor **1** containing a pyridyl group with 2 equiv of $[Fe(CO)_5]$ in THF afforded a blue-purple solution. The ^{1}H NMR spectrum of the major product suggested the formation of a chelate coordination through the pyridine and pyridazine N atoms. The corresponding reactions with precursors **2** or **3,** containing a 4-dibenzothienyl group or a phenyl group instead of the pyridyl group, respectively, produced diiron carbonyl complexes **4** via the reaction of the dibenzothiophene moiety.

Keywords : Thiolate Iron Complex; Dibenzothiophene Derivatives; Pyridazine Derivatives; Carbonyl Complex

酸化還元反応を触媒する金属酵素の活性部位には、硫黄を配位原子とする非対称な多核構造が多く見られることから、電子授受に適したチオラート錯体の近傍に異なる金属中心を置くことで、効果的な触媒機能の発現が期待される。ピリジル部位を持つジベンゾチオフェン誘導体から合成された、N,C,S-三座配位子を持つチオラート鉄錯体は、Fe^{III}/Fe^{II} に対応する可逆な酸化還元過程を示す。本研究では、ピリダジン部位を持つジベンゾチオフェン誘導体を配位子前駆体としてチオラート鉄錯体を合成することで、鉄中心近傍に新たな配位部位の構築を試みた。

末端ピリジル基を持つ配位子前駆体 **1** と 2 当量の$[Fe(CO)_5]$を含む THF 溶液を光照射することにより青紫色溶液を得た。^{1}H NMR スペクトルより、主生成物においてピリジル基とピリダジン窒素による N,N-キレートの形成が示唆された。一方、ピリジル基の代わりに 4-ジベンゾチエニル基あるいはフェニル基をもつ誘導体 **2** および **3** を用いた場合は、ジベンゾチオフェン部位の反応が進行し、二核鉄カルボニル錯体 **4** が生成する。そこで **1** に対して 4 当量の$[Fe(CO)_5]$を用いて光反応を行ったところ、ジベンゾチオフェン部位の反応が期待される新たな化学種の生成を確認した。



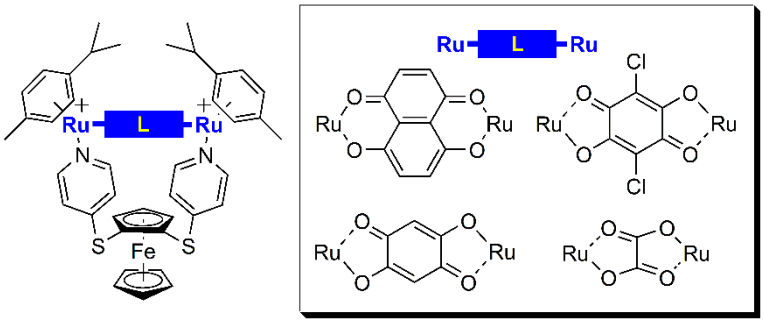
© The Chemical Society of Japan

含フェロセン配位子とルテニウム二核錯体からなる三角形三核錯体の合成と構造

（阪産大デ工[1]・神大院理[2]）○堀越 亮[1]・角谷 凌[2]・持田 智行[2]
Synthesis and Structures of Triangle-Shaped Trinuclear Complexes Derived from a Ferrocene-Based Ligand and Diruthenium Complexes ([1]*Faculty of Design Technology, Osaka Sangyo University*, [2]*Graduate School of Science, Kobe University*) ○Ryo Horikoshi,[1] Ryo Sumitani,[2] Tomoyuki Mochida[2]

Ferrocene-based ligands have been widely used as bridging blocks in crystal engineering for constructions of mixed-metal complexes via self-assembly with various transition metal salts.[1)] Herein we report that the complexations of a ferrocene-based ligand 1,2-di(4-pyridylthio)ferrocene with diruthenium clips [(*p*-cymene)$_2$Ru$_2$(*μ*-**L**)](OTf)$_2$ resulted in the formations of trinuclear complexes [(*p*-cymene)$_2$Ru$_2$(*μ*-**L**)(*μ*-1,2-di(4-pyridylthio)ferrocene)](OTf)$_2$ [**L** = 5,8-dioxido-1,4-naphtoquinonato, 2,5-dichloro-3,6-dioxido-1,4-benzoquinonato, 2,5-dioxido-1,4-benzoquinonato, and oxalate; OTf = trifluoromethanesulfonate], respectively. Spectroscopic and analytical characterizations indicated that all the complexes exhibit triangle-shaped structures.
Keywords: Ferrocene-based ligand; Ruthenium complex; Trinuclear complex; X-ray diffraction

クリスタルエンジニアリングにおいて、含フェロセン配位子はビルディングブロックとして頻繁に利用され、興味深い構造と物性を持つ多核錯体を与えることが知られている[1)]。ここでは、1,2-置換フェロセン誘導体 1,2-di(4-pyridylthio)ferrocene とルテニウム二核錯体 [(*p*-cymene)$_2$Ru$_2$(*μ*-**L**)](OTf)$_2$ から合成される 4 種の三核錯体 [(*p*-cymene)$_2$Ru$_2$(*μ*-**L**)(*μ*-1,2-di(4-pyridylthio)ferrocene)](OTf)$_2$ [**L** = 5,8-ジオキシド-1,4-ナフトキノナト, 2,5-ジクロロ-3,6-ジオキシド-1,4-ベンゾキノナト, 2,5-ジオキシド-1,4-ベンゾキノナト, シュウ酸イオン; OTf = トリフルオロメタンスルホン酸イオン] の構造について報告する。得られた錯体は、各種分析から下図に示すようなパラグライダーに似た三角形構造を有していることが明らかになった。



1) 例えば、R. Horikoshi, T. Tominaga, T. Mochida, *Cryst. Growth Des.*, **2018**, *18*, 5089.

© The Chemical Society of Japan

新規プロトン結合スピン転移錯体の開発と単結晶中性子構造解析

（九大先導研[1]・原子力機構 J-PARC[2]）○中西 匠[1]・大原 高志[2]・佐藤 治[1]
Development and single-crystal neutron structural analysis of a new Iron(II) complex exhibiting the proton transfer coupled spin transition ([1]*IMCE, Kyushu Univ.*, [2]*J-PARC JAEA*)
○Takumi Nakanishi,[1] Takashi Ohhara,[2] Osamu Sato[1]

Proton transfer phenomenon in solid state is an attractive research target for the development of functional materials. The Iron(II) complexes exhibiting the proton transfer coupled spin transition (PCST) have been developed to investigate the fundamental aspect of proton transfer phenomenon in solid state, and to achieve a new phenomenon such as the spin transition controlled by electric field. Recently, we developed the new Iron(II) PCST complex **[3OMe]** that can form relatively large crystal compared with the reported PCST complexes. In this study, the single-crystal neutron diffraction measurement of **[3OMe]** was performed to demonstrate the occurrence of the proton transfer with spin transition, and the reliability of the qualitative determination of the proton position by the single-crystal X-ray measurement and IR spectra.
Keywords : Proton Transfer; Spin Transition; Neutron Diffraction; Hydrazone Complex

固体中におけるプロトン移動現象は近年、強誘電性や物性のスイッチングなど多様な機能の発現に応用されている。当研究グループではプロトン移動とスピン転移が連動する錯体（プロトン結合スピン転移錯体）を基盤に、固体材料における新規機能の開拓やプロトン移動現象の基礎的な研究を行っている。最近、我々は新たなプロトン結合スピン転移錯体(**[3OMe]**)を開発し、この錯体が図 1 に示すような比較的大きなサイズの結晶を形成することを見出した。本研究では、プロトン結合スピン転移錯体において実際にプロトン移動が起きていることを確かめることを目的に、**[3OMe]**の巨大結晶を用いて単結晶中性子回折測定を行い、スピン転移前後でのプロトン位置の変化について検討を行った。

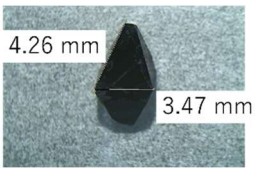


Figure 1. Crystal size of **[3OMe]**.

[3OMe]の磁化率測定の結果から、150 K から 350 K の温度範囲で緩やかなスピン転移を発現する事を確認した。このスピン転移に伴うプロトン位置の変化を 350 K および 130 K における単結晶 X 線回折測定、IR スペクトル測定により調べたところ、従来のプロトン結合スピン転移錯体と同様に、プロトン位置の変化に由来する結合角、電子密度位置、スペクトルの変化が確認された。実際にプロトンが移動していることを確かめるために、単結晶中性子回折測定を 130 K および 350 K にて行った結果、350 K ではヒドラゾン部位にプロトンが観測されたのに対し、130 K ではピリジン側にプロトンが観測された(Fig. 2)。以上の結果により、プロトン結合スピン転移錯体では実際にスピン転移と連動してプロトン移動が起きていることが裏付けられた。

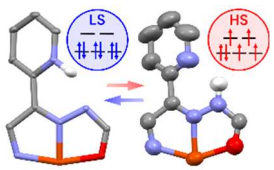


Figure 2. Hydrogen atom location at HS and LS state in **[3OMe]** determined by single-crystal neutron diffraction measurement.

© The Chemical Society of Japan

負の熱膨張とスピンクロスオーバーによる格子の急激な拡張/収縮が共存した新規二次元層状ホフマン型配位高分子の合成及び物性評価

(電機大院理工[1]・電機大理工[2]) ○小管 亮太[1]・小曽根 崇[1,2]・田中 もり恵[2]・足立 直也[1,2]

New 2-dimentional Hofmann-like coordination polymers $Fe(L)_2[M(CN)_4]$ associated with the coexistence between negative thermal expansion and spin-crossover ([1]*Graduate school of Tokyo Denki University,* [2]*Tokyo Denki University*) ○Ryota Kosuge,[1] Takashi Kosone,[1,2] Morie Tanaka,[2] Naoya Adachi,[1,2]

We synthesized new Hofmann-like coordination polymers $Fe(L)_2[Ni(CN)_4]$ by using imidazole derivatives (L). The compounds show anisotropic negative thermal expansion (NTE) and spin-crossover (SCO) transition. Thus, there is a coexistence of opposite thermal reaction between NTE and SCO. In this presentation, the present compounds and other closely related Hofmann-like compounds are compared and discussed.

Keyword: 2-dimentional coordination polymers; spin-crossover; Negative thermal expansion

【概要】我々は 5 員環構造をもつイミダゾール系配位子を用いて二次元層状ホフマン型配位高分子の開発を行っている。スピンクロスオーバー (SCO) はその電子配置転換に伴い、格子の急激な拡張・収縮が起きる。本研究では負の熱膨張を示し、かつ SCO による格子の拡張・収縮が共存した化合物の合成と構造評価を行った。ホフマン型構造においては負の熱膨張が起きることがよく知られているが、SCO を示す鉄系ホフマン型では報告例は少ない[1,2]。

【実験・結果】 $K_2[Ni(CN)_4]\cdot H_2O$ 0.1 mmol と $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2\cdot 6H_2O$ (Mohr 塩) 0.1 mmol をそれぞれ水 1 mL に溶かす。XIm 0.2 mmol をエタノール 1 mL に溶かし Mohr 塩水溶液と混合する。これらを反応させ $Fe(XIm)_2[Ni(CN)_4]$ (X = 1-H (**1**), 1-Me (**2**)) の単結晶をえた。単結晶 X 線構造解析により二次元層状構造を構築 (Fig.1) していることを確認し、SQUID により磁気物性評価をおこなった。また、粉末 X 線構造解析により、温度変化による格子定数の変化を確認したところ **2** において負の熱膨張が確認された。発表では、これらの物性を従来の 6 員環構造をもつホフマン型化合物との比較についても報告する。

1) Il'ya A. Gural'skiy *et al. Eur. J. Inorg. Chem.* **2016,** 3191 - 3195
2) Helena J. Shepherd *et al. Nat. commun.* **2013**, 4:2607

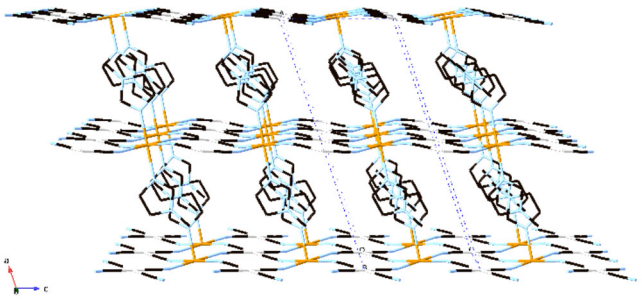


Fig.1 化合物 **2** の 296 K における結晶構造

© The Chemical Society of Japan

鉄–コバルト環状４核錯体における化学的・機械的刺激によるスピン転移挙動

（筑波大院数物[1]）○飯塚 そよか[1]・三原 のぞみ[1]・志賀 拓也[1]・二瓶 雅之[1]
Spin transition behavior of a tetranuclear Fe-Co square by chemical and mechanical stimuli
([1]*Univ. of Tsukuba*) ○Soyoka Iitsuka[1], Nozomi Mihara[1], Takuya Shiga[1], Masayuki Nihei[1]

Cyanide-bridged iron-cobalt tetranuclear complexes are known to exhibit Electron Transfer-Coupled Spin Transition depending on the redox potential difference between metal ions. In this work, a new composite of the tetranuclear complex and an amphiphilic anion (**1S**$_2$) were synthesized and the spin transition behavior induced by chemical and mechanical stimuli were investigated (Fig. 1). When **1S**$_2$ with green color (**1S**$_2$-A) was ground, it turned to deep red (**1S**$_2$-B). The complex again turned to green (**1S**$_2$-A) after exposure to water vapor. Heating or drying **1S**$_2$-A were also found to change the color to pale red (**1S**$_2$-C). IR and SQUID measurements revealed that the spin-transition of the complex occurred during these color changes. X-ray crystallographic analysis of **1S**$_2$-A revealed that tetranuclear complexes are bridged by water molecules, suggesting that aforementioned spin-transitions were caused by desorption and adsorption of water molecules. *Keywords: heterometal multinuclear complex; spin transition; vapochromism; mechanochromism; amphiphilic anion*

シアン化物架橋鉄-コバルト環状 4 核錯体は、金属イオン間の酸化還元電位差に依存した電子移動に伴うスピン転移を示す。また、環状 4 核錯体の末端 CN 基と水素結合ドナー分子との水素結合形成により、スピン状態が変化する。本研究では、両親媒性アニオンと環状 4 核錯体からなる新規複合体 **1S**$_2$ を合成し、化学的・機械的刺激によるスピン転移および構造変化について調査した (Fig. 1)。合成直後は緑色である複合体 (**1S**$_2$-A) をすりつぶすと濃赤色 (**1S**$_2$-B) に変化し、この固体を溶媒蒸気に曝すと緑色の **1S**$_2$-A に戻った。また、緑色の **1S**$_2$-A を加熱、またはシリカゲルを用いて乾燥すると赤色 (**1S**$_2$-C) に変化し、大気下に置くと緑色の **1S**$_2$-A に戻った。IR および SQUID 測定により、色調変化の過程でスピン転移が起こったことがわかった。緑色である **1S**$_2$-A の単結晶 X 線構造解析の結果、結晶中では環状４核錯体同士が水分子により架橋されていることがわかった。以上より、機械的刺激や温度変化による **1S**$_2$ の色調変化は、水の吸脱着に伴うスピン転移挙動が関与していることが示唆された。

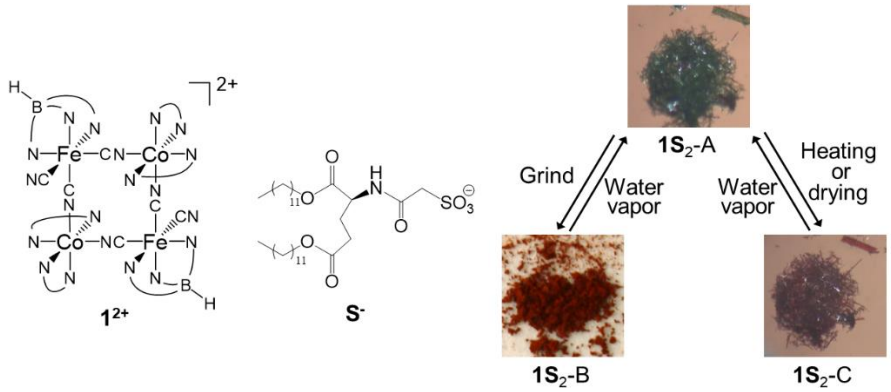


Fig. 1

© The Chemical Society of Japan

Fe イオンとビピリジン系配位子の混合触媒を用いた CO_2 還元光触媒反応

（群馬大院理工 [1]）○黒須雅雄 [1]、竹田浩之 [1]、浅野素子 [1]
Photocatalytic CO_2 Reduction Using Mixed Catalysts Made from Fe Ion and Bipyridine Ligands ([1]*Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ.*) ○Masao Kurosu,[1] Hiroyuki Takeda,[1] Motoko S. Asano[1]

Photocatalytic CO_2 reduction is expected not only to reduce CO_2 but also to generate carbon compounds. In this study, photocatalytic CO_2 reduction using mixed catalysts that are made from Fe ions and bipyridine ligands. The catalytic reduction of CO_2 to CO proceeded by visible-light irradiation in the presence of a reductant and metal-complex photosensitizers. As the bipyridine ligand, 6,6'-dimethyl-2,2'-bipyridine derivatives bearing various substituents at the 4,4' positions were used. The experimental results showed the formation of CO upon catalytic reduction from bipyridine ligands with 4-CF_3ph and Fe ions.
Keyword : CO_2 reduction; Fe ion; Bipyridine; Visible Light Irradiation; Photocatalyst

人工光合成による CO_2 の還元は、大気中の CO_2 削減だけでなく炭素化合物を生成する。しかし、高効率な反応には Re や Ru といった貴金属からなる金属錯体を光触媒として利用する必要があった。

本研究では、卑金属の Fe(II)イオンを利用し、予め錯体を合成せずビピリジン系配位子と混合することで、CO_2 から CO への還元反応を進行させる触媒として働くことを見出した。ビピリジン系配位子として、4,4'位に置換基を導入した 6,6'-ジメチル-2,2'-ビピリジン(dmb)を用いた。発光性 Cu(I)錯体を光増感剤とし、犠牲還元剤(BIH)共存下で可視光照射を行うと CO_2 から CO への触媒的な還元が確認された(図 1)。

光照射 5 時間におけるターンオーバー数(TON: Fe に対する生成物量)を測定した。dmb を使用した場合(TON = 22 (CO), 11 (H_2))、及び MeOph-dmb を使用した場合(TON = 29 (CO), 12 (H_2))と比較して、CF_3ph-dmb を使用した場合(TON = 58 (CO), 17 (H_2))に CO 生成量が大幅に増加した。配位子を加えない場合(TON = 29 (CO), 10 (H_2))と比較しても CO 生成量は大きい。このことから CF_3ph-dmb と Fe(II)イオンを混合した系では光触媒反応が進行することが強く示唆された。以上の結果から、ビピリジン系配位子は、電子吸引性置換基を導入することによりフェナントロリン系配位子を使用した場合 [1]と同様に、触媒として動作したと考えられる。

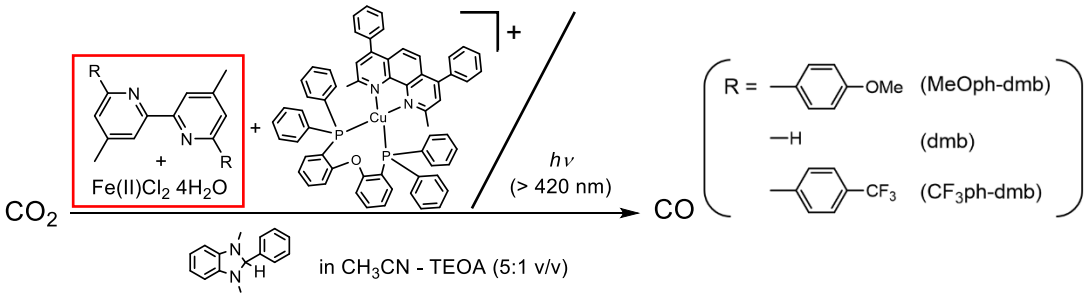


図 1. Fe イオンとビピリジン系配位子を触媒とした光触媒反応.

1) 竹田、入交、水谷、野澤、安達、小池、石谷、2018 年光化学討論会、2018 年、1P-039.

© The Chemical Society of Japan

様々なピリジル系配位子が軸配位した Co-bis(dioxolene)錯体の構造と磁気的性質

（福岡大学院理[1]）○吉村 開[1]・石川 立太[1]・川田 知[1]

Molecular structures and magnetic properties of Co-bis(dioxolene) complexes with various kinds of pyridyl analogues as axial ligands ([1]*Graduate School of Science, Fukuoka University*) ○Kai Yoshimura,[1] Ryuta Ishikawa,[1] Satoshi Kawata[1]

Metal complexes composed of redox-active ligands and redox-active metal ions undergo valence tautomeric (VT) transition, which can be interconverted by external stimuli such as heat and light. Thus, VT complexes might be proved useful for future applications such as molecule-based switching devices and memory. Most reported valence tautomeric complexes are studied in cobalt-dioxolene systems that undergo intramolecular electron transfer and concomitant spin transitions at the cobalt center. Cooperative interactions such as hydrogen-bonding and π-π stacking interactions that switch electronic states can modulate the characteristics of the VT transition. In this presentation, we report herein the results of our exploration of various kinds of pyridyl derivatives as ancillary and/or linker ligands of the Co(3,5-*t*-Bu$_2$diox)$_2$ (3,5-*t*-Bu$_2$diox = 3,5-di-tert-butyldioxolene) unit.

Keywords : Metal complex; Cobalt; Crystal structure; Magnetic properties; Valence tautomeric

酸化還元活性な配位子を持つ金属錯体は、中心金属イオンが酸化還元活性な場合、熱や光による外部刺激により分子内で可逆的な電子移動が起こり、原子価互変異性現象を示す。原子価互変異性は、錯体分子の電子的な相互変換に伴い色やスピン状態が変化することから外場応答性分子スイッチやメモリーなどへの応用が期待される。中でも cobalt–dioxolene 系錯体の原子価互変異性が精力的に研究されている。[1)]本発表では、Qquinone (Q)、Semiquinone (Sq)、及び Catecholate (Cat) といった種々の酸化状態を取りうる酸化還元活性な dioxolene 系配位子を用いた Co(3,5-*t*-Bu$_2$diox)$_2$ (3,5-*t*-Bu$_2$diox = 3,5-di-tert-butyldioxolene) 錯体を基に axial 軸位に様々なピリジル誘導体を配位させ、水素結合やπ-πスタッキングなどの弱い相互作用で錯体間を連結し、異なる集積様式や次元性を持たせることによって高い協同効果を持つ原子価互変異性錯体の合成とその磁気的性質について報告する (図 1)。

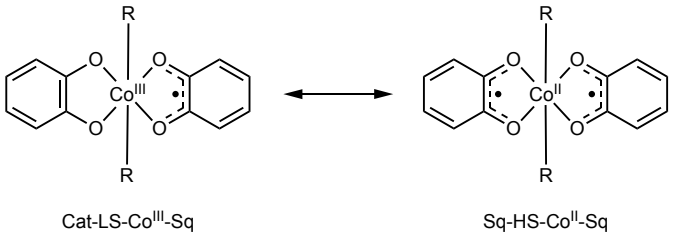


図 1.　Co-bis(dioxolene)の VT 転移 (R = pyridyl 誘導体).

1) T. Tezgerevska, K. G. Alley, C. Boskovic, *Coord. Chem. Rev.*, **2014**, *268*, 23–40.

© The Chemical Society of Japan

自己包接型分子性格子により発現する三安定性原子価互変異性化の機構研究

(中大理工[1]・JST さきがけ[2]) ○佐藤 宇恭[1]・中田 明伸[1,2]・張 浩徹[1]
Mechanistic Study on Tristable Valence Tautomerism Induced by Self-Associating Molecular Lattices ([1]*Faculty of Science and Engineering, Chuo University*, [2]*PRESTRO/JST*)
○Takayuki Sato,[1]Akinobu Nakada,[1,2] Ho-Chol Chang[1]

Co dioxolene complexes have been known to exhibit a valence tautomerism (VT) between *ls*-[Co(III)] and *hs*-[Co(II)]. On the other hand, we have reported that [Co(3,6-DTBQ)$_2$(4-CNpy)$_2$] (DTBQ = di-*tert*-butyl-semiquinonato or catecholato, CN-py = cyanopyridine) forms the third tautomer, *ls*-[Co(II)], which has never been isolated. Interestingly, the *ls*-[Co(II)] form exhibits pressure-induced VT to *ls*-[Co(III)] form at ambient temperature. However, precise crystal structure of *ls*-[Co(III)] generated by pressure-induced VT has not been clarified yet. In this work, we try to isolate the *ls*-[Co(III)] by low-temperature crystallization from solution to elucidate the mechanism of the tristable VT conversion.
Keywords : Valence Tautomerism; Dioxolene Complex; Molecular Crystalline Lattice; Crystal Structure Analysis; Pressure-Induced Phase Transition

Co ジオキソレン錯体はこれまでに *ls*-[Co(III)]と *hs*-[Co(II)]間の原子価互変異性(VT)を示すことが知られていた。[1] 一方、我々は[Co(3,6-DTBQ)$_2$(4-CNpy)$_2$] (DTBQ = di-*tert*-butyl-semiquinonato or catecholato, CN-py = cyanopyridine)が自己包接型分子性格子の形成によりこれまでに知られていなかった第三の互変異性体である *ls*-[Co(II)]を形成すると共に *ls*-[Co(III)]へと圧力誘起 VT する事を報告している (Figure)。[2]

圧力誘起 VT により得られた *ls*-[Co(III)]は、圧力印加による結晶性の低下により、その正確な結晶構造が明らかになっておらず、集積構造に基づいた三安定性の完全解明が望まれる。そこで本研究では、[Co(3,6-DTBQ)$_2$(4-CNpy)$_2$]が示す溶液中における VT に着目し、低温トルエン溶液中での結晶化による *ls*-[Co(III)]の化学的単離を検討した。300 K のトルエン溶液中からは *ls*-[Co(II)]の緑色結晶が生成する一方、260 K では *ls*-[Co(III)]に特徴的な紫色結晶が生成したことから、結晶化温度の変調により *ls*-[Co(III)]の結晶が単離可能であることが示唆された。当日は、三安定性 VT の機構解明に向けた *ls*-[Co(III)]の集積構造について報告する予定である。

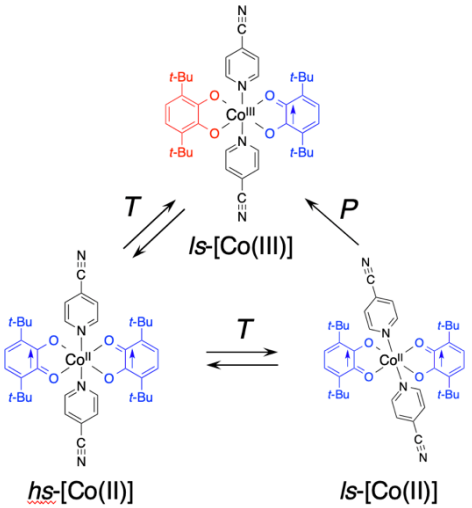


Figure. [Co(3,6-DTBQ)$_2$(4-CNpy)$_2$]が示すスピンクロスオーバー及び VT 変換

1) H.-C. Chang, D. Kiriya, *Eur. J. Inorg. Chem*. **2013**, 642-652.
2)日本化学会第 99 春季年会, 小西龍之介ら, 1C2-52, **2019**.

© The Chemical Society of Japan

合金型五核金属錯体の合成と CO_2 還元反応

(阪大院工[1]・JST さきがけ[2]) ○森井 佑真[1]・赤井 拓哉[1]・嵯峨 裕[1]・近藤 美欧[1,2]・正岡 重行[1]

Development of Alloyed Pentanuclear Metal Complexes for CO_2 Reduction ([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*JST PRESTO*) ○Yuma Morii[1], Takuya Akai[1], Yutaka Saga[1], Mio Kondo[1,2], Shigeyuki Masaoka[1]

Reduction of CO_2 into energy rich compounds has attracted considerable attention as a solution to global warming and energy shortage problem. We previously disclosed that a pentanuclear cobalt complex, which composed of six 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp) ligands and five cobalt ions, can serve as a catalyst for CO_2 reduction. It is noteworthy that several natural metal enzymes for small molecule transformations contain hetero-polynuclear complexes as catalytic centers. Based on the aforementioned background, in this work, we aimed to construct novel alloyed pentanuclear complexes for CO_2 reduction. Alloyed pentanuclear complexes containing Fe and Co ions were newly synthesized by reacting two kinds of metal ions simultaneously. Furthermore, electrochemical and photochemical CO_2 reduction ability of the obtained complexes was investigated in detail.

Keywords: Multinuclear Metal Complex; CO_2 Reduction

CO_2 還元反応は地球温暖化やエネルギー問題の解決策として近年注目を浴びている。当研究室では、最近この CO_2 還元反応を促進する触媒として、3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole (Hbpp)とコバルトイオンからなるコバルト五核錯体を報告している[1]。一方、生体中で効率的な小分子変換を触媒する天然の金属酵素には、異種金属多核錯体を活性中心として有するものが存在する。そこで本研究では、金属五核錯体中に二種類の金属を合金化し、高活性な CO_2 還元触媒を開発することを目的とした。

合金型五核錯体の合成は、二種の金属イオン(Co, Fe)を同じ容器内で同時に配位子である Hbpp と反応させることにより行った。コバルトイオンと鉄イオンの混合比は 4:1, 3:2, 1:1, 2:3, 1:4 の 5 種類で合成し、得られた錯体について単結晶 X 線構造解析を行い、五核錯体構造が生成したことを確認した。更に、得られた錯体について電気化学的、光化学的条件下における CO_2 還元触媒能を調査したところ、一酸化炭素とギ酸が得られ、合成した合金型五核錯体は両条件下での CO_2 還元の触媒作用を示すことが確認された。当日は触媒能の詳細について報告する予定である。

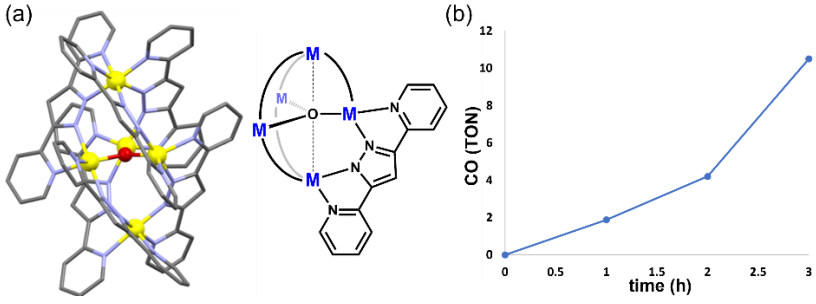


Figure. (a) Structure of alloyed pentanuclear complexes (M = Co or Fe)
(b) Photochemical CO_2 reduction

1) T. Akai *et al., Dalton Trans.* **2020**, *49*, 1384-1387.

© The Chemical Society of Japan

二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とした二核ニッケル及びコバルト錯体による電気化学的水素発生反応におけるプロトン源の効果

（立教大院理[1]・阪市大人工光合成セ[2]）○髙田 里咲[1]・中薗 孝志[2]・和田 亨[1]

Effect of Proton Source on Electrochemical Hydrogen Evolution Reaction Catalyzed by Dinuclear Complexes with Doubly N-confused Hexaphyrin

([1]*Graduate School of Science, Rikkyo University*, [2]*Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University*) ○Risa Takada,[1] Takashi Nakazono[2],Tohru Wada[1]

In this study, hydrogen evolving activities of dinuclear nickel and cobalt complexes with doubly N-confused hexaphyrin (Ni_2DNCH and Co_2DNCH) were investigated by electrochemical measurements. CVs of Ni_2DNCH and Co_2DNCH in the presence of acetic acid have revealed the catalytic activity of Co_2DNCH for electrochemical hydrogen evolution reaction is higher than that of Ni_2DNCH.

Keywords : Hydrogen Evolving Catalyst; Nickel complex; Cobalt complex; Doubly N-confused Hexaphyrin

現在、次世代エネルギー源として期待されている水素を発生する高活性な分子性触媒の開発に期待が寄せられている。ポルフィリンは大環状配位子効果により置換活性な第 4 周期の金属イオンとも安定な錯体を形成し、配位子でありながら酸化還元活性であることから、その錯体は水素発生反応に対しても高い触媒回転数(TON)を示す[1]。我々は、環拡張ポルフィリンの一種である二重 N-混乱ヘキサフィリン(doubly N-confused hexaphyrin: DNCH)を配位子とした二核コバルト錯体 Co_2DNCH が、コバルトポルフィリン錯体よりも高い水素発生触媒能を有することを報告した[2]。本研究では、Co_2DNCH と Ni_2DNCH（図 1）の電気化学的水素発生反応におけるプロトン源の効果について検討した。

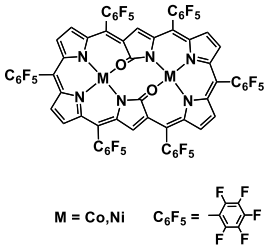


図 1. M_2DNCH の構造

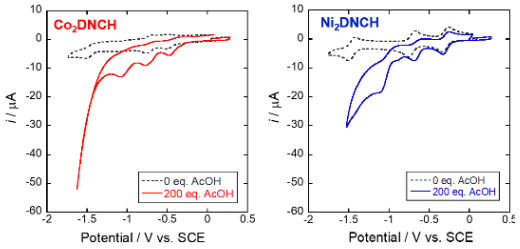


図 2. Co_2DNCH と Ni_2DNCH の CV

Ni_2DNCH および Co_2DNCH の CH_2Cl_2 溶液にプロトン源として 200 等量の酢酸を添加し CV を行なったところ、–1.1 V(vs. SCE)以下の電位で水素発生に由来する大きな触媒電流が観測された。その電流値の比較から Co_2DNCH のほうがより大きな反応速度で触媒することが分かった。酢酸を加えていない溶液の CV と比較すると、酢酸の添加により第三還元波が大きく正電位側へシフトしている。このことから、両錯体とも三電子目の還元とともにヒドリド種が生成していると考えられる。当日は、電気化学的水素発生反応に対するプロトン源の影響について議論する。

1) B. B. Beyene, S. B. Manea, C. H. Hung, *Chem. Commun.*, **2015**. 51, 15067-15070.
2) 髙田里咲、中薗孝志、和田亨、錯体化学会第71回討論会（2021）PC2-04.

© The Chemical Society of Japan

トリペプチド環状錯体を利用した各種異種金属イオン配列の形成

（お茶大院人間 [1]）○菅沼 瑛里 [1]・三宅 亮介 [1]
Formation of various heterometallic arrangement by using a cyclic complex of a tripeptide ([1]*Graduate School of Humanities and Sciences, Ochanomizu University*) ○Eri Suganuma,[1] Ryosuke Miyake[1]

Recently, we reported the formation of a cyclic complex by using a tripeptide **1** (**1**-Ni_8) possessing square planar- and octahedral- Ni(II) centers connected each other through the amide groups in the peptide. Previously, we succeeded to form a cyclic Cu(II)-Ni(II) arrangement by selective replacement of the square-planar Ni(II) center of **1**-Ni_8. In this study, we report the formation of a cyclic Ni(II)-Co(II) arrangement. XPS measurement and UV-Vis spectral studies suggested the replacement of Ni(II) ion to Co(II) ion at the octahedral center.

Keywords : cyclic heterometallic arrangement; peptide; metal-metal interaction; selective formation

最近我々は、アミノ酸側鎖と主鎖に異なる金属配位部位を持つトリペプチド配位子 **1** を用いることで、4 配位と 6 配位の Ni(II)中心がアミド基を介して環状に連結した配列を持つ錯体 **1**-Ni_8 を報告した [1]。さらに、**1**-Ni_8 をもとに 4 配位金属中心を Cu(II)に選択的に置き換えた **1**-Cu_4Ni_4 を合成し、環状の Cu(II)-Ni(II)配列に効果的な相互作用が存在することを明らかにした [2]。今回、**1**-Ni_8 から 6 配位金属中心の置き換えを検討し、Co(II)に置き換えた異種金属錯体の合成に成功したので報告する (図) 。

N_2 雰囲気下、**1**-Ni_8 と Co(II)イオンを 1 : 4 の比率で混合することでオレンジ色針状結晶を得た。UV-Vis 測定において 4 配位の Ni(II)中心に特徴的な吸収が観測されること、XPS で Co の存在が確認されたことから、6 配位中心が Co(II)に置き換わった環状錯体であることが示唆された。Ni(II)-Co(II)以外の金属イオン配列への展開も検討しており、当日合わせて議論する。

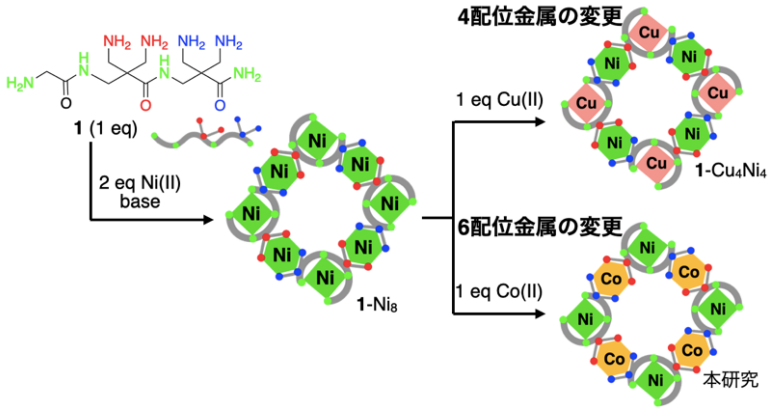


図 本研究の異種金属イオン配列形成の概念図

1) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675.
2) R. Miyake, E. Suganuma, S. Kimura, H. Mori, J. Okabayashi, T. Kusamoto, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021,** *60*, 5179-5183.

© The Chemical Society of Japan

C001198

Synthesis and Characterization of Nickel(II) Complex with an Unsymmetric Azine Ligand

([1]Grad. Sch. Nat. Sci. & Tech., Okayama Univ.; [2]RIIS, Okayama Univ.)
Kennedy Mawunya HAYIBOR,[1] Yukinari SUNATSUKI[1], Takayoshi SUZUKI,[1,2]
Keywords: Azines, Unsymmetric Azine, Symmetric Azine, Functionality, H-bonding.

Azines (symmetrical or unsymmetrical) are class of organic compounds with a functionality: C=N–N=C. They are conventionally synthesized by the condensation of hydrazine with aldehydes/ketones. Symmetrical azines are easier and readily synthesized, whiles preparation of their unsymmetrical counterparts is more challenging. For instance, during this work, several attempts were made to synthesize the desired unsymmetrical azine ligand spontaneously or exclusively in a high yield, either by one-pot or stepwise manner, from its starting materials: 2-formylpyridine, 2-methyl-1*H*-4-imidazolecarbaldehyde and hydrazine, was fruitless. Instead, a mixture of symmetrical bis(pyridyl)- and bis(2-methyl-1*H*-imidazolyl) azines as well as the asymmetrical one (HL-Me) were obtained. However, in the presence of iron(II) salt, as reported by Sunatsuki Y. *et al.*, *2014* [1], a highly selective iron(II) complex with the unsymmetric ligand (HL-Me) was obtained in a yield of 79%. This unexpected formation of the unsymmetrical azine complex of iron(II) has aroused our next interest, worth investigating using other metal(II) ions.

In this work, we synthesized the corresponding nickel(II) complex, (**Fig. 1**) of HL-Me by a one-pot reaction of $NiCl_2$•$6H_2O$, 2-methyl-1*H*-4-imidazolecarbaldehyde, 2-pyridinecarbaldehyde and hydrazine monohydrate with NH_4PF_6 (in a 1: 2: 2: 2: 2 molar ratio) in methanol. The complex exclusively formed the unsymmetrical azine ligand with nickel(II) in high yield (83%), with coordination by pyridine-N, imidazole-N and one azine-N atom to the nickel(II) center. The detailed X-ray structure analysis revealed that, there are H-bonding interactions between imidazole-N-H and F atom of the counter (PF_6^-) ion.

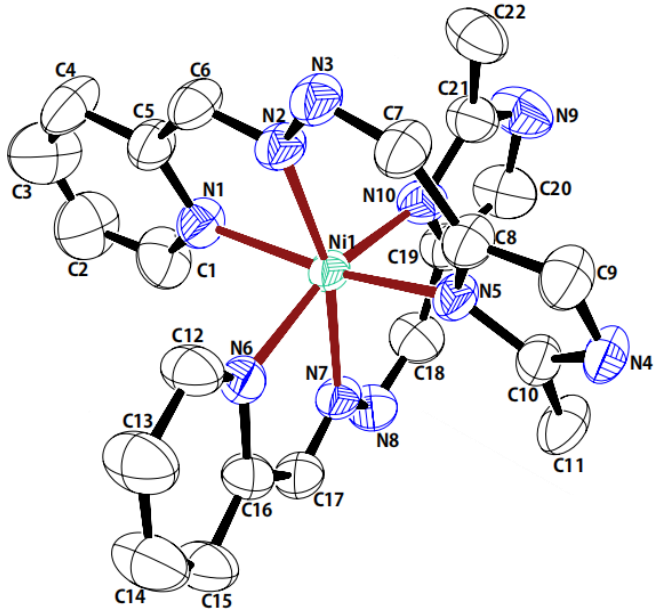


Fig.1 ORTEP drawing of the cation in $[Ni(HL\text{-}Me)_2](PF_6)_2$ with the atom numbering scheme (thermal ellipsoids drawn at 50% probability). Hydrogen atoms were omitted for clarity.

[1] Sunatsuki Y. *et al.*, *Cryst. Growth & Des.* 2014, *14*, 3692

© The Chemical Society of Japan

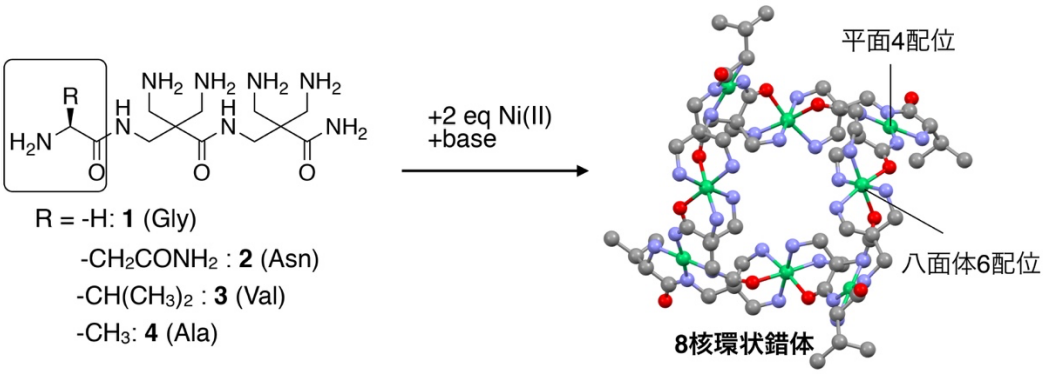
トリペプチドが作り出す環状金属イオン配列へのキラリティの導入

（お茶の水女子大学）○田中　頌子・三宅　亮介
Formation of cyclic metal arrangements by using chiral tripeptides ([1]*Ochanomizu University*)
○Shoko Tanaka, Ryosuke Miyake

Previously, we reported the formation of cyclic complexes suitable for heterometallic array, by using a flexible tripeptide **1**.[1)] Herein, we reported the formation of cyclic complexes by using chiral tripeptides. In presentation, we will discuss the effect of chirality on metal center in the cyclic metal arrangements of these complexes.
Keywords : Flexible Tripeptides; Chirality; Cyclic Metal Arrangements; Macrocyclic Complexes

最近、我々は、柔軟なトリペプチド配位子 **1** から、金属イオンの環状配列を持つ 8 核環状錯体($[Ni_8(\mathbf{1}\text{-}3H^+)_4]^{4+}$)を構築できることを報告した [1)]。8 核環状錯体はアミド基を通じて、平面 4 配位 Ni(II)中心と八面体 6 配位 Ni(II)中心が環状に連結した金属イオン配列を有しており、異種金属イオン配列の選択的形成にも適している [2)]。今回、キラルなトリペプチド配位子を用いて 8 核環状錯体を合成し、トリペプチドのキラリティが環状錯体内の金属中心に与える影響について考察したので報告する。

1 の N 末端側のグリシンをアスパラギン、バリン、アラニンに置き換えた配位子 **2**-**4** の 8 核環状錯体を合成した(図)。結晶構造解析から、全ての配位子で 8 核環状錯体の形成していることを確認した。これらの錯体水溶液の CD スペクトル測定において、2 種類の Ni(II)中心のうち、平面 4 配位中心の吸収帯でコットン効果が観測されたことから、金属中心にキラリティの存在が示唆された。



図：今回合成したトリペプチド配位子とその 8 核環状錯体(配位子 **3** の錯体の結晶構造を示した)

1) Miyake, R.; Ando, A.; Ueno, M.; Muraoka, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675-8679.
2) Miyake, R; Suganuma, E.; Kimura, S.; Mori, H.; Okabayashi, J.; Kusamoto, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60,* 5179-5183.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Copper(I) Complexes with Novel N_3S-type Ligands

(Graduate School of Science and Technology, Meijo University) ○Takeshi Tsuda, Toshi Nagata

Keywords: Copper(I) complex; N3S-type Ligands; Dynamic Structural Changes

Background. It is known that some copper(I) complexes with N_3S-type ligands react with CO_2 in solution to form reduction products of CO_2.[1,2] However, the structure and dynamic behavior of these copper(I) complexes in solutions are not well understood yet. In this study, we synthesized novel N_3S-type ligands and copper(I) complexes as shown in Fig. 1, and analyzed their structures using ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy.

Synthesis. Ligands were synthesized by the reaction of 2-(4-*tert*-butylphenylthio) ethylamine with pyrdine derivatives and potassium carbonate in acetonitrile for 5 days at 40°C under argon gas flow. Copper(I) complexes were synthesized by stirring the ligands and tetrakis(acetonitrile)copper(I) tetrafluoroborate in acetonitrile for 12 hours under nitrogen atmosphere.

NMR Analysis. The ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra of the synthesized ligands and complexes were measured. In both ^1H NMR and ^{13}C NMR spectra, some signals were broadened in the copper(I) complex. In the ^1H NMR spectra of the synthesized copper(I) complexes, the signals originating from the protons of the pyridine ring of the ligands were only observed as a triplet at around 7.8 ppm for L, and as a doublet at around 7.7 ppm for L". The corresponding signal was broadened for L'. From these results, we concluded that only the proton at position 4 of the pyridine ring was observed in Cu(I)L and Cu(I)L", while the others were broadened. Similar broadening was observed in the ^{13}C NMR spectra. It was suggested that the synthesized copper(I) complexes exhibit a dynamic behavior in which the pyridine ring moves around an axis containing Cu, N(pyridine), and C4(pyridine).

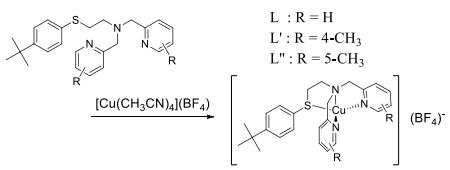


Fig. 2 Synthesis of Cu(I) complexes.

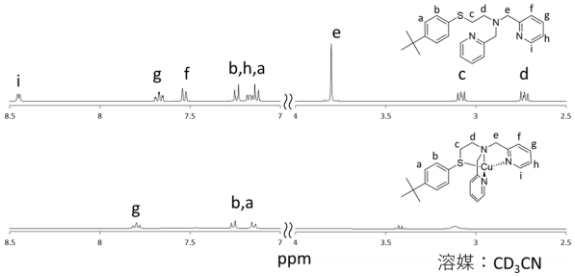


Fig. 1 Comparison of the spectra of L and Cu(I)L.

1) Angamuthu, et al., *Science*, **2010**, *327*, 313-315. 2)Dharmalingam S. et al., *J. Ind. Eng. Chem.*, **2020**,*83*, 271-278.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of Novel Copper Complexes with Distorted Structures and Electroreduction of Carbon Dioxide

(Graduate School of Science and Technology, Meijo University) ○Suguru Mano, Toshi Nagata

Keywords: carbon dioxide reduction, electrochemistry, copper complex, homogeneous catalysts

Background Electrolytic reduction is one of the methods for utilizing CO_2 as a useful carbon resource. It has been reported that hydrocarbons can be selectively obtained when a copper complex is used as a catalyst for electrolytic reduction[1]. During the catalytic cycle, the oxidation state of the copper center is expected to change, which is accompanied with change of the coordination geometry. A copper complex having a planar structure has a problem in that the ligand may be dissociated when the structure is changed. In this study, a copper complex with a distorted structure was synthesized and its electrochemical properties were examined, with the aim that the structural change is smoothly accommodated during the redox process.

Synthesis The Cu^{2+} complex was synthesized by stirring copper (II) perchlorate hexahydrate and 6,6′-bis(2-pyridylthio)-2,2′-bipyridine[2] in methanol for 30 minutes at room temperature (Fig.1). The synthesized Cu^{2+} complex was found to have a distorted structure by X-ray single crystal structure analysis.

Electrochemistry The redox behavior of the synthesized Cu^{2+} complexes was investigated by CV measurements in CH_3CN solutions. The highly reversible Cu^{+}/Cu^{2+} redox wave was observed at -0.1 V (vs. ferrocene) when measured in the range from -1.0 V to +1.0 V (Fig.2 dashed line). When the scan range was extended to -2.5 V, an additional reduction wave was observed at -2.3 V (Fig.2 solid line). This wave was attributed to the reduction of the ligand. Other redox waves and the voltammogram under CO_2 will be discussed in detail during the presentation.

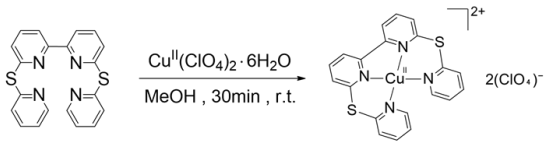


Fig.1 Synthesis of the Cu^{2+} complex

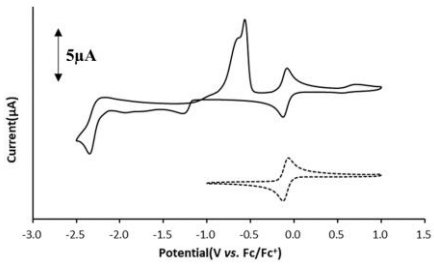


Fig.2 Cyclic voltammograms of the Cu^{2+} complex in CH_3CN/0.1 M Et_4NClO_4

1) Zhe Weng et al., *J. Am. Chem. Soc*. ,**2016**, *138*, 8076−8079
2) Y. Uchida et al., *Heteroatom Chem* ,**1994**, *5*, 409-413

© The Chemical Society of Japan

A Tricopper Complex Supported by a Cage-type Ligand as a Biomimetic Model for Thiocyanate Dehydrogenase

([1]Graduate School of Science, Osaka University) ○ Luyuan Xu,[1] Kojiro Nagata,[1] Tsubasa Hatanaka,[1] Yasuhiro Funahashi[1]

Keywords: Tricopper Complexes; Cage-type Ligands; Model Complexes; Thiocyanate Dehydrogenase

A copper-containing enzyme, thiocyanate dehydrogenase (TcDH) found from the haloalkaliphilic sulfur-oxidizing bacterium is able to catalyze two-electron oxidation of thiocyanate ion providing cyanate ion and elemental sulfur under ambient conditions.[1] The active center of TcDH contains three copper centers in a triangle configuration, and a proposed mechanism exhibited that the tricopper center works cooperatively to assist nucleophilic attack of hydroxide ion to thiocyanate ion resulting in C-S bond cleavage. While examples of syntheses and reactions of artificial biomimetic models for the active sites of enzymes containing tricopper centers are still limited, we have successfully synthesized a trinuclear copper complex **1** (Figure 1, left) by using a cage-type ligand. In this study, we utilized the complex **1** as a model complex of TcDH, and examined the reactions with thiocyanate ion.

Depending on equivalents of potassium thiocyanate to be added, the solutions of complex **1** were found to show different behavior in UV-Vis absorption. When the ratio of complex to substrate was 1:1 or 1:2, the UV-Vis spectral change showed two isosbestic points, indicating at least two-step reactions. Because of difficulty in crystallization of the reaction intermediate, we examined independent synthesis by treatment of $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ with KSCN with addition of the cage-type ligand. Consequently, we successfully obtained the complex **2** (Figure 1, right) as large green crystals. X-ray crystallography showed that the complex **2** contains two thiocyanate ligands and one of these ligands is bridging between two copper centers. By comparing the UV-Vis spectra, we confirmed that the complex **2** would be the reaction intermediate observed in the above tracing experiment.

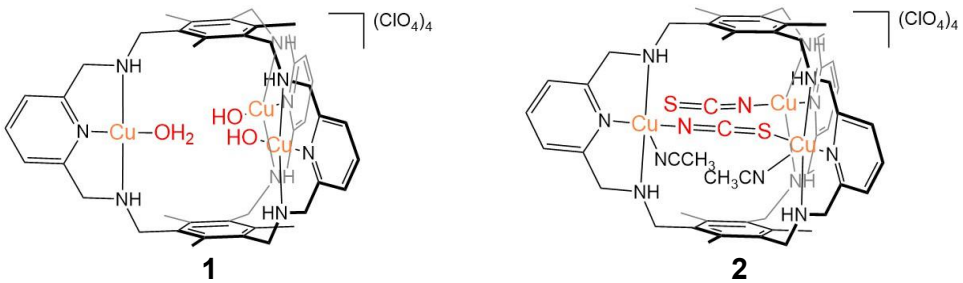


Figure 1. Structures of the tricopper complexes **1** and **2**.

1) Tamara, V. T. *et al.*, *PNAS*, **2020,** *117,* 5280-5290.

© The Chemical Society of Japan

シクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)から得られる三核銅錯体の構造の違い

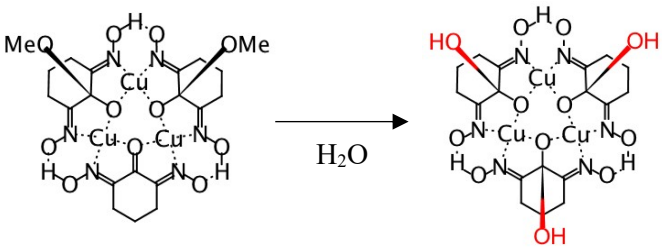
（日大院理工[1]・日大理工[2]）○細谷 遥佑[1]・金城 はなか[2]・松田 大聖[2]・須川 晃資[2]・大月 穣[2]

Structural differences of trinuclear copper complexes obtained from cyclohexane-1,3-dione dioxime and copper(II) nitrate([1]*Graduate School of Science and Technology, Nihon University*, [2]*College of Science and Technology, Nihon University*) ○Yosuke Hosoya,[1] Hanaka Kinjo,[2] Taisei Matsuda,[2] Kosuke Sugawa,[2] Joe Otsuki[2]

We obtained crystals of a trinuclear copper complex from cyclohexane-1,3-dione dioxime and copper(II) nitrate in methanol (space group : *Cm*) . The active methylene of the three ligands of the complex were oxidized into carbonyl groups. Two of the three ligands formed hemiacetal with methanol. This complex formed a one-dimensional chain by coordination bonds between copper(II) ions and oxygen atoms of the neighboring copper complex. When this trinuclear copper complex was recrystallized from neutral water, a similar complex was obtained, in which all ligands formed hemiacetal with water (space group : $P\bar{1}$) (scheme 1) and the copper ions were coordinated with water molecules used as the solvent. When the crystal obtained from methanol was recrystallized from basic water, the structure of the complex molecule as well as the coordination mode were the same as those from neutral water (space group : $P\bar{1}$) , although the unit cell was .

Keywords : copper(II) nitrate; cyclohexane-1,3-dione dioxime; self–assembl; single crystal X-ray analysisy; trinuclear copper complex

シクロヘキサン-1,3-ジオンジオキシムと硝酸銅(II)をメタノール中で混和すると三核銅錯体の結晶が得られた (空間群 : *Cm*) ．この錯体では，構成する 3 つの配位子の活性メチレンがカルボニル基に酸化され，さらにこのうちの 2 つは溶媒のメタノールによりヘミアセタール構造を形成していた．また，この錯体は，銅イオンに隣接する錯体の酸素原子が配位結合することにより一次元鎖を形成していた．この三核銅錯体を中性の水から再結晶させると類似の錯体の結晶が得られたが (空間群 : $P\bar{1}$) 構成する 3 つの配位子すべてが溶媒の水によりヘミアセタール構造を形成していた (スキーム 1) ．この結晶はメタノールから得られたものとは異なり，銅イオンには溶媒で用いた水が配位結合していた．メタノールから得られた結晶を塩基性の水から再結晶させた場合も中性の水からの場合と同様の配位結合をしている結晶が形成したが (空間群 : $P\bar{1}$) ，単位格子は異なっていた．



スキーム 1. 水中における三核銅錯体の変化

© The Chemical Society of Japan

Photoisomerization of azobenzene-containing amino acid derivative Schiff base copper(II) complexes with lysozyme

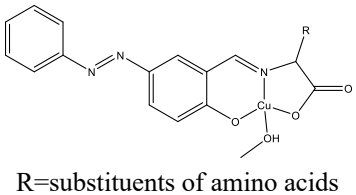
([1]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○ Yuto Kuroda,[1] Daisuke Nakane,[1] Takashiro Akitsu[1]

Keywords: Copper; Schiff base; Amino acid; Azobenzene; Photoisomerization; Lysozyme

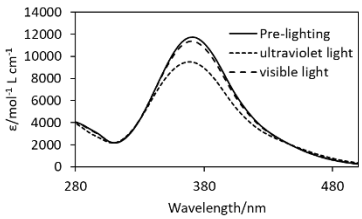
Study of artificial metalloproteins is an important topic from the viewpoint of functional materials for adding rich functions of metal complexes to native proteins[1]. With respect to photo-switching of biochemical functions of proteins, organic azobenzene derivatives exhibiting photoisomerization have been mainly studied as ligands. However, there have been only a few examples using ligands of metal complexes occurring photoisomerization. Metal complexes can be expected for fine tuning of structural and/or spatial aspects as well as redox properties[2]. In this study, we prepared composites of azobenzene-containing amino acid derivative Schiff base copper(II) complexes and lysozyme to investigate spectroscopic properties due to photoisomerization of azobenzene moiety.

Several new copper(II) complexes were prepared in common procedures [2] using corresponding amino acids (Fig 1. left). Inclusion of the complexes into lysozyme was confirmed by means of UV-vis and fluorescence spectra and discussed by using a protein-ligand docking program GOLD. Photoisomerization of azobenzene due to UV or vis light irradiation was examined for the complexes solely and their composites with lysozyme in phosphate buffer solutions.

Some of the complexes exhibited typical *cis*-*trans* photoisomerization of azobenzene (Fig. 1 middle). Inclusion with non-covalent nor coordination bonding into lysozyme were suggested by quenching of fluorescence intensity, which was also supported by preliminary crystallographic analysis (around His 15, the most stable site for metal coordination) of single crystals of lysozyme soaking the complexes (Fig. 1 right). Degree of photoisomerization and non-covalent inclusion (or coordination to His15) to lysozyme depended on several kinds of substituent group effects of amino acid moieties, namely hydrophobic/hydrophilic, acidic/basic, or positive/negative charges.



R=substituents of amino acids



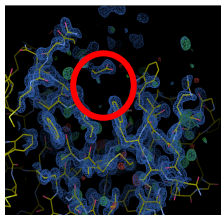


Fig 1. [left] Copper(II) complexes. [middle] Photoisomerization for Arg complex. [right] Electron density around His 15.

1) H. J. Davis, T. R. Ward, *ACS Cent. Sci.*, **2019**, *5*, 1120. 2) K. Kashiwagi, T. Akitsu, R. Naaman *et al.*, *Symmetry*, **2020**, *12*, 808.

© The Chemical Society of Japan

Femtosecond photorelaxation dynamics in halogen-bridged dinuclear copper(I) complexes in solid-state thin films

(*Faculty of Science, University of Toyama*) Kosuke MIURA, Kosuke NAKAMURA, Sayaka FUJITA, Munetaka IWAMURA, ○ Koichi NOZAKI

Keywords: Halogen-bridged dinuclear Cu(I) complex, Femtosecond fluorescence upconversion spectroscopy, Solid-state thin film, TADF

Halogen-bridged dinuclear Cu(I) complexes, $[Cu(\mu\text{-}X)]_2$, have been paid attention as thermally activated delayed fluorescence (TADF) materials. Tsuboyama reported highly emissive $[Cu(\mu\text{-}X)dppb]_2$ (Figure 1) exhibits TADF with luminochromism responding to the microscopic viscosity of matrix: green emission at around 510nm in a rigid matrix such as block crystals and yellow emission at around 550nm in fluid solutions.[1] The emitting state for the former is assigned as (X+M)LCT while the latter is MLCT with flattened Cu(I) coordination.[1] In this work, the photorelaxation dynamics in XLCT and MLCT of $[Cu(\mu\text{-}X)dppb]_2$ in neat films have been studied by time-resolved emission spectroscopy.

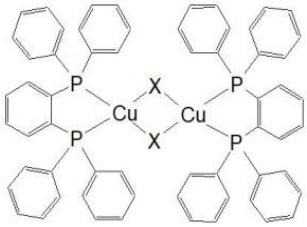


Fig.1 $[Cu(\mu\text{-}X)dppb]_2$ (X=I) (**1**)

Figure 2 shows absorption and emission spectra for a neat film prepared on a quartz glass by vacuum evaporation of **1** at 350 °C. The spectrum exhibited yellow broad emission at around 550 nm (Figure 2) assignable to MLCT, indicating the neat film of 1 is no so rigid as to suppress the flatterning distortion of the Cu(I) coordination. Upon 405 nm-excitation of the neat film a fluorescence band with the peak at around 520 nm appeared within 100 fs, indicating structural relaxation in (X+M)LCT occurs very rapidly. The 520 nm fluorescence decayed with the lifetime of 20 ps, slightly faster than for the block crystal (~50 ps). These lifetimes correspond to the intersystem crossing rate in (X+M)LCT. After the decay of the fluorescence, the emission band was red-shifted to 550 nm with the time constant of 200~400 ns and then decayed with 2 μs. Consequently, the transition from ^{3}(X+M)LCT to ^{3}MLCT accompanied by flattening of the Cu(I) coordination occurs in the sub-microsecond region in neat films, much faster than that in block crystals (>4 μs) and much slower compared for fluid 2-methyl tetrahydrofuran solutions (2~3 ns).

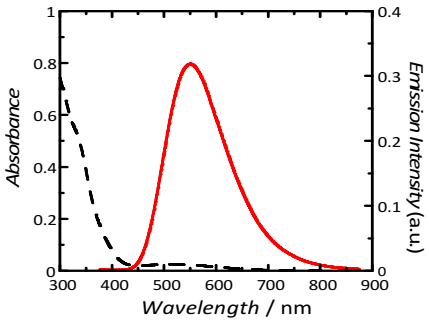


Fig. 2 Absorption and Emission spectra for a vapor-deposited neat film of **1**.

1) Tsuboyama, A., *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2007**, 46, 1992-2001.

© The Chemical Society of Japan

Preparation of tetraazamacrocycle ligand with several phenyl groups and structural analysis of Cu(II) complex using this ligand

([1]*Grad. Sch. Sci. Technol., Shinshu Univ.*) ○Jotaro Mori, [1] Hiroshi Ohki, [1] Atsushi Ishikawa, [1] Akari Takeuch[1]

Keywords : tetraazamacrocycle; Cu(II) complex

[Introduction] Macrocyclic metal complex can not only restrict coordination direction of other ligands but also expected to exhibit chromism and fluorescence properties when functional groups are introduced in macrocyclic ligand. In this study, we introduced phenyl groups into tetraazamacrocycle ligand to synthesize 5,7,12,14-tetraphenyl-1,4,8,11-tetraaza-cyclotetradecane (Ph_4-[14]-decane). And we tried to prepare a Cu(II) complex with this ligands as well as a multi-dimensional complex (compound 1) using bridging ligand.

[Experiments] The ligand precursor was derived by refluxing ether-cyclohexane (2:1 v/v) mixed solution of chalcone (1 eq.) and ethylenediamine (1 eq.) for 3 hours. After refluxing EtOH solution of this precursor (1 eq.) with ethylenediamine (1 eq.) for 3 hours, $NaBH_4$ was added to this solution and again refluxed for 3 hours to prepare Ph_4-[14]-decane. Molar ratio method was applied to confirm complexation of this ligand with several metal ions. The powder X-ray diffraction (PXRD) pattern of compound 1 was investigated by using expo2014 program.

[Results] In Fig.1, ^{1}H NMR spectrum of prepared ligand was shown. From the analysis of this spectrum, we could confirm that Ph_4-[14]-decane was successfully synthesized.

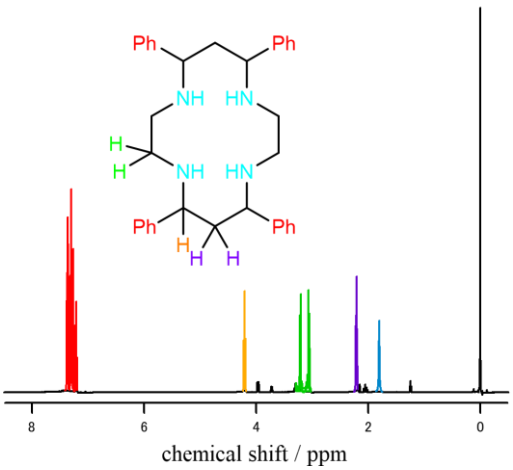


Fig. 1 ^{1}H NMR spectrum of Ph_4-[14]-decane

In ^{1}H NMR spectrum measurements with increasing metal ion concentrations (Molar ratio method), the peak shifts and broadenings were observed, which clearly indicates complexation. The dissociation constants of these complexes could be determined through the examination of peak broadenings.

The analysis of PXRD pattern of the compound 1 gave the determination of space group ($P21/a$) and lattice constants ($a = 18.2$ Å, $b = 11.9$ Å, $c = 11.9$ Å, $\beta = 95.9°$).

The details of these results will be given at the meeting.

© The Chemical Society of Japan

キラルなジホスフィン配位子とねじれジイミン配位子を有する発光性銅(I)錯体のキラル分光特性評価

（成蹊大学）○石川 裕理・山﨑 康臣・坪村 太郎

Chiral spectroscopy characterization of luminescent copper(I) complexes with a chiral diphosphine ligand and a twisted-diimine ligand

(*Seikei University*) Yuri Ishikawa[1], Yasuomi Yamazaki, Taro Tsubomura

Circularly polarized luminescence (CPL) has been well known as one of the distinct properties of chiral metal complexes. CPL attracts attention in recent years[1] because it provides information on the properties in the lowest excited state.

In this paper, we synthesized some luminescent copper(I) complexes bearing a chiral diphosphine ligand (P^P) and a twisted-bipyridine ligand (N^N) and investigated their photophysical properties and chiroptical properties in detail. The complexes **1A**, **2A** [2], **3A**, **4A**, **1B**, **2B**, **4B** shown below were studied (Fig. 1). CPL spectra were measured in CH_2Cl_2 solution, and g_{CPL} values were culculated from the spectra. Case of the DIOP-complexes, there was a correlation between the absolute g_{CPL} values and the dihedral angles in the diimine ligands (**1A** < **2A** < **3A** < **4A**). The tendency matched with the calculated results by DFT and TD-DFT calculations. Case of the BINAP-complexes, a decrease in the emission intensity and an increase in the g_{CPL} values compared with the DIOP-complexes were observed.

Keywords : Copper(I) complexes; Circularly Polarized Luminescence; Diphosphine Ligand; Diimine Ligand

キラルな金属錯体が示す性質の 1 つとして、円偏光発光(CPL)が知られている。CPL は発光励起状態の構造に基づいた情報を提供することから、近年注目されている [1]。

本研究では、キラルな P^P 配位子とねじれが生じるビピリジン誘導体を含む新規の発光性銅(I)錯体を合成した。それらの発光特性や CPL 特性について詳しく調査を行った。以下に示す錯体 **1A**, **2A** [2], **3A**, **4A**, **1B**, **2B**, **4B** を合成し、CH_2Cl_2 中で CPL 測定を行った。ジイミン配位子内の２つのピリジン環の二面角(θ)と$|g_{CPL}|$値の相関関係が観測された(**1A** < **2A** < **3A** < **4A**)。この結果は、DFT および TD-DFT 計算とも良く一致する。また、DIOP 系錯体と比べ BINAP 系錯体の方が、発光強度は減少したが、g_{CPL} 値の増大が見られた。

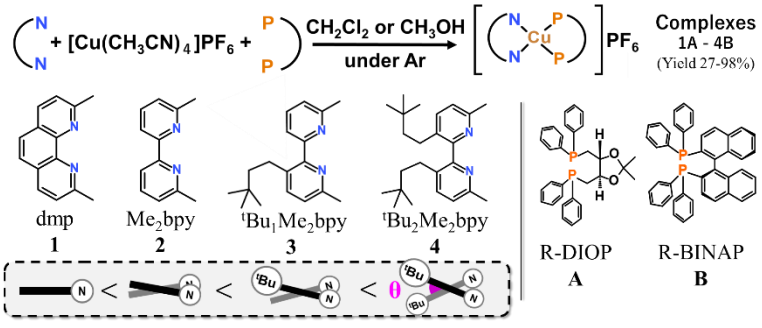


Fig. 1. Synthesis of copper(I) complexes

1) E. Braker, *et. al*., *Chem. Eur. J.*, **2021**, *5*, 902.
2) M. Nishikawa, *et al., Dalton Trans*., **2015**, *44*, 411.

© The Chemical Society of Japan

N-複素環カルベン配位子を有する Cu(I)多核錯体の合成と発光

（成蹊大学）○中村 寛太・山﨑 康臣・坪村 太郎
Synthesis and emission of Cu(I) polynuclear complex with N-heterocyclic carbene ligands (*Seikei University*) ○Kanta Nakamura, Yasuomi Yamazaki, Taro Tsubomura

N-heterocyclic carbene is often used as a ligand because it is easy to handle, and synthesize, and forms a variety of metal complexes. The complexes have various luminescence properties and chromic behavior. In our laboratory, we have studied Cu(I) complexes using ligands in which two N-heterocyclic carbene parts are linked by a propylene chain, and the emission properties of the binuclear complexes with many types substituents has been studied. In this study, we synthesized a copper(I) trinuclear complex by changing the substituent to a pyridylmethyl group, and investigated its luminescence in detail. We have already synthesized $[Ag_2(L3o\text{-}MePy)_2](PF_6)_2$ complex and $[Cu_3(L3o\text{-}MePy)_2](PF_6)_3$ complex as shown in Figure 1. The trinuclear copper(I) complex emitted light at 530 nm in the solid state, and its diffuse reflection spectrum had maximum absorption wavelengths at 300 and 380 nm, and absorption bands were observed at up to 420 nm. The result suggests there is Cu-Cu interactions in the complex.
Keywords : Copper Complex; Luminescence; Carbene Complex

イミダゾールカチオンを含む N-複素環カルベンは、取り扱いやすさ、合成の簡便さ、そして発光を示す錯体を形成することから配位子としてよく用いられ、その錯体には様々な発光特性やクロミック挙動が見られ注目されている。当研究室では二つの N-複素環カルベンがプロピレン鎖で連結された配位子を用いた Cu(I)錯体の研究を行ない、様々な置換基を用いて合成される二核錯体の発光色変化などを研究している [1)]。本研究では、置換基をピリジルメチル基に変更した場合に合成された銅三核錯体、その発光について詳細に調査している。

$[Ag_2(L3o\text{-}MePy)_2](PF_6)_2$ 錯体と $[Cu_3(L3o\text{-}MePy)_2](PF_6)_3$ 錯体を Figure 1 のように合成し、薄い黄緑色の粉末を得た。拡散反射スペクトルでは極大吸収波長を 225 と 300 nm に示し、さらに吸収波長は 420 nm まで伸びていた。これは Cu-Cu 間相互作用を示している。固体状態では 530 nm に発光を示し、時間分解発光スペクトルでは発光ピークの位置、およびスペクトル形状は変化しなかった。溶液中の発光挙動については現在検討中である。

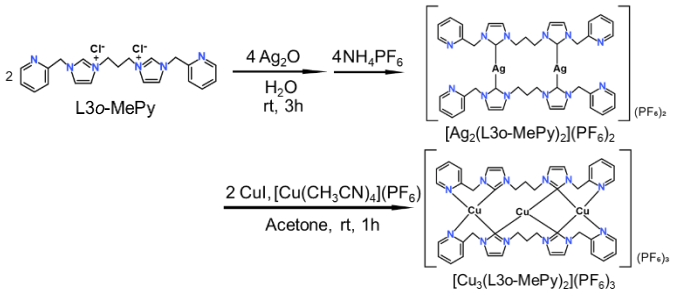


Figure 1 銅の三核錯体の合成過程

1) S. Ogawa, H. Katsuragi, T. Ikeda, K. Oshima, S. Satokawa, Y. Yamazaki, T. Tsubomura, *Dalton Trans.*, **2021**, *50*, 8845.

© The Chemical Society of Japan

ジイミン配位子とジホスフィン配位子を有するキラルな発光性銅(Ⅰ)錯体の合成と円偏光発光

（成蹊大学[1]）○佐藤 瑠美[1]・石川 裕理[1]・山﨑 康臣[1]・坪村 太郎[1]

Synthesis and circularly polarized luminescence of chiral luminescent copper(I) complexes with diimine and diphosphine ligands

([1]*Seikei University*) ○Rumi Sato,[1] Yuri Ishikawa,[1] Yasuomi Yamazaki,[1] Taro Tsubomura,[1]

Circularly polarized luminescence (CPL) is known as a characteristic of metal complexes with chirality. The study of CPL is rapidly developing especially on organic molecules in recent years. There are many reports of luminescence of copper (I) complexes bearing diimine ligands and diphosphane ligands, but there are few reports of copper (I) complexes exhibiting CPL. In this study, we prepared Cu(I) complexes using chiral diimine or diphosphane ligands. $[Cu(Xantphos)(OHbpy)]PF_6$, $[Cu(R\text{-}SEGPhos)(Me_2bpy)]PF_6$, $[Cu(Xantphos)(Me_2bpy)]PF_6$, $[Cu(Xantphos)(OObpy)]PF_6$, $[Cu(S\text{-}SEGPhos)(Me_2bpy)]PF_6$ were synthesized (Fig.1). We have been investigating relationships between the structure of the ligands and the CPL intensities. Each complex has a maximum emission at $[Cu(Xantphos)(Me_2bpy)]PF_6$: 575 nm, $[Cu(SEGPhos)(Me_2bpy)]PF_6$: 643 nm, and $[Cu(Xantphos)(OHbpy)]PF_6$: 553 nm. Although the emission intensity of the complex was weak in each case, CPL intensity could be estimated to be about 10^{-3}.

Keywords : Circularly polarized luminescence; copper(I) complexes; luminescent complexes

キラリティを持つ金属錯体の特性として円偏光発光 (CPL) が知られている。CPL の研究は近年有機分子を中心に発展著しい。ジイミン配位子とジホスフィン配位子を 1 分子ずつ含む銅(I)錯体の発光の報告例は多いが、円偏光を示す銅(I)錯体の報告例は少ない。本研究では、キラルなジイミン配位子またはジホスフィン配位子を持つ一連の銅(I)錯体を合成し、どの部分にキラリティを持つ銅(I)錯体が CPL を強く示すのかについて調査している。以下の配位子(Fig.1)を用いて、$[Cu(Xantphos)(OHbpy)]PF_6$、$[Cu(R\text{-}SEGPhos)(Me_2bpy)]PF_6$、$[Cu(Xantphos)(Me_2bpy)]PF_6$、$[Cu(Xantphos)(OObpy)]PF_6$、$[Cu(S\text{-}SEGPhos)(Me_2bpy)]PF_6$ を合成した。これらのうち最初の三つの錯体の発光と CPL を測定したところ、$[Cu(SEGPhos)(Me_2bpy)]PF_6$ は 643 nm、$[Cu(Xantphos)(OHbpy)]PF_6$ は 553 nm、$[Cu(Xantphos)(Me_2bpy)]PF_6$ は 575 nm で発光極大を示した。いずれの錯体も発光強度は弱かったが、$[Cu(SEGPhos)(Me_2bpy)]PF_6$、$[Cu(Xantphos)(OHbpy)]PF_6$ で CPL が観測され、CPL の強度を示す g 値は 10^{-3} 程度と推定された。他の錯体も含めて溶液中における挙動や分光特性について報告する。

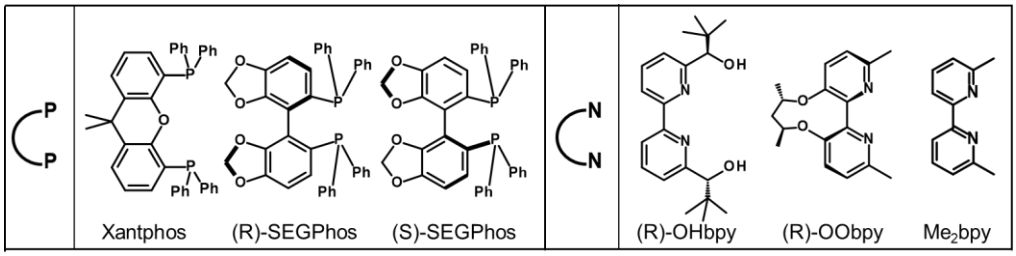


Fig.1 Diphosphane ligands and diimine ligands used in this study.

© The Chemical Society of Japan

ヘテロレプティック型 Cu(I)ビピリジン錯体を光増感剤とした CO_2 還元光触媒反応

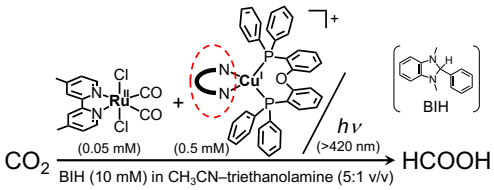
（群馬大院理工[1]）○竹田 浩之[1]・髙橋 昂平[1]・並木 優衣[1]・浅野 素子[1]
Photocatalytic CO_2 Reduction Using Heteroleptic Cu(I) Bipyridine Complexes as a Photosensitizer ([1]*Graduate School of Science and Technology, Gunma Univ.*) ○Hiroyuki Takeda,[1] Kohei Takahashi,[1] Yui Namiki,[1] Motoko S. Asano[1]

Heteroleptic Cu(I) bipyridine complexes worked as a redox photosensitizer in a photocatalytic CO_2 reduction using a Ru complex as a catalyst. The Cu(I) complexes having a 6,6'–dimethyl–2,2'–bipyridine ligand bearing ph or 4–CF_3ph groups showed MLCT absorption bands in a range of 340–480 nm. By visible-light irradiation over 420 nm to the reaction solution, HCOOH was catalytically produced under a CO_2 atmosphere.
Keywords : Cu Complex; Redox Photosensitizer; Photocatalyst; CO_2 Reduction; Bipyridine Complex

芳香族ジイミン配位子を有する Cu(I)錯体は、室温溶液中において長寿命の発光を示す。このため、希少金属フリーな光機能性材料としての応用が期待されている。特にリン配位子を併せ持つヘテロレプティック型 Cu(I)錯体は、光触媒反応における光増感剤として注目されている[1]。しかし、これまで用いられてきた芳香族ジイミン配位子は、1,10-フェナントロリン(**phen**)誘導体がほとんどであった[2]。本研究では、2,2'–ビピリジン (**bpy**)を有する Cu(I)錯体を光増感剤とし CO_2 還元光触媒反応を試みた。

6,6'位にメチル基を導入した **bpy** (**6dmb**)と、さらに 4,4'位に ph 基を導入した **ph-6dmb**、および 4–CF_3ph 基を導入した **CF_3ph-6dmb** を用い、二座リン配位子を併せ持つ Cu(I)錯体を合成した。いずれの錯体も 340–480 nm の領域に Metal-to-ligand Charge Transfer (MLCT)吸収帯を示した。触媒として *cis,trans*–Ru^{II}(**4dmb**)$(CO)_2Cl_2$ (**4dmb** = 4,4'–dimethyl–2,2'–bipyridine)を用い、CO_2 雰囲気下、有機溶媒中において 420 nm 以上の光を照射すると、触媒的な HCOOH の生成が確認された(表 1)。**phen** 誘導体を有する Cu(I)錯体を用いた場合と同等の反応が進行したことから、CO_2 還元光触媒反応において、**6dmb** 誘導体を有するヘテロレプティック型 Cu(I)錯体が光増感剤として機能することがわかった。

Table 1. Photocatalytic CO_2 Reduction Using Cu(I) Bipyridine Complexes as a Photosensitizer



N ⌒ N	Irradn. Time / h	Products (TON[1)])		
		HCOOH	CO	H_2
F_3C–, CF_3ph-6dmb	1	49.1	n.d.[2)]	4.8
	5	109.0	2.1	11.5
ph-6dmb	1	66.8	n.d.[2)]	2.7
	5	169.4	n.d.[2)]	6.9
	1	59.6	n.d.[2)]	3.1
	5	106.2	n.d.[2)]	6.1

1) TON, turnover number based on the amount of Ru catalyst. 2) Not detected.

1) Takeda, H.; Monma, Y.; Ishitani, O. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 11973.
2) Takeda, H.; Shimo, M.; Yasuhara, G.; Kobori, K.; Asano, M. S.; Amao, Y. *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 69.

© The Chemical Society of Japan

クエン酸を配位子とするナノポーラス金属錯体の合成

（名大工[1]・名大院工[2]）○平松 大知[1]・日下 心平[1,2]・Susan Sen[1,2]・松田 亮太郎[1,2]

Syntheses of Nanoporous Metal Complexes Containing Citric Acid

([1]*School of Engineering, Nagoya University,* [2]*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Taichi Hiramatsu,[1] Shinpei Kusaka,[1,2] Susan Sen,[1,2] Ryotaro Matsuda[1,2]

Nanoporous metal complexes (NMCs) are crystalline solids made from metal ions and organic ligands, and are porous materials containing uniform nanometer-sized pores inside. By freely combining metal ions and organic ligands, it is possible to create a variety of properties inside the pores. Especially, NMCs with coordination-unsaturated metal sites are expected to be practically applied to as catalysts or adsorbents because they can interact with various molecules. However, most of the NMCs with coordination-unsaturated metal sites developed so far often require time-consuming and multi-step synthesis of organic ligands, which poses a challenge in terms of cost and scale-up for practical use. In this research, we aimed to develop NMCs with dense coordination-unsaturated metal sites using inexpensive ligands. We focused on citric acid as a low-cost and readily available ligand. Citric acid has a high density of carboxylic acids and a large number of coordination sites, which is expected to enable a high-density arrangement of coordination-unsaturated metal sites in the crystal structure. We tried the synthesis of a new NMCs containing citric acid by reacting citric acid, metal ions and auxiliary ligands.

Keywords : Nanoporous Metal Complexes; Coordinatively Unsaturated Metal Sites; Citric Acid

ナノポーラス金属錯体（NMCs）は金属イオンと有機配位子からつくられる結晶性固体で内部に均一なナノメートルサイズの細孔を含む多孔性材料である。また、金属イオンと有機配位子を自由に組み合わせることで、細孔内部に様々な特性を持たせることが可能である。特に配位不飽和な金属部位を有する NMCs は様々な分子と相互作用を有するため、触媒や吸着材料としての実用化が期待されている。しかし、これまで開発されてきた配位不飽和金属部位をもつ NMCs は、有機配位子の合成が多段階で時間を必要とするものが多いなど、実用化を進める上でコストやスケールアップの面で課題がある。そこで本研究では、安価な配位子を使用した、高密度に配位不飽和な金属部位を持つ NMCs の開発を目指した。配位子には低コストかつ容易に入手可能なクエン酸に着目した。クエン酸はカルボン酸密度が高く、配位部分を多くもつため結晶構造中に配位不飽和金属部位を高密度に配置することが可能であると期待される。本研究では、クエン酸と補助配位子を金属イオンと反応させ、クエン酸を含む新規 NMCs の合成を検討した。

© The Chemical Society of Japan

四面体ホスフィンオキシド配位子を基盤とした新規配位高分子の合成とその光特性評価

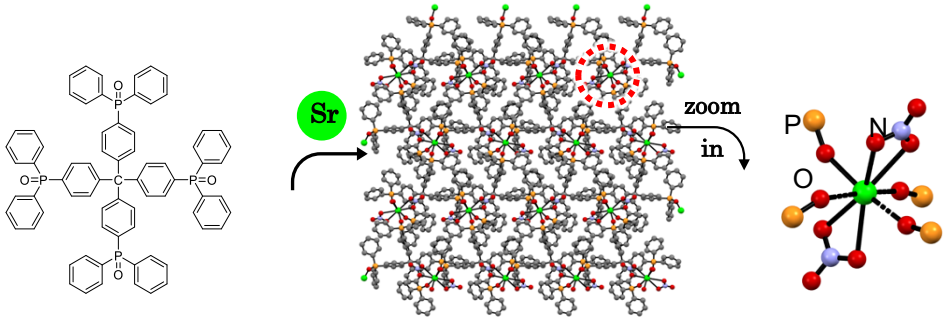
（東理大理[1]・東工大理[2]）○祝 伊穎[1,2]・Pavel Usov[2]・和田 雄貴[2]・大津 博義[2]・田所 誠[1]・河野 正規[2]

Photophysical characterization of novel coordination frameworks based on tetrahedral phosphine oxide ligands ([1]*School of Science, Tokyo University of Science*, [2]*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yiying Zhu,[1,2] Pavel Usov,[2] Yuki Wada,[2] Hiroyoshi Ohtsu,[2] Makoto Tadokoro,[1] Masaki Kawano[2]

Coordination networks consisting of metal ions and multidentate bridging ligands attracted a considerable interest as candidates of functional materials with unique physical and chemical properties. Especially, phosphine oxide is known to form highly emissive metal complexes.[1] In this study, a tetrahedral ligand decorated with phosphine oxide groups was synthesized[2] and reacted with alkaline earth metal salts. We succeeded in obtaining unprecedented Sr-based coordination network. The crystal structure was determined by single crystal X-ray analysis and its photophysical properties was investigated.

Keywords :Coordination network; Phosphine oxide; Photophysical properties; Alkaline earth metals; X-ray Structure Analysis

配位高分子は、金属イオンと多座配位子の組み合わせからなる固体材料の一種である。とりわけ特異な金属と配位結合した配位高分子は、通常とは異なる物理的・化学的性質を持つことが予想されるため、新材料として注目を集めている。本研究では、高発光性の金属錯体を形成できるホスフィンオキシド[1)]で修飾した四面体配位子[2)]とアルカリ土類金属塩を用いることで、新規三次元配位高分子を合成した。Sr とホスフィンオキシドの組み合わせは初めてであり、単結晶 X 線回折によって構造を同定し、さらに光化学特性の検討を行った。



1) Properties of highly emissive phosphine oxide-based coordination complexes have been reported. P. P. F. da Rosa, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, *Coord. Chem. Rev.* **2020**, 406, 213153
2) Tetrahedral phosphine ligand synthesis has been reported. Y. Yang, B. Beele, J. Blümel, *J. Am. Chem. Soc*. **2008**, 130, 3771–3773.

© The Chemical Society of Japan

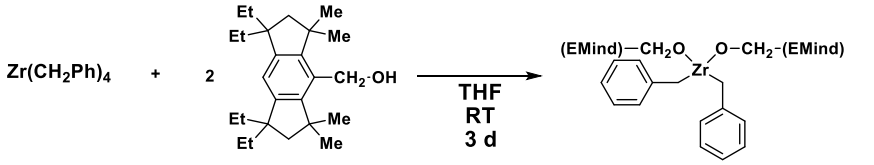
かさ高い Rind 基を有する酸素系配位子の開発と錯形成能

（近畿大理工[1]）○小泉 風音[1]・吉田 枝実花[1]・中井 大央[1]・松尾 司[1]
Synthesis and Coordination Properties of Alkoxide Ligands Based on Bulky Rind Groups
([1]*Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University*)
○Futo Koizumi,[1] Emika Yoshida,[1] Tomohiro Nakai,[1] Tsukasa Matsuo[1]

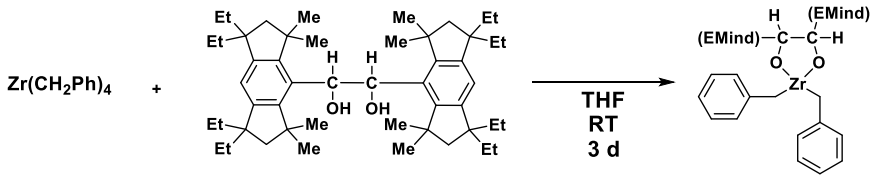
We are studying a variety of unsaturated compounds of the main group elements and low-coordinated transition-metal complexes by using the fused-ring bulky 1,1,3,3,5,5,7,7-octa-R-substituted *s*-hydrindacen-4-ly (Rind) groups. Previously, we reported the synthesis and structures of lithium and titanium complexes supported by the bulky monodentate aryloxide ligands, (Rind)O^-, based on the fused-ring bulky Rind groups. Here we report the synthesis and coordination properties of new Rind-based alkoxide ligands, (Rind)CH_2O^-. We will also report the synthesis of a diol compound, (Rind)(HO)HCCH(OH)(Rind), as a bidentate ligand for a metal ion. The structures of (EMind)CH_2OH and (EMind)(HO)HCCH(OH)(EMind) have been determined by X-ray crystallography. We are now investigating the coordination properties of these new Rind-based alkoxide ligands.
Keywords: Coordination Chemistry; Organometallic Chemistry; Alkoxide Ligands; Zirconium Complexes

我々は、かさ高い縮環型立体保護基（Rind 基）を基盤とするアリールオキシド配位子 (Rind)O^- を用いて、典型金属錯体や遷移金属錯体に関する研究を行っている[1)]。今回、新たに Rind 基を有するアルコキシド配位子 (Rind)CH_2O^- を開発し、錯形成能について調査したので報告する。

(EMind)Li とパラホルムアルデヒドとの反応により (EMind)CH_2OH を合成した。また、アルデヒド (EMind)CHO を、金属ナトリウムを用いてカップリングさせることで、ジオール (EMind)(HO)HCCH(OH)(EMind) を合成した。(EMind)CH_2OH と (EMind)(HO)HCCH(OH)(EMind) の分子構造を単結晶 X 線構造解析により明らかにした。現在、これらを配位子とするジルコニウム錯体の合成について調査中である。



(EMind)CH_2OH



(EMind)(OH)HCCH(OH)(EMind)

1) S. Kanazawa, T. Ohira, S. Goda, N. Hayakawa, T. Tanikawa, D. Hashizume, Y. Ishida, H. Kawaguchi, T. Matsuo, *Inorg. Chem*. **2016**, *55*, 6643.

© The Chemical Society of Japan

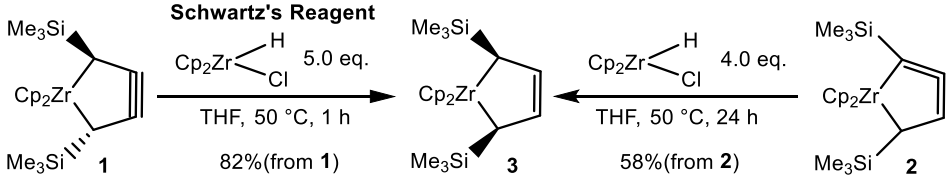
5 員環ジルコナシクロアレン・アルキンのヒドロメタル化反応

（上智大院理工 [1]）○伊東 沙姫 [1]、望月 菖里 [1]、鈴木 教之 [1]
Hydrometallation of Five-membered zirconacycloallenes and alkynes ○([1]*Graduate School of Science and Technology, Sophia University*) Saki Ito[1], Ayari Mochizuki[1], Noriyuki Suzuki[1])

In general, five-membered cyclic alkyne and allenes are unstable. We reported that 1-zirconacyclopent-3-ynes **1** and 1-zirconacyclopenta-2,3-dienes **2** can be obtained as unexpectedly stable compounds. The reactivity of these compounds has been studied, although addition reaction towards the unsaturated bonds have not been well examined. In this study, we report the reactions of **1** and **2** with metal hydride species. Complex **1** bearing silyl groups reacted with 5 equiv of $Cp_2Zr(H)Cl$ at 50 °C and the solution was observed by NMR. To our surprise, the hydrogenated products **3** were obtained (82%), although no H_2 or H^+ were added to the reaction mixture. Complex **2** also gave **3** in the reaction with $Cp_2Zr(H)Cl$. The study using dideuterated **1** and **2**, no H/D exchange with Zr-H were observed. These results suggested that the reactions proceed via double hydrozirconation followed by elimination of a dinulcear zirconium complex.
Keywords : cycloalkyne; cycloallene; zirconium; hydrometallation

一般に五員環アレンや五員環アルキンは不安定と考えられてきた。当研究室では、環を構成する炭素の 1 つが金属に置き換わったメタラサイクル化合物 **1, 2** が、安定に存在しうることを報告し [1,2]、反応性を検討してきた。しかし **1**,**2** の不飽和結合の反応性はあまり検討されていない。本研究では、**1** や **2** と金属ヒドリド種との反応を検討した。

シリル置換基を持つ **1** を様々な条件下で 5 当量の $Cp_2Zr(H)Cl$ を加えて 50 ℃で撹拌したのち反応液を NMR で観察した。このとき水素 H_2 の添加や加水分解処理を行わないにもかかわらず、H_2 が付加した **3** が得られた(82%)。ヒドロジルコネーションした生成物は得られなかった。また、錯体 **2** との反応でも同様に **3** が得られた。重水素化された **1-*d*$_2$** や **2-*d*$_2$** を用いると、対応する **3-*d*$_2$** がそれぞれ 56%, 83%で得られ、出発錯体と Zr-H 種との H/D 交換は見られなかった。これらの結果から、本反応では 2 分子の $Cp_2Zr(H)Cl$ が付加した後 Zr 二核錯体が脱離する機構が考えられる。一方で置換基の無い **2** を用いると、対応する **3** は得られなかったため、シリル基が反応で重要な役割を果たしていることが示唆された [3]。



1）N. Suzuki, M. Nishiura, Y. Wakatsuki, *Science*, **2002**, *295*, 660–663.
2）N. Suzuki, D. Hashizume, H. Koshino, T. Chihara, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, 47, 5198–5202.
3）N. Suzuki, S. Ban, A. Mochizuki, S. Ito, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 16265–16272.

© The Chemical Society of Japan

単座ホスフィンを基盤としたUiO MOFの合成

（青学大理工[1]・鶴岡高専[2]）澤野 卓大[1]・○油井 翔希[1]・古賀 満理奈[1]・荒船 博之[2]・武内 亮[1]

Synthesis of Monodentate Phosphine-Based UiO MOF ([1]*Department of Chemistry and Biological Science, Aoyama Gakuin University,* [2]*National Institute of Technology, Tsuruoka College*) Takahiro Sawano,[1] ○Shoki Yui,[1] Marina Koga,[1] Hiroyuki Arafune,[2] Ryo Takeuchi[1]

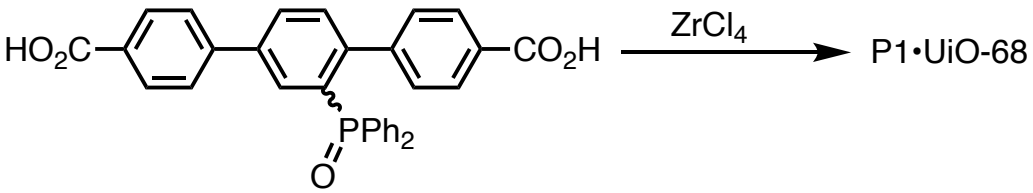
Monodentate phosphine ligands have been widely used as pivotal ligands for transition-metal catalyzed reactions, demanding the synthesis of novel monodentate phosphine ligands to provide highly active catalysts. We have developed an UiO type of metal-organic framework (MOF) containing a phosphorus atom. Although robust UiO MOF can provide an ideal platform to realize highly active heterogeneous catalyst, monodentate phosphine-based UiO MOF providing sufficient reaction space has not been developed.

A mixture of zirconium tetrachloride and a newly synthesized organic linker containg a phosphine oxide provided novel UiO-68 MOF bearing phosphine moiety. In this presentation, we plan to report the synthesis of monodentate phosphine-based UiO-68 MOF and the catalytic reaction with the synthesized MOF.

Keywords : Metal-Organic Framework; Heterogeneous Catalyst; Monodentate Phosphine; UiO Structure

単座ホスフィン配位子は遷移金属触媒を用いた反応に広く利用されてきた重要な配位子であり、より高活性な触媒を形成する新たな単座ホスフィン配位子の合成が望まれている。我々はリンを含むUiOタイプのMetal-Organic Framework (MOF) の合成を行なった。UiO MOFは非常に安定であることから、高い触媒活性をもつ不均一系触媒を実現するための理想的なプラットフォームを提供することが可能であるが、十分な反応空間を有する単座ホスフィンを基盤としたUiO MOFの合成は実現していない[1), 2)]。

ホスフィンオキシドを含む有機リンカーを新たに合成し、塩化ジルコニウムと反応させたところ、有機リン部分を含む新規UiO-68 MOFが得られた。本発表では、単座ホスフィンを基盤とするUiO-68 MOFの合成と、それを用いた触媒反応についても発表する予定である。



1) Xu, X.; Rummelt, S. M.; Morel, F. L.; Ranocchiari, M.; van Bokhoven, J. A. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 15467-15472.
2) Sawano, T.; Lin, Z.; Boures, D.; An, B.; Wang, C.; Lin, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 9783-9786.

© The Chemical Society of Japan

[P3-2vn] 10. Organic Chemistry -Organometallic Compounds-

Thu. Mar 24, 2022 4:10 PM - 5:40 PM P3 (Online Meeting)

[P3-2vn-01] Catalytic Asymmetric Carbene Transfer Reactions of Primary Diazoacetamide

○Tsuyoshi Yamaguchi[1], Seiji Iwasa[1] (1. Toyohashi Univ. of Technology)

[P3-2vn-02] Cationic Iron-Catalyzed Conjugate Additions of 1-Alkenylboronic Acids to enones

○Tsukasa Inishi[1], Takashi Nishikata[1] (1. Yamaguchi University)

[P3-2vn-03] Ruthenium-Catalyzed Alder Ene Reaction of 1-(Silyl)alk-1-ynes and 1,1-Di(boryl)alk-3-enes

○Masaki Yanase[1], Fumiki Kobayashi[2], Masahiro Murakami[2], Tomoya Miura[1] (1. The Univ. of Okayama, 2. The Univ. of Kyoto)

[P3-2vn-04] Synthesis of bidentate ligand based on Imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene and application of its ruthenium complex to catalyses

○Mone Ito[1], Yoshifuru Shibata[1], Toshiaki Murai[1], Fumitoshi Shibahara[1] (1. Gifu Univ.)

[P3-2vn-05] Reaction of Iridium Complex with Hydroxy-amide Functionalized Azolium Salt and Catalytic Asymmetric Reduction

○Ryo Ichihara[1], Toshiya Matsuki[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P3-2vn-06] Enantioselective Silane Reduction of Ketones Using $[Ir(OMe)(cod)]_2$ Catalyst Precursor Combined with Chiral Azolium Salt

○Chika Nagao[1], Ryo Ichihara[1], Satoshi Sakaguchi[1] (1. Kansai Univ.)

[P3-2vn-07] Selective Synthesis of Pyrroles via Condensation of Isocyanides with Carbonyl Compounds in the Presence of Rhodium Catalyst and Diboron Reagent

○Taiyo Ishige[1], Takuya Shimbayashi[1] (1. Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University)

[P3-2vn-08] Alkenylation reaction of acetals using alkenyltriethylsilane and platinum catalyst

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

[P3-2vn-09] Synthesis and Application of P,Olefin Type Chiral Ligands with Central and Axial Chirality

○Yusuke Kanda[1], Takashi Mino[1], Toru Yagi[1], Kento Kanauchi[1], Yohei Fujisawa[1], Yasushi Yoshida[1], Masami Sakamoto[1] (1. Chiba University)

[P3-2vn-10] Synthesis of Pd-imidazo[1,5-*a*]pyridine-derived carbene bearing a sulfur substituent at 5-position complex and application to polymerization of hexene

○Miwa Kazuki[1], Takuya Sonoda[1], Fumitosi Shibahara[1], Tosiaki Murai[1] (1. Gifu University)

[P3-2vn-11] Synthesis of palladium complexes with mesoionic tetrazolium compounds as ligands

○Hideaki Kurabayashi[1], Tsunehisa Hirashita[1] (1. Grad. Sch. Eng., Nagoya Inst. of Tech.)

[P3-2vn-12] Asymmetric Mannich-Type Reaction of Isatinimines Catalyzed by a Chiral Phosphine-Silver Alkoxide

○Ririko Uga[1], Kyonosuke Gomi[1], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University)

©The Chemical Society of Japan

[P3-2vn-13] Selective α-Cyanation Using a Tin Alkoxide Catalyst and a Hypervalent Iodine Reagent

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

[P3-2vn-14] Selective α-Iodination Using a Tin Alkoxide Catalyst and an Iodine Reagent

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

[P3-2vn-15] Arylation of Isatins Using Metallic Barium

○JUNAK MD TARAFDER[1], Akira Yanagisawa[1] (1. Chiba University)

[P3-2vn-16] Synthesis, Reactivity, and Theoretical Investigation of 5,10-Digallacyclodecatetraene Derivatives

○Masayoshi Ikeda[1], Kenta Fujiwara[1], Hyuga Furukawa[1], Kanako Kobayashi[1], Takako Kudo[1], Takako Muraoka[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Gunma University)

©The Chemical Society of Japan

ジアゾアセトアミドの触媒的不斉カルベン移動反応

（豊橋技科大院工[1]）○山口 剛[1]・岩佐 精二[1]

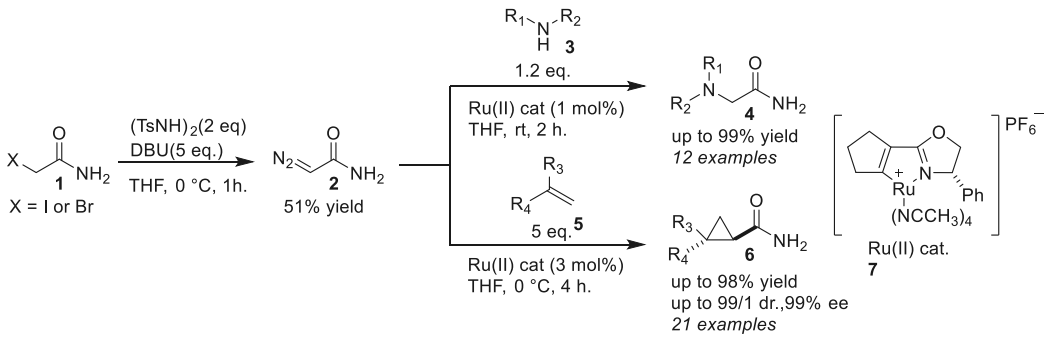
Catalytic Asymmetric Carbene Transfer Reactions of Primary Diazoacetamide

([1]*Graduate School of Engineering, Toyohashi University of Technology*) ○Tsuyoshi Yamaguchi,[1] Seiji Iwasa[1]

Since biologically active compounds containing primary amide group are known to exhibit unique biological activities, in this study, we synthesized primary diazoacetamide **2** as a primary amide precursor and applied it for catalytic carbene transfer reactions into N-H and π-bonds. The N-H insertion reaction of primary diazoacetamide **2** into amines gave the corresponding α-aminoamides **4** in high yields (up to 99% yield) for wide variety of amines. Furthermore, the intermolecular asymmetric carbene transfer reactions of primary diazoacetamide **2** with olefins **5** proceeded rapidly in the presence of the originally developed Ru(II)-oxazoline catalyst **7** (3 mol%), and the corresponding cyclopropanecarboxamides **6** were obtained in high yields (up to 98% yield) and highly stereoselective (up to >99/1 dr., up to 99% ee). These carbene transfer reactions allowed direct introduction of primary amide functional group onto amines and olefins and the cyclopropanecarboxamides and α-aminoamides obtained are expected to be applied as synthetic intermediates for bioactive substances.

Keywords : Diazo Compound; Ruthenium Catalyst; Cyclopropanation; Amide; N-H Insertion

一級アミド基は、生体分子に含まれる最も一般的な官能基であり、生理活性を発現する重要な役割を担っている。本研究では、一級アミド基の新規導入方法として一級ジアゾアセトアミドをカルベン前駆体としてその合成方法を確立し、触媒的カルベン移動反応について検討した。はじめに、一級ジアゾアセトアミド **2** のアミン類 **3** への N-H 挿入反応について検討したところ、相当する α-アミノ一級アミド類 **4** が高収率(up to 99% yield)で得られ、高い基質一般性を示した。さらに、触媒的不斉カルベン移動反応に応用した結果、ルテニウム系触媒 **7** (3 mol%)存在下、オレフィン類 **5** と一級ジアゾアセトアミド **2** の不斉シクロプロパン化反応[1)]が速やかに進行し、相当するシクロプロパンカルボキサアミド類 **6** が高収率(up to 98% yield)、高立体選択的(up to >99/1 dr., up to 99% ee)に得られた。本反応の開発によりアミンやオレフィン類に一段階で一級アセトアミド基の導入が可能になり、得られるシクロプロパンカルボキサミド類や α-アミノアミド類は、生理活性物質の合成中間体として応用が期待される。



1) Iwasa, S.; Chanthamath, S. *Acc. Chem. Res.* **2016**, *49*, 2080.

© The Chemical Society of Japan

カチオン性鉄触媒によるエノンへの 1-アルケニルボロン酸の共役付加反応

（山口大学）西形 孝司・○井西 司
Cationic Iron-Catalyzed Conjugate Additions of 1-Alkenylboronic Acids to enones ([1]*Yamaguchi University*) Nishikata Takashi,[1] ○Inishi Tukasa

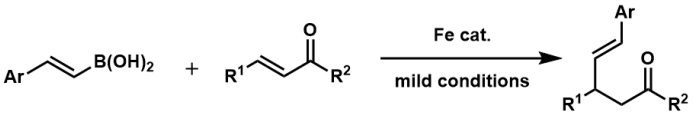
The formation of C-C bonds is one of the most important research fields in the development of organic reactions. The conjugate addition reaction of organic boronic acid to enone using a transition metal catalyst is useful as a method for forming a C-C bond under mild conditions. Therefore, many studies have been reported so far, and a method using Rh catalyst 1 is being established. However, a method using a Fe catalyst has not been reported. It is considered that this is because the transmetallation of organic boronic acid and iron is slower than that of Rh and Pd catalysts. Rh is a rare element, and the cost of reaction becomes a problem. Iron is an element that is abundant on the earth and is attractive as an alternative catalyst.

Therefore, when a study of the conjugate addition reaction of 1-alkenylboronic acid to enone was carried out using a cationic iron catalyst with high Lewis acidity, it was confirmed that the reaction proceeded efficiently.

Keywords : iron catalyst, conjugate addition, 1-alkenylboronic Acid, enone

有機反応開発において C-C 結合を形成反応は最も重要な研究分野の一つである。遷移金属触媒を用いた有機ボロン酸のエノンへの共役付加反応は、C-C 結合を温和な条件で形成できる方法として有用である。そのためこれまでも多くの研究が報告されており、Rh 触媒[1]を用いた方法が確立されつつある。しかしながら Fe 触媒を用いた方法は報告されていない。これは有機ボロン酸と鉄とのトランスメタル化が Rh や Pd 触媒に比べて遅いためであると考えられる。Rh 希少な元素であり、反応に掛かるコストが問題となる。鉄は地球上に豊富に存在する元素であり、代替触媒として魅力的である。

そこで、ルイス酸性の高いカチオン性鉄触媒を用いてエノンへの 1-アルケニルボロン酸の共役付加反応を行ったところ、効率的に反応が進行することが確認された。



1) a)Rhodium-Catalyzed Conjugate Addition of Aryl- or 1-Alkenylboronic Acids to Enones. S. Masaaki.; H. Hiroyuki.; M. Norio.; *Organometallics.* **1997**, *20*, 4229. b) Potassium Alkenyl- and Aryltrifluoroborates: Stable and Efficient Agents for Rhodium-Catalyzed Addition to Aldehydes and Enones. A. B. Robert.; N. T. Avinash.; S. V. David. *Organic Letters* **1999**, *10*, 1683.

© The Chemical Society of Japan

Ru 触媒を用いた 1-(シリル)アルカ-1-インと 1,1-ジ(ボリル)アルカ-3-エンの Alder エン反応

（岡山大工[1]・京大院工[2]）○柳瀬将希[1]・小林史季[2]・村上正浩[2]・三浦智也[1]

Ruthenium-Catalyzed Alder Ene Reaction of 1-(Silyl)alk-1-ynes and 1,1-Di(boryl)alk-3-enes

([1]*Faculty of Engineering, Okayama University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kyoto University*) ○Yanase Masaki,[1] Fumiki Kobayashi,[2] Masahiro Murakami,[2] Tomoya Miura[2]

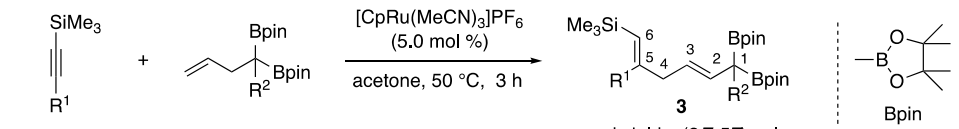
The Ru-catalyzed Alder ene reaction of alkynes and alkenes provides one of the most reliable methods for the stereoselective construction of skipped dienes, and thus, is often applied to natural product synthesis. We report here a Ru-catalyzed Alder ene reaction using 1,1-di(boryl)alk-3-enes as coupling partners of 1-(silyl)alk-1-ynes. The resulting products, (2*E*,5*E*)-1,1-di(boryl)-6-(silyl)alka-2,5-dienes, can be used as allylic boron reagents, and when react with aldehydes in the presence of chiral phosphoric acid [(*R*)-TRIP], homoallyl alcohol derivatives are obtained with high enantiomeric excesses.

1-(Silyl)propa-1-yne **1a** (R^1 = Me) was treated with 1,1-di(boryl)but-3-ene **2a** (R^2 = H) in the presence of $[CpRu(MeCN)_3]PF_6$ at 50 °C. The reaction proceeded cleanly and to completion within 3 h. After chromatographic purification, (2*E*,5*E*)-1,1-di(boryl)-6-(silyl)hexa-2,5-diene **3aa** was obtained in good yield. Other substituents (R^1 = Ph, R^2 = Me, Et, Bn) were suitable in the reaction. It is noteworthy that in all cases, no formation of the stereoisomeric products was observed.

Keywords : ruthenium; ene reaction; stereoselective synthesis; asymmetric synthesis; allylation reaction

カチオン性ルテニウム触媒を用いたアルキンとアルケンとの Alder エン反応は立体選択的にスキップジエン化合物を与えるため、様々な天然物の合成に応用されている。今回、1,1-ジ(ボリル)アルカ-3-エンをカップリングパートナーに用いて、1-(シリル)アルカ-1-インとの Alder エン反応について検討したのでここに報告する[1)]。

$[CpRu(MeCN)_3]PF_6$（5.0 mol %）の存在下で、1-(シリル)プロパ-1-イン **1a** と 1,1-ジ(ボリル)ブタ-3-エン **2a** を、アセトン溶媒中、50 ℃で 3 時間、反応させたところ、(2*E*,5*E*)-1,1-ジ(ボリル)-6-(シリル)ヘキサ-2,5-ジエン **3aa** が良好な収率で得られた。本反応は様々な置換基（R^1、R^2）を有するアルキンやアルケンで進行し、いずれも立体選択的に生成物が得られた。また生成物 **3aa** は、キラルリン酸触媒の存在下でアルデヒドと反応させると、高い鏡像体過剰率でホモアリルアルコール誘導体を与えた。



1a (R^1 = Me) **2a** (R^2 = H) **2c** (R^2 = Et)
1b (R^1 = Ph) **2b** (R^2 = Me) **2d** (R^2 = Bn)

1) For Ru-catalyzed Alder ene reaction using allyl boronates as coupling partner, see: B. M. Trost, D. C. Koester, A. N. Herron, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15863.

© The Chemical Society of Japan

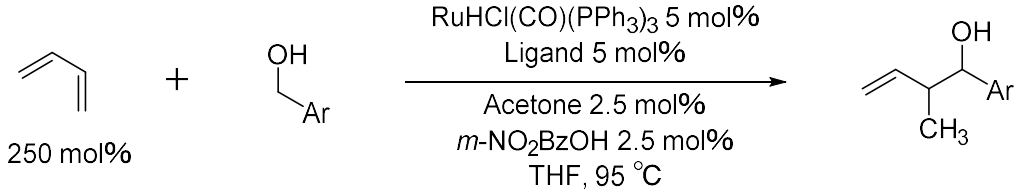
イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベンを含む二座配位子の合成とルテニウム触媒反応への応用

（岐阜大工）○伊藤 百音・柴田 理古・芝原 文利・村井 利昭
Synthesis of bidentate ligand based on imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene and application of its ruthenium complex to catalyses (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○ Mone Ito, Yoshifuru Shibata, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Transition metal complexes bearing N-heterocyclic carbenes (NHCs) are widely applied to several cross-coupling-type reactions. One of the NHCs, imidazo[1,5-*a*]pyridine carbene (IPC), possesses π-accepting properties while maintains σ-donating properties similar to those of conventional NHCs[1]. Their metal complexes usually have high π-acidity. We envisioned that the complexes promote reactions in which interaction of unsaturated bonds and metal center as key steps. In this study, we focused on Ru complexes, which often catalyzes the reaction via coordination, insertion, and *β*-elimination reactions. We took herein ruthenium-catalyzed hydrogen-transfer reductive C-C bond formation reaction as a model reaction. This reaction accelerated using bidentate phosphine ligands such as BINAP.[2] Therefore, we developed a bidentate ligand containing IPC and applied it to this reaction.
Keywords : Ru catalyst; reductive C-C bond formation reaction; N-Heterocyclic Carbene(NHC); Imidazo[1,5-a]pyridine

含窒素複素環カルベン(NHC)を配位子とする遷移金属錯体は、種々のカップリング反応に多用されている。NHC の一種であるイミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベン(IPC)は一般的な NHC と同様の σ ドナー性を維持しつつ、π-アクセプター性を併せ持つ [1]。その金属錯体は高いπ酸性を生じる。そのため、不飽和結合との相互作用が鍵になる反応の促進が期待できる。

本研究では、π結合の配位挿入型の反応を得意とする Ru 錯体に注目し、特に Ru 触媒を用いる水素移動型還元的炭素-炭素結合形成反応をも出る反応として取り上げ検討を進めた。この反応は特に、BINAP のようなホスフィン二座配位子を用いると反応が促進されることが明らかになっている [2]。そこで、IPC を含む二座配位子を合成しこの反応に適用した。



1) Koto, Y.; Shibahara, F.; Murai, T. *Org. Biomol. Chem*. **2017**, *15,* 1810.
2) Shibahara, F.; Bower, J. F.; Krische, M. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6338.

© The Chemical Society of Japan

イリジウム錯体とヒドロキシアミド置換アゾリウム塩の反応ならびに触媒的不斉還元反応

（関西大化学生命工）○市原 諒・松木 俊也・坂口 聡

Reaction of Iridium Complex with Hydroxy-amide Functionalized Azolium Salt and Catalytic Asymmetric Reduction (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Ryo Ichihara, Toshiya Matsuki, Satoshi Sakaguchi

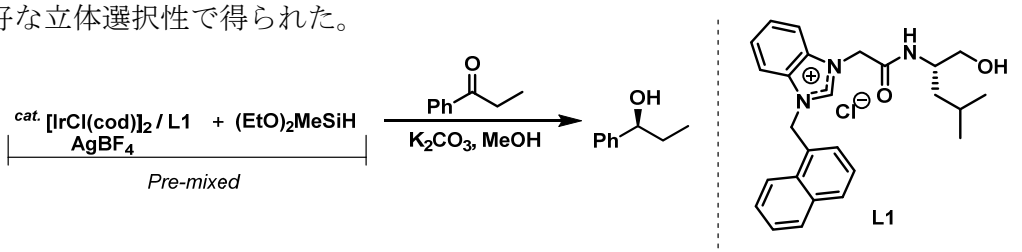
Chiral N-heterocyclic carbene (NHC) ligand acts as an anchor of metal complex due to its strong coordination on a central metal, therefore it is widely used as an auxiliary ligand for homogeneous catalysts. Recently, we reported that a new catalytic system, which consists of a chiral hydroxy-amide-substituted azolium salt **L1** derived from leucine and a cationic $[Ir(cod)_2]BF_4$ complex, promoted the asymmetric hydrosilylation of ketones at room temperature to afford the optically active alcohols with high enantioselectivities.

In this work, we investigated the reaction of the chiral ligand precursor **L1** with readily available $[IrCl(cod)]_2$ or $[Ir(OMe)(cod)]_2$ in place of $[Ir(cod)_2]BF_4$. Additionally, the catalytic asymmetric silane reduction of ketones was also performed. A typical result obtained in this study is as follows. After treating the mixture of $[IrCl(cod)]_2$ and $AgBF_4$ with **L1** in advance, $(EtO)_2MeSiH$ was added, and then the resulting mixture was stirred for a predetermined time (pre-mixed process). Subsequently, propiophenone was reduced under the influence of K_2CO_3 in MeOH to afford the corresponding optically active alcohol with good stereoselectivity.

Keywords: Azolium Salt; Asymmetric Catalyst; N-Heterocyclic Carbene; Iridium Complex

キラルな含窒素複素環式カルベン(NHC)配位子は、中心金属に強固に配位できることからアンカーとしての役割を果たし、均一系触媒の補助配位子として広く使用されている。我々は、ロイシンから誘導したヒドロキシアミド置換アゾリウム **L1** とカチオン性 $[Ir(cod)_2]BF_4$ 錯体を組み合わせた触媒系がケトンの不斉ヒドロシリル化反応を室温下で促進し、光学活性なアルコールが高エナンチオ選択的に生成することを報告してきた。

本研究では、取り扱いに注意を要する$[Ir(cod)_2]BF_4$ を利用することなく、入手容易な$[IrCl(cod)]_2$ あるいは$[Ir(OMe)(cod)]_2$ を用いて、キラル配位子前駆体 **L1** との反応ならびに触媒的不斉還元反応について検討した。その結果の代表的なものを次に示す。$[IrCl(cod)]_2$ と $AgBF_4$ の混合物を予め **L1** によって処理した後、$(EtO)_2MeSiH$ を添加して所定の時間撹拌した（プレミックス工程）。その後、炭酸カリウムを含むメタノール中でプロピオフェノンの還元反応を行ったところ、対応する光学活性アルコールが良好な立体選択性で得られた。



© The Chemical Society of Japan

$[Ir(OMe)(cod)]_2$ 触媒前駆体を用いたキラルアゾリウム塩によるケトンのエナンチオ選択的シラン還元反応

（関西大化学生命工）○長尾 智香・市原 諒・坂口 聡

Enantioselective Silane Reduction of Ketones Using $[Ir(OMe)(cod)]_2$ Catalyst Precursor Combined with Chiral Azolium Salt (*Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University*) ○Chika Nagao, Ryo Ichihara, Satoshi Sakaguchi

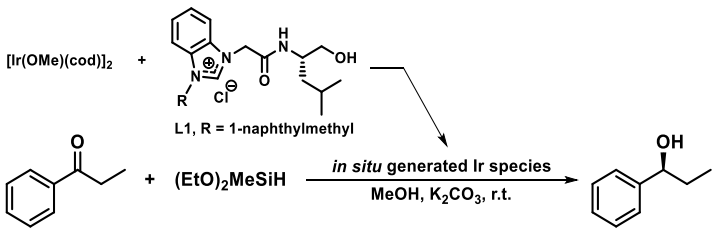
Recently, we have reported the preparation of an IrCl(NHC)(cod) complex with a well-defined structure and the enantioselective silane reduction reaction of ketones using it as a catalyst. During the course of this study, the asymmetric reduction reaction was found to occur efficiently with the catalytic system which consists of a cationic Ir complex, $[Ir(cod)_2]BF_4$, and a chiral NHC ligand precursor, hydroxyamide-substituted azolium salt **L1**.

Now, we focused on the use of readily available neutral Ir complex, $[Ir(OMe)(cod)]_2$. The combination of $[Ir(OMe)(cod)]_2$ with **L1** was investigated as a new catalytic system. It was expected that the OMe group on the neutral Ir complex would act as an internal base for deprotonation of **L1** at the C2-position. As a result of examination, the following method was developed for the enantioselective silane reduction of ketones. First, a mixture of $[Ir(OMe)(cod)]_2$ and **L1** was stirred in THF for 1 h, and then $(EtO)_2MeSiH$ was added. After stirring of the resulting mixture for a predetermined time period, propiophenone, K_2CO_3 and MeOH were added. The reduction reaction was performed at room temperature for 2 h to afford (*S*)-1-phenyl-1-propanol desired in high yield with high enantioselectivity.

Keywords : N-Heterocyclic Carbene; Azolium Salt; Asymmetric Catalyst; Hydrosilylation Reaction; Iridium Complex

我々は、明確に構造が定められた IrCl(NHC)(cod)錯体を調製し、それを触媒に利用したケトンのエナンチオ選択的シラン還元反応を報告してきた。さらにこの研究の過程で、カチオン性 Ir 錯体 $[Ir(cod)_2]BF_4$ とキラルな NHC 配位子前駆体であるヒドロキシアミド置換アゾリウム塩 **L1** を組み合わせた触媒系でも不斉還元反応が効率よく生起することを見出している。

本研究では、より容易に入手できる中性 Ir 錯体 $[Ir(OMe)(cod)]_2$ に注目し、**L1** をキラル配位子前駆体とする触媒系の構築を目指した。中性 Ir 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た。検討の結果、$[Ir(OMe)(cod)]_2$ と **L1** を THF 中で 1 時間攪拌後、所定量の$(EtO)_2MeSiH$ を添加し、所定の時間反応させた後に、プロピオフェノン、K_2CO_3 および MeOH を添加して室温下で還元反応を行うと、目的とする(*S*)-1-フェニル-1-プロパノールが高収率ならび高エナンチオ選択的に得られた。



© The Chemical Society of Japan

ロジウム触媒及びジボロン存在下におけるイソシアニドとカルボニル化合物の縮合によるピロール類の選択的合成

（京大院人環）○石毛　太陽・新林　卓也

Selective Synthesis of Pyrroles via Condensation of Isocyanides with Carbonyl Compounds in the Presence of Rhodium Catalyst and Diboron Reagent (*Graduate School of Human and Environmental Studies, Kyoto University*) ○Taiyo Ishige, Takuya Shimbayashi

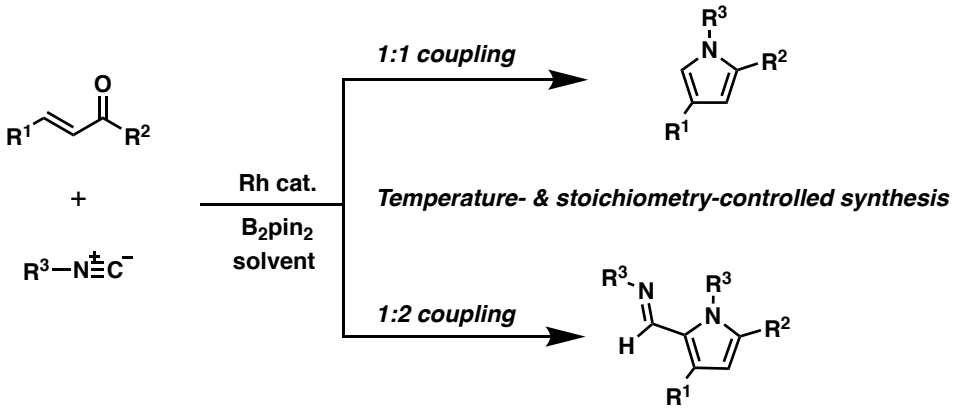
Development of efficient synthetic method for pyrroles is highly demanding due to their natural abundance in the biologically active compounds. Recently, reports on the transition metal-catalyzed synthesis of the pyrrole derivatives involving an insertion of isocyanides have been emerged. Taking advantage of a potential reactivity for a multiple insertion of isocyanides, selective and switchable synthesis of a few types of pyrroles by controlling the number of insertions will be a powerful synthetic approach.

Herein, we will report a rhodium-catalyzed condensation of isocyanides with carbonyl compounds in the presence of a diboron reagent leading to pyrroles via selective single or double insertion of isocyanides.

Keywords : Rhodium complex catalyst; Isocyanide; Pyrrole derivatives; Selective synthesis

ピロールは生物活性物質などに頻出する構造であり、効率的な合成法の開発は重要である。近年では、遷移金属触媒存在下、イソシアニドの挿入を伴う合成例が報告されている [1,2]。このイソシアニドの挿入数を制御し、異なる数種のピロール生成物を選択的に合成できれば、有力な合成手法になると期待される。本研究では、ロジウム錯体触媒とジボロン反応剤を用いて、イソシアニドとカルボニル化合物を原料とするピロール合成の新たな反応系の開発を目指した。

調査の結果、加熱温度と当量を制御し、イソシアニドが一分子、または二分子挿入されたピロール誘導体をそれぞれ選択的に合成することに成功した。



1) Qiu, G.; Wang, Q.; Zhu, J. *Org. Lett.* **2017**, *19*, 270.
2) Takaya, H.; Kojima, S.; Murahashi, S.-I. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 421.

© The Chemical Society of Japan

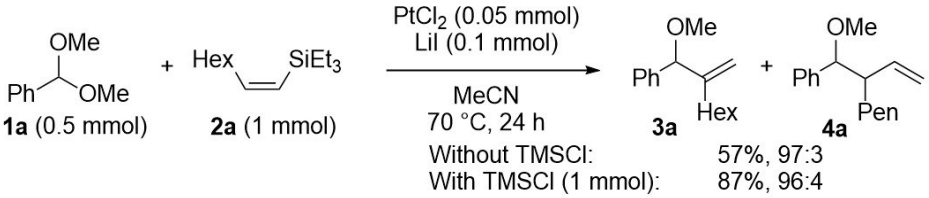
アルケニルトリエチルシランと白金触媒を用いるアセタール類のアルケニル化反応

（埼大院理工）○松田 樹里・木下 英典・三浦 勝清
Platinum-Catalyzed Alkenylation of Acetals with Alkenyltriethylsilanes (*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Juri Matsuda, Hidenori Kinoshita, Katsukiyo Miura

Alkenylsilanes, like other organosilicon reagents, are relatively stable and easy to synthesize and handle. They react as alkenyl donors with carbon electrophiles under the action of Lewis acids, nucleophiles, and transition metal catalysts. Generally, the reaction of alkenylsilanes takes place at the sp^2-carbon bound to silicon (α-position). In contrast, we have previously reported that alkenylsilanes react with aldehydes at the β-position under Pt(II) catalysis to give allyl silyl ethers. Our attention was next focused on the Pt(II)-catalyzed alkenylation of other carbon electrophiles such as acetals. We herein report that (*Z*)-alkenyltriethylsilanes, which are easily accessible from terminal alkynes and triethylsilane, are useful for the Pt(II)-catalyzed alkenylation of acetals in the presence of chlorotrimethylsilane.
Keywords : Alkenylation, Platinum Catalyst, Alkenylsilane, Acetal

アルケニルシランは、他の有機ケイ素反応剤と同様に、比較的安定で、合成や取り扱いが容易である。Lewis 酸、求核剤、遷移金属触媒の作用により、アルケニル化剤として炭素求電子剤と反応する。このアルケニル化反応は、一般的には、ケイ素が結合した sp^2-炭素上（α 位）で起こる。一方、当研究室では、白金触媒の存在下、アルケニルシランが β 位でアルデヒドに付加し、アリルシリルエーテルを与えることを報告した[1]。その後、アセタールのような他の炭素求電子剤のアルケニル化について検討している。今回、末端アルキンとトリエチルシランから容易に合成できる (*Z*)-アルケニルトリエチルシランが、クロロトリメチルシラン（TMSCl）の存在下、アセタール類のアルケニル化に有用であることがわかったので報告する。

アセタール **1a** に対して、$PtCl_2$-LiI の存在下、1-オクチンとトリエチルシランから合成したアルケニルシラン **2a** を作用させたところ、アリルエーテル **3a** とその異性体 **4a** が収率 57%（**3a**:**4a** = 97:3）で得られた。**1a** に対して過剰の TMSCl を加えたところ、アルケニル化反応が促進され、生成物の収率が 87%（**3a**:**4a** = 96:4）に向上した。ベンゼン環上に置換基を有するアセタールの反応を行ったところ、TMSCl の添加は電子求引基を有するアセタールの反応に有効であることがわかった。



1) (a) K. Miura, G. Inoue, H. Sasagawa, H. Kinoshita, J. Ichikawa, A. Hosomi, *Org. Lett.* **2009**, *11*, 5066. (b) H. Kinoshita, R. Uemura, D. Fukuda, K. Miura, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 5538.

© The Chemical Society of Japan

中心不斉および軸不斉をもつP, オレフィン型不斉配位子の開発およびその利用

（千葉大院工）○神田雄介・三野　孝・矢木　徹・吉田泰志・坂本昌巳

Synthesis and Application of P,Olefin Type Chiral Ligands with Central and Axial Chirality

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

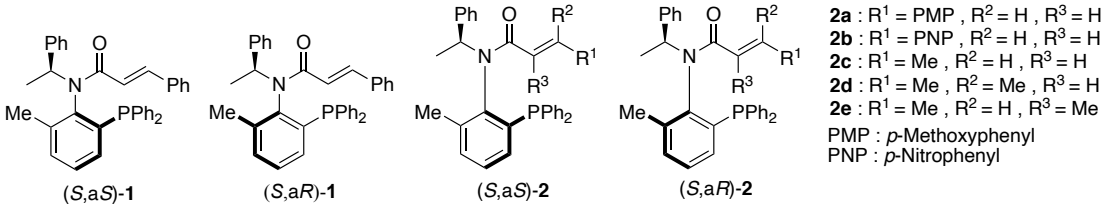
In this work, we have developed a chiral P,olefin type ligand **1** having a cinnamoyl group derived from (*S*)-1-phenylethylamine as a central chirality, and applied it to an asymmetric allylic substitution. Herein, we have synthesized amide-phosphines **2a-e** in which the substituent of ligand **1** was changed, and employed them as chiral ligands to investigate the effects of palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution.

Each of the amide-phosphine **2a-e** was separated into two diastereomers at dr = >20 : 1. A palladium-catalyzed asymmetric allylic substitution was carried out using indole as a nucleophile and the obtained amide-phosphines as chiral ligands. Comparing **2a** and **2b**, it was revealed that the electron density of the olefin site affected the asymmetric environment. Beside, comparing **2c-e**, it was revealed that the factors determining the configuration of product were not limited to the difference in the diastereomers of ligand.

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

当研究室では, これまでにシンナモイル基を有しキラルアミンを不斉源としたキラルアミドホスフィン配位子 **1** の開発および不斉アリル位置換反応への応用を行っている。本研究では, 配位子 **1** の置換基を変化させたアミドホスフィン **2a**-**e** の合成と, それらを不斉配位子として利用したパラジウム触媒による不斉アリル位置換反応において, どのような影響を与えるか調査を行った。

アミドホスフィン **2a-e** は 2 つのジアステレオマーをそれぞれ dr = >20 : 1 で分離することができ, 合計 10 種類のアミドホスフィンを得ることができた。それらを不斉配位子として用いて, インドールを求核剤とする, パラジウム触媒による不斉アリル位置換反応を行った。配位子として **1**, **2a** および **2b** を用いた場合の結果より、オレフィン部位の電子密度は不斉環境に影響を与えることが明らかになった。また、配位子として **2c**-**e** を用いた場合の結果より、生成物の立体を決定する要因が配位子の軸不斉によるジアステレオマーの違いにとどまらないことが明らかになった。



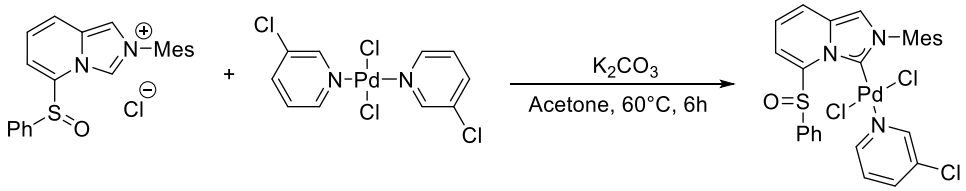
© The Chemical Society of Japan

5-硫黄置換イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンカルベン-パラジウム錯体の合成と重合反応への応用

（岐阜大工）○三輪 一樹・園田 拓哉・芝原 文利・村井 利昭
Synthesis of Pd-imidazo[1,5-*a*]pyridine-derived carbene bearing a sulfur substituent at 5-position complex and application to polymerization of hexene (*Faculty of Engineering, Gifu University*) ○Kazuki Miwa, Takuya Sonoda, Fumitoshi Shibahara, Toshiaki Murai

Imidazo[1,5-*a*]pyridine-derived carbene(IPC) has relatively higher π–accepting character than the other conventional NHC. Metal complexes bearing these ligands also have higher accepting character. In general, transition metal complex possessing highly accepting character facilitates coordination unsaturated bond and insertion into metal-nucleophilic ligand. Herein we report the synthesis of IPCs bearing sulfur substituent at 5-position and their PEPPSI-Pd type complexes. Regarding IPCs bearing sulfur functional group at the 5-position, both sulfur and oxygen atoms behave hemilabile ligands, which stabilize the complex by weak coordination during the reaction. In this presentation, we focused on functions with such existence of hemilabile ligands and application to polymerization of olefin.

イミダゾ[1,5-*a*]ピリジンから導かれるカルベン(IPC)は、通常の含窒素複素環カルベン(NHC)にはない電子受容性を持つカルベンになり、これを配位子とする金属錯体は、相対的にπ酸性が高くなる。一般にπ酸性の高い遷移金属錯体は、不飽和結合の配位と金属-求核性配位子への挿入が促進されると考えられる。そこで本研究では、より高い衆生性配位子をめざし、特に 5 位に電子求引性の硫黄官能基を持つ IPC を合成し、それらを PEPPSI 型 Pd 錯体へと誘導した。5 位に硫黄官能基を持つ IPC は硫黄置換基の硫黄や硫黄上の酸素がヘミレーバイルな配位子になることが明らかになっており、反応中に必要なときには配位座を空け、必要なときには埋めて錯体を安定化する。そこで本研究では、ヘミレーバイルな配位子の存在が重要とされているオレフィンの重合反応への適用を検討した。



1)Y. Koto, F. Shibahara, T. Murai *Org.Biomol.Chem.***2017**,*15*,1810.

© The Chemical Society of Japan

テトラゾリウム系メソイオン化合物によるパラジウム錯体の合成

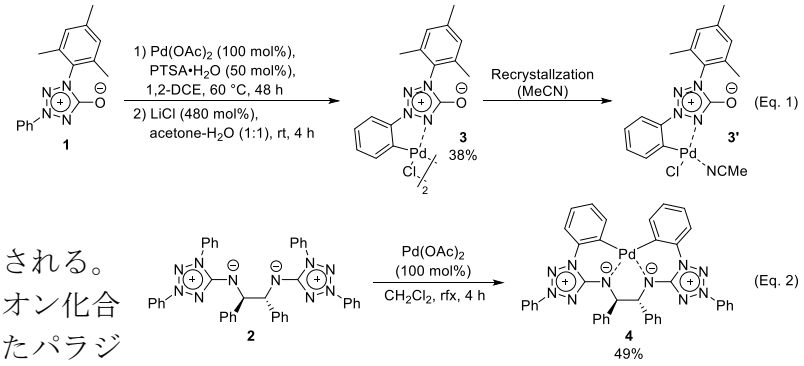
（名工大院工） ○倉林 秀明・平下 恒久
Synthesis of palladium complexes with mesoionic tetrazolium compounds as ligands (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○ KURABAYASHI Hideaki, HIRASHITA Tsunehisa

Mesoionic compounds are heterocyclic compounds in which both the negative and the positive charge are delocalized. The negatively charged exocyclic atom is expected to coordinate to a metal center as a strong ligand, while only a few palladium complexes with mesoionic compounds have been reported.[1] We report here that synthesis and characterization of palladacycles derived from 1,3-diaryltetrazolium mesoionic compounds.

1-Mesityl-3-phenyltetrazolium-5-olate (**1**) underwent palladation with $Pd(OAc)_2$ at the ortho position of the 3-phenyl group, while ortho-palladation occurred at the 1-phenyl group when 1,3-diphenyltetrazolium-5-amide derivative (**2**) was employed. The X-ray single crystal analysis of resulting complexes, mesoionic olate **1**, and amide **2** showed that the distances of the exocyclic O-C bond and exocyclic N-C bonds were close to the length of double bond, and they were not significantly changed through the palladation.

Keywords : Mesoionic compounds, Palladium complexes

メソイオンとは、単一の極限構造で満足に表現し得ない複素5–6員環ベタインの総称であり、環外原子に配位能を有する配位子となることが期待される。しかしながら、メソイオン化合物の環外原子が配位したパラジウム錯体の例は少ない[1]。特にテトラゾリウム系メソイオン化合物を配位子としたパラジウム錯体は報告例がなく、その配位子としての性質はほとんど知られていない。本研究では、環外に酸素、或は窒素原子を有するテトラゾリウム系メソイオン化合物を配位子とし、種々のパラジウム錯体の合成を行った。



オレート **1** 及びジアミド **2** を酢酸パラジウムと反応させると、**1** では環内窒素が配位し 3 位 Ph 基にパラデーションした錯体 **3** を (Eq. 1)、**2** では環外窒素が配位し 1 位 Ph 基にパラデーションした錯体 **4** を与えた (Eq. 2)。**3** の単結晶 X 線構造解析には MeCN にて再結晶した **3'**を用いた。単結晶 X 線構造解析により 5 位 C-環外 O 結合 (**1**: 1.221 Å, **3'**: 1.215 Å) 及び 5 位 C-環外 N 結合 (**2**: 1.279 Å, **4**: 1.273 and 1.289 Å) は 2 重結合性であり、錯形成によってその結合長に大きな変化がないことを示した。

1) (a) Kalinin, V. N. et al. *Polyhedron*, **2009**, *28*, 2411–2417. (b) Bantreil, X. et al. *Dalton Trans.*, **2019**, *48*, 15753–1561. (c) Yan, X.et al. *Appl. Organomet. Chem.*, **2020**, *34*, e5885.

© 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イサチンイミン類の不斉マンニッヒ型反応

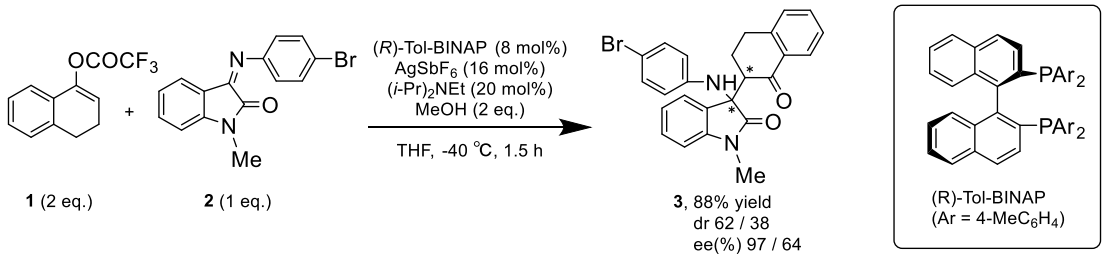
（千葉大理[1]・千葉大院融合理工[2]・千葉大院理[3]）○宇賀 梨々子[1]・五味 恭之介[2]・柳澤 章[3]

Asymmetric Mannich-Type Reaction of Isatinimines Catalyzed by a Chiral Phosphine-Silver Alkoxide (*Chiba University*) ○Ririko Uga, Kyonosuke Gomi, Akira Yanagisawa

We have previously achieved asymmetric Mannich-type reaction of imines with alkenyl trichloroacetates catalyzed by a chiral phosphine-silver alkoxide complex. Recently, we have attempted asymmetric Mannich-type reaction of isatinimines using similar catalyst system. We report here the results of the reaction. When the reaction of alkenyl trifluoroacetate of 1-tetralone with an isatinimine derived from 4-bromoaniline was carried out, high asymmetric induction was observed for the product.

Keywords : Silver; Chiral Phosphine; Alkenyl Ester; Imine; 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トリクロロアセテート類を用いたイミン類の不斉マンニッヒ型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イサチンイミン類の不斉マンニッヒ型反応を試みたので、その結果について報告する。(*R*)-Tol-BINAP・$AgSbF_6$ 触媒を用いて、1-テトラロンのアルケニルトリフルオロアセテート **1** と 4-ブロモアニリンから誘導したイサチンイミン **2** との反応を行ったところ、88%収率でジアステレオマー比が 62 / 38 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 97, 64% ee であった。



1 (2 eq.)　**2** (1 eq.)　**3**, 88% yield, dr 62 / 38, ee(%) 97 / 64

1) Yanagisawa, A.; Lin,Y.; Miyake, R.; Yoshida, K. *Org. Lett*. **2014**, *16*, 86.

© The Chemical Society of Japan

スズアルコキシド触媒と超原子価ヨウ素試薬を用いる選択的α-シアノ化反応

（千葉大院融合理工[1]・日宝化学[2]・千葉大院理[3]）○日向勇貴[1]・渡邊孝道[2]・緑川晃二[2]・柳澤章[3]

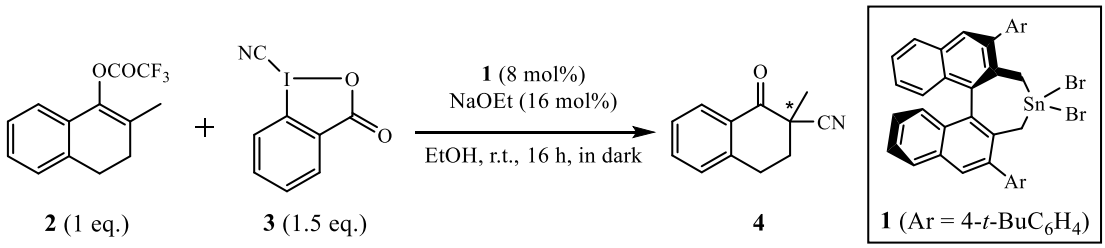
Selective α-Cyanation Using a Tin Alkoxide Catalyst and a Hypervalent Iodine Reagent

([1]*Chiba University,* [2]*Nippoh Chemicals*) ○Yuki Hinata,[1] Takamichi Watanabe,[2] Koji Midorikawa,[2] Akira Yanagisawa[1]

We have reported a α-cyanation of β-ketoesters using a chiral tin alkoxide catalyst and a hypervalent iodine reagent having a cyano group in the 101th annual meeting of the Chemical Society of Japan. Recently, we have further examined the reaction conditions and carried out the reaction of other substrates. We report here the results. When an alkenyl ester of α-tetralone derivative was treated with a similar catalyst and the cyanating reagent, a targeted α-cyanated product was obtained selectively.

Keywords : Chiral Tin; Hypervalent Iodine Reagent; α-Cyanation; β-Ketoester; Alkenyl Ester

我々は日本化学会第 101 春季年会においてキラルスズアルコキシド触媒とシアノ基を有する超原子価ヨウ素試薬を用いたβ−ケトエステル類のα−シアノ化反応について発表した[1)]。今回、反応条件のさらなる調査に加え、他の基質について検討したので、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とエタノールの存在下で、α−テトラロン誘導体のアルケニルエステル **2** にシアノ化剤 **3** を作用させたところ、α−シアノ化体 **4** が選択的に得られた。さらに他のシアノ化剤の検討結果についても述べる。



2 (1 eq.) **3** (1.5 eq.) **4** **1** (Ar = 4-*t*-BuC_6H_4)

1) 日向勇貴、柳澤章、渡邊孝道、日本化学会第 101 春季年会、PO2-2am-14.

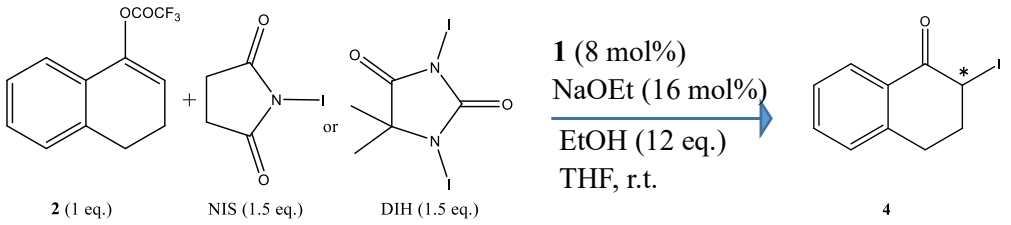
© The Chemical Society of Japan

スズアルコキシド触媒とヨウ素試薬を用いる選択的α-ヨウ素化反応

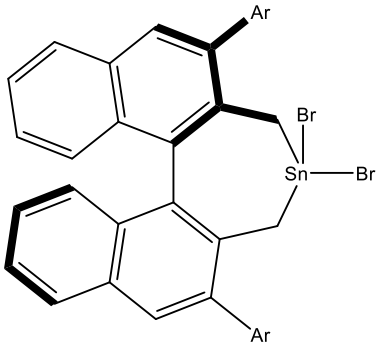
（千葉大理[1]・日宝化学[2]・千葉大院理[3]）○酒井　将汰郎[1]・渡邉　孝道[2]・緑川　晃二[2]・柳澤　章[3]
Selective α-Iodination Using a Tin Alkoxide Catalyst and an Iodine Reagent
([1]*Chiba University*, [2]*Nippoh Chemicals*) ○ Shotaro Sakai,[1] Takamichi Watanabe,[2] Koji Midorikawa,[2] Akira Yanagisawa[1]

We have previously achieved asymmetric α-azidation of β-ketoesters catalyzed by chiral tin alkoxides. Recently, we have attempted α-iodination of alkenyl esters using this catalyst system. We report here the results of the reaction. When an alkenyl ester of α-tetralone was treated with an iodine reagent NIS or DIH in the presence of a chiral tin ethoxide catalyst, a targeted α-iodinated product was obtained selectively.
Keywords : Chiral Tin; Iodine Reagent; α-iodination; Alkenyl Ester

当研究室ではこれまでに、キラルスズアルコキシドを触媒とするβ-ケトエステル類の不斉α-アジド化反応を達成している[1)]。今回、この触媒システムを用いて、アルケニルエステル類のα-ヨウ素化反応を試みたので、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** にヨウ素試薬 NIS または DIH を作用させたところ、α-ヨウ素化体 **4** が選択的に得られた。



2 (1 eq.)　NIS (1.5 eq.)　DIH (1.5 eq.)　**4**



1 (Ar=4-*t*-BuC_6H_4)

1)　髙城幸太郎、海老原徹、ラッセル豪マーチン、堀口萌恵、渡邉孝道、柳澤章、日本化学会第 100 春季年会、3PA-030.

© The Chemical Society of Japan

金属バリウムを用いたイサチン類のアリール化反応

（千葉大理[1]・千葉大院理[2]）○TARAFDER MD JUNAK[1]・柳澤　章[2]

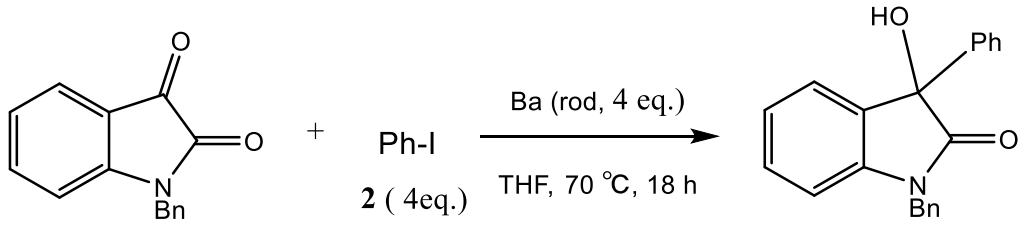
Arylation of Isatins Using Metallic Barium (*Chiba University*)

○TARAFDER MD JUNAK，柳澤　章

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 an arylation of isatins using a similar reaction system. We report here the results of the reaction. When the reaction conditions of a phenylation of an isatin derivative were investigated, a targeted product was found to be obtained selectively.

Keywords : Barium; Arytation; Isatins; Phenylation

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類のアリール化を試みたので、その結果について報告する。*N*-ベンジルイサチン(**1**)とヨウ化フエニル(**2**)の混合物に金属バリウムを 70 ℃で作用させると、*N*-ベンジルイサチン(**1**)の 3 位のカルボニル基が反応し.フェニル化生成物 **3** が選択的に得られた。



1 (1 eq.)　　**2** (4eq.)　　**3**

1) Yanagisawa, A.; Yamafuji, S.; Sawae, T. *Synlett*. **2016**, *27*, 2019.

© The Chemical Society of Japan

5，10－ジガラシクロデカテトラエン誘導体の合成，反応性，および理論的検討

(群馬大院理工) ○池田 将吉・藤原 健太・古川 日向・小林 可南子・工藤 貴子・村岡 貴子

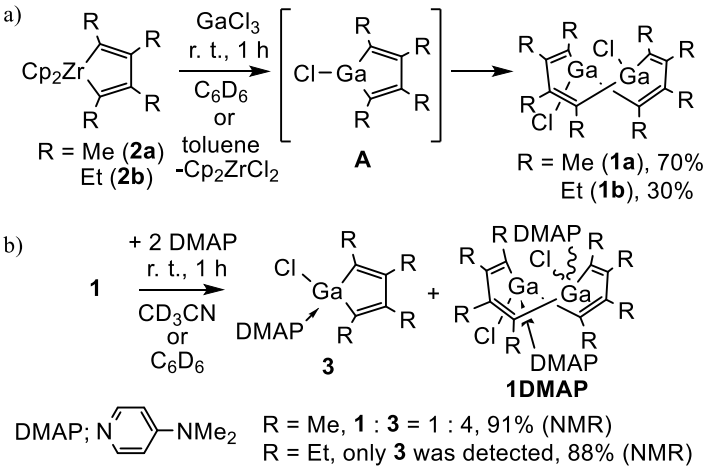
Synthesis, Reactivity, and Theoretical Investigations of 5,10-Digallacyclodecatetraene Derivatives (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Masayoshi Ikeda, Kenta Fujiwara, Hyuga Furukawa, Kanako Kobayashi, Takako Kudo, Takako Muraoka

Synthesis, structures and reactivity of boracyclopentadiene derivatives $REC_4R'_4$ (E = B) have been investigated for several decades. However, those of gallacyclopentadiene derivatives (E = Ga), a heavier congener of boracyclopentadiene, have remained largely unexplored. Recently, we performed the reaction of $Cp_2ZrC_4R_4$ (Cp: η^5-C_5H_5, R = Me (**2a**), Et (**2b**)) with $GaCl_3$ to synthesis of $ClGaC_4R_4$ (**A**), but the product from the reaction was 10-membered cycle $Cl_2Ga_2C_8R_8$ (**1**) and not **A** (Scheme 1a). The reaction of **1** with DMAP proceeded via ring contraction and DMAP-coodination to the gallium atom to afford $(DMAP)ClGaC_4R_4$ (**3**) as a main product (Scheme 1b).

Keywords : Gallium-Included Medium-Ring Compound; Gallacyclopentadiene; Ring Contraction; Dimerization

環内にホウ素を 1 つ含む 5 員環ジエンであるボラシクロペンタジエン誘導体 $REC_4R'_4$ (E = B)は、構造と反応性の観点から活発に研究されている。一方、その 13 族元素類縁体の 1 つであるガラシクロペンタジエン(E = Ga)は 10 例しか合成されておらず、反応性はほとんど明らかになっていない。我々は最近、ガラシクロペンタジエンの反応性を検討するため、クロロガラシクロペンタジエン **A** の合成を試みたが、**A** は得られず、ガリウムを 2 つ含む 10 員環テトラエン **1** が生成することを見出した。本研究では、**1** の合成および **1** とルイス塩基との反応について実験的および理論的に検討した結果を報告する(スキーム 1)。

ジルコナシクロペンタジエン **2** とトリクロロガランとの反応により、5,10-ジガラシクロデカテトラエン誘導体 **1** が生成した。**1** は、**A** が 2 量化して生成することが理論的検討により示唆された。化合物 **1** に 4-ジメチルアミノピリジン(DMAP)を加えたところ、ガリウム上に DMAP が配位したガラシクロペンタジエン **3** が主生成物として得られた。



スキーム 1　a) **1** の合成, b) **1** と DMAP との反応

© The Chemical Society of Japan

[P1-2pm] 13. Organic Chemistry -Reaction Mechanism, Photochemistry, Electrochemistry-

Thu. Mar 24, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P1 (Online Meeting)

[P1-2pm-01] Kinetic resolution of β-unfunctionalized primary alcohols using a chiral 1,2-diamine organocatalyst

○Naoki Sakai[1], Kohei Ojima[1], Seiji Mori[1], Takeshi Oriyama[1] (1. Graduate school of science and engineering, Ibaraki university)

[P1-2pm-02] Theoretical Investigations of Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Alkenyl Carboxylates

○Yuugo Okamoto[1], Seiji Mori[1] (1. Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University.)

[P1-2pm-03] Theoretical Investigation of 1,2-Oxidative Trifluoromethylation of Olefins Catalyzed by Vanadyl Complexes

○Ryoma Fujii[2], Bang-You Tsai[1], Tsung-Cheng Chen[1], Chien-I Lein[1], Yu-Chang Chang, Pin-Xuan Tseng, Chin-Wei Chuang[1], Rachit Agarwal[1], Chan-Wei Hsu[1], Chien-Tien Chen[1], Seiji Mori[2,3] (1. Department of Chemistry, National Tsing Hua University, 2. Institute of Quantum Beam Science, Ibaraki University, 3. Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences)

[P1-2pm-04] The Development of Oxidative Functionalization of C– H Bond of Carborane Anion Utilizing Cupper Reagent

○Yuhi Ito[1], Mutsumi Kimura[1,2], Masanobu Uchiyama[2,3], Yu Kitazawa[2] (1. Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu Univ., 2. RISM, Shinshu Univ., 3. Grad. School of Pharmaceutical Sciences, The Univ. of Tokyo)

[P1-2pm-05] Sulfide Synthesis Using Alkyl Halides, Enones and Thiourea Derivatives under Mild Reaction Conditions

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

[P1-2pm-06] Chain-Length-Dependent Photophysical Properties of α,ω-Di(4-pyridyl)polyenes: Effects of Solvent Polarity, Hydrogen Bond Formation, Protonation, and N-Alkylation

○Yoriko SONODA[1] (1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology)

[P1-2pm-07] Two-phase photoreduction of quinones sensitized by porphyrins

○Kanako Furugo[1], Toshi Nagata[1] (1. Meijo University)

[P1-2pm-08] Synthesis and Spectroscopic Properties of Anthracene Dimers

Ryo Hayasaka[1], Hayato Sakai[1], ○Taku Hasobe[1] (1. Keio University)

[P1-2pm-09] Water-soluble Photosensitized-initiator System and Application to Environment-friendly Stereolithography Materials

○Takafumi Nonaka[1], Shigeru Takahara[1] (1. Chiba University)

[P1-2pm-10] Oxime type photo-acid generators with adamantane structure

○Masataka Miyakoshi[1], Masumi Yamamoto[1], Sanae Wada[1], Shigeru Takahara[1] (1. Chiba University)

[P1-2pm-11] Effect of *meta*-methyl substituents on photochemical properties of tetra-*ortho*-chloro azobenzenes

○Dennis Kwaria[1,2], Yasuo Norikane[2,1] (1. University of Tsukuba, 2. National Institute of

©The Chemical Society of Japan

Advanced Industrial Science and Technology (AIST))

[P1-2pm-12] Effects of hydrogen bond on photoallylation of benzil with allyltin

○Iori Taniguchi[1], Yutaka Nishigaichi[1] (1. Shimane Univ.)

[P1-2pm-13] Synthesis and photophysical properties of tetracene-gold nanocluster dyads

○Sunao Hiramatsu[1], Mana Nakamoto[2], Hayato Sakai[1], Yuichi Negishi[2], Taku Hasobe[1] (1. Keio University, 2. Tokyo University of Science)

[P1-2pm-14] Synthesis of *E*-Olefins by Reductive Desulfonylation of Ethenyl Sulfone Utilizing Pyrene Photocatalyst

○Hikaru Watanabe[1], Takuma Satou[1], Daichi Sugawara[1], Yasuhiro Okuda[1], Akihiro Orita[1] (1. Okayama University of Science)

[P1-2pm-15] ESIPT fluorescence properties of phthalimides having acyclic and cyclic sulfonamide moiety as the proton donor

○Aoi TATSUKI[1], Kazumasa Itani[1], Yoshinobu NISHIMURA[2], Minoru YAMAJI[3], Hideki OKAMOTO[1] (1. Okayama Univ., 2. Tsukuba Univ., 3. Gunma Univ.)

[P1-2pm-16] Synthesis and fluorescence properties of imide-functionalized [n]phenacenes

○Keito Nose[1], Kaito Yoshioka[1], Minoru Yamaji[2], Kenta Goto[3], Fumito Tani[3], Hideki Okamoto[1] (1. Okayama Univ., 2. Gunma Univ., 3. Kyusyu Univ.)

[P1-2pm-17] Oxidative ether formation on benzylic position under visible light irradiation

○Maika Yamaguchi[1], Mitsuru Shoji[1] (1. Department of Pharmatical Sciences, Yokohama University of Pharmacy)

[P1-2pm-18] Creation of high efficiency photochrome/fluophore FRET system in Pickering Emulsion.

○Daiyu Harada[1], Martin Colin[1], Kazuma Yasuhara[1], Louise Marine[1], Tsuyoshi Kawai[1] (1. Nara Institute of Science and Technology)

[P1-2pm-19] Synthesis of tricyclic compounds by photoinduced electron-transfer of quinolinium salts

○Riho Miyamoto[1], Shinji Yamada[1] (1. Ochanomizu Univercity)

[P1-2pm-20] Effect of addition of quaternary ammonium salts to the Norrish-Yang reaction of imidazolidinones

○Maho Iwata[1], Shinji Yamada[1] (1. Ochanomizu University)

[P1-2pm-21] Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from optically inactive ruthenium complexes by applying an external magnetic field

○Takuya Takaki[1], Maho Kitahara[1], Yoshitane imai[1] (1. Kindai Univercity)

[P1-2pm-22] Innovative circularly polarized luminescence (CPL) from platinum complexes by applying an external magnetic field

○Koki Tajima[1], Kana Matsudaira[1], Ami Morimoto[2], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1] (1. Kindai University, 2. Osaka Prefecture University)

[P1-2pm-23] Preparation and photoelectrochemistry of ITO/PEN composite electrodes modified with perylenediimide derivatives.

○ryota ito[1] (1. Meijo University)

[P1-2pm-24] Reductive Desulfonylation of π-Expanded Ethenyl Sulfones with an Activity-Tuned Pyrene Photocatalyst

©The Chemical Society of Japan

○Takuma Sato[1], Hikaru Watanabe[1], Shiroyama Mei[1], Yasuhiro Okuda[1], Akihiro Orita[1] （1. Okayama University of Science）

[P1-2pm-25] PCBM Synthesis in a Flow Photoreactor

○Shuhei Sumino[1], Fukashi Matsumoto[1], Toshiyuki Iwai[1], Takatoshi Ito[1] （1. ORIST）

[P1-2pm-26] Optical properties of *N*-(1H-indol-2-ylmethylidene)-4-methoxyaniline in the presence of acetone

○Satoshi YABUUCHI[1], Yugo TSUJI[1], Masato NISHI[1], Masatsugu TANEDA[1] （1. Osaka Kyoiku University）

[P1-2pm-27] Innovative circularly polarized luminescence (CPL) from iridium luminophores by the synergistic effect of chirality and magnetic field.

○Koki Hasegawa[1], Kana Matsudaira[1], Kengo Hara[1], Ami Morimoto[2], Masashi Hasegawa[3], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1] （1. Kindai University, 2. Osaka Prefecture University, 3. Kitasato University）

[P1-2pm-28] Synthesis of sesamin utilizing photoredox reaction

○kiyofumi wanibuchi[1], misaki umezawa[1], wataru ikeda[1], mitsuru shoji[1] （1. Yokohama University of Pharmacy）

[P1-2pm-29] Spectroscopic Study of 3-Hydroxyflavone in DMSO Solution

○Taeko Inada[1], keita sekine[1], taichi kondo[1], Hisaki Oka[1] （1. Kitasato University）

[P1-2pm-30] Photoinduced two-step substitution reactions of photochromic naphthacenequinones with amines and behaviors of polymers bearing naphthacenequinone moieties

○Aya Miyashita[1], Ikumi Shimada[1], Yusuke Koba[2], Masaya Moriyama[2] （1. Oita Univ., 2. Oita Univ.）

[P1-2pm-31] Synthesis and Photophysical Properties of Higher Acene Derivatives for Singlet Fission

○Taiga Okamoto[1], Shunta Nakamura[1], Hayato Sakai[1], Taku Hasobe[1] （1. Keio University）

[P1-2pm-32] Development of a Cross-conjugated Singlet Fission Molecule with High Triplet Energy

○Tomoki Nagaoka[1], Yasunori Matsui[1,2], Masaaki Fuki[3], Takuya Ogaki[1,2], Eisuke Ohta[1,2], Yasuhiro Kobori[3], Hiroshi Ikeda[1,2] （1. Grad. Sch. Eng., Osaka Pref. Univ., 2. RIMED, Osaka Pref. Univ., 3. MPRC, Kobe Univ.）

[P1-2pm-33] Study of thermally activated delayed fluorescent molecules exhibiting circularly polarized luminescence

○Yugo Tsuji[1], Chigusa Goto[1], Marine Louis[1], Tsuyoshi Kawai[1] （1. Nara Institute of Science and Technology）

[P1-2pm-34] Synthesis and Electrochemical Performance Evaluation of Sodium Tricarboxylates.

○Taiga Sekiguchi[1], Miyasaka Makoto[1] （1. Tokyo Denki University）

©The Chemical Society of Japan

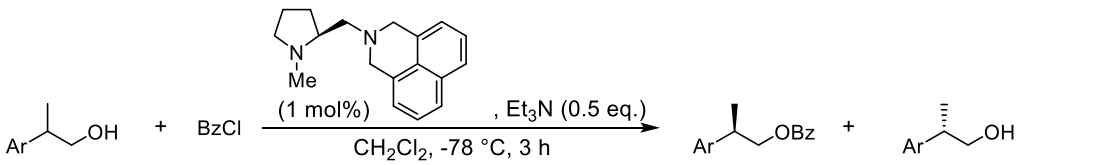
Integrated Experimental and Computational Studies on the Organocatalytic Kinetic Resolution of *β*-Unfunctionalized Primary Alcohols Using a Novel Chiral 1,2-Diamine: The Importance of Noncovalent Interactions

(*Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University*) ○Naoki Sakai, Kohei Ojima, Seiji Mori, Takeshi Oriyama

Keywords: Kinetic resolution; Chiral 1,2-diamine organocatalyst; Primary alcohols

Chiral 2-phenyl-1-propanol is one of the promising synthons because this skeleton has application in anti-inflammatory drugs such as naproxol, ibuprofen, and others. Its derivatives are also used as precursors for the total synthesis of natural products.[1,2] Chiral 2-phenyl-1-propanol can be obtained by various methods.

In recent decades, the asymmetric acylation of alcohols using organocatalysts has emerged as a powerful method, and kinetic resolution of racemic secondary alcohols has been reported many times. However, the kinetic resolutions of racemic primary alcohols are limited to a few examples.[3,4] In 2005, our group reported the first non-enzymatic kinetic resolution of primary alcohols using chiral 1,2-diamine organocatalyst.[5]Although we achieved the kinetic resolution of primary alcohols up to 97% ee, enantiomeric excesses of most substrates were not so high, and alcohols having no heteroatom at *β* carbon gave in almost racemic form. Even now, the kinetic resolution of primary alcohols by enzymatic methods is an efficient protocol, and a practical strategy for kinetic resolution of *β*-unfunctionalized primary alcohols using organocatalysts remains elusive. Therefore, we report herein the organocatalytic kinetic resolution of *β*-unfunctionalized primary alcohols with a novel chiral 1,2-diamine organocatalyst. This study was conducted by an interplay between experiment and computation.



(1) Brenna, E.; Dei Negri, C.; Fuganti, C.; Gatti, F. G.; Serra, S., *Tetrahedron: Asymmetry* **2004**, *15*, 335–340. (2) Benincori, T.; Bruno, S.; Celentano, G.; Pilati, T.; Ponti, A.; Rizzo, S.; Sada, M.; Sannicolò, F., *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 1776–1789. (3) Geng, X.-L.; Wang, J.; Li, G.-X.; Chen, P.; Tian, S.-F.; Qu, J. *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 8558–8562. (4) Liu, B.; Yan, J.; Huang, R.; Wang, W.; Jin, Z.; Zanoni, G.; Zheng, P.; Yang, S.; Chi, Y. R., *Org. Lett*. **2018**, *20*, 3447–3450. (5) Terakado, D.; Koutaka, H.; Oriyama, T., *Tetrahedron: Asymmetry* **2005**, *16*, 1157–1165.

© The Chemical Society of Japan

Theoretical Investigations of Palladium-Catalyzed Cross-Coupling of Alkenyl Carboxylates

([1] Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University) ○Yuugo Okamoto,[1] Seiji Mori [1]

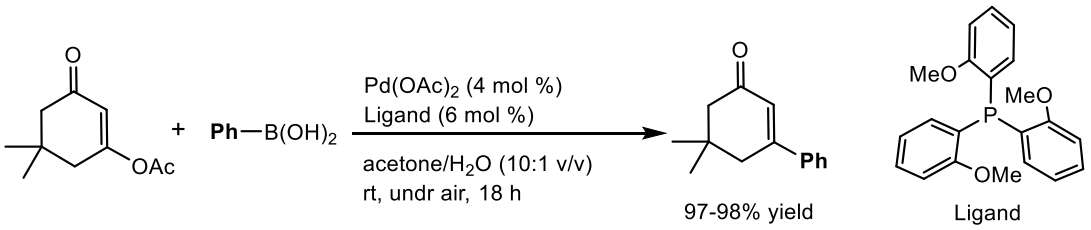
Keywords: DFT calculations, cross-coupling, Palladium

Transition-metal-catalyzed coupling reactions of alkenyl carboxylate with boronic acids are rare, and those that have been reported are often limited by a narrow range of substrates and high-temperature requirements. The palladium-catalyzed cross-coupling reaction of alkenyl carboxylate[1] reported by Leitch, *et al*. proceeds at room temperature over a wide range of substrates without bases. $Pd(OAc)_2$ and $Pd(PCy_3)_2$ have been used as catalysts, and it has been confirmed that when $Pd(PCy_3)_2$ is used, intermediates with oxidative addition of the catalyst are obtained. It has been proposed that the two reactions proceed by different mechanisms. However, the detailed reaction mechanisms of these reactions have not been clarified. We investigated the detailed reaction mechanisms using DFT calculations.

Two catalytic cycles (Pd(0/II) and Pd(II) cycles) of $Pd(PCy_3)_2$ and $Pd(OAc)_2$ were investigated: the Pd(0/II) cycle consists of oxidative addition, transmetalation, and reductive elimination. The Pd(0/II) cycle consists of three steps: oxidative addition, metal exchange, and reductive elimination. The activation energy of the oxidative addition step is 109.6 kJ/mol, suggesting that the cycle does not proceed at room temperature. It was also suggested that the transmetalation step is energetically more favorable for bis-PCy_3 coordinated systems rather than mono-PCy_3 coordinated pathway.

The Pd(II) cycle consists of four steps: transmetalation, syn-carbopalladation, epimerization via a 1,3-palladatropic shift, and β-OAc elimination. The energy of the transition state in the syn-carbopalladation step is the highest, suggesting it is the rate-determining step.

Comparison of these catalytic cycles shows that the rate-determining step has lower energy in the Pd(II) cycle than in the Pd(0/II) cycle, which is consistent with the experimental results showing that the process proceeds at room temperature with the Pd(II) catalyst.



1) J. Becica, O. R. J. Health, C. H. M. Zheng, D. C. Leitch, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2020**, *59*, 1-6.

© The Chemical Society of Japan

キラルなバナジウム触媒を用いた酸化的 1,2-トリフルオロメチル化反応の理論的研究

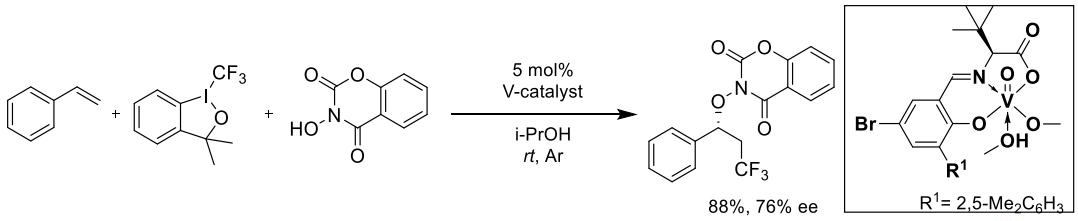
(国立精華大学 [1]・茨大院理工 [2]・茨城大学フロンティア応用原子科学研究センター[3]) ○藤井 稜馬 [2]・Bang-You Tsai[1]・Tsung-Cheng Chen[1]・Chien-I Lein[1]・Yu-Chang Chang[1]・Pin-Xuan Tseng[1]・Chin-Wei Chuang[1]・Rachit Agarwal[1]・Chan-Wei Hsu[1]・Chien-Tien Chen[1]・森 聖治 [2,3]

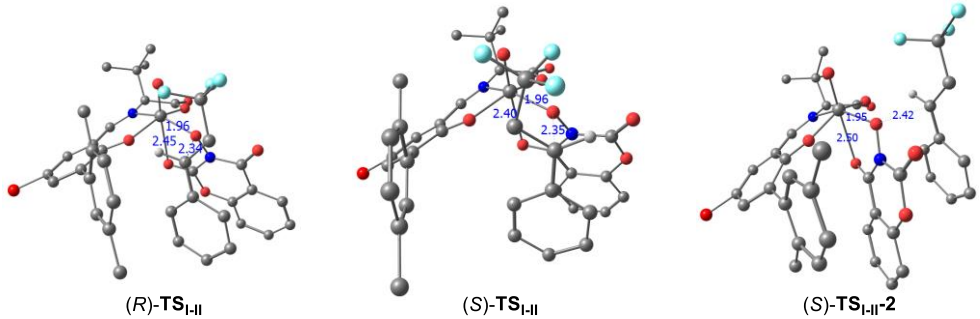
Theoretical Investigation of 1,2-Oxidative Trifluoromethylation of Olefins Catalyzed by Vanadyl Complexes ([1]Department of Chemistry, National Tsing Hua University, [2]Institute of Quantum Beam Science, Ibaraki University, [3]Frontier Research Center for Applied Atomic Sciences) ○Ryoma Fujii[2], Bang-You Tsai[1], Tsung-Cheng Chen[1], Chien-I Lein[1], Yu-Chang Chang, Pin-Xuan Tseng, Chin-Wei Chuang[1], Rachit Agarwal[1], Chan-Wei Hsu[1], Chien-Tien Chen[1], Seiji Mori[2,3]

In 2021, Chen and co-workers developed asymmetric three-component, 1,2-oxytrifluoromethylation of styrenes with *N*-hydroxy-1,3-benzo-oxazine by chiral vanadyl(V) complexes derived from *N*-salicylidene-L-*t*-leucinate. In this study, we performed density functional theory (DFT) computations for the purpose of elucidating the reaction mechanisms and enantioselectivities. These DFT results suggest that the substituent at the C3 position of the vanadyl catalyst has a great effect on the enantioselectivity.

Keywords : DFT calculations, Vanadium

国立精華大学の Chen らによってキラルなバナジル触媒を用いた、*N*-ヒドロキシ-1,3-ベンゾオキサジンによるスチレンの不斉炭素を含む三成分における酸化的 1,2-トリフルオロメチル化反応が開発された。この反応機構やエナンチオ選択性を解明することを目的として、本研究では密度汎関数法を用いた計算をおこなった。バナジル触媒の C3 位の置換基が選択性に大きく影響を与えることが計算結果より示唆された。





© The Chemical Society of Japan

銅試薬の特性を活かしたカルボランアニオン炭素頂点の酸化的修飾化反応の開発

(信大繊維[1]・信大 RISM[2]・東大院薬[3]) ○伊藤夕日[1]・木村睦[1,2]・内山真伸[2,3]・北沢裕[2]

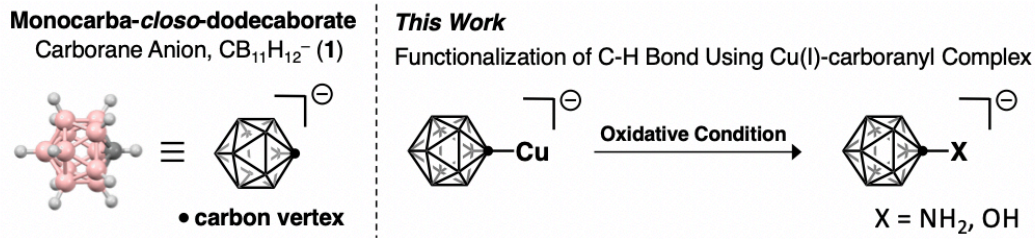
The Development of Oxidative Functionalization of C–H Bond of Carborane Anion

([1]*Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University,* [2]*Research Initiative for Supra-Materials,* [3]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, University of Tokyo*) ○ Yuhi Ito,[1] Mutsumi Kimura,[1,2] Masanobu Uchiyama,[2,3] Yu Kitazawa[2]

Carborane anion is a monoanionic boron cluster composed of one carbon and eleven borons with delocalized negative charge over the whole cage molecule. Owing to its rigidity and extremely low nucleophilicity/basicity, it has been regarded as a promising scaffold for functional material. However, functionalization of carbon vertex has generally been limited to nucleophilic reaction using metal species, such as lithiated-carboranyl complex (Li–$CB_{11}H_{11}$). Hence, the introduction of sp^2-carbons and heteroatoms has never been developed because of the sterically hindered and hypervalent nature of the vertex carbon atom. In this work, we have developed new functionalization method making use of redox property of copper.
Keywords : Boron cluster; Cupper

カルボランアニオン (Monocarba-*closo*-dodecaborate, $CB_{11}H_{12}^-$, **1**) は、1 個の炭素と 11 個の 1 価のホウ素を含むアニオン性の正 20 面体構造のクラスター分子である。高い剛直性・対称性に加え、求核性・塩基性が極めて低く特徴的な分子であるため、機能性分子として期待されてきた[1)]。一方でカルボランアニオンの炭素頂点の修飾化は sp^2 炭素やヘテロ元素の導入法は限定的で、これはカルボランアニオンの炭素頂点周りの立体障害や特異な電子状態に由来する[2)]。

本研究では、銅元素の酸化還元活性に着目し、カルボランアニオンの炭素頂点に銅(I) を導入した中間体を利用し、各種酸化剤との組み合わせによって窒素や酸素をはじめとするヘテロ元素/官能基の初の直接導入法を開発したので報告する。



1) J. Michl, *et. al. Chem. Rev.* **2013**, *113*, PR179.
2) J. Kanazawa, M. Uchiyama, *et al*. *Angew*. *Chem*. *Int*. *Ed*. **2013**, *52*, 8017.

© The Chemical Society of Japan

チオ尿素誘導体を用いた環境調和型スルフィド合成反応

（高知大農林海洋科学[1]・高知大院総合[2]）○昌本 麗[1]・吉永 有佑[2]・金野 大助[1,2]

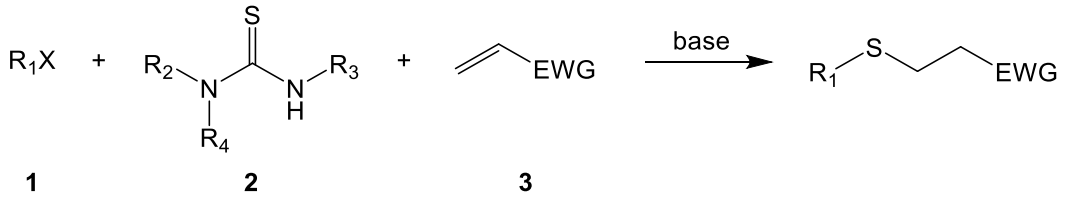
Sulfide Synthesis Using Alkyl Halides, Enones and Thiourea Derivatives under Mild Reaction Conditions ([1]*Faculty of Agriculture and Marine Science, Kochi University,* [2]*Graduate School of Integrated Arts and Sciences, Kochi University*)○Urara Masamoto,[1] Yusuke Yoshinaga,[2] Daisuke Kaneno[1,2]

The thia-Michael addition is one of the most commonly used reactions in the synthesis of sulfide, but it has the drawback of using highly volatile and foul-smelling thiols. In order to solve this problem, a new method of thia-Michael addition using nonvolatile and odorless thiourea and alkyl halides instead of thiols has been developed. In this paper, sulfide synthesis using alkyl halides, electron-deficient vinyl compounds and thiourea derivatives under mild reaction conditions was studied. Thia-Michael addition reaction using alkyl halides, methyl vinyl ketone and *N*-substituted thiourea catalyzed by sodium carbonate proceeded and corresponding sulfide was obtained as main products. The reaction mechanism of this type of thia-Michael addition reaction was also investigated by theoretical calculations.

Keywords : Sulfide Synthesis; Thia-Michael Addition Reaction; Thiourea; Molecular Orbital Calculation

チア-マイケル付加反応は，C-S 結合を形成する際に最も良く用いられる反応の一つであり，生理活性物質の合成などで有用となっている。チア-マイケル付加反応では通常，酸または塩基触媒存在下で α,β-不飽和ケトンにチオールを作用させて行うが，チオールは不快臭を有するため，特に大量合成などを行う際には困難となることが多い。一方で近年，この問題を解決する合成方法として，チオールの代わりに無臭の固体で取り扱いが簡便なチオ尿素とアルキルハライドを用いたチア-マイケル付加反応が開発されている。[1] 本研究では，アルキルハライド **1** とビニル化合物 **3** にチオ尿素 **2** を作用させたチア-マイケル付加反応によるスルフィド合成法ついて，より穏和で副反応の少ない反応条件の検討を行った。

N 上に様々な置換基を有するチオ尿素誘導体を用いて反応を行ったところ，いずれの場合でも目的の対応するスルフィドが得られたが，導入した置換基の種類や数によって収率は大きく変化した。またこれらの反応について，分子軌道計算によって生成反応経路の各段階における中間体および遷移状態構造を求めることで，詳細な反応機構の解明も試みた。



1 **2** **3**

1) H. Firouzabadi, N. Iranpoor, M. Gholinejad, *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 5293.

© The Chemical Society of Japan

共役鎖長に依存するα,ω−ジ(4−ピリジル)ポリエンの光物理物性：溶媒極性・水素結合形成・プロトン化及びN−アルキル化の効果

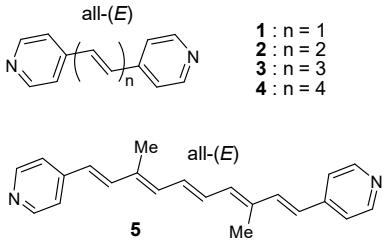
（産総研）○園田与理子

Chain-Length-Dependent Photophysical Properties of α,ω-Di(4-pyridyl)polyenes: Effects of Solvent Polarity, Hydrogen Bond Formation, Protonation, and N-Alkylation (*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Yoriko Sonoda

For a series of α,ω-di(4-pyridyl)polyenes having **1**–**5** double bonds, the effects of solvent polarity, hydrogen bond formation, protonation, and N-alkylation on photophysical properties were investigated. It is revealed that the solvent polarity effects on photoproperties are strongly chain-length-dependent in these polyenes. The results are discussed in terms of symmetry breaking and intramolecular charge transfer (ICT) in the excited state. Large spectral shifts on protonation suggest that the polyenes can be used as new acid-sensitive fluorescence probes and sensing materials.

Keywords : Intramolecular Charge Transfer (ICT); Onsager Solvent Polarity Function; Symmetry Breaking; Fluorescence Probe; Acid-Sensitive

ポリエン構造を持つ分子の蛍光プローブ機能開拓を目的として、本研究では二重結合数 1–5 の α,ω-ジ(4-ピリジル)ポリエン **1**–**5** の光物理物性への溶媒効果を調査した[1]。ジピリジルエチレン **1** では、吸収極大波長(λ_a)は 290 nm 付近に観測され、溶媒極性が増大してもわずかしかシフトしないのに対し、蛍光極大波長(λ_f)はヘキサン中での 368 nm からアセトニトリル中での 403 nm へと長波長シフトした。蛍光エネルギーは Onsager 溶媒極性関数 $f(\varepsilon) - f(n^2) = (\varepsilon - 1)/(2\varepsilon + 1) - (n^2 - 1)/(2n^2 + 1)$ [ε: 誘電率; n: 屈折率] と一次(線形)的に相関した。これは蛍光が分子内電荷分離(ICT)状態に由来することを示す。一方、メタノール中での λ_f は例外的に 341 nm と他の非プロトン性溶媒中の値に比べ大きく短波長シフトした。 以上の結果を、π-π*→n-π*内部変換に伴う励起状態構造変化(中心対称性をもつ分子における symmetry breaking) と電荷分離、及び溶媒-溶質分子間の水素結合形成による n-π*/π-π*エネルギー準位の逆転により解釈する。なお、溶液光物性はポリエン分子の共役鎖長に強く依存し、共役長のより長い **2**–**5** では蛍光に対する溶媒効果は **1** よりずっと小さかった。



またピリジン環のプロトン化またはNアルキル化の結果、**1**–**5** 全ての分子において free base からの吸収・蛍光スペクトルの長波長シフトが観測された。プロトン化による λ_a、λ_f の最大シフト幅はメタノール中でそれぞれ 73 nm (**5**)、57 nm (**2**)となった。

以上、本研究により、ジピリジルポリエン構造をもつ分子について、溶媒極性及び酸感受性蛍光プローブとしての新たな機能が見出された。

1) Y. Sonoda, *J. Fluoresc., in press.* doi.org/10.1007/s10895-021-02824-y

© The Chemical Society of Japan

Two-phase photoreduction of quinones sensitized by porphyrins

([1]*Graduate School of Science and Technology, Meijo University*) ○Kanako Furugo,[1] Toshi Nagata[1]

Keywords: porphyrin, quinone, Two-phase, photoreaction

Background. Artificial photosynthesis consists of three reactions: oxidation reaction, storage of redox equivalents, and reduction reaction. Storage of redox is indispensable because the oxidation reaction and reduction reaction are slower than the lifetime of the excited state and the charge separation state. Quinones and hydroquinones are responsible for this in plant photosynthesis. As an attempt for artificial utilization of this mechanism, Yusa et al. have reported a solution-phase photoreduction reaction of quinone using thiol as a reducing agent [1]). In this study, we investigated a two-phase reaction system that accumulates hydroquinone in the organic phase and the oxidation product of the reducing agent in the aqueous phase (Fig. 1).

Experiments. Ferrocene (42 μmol), hydrophobic quinone (13 μmol) and porphyrin (0.42 μmol) were dissolved in deuterated chloroform and placed in a Schlenk tube. An emulsifier was dissolved in heavy water and placed in the same Schlenk tube. The two-phase mixture was degassed by freeze-pump-thaw and irradiated with a yellow LED light at 30 ° C for 24 hours. The reaction was also carried out in the presence of an acid in the organic phase. After the photoreaction, the organic and aqueous phases were analyzed by ^{1}H NMR and UV-vis spectroscopy.

Results. It was observed that the aqueous phase was colored by ferrocenium ion, which is an oxidation product of ferrocene. The UV-Vis spectrum of the aqueous phase confirmed the presence of the ferrocenium ion (Fig. 2). The amount of produced ferrocenium ion was 0.94 μmol. When various acids were added as proton sources in the formation of hydroquinone, the aqueous phase was most strongly colored when acetic acid was added. From these facts, it is concluded that ferrocene functions as a reducing agent and ferrocene ion, which is an oxidation product, moves to the aqueous phase and is accumulated.

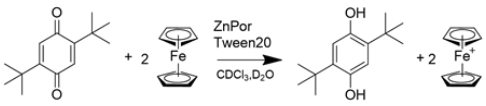


Figure 1 Assumed photoreduction reaction

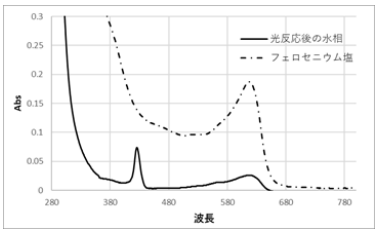


Figure 2 UV-Vis spectrum of aqueous phase after reaction The dot line is the absorption spectrum of ferrocenium tetrafluoroborate (0.63mmol/L) synthesized separately.

1) M. Yusa and T. Nagata, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2017**, 16, 1043-1048.

© The Chemical Society of Japan

アントラセン二量体の合成と分光特性

（慶大理工）○早坂 稜・酒井 隼人・羽曾部 卓
Synthesis and Spectroscopic Properties of Anthracene Dimers (*Fac. Sci. Tech*., *Keio Univ.*)
○Ryo Hayasaka, Hayato Sakai, Taku Hasobe

Singlet fission (SF) is a photophysical process, in which two triplet excitons are generated from one photon absorption in two nearby molecules. Acenes have attracted attention as a representative molecule capable of occurrence of SF. In contrast with highly efficient SF systems composed of pentacene and tetracene derivatives, there are no reports on the occurrence of SF using anthracene derivatives in homogeneous solution. In this study, we synthesized a series of anthracene dimers and evaluated their structures and photophysical properties to examine the appropriate orientation between two nearby molecules for intramolecular SF.

Keywords : Singlet Fission, Anthracene, Spectroscopic Property

一重項分裂 (Singlet Fission: SF) とは近接二分子間において、励起一重項状態 (S_1) の分子と基底状態 (S_0) の分子が相互作用し、二つの三重項励起子 ($T_1 + T_1$) を生成する多励起子生成過程である。[1] SF の発現条件として S_1 のエネルギー$E(S_1)$と T_1 のエネルギー$E(T_1)$ における $E(S_1) \geq 2E(T_1)$ の関係が挙げられる。ペンタセンやテトラセンはこの条件を満たしているため高効率 SF が多数報告されているのに対し、アントラセンは満たさないため二量体における SF の発現報告例は皆無である。そこで本研究では、アントラセン二量体における SF の発現に向けた最適な分子構造と配向構造の探索を目的として分子設計・合成および光物性評価を行った。

我々はアントラセンの誘導体である 9,10-ジフェニルエチニルアントラセン (DPEA)[2] に着目した。まず、Fig. 1 に示す DPEA-ref を用いて定常分光測定により $E(S_1) = 2.62$ eV および $E(T_1) = 1.37$ eV と決定した。この結果は DPEA 骨格が SF の発現条件を概ね満たし、SF 発現の可能性を示すものである。この DPEA を用いた SF の観測に向けて、フェニルリンカーにより異なる配向性を有する 3 種類の二量体を合成した (Fig. 1) 。定常蛍光測定では、十分な蛍光の消光が観測されたことから分子内での二つの DPEA が関与する光物理過程の進行を確認した。本発表では各化合物の合成と分光特性について議論する。

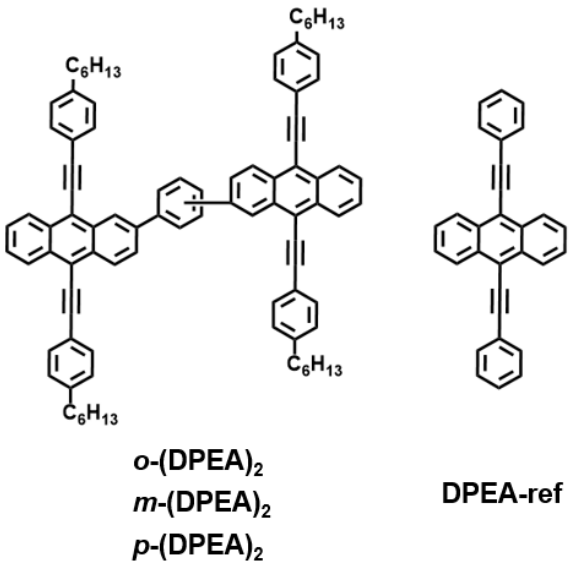


Fig. 1 本研究で用いる化合物

[1] Hasobe, T.; Nakamura, S.; Tkachenko, N. V.; Kobori, Y. *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 390.
[2] Bae. Y. J.; Wasielewski, M. R. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 15140.

© The Chemical Society of Japan

水溶性光増感-開始剤システムの構築と環境調和型光造形材料への応用

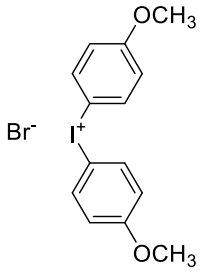
（千葉大院工 [1]）○野中貴文 [1]・高原 茂 [1]

Water-soluble Photosensitized-initiator System and Application to Environment-friendly Stereolithography Materials ([1]*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○ Takafumi Nonaka[1], Shigeru Takahara[1]

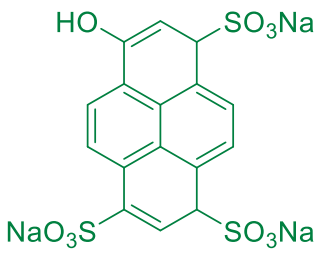
Photo acid generators (PAGs) are photosensitive materials that generate acid to initiate chemical reactions in photosensitive material. We have studied environment-friendly photo-reactive materials including natural product-derived materials (NP) with PAGs. Due to the large absorption of NP in the region of ultraviolet light, the photo-gelation with PAGs, which react with ultraviolet light, is limited near the surface of the materials. In this study, we constructed a water-soluble photo acid generating system using pyranine, which is a water-soluble dye and acts as the photosensitizer. In particular, di(*p*-anisyl)iodonium bromide (DAIBr), a PAG which does not generate benzene, was combined with NP such as sodium alginate to attempt stereolithography. Pyranine is used as a dye in cosmetics and shampoos, thus we are able to construct environment-friendly photosensitized-initiator system and environment-friendly stereolithography materials.

Keywords : Photo acid generator; Photosensitizer; Environment-friendly materials

光酸発生剤は光を照射することで酸を生成し，感光性材料中で化学反応を開始させる物質であり，これらと天然物由来材料と組み合わせた環境調和型光機能性材料を検討している．しかしながら紫外光領域に天然物由来材料が大きな吸収を持っているため，一般的な UV 光酸発生剤を用いるとゲル化の進行が表面上に限られてしまう．本研究では水溶性色素である pyranine を光増感剤として用いた水系での光酸発生剤システムを構築した．また特に di(*p*-anisyl)iodonium bromide (DAIBr)については，分解物に benzene を含まないことから環境調和性に優れ，アルギン酸ナトリウムなどの天然物由来材料と組み合わせることで光造形を試みた．pyranine は化粧品やシャンプーの色素としても使用されており，環境調和性の高い光増感系と環境調和型の光造形材料を構築できたと考える．



DAIBr



pyranine

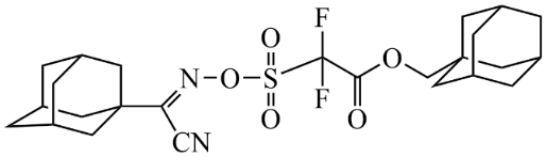
© The Chemical Society of Japan

アダマンタン構造を有するオキシム系光酸発生剤

（千葉大学[1]）○宮腰 昌孝[1]・山本 真澄[1]・和田 早苗[1]・髙原 茂[1]
Oxime type photo-acid generators with adamantane structure ([1]*Chiba University*)
○Masataka Miyakoshi,[1] Masumi Yamamoto,[1] Sanae Wada,[1] Shigeru Takahara[1]

As digital devices have become more sophisticated in recent years, the miniaturization of semiconductor integrated circuits and the shortening of exposure wavelengths in photolithography have been promoted for manufacturing. Accordingly, the development of resist materials suitable for short-wavelength light sources is required in each time. In this study, we designed, synthesized, and characterized a series of oxime photo-acid generators with alicyclic structures introduced without aromatics for application in ArF lithography[1)]. One of the photo-acid generators（ACIOA）introduced the adamantane structure into both the light-absorbing and acid-generating sites showed high compatibility with base polymers having an alicyclic structure, allowing more to be added to the resist within the transparency required for photoresists with respect to the light source. As a result, it is expected to be a useful photo-acid generator in the design of resist materials for edge roughness, resolution, and sensitivity.
Keywords : Photoacid Generator; Adamantane; Oxime ester

近年のデジタル機器の高機能化に伴い、半導体集積回路の微細化及びその製造の為にフォトリソグラフィにおける露光光源の短波長化が進められている。それに伴い、短波長光源に適したレジスト材料の開発がその都度求められている。本研究では ArF リソグラフィへの応用を目指し、芳香族を用いずに脂環式構造を導入した一連のオキシム系光酸発生剤[1)]を設計・合成し、その特性を評価した。そのひとつであるアダマンタン構造を光吸収部と酸発生部の両方に導入した光酸発生剤（ACIOA）では、脂環式構造をもつベースポリマーとの高い相溶性が見られ、光源に対してフォトレジストに必要な透明性の範囲内でレジスト中へのより多くの添加が可能である。これにより、エッジラフネスや解像度、感度などのレジスト材料設計上に有為な光酸発生剤となることが期待できる。



ACIOA

1) Sanae Wada, Yoshitaka Yagi, Kasumi Hase, Kota Nakajima, Shigeru Takahara, *J. Photopolym. Sci. Technol.,* **2015**, 28, 55.

© The Chemical Society of Japan

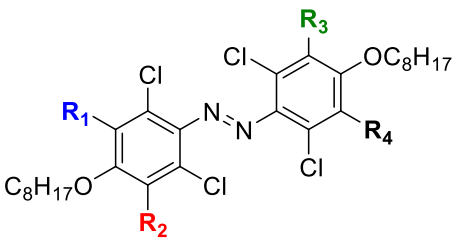
Effect of *meta*-methyl Substituents on Photochemical Properties of tetra-*ortho*-Chloro Azobenzenes

([1]*Graduate School of Pure and Applied Science, University of Tsukuba*, [2] *National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)*) ○Dennis Kwaria,[1,2] Yasuo Norikane[2,1]

Keywords: Azobenzene; Structure-properties Relationship; Photoswitch; Photochromism

Azobenzene is a versatile photoisomerizable compound whose properties can be readily adjusted by various substituents. Many studies focused on effect of *ortho* and *para* substituent, owing to more pronounced effect of substituting on that position.[1] One of the most prominent effect is the bathochromic shift of azobenzenes by *ortho* substitution, particularly with halogen and methoxy.[2] On the other hand, *meta* substituent effect receive less attention due to its weaker effect on azobenzene properties. Therefore, we are interested to explore the effect of *meta*-mehyl substituents on photochemical properties of tetra-*ortho*-chloro azobenzenes bearing medium-length alkoxy chains on their para position.

Compound **1-6** were synthesized from with Pd-catalyzed late-stage halogenation[3] as a key step. All the compounds showed a redshift of nπ* band towards visible light region. The variation of number and position of *meta*-methyl groups subtly shift absorption bands in both *trans* and *cis* isomers. This variation in absorption bands affect the photostationary state (PSS) isomer ratio. Furthermore, we found that *meta*-methylation pattern also affects thermal stability of *cis* isomer. Generally, it can be said that the *cis* isomer becomes more stable with more *meta* methyl group. This effect is subtle except for fully-methylated compound **6**. This phenomenon can be applied to “fine-tune” the properties of various azobenzene-based systems in the future.



1 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = H$

2 $R_1 = CH_3$, $R_2 = R_3 = R_4 = H$

3 $R_1 = R_3 = CH_3$, $R_2 = R_4 = H$

4 $R_1 = R_2 = CH_3$, $R_3 = R_4 = H$

5 $R_1 = R_2 = R_3 = CH_3$, $R_4 = H$

6 $R_1 = R_2 = R_3 = R_4 = CH_3$

1) a) E. Merino, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3835. b) H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809. 2) a) H. A. Wegner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4787. b) L. N. Lameijer, S. Budzak, N. A. Simeth, M. J. Hansen, B. L. Feringa, D. Jacquemin, W. Szymanski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 21663. 3) Q. Liu, X. Luo, S. Wei, Y. Wang, J. Zhu, Y. Liu, F. Quan, M. Zhang, C. Xia, *Tetrahedron Lett.* **2019**, *60*, 1715.

© The Chemical Society of Japan

アリルスズを用いたベンジルの光アリル化における水素結合などの効果

(島根大総合理工) ○谷口 偉織・西垣内 寛
Effects of Hydrogen Bond on Photoallylation of Benzil with Allyltin
(*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*) ○Iori Taniguchi, Yutaka Nishigaichi

It is known that photo-allylation of benzil (**BZ**) proceeds efficiently via single electron transfer (SET) process from allyltin[1]. When functionalized allyltin is used, it is possible that the interaction with benzil may affect SET.

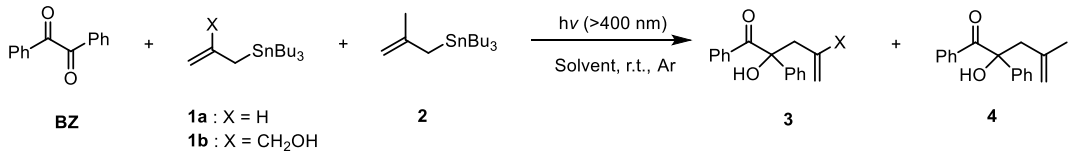
First, in the competitive reaction between allyltin **1a** without substituents and allyltin **1b** with a methyl group at the β-position, the product ratio of **3** increased with decreasing solvent polarity up to 44 %, while it became constant at about 25 % in polar solvents. On the other hand, in the competitive reaction between **1b** containing a hydroxy group and **2**, the solvent effect was similar to that in the competitive rection between **1a** and **2**, and the product ratio of **3** was increased up to 75 % in nonpolar solvents, and became constant at about 30 % in polar solvents. However, in solvents that could interfere with the hydrogen bond, the ratio of **3** decreased regardless of the solvent polarity.

Since there is no significant difference in the oxidation potentials of **1a**, **1b** and **2**, it is likely that the solvent polarity affects the reactivity of allyltin including the interaction with **BZ**. Especially in the case of **1b**, hydrogen bond would be the most influential.

Keywords : Allyltin; Benzil; Photoallylation; Hydrogen Bond; Solvent Effects

ベンジル(**BZ**)の光反応としてアリルスズからの一電子移動(SET)を経由したアリル化が効率よく進行することが報告されている[1]。官能基をもつアリルスズを用いた場合、ベンジルとの相互作用により、SET に影響を与える可能性が考えられる。

まず、置換基をもたないアリルスズ **1a** と β 位にメチル基をもつ **2** との競争反応を行ったところ、溶媒の極性が低くなるにつれ **3** の生成比が増加して最大 44%となり、一方で溶媒の極性が高くなると **3** の生成比が低下して、25 %程度で一定となった。一方、ヒドロキシ基をもつ **1b** と **2** の競争反応では **1a** と **2** の競争反応と同様の溶媒効果が見られ、非極性溶媒中では **3** が最大 75 %、極性溶媒中では 30 %程度の生成比となった。しかしながら、水素結合を阻害しうる溶媒では溶媒の極性によらず **3** の生成比が低下した。**1a**、**1b**、**2** の酸化電位に大きな違いはみられなかったことから、これは、溶媒の極性がアリルスズと **BZ** との相互作用を含めた反応性に影響しており、特に **1b** の場合は水素結合が影響しているものと考えられる。



1) A. Takuwa, Y. Nishigaichi, K. Yamashita, H. Iwamoto, *Chem. Lett.*, **1990**, 640.

© The Chemical Society of Japan

テトラセン–微小金ナノクラスター二分子連結体の合成と光物性評価

(慶大理工[1]・東理大理[2]) ○平松 直[1]・中本 真奈[2]・酒井 隼人[1]・根岸 雄一[2]・羽曾部 卓[1]

Synthesis and Photophysical Properties of Tetracene-Gold Nanocluster Dyads ([1]*Faculty of Science and Technology, Keio University,* [2]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*)

○Sunao Hiramatsu,[1] Mana Nakamoto,[2] Hayato Sakai,[1] Yuichi Negishi,[2] Taku Hasobe[1]

It is well-known that metal nanoclusters such as Au_{25} exhibit molecular behaviors in associated with the discrete orbital levels. The corresponding energy gap between the lowest excited singlet state (S_1) and excited triplet state (T_1) is extremely small (~0.3 eV). In contrast, tetracene (Tc) demonstrates the large S-T gap. In this study, we newly synthesize a series of Tc-Au_{25} dyads to observe singlet-singlet and triplet-triplet energy transfer between Tc and Au_{25}.

Keywords: Tetracene; Gold Nanocluster; Excited-State Dynamics; Energy transfer

金属ナノクラスターとは、数個から数百個の金属原子の集合体であり、構成原子数や配位子の種類に依存した構造や物性を示す。特に、微小金ナノクラスターは軌道準位の離散化により分子的挙動を示し、フェニルエタンチオレート修飾金 25 原子体 (Au_{25}) は 0.3 eV 程度の小さな一重項 - 三重項 (S-T) ギャップを持つ[1]。一方、テトラセン (Tc) はベンゼン環が 4 つ直線上に縮環したアセン分子であり、S-T ギャップが大きいことが特徴である。したがって、近接二分子間において一光子の吸収過程から複数の励起子を生成する一重項分裂が数多く報告されている[2]。このように、S-T ギャップの大きな Tc と小さな Au_{25} を組み合わせることで、一重項 - 一重項間のエネルギー移動 (S-S EnT) だけでなく、三重項 - 三重項エネルギー移動 (T-T EnT) が期待される。特に、有機分子修飾 Au_{25} の報告例ではいずれも一重項間の光物理過程であり、有機分子と金属ナノクラスターの三重項間での光物理過程は観測されていない。そこで、本研究では上記概念に基づき、異なるアルキル鎖で介した Tc 修飾 Au_{25} 二分子連結体 [Tc-C_n-Au_{25} (n = 5, 11)] を合成した。

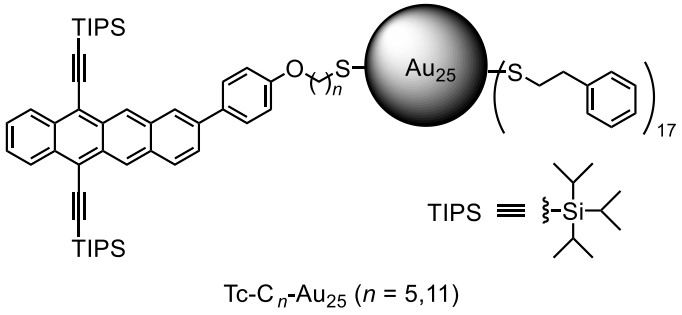


Figure 1. Tc-C_n-Au_{25} 二分子連結体の化学構造

関連文献[3]に従って Tc 修飾アルカンチオールを合成し、配位子交換反応によって目的とする Tc-C_n-Au_{25} を合成した (Figure 1) 。Tc-C_5-Au_{25} では、Tc 由来の蛍光が大幅に消光し、Tc から Au_{25} への S-S EnT の進行が示唆された。

1) Zhou, M.; Song, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1514.
2) Nakamura, S.; Kobori, Y.; Hasobe, T. et al. *J. Phys. Chem. C* **2021**, *125*, 18287.
3) Saegusa, T.; Kobori, Y.; Hasobe, T. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2019,** *141*, 14720.

© The Chemical Society of Japan

緑色 LED/ピレン光触媒を用いたエテニルスルホンの還元的脱スルホニル化による *E*-オレフィン合成

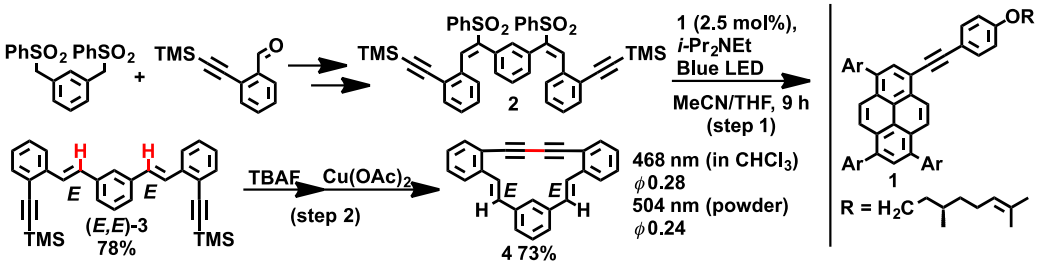
（岡山理大工）○渡部　光・佐藤 拓磨・菅原 大地・奥田 靖浩・折田 明浩
Synthesis of *E*-Olefins by Reductive Desulfonylation of Ethenyl Sulfone Utilizing Pyrene Photocatalyst (*Okayama University of Science*) ○Hikaru Watanabe, Takuma Sato, Daichi Sugawara, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita

In the presence of pyrene photocatalyst **1** and sacrificing reductant (*i*-Pr_2NEt), the reductive desulfonylation of diethenyl sulfone **2** proceeded in the irradiation of visible light using blue LEDs to afford **(*E,E*)-3** in 78% yield. The subsequent desilylation and intramolecular Glaser coupling of **3** provided π-expanded cyclic compound **4** in 73% yield. The cyclic diendiyne **4** exhibited absorption maxima at 299 nm (7.45×10^4 M･cm^{-1}) in $CHCl_3$ and showed blue emission in $CHCl_3$ ($\lambda_{FL\ max}$=468 nm) and in powdery state ($\lambda_{FL\ max}$=504 nm), respectively. The crystal structure and the DFT calculation analyses of **4** will be also discussed in this presentation.

Keywords : Photochemistry, Photocatalyst, Reductive Desulfonylation, Ethenyl Sulfone, Olefin

最近我々は、4-アルコキシフェニルエチニル基で 1,3,6,8 位を置換したピレン **1** を光触媒に用い、可視光照射下でエテニルスルホンの還元的脱スルホニル化が進行することを報告した [1]。この反応からは高い *E* 選択性で対応するオレフィンが得られた。本発表では, この脱スルホニル化反応を (*E,E*)-環状ジエンジイン **4** の合成に応用した結果について述べる。なお，**4** は既知化合物であるが、(*E,Z*)体および (*Z,Z*)体との混合物として得られ、その光物性も調査されていなかった [2]。

ジスルホンとエチニルベンズアルデヒドとのアルドール縮合型反応から得られたジエテニルスルホン **2** を MeCN と THF の混合溶媒に溶解し、ピレン光触媒 **1** と犠牲還元剤 *i*-Pr_2NEt を加えた。青色 LED を 9 時間照射したところ還元的脱スルホニル化が進行し、期待通り (*E,E*)- **3** が収率 78%で得られた (スキーム 1, step 1)。続く脱シリル化と分子内 Glaser カップリングを経て、環化体 **4** を 73%の収率で得た (step 2)。環化体 **4** はクロロホルム中で 299 nm (7.45×10^4 M･cm^{-1}) に最長吸収波長をもち、紫外線照射下では $CHCl_3$ 中で 468 nm，粉末では 504 nm に蛍光発光を示した。本発表では **4** の結晶構造や分子軌道計算を用いた解析結果についても述べる。



スキーム１：ジエテニルスルホン2を用いたπ拡張環状化合物４の合成

1) Watanabe, H.; Nakajima, K.; Ekuni, K.; Edagawa, R.; Akagi, Y.; Okuda, Y.; Wakamatsu, K.; Orita, A. *Synthesis* **2021**, *53*, 2984.
2) Ojima, J.; Kakumi, H.; Kitatani, K.; Wada, K.; Ejiri, E.; Nakada, T. *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 2885.

© The Chemical Society of Japan

環状及び非環状のスルホンアミドをプロトンドナーとするフタルイミド類の ESIPT 蛍光特性

(岡山大院自然科学[1]・筑波大院数理物質[2]・群馬大院理工[3]) ○多月 あおい[1]・伊谷 一将[1]・西村 賢宣[2]・山路 稔[3]・岡本 秀毅[1]

ESIPT fluorescence properties of phthalimides having acyclic and cyclic sulfonamide moiety as the proton donor ([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*, [2]*Graduate School of Pure and Applied Sciences, Tsukuba University*, [3]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Aoi Tatsuki,[1] Kazumasa Itani,[1] Yoshinobu Nishimura,[2] Minoru Yamaji,[3] Hideki Okamoto[1]

Excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) is a photochemical process through which normal form chromophore produces the corresponding tautomer form in an excited state. ESIPT fluorophores possess proton donor and accepter moieties in the molecule. Most conventional ESIPT fluorophores have an O-H functionality as the proton donor. In contrast, fewer studies on N-H type ESIPT fluorophores have been conducted. ESIPT fluorescence properties of N-H type fluorophores can be easily manipulated by chemical modification on the nitrogen atom. In this study, ESIPT fluorescence properties of amido-substituted phthalimide derivatives, having an acyclic (compound **1**) and a cyclic (compound **2**) structures (**Figure 1**), were investigated. We found that compound **1** solely displayed red fluorescence through an ESIPT process. In contrast, compound **2** showed dual emission from the original amide form and the corresponding tautomer form. The details of their fluorescence behavior will be discussed based on the structural features.
Keywords : ESIPT; Phthalimide; Fluorescence

励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) は励起状態において分子内でプロトンが移動し, 励起状態の互変異性体を生成する現象である．ESIPT 特性を持つ蛍光分子は, 非常に大きなストークスシフトを示すとともに種々の外部刺激に応答する．そのため, ESIPT 蛍光分子は化学センサーやバイオプローブ, ディスプレイ材料など様々な分野へ応用されている. 従来の ESIPT 蛍光色素はプロトンドナーとして O-H を持ち, N-H をドナーとして用いる例は少ない. N-H 型は O-H 型と異なり, 窒素原子上に化学修飾に用いることのできる原子価が存在する．そのため, N-H 型では置換基の変換によりプロトン移動能の制御や電子的特性を調整することが可能で, ESIPT 蛍光特性を操作できるという特徴がある. 本研究では非環状化合物 **1** と環状化合物 **2** のスルホンアミド構造を持つ表題化合物を合成し, ESIPT 蛍光特性を調査した(**Figure 1**). 非環状化合物 **1** は ESIPT 蛍光のみを示し, 環状化合物 **2** はアミド型からの発光と ESIPT 蛍光の二つの発光を示した．非環状と環状の構造の違いによる化合物 **1**, **2** の蛍光特性の詳細を報告する.

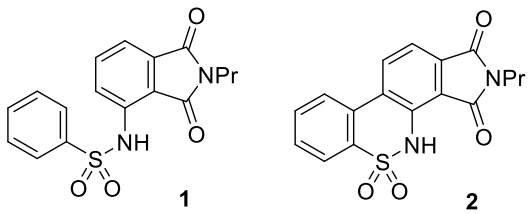


Figure 1. Chemical structures of sulfonamides **1** and **2** studied in this work.

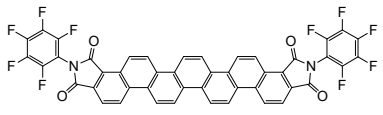
© The Chemical Society of Japan

イミド官能基を持つフェナセン誘導体の合成および蛍光特性

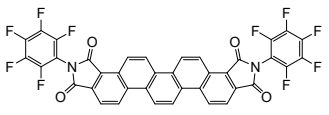
（岡山大院自然科学[1]・群馬大院理工[2]・九大先導研[3]）○野勢 勁斗[1]・吉岡 海渡[1]・山路 稔[2]・五島 健太[3]・谷 文都[3]・岡本 秀毅[1]
Synthesis and fluorescence properties of imide-functionalized [n]phenacenes ([1]*Graduate School of Natural Science and Technology, Okayama University*, [2]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*, [3]*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyusyu University*) ○Keito Nose[1], Kaito Yoshioka[1], Minoru Yamaji[2], Kenta Goto[3], Fumito Tani[3], Hideki Okamoto[1]

Phenacenes have a one-dimensional graphene ribbon structure along the armchair edge. Absorption and fluorescence spectra of phenacenes are little affected by increase of the number of fused benzene rings. Additionally, their fluorescence efficiency is rather low. Thus, development of a fluorescent dye utilizing phenacene fluorophore has rarely been conducted. In this research, a [7]phenacene derivative incorporating strongly electron-withdrawing imide moieties along the long axis of the molecule (**7PDI**), was synthesized and its fluorescence behavior was investigated. The absorption spectra of **7PDI** were little affected by solvent polarity, whereas the fluorescence emission band showed appreciable positive solvatofluorochromism with increasing solvent polarity. These results indicated that the excited state possessed significantly polar character due to intramolecular charge-transfer character. Fluorescence behavior of smaller homologues with [5]- and [6]phenacene frameworks (**5PDI**, **6PDI**) will be investigated and details of photophysical properties of the series of **nPDI**s (n = 5 - 7) will be discussed based on their structural and electronic features.
Keywords : Phenacene; Solvatofluorochromism; Intramolecular charge-transfer

フェナセンはグラフェンのアームチェアエッジを一次元的に切り出した分子構造を有する．フェナセン系列においては，縮環するベンゼン環数の増加に伴う蛍光スペクトルの波長変化がわずかであり，また蛍光の効率も低いことから，フェナセンをフルオロフォアとする蛍光色素の構築はほとんどなされていない．今回，フェナセンπ電子骨格を利用して機能性蛍光分子を構築することを目的として，[7]フェナセン骨格の両端に電子求引基としてイミドを持つ **7PDI** を合成し，蛍光特性を検討した．極性の異なる溶媒中で **7PDI** の電子スペクトルを測定したところ，吸収スペクトルは溶媒の影響を受けないが，蛍光極大波長は溶媒極性に応じて顕著に長波長シフトした．このことから，分子内電荷移動特性のため **7PDI** は励起状態において大きく分極していることが示唆される．また，[5]および，[6]フェナセン骨格を持つ同族体 (**5PDI**, **6PDI**) の電子スペクトルもあわせて比較することで，イミド官能基を持つフェナセン **nPDI** (n = 5 - 7) の構造的および電子的要因が光物理特性に及ぼす影響について議論する．


7PDI


6PDI


5PDI

© The Chemical Society of Japan

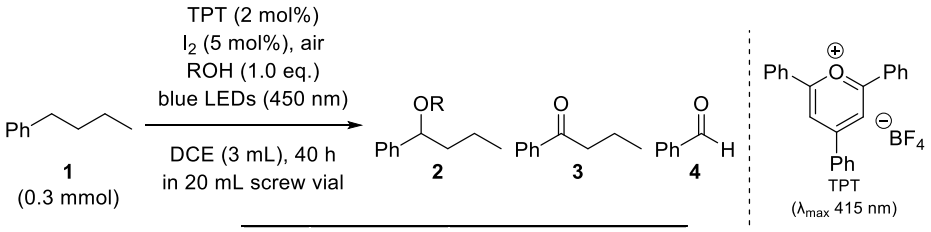
可視光を用いるベンジル位の酸化的エーテル化に関する研究

（横浜薬大）○山口 舞佳・庄司 満
Oxidative ether formation on benzylic position under visible light irradiation (*Department of Pharmaceutical Sciences, Yokohama University of Pharmacy*) ○Maika Yamaguchi, Mitsuru Shoji

Photoreaction produces various useful compounds that could not be made by thermal reaction. Recently, many photoredox reactions under visible light irradiation were reported. In this paper, oxidative ether formation on benzylic position under visible light irradiation will be presented.
Keywords : Visible light; Organocatalyst; Oxidation; Etherification

光反応は、熱では進行しない反応による生成物が得られることから、古くから有機合成化学に用いられている。近年、紫外光よりエネルギーが低い可視光照射下、遷移金属錯体あるいは有機分子を触媒とする可視光レドックス反応が数多く報告されている [1]。本研究では、有機分子触媒存在下、青色 LED 光照射によるベンジル位の酸化的エーテル化について検討したので報告する。

ガラス製バイアル瓶にブチルベンゼン (**1**) を入れたのち、2,4,6-triphenylpyrylium tetrafluoroborate (TPT)、ヨウ素を加え、溶媒で溶解後に密閉し、青色 LED 光を照射した。**1** とトリフルオロエタノールとの反応では、望む酸化的エーテル化が進行した **2** が 59%得られた (entry 1)。本反応は第一級・第二級アルコールで進行し、アルキルアルコールでは **2** の収率に大きな差は見られなかった (entry 2–5)。アルコールの代わりにカルボン酸である酢酸を添加すると、エステルが生成することがわかった (entry 6)。



entry	R	ratio[a] **1** : **2** : **3** : **4**
1	CF_3CH_2	22 : 59 : 8 : 11
2	Me	51 : 11 : 17 : 21
3	*i*-Pr	47 : 14 : 21 : 18
4	*n*-Bu	47 : 14 : 21 : 18
5	$-CH_2CH_2OH$	34 : 18 : 42 : 6
6	Ac	42 : 14 : 22 : 22

a) Determined by ^{1}H-NMR.

1) D. W. C. MacMillan *et al., Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5322−5363.

© The Chemical Society of Japan

・Pickering Emulsion を用いたフォトクロミック分子と蛍光分子間における高効率 FRET システムの構築

（奈良先端大 [1]）○原田奈侑 [1]・Martin Colin J.[1]・安原主馬 [1]・Louis Marine[1]・河合壯 [1]

Creation of high efficiency photochrome/ fluorophore FRET system in Pickering Emulsion

([1]Nara Institute of Science and Technology)
○ Daiyu Harada,[1] Colin J. Martin,[1] Kazuma Yasuhara,[1] Marine Louis,[1] Tsuyoshi Kawai [1]

It is known from previous studies in our laboratory that some terarylene photochromes exhibit highly efficient ring-opening reactions induced by halogen radicals generated by X-rays. Since this reaction can induce the cycloreversion with of more than 3000 molecules per single stimuli, X-rays can be detected with high sensitivity. Therefore, it is expected to be applied to X-ray sensors.[1] However, so far our process suffers from a low detection contrast relying on color change and only works in solution. We aimed here to improve X-ray sensitivity and create a molecular system in gel state to expand the scope of applications. To do so, our X-ray sensitive photochrome has been coupled with a carefully chosen fluorophore, to enable Förster Resonance Energy Transfer (FRET). In this study, the Pickering Emulsion technique[2] was used to prepare capsules containing Nile Red (donor) and our X-ray sensitive photochrome (1o) whose closed-form will act as the acceptor moiety necessary to the energy transfer (Fig.1). Photochemical measurements and analysis were performed on the system. Photochromic switching was observed with a significant decrease in the fluorescence intensity of Nile Red indicating efficient FRET inside the capsules (Fig.2).

Keywords : Photochromism; Energy transfer; Photochromic molecule; Fluorescent molecule; Pickering Emulsion

一部のターアリーレン系フォトクロミック分子は、X 線によって生じたハロゲンラジカルに誘導され、1 光子あたり 3000 分子以上の高効率開環反応を示すことが知られている。この反応は X 線を高感度に検出できるため、X 線センサーへの応用が期待されている [1]。しかし、消色反応であるため検出性が低い点、及び溶液中での反応である点が実用化において課題である。本研究では、検出性の改善と反応のゲル化による応用性の向上を志向し、カプセル内の溶液中での蛍光分子と、フォトクロミック分子間のフェルスター共鳴エネルギー移動(FRET)の実現を目指した。ドナーであるナイルレッドとフォトクロミック分子(1o)を含有したカプセルを、ピッカリングエマルジョン [2] によって作成し(Fig.1)、光化学的な測定、解析を行った結果、ナイルレッドの蛍光強度が大きく減少するフォトクロミックスイッチングが観測され、カプセル内部で効率的に FRET が発生していることが示唆された(Fig.2)。

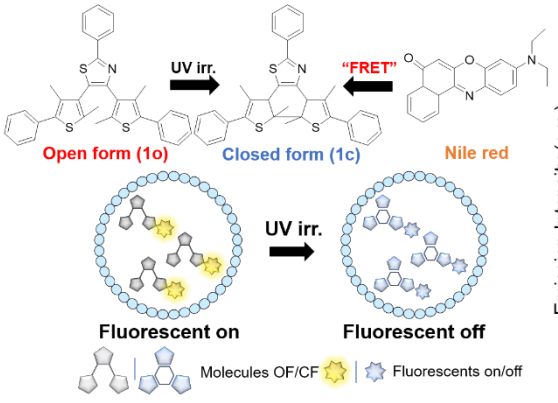


Fig.1 Fluorescent switching by photochrome

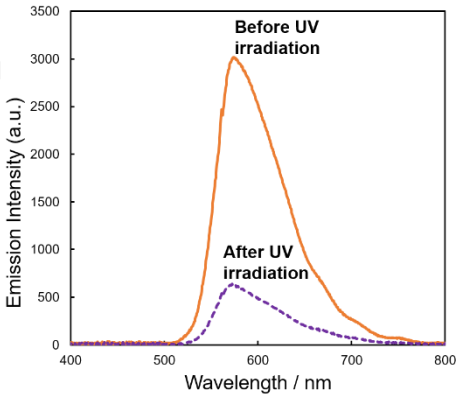


Fig.2 Emission intensity change after UV irradiation

1) Ryosuke Asato, et al., *Chem. Sci.,* **2020**,11,9, 2504-2510.
2) Leong Jun-Yee, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2015**, 7, 30, 16169–16176.

© The Chemical Society of Japan

キノリニウム塩の光誘起電子移動による三環性化合物の生成

（お茶女大院）○宮本　理歩・山田 眞二

Synthesis of Tricyclic Compounds by Photoinduced Electron-transfer of Quinolinium Salts

(*Ochanomizu University*) ○Riho Miyamoto, Shinji Yamada

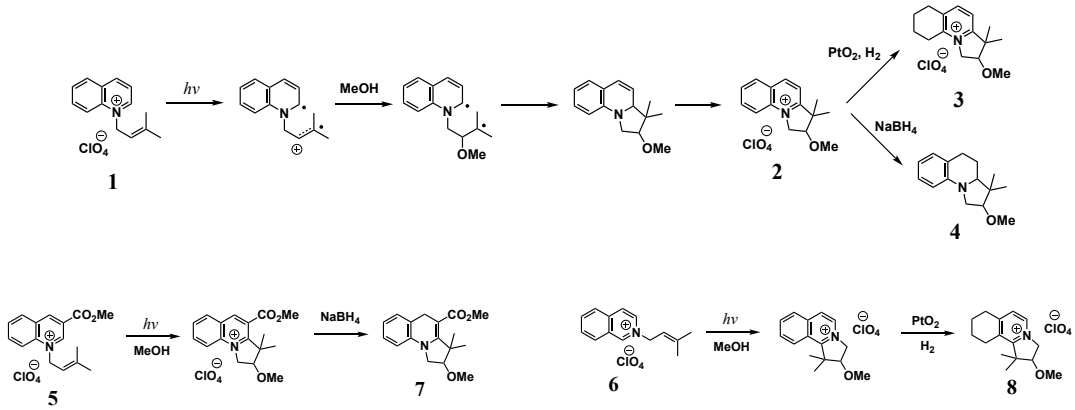
Irradiation of quinolinium salts with electron-rich alkenes has been reported to generate biradical cations through single electron transfer, followed by nucleophile attack and cyclization by biradical coupling. However, the generality of this reaction has not yet been studied.[1)] In the present study, we investigated the photoelectron-transfer cyclization of quinolinium salts with various substituents.

When **1** was irradiated in MeOH, quinolinium salt **2** was obtained via photoelectron-transfer cyclization. Because **2** is unstable, **3** was obtained in 20% yield by hydrogenation with PtO_2. On the other hand, **4** was obtained in 10% yield by reduction of **2** with $NaBH_4$. The photoelectron-transfer cyclization of **5** and **6** also proceeded to give **7** and **8** in 28% and 22%, respectively, after similar reduction.

Keywords : Quinolinium Salts; Photoinduced Electron-transfer; Photocyclization

電子豊富なアルケンを有するキノリニウム塩に光を照射することで、一電子移動が起こりビラジカルカチオンを生成し、求核剤の攻撃に続くビラジカルのカップリングによる環化反応が報告されている。しかし、本反応の一般性については未だに研究がなされていない[1)]。本研究では種々の置換基を有するキノリニウム塩についての光電子移動環化反応を検討した。

MeOH 中で **1** の光照射を行うと、光電子移動環化反応が起こった後に、酸化されて **2** が生成することを見出した。**2** は不安定のため、PtO_2 で水素添加を行うことで **3** を収率 20%で得た。一方、$NaBH_4$ で **2** の還元を行うと **4** が収率 10%で得られた。また、**5** と **6** においても MeOH 中で光照射により光電子移動環化反応が進行し、**5** の光照射後に $NaBH_4$ で還元を行うことで **7** が収率 28%、**6** の光照射後に PtO_2 で水素添加を行うことで **8** が収率 22%で得られた。



1)　U. C. Yoon, S. L. Quillen, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc*. **1983**, 105, 1204-1218

© The Chemical Society of Japan

イミダゾリジノン類の Norrish-Yang 反応における第 4 級アンモニウム塩添加の影響

（お茶女大理）○岩田真歩・山田眞二
Effect of addition of quaternary ammonium salts to the Norrish-Yang reactions of imidazolidinones (*Ochanomizu University*) ○Maho Iwata・Shinji Yamada

Cation-π interactions can be used to control the conformation of organic molecules and have been reported to be useful in synthetic chemistry.[1)]

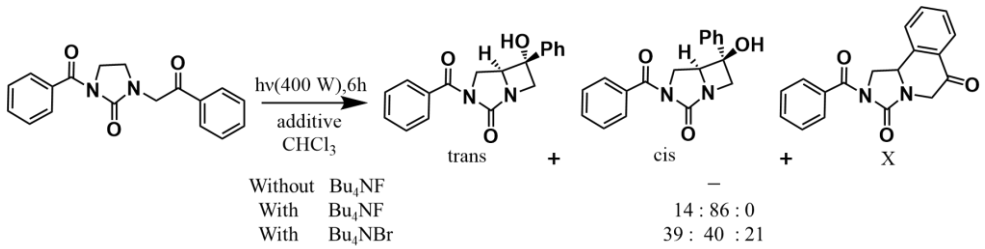
In this study, we investigated the effect of the combination of solvents and quaternary ammonium salts on the stereoselectivity of the products in the Norrish-Yang reactions of imidazolidinone derivatives. When chloroform was used as a solvent, the reaction did not proceed in the absence of an ammonium salt, whereas addition of an ammonium salt caused proceeding the reaction. Furthermore, the energetically unstable *cis*-form was obtained as a main product. This suggests that the addition of quaternary ammonium salts facilitated the photocyclization reaction due to the cation-π interaction between the substrate and the ammonium salt, and also stabilized the transition state in the formation of *cis*-form, thereby improving the stereoselectivity. In addition, when Bu_4NBr was added, the formation of a new tricyclic compound was confirmed.

Keywords : cation- π interaction; photocyclization; Norrish-Yang reaction

カチオン-π相互作用は有機分子のコンフォメーション制御に利用でき、合成化学において有用である事が報告されている[1)]。

本研究ではイミダゾリジノン誘導体を基質として用いた Norrish-Yang 反応において、溶媒と第 4 級アンモニウム塩の組み合わせによる反応生成物の立体選択性への影響を検討した。クロロホルムを溶媒として用いた場合、アンモニウム塩非存在下では反応は進行しないのに対し、アンモニウム塩を添加すると反応が進行した。さらに、エネルギー的に不安定な *cis* 体が主生成物として得られた。このことから、第 4 級アンモニウム塩の添加により、基質とアンモニウムとの間にカチオン-π相互作用が働くことで光環化反応が起こりやすくなり、さらに *cis* 体生成における反応遷移状態を安定化させた事で立体選択性が向上したと考えられる。

また Bu_4NBr を添加した時、*cis* 体と *trans* 体以外の新規 3 環性化合物の生成が確認できた。



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

© The Chemical Society of Japan

外部磁場印加によるルテニウム錯体からの磁気円偏光発光(MCPL)

（[1] 近畿大理工）○髙木　拓哉 [1]・北原　真穂 [1]・今井　喜胤 [1]

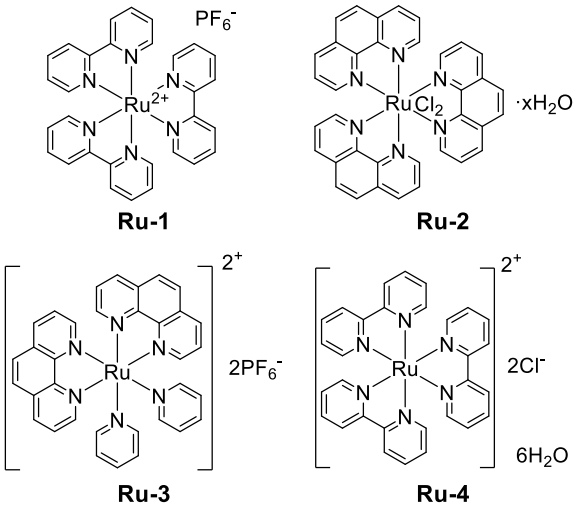
Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) from optically inactive ruthenium complexes by applying an external magnetic field

([1]*Kindai University*) ○Takuya Takaki,[1] Maho Kitahara,[1] Yoshitane Imai[1]

In this work, four optically inactive ruthenium complexes, (**Ru-1**, **Ru-2**, **Ru-3** and **Ru-4)** were investigated in acetonitrile(CH_3CN), dichloromethane(CH_2Cl_2) and dimethyl sulfoxide(DMSO) solutions for the emission of MCPL by an applying an external magnetic field. Interestingly, MCPL spectra were observed from **Ru-4** in CH_2Cl_2 and DMSO solutions.

Keywords : Ruthenium; Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL); Phosphorescence; Chiral; Circularly polarized electroluminescence (CPEL)

近年、発光体は EL 素材やオプトデバイスなど多方面への応用が考えられ注目を集めている。なかでも発光効率が高く分子設計により特異的な機能を付与できる機能性有機発光体や円偏光発光(CPL)特性を有する光学活性有機無機ハイブリッド発光体が注目されている。



当研究室では、これまでにアキラルな白金錯体およびラセミ体のイリジウム錯体に対して外部磁場を印加することにより、溶液状態において磁気円偏光発光(MCPL)の発現に成功している。[1)]

本研究では、ラセミ体の 4 つの光学的に不活性なルテニウム錯体 **Ru-1**, **Ru-2**, **Ru-3** および **Ru-4** 発光体に外部磁場を印加することにより MCPL の発現について検討した。まず、4 つの発光体を Acetonitrile(CH_3CN)溶液中で、PL および MCPL を測定したところ、**Ru-1** および **Ru-4** 発光体から、ラセミ体であるにもかかわらず、明確なモノマーPL および MCPL を観測することに成功した。興味深いことに、同一のルテニウム発光体において外部磁場を反転させたところ、外部磁場の方向が S→N では正(+)、N→S では負(-)の MCPL を観測し、MCPL の符号を反転させることに成功した。

以上、ラセミ体のルテニウム錯体から、外部磁場を印加することにより、MCPL の発現に成功した。

1) *Chem. Asian J.*, **2021**, *16*, 926-930. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, ***23***, 5074-5078. *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 1131-1141.

© The Chemical Society of Japan

外部磁場印加による白金錯体を用いた革新的円偏光発光(CPL)

([1] 近畿大・[2] 大阪府立大)○田島 功樹[1]・松平 華奈[1]・森本 あみ[1]・八木 繁幸[2]・今井 喜胤[1]

Innovative circularly polarized luminescence (CPL) from platinum complexes by applying an external magnetic field

([1]*Kindai University*, [2]*Osaka Prefecture University*)○Koki Tajima[1], Kana Matsudaira[1], Ami Morimoto[2], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1]

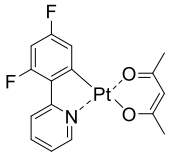
In this study, we investigated the magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) properties from platinum (Pt) complexes **2** and **3** with different ligands in CH_2Cl_2 (Deoxidized) solutions. **2** and **3** luminophores showed clear MCPL.

Keywords : Circularly polarized electroluminescence (CPEL), Platinum, Magnetic circularly polarized organic light-emitting diode (MCP-OLED), Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL), Chiral

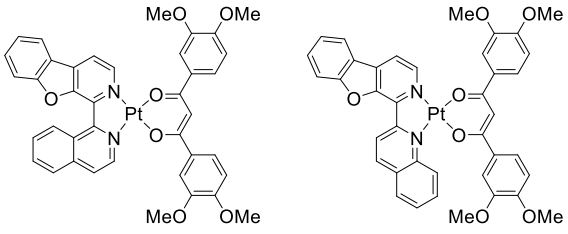
当研究室では、これまでにアキラルな白金(Pt)錯体 **1** に外部磁場を印加することにより、磁気円偏光発光(MCPL)の発現に成功している。[1)]

本研究では、配位子の異なる白金錯体 **2** および **3** に外部磁場を印加することにより、MCPL の発現を試みた。

アキラルな白金錯体 **2** および **3** を CH_2Cl_2(Deoxidized)溶液中、1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-4} M, 1.0×10^{-5} M の濃度で外部磁場を印加し MCPL 測定した。その結果、白金錯体 **2** の 1.0×10^{-3} M の濃度において λ_{MCPL}=597 nm で MCPL を観測し、異方性因子$|g_{MCPL}|$は 2.08×10^{-3} であった(Fig. 1)。さらに、白金錯体 **3** においても 1.0×10^{-3} M の濃度において 624 nm で MCPL を観測し、異方性因子$|g_{MCPL}|$は、3.21×10^{-4} であった(Fig. 2)。



1



2 **3**

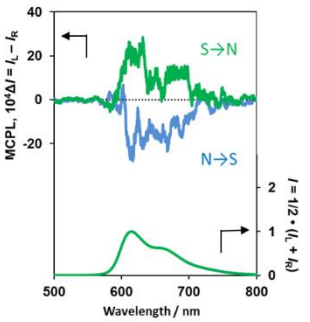


Fig. 1 MCPL (upper) and MPL (lower) spectra of **2** under 1.7 T magnetic fields in CH_2Cl_2 (Conc. = 1.0×10^{-3} M).

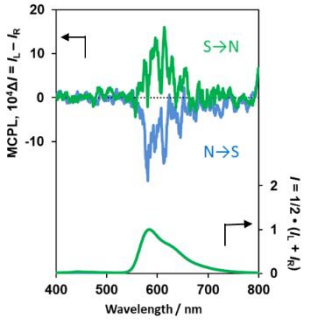


Fig. 2 MCPL (upper) and MPL (lower) spectra of **3** under 1.7 T magnetic fields in CH_2Cl_2 (Conc. = 1.0×10^{-3} M).

1) *Chem. Asian. J.,* **2021**, 16, 926-930.　*Chem. Lett.*, **2021**, 50, 1131-1141.

© The Chemical Society of Japan

Preparation and photoelectrochemistry of ITO/PEN composite electrodes modified with perylenediimide derivatives.

([1]*Graduate School Science and technology, Meijo University*) ○Ryota Ito[1], Toshi nagata[1]

Keywords: water oxidation, perylenediimide, ITO/PEN, photoelectrochemistry

Background. The water oxidation reaction is a necessary step for artificial photosynthesis to utilize water as an electron donor. Since this reaction is an endergonic reaction that does not proceed spontaneously, it is necessary to invest energy. As previous studies on water oxidation reaction, the photooxidation of water has been reported which uses PMPDI, a perylenediimide with phosphate groups, as a dye and CoOx as a catalyst. In this study, PMPDI and BTPDI, a novel perylenediimide, were synthesized (Fig. 1). These perylenediimides were spin-coated on ITO / PEN to prepare modified electrodes, and their photoelectrochemical behaviors were examined.

Preparation. PMPDI and BTPDI were synthesized according to references 1 and 2, respectively. The modified electrode was immersed in a base piranha solution consisting of 30% H_2O_2 aqueous solution, 28% NH_3 aqueous solution, and ultrapure water = 1: 1: 5 for 1 hour as a pretreatment. The PMPDI solution was dissolved in KOH solution, and the BTPDI solution was dissolved in $CHCl_3$. The two prepared solutions were spin-coated to fabricate the modified electrodes. CoOx was deposited on these modified electrodes by electrolysis with irradiation by green LED lights (λ_{max} = 513 nm).

Surface observation and electrochemical evaluation. The SEM images of the modified electrodes revealed that the electrode coated with PMPDI was covered with the catalyst CoOx (Fig. 2). On the other hand, the BTPDI-modified electrode did not show the electrodeposition of CoOx. CV measurements were performed with and without light irradiation by the green LED (Fig. 3). The PMPDI-modified electrode showed an oxidation wave at +1.1 V. On the other hand, the BTPDI-modified electrode did not show the oxidation wave.

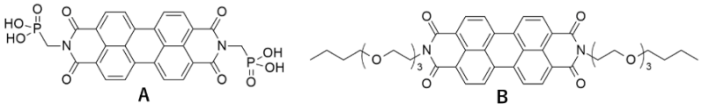


Fig.1 Structures of PMPDI (A) and BTPDI (B).

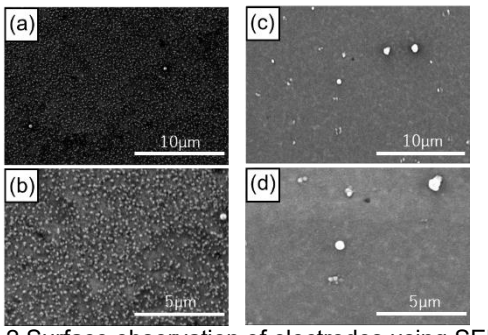


Fig.2 Surface observation of electrodes using SEM. (a) Low magnification PMPDI electrode. (b) High magnification PMPDI electrode. (c) Low magnification BTPDI electrode.(d) High magnification BTPDI electrode.

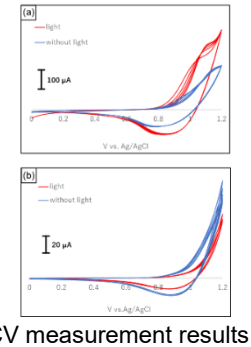


Fig.3 CV measurement results of (a) PMPDI electrode and (b) BTPDI electrode.

1) J.T. Kirner, et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 13367-13377.

2) R.Pandya, et al., *J. Phys. Chem. A*., **2020**, *124*, 2721−2730.

© The Chemical Society of Japan

活性制御型ピレン光触媒を用いたπ拡張エテニルスルホンの還元的脱スルホニル化

（岡山理大工）○佐藤 拓磨・渡部 光・城山 芽生・奥田 靖浩・折田 明浩

Reductive Desulfonylation of π-Expanded Ethenyl Sulfones with an Activity-Tuned Pyrene Photocatalyst

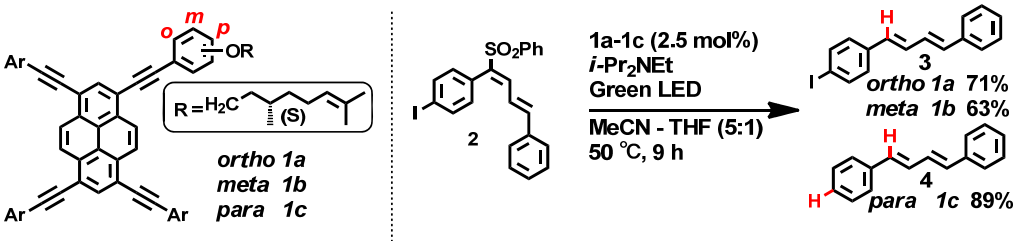
(*Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Okayama University of Science*) ○Takuma Sato, Hikaru Watanabe, Mei Shiroyama, Yasuhiro Okuda, Akihiro Orita

We synthesized 1,3,6,8-tetra(phenylethynyl)pyrene photocatalysts bearing alkoxy group at *ortho*- **1a**, *meta*- **1b**, and *para*-positions of the terminal benzene moieties **1c** and investigated their photocatalytic activities in the reductive desulfonylation of ethenyl sulfones. When visible light (green LEDs) was irradiated to the MeCN/THF solution of diethenyl sulfone **2** and sacrificing reductant (*i*-Pr_2NEt) in the presence of 2.5 mol% of **1a** and **1b**, the reductive desulfonylation proceeded to afford the corresponding iododiene **3** in 71% and 63% yields, respectively. However, in the photoreduction using **1c**, both desulfonylation and deiodination of **2** were promoted to provide 1,4-diphenyl butadiene (**4**) in 89% yield.

Keywords : Desulfonylation; Pyrene; Olefin; Sulfone; Photocatalyst

Julia 反応は、ナトリウムアマルガムをスルホンの還元剤に用いたオレフィン合成法である。一方我々は、1,3,6,8 位を 4-アルコキシフェニルエチニル置換したピレン **1c** を光触媒に用いた還元的脱スルホニル化により、エテニルスルホンから *trans*-スチルベンが得られることを報告した[1]。本発表では、アルコキシ基の置換位置をパラ位からオルト位・メタ位へ変更したピレン **1a**, **1b** を合成し、アルコキシ基の立体的および電子的効果が光触媒の還元力に及ぼす影響について述べる。

4-ヨードベンジルスルホンとシンナミルアルデヒドとのアルドール縮合型反応から得られたジエテニルスルホン **2** を MeCN-THF に溶解し *i*-Pr_2NEt を加えた後に、オルト置換 **1a** およびメタ置換光触媒 **1b** の存在下で可視光（緑色 LED）を照射したところ、還元的脱スルホニル化が進行し、ヨードジエン **3** がそれぞれ 71%，63%収率で得られた。一方、パラ置換光触媒 **1c** を用いて還元反応を行った場合には、脱ヨード化も進行し 1,4-ジフェニルブタジエン(**4**)が 89%の収率で得られた。



発表では本反応のメカニズムについても考察する。

1) H. Watanabe, K. Nakajima, K. Ekuni, R. Edagawa, Y. Akagi, Y. Okuda, K. Wakamatsu, A. Orita, *Synthesis* **2021**, *53*, 2984.

© The Chemical Society of Japan

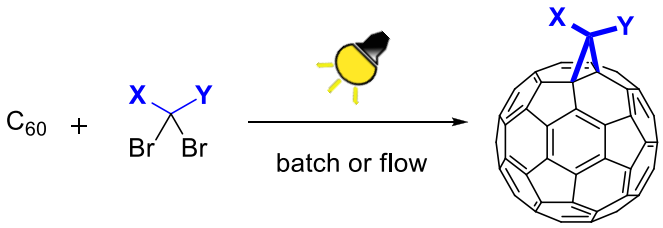
フラーレン誘導体 PCBM 合成における光フロー化への展開

（大阪技術研）○隅野 修平・松元 深・岩井 利之・伊藤 貴敏
PCBM Synthesis in a Flow Photoreactor. (*Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology*) ○Shuhei Sumino, Fukashi Matsumoto, Toshiyuki Iwai, Takatoshi Ito

The developments of the synthesis methods of fullerene-derivatives are very important, because of fullerene-derivatives play as an acceptor materials in organic photovoltaics (OPV). The known synthetic methods of fullerene-derivatives include some conditions like multi-steps, using excess amount of metals, and substitution under anaerobic conditions, therefore, development of improved methods is required. Recently, we developed photosynthesis of methanofullerenes including of PCBM. In this paper, we describe the details of the new photosynthesis method and the development of flow synthesis for mass production.
Keywords : Fullerene; PCBM; Photo reaction; Flow Reaction

炭素 60 個からなるフラーレンは電気伝導性、熱伝導性、などの点において優れた特性を有する次世代の炭素素材として注目されており、さらにフラーレンを修飾したフラーレン誘導体は有機薄膜太陽電池のアクセプター材料として活発に研究されている。例えば、有機薄膜太陽電池のアクセプター材料として検討されている $PC_{61}BM$ ([6,6]-Phenyl-C61-Butyric Acid Methyl Ester）の合成法は、Wudl らの超高温条件による手法[1]や Jin らの過剰のマンガンなどの金属と反応させる手法[2]がある。また、我々が見出した硫黄イリドを用いる合成法[3]もあるが、いずれも大量生産という面では問題を有している。

最近我々は、フラーレンの光反応性に注目し、ジブロマイドを反応基質とした PCBM を含むメタノフラーレンの光合成を達成した[4]。 本発表では、見出したメタノフラーレンの光合成法の詳細および有機半導体としての利用が見込まれる PCBM の大量生産を見据えた光フロー化への検討について述べる。



1) J. C. Hummelen, B. W. Knight, F. LePeq, F. Wudl, J. Yao, C. L. Wilkins, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 532-538.
2) W. Si, X. Zhang, S. Lu, T. Yasuda, N. Asao, L. Han, Y. Yamamoto, T. Jin, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 13920.
3) T. Ito, T. Iwai, F. Matsumoto, K. Hida, K. Moriwaki, Y. Takao, T. Mizuno, T. Ohno, *Synlett*, **2013**, *24*, 1988−1992.
4) S. Sumino, F. Matsumoto, T. Iwai, T. Ito *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 8500-8507.

© The Chemical Society of Japan

N-(インドール-2-イルメチリデン)-4-メトキシアニリンのアセトン共存下における光学特性

（大阪教育大）○藪内 智史・辻 雄伍・西 正人・種田 将嗣

Optical properties of *N*-(1H-indol-2-ylmethylidene)-4-methoxyaniline in the presence of acetone (*Department of Science Education, Faculty of Education, Osaka Kyoiku University*) ○Satoshi Yabuuchi, Yugo Tsuji, Masato Noshi, Masatsugu Taneda

Indole and its derivatives, are useful compounds to derive pharmaceutical and biological materials can function as a hydrogen donor of hydrogen bond because of its high acidity of a hydrogen atom at 1 position. Introduction of imine group on 2 position of an indole ring form five membered intramolecular hydrogen bond; the Schiff base, *N*-(1H-indol-2-ylmethylidene) aniline (**InP**) can undergo excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) from the indole ring to the nitrogen atom of the imine group. And *trans-cis* isomerization of C=N double bond can be occurred by light irradiation. In this study, optical properties of *N*-(1*H*-indol-2-ylmethylidene)-4-methoxyaniline (**InOM**) in solution were investigated.

In hexane solution, **InOM** showed no color change upon exposure with UV light. Addition of acetone to the solution induce photosensitivity of **InOM** and a spectrum of the solution was changed by UV irradiation. TD-DFT simulation of **InOM** suggests that the color-changed species would be *cis*-isomer.

Keywords : photoisomerization; Schiff base; energy transfer; heteroaromatic compounds; intramolecular hydrogen bond

Acknowledgement

This work was performed under the Cooperative Research Program of "Network Joint Research Center for Materials and Devices". The computations were performed using Research Center for Computational Science, Okazaki, Japan.

インドール類は N-H の水素原子の酸性度が高いことから、水素ドナーとして機能して水素結合を形成することができる。インドールの 2 位にイミノ基を導入したシッフ塩基である *N*-(インドール-2-イルメチリデン)アニリン（**InP**）は、五員環型分子内水素結合を形成することが可能な分子骨格を持つことから、光励起による励起状態分子内水素移動（ESIPT）を起こすことが期待できる。また、分子中の C=N 結合による *trans-cis* 異性化反応を起こす可能性もある。本研究では **InP** のアニリン芳香環の 4 位にメトキシ基を導入した化合物(**InOM**)の溶液中における光応答性を報告する。

InOM はヘキサンのような無極性溶媒中では紫外線を照射しても変化を示さないが、アセトン-ヘキサン混合溶媒中では紫外光照射による吸収スペクトルの変化が観測された。TD-DFT 計算により光異性化後の化学種は C=N 結合に由来した *trans* 体から *cis* 体に異性化したものであることが示唆された。

[謝辞]
この研究は「物質・デバイス領域共同研究拠点」の共同研究プログラムの助成を受けたものです。量子化学計算は計算科学研究センターを利用して行いました。

© The Chemical Society of Japan

キラリティーと磁場の相乗効果によるイリジウム発光体からの革新的円偏光発光(CPL)

([1] 近畿大・[2] 大阪府立大・[3] 北里大)○長谷川 公紀[1]・松平 華奈[1]・原 健吾[1]・森本 あみ[2]・長谷川 真士[3]・八木 繁幸[2]・今井 喜胤[1]

Innovative circularly polarized luminescence of iridium luminescent material by synergistic effect of chirality and magnet

([1] *Kindai University*, [2] *Osaka Prefecture University*, [3] *Kitasato University*)
○Koki Hasegawa[1], Kana Matsudaira[1], Kengo Hara[1], Ami Morimoto[2], Masashi Hasegawa[3], Shigeyuki Yagi[2], Yoshitane Imai[1]

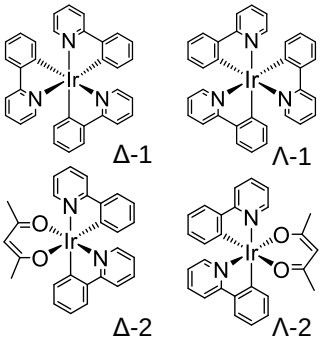
In this study, two chiral iridium luminescent complexes, Δ and Λ forms, were investigated for their circularly polarized luminescence (CPL) and magnetic circularly polarized luminescence (MCPL) properties in CH_2Cl_2 and DMSO solutions, respectively.

Keywords : Circularly polarized electroluminescence (CPEL), Iridium, Magnetic circularly polarized organic light-emitting diode (MCP-OLED), Magnetic circularly polarized luminescence (MCPL), Chiral

当研究室では、これまでに光学不活性なイリジウム発光体に外部磁場を印加することにより、磁気円偏光発光(MCPL)の発現に成功している。[1)]

本研究では、キラルな２つのイリジウム発光体 **1** および **2** を光学分割により得た。それぞれのイリジウム発光体の Δ 体と Λ 体を用い、CH_2Cl_2 溶液中および DMSO 溶液中において、円偏光発光(CPL)および磁気円偏光発光(MCPL)の発現について検討した。

まず、イリジウム発光体 **Δ-1**, **Λ-1**, **Δ-2** および **Λ-2** を CH_2Cl_2 溶液中、1.0×10^{-3} M, 1.0×10^{-4} M の濃度で CPL 測定を行った。その結果、それぞれ 1.0×10^{-3} M において λ_{CPL}=512 nm, 515 nm, 523 nm, 514 nm で CPL の発現を見出した。この時の異方性因子($|g_{CPL}|$)は、それぞれ 2.83×10^{-3}, 2.48×10^{-3}, 9.65×10^{-4}, 1.61×10^{-3} であった。続いて、イリジウム発光体 **Δ-1**, **Λ-1**, **Δ-2** および **Λ-2** を CH_2Cl_2 溶液中、1.0×10^{-3} M の濃度で MCPL 測定をしたところ、磁気円偏光発光の発現を確認した。詳細は当日発表する。



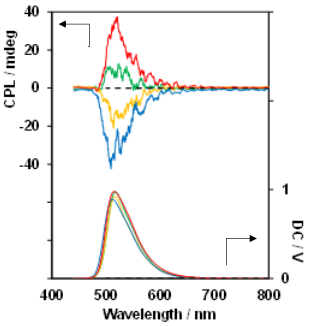


Fig. 1. CPL (upper) and PL (lower) spectra of **Δ-1**(blue), **Λ-1**(red), **Δ-2**(green) and **Λ-2** (yellow) in $CHCl_3$ (1.0×10^{-3} M).

1) *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2021**, *23*, 5074-5078.

© The Chemical Society of Japan

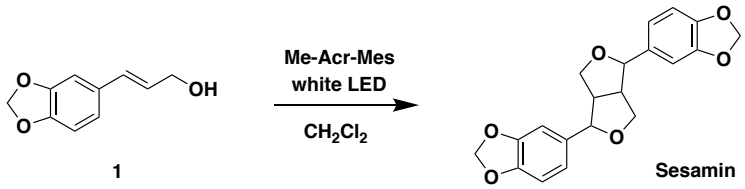
光酸化還元反応を用いたセサミン類の合成

（横浜薬大）○鰐渕 清史・梅沢 岬・池田 航・庄司 満
Synthesis of sesamin utilizing photoredox reaction (*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Yokohama University of Pharmacy*) ○Kiyofumi Wanibuchi, Misaki Umezawa, Wataru Ikeda, Mitsuru Shoji

Sesamin, a furofuran-type lignan, is the active ingredient of *Sesamum indicum* and its metabolites show anti-inflammatory and hepatoprotective effects.Though several synthese of sesamin were reported, low yield due to multi-step transformation and low stereoselectivity were problematic. In this study, we investigated the synthesis of sesamine utilizing photoredox reaction. Under the irradiation of white LED light in the presence of 9-mesityl-10-methylacridinium perchlorate (Me-Acr-Mes), sesamin was synthesized only in a single step from 3,4-methylenedioxycinnamyl alcohol (**1**) .

Keywords : Photoredox reaction; Sesamin

ゴマの有効成分であるセサミンは、その代謝物が抗炎症効果および肝保護効果を示すことが報告されている[1)]。連続する 4 つの不斉炭素を持つフロフラン型リグナンであるセサミンの合成例は複数あるが、多段階不斉合成による低収量が問題である。鉄触媒によるクマリルアルコール類のフェノキシドの活性化に伴うアリルアルコールの酸化的二量化も検討されているが、収率は 12%と低い上、立体選択制も不十分である[2)]。本研究では、温和な条件下でアリルアルコールを効率的に活性化できる、可視光を用いた有機分子触媒による光酸化還元反応に着目した[3,4)]。光源、溶媒や光触媒を各種検討し、ジクロロメタン中、9-mesityl-10-methylacridinium perchlorate (Me-Acr-Mes)存在下、3,4-methylenedioxycinnamyl alcohol (**1**)に、白色 LED 光を 72 時間照射したところ、一段階でセサミンを合成することができた。



1) Annexin A1 accounts for an anti-inflammatory binding target of sesamin metabolites. Y. Kabe *et al., npj Science of Food*, **2020**, *4*, 1–4.
2) Selective modification of the β–β linkage in DDQ-treated Kraft lignin analysed by 2D NMR spectroscopy. F. Tran *et al., Green Chem.,* **2015**, *17*, 244–249.
3) Recent Applications of Organic Dyes as Photoredox Catalysts in Organic Synthesis. D. A. Nicewicz *et al., ACS Catal.,* **2014**, *4*, 355–360.
4) Photoredox-Catalyzed C−H Functionalization Reactions. D. A. Nicewicz *et al., ACS Catal.,* **2021**, online

© The Chemical Society of Japan

DMSO 溶液中における 3-ヒドロキシフラボンのスペクトル特性

（北里大理）◯ 関根啓太・近藤太一・稲田妙子・岡寿樹

Spectroscopic Study of 3-Hydroxyflavone in DMSO Solution

(Kitasato University) ◯Keita Sekine, Taichi Kondo, Taeko Inada, Hisaki Oka

The photophysical properties of 3-hydroxyflavone (3HF) depend on the hydrogen-bonding capacity of the solvent. In this study, we focused on the solvation of DMSO and investigated the spectroscopic properties of 3HF in DMSO containing buffer solution. It was found that 3HF anion with the 3-position deprotonated was also formed in DMSO-alkaline buffer solution. Moreover, in DMSO containing less than 10 vol% sodium borate buffer (pH=9.1), the 3HF anion form changed to normal form upon ultrasonic irradiation. The reaction yield depended on the ratio of the buffer solution in DMSO, for example, 3HF (40μM) in sodium borate buffer (pH=9.1) 10 vol% / DMSO solution, more than 80 % of anion form changes to normal form by ultrasonic irradiation. We will discuss the solvation of DMSO based on the fluorescence properties, and the results of DFT calculations.

Keywords：*3-hydroxyflavone, DMSO*

3-ヒドロキシフラボン (3HF) の吸収スペクトルや蛍光特性は溶媒の水素結合能に応じて変化する．電子基底状態における 3HF は，一般に非プロトン性溶媒中では normal form として存在し，プロトン性溶媒中では一部の normal form は 3 位が脱プロトン化した anion 構造をとり，この溶媒効果は，いわゆる Kamlet-Taft パラメータにより定性的に説明される．

本研究では DMSO の溶媒和に着目し，緩衝液を添加した DMSO 溶液中における 3HF のスペクル特性を検討した．その結果，塩基性緩衝液を含む DMSO 溶液中では，anion form も形成されるが，特に 10 vol% 以下のホウ酸ナトリウム緩衝液 (pH=9.1) を含む系の場合，超音波照射により anion form が normal form に変化する現象が観測された．この反応収率は，DMSO 中の緩衝液の比率に依存する．例えば，3HF (40μM) のホウ酸ナトリウム緩衝液 (pH=9.1)10 vol% / DMSO 溶液中では 3HF は anion 構造を取りやすいが，超音波照射により anion form の 80 % 以上が normal form に変化することがわかった．発表では，蛍光特性および量子化学計算の結果をふまえ DMSO の溶媒和について報告する．

© The Chemical Society of Japan

フォトクロミックナフタセンキノンとアミンの光誘起二段階置換反応とナフタセンキノンポリマーの挙動

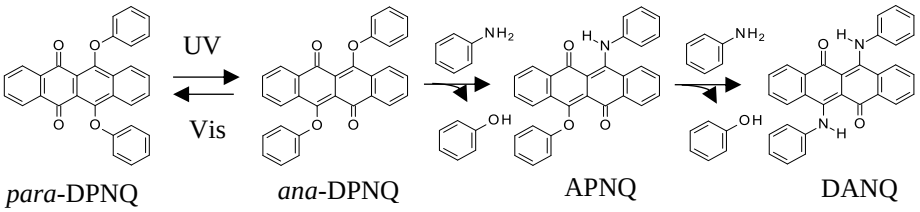
（大分大院工[1]・大分大理工[2]）○宮下彩[1]・嶋田郁美[1]・木場由脩[2]・守山雅也[2]

Photoinduced Two-step Substitution Reactions of Photochromic Naphthacenequinones with Amines and Behaviors of Polymers Bearing Naphthacenequinone Moieties ([1]*Graduate School of Engineering*, *Oita University*, [2]*Faculty of Science and Technology*, *Oita University*)○Aya Miyashita,[1] Ikumi Shimada,[1] Yusuke Koba,[2] Masaya Moriyama[2]

Phenoxynaphthacenequinone (PNQ) and diphenoxynaphthacenequinone (DPNQ) are photochromic compounds exhibiting reversible photoisomerization between *para* and *ana* isomers. It is known that the *ana*-form can react with amines, resulting in the formation of substituted compounds. However, there is a report that the *ana*-form can react with aliphatic primary amines but not with aromatic primary amines. In this study, we have examined the reaction of PNQ and DPNQ with the primary amines including aniline. Then, we found that substitution reactions of PNQ and DPNQ with aniline occurred and the reaction of DPNQ proceeded in two steps. The stepwise reactions are confirmed by UV-Vis and ^{1}H-NMR spectroscopies and their activation energies are estimated by the variable temperature experiment. In addition, we succeeded in the photoinduced cleavage of network structures of cross-linked polymers and the photoinitiated formation of network polymers containing hetero chains by using the stepwise naphthacenequinone-amine reactions.

Keywords: Photochromism; Naphthacenequinone; Stepwise substitution reaction; Network polymer

フェノキシナフタセンキノン（PNQ）やジフェノキシナフタセンキノン（DPNQ）は *para* 体と *ana* 体間で可逆的な光異性化を起こすフォトクロミック分子である。また，*para* 体から光照射により生成する *ana* 体はアミンと置換反応をすることが知られている。しかし，脂肪族第一級アミンと反応する一方で芳香族第一級アミンとは反応しないという報告例がある[1)]。本研究では，PNQ および DPNQ と芳香族第一級アミンであるアニリンとの反応を検討した。その結果，DPNQ とアニリンの光誘起置換反応は二段階で進行することを見出した（下図）。この段階的な置換反応は UV-Vis 吸収スペクトルおよび ^{1}H-NMR で確認し，温度変化測定により活性化エネルギーを見積もった。さらに，この反応をネットポリマーに適用することで，光によりネットワーク構造を切断することや異種高分子鎖をもつネットワークポリマーの作製に成功した。



1)Park, I. S.; Heo, E.; Nam, Y.-S.; Lee, C.-W.; Kim, J.-W., *J Photochem. Photobiol. A* , **2012**, 238, 1-6.

© The Chemical Society of Japan

一重項分裂発現をめざした高次アセン誘導体の合成と光物性

（慶大理工[1]）○岡本 大河[1]・中村 俊太[1]・酒井 隼人[1]・羽曾部 卓[1]
Synthesis and Photophysical Properties of Higher Acene Derivatives for Singlet Fission ([1]*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Taiga Okamoto,[1] Shunta Nakamura,[1] Hayato Sakai,[1] Taku Hasobe[1]

Singlet fission (SF) is a photophysical process, in which two triplet excitons are generated from one-photon absorption in two neighboring molecules. Acenes have attracted attention as a representative molecule capable of the occurrence of SF. Highly efficient SF systems composed of pentacene and tetracene have been reported so far. In contrast, a limited number of SF systems using higher acenes such as hexacene have been reported. Especially, there is no report of SF using heptacene. In this study, we synthesized a series of higher acene derivatives for the occurrence of SF and evaluated the photophysical properties.
Keywords : Singlet Fission; Higher Acenes; Photophysical Properties

一重項分裂 (SF) とは、近接した二分子間において、一光子を吸収した最低励起一重項状態が近傍に存在する基底状態分子と強く相関した三重項対を形成し、開裂して 2 つの独立した励起三重項状態を生成する光物理過程である。近年の SF の研究例では、芳香環の数が 4 つのテトラセン及び 5 つのペンタセンが広く用いられているのに対し、6 つ以上の高次アセンでは、化合物の安定性や合成の困難さから報告例が極めて限られている。一方、最近、当研究室では、フェニル基をリンカーとしたヘキサセン二量体において高効率 SF の進行による長寿命な三重項励起子の生成を初めて観測した[1, 2]。しかしながら、よりπ共役系を拡張した高次アセン系における SF の報告例は未だ皆無である。

そこで本研究では、よりπ共役系を拡張した分子として電子吸引性置換基を導入したヘキサセン誘導体及びヘプタセン誘導体 (Fig. 1)を合成し、その基本的な光物性を評価した。ヘプタセン誘導体の合成は既報に従って行い[3]、電子吸引性ヘキサセン誘導体は現在合成中である。ヘプタセン誘導体の定常及び時間分解分光特性を評価し、ヘキサセン誘導体と比較する。

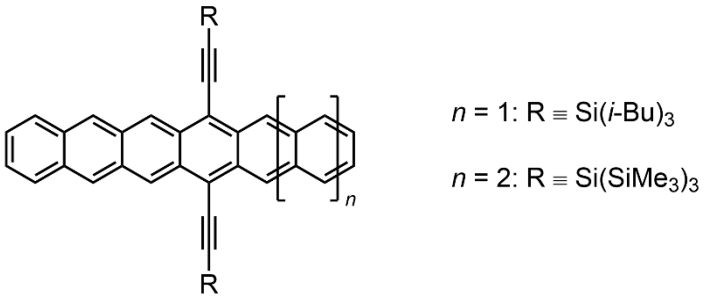


Fig. 1 ヘキサセン ($n = 1$) 及びヘプタセン ($n = 2$) の単量体の化学構造

1) S. Nakamura, H. Sakai, M. Fuki, Y. Kobori, N. V. Tkachenko, T. Hasobe, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 6457. 2) T. Hasobe, S. Nakamura, N. V. Tkachenko, Y. Kobori, *ACS Energy Lett.* **2022**, *7*, 390. 3) M. M. Payne, S. R. Parkin, J. E. Anthony, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8028.

© The Chemical Society of Japan

高い三重項エネルギーを有する交差共役シングレットフィッション分子の開発

（阪府大院工[1]・阪府大 RIMED[2]・神戸大分子フォト[3]）○長岡 朋希[1]・松井 康哲[1,2]・婦木 正明[3]・大垣 拓也[1,2]・太田 英輔[1,2]・小堀 康博[3]・池田 浩[1,2]
Development of a Cross-conjugated Singlet Fission Molecule with High Triplet Energy
([1]*Graduate School of Engineering, Osaka Prefecture University*, [2]*RIMED, Osaka Prefecture University*, [3]*MPRC, Kobe University*) ○Tomoki Nagaoka,[1] Yasunori Matsui,[1,2] Masaaki Fuki,[3] Takuya Ogaki,[1,2] Eisuke Ohta,[1,2] Yasuhiro Kobori,[3] Hiroshi Ikeda[1,2]

Singlet fission (SF) is a phenomenon in which two excited triplet species are formed by interactions between an excited singlet and a ground singlet species. Conventional SF molecules, such as the diketopyrrolopyrrole derivative[1] (DPP, Fig. 1), have limited application because of their low E_T (excited triplet energy) values. In this work, we newly synthesized diphenylpentalenedione (DPPD, Fig. 1), a carbon analogue of DPP, and investigated its SF behavior. Analyses of absorption and fluorescence spectra (Fig. 2) revealed that DPPD satisfies an SF energy requirement[2] ($E_S \gtrsim 2E_T$, E_S is an excited singlet energy) and that its E_T is higher than that of DPP. Delayed fluorescence typical of SF materials was observed in DPPD crystals (Fig. 3), though the formation of correlated triplet pairs in a quintet state, which are considered as SF intermediates, was not confirmed by time-resolved ESR analyses.

Keywords : Singlet Fission; Triplet species; Triplet–Triplet Annihilation; Time-Resolved Spectroscopy

シングレットフィッション（SF）とは励起一重項種と基底一重項種の相互作用により二つの励起三重項種が生成する現象である．既存の SF 材料であるジケトピロロピロール（DPP, Fig. 1）の励起三重項準位 E_T は低く，その励起エネルギーの利用には限りがある．そこで本研究では，DPP の炭素類縁体であるジフェニルペンタレンジオン（DPPD, Fig. 1）を新たに合成し，SF の挙動について調べた．吸収および蛍光スペクトル（Fig. 2）の測定により，PD は SF に必要なエネルギー条件[2]（$E_S \gtrsim 2E_T$, E_S は励起一重項準位）を満たし，DPP よりも高い E_T を有することがわかった． DPPD の結晶において、SF 中間体とされる五重項状態の三重項対の生成は時間分解 ESR では確認できなかったが，SF 材料に典型的な遅延蛍光（Fig. 3）を観測することができた．

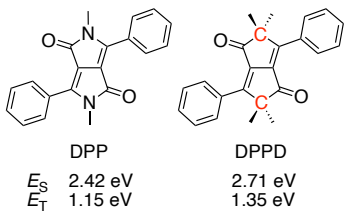


Fig. 1. Structures of DPP and DPPD, and their E_S and E_T values estimated with TD-DFT calculations (B3LYP/6-31G**).

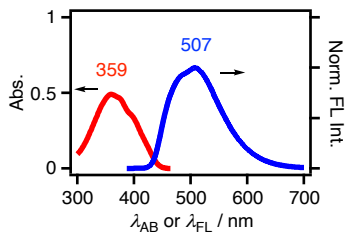


Fig. 2. UV–vis absorption and fluorescence spectra of DPPD in CH_2Cl_2 (2×10^{-5} M).

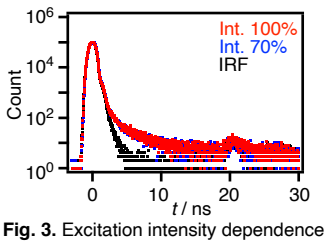


Fig. 3. Excitation intensity dependence of FL decay of DPPD crystals. (IRF: Instrument Responce Function).

1) Hartnett, P. E.; Wasielewski, M. R. *et. al. J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 1357–1366.
2) Smith, M. B.; Michl, J. *Chem. Rev*. **2010**, *110*, 6891–6936.

© The Chemical Society of Japan

円偏光発光を示す熱活性遅延蛍光分子の研究

（奈良先端大物質）○辻　雄伍・後藤　千草・Louis Marine・河合　壯

Study of Thermally Active Delayed Fluorescent Molecules Exhibiting Circularly Polarized Luminescence (Division of Materials Science, Nara Institute of Science and Technology)

○Yugo Tsuji, Chigusa Goto, Marine Louis, Tsuyoshi Kawai

Thermally activated delayed fluorescence (**TADF**) has contributed to the high efficiency of OLED.[1] Circularly Polarized Luminescence (**CPL**) is applied to 3D OLED displays.[2] However, most of the time, the CPL in such devices originates from unpolarized light converted into CPL with the help of a polarizer and a quarter wave plate, drastically decreasing the device efficiency. In this study, we aim to develop molecules intrinsically exhibiting TADF and CPL properties. We synthesized axially chiral binaphthyl diimide derivatives using carbazole(Cz) as donor and naphthalimide as acceptor. By varying the substituents located on the naphtalimide: either pentafluorobenzene(**FB**) an electron-withdrawing substituent or cyclohexane (**Cy**) as an electron-donating substituent (Figure 1a), we followed the impact of those changes on the photophysical & CPL properties of our systems. Depending on the substituent, differences in photophysical properties such as maximum emission wavelength, photoluminescence quantum yield and emission lifetime were studied (Figure 1b). The dissymmetry factor ($|g_{lum}|$) used to quantify the CPL of each compound was approximately 3.0×10^{-3}, which is a relatively large value for a small organic molecule.

Keywords :　TADF, CPL, Chirality, organic chemistry, photochemistry

熱活性化遅延蛍光(**TADF**)は、有機 EL の発光効率の高効率化に貢献してきた[1]。円偏光発光（**CPL**）は、3D 有機 EL ディスプレイへの応用が期待されている[2]。しかし、CPL は多くの場合、無偏光の光を偏光板や 1/4 波長板を用いて作り出されており、その過程でデバイスの効率が大幅に低下することが課題となっている。本研究では、TADF と CPL を示す分子の開発を目指す。そこで、ドナーであるカルバゾール(Cz)とアクセプターであるナフタルイミドからなり軸不斉を持つビナフチルジイミド誘導体を合成した。また、発光特性などの変化を目的として、アクセプター部位に電子吸引性置換基としてペンタフルオロベンゼン(**FB**)を、電子供与性置換基としてシクロヘキサン(**Cy**)を導入した(Figure 1a)。置換基の違いにより、発光寿命、溶媒の極性による発光色や発光量子収率などの光学特性の違いが観測された(Figure 1b)。またそれぞれの CPL の偏光異方性因子($|g_{lum}|$)は、おおよそ 3.0×10^{-3} と有機低分子としては大きな値であった。

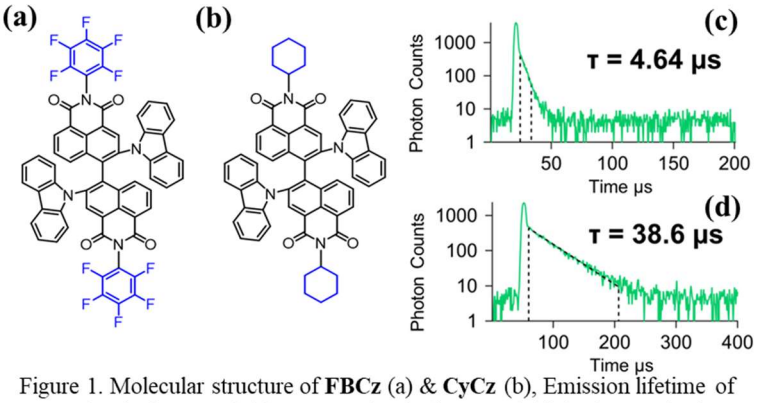


Figure 1. Molecular structure of **FBCz** (a) & **CyCz** (b), Emission lifetime of **FBCz** (excited 367 nm) (c) & **CyCz** (excited 365 nm) (d) in degassed toluene.

1) H. Uoyama *et al*, *Nature*. **2012**, *492*, 3835.234.
2) Y. Deng *et al*, Y. Deng *et al*, *Light; Science & Applications*. **2021**, *42*, 1172.10.76

© The Chemical Society of Japan

トリカルボキシレート体の合成と電気化学的特性評価

（東電大院工[1]・横国大院[2]）○関口 大雅[1]・川邉優依[1]・藪内直明[2]・宮坂 誠[1]
Synthesis and Electrochemical Characterization of Tricarboxylates ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo Denki University*, [2]*Faculty of Engineering, Yokohama National University*)
○Taiga Sekiguchi,[1] Kawabe Yui,[1] Yabuuchi Naoaki,[2] Makoto Miyasaka[1]

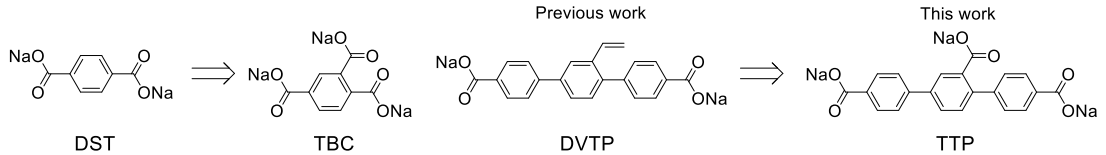
Sodium ion batteries (SIBs) are promising alternatives to lithium ion batteries (LIBs) due to the low cost, abundance, and high sustainability of sodium resources. The carboxylate group such as terephthalate salts based organic anodes have been known for providing a new type of promising organic anodes for rechargeable batteries. A variety of disodium terephthalate (DST) derivatives have been reported to compare the electrochemical behaviors of disodium terephthalate with various functional groups. Recently, the structure of disodium terephthalate with a third sodium carboxylate; trisodium 1,2,4-benzenetricarboxylate (TBC), exhibits exceptional electrochemical performance in SIBs.

In this study, we synthesized tricarboxylic acid salts (TTPs) with the expectation of further improvement in electrochemical properties. by introducing a salt structure into the terphenyl moiety (DVTP) which shows good electrochemical properties as an anode active material. We will report the details of the synthesis for TTP and evaluate its electrochemical performance of anode active material for SIBs.

Keywords : Organic electrode materials; Sodium Ion Battery; Organic anode materials;

現代社会において電気自動や小型電子デバイスの普及により、主要なエネルギー源であるリチウムイオン二次電池(LIB)はリチウムが希少であるため、長期にわたる膨大な需要を満たすことが難しい。そこで LIB と同等またはそれ以上の性能を有する二次電池の代替材料が模索され、その候補の一つとしてナトリウムイオン二次電池(SIB)が注目されている。代表的な有機負極活物質としてテレフタル酸二ナトリウム(DST)を基盤とする誘導体が報告されている[1)]。最近では、DST にさらにカルボキシレート塩構造を導入した TBC が、DST 類と比べて優れた電気化学的性能を示すことが報告されている[2)]。

本研究では、負極活物質として良好な電気化学特性を示したターフェニル構造体(DVTP)への塩構造を導入によるサイクル特性の向上が期待されるトリカルボキシレート体(TTP)を合成し、その電気化学的特性評価を行う。当日は、合成の詳細ならびに電気化学的特性評価について報告する。



Scheme 1

1) Becuwe et al., *J. Power Sources*. 359, **2017**, 198.
2) Luo *et al., J. Power Sources*. 453, **2020**, 227904.

© The Chemical Society of Japan

[P2-2pm] 15. Organic Chemistry -Aliphatic and Alicyclic Compounds, and New Synthetic Technology-

Thu. Mar 24, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P2 (Online Meeting)

[P2-2pm-01] Dynamic catalytic diastereoconvergent (3+2) cycloaddition with α-keto ester enolates

○Yoshihiro Sohtome[1], Tetsuya Ezawa[1], Daisuke Hashizume[1], Masaya Adachi[1], Mai Akakabe[1], Hiroyuki Koshino[1], Mikiko Sodeoka[1] (1. RIKEN)

[P2-2pm-02] Umpolung Reaction of α-Hydrazonoketone

○Keiji Oshima[1], Kiho Imoto[1], Masaki Mitani[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P2-2pm-03] Oxidative Transformation of 1,1-(Bishydroxymethyl) Groups to Ketones Catalyzed by Silver Salts

○Shingo Ishikawa[1], Shohei Hirano[2], Takashiro Akitsu[2], Keigo Fugami[1] (1. Tokyo Medical University, 2. Tokyo University of Science)

[P2-2pm-04] Iodine-accelerated introduction of silyl groups in alcohols and solvent effects

○Yoshikazu Hiraga[1], Manami Oguri[1], Suzuka Nishishou[1], Kanae Niimi[1], Takumi Nagai[1] (1. Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology)

[P2-2pm-05] Umpolung Reaction of α-ketoamide

○Shunya Teraswa[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P2-2pm-06] Umpolung Reaction of α-Iminoester Analogue raving Thiazoline skeleton.

○Takehiro Shimizu[1], Nena Mori[1], Isao Mizota[1] (1. Mie University)

[P2-2pm-07] Synthesis of Fluorine-containing α-Aminoesters Utilizing Umpolung Reaction of α-Iminoester

○Mizuki Yamaguchi[1], Isao Mizota[1] (1. Mie university)

[P2-2pm-08] Reduction of Styrene Compounds by Hydrogen Iodide

○Yusuke Fukaya[1], Hayato Marumoto[2], Hiroki Takashio[2], Motohiro Akazome[2], Tatsuo Kaiho[3], Shoji Matsumoto[2] (1. Faculty of Engineering, Chiba University, 2. Graduate School of Engineering, Chiba University, 3. Godo Shigen Co.,Ltd.)

[P2-2pm-09] Chemoselective reduction of nitro-group using high-entropy alloy catalysts

○Sota Hiyama[1], Takeshi Fujita[2], Naoki Asao[1] (1. Shinshu University, 2. Kochi University of Technology)

[P2-2pm-10] Development of radical silylation reaction using silylated vitamin C derivatives

○Tamaki Agematsu[1], Nobuhiro Kihara[1] (1. Kanagawa University)

[P2-2pm-12] Stereoselective synthesis of [6.6] spiroacetal by transition metal catalyst.

Masahiro MIYAZAWA[1], ○Shugi KANNO[1], Hajime yokoyama[1] (1. graduate school of university)

[P2-2pm-13] Generation of tertiary fluorobenzyl anions

○Mayu Inagaki[1], Yuuto Haga, Hideki Amii[1], Tsuyuka sugiisi[1] (1. Gunma university)

©The Chemical Society of Japan

[P2-2pm-14] Catalytic Asymmetric Synthesis of Novel α-Aryl Prolines through Umpolung Reaction of Imines and Their Applications

○Ryota KONAGAI[1], Yasushi YOSHIDA[1], Takashi MINO[1], Masami SAKAMOTO[1] （1. Chiba University）

[P2-2pm-15] Development of fluoroalkylation agents with thiophenyl groups

○Munetomo Tamura[1], Sichen Yue, Naoto Ogaki, Tsuyuka Sugiishi[1], Hideki Amii[1] （1. Gunma University）

[P2-2pm-16] Development and Application of Chiral Halonium Salts Catalyst with Nitrosamine Moiety

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

[P2-2pm-17] Synthesis of chalcones using a small amount of DMF or [emim]$N(CN)_2$ under highly concentrated reactions

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

[P2-2pm-18] Synthesis and Reactions of Homoditopic Nitrile N-Oxides Comprising Imide Skeletons as a Spacer

○souma oonba[1], Nakazima Noriyuki[1], Hamada Masahiro[1], Takada Tosikazu[2], Koyama Yasuhito[1] （1. Toyama prefctural university, 2. Hiroshima University）

[P2-2pm-19] Design and Synthesis of Water-Soluble Organocatalyst

○Sayuri Hosoishi[1], Kengo Hyodo[1] （1. Kindai University）

[P2-2pm-20] Calcium carbonate mineralization using peptides by irradiation of linearly polarized microwaves under various electric field strengths

○Kan Hirao[1], Makoto Ozaki[1], Nobuhiro Nakanishi[2], Tomohiro Umetani[3], Kenji Usui[1] （1. Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University, 2. DSP Research, Inc., 3. Department of Intelligence and Informatics, Konan University）

[P2-2pm-21] Development of Regioselective Epoxidation Catalyst Using Hydrogen Bonding between Amides

○Joto Yabe[1], Nobuhiro Kihara[1] （1. Kanagawa university）

[P2-2pm-22] Regioselective Diels-Alder reaction using hydrogen bonding of amides

○WANGBIN NI[1], Nobuhiro Kihara[1] （1. Kanagawa University）

[P2-2pm-23] Olefin-metathesis in water using thermoresponsive polymer micelle

○Ken Watanabe[1], Rikito Arai[1], Nozomu Ebara[1], Noriyuki Suzuki[1], Yuuko Takeoka[1], Masahiro Rikukawa[1], Fuyu Tsai[2] （1. Sophia Univ., 2. National Taipei Univ. Tech.）

©The Chemical Society of Japan

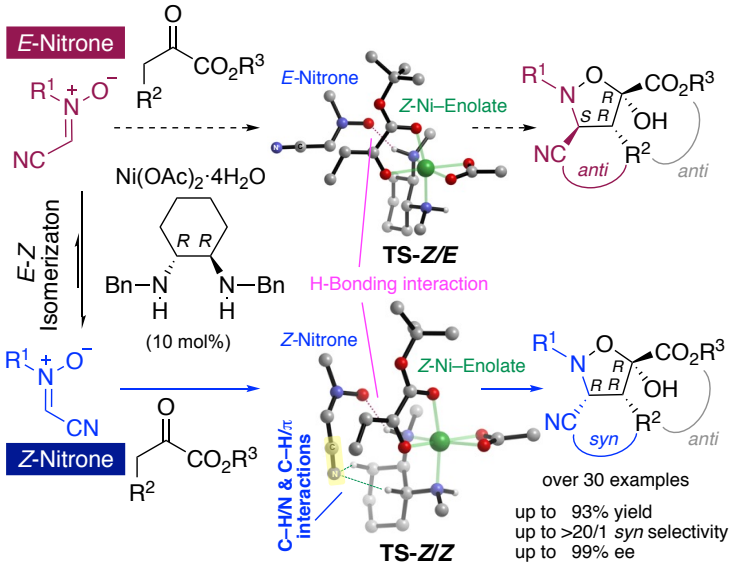
Dynamic catalytic diastereoconvergent (3+2) cycloaddition with α-keto ester enolates

([1]*RIKEN Cluster for Pioneering Research*, [2]*RIKEN Center for Sustainable Resource Science,* [3]*RIKEN Center for Emergent Matter Science*) ○Yoshihiro Sohtome,[1,2] Tetsuya Ezawa,[1,2] Daisuke Hashizume,[3] Masaya Adachi,[1] Mai Akakabe,[1] Hiroyuki Koshino,[1,2] Mikiko Sodeoka,[1,2]

Keywords: Induced fit; Isomerization; Cycloaddition; Asymmetric catalysis; Dispersion force

Induced-fit in response to substrate binding is a key mechanistic basis in enzymes. Such structural changes allow for active site preorganization, rate acceleration relative to other undesired pathways, and efficient turnover. Advancements in asymmetric catalysis have been made toward mimicking and surpassing enzyme. However, most approaches in asymmetric catalysis have mainly used a set of structurally constrained catalyst(s)/ substrates to reduce the number of possible diastereomeric transition states (TSs).

Here, we will present our studies on the stereochemical dynamics in the Ni(II)-catalyzed diastereoconvergent (3 + 2) cycloadditions of isomerizable nitrile-conjugated nitrones with α-keto ester enolates.[1] Even in the presence of multiple equilibrating species, our protocol enables the selective access to the CN-containing molecules having adjacent stereocenters. Our experimental and computational investigations suggest that weak H-bonding, CH/N, and CH/π interactions between the nitrone and ligand in **TS-*Z*/*Z*** play key roles in selectively recognizing the *Z*-nitrone to promote the cycloaddition.



1) Ezawa, T.; Sohtome, Y.; Hashizume, D.; Adachi, M.; Akakabe, M.; Koshino, H.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021** *143*, 9094–9104.

© The Chemical Society of Japan

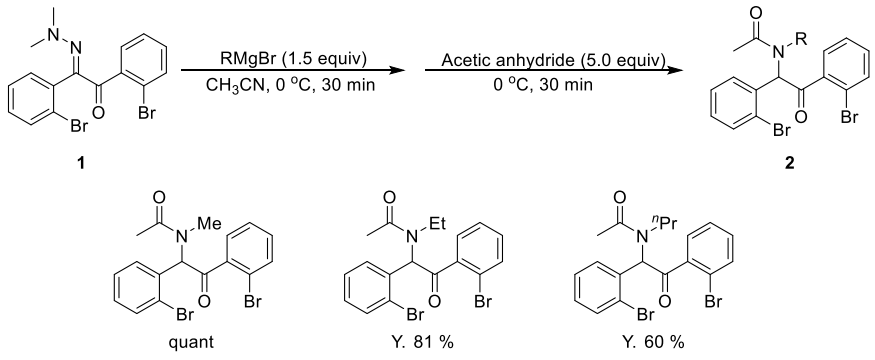
α-ヒドラゾノケトンに対する極性転換反応

（三重大院工）井元 綺穂・○大島 慶二・三谷 昌輝・溝田 功
Umpolung Reaction of α-Hydrazonoketone (*Graduate School of Engineering, Mie University*)
Kiho Imoto, ○Keiji Oshima, Masaki Mitani, Isao Mizota

We have already reported the umpolung *N*-alkylation of α-iminoesters with various organometallic reagents proceeded to provide the corresponding *N*-alkylated products in high yields. Recently, we also developed the tandem *N*-alkylation/reduction/cyclization of γ-hydrazono β-ketoester to give the tetramic acid derivatives in high yields. We succeeded in the synthesis of α-aminoketones utilizing the tandem *N*-alkylation/reduction/acetylation of α-hydrazonoketones in good to high yields.
Keywords : α-Hydrazonoketone; Umpolung Reaction; N-Alkylation; Hydride Reduction; α-Aminoketone

当研究室では、種々の α-イミノエステル類縁体に対し、有機金属反応剤を用いることで、極性転換反応である *N*-アルキル化が良好に進行することを既に見出している。[1-3]最近では、γ-ヒドラゾノ β-ケトエステルに対するワンポットタンデム極性転換/還元/環化反応によるテトラミン酸誘導体合成も報告している。[4]今回新たな出発物質として α-ヒドラゾノケトンを合成し、有機金属反応剤と反応させることで窒素上置換基の脱離およびヒドリド還元を伴った α-アミノケトン合成に成功したため詳細に報告する。

α-ヒドラゾノケトン **1** に対し 1.5 当量の Grignard 反応剤をアセトニトリル溶媒中、0 ℃で 30 分間反応させた後、5.0 当量の無水酢酸を加え、更に 30 分間反応させたところ、目的の α-アミノケトン **2** を中程度から高収率で得た。



1) Y. Niwa, M. Shimizu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3720.
2) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec*. **2016**, *16*, 688.
3) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 4168.
4) I. Mizota, M. Maeda, K. Imoto, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2020**, *22*, 3079.

© The Chemical Society of Japan

銀触媒による 1,1-(ビスヒドロキシメチル)基のケトンへの酸化的変換反応

（東医大化[1]・東理大理[2]）○石川 慎吾[1]・平野 翔平[2]・秋津 貴城[2]・普神 敬悟[1]

Oxidative Transformation of 1,1-(Bishydroxymethyl) Groups to Ketones Catalyzed by Silver Salts

([1]*Department of Chemistry, Tokyo Medical University*, [2]*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Shingo Ishikawa,[1] Shohei Hirano,[2] Takashiro Akitsu,[2] Keigo Fugami[1]

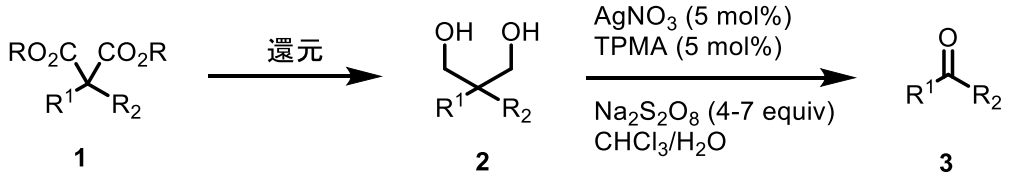
The malonic ester synthesis has been used for the development of various carbon skeleton-building reactions because of the facile substitutions into the activated methylene moiety. Furthermore, the ester as the activating group can be converted into α-substituted ester by hydrolysis and decarboxylation, allowing further transformation. It has also been reported that the ester of the activating group can be converted from diester to ketone. However, it has not been a standard method because it requires a stoichiometric amount of lead or electronic instruments for the reaction. In this study, we report on the development of a method for converting malonate esters to ketones with less heavy metal waste and without the use of special equipment.

Treatment of diol **2** derived from malonate ester **1** with silver nitrate (5 mol%), TPMA (5 mol%), and $Na_2S_2O_8$ (4-7 equiv) in a 1:1 mixture of $CHCl_3/H_2O$ at room temperature provided desired ketone **3** in good yield.

Keywords : Silver; Catalyst; Oxidative Transformation; malonate; alcohol

マロン酸エステル合成法は、活性なメチレン部位にアルキル基などの置換基導入が容易にできることから、これまでにさまざまな炭素骨格構築反応の開発に利用されている。置換基導入に利用した活性化基のエステルは、加水分解反応と脱炭酸によってα-置換エステルに誘導でき、さらなる骨格変換が可能となる。活性化基のエステルはこの他に、ジエステルからケトンへ変換できることも報告されている。しかしながら、化学両論量の鉛のような重金属、あるいは電気化学的手法が必要となるために一般的な合成法には至っていない。そこで本研究では、重金属廃棄物の少なく、かつ特別な装置などを利用しない、マロン酸エステルからケトンへ変換する方法を開発したので報告する。

マロン酸エステルの活性メチレンをアルキル化したエステル **1** を還元して得られるジオール **2** に対して、触媒として硝酸銀(5 mol%)、配位子として TPMA(5 mol%)、酸化剤として $Na_2S_2O_8$(4-7 equiv)を $CHCl_3/H_2O$ の 1:1 混合溶媒中室温下で反応させると、目的とするケトン **3** を良好な収率で得ることができた。



© The Chemical Society of Japan

ヨウ素によって加速されるアルコールのシリル基導入と溶媒効果

（広島工業大学大学院 [1]）○平賀 良知 [1]・小栗 愛美 [1]・西庄 鈴華 [1]・新見 香苗 [1]・永井 拓己
Iodine-accelerated introduction of silyl groups in alcohols and solvent effects ([1]*Graduate School of Science and Technology, Hiroshima Institute of Technology*) ○Yoshikazu Hiraga[1], Manami Oguri[1], Suzuka Nishisho[1], Kanae Niimi[1], Takumi Nagai[1]

The reaction conditions for introducing a bulky *tert*-butyldiphenylsilyl (TBDPS) group as a protecting group for the hydroxy group of the secondary alcohol were investigated. In particular, the reaction acceleration effects when iodine (I_2) and potassium iodide (KI) were used as additives were investigated. Furthermore, the acceleration effects of iodine in reaction solvent having various polarities were also investigated.
Keywords : Silyl protective group, Acceleration effect, Iodine, Solvent effect

第二級アルコールのヒドロキシ基の保護は，用いる保護基によって，様々な反応条件が検討されている。本実験では，第二級アルコールへの嵩高いシリル保護基である *tert*-ブチルジフェニルシリル（TBDPS）基の導入を検討した。

第二級アルコールとして，３位にヒドロキシ基をもつ 1,5-ジメチルエステルを用い，このヒドロキシ基に TBDPS 基の導入を行った。シリル基導入の反応条件は，溶媒（ジメチルホルムアミド（DMF），アセトニトリル（MeCN），ベンゼン），塩基（イミダゾール），添加剤（ヨウ素，ヨウ化カリウム）を組み合わせて行った。

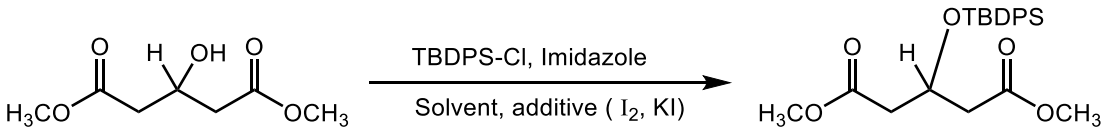


図１　立体的に込み合った第二級アルコールの TBDPS 基の導入

最も一般的に用いられている反応系として，DMF 中，イミダゾールを用いて，第二級アルコールのヒドロキシ基に TBDPS 基の導入を試みた。室温で 24 時間反応後，収率は 1 %であり，ヨウ素を添加剤として加えると，収率が 7%に向上した。MeCN を溶媒としたとき，24 時間後においてヨウ素未添加で収率 37%であったが，ヨウ素を添加すると収率は 86%に向上した。ベンゼンを用いた際，24 時間後の収率を表 1 に示した。ヨウ素を添加することで収率の向上が認められた。また，添加剤をヨウ化カリウムとした場合もヨウ素と同程度の収率向上であった。さらに，反応開始後 1 時間と比較した結果，ヨウ素の添加により反応が加速されていた。現在，他の有機溶媒についても検討し，溶媒の極性と反応収率についての相関を検討している。

表1　ベンゼン中，添加剤の種類によるシリル化の収率

添加剤	ヨウ素（I_2）	ヨウ化カリウム（KI）	無し
収率（%）	92	88	41

© The Chemical Society of Japan

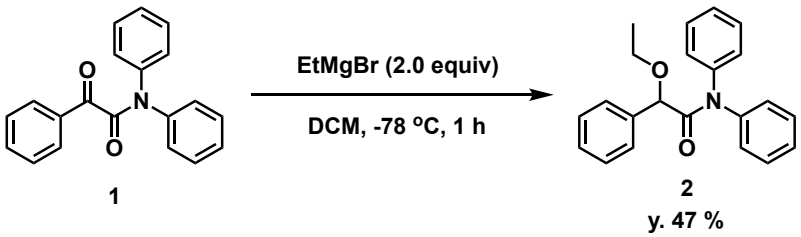
α-ケトアミドに対する極性転換による O-アルキル化反応

（三重大院工）○寺澤 俊也・溝田 功
Umpolung Reaction of α-Ketoamide (*Graduate School of Engineering, Mie University*) ○ Shunya Terasawa, Isao Mizota

We have already reported that the umpolung reaction of α-iminoester with organometallic reagents proceeded smoothly to give the corresponding products in high yields. Recently, we developed a tandem *N*-alkylation/intramolecular amidation/*N*-alkylation reaction for α-hydrazonoester and the total synthesis of inhibitor of glycine type 1 transporter. In this study, we found the *O*-alkylation of α-ketoamides with organometallic reagents to give the α-alkoxycarbonyl compounds.
Keywords : α-Ketoamide; Umpolung Reaction; O-Alkylation; α-Alkoxycarbonyl Compound

α-アルコキシアミドは、抗真菌性や PDA10A 阻害活性をはじめとする様々な生物活性物質中に広く見られ、またそのような化合物の合成中間体であるという点で非常に重要な骨格である。当研究室では、α-イミノエステルに対し有機金属反応剤を用いる事で、極性転換反応が進行し、高収率で対応する *N*-アルキル化体が得られることを既に見出し報告している。[1,2]今回反応性の高い酸素を持つカルボニル化合物へ同様の反応を行うことで極性転換が進行し、エーテル合成が可能になるのではないかという仮説を立て α-ケトアミドに、有機金属反応剤を作用させたところ望みの *O*-アルキル化が進行することを見出したので詳細に報告する。

α-ケトアミド **1** に対し 2.0 当量の EtMgBr をジクロロメタン溶媒中-78 ℃で 1 時間反応させたところ、目的の α-アルコキシアミド **2** を収率 47%で得た。



1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.
2) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett*. **2021**, *23*, 4168.

© The Chemical Society of Japan

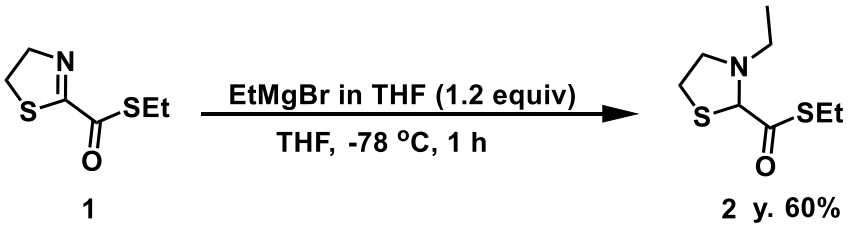
チアゾリン骨格を有するα−イミノエステル類縁体の極性転換反応

（三重大院工）森 音菜・○清水健弘・溝田 功
Umpolung Reaction of α-Iminoester Analogue having Thiazoline Skeleton (*Graduate School of Engineering, Mie University*) Nena Mori, ○Takehiro Shimizu, Isao Mizota

We have already reported that the umpolung reaction of α-iminester with various organometallic reagents proceeded smoothly to give the *N*-alkylated products in high yields. We have also found *N*-alkylation of α-iminothioesters proceeded to afford the corresponding *N*-alkylated products under mild conditions in a short time and subsequent C-C bond formation with the alkylthio rearrangement took place. In this study, we succeeded in the synthesis of α-iminothioester having thiazoline skeleton, and investigated *N*-alkylation reactions.
Keywords：Umpolung Reaction, N-Alkylation, Tandem Reaction, Tiazoline Skeleton

当研究室では、これまでに様々な α-イミノエステル類縁体に対して種々の有機金属反応剤を作用させることで、窒素原子上へのアルキル化反応(*N*-アルキル化)が進行し、対応する *N*-アルキル化体が高収率で得られることを見出している。[1,2]特に、α-イミノチオエステルを出発物質に用いた場合、極めて温和でかつ短時間で *N*-アルキル化が進行し、続くアルキルチオ基の転位を伴うタンデム反応の開発に成功している。[3]今回新たに、チアゾリン骨格を有する α-イミノエステル類縁体として α-イミノチオエステルを合成することに成功し、本基質に対し、*N*-アルキル化反応の検討を行ったので報告する。

チアゾリン骨格を有する α-イミノチオエステル **1** に対し、1.2 当量のエチル Grignard 反応剤を THF 溶媒中-78 ºC で 1 時間反応させたところ、望みの *N*-アルキル化体 **2** を収率 60％で得た。



1 **2** y. 60%

1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.
2) I. Mizota, Y. Nakamura, S. Mizutani, N. Mizukoshi, S. Terasawa, M. Shimizu, *Org. Lett.* **2021**, *23,* 4168.
3) I. Mizota, C. Ueda, Y. Tesong, Y. Tsujimoto, M. Shimizu, *Org. Lett*. **2018**, *20*, 2291.

© The Chemical Society of Japan

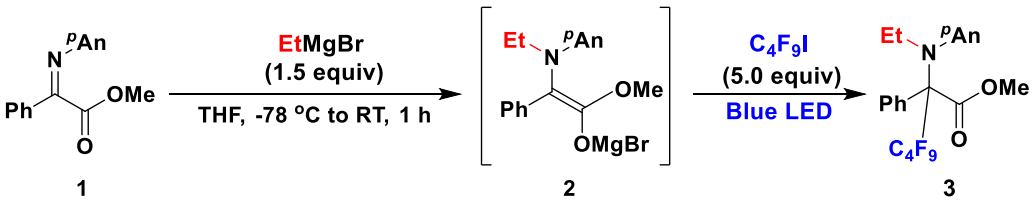
α-イミノエステルに対する極性転換反応を活用した含フッ素アミノエステルの合成

（三重大院工）○山口瑞貴・溝田 功
Synthesis of Fluorine-containing α-Aminoesters Utilizing Umpolung Reaction of α-Iminoester
(*Graduate school of Engineering, Mie university*) ○Mizuki Yamaguchi, Isao Mizota

We have already reported the umpolung reaction of α-iminoesters with various organometallic reagents proceeded to give the corresponding *N*-alkylated products in high yields. We have also developed the preparation of α-perfluoroalkyl ketones from α,β-unsaturated ketones via hydroperfluoroalkylation. In this study, we found the tandem *N*-alkylation / radical coupling reaction of α-iminoester with perfluoroalkyl iodide under the irradiation conditions proceeded to give the fluorine-containing α-aminoester.
Keywords : Aminoester; Umpolung Reaction; N-Alkylation; Tandem Reaction; Radical Addition

含フッ素有機化合物は、フッ素が持つユニークな性質から多くの医農薬品や機能性材料に含まれており、重要な化合物である。特にペルフルオロアルキル α-アミノ酸は、化学的・熱的に安定であり、ペルフルオロアルキル基を変えることで疎水性や嵩高さ等様々な特性も調整可能であることから、ペプチドに新たな性質を提供できると期待されている分子である。しかしながら、それらの効率的合成法は不斉反応を含めて数少なく、ワンポットでアミノ基の置換形式を自在に操作する手法はまだ存在しない。当研究室では、α-イミノエステルに対し有機金属反応剤を用いることで、極性転換反応である *N*-アルキル化が円滑に進行することを既に見出している。[1]一方で不飽和ケトンの 1,4-還元によるエノラートに対し、光照射下ラジカル的 α-ペルフルオロアルキル化が円滑に進行することも見出している。[2]今回 α-イミノエステルに対する極性転換反応により調製したエノラートをラジカル反応に展開することで、含フッ素 α-アミノエステルが合成できることを見出したので報告する。

反応はベンゾイルギ酸メチル由来の α-イミノエステル **1** に対し、1.5 当量の EtMgBr を THF 溶媒中-78 ℃で反応させ、室温で 1 時間撹拌後 5.0 当量の C_4F_9I を Blue LED 照射下反応させたところ目的の生成物 **3** を得た。



1 **2** **3**

1) I. Mizota, M. Shimizu, *Chem. Rec.* **2016**, *16*, 688.
2) K. Jana, I. Mizota, A. Studer, *Org. Lett.* **2021**, *23*, 1280.

© The Chemical Society of Japan

Reduction of Styrene Compounds by Hydrogen Iodide

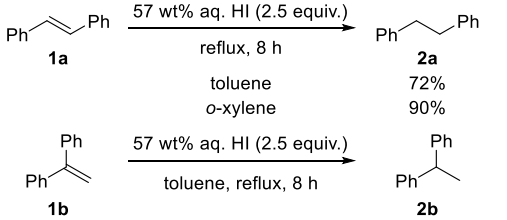
([1]*Faculty of Engineering, Chiba University,* [2]*Graduate School of Engineering, Chiba University,* [3]*Godo Shigen Co.,Ltd.*) ○Yusuke Fukaya,[1] Hayato Marumoto,[2] Hiroki Takashio,[2] Motohiro Akazome,[2] Tatsuo Kaiho,[3] Shoji Matsumoto[2]

Keywords: Styrene compound; Alkene; Hydrogen Iodide; Reduction

Focused on the reduction ability of hydrogen iodide (HI), we have reported the chemoselective reduction of *α*,*β*-unsaturated carbonyl and carboxylic compounds with aqueous HI through the addition of HI at olefin and reduction of C-I bond.[1)] Herein we report the reduction of styrene derivatives with aqueous HI.

When **1a** was treated with 57 wt% aqueous HI (2.5 equiv.) in toluene under refluxing conditions, **2a** was obtained in 72% yield (Scheme 1). The improvement of yield was achieved by changing solvent into *o*-xylene because of raising the temperature (b.p.: toluene, 110 ℃; *o*-xylene, 145 ℃). In the case of **1b**, the excellent yield (95%) was obtained in toluene.

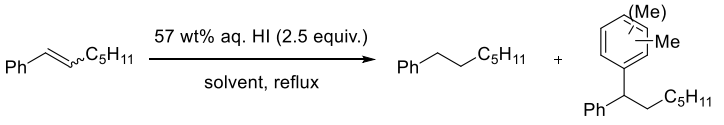
Scheme 1



∗ Yield was determined by ^{1}H NMR using *p*-chlorobenzaldehyde as an internal standard.

We also examined alkylated styrene derivative (**1c**). When the reaction was conducted with same conditions for **1a** and **1b**, the reduction proceeded to give **2c** in moderate yield (Table 1, Entry 1). No improvement of yield was observed by prolonged reaction time and raising temperature (Entries 2 and 3). In the case of toluene and *o*-xylene as a solvent, we found the generation of **3** which was formed by the addition of the solvent through Friedel-Crafts alkylation. When the solvent was exchanged into chlorobenzene (b.p.: 131 ℃) to decrease the nucleophilic ability, the yield of **2c** was increased to give 71% yield (Entry 4). High temperature was required to give **2c** because lower yield of **2c** (31%) was observed at 80 ℃ accompanied with the iodinated compound, (1-iodoheptyl)benzene, in 65% yield (Entry 5).

Table 1. Reduction of **1c** with aq. HI



1c **2c** **3**

Entry	Solvent	Time (h)	Yield of **2c** (%)[a)]	Yield of **3** (%)[a)]
1	toluene	8	46	20
2	toluene	12	36	19
3	*o*-xylene	8	49	27
4	chlorobenzene	8	71	not detected
5[b)]	chlorobenzene	8	31	not detected

a) Determined by ^{1}H NMR using *p*-chlorobenzaldehyde as an internal standard.

b) Reaction temperature was 80 ℃. (1-Iodoheptyl)benzene was obtained in 65% yield.

1) Matsumoto, S.; Marumoto, H.; Akazome, M.; Otani, Y.; Kaiho, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, *94*, 590.

© The Chemical Society of Japan

ハイエントロピー合金触媒を用いたニトロ基選択的還元反応の開発

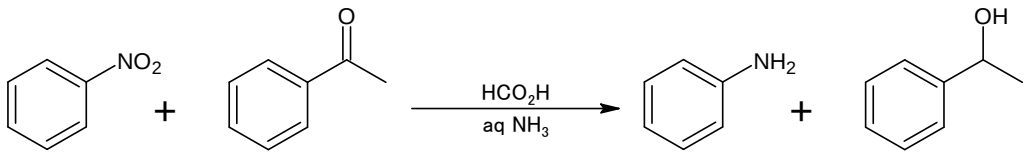
（信州大学[1]・高知工科大学[2]）○檜山蒼太[1]・藤田武志[2]・浅尾直樹[1]

Chemoselective reduction of nitro-group using high-entropy alloy catalysts (1. Shinshu University, 2. Kochi University of Technology) ○Sota Hiyama,[1] Takeshi Fujita,[2] Naoki Asao[1]

High-entropy alloys (HEA), which are defined as near-equimolar alloys of five or more elements, are attracting ever increasing attention because of the unique properties in comparison with ordinary alloys. While the mechanical properties of HEA have been extensively investigated, its application as a catalyst is still very limited.[1-2] Recently, Fujita et al. reported that high-entropy alloy with hierarchical porosity was obtained by alkaline treatment of Al-rich 12-element alloy ribbons (Al, Ag, Au, Co, Cu, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, and Ru).[3] Here we report that the resultant HEA exhibits high catalytic properties in the hydrogen-transfer reduction of aromatic nitro compounds. The reaction proceeded smoothly by use of formic acid as a hydrogen source in aqueous ammonia in the presence of HEA as a heterogeneous catalyst, and the desired aniline derivatives were obtained in good to high yields. Even in the presence of other reducible functional groups, such as olefine and carbonyl groups, chemoselective reductions of nitro group were observed.

Keywords :high entropy alloy catalyst, chemoselective reaction, nitro group, hydrogen transfer reduction, Porous structure

ハイエントロピー合金（HEA）は、5 種類以上の金属がほぼ等モル含まれる合金として定義され、そのユニークな特性からさまざまな用途で注目を集めている。特に HEA の機械的特性は広く研究されているが、触媒としての応用はまだ非常に限られている[1-2]。最近藤田らは、Al 過剰の 12 元系合金（Al, Ag, Au, Co, Cu, Fe, Ir, Ni, Pd, Pt, Rh, Ru）をアルカリ処理すると、階層的な多孔性を有するハイエントロピー合金粉末が得られることを報告している[3]。そこでこの材料の有機合成における触媒的特性を調べるため、ギ酸を用いた水素移動型還元反応における不均一系触媒として用いたところ、芳香族ニトロ化合物からアニリン誘導体が収率よく得られることを見出した。また、他の様々な官能基存在下で同様に反応を行ったところ、ニトロ基を選択的に還元する高い官能基選択性が得られたので報告する。



HEA cat	90%	0%
Pd/C cat	91%	98%

1) High-Entropy Alloys as a Platform for Catalysis: Progress, Challenges, and Opportunities. Y. Xin, S. Li, Y. Qian, W. Zhu, H. Yuan, P. Jiang, R. Guo, L. Wang, *ACS Catal.* **2020**, ***10***, 11280.
2) Understanding the enhanced catalytic activity of high entropy alloys: from theory to experiment. B. Wang, Y. Yao, X. Yu, C. Wang, C. Wu, Z. Zou, J. Mater. Chem. A **2021**, *9*, 19410.
3) Nanoporous ultra-high-entropy alloys containing fourteen elements for water splitting electrocatalysis. Z.-X. Cai, H. Goou, Y. Ito, T. Tokunaga, M. Miyauchi, H. Abe, T. Fujita, *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 11306.

© The Chemical Society of Japan

シリル化ビタミンC誘導体を用いたラジカルシリル化反応の開発

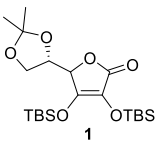
（神奈川大院理）○上松玉季・木原伸浩

Development of radical silylation reaction using silylated vitamin C derivatives （Graduate School of Science, Kanagawa University）○Tamaki Agematsu, Nobuhiro Kihara

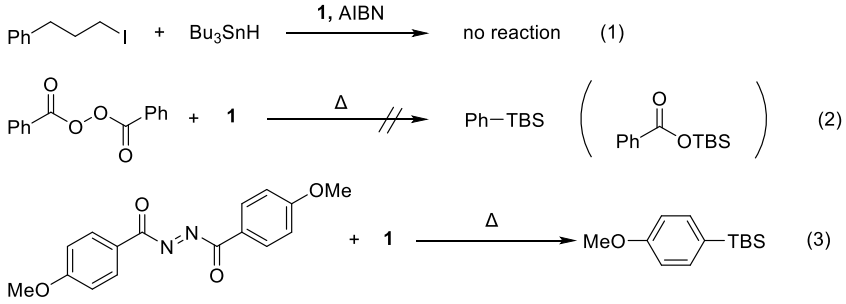
We have found that *O*-silylated vitamin C derivative **1** effectively inhibited a radical reaction presumably because **1** silylated radical intermediate. Therefore, the reaction of **1** with phenyl radical generated by the thermal decomposition of BPO was investigated to synthesize organosilicon compound via radical reaction, although the expected phenylsilane was not obtained. It was deduced that the primary *O*-radical generated by the thermal decomposition of BPO consumed **1**. Thus, the reaction of carbon radical generated by the thermal decomposition of azodicarbonyl compound with **1** was investigated. An azocarbonyl compound was prepared by the oxidation of diacylhydrazine, and was heated in the presence of **1**.

Keywords; Vitamin C; Radical; Carbon-silicon bond; Azodicarbonyl

我々はこれまでビタミンCの *O*–シリル化体 **1** がラジカル反応を効果的に阻害することを見出している（eq. 1）。**1** はラジカルをシリル化することで阻害効果を発現していると考えられるので、BPO の熱分解で発生するフェニルラジカルと **1** の反応によるフェニルラジカルのシリル化を検討した。しかし、期待されたシリル化体は得られなかった（eq. 2）。これは BPO の熱分解で生成する一次ラジカルが *O*–ラジカルだからであると考え、ラジカル源として、熱分解で直接炭素ラジカルを生成するアゾジカルボニルを用いることとした。ジアシルヒドラジンの酸化でアゾジカルボニルを合成し、**1** の存在下で熱分解を行った（eq. 3）。現在生成物を解析している。



1



© The Chemical Society of Japan

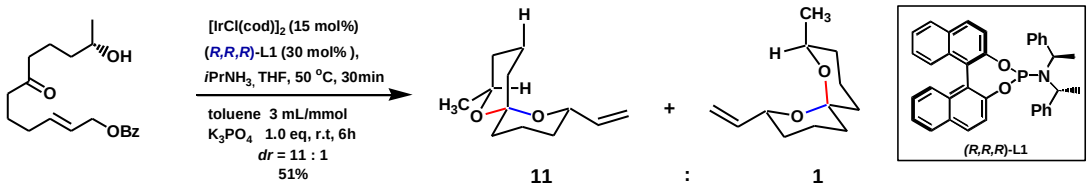
遷移金属触媒を用いた[6.6]スピロケタールの立体選択的合成法の開発

（富山大院理工[1]）宮澤 眞宏[1]・○菅野 宗棋[1]・横山初[1]
Stereoselective synthesis of [6.6] spiroacetal by transition metal catalyst. ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Toyama University*) Masahiro MIYAZAWA,[1] ○ Shugi KANNO,[1] Hajime YOKOYAMA,[1]

In generally, spiroketal in natural product have multiple chiral centers, it is important to develop of stereoselective synthetic method for construction of spiroketal. In particular, there is still no general method to non-anomeric [6.6]spiroketals as a single contribution from the anomeric effect. We already found that non-anomeric spiroketals were obtained by the asymmetric intermolecular allylic etherification using [IrCl(cod)]2 and phosphoramidite ligand 1. In connection with the iridium -catalyzed spirocyclization, we applied the method to synthesis of non-anomeric [6.6]spiroketal in a highly diastereoselectivity manner.
In order to investigate the diastereotopic reactivity of this reaction, the spirocyclization carried out using [IrCl(cod)] and (S.S.S)-phosphoramidite ligand to diastereoselectivity data. obtain an accurate diastereoselectivity data.

Keywords : spiroacetal, Ir catalyst, stereoselective, Non-anomeric, Transition metal catalyst

スピロケタール環をもつ天然化合物は一般に複数の不斉点を持ち,スピロケタール環の中心炭素や置換基の立体化学制御法の開発は極めて重要な課題である。特にアノマー効果の寄与が単一しかないノンアノマー型[6.6]スピロケタールを単一のジアステレオマーとして高立体選択的に合成することは困難を極め,報告例は乏しい。当研究室では Hartwig らが報告した[IrCl(cod)]$_2$/L1 による分子間不斉アリル位エーテル化反応 [1]を分子内反応に適用してスピロケタール構築を行ったところノンアノマー型スピロケタールが高エナンチオ選択的に得られることを見出した。そこで,環化前駆体を光学活性体として合成することによりノンアノマー型スピロケタールのみを高立体選択的に合成できるのではないかと考え、[IrCl(cod)]$_2$/(*R,R,R*)-**L1** によるスピロ環化を検討したところ選択的にノンアノマー型[6.6]スピロケタールを得ることに成功した。



また、この反応のジアステレオトピックな反応性を調べるため、[IrCl(cod)]$_2$/(*S,S,S*)-**L1** によるスピロ環化反応を行いジアステレオ比と収率のデータを得た。現在は収率向上に向けた更なる検討と反応速度の測定等を行っている。

1) Ueno, S.; Hartwig, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed*. **2008**, *47*, 1928.

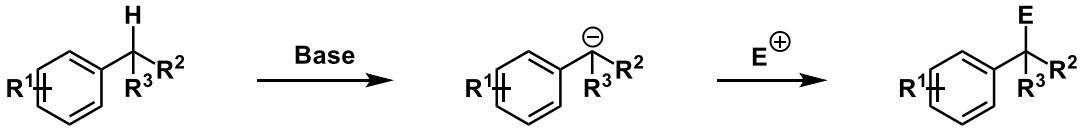
© The Chemical Society of Japan

第三級フルオロベンジルアニオンの発生

(群馬大院理工) ○稲垣 麻友・芳賀 悠人・杉石 露佳・網井 秀樹
Generation of tertiary fluorobenzyl anions (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Mayu Inagaki, Yuuto Haga, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii

Fluorinated compounds have attracted much attention as pharmaceuticals and agrochemicals because of their molecular stability due to the small size of the fluorine atoms and the stability of the C-F bonds. However, the nucleophilic introduction of fluorine-containing alkyl groups poses many problems because carbanion species with fluorine in the α-position are difficult to generate and are unstable. In our laboratory, we have attempted to synthesize α-fluorobenzylsilanes by the reaction of α-fluorobenzyl anion species with trimethylsilyl chloride, and the bis-silylated compounds were obtained in good yields when excess amounts of LTMP and Me_3SiCl were used. Here, we present studes on the generation of tertiary fluorobenzyl anion species by deprotonation of secondary fluorobenzyl compounds.
Keywords : Fluorine, Monofluorinated compounds, Fluorobenzyl anion, Deprotonation

フッ素化合物は，フッ素分子の小ささや C-F 結合の安定性から，分子的に安定となり，医薬品や農薬として注目を集めている化合物である。しかしながら，α位にフッ素を有するカルバニオン種は不安定であるため，発生が困難であり，有機化合物への含フッ素アルキル基の求核的導入が多くの問題を抱えている。当研究室では，α-フルオロベンジルアニオン種と塩化トリメチルシリルとの反応により α-フルオロベンジルシランの合成を試みたところ, 過剰量の LTMP 塩基と Me_3SiCl を使用した場合にビスシリル体が良好な収率で得られた。今回，ジフェニルでの第二級フッ化ベンジルの脱プロトン化によって第三級フルオロベンジルアニオン種の発生を検討したので，報告する。



© The Chemical Society of Japan

イミンの極性転換反応を応用した新規α–アリールプロリンの触媒的不斉合成と応用

（千葉大院工）○小長井 良汰・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳
Catalytic Asymmetric Syntheses of Novel α-Aryl Prolines through Umpolung Reaction of Imines and Their Applications (*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Ryota Konagai, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

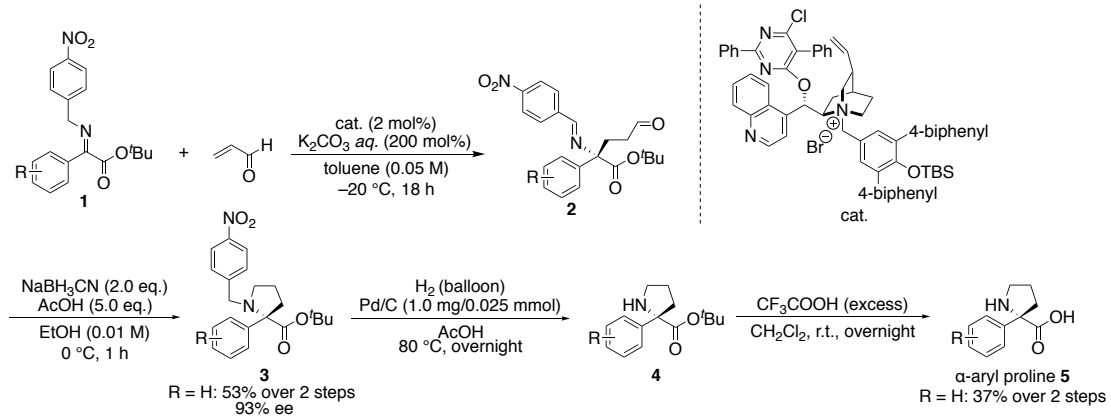
Proline is known as a simplest organocatalyst and applied to wide range of molecular transformations.[1a] The functionalization of prolines has been widely researched, and many proline derivatives are developed to date. In this study, we would like to discuss about the catalytic asymmetric syntheses of novel α-aryl proline derivatives and their applications into enantioselective reactions.

The chiral aldehyde **2** was synthesized according to our previous work,[1b] and **2** was converted into pyrrolidine **3** by reductive amination in good yields still keeping their high enantiopurities. The desired α-aryl proline **5** was obtained through the hydrogenolysis of **3** and following the removal of *tert*-butyl group under acidic condition. In this presentation, we would like to discuss about the catalytic application of our α-aryl prolines.

Keywords: Organocatalyst, Umpolung reaction, Artificial Proline, Asymmetric catalysis

プロリンは最も単純な不斉有機分子触媒として知られており，様々な反応において広く応用されている[1a]。またその高機能化も盛んであり，様々なプロリン類縁体がこれまでに合成されている。当研究室では近年，有機分子触媒を用いるα–イミノエステルの極性転換不斉マイケル反応を開発している[1b]。本研究では，これまでの我々の研究を応用し，新規α-アリールプロリン触媒の不斉合成と応用を試みた。

まず, キラル相間移動触媒を用いてα–イミノエステル **1** とアクロレインの極性転換マイケル反応により **2** を合成した後, **2** の分子内還元的アミノ化反応により **3** を二段階収率 53%，93% ee で得た。その後, 水素化分解反応による脱 4–ニトロベンジル化, およびトリフルオロ酢酸による *t*-Bu 基の除去を経てα–アリールプロリン **5** を合成した。本講演では，得られた触媒の不斉反応への応用についても報告したい。



1) a) B. List *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 2395; b) Y. Yoshida *et al. Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12749.

© The Chemical Society of Japan

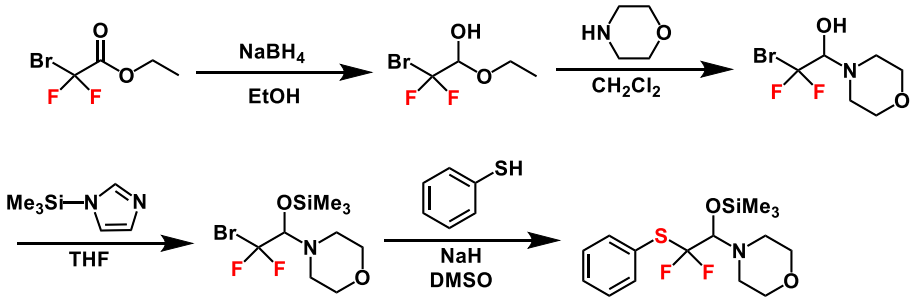
チオフェニル基を有するフルオロアルキル化剤の開発

（群馬大院理工）○田村　宗朋・岳　思辰・大垣　直登・杉石　露佳・網井　秀樹
Development of fluoroalkylation agents with thiophenyl groups (*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Munetomo Tamura, Sichen Yue, Naoto Ogaki, Tsuyuka Sugiishi, Hideki Amii

Organofluorine compounds are used in pharmaceuticals, agrochemicals, and functional materials. In particular, (thiophenyl)difluoromethyl group is more lipophilic than difluoromethyl group and is a promising functional group for drug development. Therefore, we attempted to synthesize new nucleophilic (thiophenyl)difluoromethylating agents with hemiaminal structure. In this study, we used ethyl bromodifluoroacetate as a starting material and synthesized thiophenyldifluoromethylating agents in four steps. Futhermore, we will present the synthetic application of the resultant difuluoromethyl compound as a nucleophilic difuluoromethylaty agent.

Keywords : *fluorine; sulfur; difuluoromethyl; nucleophile; carbon-carbon bond formation*

有機フッ素化合物は医薬農薬と機能性材料に用いられる。特にチオフェニルジフルオロメチル基はジフルオロメチル基より親油性が高く、医薬品開発に有望な官能基である。そこで我々はヘミアミナール構造を持った、求核的新規チオフェニルジフルオロメチル化剤の合成を試みた。本研究ではブロモジフルオロ酢酸エチルを出発原料とし、四段階でチオフェニルジフルオロメチル化剤を合成した。さらに、得られたジフルオロメチル化合物の求核的ジフルオロメチル化剤としての応用を述べる。



© The Chemical Society of Japan

ニトロソアミン部位を有するキラルハロニウム塩触媒の開発とその応用

（千葉大院工）○青 達也・吉田 泰志・三野 孝・坂本 昌巳

Development and Application of Chiral Halonium Salts Catalyst with Nitrosamine Moiety

(*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○ Tatsuya Ao, Yasushi Yoshida, Takashi Mino, Masami Sakamoto

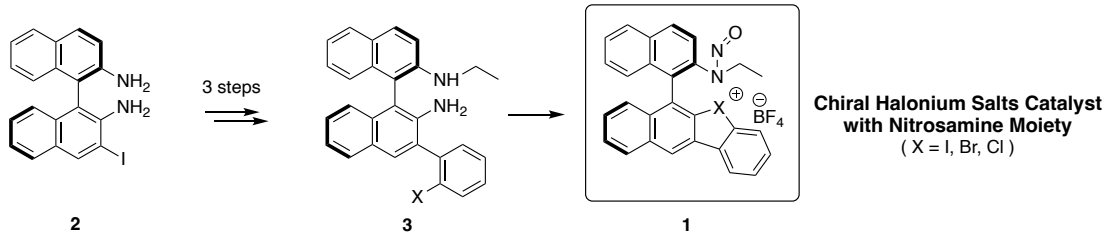
Halogen bond (XB) is a non-covalent interaction with soft Lewis acidic and highly directional character, and has been used in crystal engineering and biopolymer chemistry. In recent years, XB has been widely applied to organic synthesis as the alternative to hydrogen bond (HB). XB has also recently been applied to asymmetric catalysis with limited examples. We have developed chiral halonium salt catalysts with amide moieties and applied them to several reactions as a catalyst.[1)] In this study, we designed and developed chiral halonium salt catalysts with nitrosamine moieties and applied them to enantioselective reactions.

The chiral halonium salts with nitrosamine moieties **1** were synthesized from the chiral iodoarene **2** *via* the key intermediate **3**. In this presentation, we would like to discuss about their applications in enantioselective reactions as chiral halogen-bonding catalysts.

Keywords : Organocatalyst, Halogen Bond, Asymmetric Catalysis, Halonium Salts, Nitrosamine

ハロゲン結合はソフトな Lewis 酸性と高い指向性を特徴とした非共有結合性相互作用であり，従来より結晶工学や生体高分子化学等で利用されてきた。近年では水素結合に変わる新たな分子間相互作用として，有機合成化学への応用が盛んである。最近では不斉触媒分野への応用も行われているものの，その例は限られている。当研究室ではこれまでアミド部位を有するキラルハロニウム塩を開発し，その不斉ハロゲン結合触媒への応用を行なってきた [1)]。今回我々はニトロソアミン部位を有したキラルハロニウム塩触媒 **1** を設計，合成し不斉反応への応用を試みた。

ニトロソアミン部位を有するキラルハロニウム塩 **1** は，(*R*)-BINAM 誘導体 **2** から鍵中間体 **3** を合成した後，そのアミノ基のジアゾ化と分子内ハロゲン原子による環化反応を経て合成した。本講演では，得られた触媒の不斉反応への応用についても報告したい。



2 **3** **1**

1) (a) Y. Yoshida *et al*. *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 2519; (b) Y. Yoshida *et al*. *ACS Catal.*, **2021**, *11*, 13028.

© The Chemical Society of Japan

Synthesis of chalcones using a small amount of DMF or [emim]N(CN)$_2$ under highly concentrated reactions

(*School of Life Dentistry at Niigata, Nippon Dental University*) ○Kiyoshi Tanemura
Keywords: Highly concentrated reactions; Chalcones; Aldol reactions; Ionic liquids; Solvent-free reactions

Solvent-free reactions have a lot of economic and environmental advantages over conventional procedures since they do not use highly toxic organic solvents. However, it does not often react satisfactorily and resulted in low yields when reactants are solids.

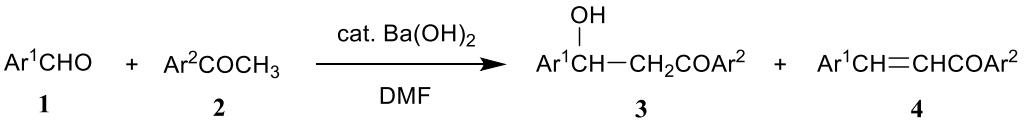
Highly concentrated reactions have many merits such as decreased solvent cost, reduced energy consumption, the frequent enhancement of reaction rates, and batch size reductions. Highly concentrated reactions are frequently applied to solvent-free reactions in order to dissolve solid reactants [1]. Owing to these advantages, much effort has been devoted to the development of highly concentrated reactions.

In this report, we wish to report that 10 mol% of Ba(OH)$_2$-catalyzed reactions between benzaldehydes **1** and acetophenones **2** were highly accelerated to give chalcones **4** without the formation of *β*-hydroxy ketones **3** in most cases when a small amount of DMF or [emim]N(CN)$_2$ was added under highly concentrated conditions.

First, we searched the most suitable solvent for the synthesis of chalcone (**4a**) under highly concentrated conditions. Benzaldehyde (**1a**) and acetophenone (**2a**) were treated with 10 mol% of anhydrous Ba(OH)$_2$ in the presence of 0.13 mL of the solvent at room temperature using a mortar and pestle. Chalcone **4a** was obtained accompanied by the formation of *β*-hydroxy ketone **3a**. Polar solvents such as DMSO and DMF gave higher yields of **4a**. Especially, DMF afforded the best result. The addition of 0.26 mL of DMF increased the yields of **4a**. We examined the synthesis of a variety of chalcones **4**. In most cases, the yields of **4** increased by the addition of DMF.

Furthermore, the synthesis of **4a** using several ionic liquids was attempted. Chalcone **4a** was obtained in higher yields than that of neat conditions in most cases. Higher yields of **4a** were obtained in the use of more polar ionic liquids. Especially, much more polar [emim]N(CN)$_2$ gave the higher yield than that of DMF. The reactions between various **1** and **2** proceeded faster than those of DMF when [emim]N(CN)$_2$ was added.

In conclusion, we showed the usefulness of highly concentrated reactions for the synthesis of chalcones.



1 **2** **3** **4**

[1] K. Tanemura, *Tetrahedron Lett*. (2021) 153391.

© The Chemical Society of Japan

イミド骨格をスペーサーに持つ 2 官能性ニトリルオキシドの合成と反応

（富県大工[1]・富県大生医工研セ[2]・広島大先理工[3]）○大場聡真[1]・中島範行[1,2]・濱田昌弘[1,2]・高田十志和[3]・小山靖人[1,2]

Synthesis and Reactions of Homoditopic Nitrile *N*-Oxides Comprising Imide Skeletons as a Spacer

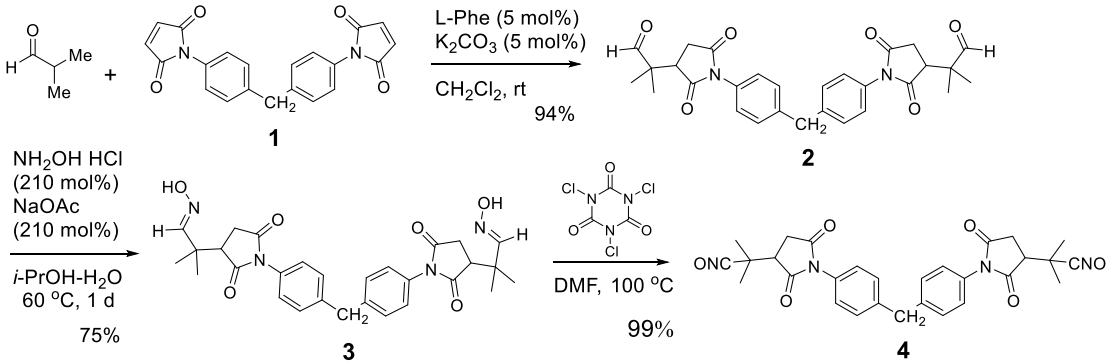
([1]*Department of Pharmaceutical Engineering, Faculty of Engineering, Toyama Prefectural University*, [2]*Biotechnology Research Center, Toyama Prefectural University*, [3]*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hirosima University*) ○Souma Ooba,[1] Noriyuki Nakajima,[1,2] Masahiro Hamada,[1,2] Toshikazu Takata,[3] Yasuhito Koyama[1,2]

Nitrile *N*-oxide is a highly reactive species useful for molecular ligation, which undergoes catalyst-free 1,3-dipolar cycloaddition to various unsaturated bonds. Several nitrile *N*-oxides are isolable when a bulky substituent sterically covers the functionality. In this work, we developed the practical synthetic method for homoditopic nitrile *N*-oxide comprising imide skeletons as a spacer. The synthesis and ligation reactions of the nitrile *N*-oxide will be detailed.

Keywords: Nitrile N-Oxide; Molecular Ligation; Click Reaction; Catalyst-free Reaction; 1,3-Dipolar Cycloaddition

1. ニトリルオキシドは分子連結に有用な高反応性化学種であり、無触媒で様々な不飽和結合と 1, 3-双極子環化付加反応が進行する。ニトリルオキシドの周辺に嵩高い置換基が存在すると、ニトリルオキシドを安定に単離できる。今回、イミド骨格をスペーサー構造とした２官能性ニトリルオキシドの簡便な合成法を開発し、それを用いた無触媒分子連結反応について検討したので詳細を発表する。

2. イソブチルアルデヒドと **1** とを炭酸カリウム、L-フェニルアラニン存在下で反応させ、**2** を得た[1]。**2** をヒドロキシルアミンと 60 °C で反応するとオキシム **3** を得た。**3** にトリクロロイソシアヌル酸を 100 °C で反応させることで、目的とする 2 官能性ニトリルオキシド **4** が得られた。**4** の合成の詳細と、**4** を用いた無触媒重合・無触媒架橋について報告する。



Reference: 1) Kokotos, C. G. *Org. Lett*. **2013**, *15*, 2406-2409.

© The Chemical Society of Japan

水溶性分子触媒の設計合成

（近大院理工 [1]）○細石 小百合 [1]・兵藤 憲吾 [1]
Design and Synthesis of Water-Soluble Organocatalyst ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) ○Sayuri Hosoishi [1], Hyodo Kengo [1]

Most of the organic solvents and catalysts used in organic synthesis are discarded after synthesis. Some of them are harmful to the environment and living things. Therefore, we wondered if it would be possible to carry out organic synthesis in water that is harmless to the environment and living things as the reaction solvent by using a water-soluble catalyst. In our laboratory, in the process of developing a transoximation reaction using a Brønsted acid catalyst in water, we confirmed that the reaction proceeds again by recovering and reusing the reaction filtrate in which the acid catalyst is dissolved.[1)]

In this work, for the asymmetric synthesis reaction that gives high valuable substances, we designed a water-soluble chiral phosphate catalyst having hydrophilic groups (Figure 1). Using commercially available (*R*)-BINOL as a starting material, we attempted to synthesize the desired water-soluble chiral phosphoric acid catalyst through multi-step synthesis.

Keywords : Organocatalyst; Water soluble; Phosphoric acid

有機合成に使用される有機溶媒や触媒は，合成後にはその多くが廃棄される。なかには環境や生体にとって害となるものがあるため，適切な処置が必要となる場合がある。そこで，環境や生体に無害な水を反応溶媒に使用し，水溶性の触媒を用いることで，水中での有機合成を行えないかと考えた。当研究室では，水中でのブレンステッド酸触媒によるトランスオキシム化反応の開発の過程で，酸触媒が溶解している反応ろ液を回収，再利用することにより反応が再び進行することを確認した [1)]。

本研究では，より高付加価値な物質を与える不斉合成のため，汎用性の高いリン酸触媒への親水性基を導入した水溶性キラルリン酸触媒の合成計画を立てた（Figure 1）。市販されている(*R*)-BINOL を出発原料として，多段階の合成を経て目的の水溶性キラルリン酸触媒の合成を目指した。

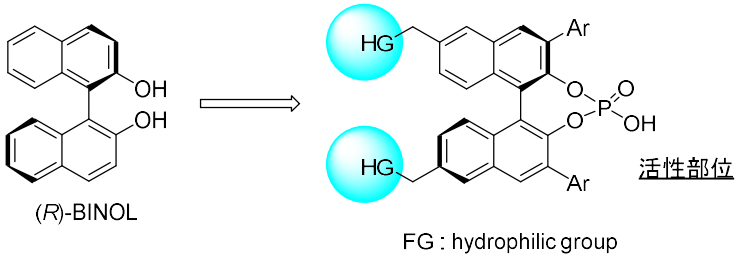


Figure 1. Designed Water-soluble Phosphoric Acid Catalyst

1) K. Hyodo, K. Togashi, N. Oishi, G. Hasegawa, K. Uchida, *Green Chem*. **2016**, *18*, 5788-5793.

© The Chemical Society of Japan

様々な電界強度の直線偏波マイクロ波照射によるペプチドを用いた炭酸カルシウムの凝集沈殿

（甲南大 FIRST[1]・株式会社ディーエスピーリサーチ[2]・甲南大知能情報[3]）
○平尾 莞[1]・尾崎 誠[1]・中西 伸浩[2]・梅谷 智弘[3]・臼井 健二[1]
Calcium Carbonate Mineralization Using Peptides by Irradiation of Linearly Polarized Microwaves under Various Electric Field Strengths ([1]*Faculty of Frontiers of Innovative Research in Science and Technology (FIRST), Konan University,* [2]*DSP Research, Inc.,* [3]*Department of Intelligence and Informatics, Konan University*) ○Kan Hirao,[1] Makoto Ozaki,[1] Nobuhiro Nakanishi,[2] Tomohiro Umetani,[3] Kenji Usui[1]

Although microwave (MW) is useful for various applications their effects and mechanisms at the molecular level in life phenomena have not been elucidated. Influence of MW in mineralization of calcium carbonate, an example of chemical reaction in life phenomenon, was investigated in this study. We attempted to elucidate the effects of MW in detail by using peptides with different precipitation ability and equipment capable of irradiating linearly polarized MW. The amount of precipitation and the morphology of calcium carbonate were analyzed to compare samples with MW irradiation and/or simple heating. These implied that MW irradiation affected the crystal growth process, resulting in the formation of string-like precipitates. This study would contribute to treatment of teeth and bones and fabrication of inorganic materials by controlling the mineralization using MW.
Keywords : Microwave; Peptide; Mineralization; Calcium Carbonate; Nanostructure

マイクロ波(MW)は、有機材料や無機材料の合成、触媒活性化、ペプチド合成など産業方面への応用が多くなされている。また医療方面である、がんの治療などにも用いられている。しかしながら、MW が生体に与える影響についての詳細な報告は少なく、生命現象における分子レベルでの影響やメカニズムは解明されていない。そこで、MW の生命現象における分子レベルでの影響を調査するため、生体反応の一例である炭酸カルシウムの凝集沈殿を題材にした。また炭酸カルシウムの凝集沈殿にペプチドを用いることで電荷や沈殿能を自在に変化させる[1)]ことができ、さらに直線偏波 MW 照射装置を用いることで、MW の方向性が生命現象に与える影響を詳細に解析することが可能[2)]である。本研究では、直線偏波 MW がペプチドによる炭酸カルシウムの凝集沈殿にどのような影響を与えるかを調査した。具体的には、まず炭酸カルシウム沈殿能の異なる 4 種類のペプチド[1)]を用意した。それらを用い、MW 照射条件と単純加熱条件における炭酸カルシウムの沈殿物の形状や表面電位変化を、原子間力顕微鏡やゼータ電位測定により調べた。その結果、単純加熱条件で粒子状の沈殿物であったのに対し、MW 照射条件では紐状の沈殿物が確認された。またペプチド濃度や電界強度を変化させることで、沈殿物の形状を制御できることが示された。さらに比誘電率測定や ICP-AES による沈殿量の測定、HPLC によるペプチド消費量の測定を行うことで、ペプチドは核形成過程に、MW は結晶成長過程に、より影響を与えていることが示唆された。本研究により、MW が炭酸カルシウムの凝集沈殿の結晶成長過程を制御できる可能性があり、歯や骨の治療や無機材料などへの応用が期待できる。

1) K. Usui *et al., Protein Pept. Lett.*, **25**, 42 (2018). 2) 臼井健二 他, *日本電磁波エネルギー応用学会論文雑誌*, **1**, 17 (2017).

© The Chemical Society of Japan

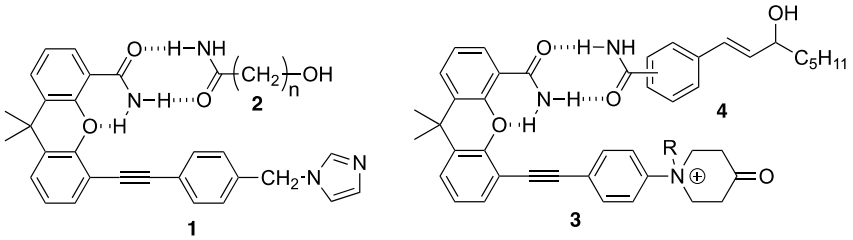
アミドの水素結合を利用した位置選択的反応場の開発

（神奈川大院理）○矢部 丈登・木原 伸浩
Development of Regioselective Catalyst Using Hydrogen Bonding between Amides（Graduate School of Science, Kanagawa University）○Joto Yabe, Nobuhiro Kihara

One of the most important features of enzyme is high regioselectivity. If an artificial catalyst has a substrate recognition site that fixes the substrate at the specific position around the catalytic functional group, high regioselectivity is expected as is observed for the enzyme. A novel acylation catalyst **1** that has both amide group as the substrate recognition site, and the imidazole group as the catalyst functionality on the rigid xanthene platform was synthesized. The acylation of ω-hydroxyalkanamide **2** was carried out using this catalyst. Because of the low solubility of ω-hydroxyalkanamide, the reaction was carried out in DMF. ω-Hydroxyalkanamide with three methylene chain was acylated selectively although the selectively was low because DMF strongly inhibited hydrogen bonding. To increase the selectivity, ketone-catalyzed epoxidation was carried out in less polar solvent. Alternative catalyst **3** bearing the ketone group instead of imidazole was synthesized. Regioselective epoxidation of allyl alcohol **4** bearing the amide group is in progress.

Keywords : regioselective reaction; ketone-catalyzed epoxidation; imidazole-catalyzed acylation; amide; hydrogen-bonding

酵素は、基質認識部位によって基質を反応場内で空間的に固定し、触媒性官能基が反応場内の特定の位置にある反応性官能基のみに作用することで、高い位置選択性を実現している。人工的な触媒でも、酵素と同様に基質認識部位と触媒性官能基を併せ持つ反応場を設計して用いれば酵素のような高い位置選択性が実現できると期待される。反応場として **1** を用いたω-ヒドロキシアミド **2** のメチレン鎖長選択的アシル化を検討した。しかし、**2** の有機溶媒に対する溶解性が低く、水素結合を強く阻害する高極性溶媒中でしか反応を行うことができないため、選択性は低かった。低極性溶媒中で反応を行うためには、反応性官能基も触媒性官能基も非極性官能基であるような反応を用いればよいと考えられる。そこで反応性官能基をオレフィンとし、ケトンを触媒とするエポキシ化反応に注目した。反応場として **3** のようなケトアミドを合成した。アミドを持つアリルアルコール **4** の芳香環上での置換位置選択的エポキシ化を検討している。



© The Chemical Society of Japan

アミドの水素結合を利用した位置選択的 Diels-Alder 反応触媒の開発

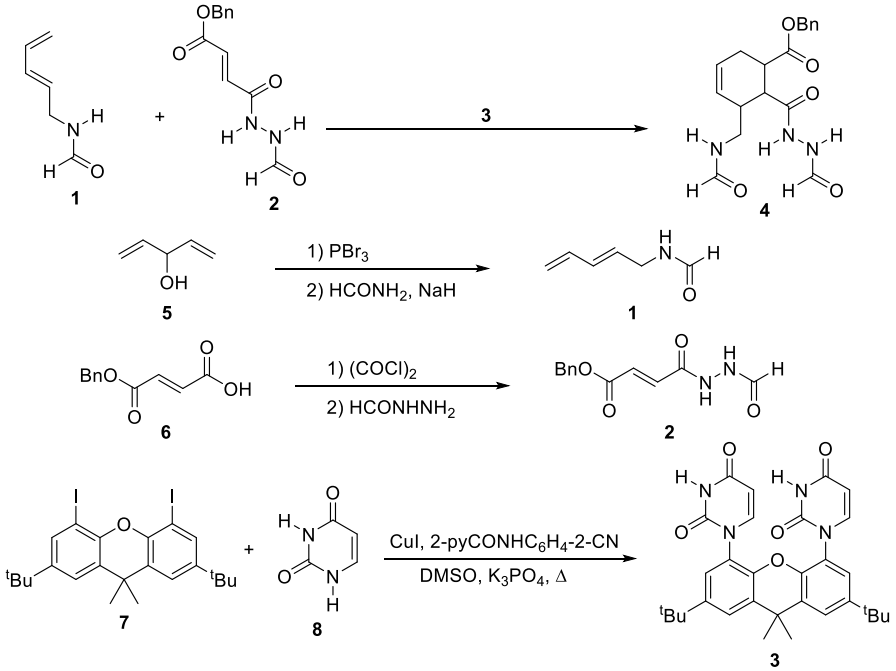
（神奈川大院理） ○倪 汪斌・木原 伸浩

Regioselective Diels-Alder reaction using hydrogen bonding of amides (*Graduate School of Science, Kanagawa University*) ○Wangbin Ni, Nobuhiro Kihara

It is difficult to carry out regioselective Diels-Alder reaction of diene **1** and dienophile **2**, because ester and amide functional groups in dienophile **2** exhibit similar electronic effect. Thus, Diels-Alder reaction of **1** and **2** was investigated in the presence of xanthene derivative **3** as a reaction field on which **1** and **2** can be aligned by the hydrogen bonding between amides. Bromination of **5** followed by the alkylation of formamide gave **1**. The acylation of formhydrazide by the half ester of fumaric acid **6** afforded **2**. Cu(I)-catalyzed condensation of **7** and uracil **8** was investigated to synthesize **3**.

Keywords : Diels-Alder reaction, regioselectivity, hydrogen bonding, amide

ジエン **1** と求ジエン体 **2** の Diels-Alder 反応では、エステルとアミドの電子的効果がほぼ等価であるため、位置選択的 Diels-Alder 反応は難しいと考えられる。そこで、**1** と **2** をアミド同士の水素結合で整列させることのできるキサンテン誘導体 **3** を反応場として用い、**1** と **2** の位置選択的 Diels-Alder 反応を行うことを検討した。**5** を臭素化し、ホルムアミドをアルキル化し、**1** を得た。フマル酸モノエステル **6** でホルムヒドラジドをアシル化し、**2** を得た。銅触媒を用いた **7** とウラシル **8** の縮合により **3** の合成を検討している。



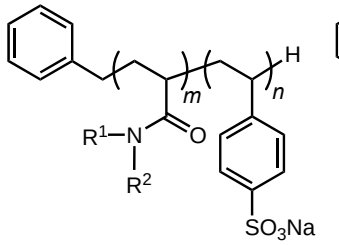
© The Chemical Society of Japan

温度応答性ポリマーミセルを用いる水中オレフィンメタセシス反応

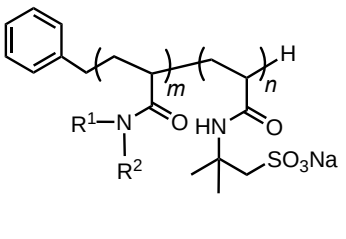
（上智大理工[1]・国立台北科技大[2]）○渡辺 謙[1]・新井力飛[1]・江原 望[1]・竹岡 裕子[1]・陸川 政弘[1]・鈴木 教之[1]・Fu-Yu Tsai[2]
Olefin Metathesis Reactions in Water using Thermoresponsive Copolymer Micelle ([1]*Sophia University*, [2]*National Taipei University of Technology*) ○Ken Watanabe,[1] Rikito Arai,[1] Nozomu Ebara,[1] Yuko Takeoka,[1] Masahiro Rikukawa,[1] Noriyuki Suzuki,[1] Fu-Yu Tsai,[2]

In the point of view of green chemistry, organic reactions in micelle cores in water instead of organic solvents will contribute to development of environmentally benign processes. We recently reported thermoresponsive block copolymers that consist of a poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) segment, which has lower critical solution temperature (LCST) at 32 °C in water, and carried out organic reactions in these polymer micelles. The reaction solution was cooled after the reaction finished, and then the micelles dissociated. That could enable more effective extraction of the product. We herein studied olefin metathesis catalyzed by ruthenium complexes in water. Four diblock copolymers **1**-**4** were prepared by RAFT polymerization. A water (1.25 mL) solution of the polymer (25 mg), catalyst A (0.005 mmol) and allylbenzene (0.5 mmol) were added and stirred at 50°C for 11 h. The metathesis product was obtained in good yield.

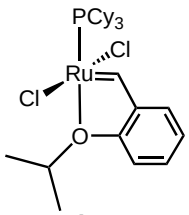
近年グリーンケミストリーの観点から、有機溶媒に代えて水を反応溶媒とする有機反応が期待される。我々は32℃を下限臨界共溶温度(LCST)とするポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (PNIPAAm)と親水性鎖のジブロックコポリマーを合成し、この温度応答性コポリマーにより形成されたミセル内部で反応を行った。反応終了後に溶液の温度を LCST 以下に下げ、ポリマーを完全に水に溶かすことで通常の界面活性剤よりも抽出を容易にすることが可能となる。本研究ではオレフィンメタセシス反応についての検討を新たに行った。RAFT 重合により 4 種類のジブロックコポリマー**1-4** を合成した。室温にて水(1.25 mL)にポリマー**1-4** (25 mg)を溶かし、触媒 **A** (0.005 mmol)、アリルベンゼン(0.5 mmol)を加え 50℃で 12 時間攪拌したところ、良好な収率で生成物を得た。



1: R^1 = H, R^2 = *i*-Pr, *m* = 21, *n* = 10
2: R^1 = R^2 = Et, *m* = 24, *n* = 22



3: R^1 = H, R^2 = *i*-Pr, *m* = 20, *n* = 8
4: R^1 = R^2 = Et, *m* = 20, *n* = 8



A

© The Chemical Society of Japan

[P3-2pm] 16. Natural Products Chemistry, Chemical Biology

Thu. Mar 24, 2022 1:20 PM - 2:50 PM P3 (Online Meeting)

[P3-2pm-01] Suppression of Aspartimide Formation Using Hydrazide as Protecting Group for Carboxylic Acid

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

[P3-2pm-02] Synthetic study of Resolvin D3

○Kyosuke Katagiri[1], Yuichi Kobayashi[2], Narihito Ogawa[1] (1. Department of Applied Chemistry, Meiji University, 2. Organization for the Strategic Coordination of Research and Intellectual Properties, Meiji University)

[P3-2pm-03] Synthetic study of acorane-type sesquiterpenoids

○Yuki Kameyama[1], Atsushi Kawamura[1], Hidehumi Makabe[1] (1. Shinshu University)

[P3-2pm-04] Synthetic Studies on Terpenes with Intracellular Signaling Pathway Inhibitory Activity

Yuichi Orita[1], Suzuka Fujita[1], ○Yuichi Ishikawa[1] (1. Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University)

[P3-2pm-05] Synthetic study of a prenylated acetophenone dimer, acrotrifoliolane A.

○Yuri Nitta[1], Natsuko Matsushita[1], Yohei Saito[1], Kyoko Nakagawa-Goto[1,2] (1. Kanazawa University, 2. The University of North Carolina)

[P3-2pm-06] Total synthesis of (+)-hygrophorone B^{12} and its analogues for the development of novel skeletal antimicrobail agents

○Takaaki Kamishima[1], Masato Suzuki[2], Koichi Narita[3], Yoshitaka Koseki[4], Toshiyuki Nonaka[1], Hirotaka Nakatsuji[1], Hideo Hattori[5], Hitoshi Kasai[4] (1. Genesis Research Institute, Inc., 2. Antimicrobial Resistance Research Center, National Institute of Infectious Diseases, 3. Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku Medical and Pharmaceutical Univ., 4. Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ., 5. Fromseeds Co.)

[P3-2pm-07] Studies on construction of the α-amino acid side chain towards the synthesis of Neodysiherbaine A

○SHOICHI MINATO[1], Shota Gomita[1], Ikuo Sasaki[1], Hideyuki Sugimura[1] (1. Aoyama Gakuin University)

[P3-2pm-08] Synthesis of optically active (*Z*)-7-decen-4-olide derivatives and evaluation of its odor property and antibacterial activity

○Yasutaka Shimotori[1], Narihito Ogawa[2], Tetsuo Miyakoshi[2], Daisuke Asai[3], Taisei Kanamoto[3] (1. Kitami Institute of Technology, 2. Meiji University, 3. Showa Pharmaceutical University)

[P3-2pm-09] Evaluation of reactivity of electrophilic groups on gold-nanoparticle probes

○Ayaka Tsuruno[1], Shione Kamoshita[1], Kaori Sakurai[1] (1. Tokyo University of Agriculture and Technology)

[P3-2pm-10] Quantitative Analysis of Proteins Using Stable Isotope-labeled Iodoacetanilide and Mass Spectrometry and the Application to Clinical Samples

Sadamu Kurono[2], ○Satomi Niwayama[1] (1. Muroran Institute of Technology, 2. FUJIFILM

©The Chemical Society of Japan

Wako Pure Chemical Corporation, Ltd.)

[P3-2pm-11] Application for cancer cell imaging by utilizing fluorescence of 9-aminoanthracene derivatives

Kanji Ueda[1], Takahisa Yamaura[1], Makoto Itakura[1], Hideyo Matsuzawa[1], Go Kagiya[1], Fumitaka Kawakami[1], ○Yosuke Uchiyama[1] (1. Kitasato University)

[P3-2pm-12] Synthetic study of Le^x for elucidating the interaction between Le^x and Le^x

○Makoto Okamura[1], Haruo Yamada (1. Okayama University of Science)

[P3-2pm-13] Discovery of a cis-acting ribozyme conducting new type of reaction by in vitro selection

○Wei Lu[1], Naohiro Terasaka[1], Hiroaki Suga[1] (1. The University of Tokyo)

[P3-2pm-14] Search for secondary metabolites derived from dinoflagellate *Symbiodinium* sp. (NIES-2638)

○Mirai Inoue[1], Yasuhiro Kubota[1], Kazumasa Funabiki[1], Toshiyasu Inuzuka[1] (1. Gifu University)

©The Chemical Society of Japan

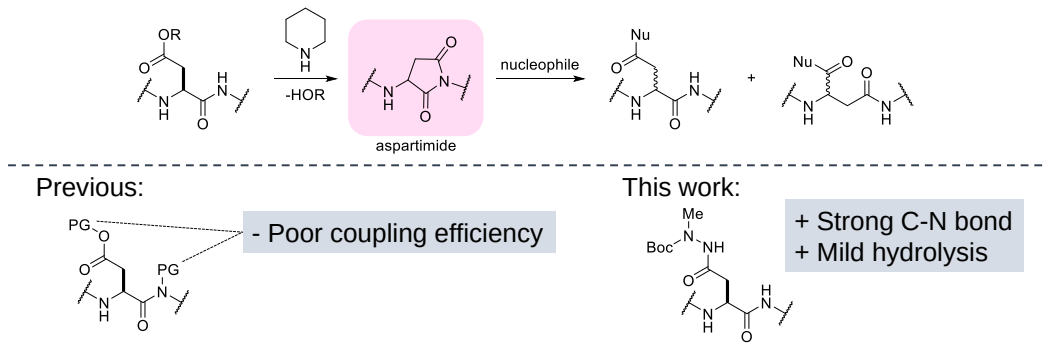
ヒドラジドをカルボン酸保護体として利用する新規アスパルチミド形成抑制法の開発

（静岡大工）○上村 春菜・佐藤 浩平・鳴海 哲夫・間瀬 暢之
Suppression of Aspartimide Formation Using Hydrazide as Protecting Group for Carboxylic Acid (*Faculty of Engineering, Shizuoka University*)
○Haruna Uemura, Kohei Sato, Tetsuo Narumi, Nobuyuki Mase

The key to the Fmoc solid-phase synthesis of aspartic acid-containing peptides is to suppress the generation of aspartimides. The incorporation of a protecting group on the backbone amide or the protection of the side chain as a bulky ester have been proposed. However, both methods have problems such as low condensation efficiency. This study investigated that introducing hydrazide, a more stable carboxylic acid derivative than an ester, into the aspartic acid side chain would develop a versatile method for inhibiting aspartimide formation. The hydrazide-containing aspartic acid derivative, synthesized in 3 steps, was applied to the usual Fmoc solid-phase synthesis and prevented aspartimide formation. The hydrazide-containing residue was converted to aspartic acid by oxidative hydrolysis with copper(II) ions.
Keywords : Peptide; Solid-Phase Peptide Synthesis; Aspartimide Formation; Hydrazide; Fmoc-Deprotection

アスパラギン酸含有ペプチドを Fmoc 法で固相合成する際、アスパルチミド体の副生をいかに抑制するかが鍵を握る。主鎖アミド結合窒素原子上への保護基導入や、側鎖カルボキシル基を嵩高いエステルで保護する手法、添加剤を利用する手法などが提案されているが、さらなる手法の開発が求められている [1]。本研究では、エステルよりも安定なカルボン酸誘導体であるヒドラジドをアスパラギン酸側鎖に導入することで、これらの課題を克服しうる汎用性の高いアスパルチミド形成抑制法開発につながると考えた。

L-アスパラギン酸を出発原料として、側鎖に 1-Boc-1-メチルヒドラジド構造を有する Fmoc アミノ酸誘導体を 3 段階 44%で合成した。この誘導体は通常の Fmoc 固相合成に適用可能であり、ピペリジン処理によるアスパルチミド形成を抑制した。また、1-メチルヒドラジド構造は水溶液中で銅(Ⅱ)イオンを作用させることで酸化的加水分解が進行し、アスパラギン酸へと変換可能なことが示された。



1) Albericio, F. *et al., Tetrahedron* **2011**, *67*, 8595.

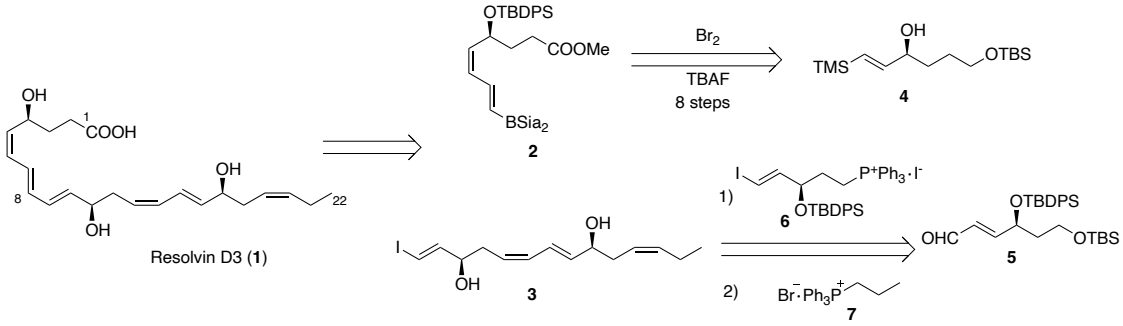
© The Chemical Society of Japan

抗炎症作用を有する Resolvin D3 の合成研究

（明大院理工[1]・明大研究知財[2]）○片桐享祐[1] 小林雄一[2]・小川熟人[1]
Synthetic Study of Resolvin D3 Having Anti-inflammatory Action ([1]*Graduate School of Science and Engineering, Meiji University*, [2]*Organization for the Strategic Coordination of Research and Intellectual Properties, Meiji University*) ○ Kyosuke Katagiri[1], Yuichi Kobayashi[2], Narihito Ogawa[1]

Synthesis of resolvin D3, an anti-inflammatory metabolite of DHA, was studied. The C1–C8 fragment was prepared via bromination of *trans*-silyl olefin **4** and subsequent deprotection of the silyl group. On the other hand, the iodo-olefin **3** was synthesized by the sequential Wittig reaction of aldehyde **5** with phosphonium salt **6** and **7**. Finally, the resolvin D3 was synthesized by the Suzuki–Miyaura cross coupling reaction and deprotection with TBAF.
Keywords : Lipid Metabolites; Resolvin D3; Suzuki–Miyaura cross coupling reaction; asymmetric transfer hydrogenation

Resolvin D3 (**1**) は、ドコサヘキサエン酸 (DHA) 由来の抗炎症作用を有する脂質代謝物の一種である[1]。しかし Resolvin D3 (**1**) は天然から微量しか得られない。そこで我々は、Resolvin D3 (**1**) の合成を行うことにした。C1–C8 炭素骨格を含むボラン **2** は、*trans*-シリルオレフィン **4** に対する臭素化とそれに続くシリルの脱保護によって C5 位の *cis*-オレフィンを構築し、その後 8 工程で合成した[2]。一方、C9–C22 炭素骨格含む **3** は、1,3-propanediol から数工程で合成したアルデヒド **5** に対して、ホスホニウム塩 **6** とホスホニウム塩 **7** を順次 Wittig 反応して得た。最後に、合成したボラン **2** とヨードオレフィン **3** は鈴木–宮浦クロスカップリング反応により全骨格を構築後、脱保護を行い Resolvin D3 (**1**) を合成した。



1) Dalli, J; Winkler, J. W; Colas, R. A; Arnardottir, H; Cheng, C. Y. C; Chiang, N; Serhan, C. N. *Chem. Biol* **2013**, *20*, 188–201.
2) Ogawa, N; Kobayashi, Y. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 6079–6082.

© The Chemical Society of Japan

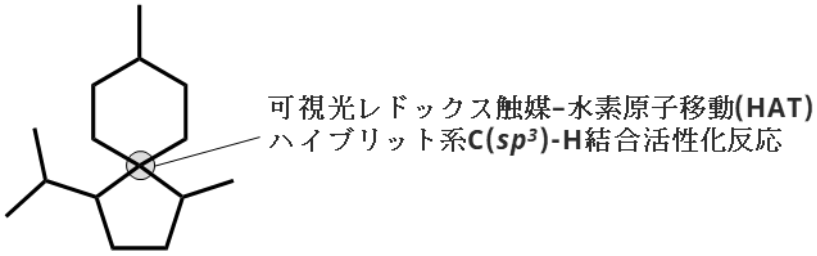
アコラン型セスキテルペノドの合成研究

(信大農[1]・信大バイオメディカル研[2])○亀山 勇樹[1]・河村 篤[2]・真壁 秀文[2]
Synthetic study of acorane-type sesquiterpenoids ([1]*Faculty of Agriculture, Shinshu University,* [2]*Institute for Biomedical Sciences, Interdisciplinary Cluster for Cutting Edge Research, Shinshu University*) ○Yuki Kameyama,[1] Atsushi Kawamura,[2] Hidehumi Makabe[2]

Acorane-type sesquiterpenoids are a class of molecules featuring a spiro[4.5]decane core and have various bioactivities such as cytotoxicity, anti-inflammatory, anti-bacterial, and anti-viral activity. Acorane skeleton will be synthesized by C(sp^3)-H activation using photoredox catalist-hydrogen atom transfer (HAT) hybrid system. C(sp^3)-H activation using photoredox catalist is expected to be useful for the efficient synthesis and derivatization of natural products because the reaction proceeds under mild conditions. However, accuracy verification of substrate generality and regioselectivity for natural products have not been enough confirmed. In this study, the spiro center of acorane skeleton will be constructed by stereoselective and regioselective C(sp^3)-H activation using photoredox catalist-HAT hybrid system. Synthesis of acorane-type sesquiterpenoids by C(sp^3)-H activation will be presented.
Keywords : acorane skeleton; C(sp^3)-H activation; photoredox catalist

アコラン型セスキテルペノイドはスピロ[4.5]デカンコアを特徴とする化合物群であり、細胞毒性や抗炎症活性、抗菌活性、抗ウイルス活性など、多種多様な生物活性を有することが報告されている。本研究は可視光レドックス触媒–水素原子移動(HAT)ハイブリット系 C(sp^3)-H 結合活性化反応を用いたアコラン骨格の合成を目的とする。

可視光レドックス触媒を用いた C(sp^3)-H 結合活性化反応は可視光照射下、室温等の温和な条件下で反応が進行するため、複雑化合物の効率的合成および誘導化に有用であると考えられる。しかし、複雑化合物に対する基質一般性や反応位置選択性の精度の検証は未だ報告例が少ない。本研究では可視光レドックス触媒–HAT ハイブリット系 C(sp^3)-H 結合活性化反応を用いることで立体選択的かつ位置選択的にアコラン骨格のスピロ炭素を構築する。本合成の詳細について報告する。



アコラン骨格

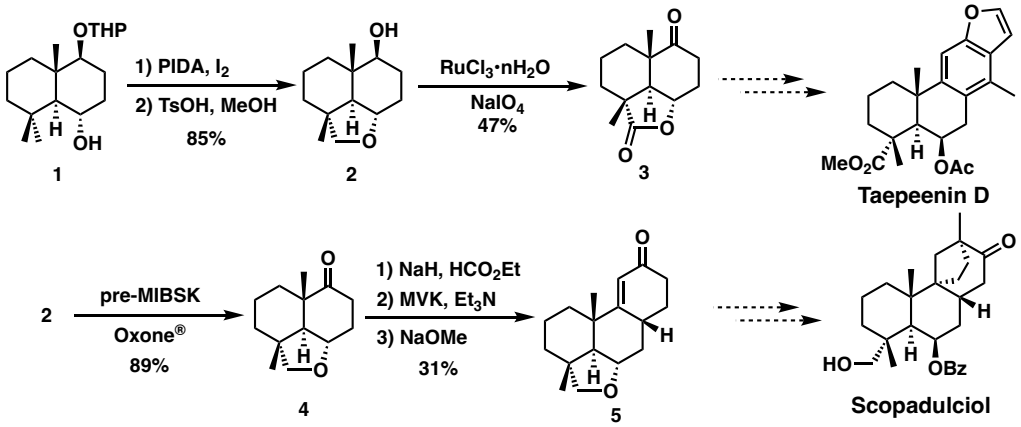
© The Chemical Society of Japan

細胞内シグナル伝達経路阻害活性をもつテルペン類の合成研究

（横浜市大院生命ナノ）折田 悠一・藤田 涼花・○石川 裕一
Synthetic Studies on Terpenes with Intracellular Signaling Pathway Inhibitory Activity (*Graduate School of Nanobioscience, Yokohama City University*) Yuichi Orita, Suzuka Fujita, ○Yuichi Ishikawa

Taepeenin D and Scopadulciol are expected to be lead compounds for novel anticancer agents because of their inhibitory activities against Hedgehog signaling pathway and Wnt signaling pathway, respectively. Therefore, we decided to establish a synthetic method and conduct structure-activity relationship studies of the two compounds to elucidate the mechanism of their activity and to verify their potential as novel anticancer agents. To date, we have synthesized the common intermediate **2** in high yield by intramolecular etherification and deprotection of the known compound **1**, which is easily derived from Wieland-Miescher ketone. The key intermediates **3** and **5** were successfully obtained by oxidation and Robinson cyclization, respectively.
Keywords : Taepeenin D; Scopadulciol; Hedgehog signaling pathway; Wnt signaling pathway

Taepeenin D と Scopadulciol は、それぞれ、ヘッジホッグシグナル伝達経路とウィントシグナル伝達経路に対する阻害活性をもつことから、新規抗がん剤のリード化合物として期待されている。[1] そこで、２つの化合物の合成方法の確立と構造活性相関研究を行い、活性発現メカニズムを明らかにすることで、新規抗がん剤としての可能性を検証することとした。Taepeenin D と Scopadulciol の構造の類似性に着目し、共通の中間体を活用することによって効率的な合成が可能になると考えた。今までに、Wieland-Miescher ketone より容易に得られる既知の化合物 **1** に対し、分子内エーテル化、脱保護によって、高収率で共通中間体 **2** を得ている。この **2** に対し、それぞれ、酸化、Robinson 環化などを施すことによって、重要中間体 **3** および **5** を得ることに成功した。現在、Taepeenin D と Scopadulciol への変換について検討している。



1) Y. Rifai, M. A. Arai, T. Koyano, T. Kowithayakorn, M. Ishibashi, *J. Nat. Prod.* **2010**, *73*, *5*, 995-997; R. G. Fuentes, K. Toume, M. A. Arai, S. K. Sadhu, F. Ahmed, M. Ishibashi, *J. Nat. Prod.* **2015**, *78*, 864-872.

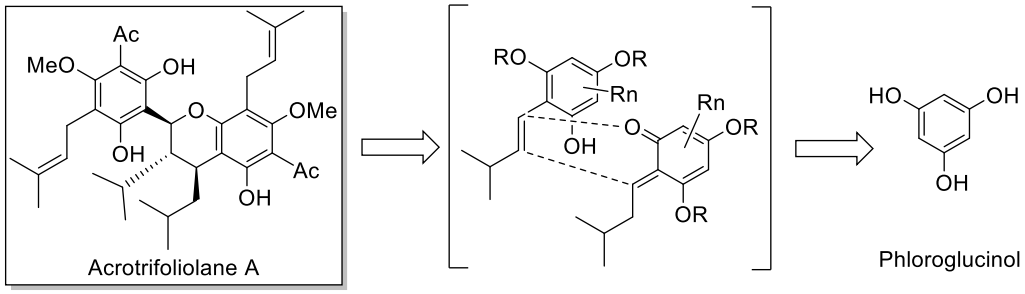
© The Chemical Society of Japan

プレニルアセトフェノン二量体、アクロトリフォリオラン A の合成研究

（金沢大医薬保[1]・ノースカロライナ大[2]）○新田 夕莉[1]・松下 夏子[1]・斎藤 洋平[1]・後藤（中川）享子[1,2]
Synthetic study of a prenylated acetophenone dimer, acrotrifoliolane A ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Kanazawa University*, [2]*Eshelman School of Pharmacy, The University of North Carolina*) ○Yuri Nitta,[1] Matsushita Natsuko,[1] Yohei Saito,[1] Kyoko Nakagawa-Goto[1,2]

Acrotrifoliolane A is a unique prenylated acetophenone dimer isolated from *Acronychia trifoliolata* (Rutaceae) in our group. Natural products containing 4-isobutyl-3-isopropyl-2-phenylchromane skeleton were extremely rare. Only four compounds have been isolated from the genus *Eucalyptus* (Myrtaceae) so far and none of them had prenyl and acetyl functions on the aromatic moiety. Since only limited amount of compound was isolated and its bioactivity has not been clarified, we attempted the first total synthesis of acrotrifoliolane A through a hetero Diels-Alder reaction.
Keywords : Acetophenone; Total synthesis; Hetero Diels-Alder reaction

アクロトリフォリオラン A は、熱帯雨林産ミカン科植物 *Acronychia trifoliolata* より当研究室において単離・構造決定されたプレニルアセトフェノンの二量体であり [1]、4-イソブチル-3-イソプロピル-2-フェニルクロマン骨格を有する極めて珍しい天然物である。本骨格を有する化合物は、これまでにユーカリ属植物より 4 例のみが報告されており、いずれも芳香環上にプレニル基並びにアセチル基は存在しない。ユニークな構造から興味深い生物活性が期待されるが、限られたエキスから微量しか単離できておらず、合成による十分量の確保が必要であった。そこで発表者らは、フロログルシノールを出発原料として、竜田らが報告している特徴的なヘテロディールス・アルダー反応[2] を応用した初のアクロトリフォリオラン A の全合成を試みたのでその詳細を報告する。



1) K. Miyake, C. Morita, N. Matsushita, Y. Saito, M. Goto, D. J. Newman, B. R. O'Keefe, K. H. Lee, K. Nakagawa-Goto, *J. Nat. Prod.* **2019**, *82*, 2852. 2) K. Tatsuta, T. Tamura, T. Mase, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1925.

© The Chemical Society of Japan

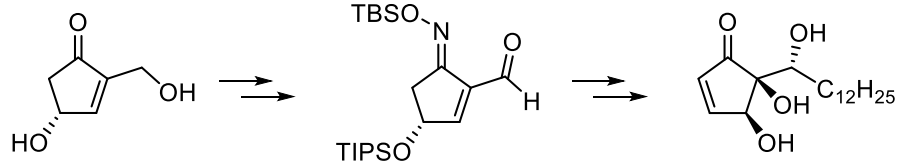
Total synthesis of (+)-hygrophorone B[12] and its analogues for the development of novel skeletal antimicrobail agents

([1]*East Tokyo Laboratory, Genesis Research Institute, Inc.*, [2]*Antimicrobial Resistance Research Center, National Institute of Infectious Diseases,* [3]*Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku Medical and Pharmaceutical Univ.,* [4]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku Univ.,* [5]*Fromseeds Co.*) ○Takaaki Kamishima,[1] Masato Suzuki,[2] Koichi Narita,[3] Yoshitaka Koseki,[4] Toshiyuki Nonaka,[1] Hirotaka Nokatsuji,[1], Hideo Hattori,[5] Hitoshi Kasai[4]

Keywords: *Total synthesis; Natural product; Hygrophorone; Antimicrobial agents; AMR*

Uncountable numbers of lives have been saved by various antibiotics and other antimicrobial agents so far. However, antimicrobial resistance (AMR) is recently on the rise due to the recent heavy use of antibacterial drugs, and needs urgent action. Additionally, O'Neill has estimated that 10 million lives per year by 2050 may be lost to AMR-related disease due to the current increasing trend of AMR.[1] Therefore, the development and survey of new kinds of antimicrobial agents would certainly be worthwhile to avoid the worst-case scenario. From above the background, we focus on the hygrophorone-B-type, isolated from *Hygrophorus* species,[2] whose consist of a highly substituted cyclopentenone framework with hydroxy groups at two asymmetric centers and a hydrocarbon chain that contains an asymmetric hydroxyl group. These features are not found in existing antimicrobials.

In this presentation, we report the enantioselective total synthesis of (+)-hygrophorone B[12] and its analogues starting from a cyclopentenone **1** prepared from D-glucose.[3] This synthesis involved the following crucial steps: (i) the synthesis of key intermediate **2** by oximation of a ketone to stabilize the requisite aldehyde to install a side chain and (ii) coupling of an aldehyde with a side chain to assemble the desired hydrophorone. In addition, the results of antimicrobial evaluation have revealed that hygrophororne B type compounds are highly effective in preventing the proliferation of chemical-sensitive bacteria and AMR bacteria.



1 from D-glucose　　Key Intermediate **2**　　Hygrophorone B[12]

1) J. O'Neill. Tackling Drug-Resistant Infections Globally: Final Report and Recommendations. The Review on Antimicrobial Resistance. **2016**, 1. 2) T. Lübken, J. Schmidt, A. Porzel, N. Arnold, L. Wessjohann, *Phytochemistry* **2004**, *65*, 1061. 3) a) T. Kamishima, T. Nonaka, T. Watanabe, Y. Koseki, H. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2018**. *91*, 1691; b) Y. Koseki, T. Watanabe, T. Kamishima, E. Kwon, H. Kasai, *Bull. Chem. Soc. Jpn*. **2019**, *92*, 1324.

© The Chemical Society of Japan

ネオダイシハーベイン A の合成を指向した α-アミノ酸側鎖の構築法の研究

(青山学院大学理工 [1])○湊 翔一 [1]、五味田 翔太 [1]、佐々木 郁雄 [1]、杉村 秀幸 [1]

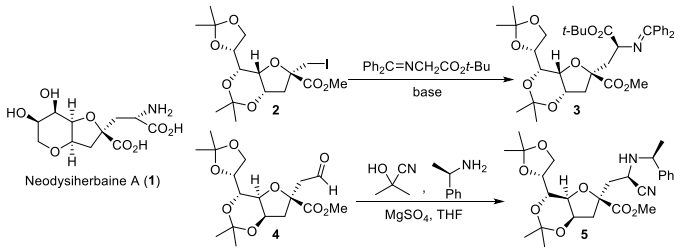
Studies on construction of the α-amino acid side chain towards the synthesis of Neodysiherbaine A

([1]*College of Science and Engineering, Aoyama Gakuin University*)
○Shoichi Minato,[1] Shota Gomita,[1] Ikuo Sasaki,[1] Hideyuki Sugimura[1]

Neodisyherbane A(**1**) was isolated from the Micronesian sponge *Dysidea herbacea*, which exhibits selective agonistic activity on glutamate receptors in the central nervous system. Its structural features include a cis-fused furopyran ring containing six chiral centers and a glutamic acid substructure. These chemical structures and pharmacological features make it an attractive natural product. Although the furopyran moiety has been successfully synthesized in a stereoselective manner using the [3+2] annulation reaction of *aldehydo*-D-ribose derivative with 2-substituted allylisilane in the presence of $BF_3 \cdot OEt_2$ in our laboratory[1)], the introduction of the glutamate side chain has not been achieved. In this study, stereoselective construction of the glutamate side chain was examined using model componds **2** and **4** by two approaches; alkylation of *N*-(diphenylmethylene) glycine ester in the presence of asymmetric catalyst, and asymmetric Strecker reaction using chiral amines.

Keywords：*Neodysiherbaine A; Strecker reaction; N-(diphenylmethylene) glycine ester; glutamate side chain*

ネオダイシハーベイン A(**1**)はミクロネシア産海綿 *Dysidea herbacea* から単離され、中枢神経系のグルタミン酸受容体に選択的な作動活性を示す。その構造的特徴として、6つの不斉中心を含むシス縮環型フロピラン環にグルタミン酸の部分構造を有している。これらの化学構造と薬理学的特徴により、魅力的な天然物である。当研究室では三フッ化ホウ素存在下におけるアルデヒド-D-リボース誘導体と 2-置換アリルシランの[3+2]環化反応を用いて立体選択的にフロピラン環部の合成に成功しているが [1)]、グルタミン側鎖の導入に関しては未達成である。本研究では、モデル化合物 **2**、**4** を用いて不斉触媒存在下における *N*-(ジフェニルメチレン)グリシンエステルのアルキル化反応やキラルアミンを用いた不斉 Strecker 反応による立体選択的なグルタミン側鎖の構築を目指した。



1)保戸田,野崎,浅井,佐々木,杉村,日本化学会第 98 春季年会・講演番号 4D1-39

© The Chemical Society of Japan

光学活性な(*Z*)-7-デセン-4-オリド類の合成と香気特性および抗菌活性の評価

（北見工大工[1]・明大理工[2]・昭和薬大薬[3]）○霜鳥 慈岳[1]・小川 熟人[2]・宮腰 哲雄[2]・浅井 大輔[3]・金本 大成[3]

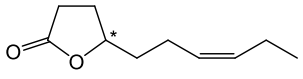
Synthesis of optically active (*Z*)-7-decen-4-olide derivatives and evaluation of its odor property and antibacterial activity ([1]*Facultyl of Engineering, Kitami Institute of Technology*, [2] *School of Science of Technology, Meiji University,* [3]*Faculty of Pharmaceutical Science, Showa Pharmaceutical University*) ○Yasutaka Shimotori,[1] Narihito Ogawa,[2] Tetsuo Miyakoshi,[2] Daisuke Asai,[3] Taisei Kanamoto[3]

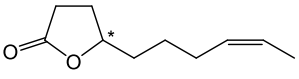
(*Z*)-7-Decen-4-olide (**1a**) were first isolated from jasmine flower oil in 1973. This lactone shows fruity, sweet and flowery notes. We synthesized of optically active (*Z*)-7-decen-4-olide and 5 derivatives, and the structure-odor-relationships were investigated. (*Z*)-8-decen-4-olide (**1b**) showed milky, oily, peach and coconut note. On the other hand, 9-decen-4-olide (**1c**) showed peach, floral and heated butter note. From these results, it was found that the position of the carbon-carbon double bond affects odor property. Furthermore, Antibacterial activities of these compounds against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* were investigated.

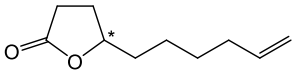
Keywords : Lactone; Optically Active; Stereoisomer; Odor Property; Antibacterial Activity

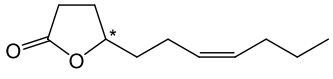
γ-ジャスモラクトンとして知られる(*Z*)-7-デセン-4-オリド (**1a**) は、ネクタリンやマンゴー、パッションフルーツなどのさまざまな果物に香気成分として含まれており、暖かみのあるピーチ様、モクセイ様の香気をもつことが知られている。また、二重結合の有無や位置が香気特性に影響することが報告されている。本研究では、類縁体を含めて 6 種のラクトン類 (**1a-f**) に対して光学活性体の合成を行い、香気特性の評価を行った。また、ラクトン類には抗菌性を有するものもあることから、黄色ブドウ球菌と大腸菌に対する抗菌性も併せて評価した。

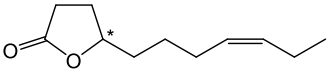
すべての化合物で異なる香気特性を確認することができ、デセン-4-オリド類 (**1a-c**) ではフルーティー様を、ウンデセン-4-オリド類 (**1d**, **e**) やドデセン-4-オリド (**1f**) ではグリーン様を示した。また、7 位に二重結合をもつは(*S*)-体に比べて(*R*)-体の方が閾値が低く、8位に二重結合をもつと立体異性体間で閾値に差がないことが分かった。また、**1f** のみが黄色ブドウ球菌に、**1c-e** の 3 種が大腸菌に対して抗菌性を示した。

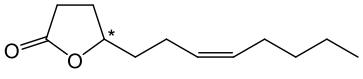

(*Z*)-7-decen-4-olide
(**1a**)


(*Z*)-8-decen-4-olide
(**1b**)


9-decen-4-olide
(**1c**)


(*Z*)-7-undecen-4-olide
(**1d**)


(*Z*)-8-undecen-4-olide
(**1e**)


(*Z*)-7-dodecen-4-olide
(**1f**)

© The Chemical Society of Japan

アフィニティーラベリングのための新規求電子性金ナノ粒子プローブの反応性解析

（東農工大工 [1]）○鶴野 彩加 [1]・鴨下 潮音 [1]・櫻井 香里 [1]

Evaluation of reactivity of electrophilic groups on gold-nanoparticle probes ([1]*Graduate School of Engineering, Tokyo University of Agriculture and Technology*) ○Ayaka Tsuruno,[1] Shione Kamoshita,[1] Kaori Sakurai[1]

Affinity labeling based on electrophilic probes are promising chemical tools for the effective exploration of unknown target proteins, but their reactivity with non-specific proteins has been an issue. We have previously developed gold nanoparticle-based probes with multivalent ligands and electrophiles and found an electrophilic group that enables highly efficient affinity labeling.[1,2] In this study, we designed new gold nanoparticle-based probes with different electrophilic groups and aimed to apply them as affinity labels. Following the previous study, we synthesized lipoic acid derivatives of a carbohydrate ligand and electrophilic groups, respectively, and obtained probes co-modified by the ligand exchange method. The reactivity of each probe was analyzed using a model carbohydrate-binding proteins, and the labeled proteins were detected by SDS-PAGE and in-gel analysis (Fig. 1). We used the probe developed in our previous study as a control experiment to determine the labeling efficiency of electrophilic probes.

Keywords : Affinity labeling; Gold-nanoparticles; Target proteins; Chemical probes; Electrophilic groups

【背景・目的】未知標的タンパク質の効率的な探索に向けて、求電子基を有するプローブを用いたアフィニティーラベリングは有用であるが、非特異的なタンパク質との反応性が課題であった。当研究室は、リガンドと求電子基をマルチバレント修飾した金ナノ粒子プローブを開発し、アフィニティーラベルとして有望な求電子基を見出した。[1, 2)] 本研究では、異なる求電子基を有する金ナノ粒子プローブを新たに設計し、アフィニティーラベリングへの応用を目指した。

【方法・結果】先行研究に習い、糖鎖リガンドと求電子基のリポ酸誘導体をそれぞれ合成し、リガンド交換法によって共修飾した金ナノ粒子プローブを作製した。各プローブをモデル系糖鎖結合タンパク質と反応させた後、SDS-PAGE とイメージング解析を用いてラベル化されたタンパク質を検出した (Fig. 1) 。コントロール実験として先行研究で開発したプローブを使用して、求電子性プローブにおけるラベル化効率を解析した。

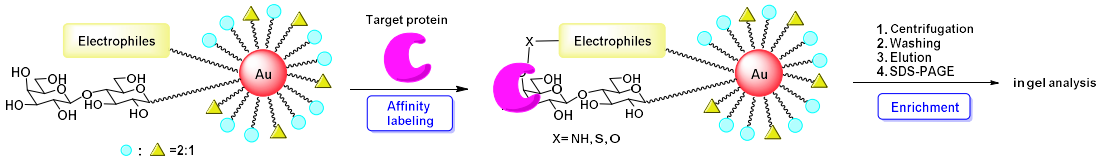


Figure. 1 Scheme of reactivity analysis using gold nanoparticle-based affinity labeling probes.

1) N. Suto, S. Kamoshita, S. Hosoya, and K. Sakurai, *Angew. Chem. Int. Ed*, **2021**, *133*, 2.
2) S. Kamoshita, S. Matsui, N. Suto, and K. Sakurai, *ChemBioChem.*, **2021**, Early view.

© The Chemical Society of Japan

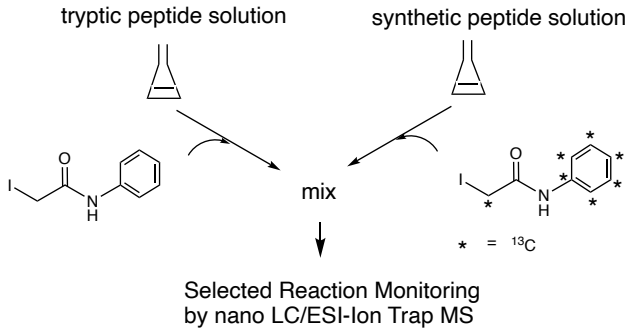
Quantitative Analysis of Proteins Using Stable Isotope-labeled Iodoacetanilide and Mass Spectrometry and the Application to Clinical Samples

(*[1] FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation, Ltd., Osaka*, *[2]Graduate School of Engineering, Muroran Institute of Technology*) Sadamu Kurono,[1] ○Satomi Niwayama[2]

Keywords:; Proteomics; Selected Reaction Monitoring; Mass Spectrometry; Amino Acid Modification; Isotope-labeling

Previously we demonstrated that the Selected Reaction Monitoring (SRM) by modifying cysteine residues with ^{13}C-labeled or -unlabeled iodoacetanilide (IAA)[1] using nano LC-nano-ESI-SRM-MS is effective for absolute quantification of commercial proteins.[2] We also found that this technique is applicable to absolute quantification of candidate proteins for breast cancer biomarkers from nipple discharge (ND) of breast cancer patients.[3]

A custom-synthesized significant peptide, LCENIAGHLK, in catalase was reacted with IAA or $^{13}C_7$-IAA at cysteine, which showed high intensities on MS. The two clusters of peaks representing IAA- and $^{13}C_7$-IAA-modified peptides were observed respectively as singly- and doubly-charged ions. A standard curve was prepared from five IAA-modified peptide solutions with different concentrations and a constant concentration of the $^{13}C_7$-IAA-modified peptide. The standard curve based on the results of above five mixtures showed high correlation. Next, absolute quantification of catalase, a candidate for the breast cancer protein biomarker, of unknown concentration was attempted. Ten catalase solutions obtained from ten breast cancer patients were reacted with IAA and digested with trypsin, followed by being mixed with 100 fmol/μL of $^{13}C_7$-IAA-modified LCENIAGHLK. The result showed a similar trend with the sandwich ELISA results of catalase in ND. Thus this SRM technique using IAA and $^{13}C_7$-IAA was found to be useful for quantitative analysis of proteins without antibodies.



1) Niwayama, S.; Zabet-Moghaddam, M.; Kurono, S.; Cho, H. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2009**, *19*, 5698.
2) Kurono, S.; Kaneko, Y.; Matsuura, S.; Niwayama, S. *Bioorg. Med. Chem. Lett*. **2015**, *25*, 1110.
3) Kurono, S.; Kaneko, Y.; Matsuura, N.; Oishi, H.; Noguchi, S; .Kim, S. J.; Tamaki, Y.; Aikawa, T.; Kotsuma, Y.; Inaji, H.; Matsuura, S. *Proteomics Clin. Appl.* **2016,** *10,* 605.

© The Chemical Society of Japan

9-アミノアントラセン誘導体の蛍光特性を利用したがん細胞イメージングへの応用

(北里大理[1]・北里大院医療[2]) ○上田 寛治[1]・山浦 貴久[1]・板倉 誠[2]・松沢 英世[1]・鍵谷 豪[2]・川上 文貴[2]・内山 洋介[1]

Application for cancer cell imaging by utilizing fluorescence of 9-aminoanthracene derivatives

([1]*School of Science, Kitasato University*, [2]*Graduate School of Medical Sciences, Kitasato University*) ○Kanji Ueda,[1] Yamaura Takahisa,[1] Itakura Makoto,[2] Hideyo Matsuzawa,[1] Kagiya Go,[2] Fumitaka Kawakami,[2] Yosuke Uchiyama[1]

We aim to apply 9-aminoanthracene (**9AA**) as a new fluorescence reagent by taking advantage of a green fluorescence emission of **9AA**. In order to avoid the dimerization of **9AA** under the UV light and to obtain water soluble **9AA**, we synthesized a **9AA** derivative (**MeO9AA**) bearing a trimethoxyphenyl group {2,4,6-$(MeO)_3C_6H_2$} by the reduction of 9-nitro-10-(2,4,6-trimethoxyphenyl)anthracene with $SnCl_2$ in MeOH at 60 °C, according to the synthetic method of mesityl derivative (**Mes9AA**) (**Fig.1**, **Scheme 1**).[1] 9-Nitro-10-(2,4,6-trimethoxyphenyl)anthracene was prepared by the nitration of 9-(2,4,6-trimethoxyphenyl)anthracene in AcOH-MeOH at below 10 °C (**Scheme 1**). We are investigating dealkylation of **MeO9AA** to yield a water soluble **9AA** derivative.

Keywords : Cell imaging; 9-Aminoanthracene; Green fluorescence material; Dimerization; Water solubility

9-アミノアントラセン (**9AA**) の蛍光特性を活用した新規がん細胞イメージング剤の開発を目指している。今回、光照射下での **9AA** の二量化を防ぎ、水溶性を示す **9AA** 誘導体の合成を目的とし検討した。まず、9-アミノ-10-メシチルアントラセン (**Mes9AA**) の合成法[1]と同様の方法で 9-アミノ-10-(2,4,6-トリメトキシフェニル)アントラセン (**MeO9AA**) を合成した (**Fig.1**, **Scheme 1**)。すなわち、9-(2,4,6-トリメトキシフェニル)アントラセンを酢酸-メタノール中、10 ℃以下でニトロ化し、$SnCl_2$ の還元反応をメタノール中、60 ℃で行うことで **MeO9AA** を得た (**Scheme 1**)。現在、**MeO9AA** の脱メチル化により、水溶性 **9AA** 誘導体の合成を検討している。

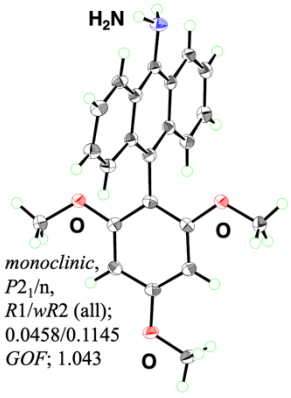
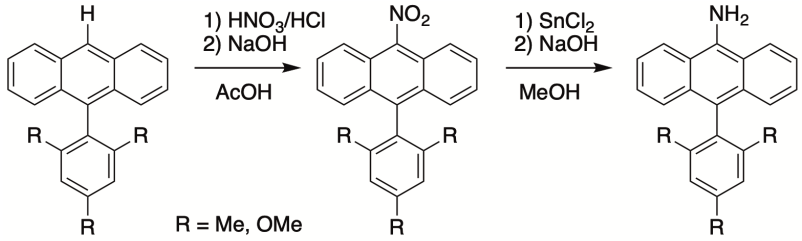


Fig.1: Crystal structure of MeO9AA



Scheme 1: Synthesis of **9AA** derivatives, **Mes9AA** and **MeO9AA**.

1) "Preparation of 9-aminoanthracene derivatives as reagents for detection of oxygen". Y. Uchiyama, M. Itakura, R. Watanabe, T. Kurotaki, *JP 6942337, B2, 2021.9.29.*

© The Chemical Society of Japan

糖鎖間相互作用の解明を目的とした Le^x の合成検討

（岡山理大・理）○岡村　誠・山田　晴夫

Synthetic study of Le^x for elucidating the interaction between Le^x and Le^x (*Department of Chemistry, Okayama Univ. of Science*)

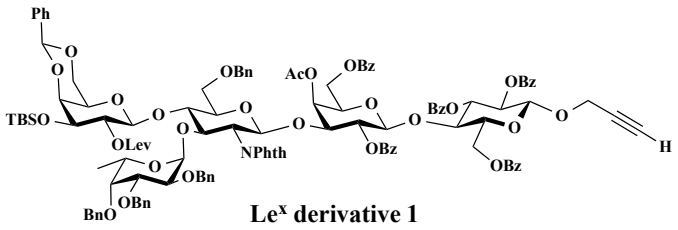
○Makoto Okamura, Haruo Yamada

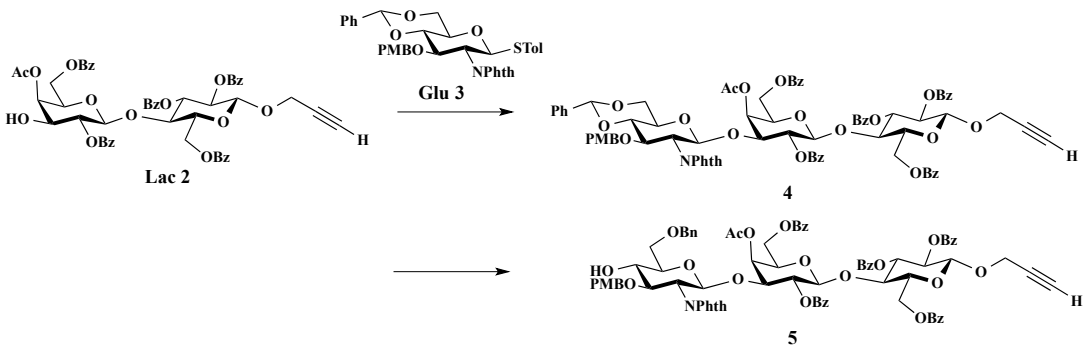
On the cell surface, signal transduction may occur via carbohydrate-carbohydrate interactions. Despite the carbohydrate-carbohydrate interactions are an important area of research, structural activity relationship in the recognition process has not yet been elucidated. We have succeeded in measuring the interaction between GM3 on gold nanoparticles and lactose on gold plate with Biacore. It is known as strong interactions between Le^x - Le^x. Thus, we focused on synthesis of Le^x derivative 1, [Galβ1-4(Fucα1-3)Gluβ1-3'Lac-spacer]. As a result, we succeed in synthesis of Gluβ1-3'Lac-spacer unit 5. The details of the method are described.

Keyword: Carbohydrate Chemistry; Carbohydrate-Carbohydrate interaction; Le^x

生体内において細胞表層上の糖鎖は糖鎖−糖鎖間相互作用を介してウイルスやバクテリア等に対する認識や細胞密着といった機能を担っていることが知られている。当研究室では糖鎖同士が作り出す相互作用に着目し、糖鎖担持金微粒子と金板に固定化した糖鎖との相互作用を Biacore により測定してきた。

そこで、当研究室ではヒトのガン細胞表層上に存在する Le^x の合成に着目した。Le^x は Le^x 同士での強い相互作用を発現することが知られている。この Le^x の糖鎖間相互作用の解明は重要であると考えた。Le^x の相互作用の測定にあたり、Le^x の保護体 1 を合成することとし、位置選択的なグリコシル化を行える合成経路を計画した。現在、Gluβ1-3'Lac-spacer の三糖ユニット 5 の合成に成功したので報告する。また、Le^x の保護体である五糖ユニット 1 の合成検討中である。





© The Chemical Society of Japan

Discovery of a cis-acting ribozyme conducting new type of reaction by *in vitro* selection

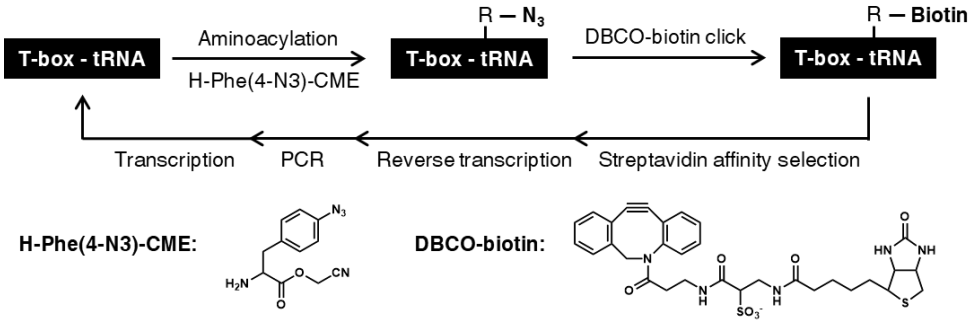
([1] *Department of Chemistry, Graduate School of Science, The University of Tokyo*)
○Wei Lu[1], Naohiro Terasaka[1], Hiroaki Suga[1]
Keywords: ribozyme, *in vitro* selection

RNA world hypothesis[1] relies on various functional catalytic RNA molecules (ribozymes) which are essential for RNA-based life, and the transition to an RNA-peptide cooperative world[2]. To bridge this transition, ribozymes that can catalyze the conjugation between RNA molecules and amino acids are assumed to be critical.

Previously, the aminoacylation ribozyme based on T-box riboswitch scaffold has been reported to work with Biotin-Phenylalanine-cyanomethyl ester (Biotin-Phe-CME) as its only substrate[3]. To further functionalize it to be capable with N-terminal free substrates, H-Phe(4-N3)-CME was used for *in vitro* selection. After aminoacylation, ideal species would have an azide group, which can be then clicked with Dibenzocyclooctyne (DBCO)-biotin for the following streptavidin-affinity selection.

As a result of the selection, several families of ribozymes were identified. Evaluating the clones of 24 top sequences, we found all of them reacting with H-Phe(4-N3)-CME without T-box riboswitch scaffold. Primer extension assays indicated that modification site can be adenosine or guanosine in different families. In substrate scanning, both the primary amine group and CME leaving group in substrate were important for ribozymes' activity. We also found that RNA product conjugated with H-Phe(4-N3)-CME did not react with biotin-sulfo-NHS, which suggested that reaction product did not have primary amine group.

These results suggested that the primary amine group in the substrate may undergo some reactions. Since RNA amination in current living organisms is limited to cytidine[4] to our knowledge, our results indicated these ribozymes conducting a new type of reaction. We are working on the mass spectrum to identify the product and to decipher the reaction mechanism.



[1] *Nature* **319,** 618 (1986) [2] *Nat Rev Mol Cell Bio.* **12,** 135 (2011) [3] *Nat Chem Biol* **16**, 702-709 (2020) [4] *Nat Struct Mol Biol* **18,** 1268–1274 (2011)

© The Chemical Society of Japan

渦鞭毛藻 *Symbiodinium* sp. (NIES-2638) 由来二次代謝産物の探索研究

(岐大院自然科学[1]・岐阜大工[2]・岐阜大科基セ[3]) ○井上未来[1]・窪田裕大[2]・船曳一正[2]・犬塚俊康[3]
Search for secondary metabolites derived from dinoflagellate *Symbiodinium* sp. (NIES-2638)
([1]*Graduate School of Natural Science and Technology*, [2]*Faculty of Engineering, Gifu University,* [3]*Life Science Research Center, Gifu University*) ○Mirai Inoue,[1] Yasuhiro Kubota,[2] Kazumasa Funabiki,[2] Toshiyasu Inuzuka[3]

The dinoflagellate is known as a rich source of secondary metabolites which have some unique biological activities or a wide range of molecular weights. In our continuous study of exploring novel compounds from dinoflagellate, we found some large secondary metabolites from the dinoflagellate *Symbiodinium* sp. (NIES-2638).

The aqueous ethanol extract of dinoflagellate, which includes large compounds with molecular weights ranging from 2800 to 3300, was purified by some partition and separation in column chromatography. As a result, one novel compound whose molecular weight was 3292 was isolated. Optimization of the culture condition, improving the separation method, and structural analysis of isolated compound are in progress.

Keywords : Dinoflagellates; Secondary metabolites; Isolation;

渦鞭毛藻は、特異な生物活性や幅広い分子量をもつ二次代謝産物を生産することが知られており、新規有用天然有機化合物の探索対象として研究が行われてきた。しかし、これらの物質が自然界でどのような役割を果たしているのか、必ずしも研究が進んでいない。一方で、近年、中分子と呼ばれる分子サイズが比較的大きい生物活性物質が注目されている。このような背景のもと、本研究では、渦鞭毛藻 *Symbiodinium* sp. (NIES-2638) を対象として、分子サイズの大きい新たな二次代謝産物の探索を行った。

培養した渦鞭毛藻 *Symbiodinium* sp. (NIES-2638) の藻体の含水エタノール抽出液に分子量 2800 ~ 3300 の化合物の存在を確認することができたことから、これらの単離を目指して分離を開始した。3 段階の分配操作とゲルろ過カラムクロマトグラフィー、陰イオン交換カラムクロマトグラフィー、および、逆相カラムクロマトグラフィーによる分離を組み合わせることで、これらの化合物のうちの 1 つ、分子量 3292 の新規化合物を単離することに成功した。現在、培養条件の最適化、この化合物の分離法の改良、および、NMR スペクトル解析等による構造解析を実施中である。

© The Chemical Society of Japan

[P3-2am] 19. Colloid and Interface Chemistry

Thu. Mar 24, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P3 (Online Meeting)

[P3-2am-01] Relationship between Air-Water Interfacial Rheological Properties and Foam Properties in Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate/Polypropylene-Glycol-Modified Silica Nanoparticle Aqueous Solution

○Keita Aono[1], Hiroya Shiba[1], Furitsu Suzuki[1], Yoshihiro Yomogida[1], Motomitsu Hasumi, Shinpei Kado[2], Yoshio Nakahara[2], Setsuko Yajima[2] (1. Kao Corporation, 2. Wakayama University)

[P3-2am-02] Evaluation of the Mechanical Stability of Insulating Layer Formed on the Surface of Nickel-Plated Conductive Particles Prepared by Heterocoagulation and Thermal Fusion

○Tomonao Naruhashi[1], Tatsuo Taniguchi[1], Takashi Karatsu[1] (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

[P3-2am-03] Synthesis of water-soluble core/shell quantum dots and evaluation of their emission behaviors at the single dot level

○Natsumi Nagasaki[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gakuin University)

[P3-2am-04] Synthesis of nanocomposites consisting of gold and manganese compounds and their applications

○Kai Yoneda[1], Tetsuro Soejima[1] (1. Kindai University)

[P3-2am-05] Synthesis and catalytic reaction of metal nanoparticles using ghost RBC

○Kanai Ryo[1], Koshiyama Tomomi[1] (1. Ritsumeikan University)

[P3-2am-06] Variable ordered structures of phage assembly controlled by magnetic field

○SHUXU WANG[1,2], Noriyuki Uchida[2], Yasuhiro Ishida[2], Takuzo Aida[1,2] (1. The university of Tokyo, 2. RIKEN)

[P3-2am-07] Enhancement of upconverted emission including upward energy transfer by plasmonic photothermal conversion effect

○Riku Watanabe[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] (1. Nihon University)

[P3-2am-08] Self-assembly of curcumin derivatives revealed by scanning tunneling microscopy at the solid/liquid interface

○Suyi Liu[1,2], Yoshihiro Kikkawa[2], Yasuo Norikane[2,1] (1. Univ. of Tsukuba, 2. AIST)

[P3-2am-09] Correlation between ionic conduction and zeta potential on core-shell oxide surfaces modified by alternate oxides

○Fumikazu Shinohara[1], Yoshimasa Suzuki[1], Hideshi Maki[1], Minoru Mizuhata[1,2] (1. Kobe University, 2. Jagiellonian University)

[P3-2am-10] One-Dimensional Arrangement of Quantum Dots Using Molecular Assemblies

○Kanako Nakatsukasa[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] (1. Kwansei Gukuin University)

[P3-2am-11] Ligth-induced self-assembly of azobenzene derivatives with hydrogen-bond moieties via the cis-isomer

©The Chemical Society of Japan

○Erika Kida[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P3-2am-12] Aggregation-Induced Emission Behavior of Push-Pull Type Azobenzene Derivatives

○Eriko Machida[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P3-2am-13] Construction of Photoresponsive Coaggregates of Quantum Dot and Azobenzene Derivative

○Kazuhito Yamaoki[1], Mitsuaki Yamauchi[1], Sadahiro Masuo[1] （1. Kwansei Gakuin University）

[P3-2am-14] Synthesis and physical-property evaluation of boronic acid-containing amphiphiles exhibiting aggregation-induced emission

○Tomoki Tanigawa[1], Masashi Ishida[1], Akitaka Ito[2], Masayuki Izumi[1], Rika Ochi[1] （1. Kochi Univ., 2. Kochi Univ. of Tech.）

[P3-2am-15] Design and Synthesis of silica-coated gold nanorods with enzyme inhibition activities

○Miu SHIRAKURA[1], Hideyuki SHINMORI[1] （1. The Univ. of Yamanashi）

[P3-2am-16] Selective adsorption of sugar-reduced gold nanoparticles to liposome surfaces

○Ayano FUKUTA[1], Hideyuki SHINMORI[1] （1. The Univ. of Yamanashi）

[P3-2am-17] Solution Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini Surfactants Containing Amino Acid as Counterion

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

[P3-2am-18] Synthesis and Membrane Properties of A Novel Partially Fluorinated Dimyristoylphosphatidylcholine with A Single Fluorinated Hydrophobic Chain

○Ai Nakagawara[1], Toshiyuki Takagi[3], Hiroshi Takahashi[1], Takafumi Shimoaka[2], Takeshi Hasegawa[2], Hideki Amii[1], Masashi Sonoyama[1] （1. Gunma University, 2. Kyoto University, 3. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology ）

[P3-2am-19] Infrared Spectroscopic Analysis of Fluorous Solvents Specifically Remained on Water Surface

○Takafumi Shimoaka[1], Aki Fukumi[1], Nobutaka Shioya[1], Takeshi Hasegawa[1] （1. Kyoto Univ.）

[P3-2am-20] Effect of Adjuvant Component Surfactants on ANS Fluorescence Indicating Polarity of Model Antigen Hydrophobic Core

○Yuya Kurosawa[1], Yuta Otsuka[1], Satoru Goto[1] （1. Tokyo University of Science）

[P3-2am-21] Control of physical properties of supramolecular hybrid hydrogels for the development of self-healing soft materials

○Yuki Edamoto[1], Naofumi Kuroda[1], Shun-ichi Tamaru[1], Seiji Shinkai[2] （1. Graduate School of Engineering, Sojo University, 2. ISIT）

[P3-2am-22] Development of supramolecular hydrogel showing gel-sol phase transition and color change in response to light metal ions

○Yuta Chabatake[1], Ryo Taniguchi[1], Tomoyuki Akutagawa[2], Takayoshi Nakamura[3], Masayuki Izumi[1], Rika Ochi[1] （1. kochi Univ., 2. Tohoku Univ., 3. Hokkaido Univ.）

[P3-2am-23] Relationship between Liquid Crystal and Organogel Formed by Low Molecular Weight Gelators with Coumarin Skeleton

©The Chemical Society of Japan

○Yuri Hatsuda[1], Ryo Narusaka[1], Yuki Morita[2], Kosuke Kawabe[3], Hiroaki Okamoto[3] （1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University, 3. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University）

[P3-2am-24] Thermal Properties of Organogels Formed by Phenyl Benzoate Derivatives Having Fluoroalkyl Group at Terminal Position

○Ryotaro Takenaka[1], Junya Yamaguchi[2], Kotaro Kanetada[2], Ryoichiro Yoshihara[2], Kenta Matsumoto[2], Yuki Morita[3], Hiroaki Okamoto[2] （1. Faculty of Engineering, Yamaguchi University, 2. Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University, 3. Advanced Technology Institute, Yamaguchi University）

[P3-2am-25] Synthesis of Amphiphilic Sugar Derivatives Linked with Gallic Acid Bearing Alkoxy Groups through L-Lysine Moiety: Dye Removal in Water-Organic Solvent Bi-phase Systems

○Kazuaki Ito[1], Yuuki Sasaoka[1], Takuya Ebisawa[1] （1. Yamagata University）

[P3-2am-26] Preparation of Multicellular Lipid Vesicle Supported by Micro-Honeycomb Porous Film

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

[P3-2am-27] Relation between hydration state and molecular packing of cationic surfactants in membrane

○Yuna Nakamura[1], Mafumi Hishida[1], Yasuhisa Yamamura[1], Kazuya Saito[1] （1. University of Tsukuba）

[P3-2am-28] Experimental consideration on the correlation between the function expressed by the phosphate group-containing polymer and the interfacial chemical characteristics

○Taro Tsushima[1], Akira Suga[1], Katsutoshi Sato[1] （1. Toho Chemical Industry Co., Ltd.）

©The Chemical Society of Japan

ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム/ポリプロピレングリコール修飾シリカナノ粒子水分散液の気-液界面レオロジーと泡沫特性の関係

(花王株式会社[1]・和歌山大システム工[2]) ○青野 恵太[1]・司馬 寛也[1]・鈴木 不律[1]・蓬田 佳弘[1]・蓮見 基充[1]・門 晋平[2]・中原 佳夫[2]・矢嶋 摂子[2]

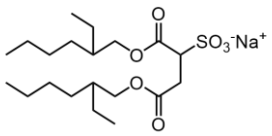
Relationship between Air-Water Interfacial Rheological Properties and Foam Properties in Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate/Polypropylene-Glycol-Modified Silica Nanoparticle Aqueous Solution

([1] *Kao Corporation*, [2] *Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*)
○Keita Aono,[1] Hiroya Shiba,[1] Furitsu Suzuki,[1] Yoshihiro Yomogida,[1] Motomitsu Hasumi,[1] Shinpei Kado,[2] Yoshio Nakahara,[2] Setsuko Yajima[2]

Controlling foam properties is often a major problem in various industries that use surfactants. For example, when surfactants are used in detergents, foam enhances detergency by retaining the removed dirt, but excess foam requires a large amount of water to rinse. From the viewpoint of improving the efficiency of cleaning and saving the environment, it is required to control the foam properties corresponding to the application. Since it is known that additives such as nanoparticles and polymers affect foam properties of surfactant aqueous solutions, in this study, interfacial properties such as dynamic surface tension and air-water interfacial dilatational viscoelasticity, and foam properties, were evaluated in the aqueous solution of bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT) with polypropylene-glycol-modified silica nanoparticles (PPG-SiO_2). The relationship between air-water interfacial rheological properties and foam properties is discussed by comparing these results with those in the AOT aqueous solution without PPG-SiO_2.

Keywords : Air-water interface; Bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate; Silica nanoparticle; Dynamic surface tension; Foam property

界面活性剤を使用する様々な産業において、泡沫特性の制御はしばしば大きな問題となる。洗浄剤に用いられる場合を例にとってみると、泡は汚れの分散媒として洗浄性に寄与するが、泡が過剰に存在するとすすぎに多量の水が必要となるため、洗浄の効率化および環境負荷軽減の観点から、用途に合わせた泡沫特性の制御が求められる。ナノ粒子や高分子などの添加剤は界面活性剤水溶液の泡沫特性に影響を与えることが知られていることから、本研究では、ビス(2-エチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム(AOT) 水溶液にポリプロピレングリコールで表面を修飾したシリカナノ粒子を添加した場合において、動的表面張力、気−液界面粘弾性率等の界面特性および泡沫特性の評価を行った。これらの結果を AOT のみ含む水溶液の場合の測定結果と比較することで、気−液界面レオロジー特性と泡沫特性の関係について議論する。



Sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate (AOT)

Figure 1. Molecular structures of AOT.

© The Chemical Society of Japan

ヘテロ凝集と熱溶融によりニッケルめっき導電性粒子表面に形成した絶縁層の機械的安定性の評価

（千葉大院工 [1]）○成橋 智真 [1]・谷口 竜王 [1]・唐津 孝 [1]

Evaluation of the Mechanical Stability of Insulating Layer Formed on the Surface of Nickel-Plated Conductive Particles Prepared by Heterocoagulation and Thermal Fusion ([1]*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Tomonao Naruhashi,[1] Tatsuo Taniguchi,[1] Takashi Karatsu[1]

Since the flat panel displays have become increasingly high-definition, the conductive particles applied to the anisotropic conductive films need to be covered with an insulating layer to prevent electrical shorts. In this study, we synthesized the polymer shell particles carrying cationic phosphonium groups by emulsifier-free emulsion polymerization. An insulating layer was constructed on the surface of nickel-plated conductive particles by heterocoagulation between the nickel-plated core particles and the polymer shell particles and successive thermal fusion. The size of polymer particles could be controlled by the feed concentration of 4-(vinylbenzyl)triethyl phosphonium chloride. The nickel-plated conductive core particles were uniformly covered with the polymer shell particles by mixing particles in aqueous solution of NaCl (5 mM) at 30 °C for 6 h. The compressive displacement up to the detection of the connection resistance by a micro-compression tester increased with an increase in the shell particle size, indicating that the mechanical stability of the insulating layer was improved.

Keywords : Emulsifier-free Emulsion Polymerization; Heterocoagulation; Nickel-plated Conductive Particles; Polymeric Particles; Insulating Layer

フラットパネルディスプレイの高精細化に伴い、異方性導電フィルムに添加される導電性粒子は、粒子同士の接触による電気的ショートを防ぐため絶縁層で被覆することが求められる。本研究では、ソープフリー乳化重合によりホスホニウム基を有する高分子微粒子を合成し、ヘテロ凝集と熱溶融法によりニッケルめっき導電性粒子の表面に絶縁層を形成した。合成した高分子微粒子のサイズはホスホニウムモノマーの添加量により制御できた。ヘテロ凝集の条件（[NaCl] = 5 mM, Temp. = 30 °C, [shell particles] = 3.0 eq., Time = 6 h）を最適化し、均一かつ被覆率の高い絶縁層を有した被覆粒子を調製できた (Figure 1) 。微小圧縮試験機により粒子圧縮時の接続抵抗を測定して、絶縁層の機械的安定性を評価した。高分子微粒子のサイズが大きくなるほど絶縁層の機械的安定性が向上することを明らかにした。

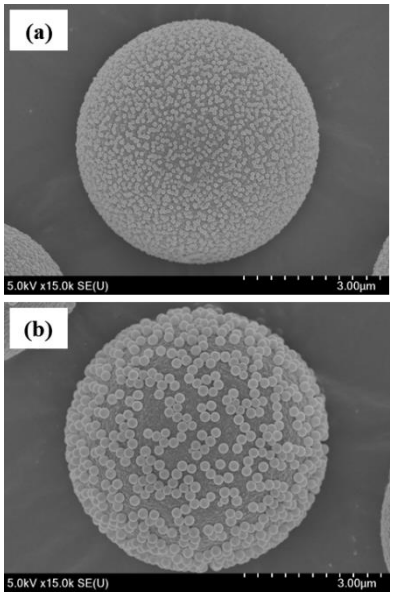


Figure 1. The conductive nickel-plated core particles covered with polymer shell particles. The shell particle size (a): 78 nm, (b): 217 nm.

© The Chemical Society of Japan

水溶性コアシェル量子ドットの合成および単一レベルでの発光挙動評価

（関西学院大院理工）○長崎 夏美・山内 光陽・増尾 貞弘

Synthesis of water-soluble core/shell quantum dots and evaluation of their emission behaviors at the single dot level

(*Kwansei Gakuin University)* ○Natsumi Nagasaki, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

Semiconductor quantum dots (QDs) are expected to be applied to bioimaging due to their high emission quantum yield and high photodurability[1]. However, the typical QDs are hydrophobic because the QDs are coated with hydrophobic ligands. In this work, we synthesized water-soluble core/shell QDs via ligand-exchange reaction, and attempted evaluating the emission behaviors at the single QD level.

We used 3-mercaptopropionic acid (MPA) and L-cysteine as water-soluble ligands to prepare water-soluble QDs. The time traces of emission intensity of single QDs showed similar blinking and emission intensity to hydrophobic QDs (Fig. 1). We discuss the effect of QD composition by measuring the emission behaviors of water-soluble CdSe/CdS and CdSe/ZnS core/shell QDs at the single QD level.

Keywords : Quantum dot; Water-soluble quantum dot; Single-photon; Nanocrystal; Single molecule detection

半導体量子ドット (QD) は, バイオイメージングなどへの応用が期待されている[1]。しかし, 既存の QD の多くは, 疎水性の配位子で覆われているため水には分散しない。これまでに, 配位子交換法による水溶性 QD の合成が報告されている[2]。本研究では，疎水性コアシェル QD を合成し，配位子交換により水溶性 QD へ変換を行い，単一 QD レベルで発光挙動の評価を試みた。

CdSe/CdS，および CdSe/ZnS コア/シェル QD を合成した。水溶性の配位子として，3-mercaptopropionic acid (MPA), または L-cysteine を用いて配位子交換を行い，水溶性 QD を作製した。水溶性 CdSe/CdS QD の溶液中での発光強度は疎水性 QD に比べ低下したが, 単一レベルでは同程度のものも多数存在することが明らかになった (Fig. 1)。さらに，水溶性 CdSe/ZnS QD についても測定を行ったので，QD 組成が発光挙動に与える影響について報告する。

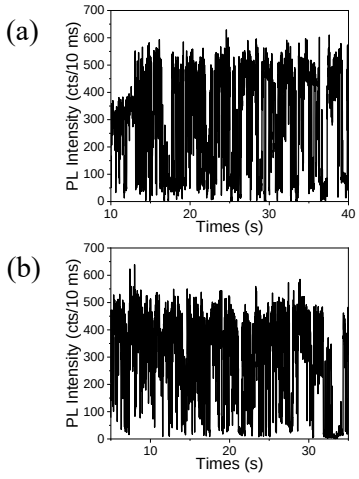


Fig.1. Time traces of PL intensity of hydrophobic QD (a), and a water soluble QD (b) at the single QD level.

1) D. V. Talapin, J.-S. Lee, M. V. Kovalenko, E. V. Shevchenko, *Chem. Rev*. **2010**, *110*, 389-458.
2) U. Tohgha, K. Varga, M. Balaz, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 1844-1846.

© The Chemical Society of Japan

金とマンガン化合物で構成されるナノ複合体の簡便合成法とその応用

（近畿大理工）○米田 佳斐・副島 哲朗
Synthesis of nanocomposites consisting of gold and manganese compounds and their applications (*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*) ○Kai Yoneda, Tetsuro Soejima

In this study, we investigated the development of a novel method for the synthesis of Au and Mn nanocomposites. $Au(OH)_4^-$ aqueous solution was dissolved with polyvinylpyrrolidone (PVP). $MnCl_2$ aqueous solution was added to $Au(OH)_4^-$−PVP aqueous solution and the mixture was stirred in dark condition, resulting in nanocomposites consisting of dendritic Au and Mn compounds (Fig. 1). Several experimental results indicate that Au^{3+} is reduced by Mn^{2+}, which leads to the formation of Au nanocrystals. It is revealed that PVP plays an important role in the formation of the composite structure.
Keywords : Nanocomposites; Gold nanocrystals; Manganese compounds; PVP

無機材料をベースとするナノテクノロジーは、現代の科学技術の発展を支える重要な要素である。単一の無機ナノ物質でも有用なナノ材料であるが、2 つ以上のナノ結晶で構成される複合体は、構成ナノ結晶の性質を増幅させたり、単一では見られない機能の発現など、さらに魅力的なものとなり得る。[1] そこで本研究では、金（Au）とマンガン（Mn）のナノ複合体の新規合成法の開発について検討した。

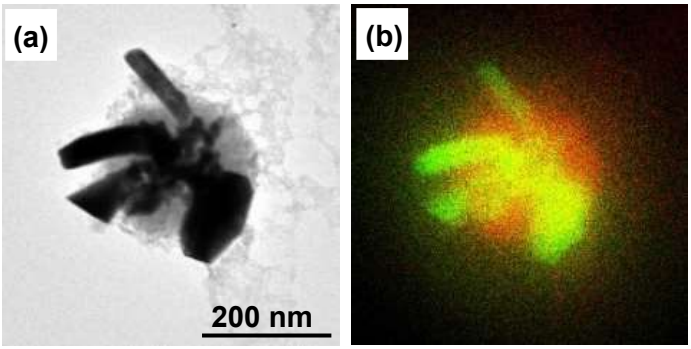


Fig. 1 TEM (a) and EDS elemental mapping (b) images of the obtained composite: green, Au; red, Mn.

$Au(OH)_4^-$水溶液にポリビニルピロリドン（PVP、分子量 40,000）を加えて溶解させた。そこに $MnCl_2$ 水溶液を加えて、暗所で撹拌したところ、粒子が生成した。この粒子の TEM-EDS マッピング測定を行ったところ、樹木状 Au と不定形 Mn のナノ複合体が得られたことがわかった（Fig. 1）。XRD 測定では、Au 結晶の XRD シグナルのみが現れた。一方、XPS 測定を行ったところ、Mn 化合物は、原料の Mn^{2+}より大きな酸化数の Mn イオンを含む物質であることが示唆された。また、PVP を添加せず同様の反応を行ったところ、Au 結晶は析出したが、その構造は PVP 添加系と大きく異なり複合体を形成しなかった。以上の結果より、原料の Mn^{2+}が還元剤となり Au^{3+}が還元されて Au ナノ結晶が生成していること、複合体の形成に PVP が重要な役割を果たしていることが示された。

1) A. Walther et al., *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5194.

© The Chemical Society of Japan

ゴースト赤血球を利用した金属ナノ粒子合成と触媒反応

（立命館大生命科学）○金井 崚・越山 友美
Synthesis and Catalytic Reaction of Metal Nanoparticles using Ghost RBC (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Ryo Kanai, Tomomi Koshiyama

The red blood cell (RBC) membrane has a two-layer membrane structure consisting of a lipid bilayer membrane and a mesh-like cytoskeletal protein. Various basic studies on the membrane composition and membrane structure have been reported. Ghost RBC (gRBC) can be prepared by hemolysis, and has been reported for use as a carrier of DDS. Ghost RBC (gRBC), which is prepared by hemolysis, is composed of a lipid bilayer membrane and cytoskeletal proteins, and has been reported to be used as a carrier for DDS. In this study, for the purpose of using gRBC as an environment for controlling catalytic reactions, platinum nanoparticles as a catalyst and a ruthenium complex as a photosensitizer were immobilized on a cytoskeletal protein of gRBC, and a photocatalytic hydrogen evolution was carried out.
Keywords : Cytoskeletal Protein; Ghost Red Blood Cell; Metal Nanoparticles; Catalytic Reaction

赤血球膜は、脂質二分子膜とメッシュ状細胞骨格タンパク質からなる二層の膜構造を有し、生体膜のモデルとして古くから膜組成や膜構造に関する様々な基礎研究が行われている。溶血操作によって膜構造のみからなる“ゴースト赤血球”が作製でき、DDS のキャリアとしての利用が報告されている。一方我々は、ゴースト赤血球の触媒場としての利用を目指し、触媒である白金ナノ粒子と光増感剤であるルテニウム錯体を細胞骨格タンパク質へ固定し、光水素生成反応を検討した（図 1）。

白金ナノ粒子は、ゴースト赤血球の懸濁液へ白金源（H_2PtCl_6 など）と還元剤である $NaBH_4$ を添加し、その場合成した。白金源と $NaBH_4$ の濃度、反応温度、反応時間などの反応条件を変化させ、白金ナノ粒子の合成条件を検討した。ルテニウム錯体は、マレイミド基を導入したルテニウム錯体を用いて、細胞骨格タンパク質のシステイン残基へ化学修飾した。白金ナノ粒子とルテニウム錯体を固定化したゴースト赤血球へ、犠牲還元剤、電子伝達体を加え光照射したところ水素発生が確認され、触媒反応の最適化を進めている。

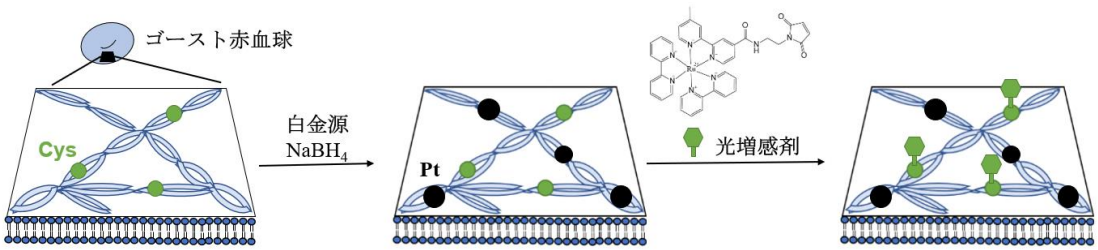


図 1. ゴースト赤血球への白金ナノ粒子とルテニウム錯体の固定化

© The Chemical Society of Japan

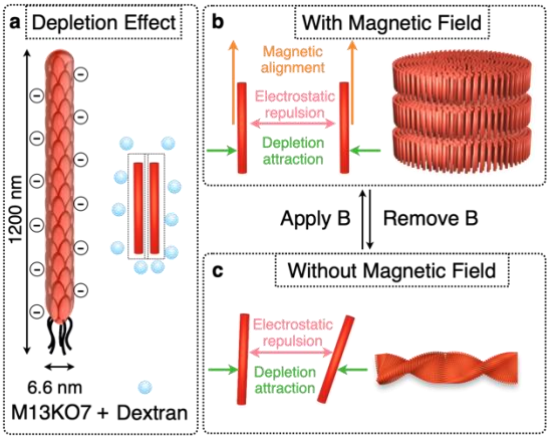
Variable ordered structures of phage assembly controlled by magnetic field

([1]Sch. of Eng., The Univ. of Tokyo, [2]RIKEN CEMS) ○Shuxu wang[1,2], Yasuhiro Ishida[2], Noriyuki Uchida[2], Takuzo Aida[1,2]

Keywords: colloidal assembly, magnetic field, phage, depletion force

Ordered colloidal assemblies have multiple potential applications on optical, optoelectronic and material fields[1]. Many methods have been developed to achieve complex colloidal assemblies or responsive colloidal assemblies[1-4]. However, most of the current structural changes in colloidal assemblies are focused on simple behaviors, such as assembly and disassembly. Modulating the assembly to achieve the exchange of different ordered structures with large differences remains a challenge.

In this study, we developed a novel strategy to modulate the ordered structure of colloidal assembly by a magnetic field. We utilized filamentous phage M13KO7, a mutant of M13 bacteriophage with 1.2 μm in length and 6.6 μm in diameter, as a model system (**Figure a**). When M13KO7 was mixed with dextran (400 K Da), the phage rods self-assembled due to depletion effect[5] (**Figure a**). By applying a magnetic field (10T) to incubate the mixture, the phage rods were aligned along the magnetic field and formed uniform and large lamellar assemblies (**Figure b**). The maximum size of assembly could reach to centimeter scale. After removing the magnetic field, the large lamellar assemblies gradually changed their structure into helical fibers due to intrinsic chiral arrangement of negative charges of M13KO7 bacteriophage in order to achieve a new thermodynamically stable state (**Figure c**). These fibers could go back to the lamellar structure by applying a magnetic field again, which revealed the creation of an intriguing dynamic system that could transform between two different ordered structures. Detailed studies on mechanism will also be presented.



This work gives a promising solution on how to modulate between different ordered colloidal assemblies by the balance of intrinsic interactions and an external field.

1) Schmid, G. (ed.) *Clusters and Colloids* (VCH, Weinheim, 1994). 2) Mirkin C A, et al. *Nature* **382**, 607-609 (1996). 3) Abelson A, et al. *Nat. Mater.* **19**, 49-55 (2020). 4) Lang Feng, Paul Chaikin, et al. *Nat. Mater.* **14**, 61-65(2015). 5) Barry, Edward, and Zvonimir Dogic. *PNAS* 10348-10353 (2010).

© The Chemical Society of Japan

Enhancement of upconverted emission including upward energy transfer by plasmonic photothermal conversion effect

([1]*Collage of Science and Technology, Nihon University*) ○Riku Watanabe,[1] Kosuke Sugawa,[1] Joe Otsuki[1]

Keywords: Triplet-triplet Annihilation Upconversion; Localized Surface Plasmon Resonance; Upward Energy Transfer; Gold Nanoprisms

Photon upconversion (UC) is a phenomenon in which light with low energy is converted to that with high energy. In particular, the photon upconversion based on a triplet-triplet annihilation (TTA) can be useful because it may be driven by low density light such as sunlight. However, they generally suffer significant energy loss during the triplet energy transfer (TET) between sensitizing/emissive molecules. In this study, we developed a TTA-UC system with an upward TET energy transfer process[1] between them. In order to improve the efficiency of the upward energy transfer, plasmonic Au nanoprisms (AuPRs),[2] which are used as a photothermal conversion material in a near-infrared region were hybridized with the TTA-UC system.

The extinction spectrum of AuPRs (Fig. 1(a)) showed peaks of localized surface plasmon resonance (LSPR) at 1113 and 779 nm, which were attributed to in-plane and out-of-plane dipole modes, respectively. The TEM image (Fig. 1(b)) shows the formation of AuPRs with 100 ± 16 nm in an average edge length. For the upconverted emission spectra (Fig. 2) of hybrids consisting of AuPRs and polymer thin films containing Pd(II) tetraphenyl tetrabenzoporphyrin (sensitizer) and 9,10-diphenylanthracene (emitter), the upconverted emission was increased with increasing the power of laser (1060 nm) exciting the AuPRs. These results suggest that the TET efficiency was enhanced by the local heat associated with the LSPR of AuPRs, promoting upconversion.

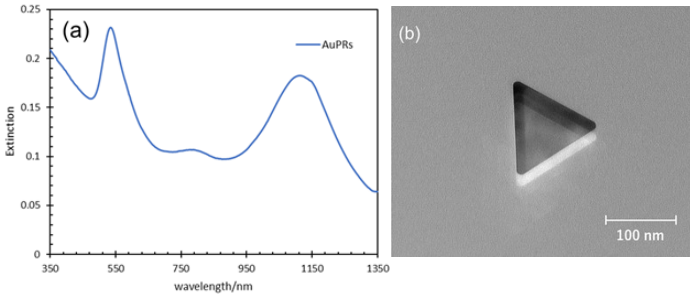


Fig. 1 (a) Extinction spectrum of AuPRs colloidal solution. (b) TEM image of AuPRs.

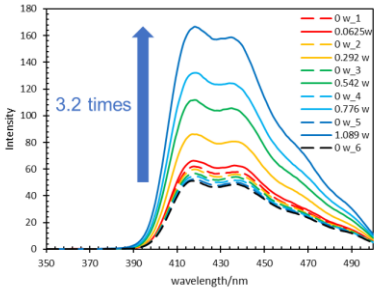


Fig. 2 Upconverted emission spectra of hybrids under irradiation with excitation laser (635 nm) and assist laser (1060 nm).

Acknowledgment: this work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research(B) (grant no. 20H02850) from JSPS KAKENHI.

1) L. Li et. al. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2019**, *10*, 6239−6245. 2) Y. Huang et. al. *Nanoscale* , 2014, 6, 6496-6500

© The Chemical Society of Japan

Self-assembly of curcumin derivatives revealed by scanning tunneling microscopy at the solid/liquid interface

([1]*Graduate School of Science and Technology, University of Tsukuba,* [2]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology*) ○Suyi Liu[1,2], Yoshihiro Kikkawa[2], Yasuo Norikane[1,2]

Keywords: Self-assembly; Scanning tunneling microscopy; Solid/liquid interface; Curcumin

Fabrication of ordered molecular patterns on surface in large area is becoming a major topic in supramolecular chemistry and nanoscience due to its promising application in optoelectronics, molecular devices and smart coatings[1]. Self-assembly is a bottom-up approach to fabricate ordered nanoarchitectures through supramolecular interactions such as hydrogen bonding, van der Waals force and metal-ligand coordination[2]. Scanning tunneling microscopy (STM) enables direct visualization of molecular arrangements on surfaces. In addition to nano-sized manufacturing, bio-based materials have attracted great attention for their eco-friendly properties and potential to replace the petroleum materials[3]. However, the reports on self-assembly behaviors of bio-based materials on surfaces are quite rare. Hence, we studied on the two-dimensional self-assembly of curcumin derivatives at the solid/liquid interface.

We prepared curcumin derivatives containing two or four alkyl chains with different chain length from C15 to C18. Depending on the number and length of alkyl chains, various two-dimensional structures based on odd-even effect were observed by STM at the highly oriented pyrolytic graphite (HOPG)/1,2,4-trichlorobenzene (TCB) interface, as shown in Figure 1. We believe that this work will contribute to the further understanding and fabrication of well-ordered molecular patterns with bio-based materials on surfaces.

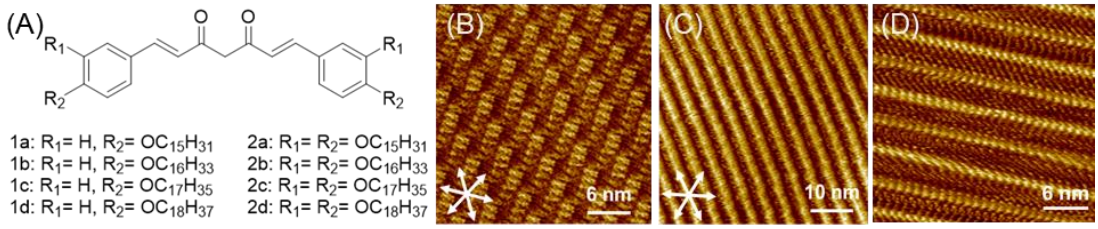


Figure 1 (A) Chemical structure of curcumin derivatives, and (B-D) STM images of compound 1a(B), 1b(C) and 2b(D).

[1] J. A. Elemans, *Adv. Funct. Mater.*, **2016**, *26*, 8932-8951. [2] A. Ciesielski, C. A. Palma, M. Bonini, et al. *Adv. Mater.*, **2010**, *22*, 3506-3520. [3] F. Hartmann, M. Baumgartner, M. Kaltenbrunner, *Adv. Mater.*, **2020**, *33*, 2004413.

© The Chemical Society of Japan

異種酸化物により修飾されたコアシェル酸化物表面上におけるイオン伝導とゼータ電位の相関

(神戸大院工[1]・ヤゲウォ大化[2]) ○篠原 史憲[1]・鈴木 良将[1]・牧 秀志[1]・水畑 穣[1,2]
Correlation between ion conduction and zeta potential on core-shell oxide surfaces modified by alternate oxides ([1]*Graduate School of Engineering, Kobe University*, [2]*Graduate School of Engineering, Jagiellonian University*) ○Fumikazu Shinohara,[1] Yoshimasa Suzuki,[1] Hideshi Maki[1], Minoru Mizuhata[1,2]

In order to clarify the dominating factors for ionic transport properties near the solid surface, the pH dependence of ionic conduction near the solid phase surface, electrical conductivity was measured for the coexisting system of core shell with modified surface composition by the liquid phase deposition method and aqueous electrolyte solution adjusted to pH 1 to 13 were mixed. Minimum values of the activation energy of the electric conductivity are indicated at the pzc of each oxide thin film. From the pH dependence of the electrical conductivity, the potential-determining ions of H^+ and OH^- are considered to be adsorbed on the solid phase, the ions constituting the supporting salt are the dominant factor of electrical conductivity.

Keywords : Ion Conductivity, Interaction between solids, Surface Potential

粉体の分散・凝集を支配する固体側の因子として Hamaker 定数に由来する van der Waals（分子間）相互作用と主に表面への吸着イオンによるゼータ電位に基づく静電的相互作用がある．ゼータ電位は固相の組成に影響を受け，界面付近での二重層構造に依存するのに対し，内部組成も変化することによる分子間相互作用による影響を見いだすことは困難であった．

そこで本研究では，$LiCoO_2$ 及び,それに液相析出法により表面を WO_3, SiO_2, ZnO で修飾したコアシェル酸化物粒子と pH を調整した電解質溶液を混合し，電気伝導率を測定した．ζ電位は Fig.1 に示すように修飾した酸化物の pzc において正負が反転しており，修飾した酸化物の影響を強く受けていることがわかる．一方,Fig.2 においては電解液の pH が各種金属酸化物の pzc から離れるほど活性化エネルギーの上昇が見られた．各種金属酸化物の電気伝導率の pH 依存性の結果から，H^+や OH^-の電位決定イオンは固相に吸着していると考えられ，支持塩を構成するイオンが電気伝導の支配的要因となることが明らかとなった．

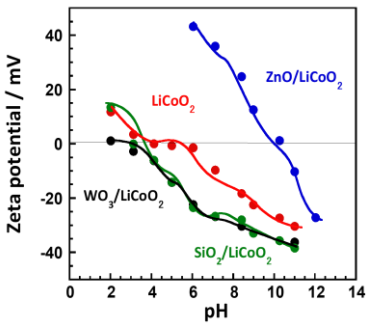


Fig.1 Variations of zeta-potential with pH controlled by $HClO_4$-LiOH in 10 mmol L^{-1} $LiClO_4$ solution for each core-shell oxide.

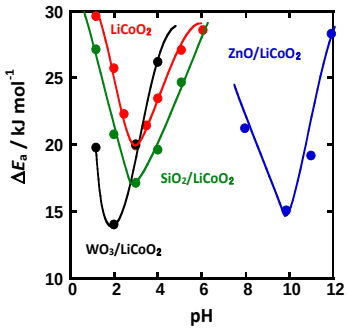


Fig. 2 Variation of the apparent activation energy of electrical conductivity, ΔE_a, of conductivity with pH for surface modified $LiCoO_2$ powder/ 1 mol L^{-1} $LiClO_4$ aqueous solution coexisting systems.

© The Chemical Society of Japan

分子集合体を用いた量子ドットの 1 次元配列

（関西学院大院理工）○中務 加奈子・山内 光陽・増尾 貞弘
One-Dimensional Arrangement of Quantum Dots Using Molecular Assemblies
(*Kwansei Gakuin University*) ○Kanako Nakatsukasa, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

The arrangement of semiconductor quantum dots (QDs) can induce novel photophysical properties that are not obtained from single QDs. Therefore, the accurate control of the arrangement structures is required. Recently, we have succeeded in the formation of QDs arrangement structures using self-assembly organic molecules[1,2]. Here, we synthesized CdSe QDs and a cholesterol derivative **1** which has an adhesion moiety onto QDs and hydrogen bond sites (Fig. 1a), and attempted the one-dimensional arrangements of QDs using assembly of **1**. The one-dimensional aggregates of **1** were prepared in an apolar solvent and was mixed with the QDs to be **1**-QD coaggregates. Transmission electron microscopy observation revealed that the QDs were one-dimensionally arranged along the aggregates of **1** (Fig. 1b). Furthermore, analysis of PL decay curves revealed that **1**-QD coaggregates showed a shorter PL lifetime than that of dispersed QDs, suggesting the occurrence of energy transfer between QDs.
Keywords : Quantum dots; Nanofiber; One-Dimensional Arrangements; Self-Assembly

半導体量子ドット(QD)は，配列することで，単一 QD とは異なった光物性を示すため，配列構造の緻密な制御が必要不可欠となる。当研究室では，有機分子の自己集合を利用することで，QD を合理的に配列させることに成功した[1,2]。本研究では，CdSe QD，および QD への吸着部位と水素結合部位を持つコレステロール誘導体 (**1**, Fig. 1a) を合成し，**1** の 1 次元集合体を鋳型として用いることで QD の 1 次元配列を試みた。まず，低極性溶媒中で **1** の 1 次元集合体を調製し，その溶液に QD を混合することで **1**-QD 共集合体を作製した。透過電子顕微鏡により， **1** の 1 次元集合体に沿って QD が吸着し配列していることが分かった (Fig. 1b)。さらに，共集合体の発光減衰曲線により, QD-QD 間エネルギー移動に起因した QD の発光寿命の減少が観測された。

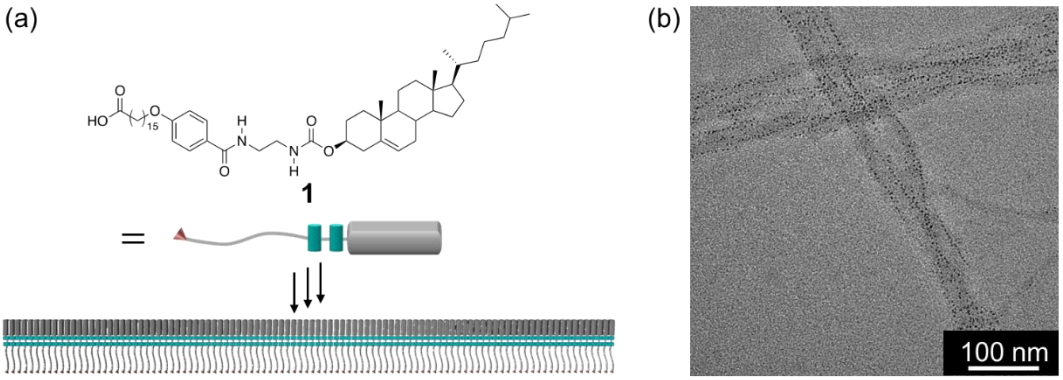


Fig. 1. (a) Chemical structure of **1** and schematic illustration of the one-dimensional aggregation. (b) TEM image of the coaggregates composed of QD and **1**.

1) M. Yamauchi, S. Masuo, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 167-172.
2) M. Yamauchi, S. Yamamoto, S. Masuo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60*, 6473-6479.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

水素結合性アゾベンゼン誘導体のシス異性体を経由した光誘起自己集合

（関西学院大院理工）○喜田 恵利花・山内 光陽・増尾 貞弘

Light-induced self-assembly of azobenzene derivatives with hydrogen-bond moieties via the *cis*-isomer (*Kwansei Gakuin University*) ○Erika Kida, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

Azobenzene can act as not only a self-assembly moiety but also photoresponsive moiety that shows photoisomerization upon the irradiation of UV and visible light. Using the two properties, the photocontrol of aggregate structures can be realized[1]. Here, we synthesized *trans* azobenzene derivatives (**Azo**) with hydrogen bond moieties, and attempted a light-induced self-assembly via the *cis* isomer.

The transmission electron microscopic (TEM) observation revealed the formation of sheet-like aggregates of **Azo** in $CHCl_3$ upon cooling the hot solution at 60 °C to room temperature. To prepare the solution of the *cis* isomer, the hot solution of **Azo** was irradiated with UV light and cooled quickly in an ice bath. We carried out the irradiation of this *cis* solution with visible light to induce photoisomerization into *trans* **Azo** and subsequent self-assembly. TEM observation revealed that rod-like aggregates were formed upon photoirradiation, in contrast to the sheet-like aggregates formed by cooling.

Keywords : Azobenzene; Photoisomerization; Hydrogen bond; Self-assembly

アゾベンゼンは，自己集合する性質を持つ他に，紫外光・可視光の照射によりトランス体とシス体間で光異性化を起こす。この 2 つの性質を利用することで，光照射による集合構造の制御が可能となる [1]。本研究では，水素結合部位を両端に持つトランス体アゾベンゼン誘導体 (**Azo**, Fig. 1a) を合成し，シス体を経由させた光誘起自己集合を試みた。

透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察より、**Azo** の 60 ℃クロロホルム溶液を室温まで放冷することで, シート状の集合体が形成されることが分かった。シス体溶液を調製するために、60 ℃クロロホルム溶液に紫外光を照射し急冷させた。このシス体溶液に可視光を照射することで，トランス体への光異性化，それに続く自己集合を誘起させた。TEM より，放冷によるシート状の集合体とは異なり，ロッド状の集合体が形成されることを明らかにした (Fig. 1b)。

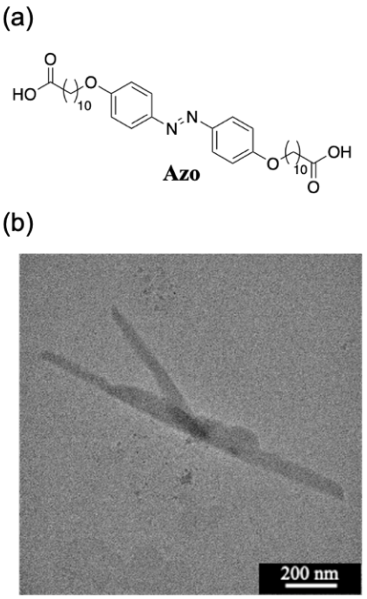


Fig.1 (a) Molecular structure of **Azo**. (b) TEM image of rod-shaped assemblies of **Azo** upon visible light irradiation.

1) M. Endo, T. Fukui, S. H. Jung, S. Yagai, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *J. Am. Chem. Soc*. **2016**, *138*, 14347–14353.

© The Chemical Society of Japan

Push-Pull 型アゾベンゼンの凝集誘起発光挙動

（関西学院大理工）○町田 恵利子・山内 光陽・増尾 貞弘
Aggregation-Induced Emission Behavior of Push-Pull Type Azobenzene Derivatives (*Kwansei Gakuin University*) ○Eriko Machida, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

Recently, our research group reported that a pyrene-functionalized azobenzene derivative, in which the pyrene moiety induces strong assembly, exhibits aggregation-induced emission[1]. However, the correlation between the molecular structure of azobenzene derivative and the emission behavior has not been clarified. Here, we evaluated the emission behaviors of a push-pull type azobenzene derivative (**1**, Fig.1a) in solution and in solid (aggregated) state. As a result, **1** in toluene showed weak emission at 546 nm. Upon aggregation of **1**, the emission quantum yield increased, and the emission wavelength redshifted to 646 nm (Fig.1b). Accordingly, **1** showed aggregation-induced emission enhancement. In addition, we found that the aggregated **1** emitted more efficiently on comparison with an unsubstituted azobenzene (**2**, Fig.1a) in the aggregated state.

Keywords : Aggregation-induced emission; Azobenzene; Push-Pull type; Intermolecular interaction

当研究グループは最近、集合性の高いピレンを連結したアゾベンゼン誘導体が凝集誘起発光（AIE）を示すことを報告した[1]。しかし、アゾベンゼンの分子構造と発光挙動の相関は殆ど明らかになっていない。本研究では、永久双極子モーメントをもつ Push-Pull 型アゾベンゼン（**1**，Fig.1a）を用い、溶液中、および固体（凝集）状態における発光挙動を評価した。蛍光スペクトル測定より、トルエン溶液中では 546 nm に弱い発光を示した。凝集状態にすることで、発光量子収率が増加し、より長波長シフトした 646 nm の発光を示した（Fig.1b）。この結果より、**1** は凝集誘起発光増強（AIEE）を示すことが明らかになった。さらに、凝集状態における無置換アゾベンゼン（**2**, Fig.1a）と比較すると、**1** の凝集体はより効率よく発光することがわかった。

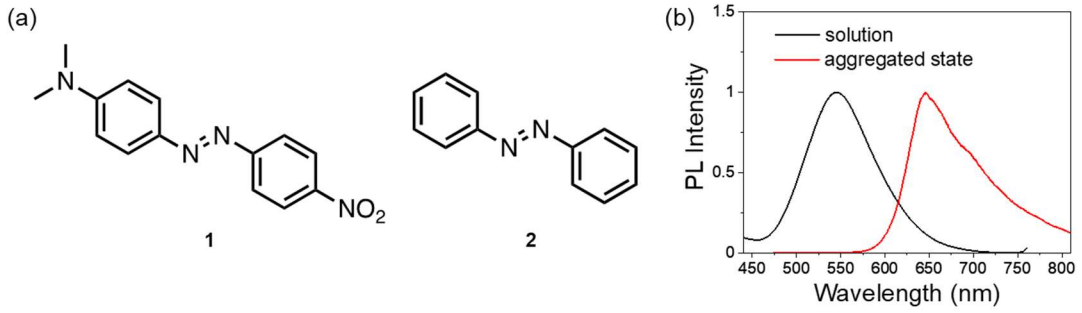


Fig.1 (a) Chemical structures of **1** and **2.** (b) Normalized PL spectra of **1** in solution and aggregated state.

1) M. Yamauchi, K. Yokoyama, N. Aratani, H. Yamada, and S. Masuo. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 14173-14178.

© The Chemical Society of Japan

光応答性を示す量子ドット-アゾベンゼン共集合構造の構築

（関西学院大理工）○山沖 一仁・山内 光陽・増尾 貞弘
Construction of Photoresponsive Coaggregates of Quantum Dot and Azobenzene Derivative
(*Kwansei Gakuin University*) ○Kazuhito Yamaoki, Mitsuaki Yamauchi, Sadahiro Masuo

Semiconductor quantum dots (QDs) in the aggregation state can show novel physical properties that are not obtained from single QDs. Therefore, it is important to control their aggregated structures. Previously, our research group succeeded in QD arrangements using self-assembly of organic molecules. Here, we synthesized CdSe QD and azobenzene derivative (**1**, Fig. 1a) with an adhesion moiety onto the QD and hydrogen bond moiety. Thereafter, we attempted the formation of a photoresponsive QD-arrangement structure upon mixing **1** and QD. Emission spectra showed that the emission intensity of QDs decreased upon mixing **1** and QD in a low polar solvent (Fig.1b). This result indicated that energy transfer between QDs occurred when QD-arrangement was formed. The photoresponsivity will be discussed in detail in the presentation.
Keywords : Quantum dot; Self-assembly; Azobenzene; Photoresponsivity: Supramolecular structure

半導体量子ドット（QD）は集合状態において、単独とは異なる物性を示すため集合構造の制御は重要である。当研究グループは、分子集合特性を用いることで、QD を配列させることに成功した[1]。本研究では、CdSe QD、および QD への吸着部位と水素結合部位を持つアゾベンゼン誘導体（**1**, Fig. 1a）を合成し、それらを混合することで、光応答性を示す QD 配列構造の構築を試みた。発光スペクトル測定により、**1** と QD を低極性溶媒中で混合すると、QD の発光強度が減少した（Fig. 1b）。これは QD 間のエネルギー移動が起こったためであると考えられ、QD が配列構造を構築していることが示唆された。光応答性については、発表にて詳細に議論する。

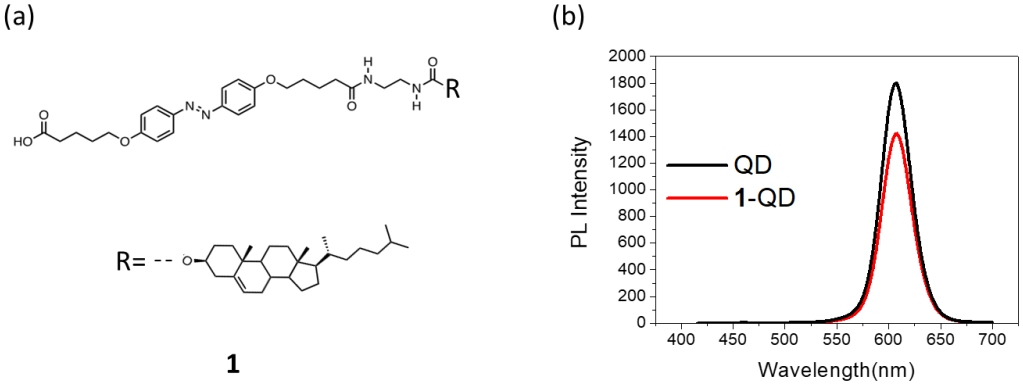


Fig. 1 (a) Chemical structure of azobenzene derivative **1**. (b) Emission spectra of CdSe QD and **1**-QD coaggregate.

1) M. Yamauchi, S. Masuo, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 167-172.

© The Chemical Society of Japan

凝集誘起発光を示すボロン酸含有両親媒性分子の合成と物性評価

（高知大理工 [1]・高知工大院工 [2]・高知大院総合 [3]）○谷川 智樹 [1]・石田 雅司 [1]・伊藤 亮孝 [2]・和泉 雅之 [1,3]・越智 里香 [1,3]

Synthesis and physical-property evaluation of boronic acid-containing amphiphiles exhibiting aggregation-induced emission ([1]*Faculty of Science and Technology, Kochi University*, [2]*Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology,* [3]*Graduate School of Arts and Science, Kochi University*) ○Tomoki Tanigawa,[1] Masashi Ishida,[1] Akitaka Ito[2], Masayuki Izumi[1,3], Rika Ochi[1,3]

Aggregation-induced emission (AIE) is a photophysical phenomenon found in luminogens that are non-fluorescence in a dispersion state but are highly emissive in an aggregate or solid state. AIE luminogens are useful for developing sensing materials. Our group founded that the *N*-alkyl-2-anilino-3-chloromaleimide (**AAC**) derivatives show absorption wavelength shift[1,2] or AIE characteristics[3] responsive to the self-assembled state. However, the structure–activity relationship of a functional group in the AAC skeleton on the color change characteristic is still unknown. In this study, we designed and synthesized novel boronic acid-containing amphiphiles **R^1-AAC-C6-R^2** exhibiting AIE characteristics (Fig.), and evaluated its physical properties. In addition, we report the responsiveness of these amphiphiles to saccharides.

Keywords : Supramolecule; Aggregation-Induced Emission; Amphiphile; Boronic Acid; Carbohydrate Detection

凝集誘起発光（Aggregation-Induced Emission: AIE）とは、分散状態では非蛍光性であるのに対して、凝集状態では強い蛍光性へとスイッチングする光物理現象であり、OFF/ON 型センシング材料を開発するうえで有用である。当研究室ではこれまでに、ハロゲン化マレイミド誘導体：*N*-alkyl-2-anilino-3-chloromaleimide（**AAC**）が、分子の集合状態変化に伴って吸収波長シフト [1,2]または AIE 特性 [3]を示すことを見出している。しかしながら、**AAC** 骨格に導入する官能基と発色特性との構造－活性相関は未だ不明であり、その解明を目指している。本研究では、**AAC** 骨格の構造拡張のひとつとして、AIE 特性を示すボロン酸含有両親媒性分子ライブラリ **R^1-AAC-C6-R^2**（Fig.）を設計・合成し、ボロン酸の導入位置（*m*/*p* 位）などの分子構造の差異が発光特性に与える影響を評価した。さらに、ボロン酸と共有結合を形成する糖類に対する応答性を評価したので報告する。

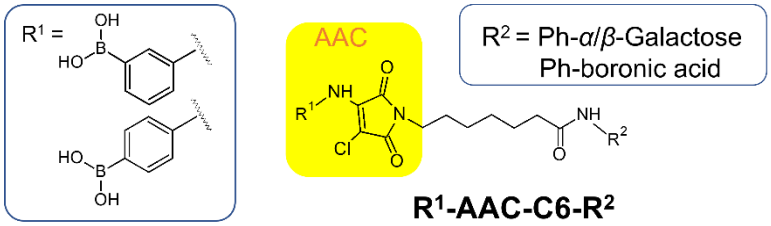


Fig. Structures of boronic acid-containing amphiphiles.

1) R. Ochi, I. Hamachi *et al.*, *Chem. Commun.*, **2013**, *49*, 2115.
2) R. Oosumi, R. Ochi *et al.*, *Soft Matter.*, **2020**, *16*, 7274.
3) 堤尚輝, 越智里香ほか, 2021 年日本化学会中国四国支部大会, 1P-17.

© The Chemical Society of Japan

酵素阻害活性を有するシリカコート金ナノロッドの設計と合成

（山梨大院医工農）○白倉 美雨・新森 英之
Design and Synthesis of Silica-coated Gold Nanorods with Enzyme Inhibition Activities (*Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi*) ○Miu Shirakura, Hideyuki Shinmori

Gold nanorods (AuNRs) not only exhibit characteristic optical characteristics due to their localized surface plasmon resonance, but also can easily optimize absorption peaks and scattering characteristics simply by adjusting the ratio of the major axis to the minor axis[1]. It is also known that the unique nanointerface on AuNRs can interact with proteins or enzymes because of the huge specific surface area[2]. Therefore, the purpose of this study was to design and synthesize silica-coated AuNRs with the stability and the interface-modified nanoparticles, and to develop nanoparticles-based inhibitors by utilizing the selective interaction with enzymes. In fact, the as-prepared silica-coated AuNRs showed a clear interaction with the basic enzymes, such as Lysozyme and RNase A. Since Lysozyme hydrolyzes the *β*-1,4-glicosidic bonds of poly *N*-acetylglucosamine, ethylene glycolchitin, which has increased water solubility of chitin, was used as a substrate. In addition, the activity was indirectly measured by the reduction reaction of potassium ferricyanide by the generated reducing ends. As a result, it was found that mixed non-competitive inhibition occurred in the presence of silica-coated AuNRs. Then the K_m value increased and the V_{max} was 0.6 times that in the absence of silica-coated AuNRs. Similarly, in the case of RNase A, the inhibitory activity by silica-coated AuNRs was observed.
Krywords : Gold Nanorods, Silica Coating, Nanoparticle-based Inhibitor, Surface Modification, Enzyme

金ナノロッド (AuNRs)は局在表面プラズモン共鳴により特徴的な光学特性を示すだけでなく、長軸と短軸の比率（アスペクト比）を調節するだけで吸収ピークや散乱特性を容易に制御する事が可能である [1]。また特異なナノ界面により蛋白質や酵素と相互作用する事が知られている [2]。本研究では安定性を付与したシリカコート AuNRs、及びその界面改変ナノ粒子を設計・合成し、酵素との相互作用を利用する事でナノ粒子型阻害剤を開発する事を目的とした。実際にシリカコート AuNRs は塩基性酵素である Lysozyme と RNaseA と明らかな相互作用を示した。Lysozyme はポリ *N*-アセチルグルコサミンの β-1,4 グリコシド結合を加水分解する為、水溶性 chitin である ethylene glycolchitin を基質として選択した。また生じた還元末端による Fe^{3+}の還元反応により活性測定を行った。その結果、シリカコート AuNRs 存在下で混合型非拮抗阻害が生じている事が分かった。その際 K_m 値が増加し、V_{max} は 0.6 倍となっていた。更に RNaseA においても同様に阻害活性が見られたので報告する。

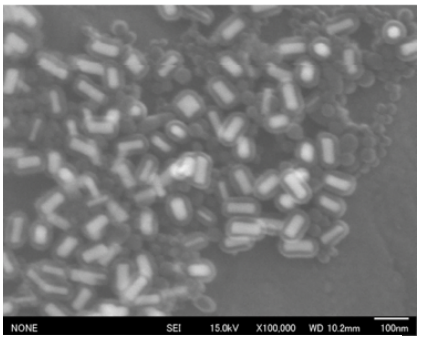


Fig. シリカコート AuNRs の SEM 像

1) C. J. Murphy, L. B. Thompson, D. J. Chernak, J. A. Yang, S. T. Sivapalan, S. P. Boulos, J. Huang, A. M. Alkilany, P. N. Sisco, “Gold nanorod crystal growth: From seed-mediated synthesis to nanoscale sculpting”, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16*, 128-134.
2) H. Shinmori, C. Mochizuki, “Strong chiroptical activity from achiral gold nanorods assembled with proteins”, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 6569-6572.

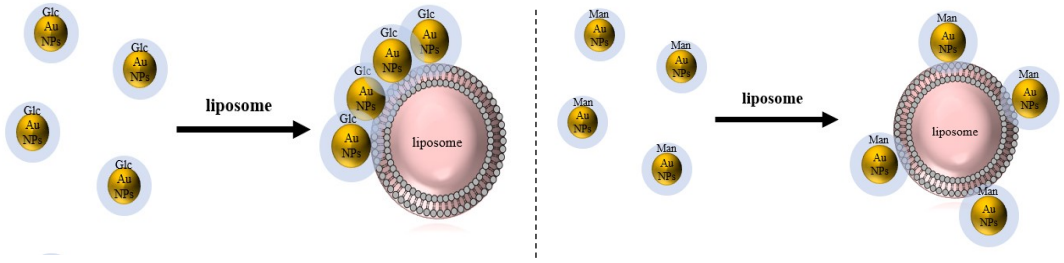
© The Chemical Society of Japan

糖質還元金ナノ粒子のリポソーム界面への選択的吸着

（山梨大院医工農）○福田 彩乃・新森 英之
Selective Adsorption of Sugar-reduced Gold Nanoparticles to Liposome Surfaces (*Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi*) ○Ayano Fukuta, Hideyuki Shinmori

Gold nanoparticles (AuNPs), which are useful as optical nanomaterials, have an intrinsic optical property in the visible light region, and this phenomenon is called the localized surface plasmon resonance. Also, AuNPs possess unique adsorption properties due to the increase of the specific surface area. The purpose of this study is the nanotoxicity assessment of the gold nanoparticles and the labeling of liposome. To achieve these goals, we synthesized the gold nanoparticles using a saccharide reduction method, and their adsorptions to the liposome surfaces were evaluated. As a result, the aggregated states on the liposome surfaces depended on the types of the used AuNPs, which was synthesized by the different kinds of saccharides.
Keywords : Gold Nanoparticles, Saccharide Reduction, Liposome, Selective Adsorption, Surface Adsorption

光学的ナノ材料として有益である金ナノ粒子は可視光域での局在表面プラズモン共鳴という特徴ある光特性を有する。また、金ナノ粒子は比表面積の増大によって特異な吸着特性を有する。一方で、脂質二重層からなる閉鎖小胞（リポソーム）は細胞膜モデルとしてだけでなく、ドラッグデリバリー(DDS)としての役割を有し、興味深い分子組織体である。そこで本研究では、金ナノ粒子の細胞界面での毒性評価やリポソームの生体内動態を金ナノ粒子によりイメージングすることを目指して、金ナノ粒子のリポソーム界面への吸着特性を検討した。実際には、糖質還元法によって調製された金ナノ粒子を用いてリポソーム [1]への吸着状態を調査した。糖質還元金ナノ粒子コロイド分散水溶液にコレステロール含有リポソームを添加した結果、金ナノ粒子合成に用いる糖質に依存した選択的吸着が生じることが分かった。この際、用いた金ナノ粒子によってリポソーム界面における粒子の凝集状態が異なることが示唆されたので報告する。



1）A. Ikeda, N. Iwata, S. Hino, T. Mae, Y. Tsuchiya, K. Sugikawa, T. Hirao, T. Haino, K Ohara, K. Yamaguchi., “Liposome collapse resulting from an allosteric interaction between 2,6-dimethyl-β-cyclodextrins and lipids”, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 77746-77754.

© The Chemical Society of Japan

アミノ酸を対イオンとする四級アンモニウム塩系ジェミニ型界面活性剤の水溶液物性

（鈴鹿高専[1]・奈良女大[2]）○大門 あい[1]・河合 里紗[1,2]・矢田 詩歩[2]・吉村 倫一[2]
Solution Properties of Quaternary-Ammonium-Salt-Type Gemini Surfactants Containing Amino Acid as Counterion ([1]*National Institute of Technology, Suzuka College*, [2]*Nara Women's University*) ○Ai Okado,[1] Risa Kawai,[1,2] Shiho Yada,[2] Tomokazu Yoshimura[2]

Quaternary-ammonium-salt-type gemini surfactants containing amino acid as counterion were synthesized by ion-exchanging counterion from bromide ion to amino acid such as glycine. Their solution properties were evaluated by measuring Krafft temperature, conductivity, surface tension and fluorescence of pyrene, and the aggregation properties were investigated by measuring dynamic light scattering and small-angle X-ray scattering. The effects of the alkyl chain length, number of alkyl chains, and the structure of counterion of the gemini surfactants on the properties were also discussed.
Keywords : Gemini Surfactant; Amino Acid; Solution Properties; Critical Micelle Concentration; Surface Tension

近年、アミノ酸を対イオンとするイオン液体が報告されているが、四級アンモニウム塩に関する報告は少なく、界面化学的性質に関しては不明な点が多い。ジェミニ型界面活性剤は、低い臨界ミセル濃度（CMC）や高い表面張力低下能などの優れた性質を示すことから近年注目されている。本研究では、天然由来のアミノ酸であるグリシンを対イオンに有する四級アンモニウム塩系ジェミニ型界面活性剤（2C$_n$-2Gly、n はアルキル鎖長で n = 12、14、16、Gly はグリシン）および対応する単鎖型界面活性剤（C$_{12}$TAGly）を合成し、水溶液物性を検討した。水溶液物性はクラフト温度、電気伝導度、表面張力およびピレンの蛍光の測定により評価し、会合体特性は動的光散乱（DLS）と X 線小角散乱（SAXS）の測定により調べた。水溶液物性に及ぼすジェミニ型界面活性剤のアルキル鎖長や対イオンの構造の影響について検討した。

ジェミニ型界面活性剤 2C$_n$-2 Gly は、2C$_n$-2 Br の対イオンの臭化物イオンをグリシンにイオン交換することにより得た。2C$_n$-2 Gly の 0.20 wt%におけるクラフト温度はいずれの鎖長においても 5 °C 以下であり、優れた水溶性を示した。2C$_{12}$-2 Gly および C$_{12}$TA Gly の 25 °C における電気伝導度と濃度の関係を 2C$_{12}$-2 Br と C$_{12}$TA Br とともに Fig. 1 に示す。電気伝導度は濃度の増加とともに増加し、いずれも CMC を示す屈曲を示した。2C$_{12}$-2 Gly および C$_{12}$TA Gly の CMC は、それぞれ 1.46、31.1 mmol dm^{-3} であり、2C$_{12}$-2 Br と C$_{12}$TA Br の CMC（それぞれ 0.846、14.5 mmol dm^{-3}）と比べて約 2 倍大きくなった。これは対イオンであるアミノ酸の親水性の増加によるものと考えられる。DLS および SAXS より、2C$_n$-2 Gly は水に溶解する濃度領域において数 nm サイズのミセルを形成することがわかった。

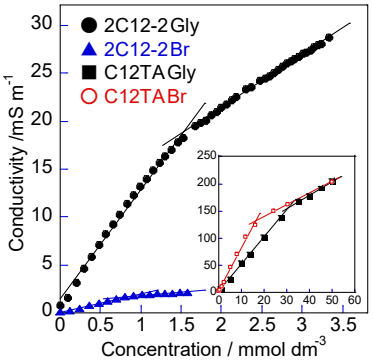


Fig. 1 Variation in conductivity with concentration of 2C$_{12}$-2 X and C$_{12}$TA X (X = Gly, Br) at 25 °C.

© The Chemical Society of Japan

一本の疎水鎖末端をフッ素化した新規部分フッ素化リン脂質の合成と膜物性

(群馬大理工[1]・産総研[2]・群馬大院理工[3]・京大化研[4]・群馬大未来先端[5]・群馬大食健康セ[6]) ○中川原 亜依[1]・高木 俊之[2]・高橋 浩[1,3]・下赤 卓史[4]・長谷川 健[4]・網井 秀樹[1,3,5]・園山 正史[1,3,5,6]

Synthesis and Membrane Properties of A Novel Partially Fluorinated Dimyristoylphosphatidylcholine with A Single Fluorinated Hydrophobic Chain

([1]*School of Science and Technology, Gunma University,* [2]*AIST,* [3]*Graduate School of Science and Technology, Gunma University,* [4]*ICR, Kyoto University,* [5]*GIAR, Gunma University,* [6]*GUCFW, Gunma University*) ○Ai Nakagawara,[1] Toshiyuki Takagi,[2] Hiroshi Takahashi,[1,3] Takafumi Shimoaka,[4] Takeshi Hasegawa,[4] Hideki Amii,[1,3,5] Masashi Sonoyama[1,3,5,6]

We synthesized a novel partially fluorinated dimyristoylphosphatidylcholine (F4-Hybrid) in which only the butyl group at the end of one of the two hydrophobic chains was replaced by nonafluorobutyl group. Membrane properties and structures of F4-Hybrid were investigated by using some physicochemical techniques. DSC measurements of the F4-Hybrid suspension showed two endothermic peaks. From the wide-angle X-ray diffraction analysis, these two peaks were attributable to the pre-transition and the main transition. Other experimental results on the F4-Hybrid membrane properties will also be reported.

Keywords： Phospholipid, Perfluoroalkyl group, Phospholipid bilayer, Phase transition, Fluorination

パーフルオロアルキル基(R_f)の導入により，両親媒性分子は特異な物性を示す。先行研究から dimyristoylphosphatidylcholine (DMPC)の 2 本の疎水鎖末端を R_f 基に置換した部分フッ素化リン脂質(Fn-DMPC)は，鎖長依存的な振る舞いをすることが明らかになった。また，Fn-DMPC は膜タンパク質の再構成材料として有用であることが示された。

本研究では，DMPC の一方の疎水鎖末端ブチル基のみを R_f 基に置換した部分フッ素化リン脂質(下図，F4-Hybrid)を新たに合成し，その膜物性及び構造解析を目的とした。F4-Hybrid は先行研究と同様の方法で合成し，^{1}H NMR および ^{19}F NMR の測定により確認した。F4-Hybrid の懸濁液の DSC 測定を行った結果，DSC 吸熱ピークは-2.4 ℃と 0.97 ℃であった。広角 X 線回折測定解析から，この 2 つのピークはそれぞれ前転移，主転移であると考えられる。また，膜物性に関する他の物理化学的計測結果についても報告する予定である。

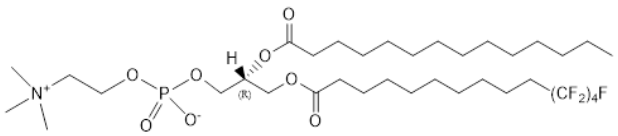


図　F4-Hybrid の構造式

© The Chemical Society of Japan

水面上で揮発せずに残るフルオラス溶媒：赤外分光法による界面特異的な親和性の解析

（京大化研[1]）○下赤 卓史[1]・福海 紅希[1]・塩谷 暢貴[1]・長谷川 健[1]
Infrared Spectroscopic Analysis of Fluorous Solvents Specifically Remained on Water Surface
([1] *Institute for Chemical Research (ICR), Kyoto University*)
○Takafumi Shimoaka,[1] Aki Fukumi,[1] Nobutaka Shioya,[1] Takeshi Hasegawa[1]

A liquid layer of perfluoro-*n*-alkanes that are representative fluorous solvents on the water surface is investigated by using infrared external reflection (IR ER) spectrometry. Although the solvents are highly volatile, the relevant vibration bands did not disappear even after spending two hours, which means that they remain on the water surface. The spectral characters are discussed, and the aggregation of the solvent molecules on water has been revealed, which explains the mechanism of the long-term stay of the solvents on water.
Keywords: Organofluorine materials; Fluorophilic; Air-water interface; Langmuir film; Langmuir-Blodgett film

直鎖状のパーフルオロアルキル（R_f）鎖（$CF_3(CF_2)_n$–）は，C–F 結合に沿って現れる大きな双極子モーメントに起因する高い二次元集合能をもち，撥水性をはじめとする R_f 材料のバルク物性は，R_f 鎖が自発的に形成する二次元集合構造によって説明できる（SDA 理論）[1]．一方，$n=5$ のような短い R_f 鎖は集合能が低く，“孤立鎖”として鎖表面の双極子が顕在化した dipole interactive（DI）な性質を示す．例えば，R_f 鎖をもつ両親媒性分子が，水表面の分子水との双極子ー双極子相互作用によって配向・固定化することがわかってきた[1),2)]．この界面特異的な親和性を考慮すると，$n=5$ 程度の短鎖のフルオラス溶媒は水面上に残存することが予想される．

本研究では，代表的なフルオラス溶媒であるパーフルオロアルカン（$CF_3(CF_2)_nCF_3$；n = 4~7）を水面上に展開し作製した液膜について，赤外外部反射（ER）法により解析した．積算回数 1000 回（測定時間約 8 分）で，展開直後から溶媒由来のバンドが消失するまで連続で測定を行った．時間経過により溶媒由来のバンドは小さくなったが，展開後約 20 分で強度の減衰が遅くなり，興味深いことに 120 分後も消失しなかった[3)]．固体表面上の液膜は数分程度で完全に揮発するため[4)]，水面上の特異的な親和性によって異常に長時間残存したといえる．この理由を解明するため，入射光として s および p 偏光を用いた測定を行ったところ，溶媒由来のバンドは赤外 ER 法の表面選択律に則さず，またいずれの偏光を用いた場合も溶媒が不連続膜になったことを示唆する表面モード由来のバンドが現れた[4)]．これらの結果から溶媒は液滴として水面上に残っていることがわかった[3)]．液滴中の分子パッキングは，自己集合能が高い n = 7 を含めいずれもバルク液体に比べて低下していた．パッキングが低下した液滴の表面は DI な性質がより顕著になるため，長時間の残存を説明できる[3)]．

1) T. Hasegawa, *Chem. Rec.* **2017**, *17*, 903. 2) T. Shimoaka et al., *J. Colloid Interf. Sci.* **2016**, *483*, 353. 3) T. Shimoaka et al., *J. Colloid Interf. Sci.* **2022**, *611*, 390. 4) A. Fukumi et al., *J. Chem. Phys.* **2020**, *153*, 044703.

© The Chemical Society of Japan

アジュバント成分界面活性剤がモデル抗原疎水性コアの極性を示す ANS 蛍光に及ぼす影響

（東理大薬[1]）○黒澤 祐哉[1]・大塚 裕太[1]・後藤 了[1]

Effect of Adjuvant Component Surfactants on ANS Fluorescence Indicating Polarity of Model Antigen Hydrophobic Core ([1]*Graduate School of Pharmaceutical Sciecnces, Tokyo University of Science*) ○Yuya Kurosawa,[1] Yuta Otsuka,[1] Satoru Goto[1]

Few reports on the effects of adjuvants on the conformation of antigens have been found. We focused on surfactants, which are the most likely to directly induce conformational changes in antigens among the components of adjuvants. 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin (HP-β-CD) was used as a model for antigens. The interaction between HP-β-CD and surfactants was investigated by adding Tween 80 (Tw80) and Triton X 100 (TX100) to a mixture of 8-anilinonaphthalene-1-sulfonic acid (ANS) and HP-β-CD. The addition of Tw80 increased the maximum ANS fluorescence intensities compared to HP-β-CD alone, while TX100 decreased that (Fig). Tw80 and TX100 have sorbitan and octylphenol skeletons, and HLB values of 15.0 and 13.5, respectively. The basic skeletons and hydrophobicity of both surfactants may cause differences in the affinity of ANS to the hydrophobic region of HP-β-CD.

Keywords : Adjuvant; Surfactant; 2-hydroxypropyl-β-cyclodextrin; 8-anilinonaphthalene-1-sulfonic acid; Fluorescence Resonance Energy Transfer

アジュバントは抗原の抗原性を高めるワクチンに必須の成分であるが，そこで生じる抗原の立体構造変化に関する研究はほとんど行われていない．そこで，本研究ではアジュバント成分中で直接抗原の立体構造変化を引き起こす可能性が高い界面活性剤に注目した．抗原のモデルとしては，親水面，疎水面を持つことから酵素のモデルとしても用いられるシクロデキストリン (CD) の中でも，2-ヒドロキシプロピル-β-CD (HP-β-CD)を用いた．界面活性剤は実際にアジュバントに用いられる Tween 80 (Tw80)，Triton X 100 (TX100)を使用した．HP-β-CD と界面活性剤の相互作用は，疎水性コアに結合することで蛍光を発する 8-アニリノナフタレン-1-スルホン酸 (ANS), HP-β-CD 混合液に Tw80，TX100 を添加し，蛍光スペクトルを測定することによって評価した．HP-β-CD は 250 μM 以下，Tw80 添加は 250 μM，TX100 添加は 500 μM 以下の範囲で ANS 濃度依存的に蛍光強度は増大していき，それ以上では減少した．高濃度 ANS の消光は ANS 単味でも生じており，これは濃度の 2 乗に比例していたことから蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET)によるものと明らかになった．Tw80 の添加は HP-β-CD のみのときより ANS 蛍光の最大値を増大させたが，TX100 は減少させた (Fig). Tw80 はソルビタン骨格, TX100 はオクチルフェノール骨格, HLB 値は Tw80 が 15.0，TX100 が 13.5 であり，両者が持つ基本骨格や疎水性が HP-β-CD の疎水性領域への ANS の親和性に差を生んでいると考えられる．

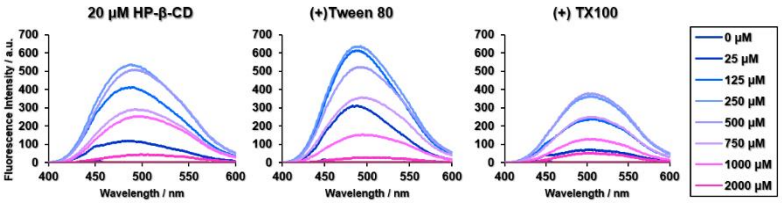


Fig. 種々ANS 濃度における蛍光スペクトル

© The Chemical Society of Japan

自己修復性ソフトマテリアル開発を指向した超分子複合ヒドロゲルの物性制御

（崇城大院工[1]・ISIT[2]）○枝元 祐貴[1]・黒田 尚史[1]・田丸 俊一[1] ・新海 征治[2]
Control of physical properties of supramolecular hybrid hydrogels for the development of self-healing soft materials ([1] *Graduate School of Engineering, Sojo University,* [2]*ISIT*) ○Yuki Edamoto,[1] Naofumi Kuroda,[1] Shun-ichi Tamaru,[1] Seiji Shinkai[2]

Since the driving force on the formation of supramolecular gel is non-covalent interaction between small molecules, the gelation is reversible and controllable by the external stimulus. On the bases of this reversible gelation properties, many supramolecular gels possessing unique properties were reported so far. In this study, bola-type supramolecular gelators possessing π-conjugated skeleton and peptide structure were synthesized, and the gelation properties and thixotropic behavior of the corresponding hydrogels were inquired.
Keywords : Supramolecular chemistry; Hydrogel; Self-assemble; Stimuli-responsiveness; Self-healing

自己修復能を持つ材料の開発は、持続的な社会の実現を目指す上でも重要な研究課題である。近年、分子間相互作用の可逆性を巧みに利用することで自己修復能を発現する機能材料の開発例が、盛んに報告されている。本研究は、分子間相互作用を駆動力として形成する超分子ヒドロゲルにおいて発現するチキソトロピー性に着目し、その制御について知見を集めることで、任意の自己修復能を発現するソフトマテリアルの効率的開発に貢献する知識を得ることを目標としている。

本発表では、π 共役系骨格の両末端にジペプチド構造を導入した一連のボラ型界面活性剤（**Figure. 1**）について、これらのヒドロゲル形成能とチキソトロピー性を評価した。その結果、**Th4-FK**, **OPV-FK** および **OPV-FY** が限られた pH 領域においてヒドロゲルを形成することが確認された。よって、本系においては、カチオン性の親水性ジペプチドがヒドロゲル形成能獲得に有利であることが示唆された。**Th4-FY** がヒドロゲル形成能を示さなかったことから、**OPV** 型の中心骨格がより適した構造であると考えられる。一方、これらのヒドロゲルの内、**Th4-FK**, **OPV-FK** ゲルのみが自己修復能を示した。さらに、**OPV-FK** ゲルがより短時間で自己修復することが確認されたことから、自己修復能の獲得においても **OPV** 型の中心骨格がより適した構造であると考えられる。また自己修復能の異なるこれら二種の超分子ゲルを混合することによる物理的特性の変化について、動的粘弾性測定を用いた調査を行った。

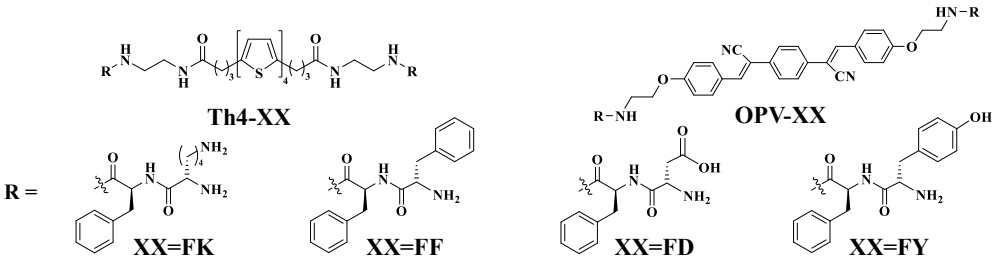


Figure 1. Structure of gelaters.

1) Naofumi Kuroda, Yukie Tounoue, Kouichiro Noguchi, Yutaro Shimasaki, Hitoshi Inokawa, Masayoshi Takano, Seiji Shinkai, Shun-ichi Tamaru, *Polym J.* **2020**, *52*, 939–946.

© The Chemical Society of Japan

軽金属イオンに応答してゲルーゾル相転移ならびに色調変化を示す超分子ヒドロゲルの開発

（高知大理工[1]・東北大多元研[2]・北大電子研[3]）○茶畠 悠汰[1]・谷口 涼[1]・芥川 智行[2]・中村 貴義[3]・和泉 雅之[1]・越智 里香[1]

Development of supramolecular hydrogel showing gel-sol phase transition and color change in response to light metal ions ([1]*Faculty of Science and Technology, Kochi University,* [2]*Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University* [3]*Research Institute for Electronic Science Hokkaido University*) ○Yuta Chabatake,[1] Ryo Taniguchi,[1] Tomoyuki Akutagawa[2], Takayoshi Nakamura[3], Masayuki Izumi[1], Rika Ochi[1]

Supramolecular hydrogels constructed through the self-assembly of amphiphilic molecules (hydrogelator) shows rapid response to external stimuli. However, the response behavior is almost limited to gel–sol transition. Our group has developed supramolecular hydrogels that exhibit thermochromism along with a gel–sol transition[1,2]. The hydrogelators have an *N*-alkyl-2-anilino-3-chloromaleimide (**AAC**) moiety as a chromophore, capable of acting as a probe to readout the self-assembly state. In this study, we report a novel hydrogelator **15-Crown-5-AAC-C6-COOH** showing sol-to-gel transition and color change in response to K^+ (Fig. 1).

Keywords : Supramolecule; Hydrogel; Metal Ion; Chelation

超分子ヒドロゲルとは、両親媒性分子（ゲル化剤）が水中で自己集合し 3D ネットワーク化することで得られるゲル状物質であり、分子設計によって様々な外部刺激に対する応答性を付与することが可能である。講演者らはこれまでに、ゲル化剤分子中に集合状態に依存して吸収波長（色調）が変化する環境応答性色素部位（**AAC**）を導入することで、ゲルーゾル相転移のみならず色調変化を示すゲル化剤の開発に成功している[1,2]。本研究では、金属応答部位として **15-Crown-5-Ether** を導入した新規色調変化型ゲル化剤 **15-Crown-5-AAC-C6-COOH** を設計・合成した（Fig. 1）。本分子はホストーゲスト相互作用などを駆動力として、水溶液中で K^+選択的に自己集合することで迅速なゲル形成ならびに色調変化を示すことが確認されたので、その詳細について報告する。

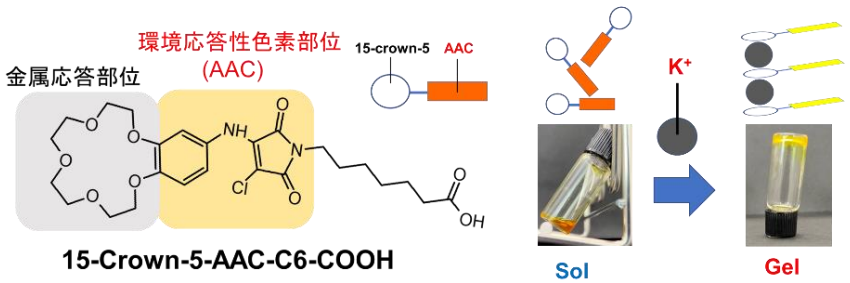


Fig. 1. Structures of hydrogelator, pictures and schematic representation.

1) R. Ochi, K. Kurotani, M. Ikeda, S. Kiyonaka, and I. Hamachi, *Chem. Commun*. **2013**, *49*, 2115.
2) R. Oosumi, M. Ikeda, A. Ito, M. Izumi, and R. Ochi, *Soft Matter.* **2020**, *16*, 7274.

© The Chemical Society of Japan

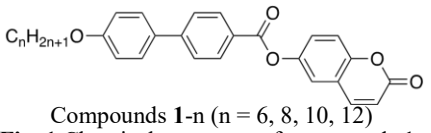
Relationship between Liquid Crystal and Organogel Formed by Low Molecular Weight Gelators with Coumarin Skeleton

([1]*Faculty of Engineering, Yamaguchi University*, [2] *Advanced Technology Institute, Yamaguchi University,* [3]*Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*) ○ Yuri Hatsuda,[1] Ryo Narusaka,[1] Yuki Morita,[2] Kosuke Kawabe,[3] Hiroaki Okamoto.[3]

Keywords: Coumarin Skeleton; Organogel; Low Molecular Weight Gelators; Liquid Crystal;

In our previous works[1)], it was found that some low molecular weight compounds having liquid crystallinity gelated various organic solvents when compounds were heated and dissolved in solvents and cooled. Gelation was involved in the statement which thermotropic liquid crystal phase were existed. However, the relationship between liquid crystal and gel was not elucidated.

In this study, compounds **1**-n (Fig. 1) were synthesized and examined gelation ability in several organic solvent. Furthermore, it was predicted that molecular arrangements by small angle X-ray diffraction so that the relationship between liquid crystal and gel was considered.



Compounds **1**-n (n = 6, 8, 10, 12)
Fig. 1 Chemical structures of compounds **1**-n

Compounds **1**-n added in amount of 2wt% or less were able to gelate 1-octanol, DMSO and PC (Table 1). In PC gel, gelation was possible with a smaller amount of addition by elongation of the alkyl chain in compounds **1**-n.

Table 1 Critical gel concentration in each solvent

Solvents	Compounds (Concentration / wt%)			
	1-6	**1**-8	**1**-10	**1**-12
1-Octanol	G (2.0)	G (0.3)	G (0.8)	G (0.8)
DMSO	G (2.0)	G (1.0)	G (0.6)	G (0.8)
PC	G (2.0)	G (0.8)	G (0.5)	G (0.5)

G = Gel, I = Insoluble, S = Sol
DMSO = Dimethyl sulfoxide, PC = Propylene carbonate

In addition, the peak of X-ray profile was at 2θ = 2.28° (Fig. 2). Molecular modeling of 10wt% PC gel was predicted from the layer spacing (38.7Å) calculated by Bragg's equation. It was predicted that compound **1**-10 in PC gel formed fibrous aggregation (Fig. 3).

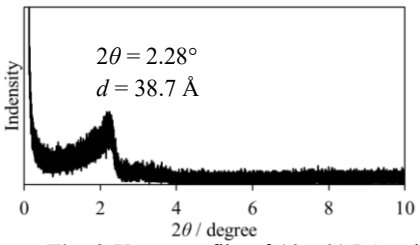


Fig. 2 X-ray profile of 10wt% PC gel formed by compound **1**-10

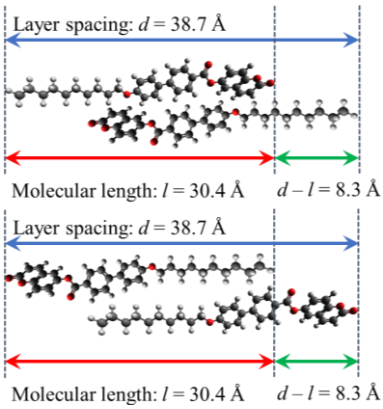


Fig. 3 Prediction of molecular modeling in 10wt% PC gel formed by compound **1**-10

In this presentation, the relationship of self-assembly structure between the liquid crystal phase of compounds **1**-n and organogels formed by them will be considered.

Ref: 1) F. Zhang *et al*., *Chem Lett*. **2005**, *34*, 8

© The Chemical Society of Japan

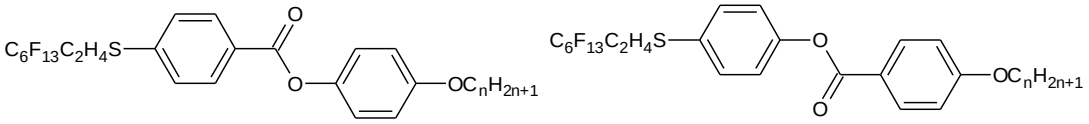
Thermal Properties of Organogels Formed by Phenyl Benzoate Derivatives Having Fluoroalkyl Group at Terminal Position

([1]*Faculty of Engineering, Yamaguchi University*, [2] *Graduate School of Sciences and Technology for Innovation, Yamaguchi University*, [3] *Advanced Technology Institute, Yamaguchi University*)
○Ryotaro Takenaka [1], Junya Yamaguchi [2], Kotaro Kanetada [2], Ryoichiro Yoshihara [2] , Kenta Matsumoto [2] , Yuki Morita [3] , Hiroaki Okamoto [2]

Keywords: Fluoroalkyl group; Low Molecurar Weight Organic Gelator; Gelation Properties; Phenyl Benzoate Derivatives; Thermal Properties

In our previous work, it was found that some low molecular weight compounds having fluoroalkyl group at the terminal position formed organogels by cooling after heating and dissolving in various organic solvents. While relationship between molecular structures and gelation properties was not elucidated.

In this study, properties of organogels formed by phenyl benzoate derivatives having fluoroalkyl group (Figure 1) were synthesized and evaluated.



Compounds **1**-n (n = 4, 6, 8, 10, 12) Compounds **2**-n (n = 4, 6, 8, 10, 12)

Figure 1. Chemical structures of compounds **1**-n and **2**-n

The gel-sol transition temperature of propylene carbonate gels formed by compounds **1**-n and **2**-n was shown in figure 2.

Compound **1**-n added in amount of 1wt% or less were able to gelate propylene carbonate. In addition, the gel-sol transition temperature of 5wt% gel formed by compound **1**-10 was highest in four compounds. It was considered that the thermal properties were affected by carbon chain length of alkyl group at the terminal position and orientation of ester group in the compounds.

In this presentation, the thermal properties of organogels will be considered by gel-sol transition temperatures and thermodynamic behavior.

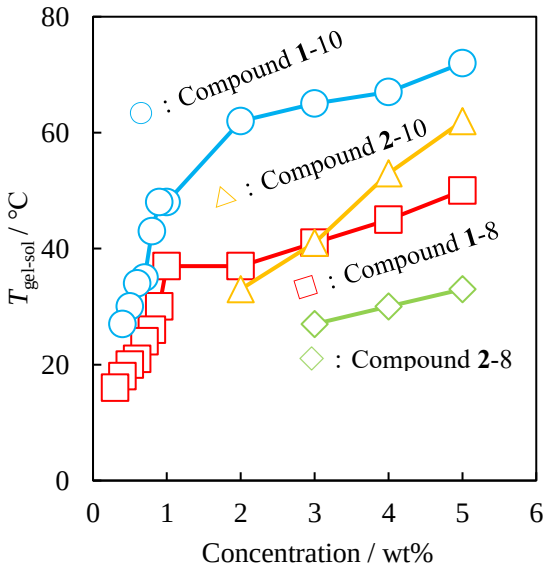


Figure 2. Gel-sol transition temperature of propylene carbonate gels

© The Chemical Society of Japan

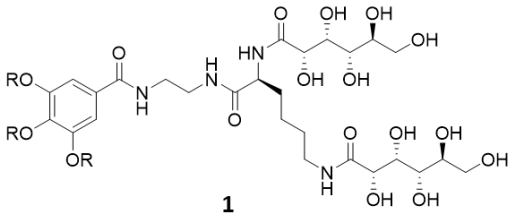
L-リシンを介してアルコキシ基をもつ没食子酸と連結した糖誘導体の合成と水/有機溶媒二相系からの色素除去

（山形大院理工）○伊藤 和明・笹岡 雄生・海老澤 拓哉
Synthesis of Amphiphilic Sugar Derivatives Linked with Gallic Acid Bearing Alkoxy Groups through L-Lysine Moiety: Dye Removal in Water-Organic Solvent Bi-phase Systems (*Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University*) ○Kazuaki Ito, Yuuki Sasaoka, Takuya Ebisawa Teruyuki

Amphiphilic small molecules constructed from two sugar moieties and a gallic acid bearing alkyl side-chains via L-lysine linkage were synthesized. The sugar-based amphiphiles exhibited the fibrous self-assembly via emulsification in heterogenous water-organic solvent bi-phase systems. Removal of organic dyes from aqueous solution by using self-assembly of the amphiphiles in the bi-phase systems showed quantitative removal of organic dyes such as Tartrazine and Indigo Carmine.
Keywords; Amphiphiles; Dye Removal; Water/Organic Solvent Biphase System

L-リシンを介してアルコキシ基をもつ没食子酸と二つの糖部位とを連結した両親媒性化合物を合成した。この両親媒性化合物は，水/有機溶媒の二層系中で振とうすることでエマルジョン形成し，静置すると水/油界面付近に集合体を与えた。形成した集合体の構造は SEM および TEM 観察から幅数十 nm の繊維が絡みあった網目状構造であることが示された。IR スペクトルから，アミド基間の水素結合形成とアルキル基間のファンデルワールス力が会合体形成に寄与していることが示された。

水に溶解した親水性の高い色素(Tartrazine, Indigo Carmine)は有機溶媒を用いた液−液抽出では抽出できないが, 両親媒性化合物を用いることでほぼ定量的に抽出することが可能となった。色素抽出率は，用いる有機溶媒や色素濃度にいくらか影響は受けるものの高い抽出率を示した。



a: R =C_4H_9, **b**: R= C_8H_{17}, **c**: R = $C_{12}H_{25}$

Figure 1. Sugar derivatives linked with benzoic acid bearing tris alkoxy groups through L-lysine moiety

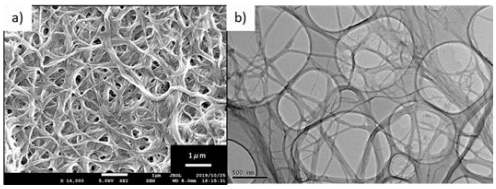


Figure 2. (a) SEM and (b) TEM images of **1a** from water-chloroform mixture

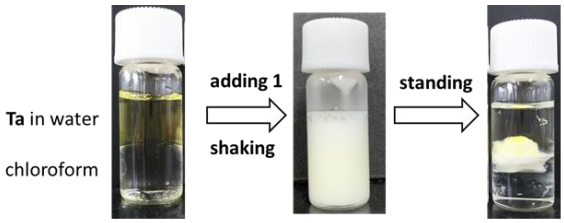


Figure 3. photograph of a dye (tartrazine: **Ta**) that was removed from aqueous solution by using **1a**.

1) Y. Kominato, K. Ito, Y. Sasaoka, K. Ito, *Chem. Lett.*, **2020**, *49*, 1270. K. Ito and K. Ito, *Chem. Lett.*, **2021**, *50*, 903.

© The Chemical Society of Japan

ハニカム状多孔質体に支持された多細胞型脂質膜小胞の調製

（芝浦工大理工院）松村 一成・○野崎 涼太・山川 和真・木下 湧登

Preparation of Multicellular Lipid Vesicle Supported by Micro-Honeycomb Porous Film

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

Although various techniques for immobilizing liposome on solid substrate have been successfully achieved [1)], preparation of stable multicellular lipid vesicles such as biological tissue has not yet been reported due to fluidity and fragility of lipid membrane. Herein we demonstrate the preparation of a lipid vesicles array in the micro-honeycomb porous film, whose framework structure prevents collapse and fusion of lipid vesicles but not the communication between each compartment. The honeycomb porous polymer films with a pore size of 5~15 μm were self-assembled using the breath-figure method, and then silica coating were synthesized by using the Sol-Gel method. Lipid vesicles were prepared in the porous films by applying liposome preparation methods such as electroformation, natural swelling, and solvent dispersion. Fluorescence microscopic study indicates that the honeycomb porous material stably supported the liposomes. Our technique must be a key to the development of liposome engineering from artificial cell to tissue.

Keywords : Liposome; Lipid Bilayer Membrane; Honeycomb Film; Supported Bilayer Membrane; Self-Assemble

生体膜の研究・利用のために人工のリン脂質二重膜を基板に支持させる様々な手法が開発されているが [1)]、生体組織のような多細胞型の脂質膜を作製するような手法は未だ開発されていない。本研究では、ハニカム状多孔質膜を支持体することで多細胞型の人工リン脂質膜組織を作製した。5~15 μm の孔径をもつハニカム多孔質高分子フィルムを Breath-Figure 法を用いて自己組織的に作製した後、Sol-Gel 法でシリカ皮膜を形成した。リポソーム作製方法であるエレクトロフォーメーション法・自然膨潤法・溶媒置換法などを適用することで孔内に脂質膜小胞を形成させ、その構造を蛍光顕微鏡で観察すると、ハニカム多孔質体がリポソームを安定的に支持していることが確認された。ハニカム状多孔質体の骨格は脂質膜の崩壊や融合を防ぐ一方、各孔間の物質移動を妨げないので多細胞的な脂質膜組織を作る上で理想的である。

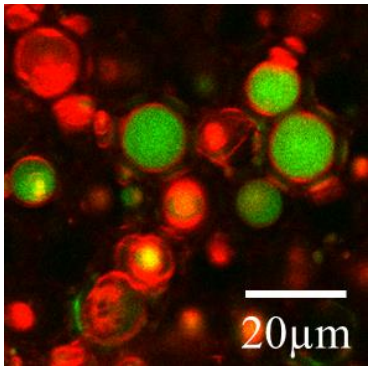


Fig. Confocal fluorescence microscopy image of lipid vesicle structure in honeycomb-film. The lipid vesicles stained with Rh-PE (red) encapsulate calcein (green).

1) a) Y. Kasuya, K. Tsukamoto, D. Yamada, K. Matsumura, *Chem. Lett.* **2012,** *41*, 1191. b) Y. Kasuya, M. Ohtaka, K. Tsukamoto, Y. Ikeda, K. Matsumura, *Chem. Lett.* **2008**, *37*,588

© The Chemical Society of Japan

カチオン性界面活性剤膜の分子充填と水和状態の関係

（筑波大学[1]）○中村 祐菜[1]・菱田 真史[1]・山村 泰久[1]・齋藤 一弥[1]
Relation between hydration state and molecular packing of cationic surfactants in membrane
([1]*University of Tsukuba*) ○Yuna Nakamura[1], Mafumi Hishida[1], Yasuhisa Yamamura[1], Kazuya Saito[1]

We investigated the relation between the aggregation structure and the hydration state of surfactants by focusing on the packing structure of hydrophilic groups in the bilayers of cationic surfactants. The addition of *n*-alkane (or *n*-alcohol) to the bilayers increased both the number of hydration water per surfactant molecule and the occupied area by the hydrophilic groups. Their positive correlation indicates enhanced hydration as the hydrophilic groups were more exposed to the aqueous phase. Dependences of the hydration state on membrane structures (bilayer or interdigited) and on surfactant concentrations were also investigated.
Keywords : hydration; THz spectroscopy; cationic surfactants; membrane

界面活性剤の水中での凝集構造形成に対する周囲の水の役割は未だ解明されていない。一方近年、テラヘルツ時間領域分光法（THz-TDS）で観測される界面活性剤の水和状態が凝集構造によって異なることが報告され、構造形成に水が大きな役割をもつことが示唆された[1]。本研究では、親水基の充填状態の違いに着目し、凝集構造によって水和状態が異なる機構を検討した。カチオン性界面活性剤 DDAC（$(C_{12}H_{25})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$）や DODAC（$(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$）、DAHC（$C_{12}H_{25}N^+H_3Cl^-$）の二分子膜に直鎖アルカンや直鎖アルコールを添加することで分子の充填状態を変化させ、それに伴う束縛水の量の変化を調べた。水和状態は THz-TDS、充填状態は広角 X 線回折を用いて調べた。

実験条件で二重膜を維持する DDAC と DAHC では、水層に露出した親水基の断面積 *S* と束縛水量 *n* に正の相関があった（Fig. 1）。一方 DODAC では、疎水基が水層に露出し *S* が大きくなる指組膜で、二重膜の時より *n* が小さかった。さらに、界面活性剤濃度を高くし膜間の水層の厚みを小さくすると、*S* が一定かつ水層が水和層より十分大きいにもかかわらず *n* が小さくなることも分かった。発表では、水和状態が親水基の充填状態だけでなく膜間の水層の厚みにも依存する原因についても議論する予定である。

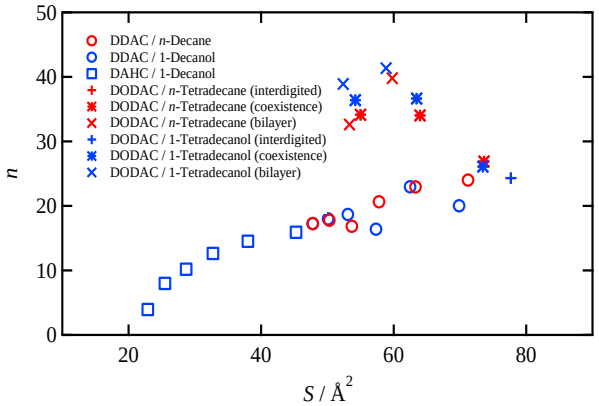


Fig.1 Relation between *n* and *S*.

1) Transition of the hydration state of a surfactant accompanying structural transitions of self-assembled aggregates. M. Hishida and K. Tanaka, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **2012**, *24*, 284113.

© The Chemical Society of Japan

日本化学会 第102春季年会 (2022)

リン酸基含有ポリマーが発現する機能と界面化学物性の相関に関する実験的考察

（東邦化学工業[1]）○對馬 大郎[1]・菅 彰[1]・佐藤 勝俊[1]

Experimental consideration on the correlation between the function expressed by the phosphate group-containing polymer and the interfacial chemical characteristics

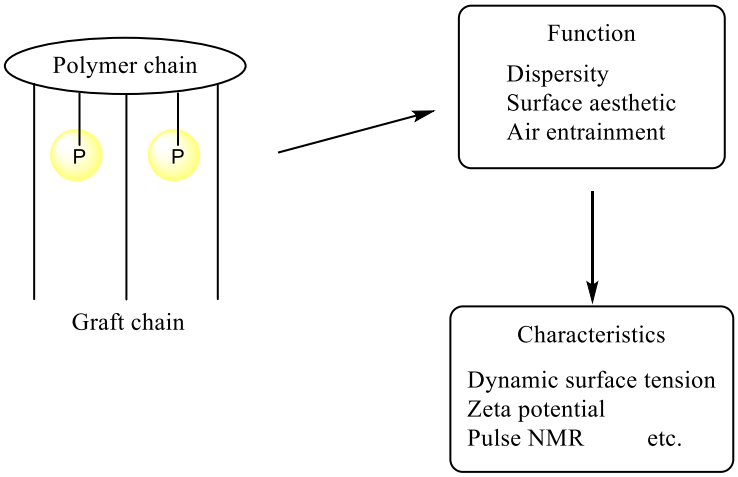
([1]*Toho Chemical Industry Co., Ltd.)*

Polymer compounds, especially polymers with graft chains, play a dispersive function in the production of concrete, which is a building material. A lot of research and development has been done so far, and most of them are mainly polymers having a carboxylic acid group. On the other hand, as the development becomes saturated, new functions such as sustainability and higher functionality other than the distributed function are required. The phosphoric acid group-containing polymer treated in this paper has achieved functions such as air entrainment and surface aesthetics in addition to this concrete dispersibility. Based on the recognition that these function additions are derived from the structural properties of the polymer, the interfacial chemical properties such as zeta potential and dynamic surface tension were evaluated, and their correlation was experimentally considered.

Keywords : Interface activity

高分子化合物、特にグラフト鎖を有するポリマーは、建設材料であるコンクリートの製造において分散機能を担う。これまで数多くの研究開発が成されてきており、その多くはカルボン酸基を有するポリマーを主としたものとなっている。一方で、開発が飽和になるにつれ分散機能付与以外の新たなサステナビリティや高機能化といった機能付与が求められている[1,2]。

本稿にて扱うリン酸基含有ポリマーは、このコンクリート分散性と併せて、空気連行や表面美観などの機能付与を達成させた。これら機能付与はポリマーの構造特性に由来するものであるという認識の基、ゼータ電位や動的表面張力といった界面化学物性を評価、それらの相関について実験的に考察した。



1) 菅 彰：減水成分の化学合成から考える未来志向の化学混和剤，コンクリート工学, Vol. 58, No. 1, pp. 78-80, 2020

2) 高山 勝行 他：表面美観効果を有する新規化学混和剤の開発，コンクリート工学, Vol. 39, No. 1, pp. 541-546, 2020

© The Chemical Society of Japan

[P4-2am] 21. Energy and Related Chemistry, Geo and Space Chemistry

Thu. Mar 24, 2022 9:40 AM - 11:10 AM P4 (Online Meeting)

[P4-2am-01] Fabrication and Characterization of Field Effect Transistors of using Benzothiazinophenothiazine Derivatives

○Weichun Jason Weng[1], Tomoki Nishiyama[2], Takayoshi Kuroda-Sowa[2], Masahiko Maekawa[2], Takahashi Okubo[2], Shun Motoshio[1] (1. Faculty of Science and Engineering,Kindai University , 2. Res.Ins for science and Technology,Kindai University)

[P4-2am-02] Electrochemical nanomaterials interface engineering of high-performance dye-sensitzed solar cells employing PEDOT as a hole-transport layer

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

[P4-2am-03] Chemical bath deposition of nanostructured TiO_2 films using titanium oxoclusters and its application for perovskite solar cells

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

[P4-2am-04] Nanomaterials interface engineering of perovskite solar cells based on niobium-doped ultrafine TiO_2 nanoparticles

○Nagisa Hattori[1], Mizuki Yamazaki[1], Akihiro Noritake[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1] (1. Gifu University)

[P4-2am-05] Preparation of metal oxide thin films consisting of nanoparticles by LB technique and application to dye-sensitized solar cell

○Masashi Takahashi[1], Kaoru Okajima[1], Haruki Shibata[1], Kohei Okura[1] (1. Tokyo City University)

[P4-2am-06] Fabrication and Characterization of Perovskite Solar Cells Using Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition as Electron Transport Layer

○Yoshihiro Nagata[1], Reina Yano[1], Yoshifumi Aoi[1] (1. The Univ. of Ryukoku)

[P4-2am-07] *V-I* Characteristics of Cu-Zn Voltaic Cell: Dependence on pH of Electrolyte Solutions

Haruto Shiihashi[1,2], ○Kiyoshi Takeda[3] (1. Jr-Dr Cultivation Program at Naruto Univ. of Educ., 2. JHS attached to Naruto Univ. of Educ., 3. Naruto Univ. of Educ.)

[P4-2am-08] Morphology Control of Zn deposition by Binary Na-Zn Aqueous Electrolytes and Its Application to Secondary Batteries

○Koki Tsuchikane[1], Masahiro Shimizu[1], Susumu Arai[1] (1. Shinshu University)

[P4-2am-09] Electrochemical Protonation/Deprotonation of Oxides and its Application to Secondary Batteries

○Daisuke Nishida[1], Masahiro Shimizu[1], Susumu Arai[1] (1. Shinshu University)

[P4-2am-10] Optimal selection of sensitizer for plasmon-enhanced triplet annihilation-based upconversion system

○Seiya Fukumura[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] (1. Nihon university)

[P4-2am-11] Effect of localized surface plasmon resonance on photophysical properties of thermally activated delayed fluorescence molecule (4CzIPN)

©The Chemical Society of Japan

○Yu Aoki[1], Kosuke kosuke[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon university）

[P4-2am-12] Crystal structure control of hybrid lanthanide nanoparticles for highly efficient up-conversion luminescence

○Ryusuke Mizoguchi[1], mitsunori ota[1], Ayumi Ishii[1] （1. Teikyo University of Science）

[P4-2am-13] Plasmon-induced thermal activation of sensitizer/emitter energy transfer in triplet annihilation-based upconversion system

○Akira Yamada[1], Riku Watanabe[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P4-2am-14] Machine learning analysis of photocurrent response data for ternary composite oxides

○Yoshinari Konishi[1], Kazuhiro Sayama[1] （1. National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)）

[P4-2am-15] Optical property changes of porphyrin MOFs by interacting with surface plasmon resonance of anisotropic silver nanoparticles

○koki honma[1], Kosuke Sugawa[1], Joe Otsuki[1] （1. Nihon University）

[P4-2am-16] Fabrication of Mo-doped $BiVO_4$ Photoelectrodes and their Photoelectrochemical Properties

○Waka Matsumoto[1], Shinya Higashimoto[1] （1. Osaka institute of technology）

©The Chemical Society of Japan

ベンゾチアジノフェノチアジン誘導体を用いた電界効果トランジスタの作製及び特性評価

(近畿大理工[1]・近畿大理工総研[2]) ○翁 偉峻[1]・西山 智貴[1]・本塩 駿[1]・前川 雅彦[2]・黒田 孝義[1]・大久保 貴志[1]

Fabrication and Characterization of Field Effect Transistor of using Benzothiazinophenthiazine ([1]*Faculty of Science and Engineering, Kindai University,* [2]*Res.Ins for science and Technology, Kindai University*)
○Weichun Weng[1], Tomoki Nishiyama[1], Shun Motoshio[1], Masahiko Maekawa[2], Takayoshi Kuroda-Sowa[1], Takahashi Okubo[1]

The performance of organic thin-film transistors (OFETs) is highly dependent on the carrier mobility of the organic semiconductors. We have fabricated OFETs consisting of benzothiazinophenothiazine derivatives as the active layer on silicon wafer with a SiO2 insulating layer and measured the output and transfer characteristics of the OFETs. We also determined the carrier mobility of the benzothiazinophenothiazine derivatives from the analysis of the OFET characteristics. In this presentation, we will also report on the physical properties of the transistors.
Keywords: OFETs; carrier mobility; output characteristic; transfer characteristic

有機電界効果トランジスタ（OFET）性能は有機半導体材料のキャリア移動度に大きく依存する。我々は Au 電極がパターニングされた SiO_2 をゲート絶縁膜としたシリコンウェハーを用いて OFET を作製した。まず、シリコン基板洗浄および UV/オゾン処理を行い、HMDS(Hexamethyldisilazane)の SAM(Self-Assembled Monolayer)処理を成膜した後、ベンゾチアジノフェノチアジン誘導体（Fig.1）のクロロホルム 1Wt%溶液を 2000 回転でスピンコートした。次に、窒素中で 100℃にて 30 分間アニールを行いベンゾチアジノフェノチアジン誘導体を活性層とした OFET を作製した。作製した OFET の出力特性（Fig. 2）と伝達特性（Fig. 3）を解析することで、ベンゾチアジノフェノチアジン誘導体のキャリア移動度を求めた。当日はベンゾチアジノフェノチアジン誘導体の物性も併せて報告する。

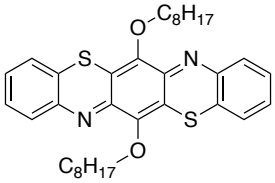


Fig.1 ベンゾチアジノフェノチアジン

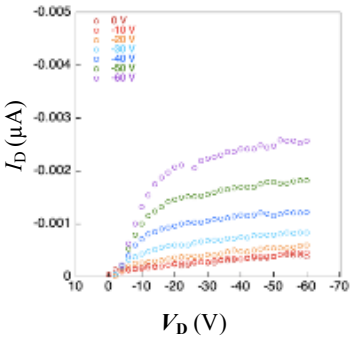


Fig.2 出力特性

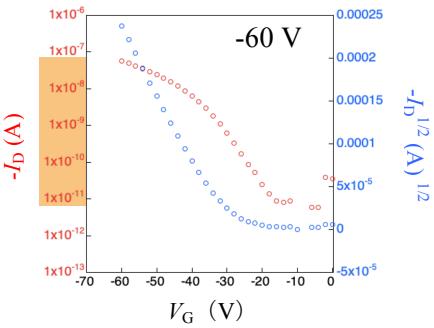


Fig.3 伝達特性

© The Chemical Society of Japan

PEDOT を正孔輸送層とする高性能色素増感太陽電池の電気化学的ナノ界面構築

（岐阜大工[1]）○原田　里菜[1]・杉浦　隆[1]・萬関　一広[1]
Electrochemical nanomaterials interface engineering of high-performance dye-sensitized solar cells employing PEDOT as a hole-transport layer (*Faculty of Engineering, Gifu University*)
○Rina Harata[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1]

Dye-sensitized solar cells (DSSC) have been commercialized mainly towards the use for IoT sensing applications in recent years. Organic-inorganic nanocomposite films consisting of porous TiO_2 films and conducting polymers designed at a nanoscale offer opportunities for the creation of high-performance solid-state DSSC. We focused here on how to control the 3D interface structures of TiO_2/Z907 dye/PEDOT films, where *in-situ* photoelectochemical polymerization was adapted for the PEDOT deposition as a hole-transport material. The improved power conversion efficiency of the solid-state DSSC was rationalized as being due to several factors including the dye adsorption parameters.
Keywords：dye-sensitized solar cells, TiO_2, photoelectrochemical polymerization, PEDOT

近年、IoT 用途をはじめとする色素増感太陽電池の実用化が進んでいる。高効率光電変換のための要は、有機電子材料を含む緻密な有機・無機ナノハイブリッド材料の設計である。本研究では、固体型素子に展開できる多孔質酸化チタン/色素薄膜とポリチオフェン系導電性高分子から成るハイブリッド化[1]に注目している。特に、ナノ形態を制御した多孔質酸化チタン/色素基板を用い、光照射下における正孔輸送層 PEDOT の *In-situ* 電気化学的重合挙動を可視化する手段で、高性能化を目指している[2]。今回、基準色素として汎用されている Ru 錯体色素（Z907）を用い、多孔質酸化チタン光電極への色素吸着条件、電気化学重合条件の相互の最適化によって、発電効率の向上に成功した。一例として、Figure 1 に示す PEDOT 積層後の表面 SEM 像に示すように、CH_3CN/*t*-BuOH 中での色素吸着時間（吸着状態）の差が PEDOT の製膜均一性、3D ナノ界面の形成に大きく影響する因子であることが分かった。発電性能との相関について議論する。

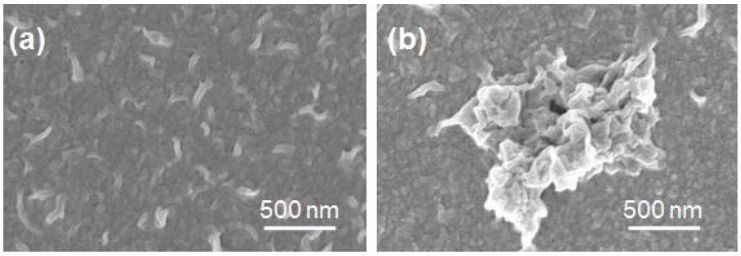


Figure 1 *In-situ* 光電気化学重合による PEDOT 積層後（TiO_2/色素/PEDOT 界面形成後）の表面 SEM 像　色素吸着時間：(a) 8 時間、(b)24 時間

[1] 萬関一広, *表面技術*, **2015**, 66, 141.
[2] K. Manseki, Y. Nagao, T. Sugiura, *The 97th CSJ Annual Meeting*, **2017**, 3PA-024.

© The Chemical Society of Japan

チタンオキソクラスターによるナノ構造 TiO_2 の CBD 製膜とペロブスカイト太陽電池への応用

（岐阜大工 [1]）○成田了規 [1]・Shinapol Toranathumkul[1]・杉浦隆 [1]・萬関一広 [1]
Chemical bath deposition of nanostructured TiO_2 films using titanium oxoclusters and its application for perovskite solar cells ([1]*Faculty of Engineering, Gifu University*), ○Ryoki Narita[1], Shinapol Toranathumkul[1], Takashi Sugiura[1], Kazuhiro Manseki[1]

Halide perovskite solar cells have received much attention in the research field of emerging photovoltaics because of their potential cost-effective production. One of the important issues to boost their power conversion efficiency includes nanoscale engineering of metal oxide layers often used as a scaffold for the perovskite layer. We present here chemical bath deposition (CBD) of nanostructured TiO_2 films using an aqueous solution of titanium oxoclusters that have been previously synthesized in our group. The deposited TiO_2 films grown directly from F-doped SnO_2 (FTO) substrates in the CBD process were analyzed by means of Scanning Electron Microscope and X-ray diffraction. The polycondensation of the titanium oxoclusters in the CBD at 70°C resulted in the formation of rod-shaped TiO_2. By using the obtained annealing-free TiO_2/FTO substrates, we also investigated how the 3D nanostructures of the TiO_2 layers affected the performance of organic-inorganic lead halide perovskite solar cells.
Keywords：TiO_2, perovskite solar cells, chemical bath deposition

低コスト製造が可能なペロブスカイト太陽電池が注目されている。ペロブスカイト層の土台となる酸化チタンや酸化スズ等のナノスケール酸化物層の開発は、高効率発電の要素技術のひとつである。本研究では、低分子のチタンオキソクラスター水溶液[1]を原料とするナノ構造酸化チタンの CBD 製膜法に着目した。FTO ガラス基板上における析出挙動について SEM、XRD 測定等により明らかにするとともに、アニールフリーの酸化チタン基板を用いて鉛ハライドペロブスカイトを積層し、太陽電池の発電機能について調べた。

一例として、70℃、5 時間の反応で得られた基板表面の SEM 像を示す（Figure 1）。SEM 観察により、FTO 基板表面からロッド状の TiO_2 が緻密に析出することを明らかにした。CBD の反応時間・温度に依存して変化する酸化チタン薄膜の 3D ナノ構造と、有機-無機鉛ハライドペロブスカイト太陽電池の機能相関について議論する。

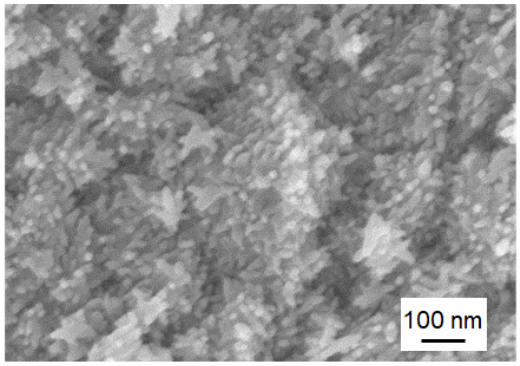


Figure 1 CBD 法による TiO_2 製膜後の表面 SEM 像

[1] K. Manseki et al., *CrystEngComm*, **19**, 5817-5819 (2017).

© The Chemical Society of Japan

Nb ドープ超微粒子 TiO_2 を基盤とするペロブスカイト太陽電池のナノ界面エンジニアリング

（岐阜大工[1]）○服部　凪紗[1]・山﨑　瑞木[1]・則竹　亮広[1]・杉浦　隆[1]・萬関　一広[1]
Nanomaterials interface engineering of perovskite solar cells based on niobium-doped ultrafine TiO_2 nanoparticles ([1]*Faculty of Engineering, Gifu University*) [1]○Nagisa Hattori,[1] Mizuki Yamazaki,[1] Akihiro Noritake,[1] Takashi Sugiura,[1] Kazuhiro Manseki

Titanium dioxide (TiO_2) nanoparticles have been extensively studied in the fields of solar-driven technologies, such as photocatalysts and photovoltaics. One of the examples includes the application for halide perovskite solar cells as an electron transport layer (ETL). We have recently reported on the low-temperature synthesis of nanostructured anatase and rutile TiO_2 particles. The purpose of this work is to examine the use of our niobium-doped ultrafine TiO_2 nanoparticles for perovskite solar cells. For the non-doped and niobium-doped TiO_2, several TiO_2/FTO substrates have been prepared with spin-coating using those dispersed TiO_2 precursor solutions. We will discuss how the sintering strategies and niobium doping affects the performance of tri-cation lead halide perovskite solar cells.
Keywords：perovskite solar cells, TiO_2, ultrafine particles

酸化チタン（TiO_2）ナノ粒子は、光触媒や太陽電池等の光エネルギー変換の研究分野において盛んに研究されている。一例として、ハライドペロブスカイト太陽電池の電子輸送層（ETL）として利用されている。本研究では、太陽電池の高性能技術の開拓を目指し、低温合成法で緻密にナノ構造を制御することが可能な TiO_2 微粒子[1]と発電との機能相関について調べている。

今回、シングルナノメートルスケールのアナターゼ型 TiO_2 超微粒子（Figure 1）の利用に着目し、ノンドープおよびニオブドープ TiO_2 超微粒子を基盤とする鉛ハライドペロブスカイト太陽電池の発電機能について調べた。超微粒子の水/エタノール分散液の濃度を 5 wt%、10 wt%、15 wt%、20wt%と変化させ、同回数のスピンコート後 500℃でそれぞれ熱処理した。製膜した各 TiO_2 膜の ETL としての評価を行ったところ、トリプルカチオン型鉛ハライドペロブスカイト[2]を組み合わせた場合、ノンドープの系では 15 wt%の条件で発電効率が最大となった。TiO_2 基板の熱処理条件に依存する発電性能やニオブの効果について議論する。

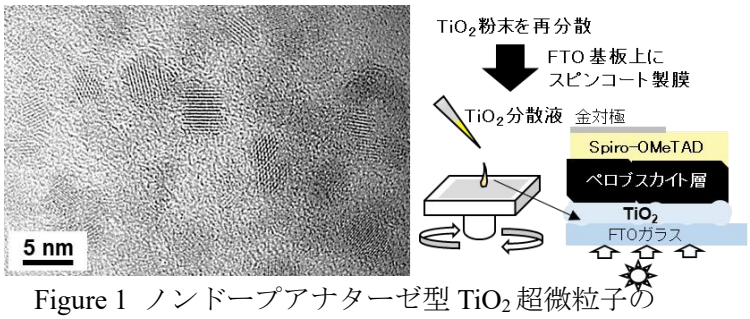


Figure 1 ノンドープアナターゼ型 TiO_2 超微粒子の TEM 像(左)と素子作製の概念図(右)

[1] 服部凪紗, Shinapol Toranathumkul, 山﨑瑞木, 杉浦隆, 萬関一広, The 101th CSJ Annual Meeting (2021), P03-3am-24.
[2]（光吸収層の一例）P. Zhao et al., *Adv. Mater.*, **30**, 1802763 (2018).

© The Chemical Society of Japan

LB 法による金属酸化物ナノ粒子薄膜の調製と色素増感太陽電池への応用

（東京都市大理工）○高橋政志・岡嶋郁・柴田春樹・大倉光平
Preparation of metal oxide thin films consisting of nanoparticles by LB technique and application to dye-sensitized solar cell (*Faculty of Science and Engineering, Tokyo City University*) ○Masashi Takahashi, Kaoru Okajima, Haruki Shibata, Kohei Okura

Preparation of metal oxide thin films consisting of various nanoparticles was attempted by Langmuir-Blodgett (LB) method using cationic film materials. Structural characterization of the resulting nanoparticulate films indicated that the LB method is excellent in uniform and precise film thickness control. These particulate LB films were applied to an electrode of dye-sensitized solar cell as a blocking layer, examining effect on photovoltaic performance. As a result, it was found that the TiO_2 particulate film prepared by the LB method showed the highest conversion efficiency when three layers were deposited.
Keywords : Langmuir-Blodgett method, nanoparticulate thin film, metal oxide nanoparticle, dye-sensitized solar cell, blocking layer

Langmuir-Blodgett（LB）法は不溶性両親媒性物質の超薄膜を膜厚や分子配向を高度に制御しながら調製する手法として知られているが、積層前の不溶性単分子膜にナノ微粒子を吸着させることで無機超薄膜の作製にも適用可能である。そこで、本研究では LB 法を用いたさまざまな金属酸化物ナノ微粒子の製膜を検証し、あわせて得られる微粒子薄膜の色素増感太陽電池（DSSC）ブロッキング層への応用を検討した。

TiO_2、Nb_2O_5 および SnO_2 コロイドのいずれかを含む下相液上にカチオン性膜物質を単分子膜として展開し、これを LB 法で固体基板上に累積した。得られた微粒子膜について、FTIR および UV-vis スペクトルの吸光度変化から製膜性を、AFM 観察から膜の表面構造を評価した。DSSC ブロッキンギグ層は、FTO ガラス上に LB 膜を累積し、これを焼成処理によって膜中の有機物を除去することで得た。この基板上に多孔性 TiO_2 層を堆積させ、増感色素（N719）を吸着させてから Pt 対極とともにヨウ素系電解質を挟んで DSSC を作製した。セル性能は電流–電圧（*I*–*V*）特性から評価した。

スペクトル測定および AFM 観察から、LB 法で得られた TiO_2、Nb_2O_5 および SnO_2 微粒子膜はいずれも均一で、他の製膜法よりも膜厚制御に優れていることを確認した。Fig. 1 に、3 層 LB 膜から作製したブロッキング層をもつ DSSC の *I*–*V* 特性を示す。図より、TiO_2 では J_{sc} と V_{oc} が増大し DSSC の変換効率が向上したが、SnO_2 では V_{oc} が減少したことから変換効率の向上は僅かであった。

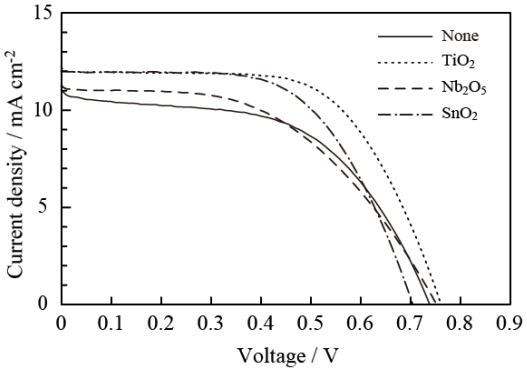


Fig. 1. *I*–*V* characteristics of DSSCs having blocking layer of various nanoparticulate films prepared by LB technique

© The Chemical Society of Japan

液相析出法を用いて作製した酸化チタン薄膜を電子輸送層として使用したペロブスカイト太陽電池の作製と評価

(龍谷大学)○永田 佳大・矢野 玲奈・青井 芳史

Fabrication and Characterization of Perovskite Solar Cells Using Titanium Dioxide Thin Films Prepared by Liquid Phase Deposition as Electron Transport Layer

(*Ryukoku University*) ○ Yoshihiro Nagata, Reina Yano, Yoshifumi Aoi

Titanium dioxide (TiO_2) thin films were prepared by liquid phase deposition (LPD) method, and were applied to electron transport layers of perovskite solar cells. The relationship between the reaction conditions of LPD method and properties of perovskite solar cells were investigated. The crystallinity of the titanium dioxide improved as the calcination temperature increased. The XPS measurement results showed that the thin film contained F, and the amount of F in the film decreased with increasing calcination temperature. The power conversion efficiency was 14.27% and F.F 0.64 when 400 °C calcined LPD-TiO_2 thin film was used as ETL of perovskite solar cell.

Keywords*：*perovskite solar cells, liquid phase deposition

金属フルオロ錯体水溶液からの金属酸化物薄膜合成法である液相析出法（LPD 法）により酸化チタン（TiO_2）薄膜を作製し、ペロブスカイト太陽電池の電子輸送層としての応用について検討した。LPD 法の反応条件や焼成温度が酸化チタン薄膜の結晶性、表面形態、化学状態、不純物含有量などに与える影響と、得られた薄膜を電子輸送層（ETL）として用いたペロブスカイト太陽電池の発電効率をはじめとする各種特性について検討した。

図 1 に得られた薄膜を 200 および 400 °C で焼成したものの XRD 回折図を示す。アナターゼ型 TiO_2 に帰属するピークが観察され、焼成温度の上昇に伴い結晶性が向上することが明らかとなった。また XPS 測定より、析出直後には薄膜中に F が含まれており、焼成温度の上昇とともに薄膜中の F の量が減少することが分かった（図 2）。

LPD 法の反応溶液の濃度を$(NH_4)_2TiF_6$ 0.15 mol/dm^3、H_3BO_3 0.20 mol/dm^3 とし、焼成温度を変化させて得られた TiO_2 薄膜を ETL として用いペロブスカイト太陽電池を作製した。未焼成の薄膜では発電されなかったが、焼成することにより発電され、LPD 法で作製した TiO_2 薄膜がペロブスカイト太陽電池の ETL として機能することが明らかとなった。また、焼成温度 400 °C で作製した TiO_2 薄膜を ETL として用いた場合に最も高い変換効率を示し、最大変換効率 14.27%、F.F 0.64 であった（図 3）。

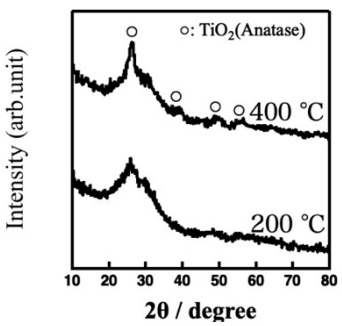


図 1：200℃及び 400℃で焼成した薄膜の X 線回折図

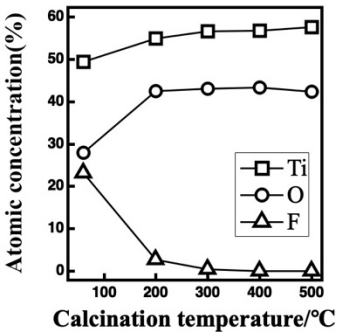


図 2：焼成温度と薄膜中の原子存在比の関係

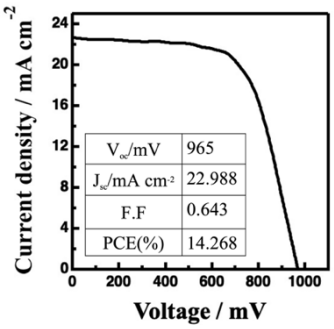


図 3：400℃で焼成した薄膜を ETL としたペロブスカイト太陽電池の IV 曲線

© The Chemical Society of Japan

銅-亜鉛系ボルタ型電池の電流−電圧特性　—電解質溶液の pH 依存性—

(鳴門教育大ジュニアドクター発掘養成講座[1]・鳴門教育大附属中[2]・鳴門教育大[3]) 椎橋 栄斗[1,2]・○武田　清[3]
V-I Characteristics of Cu-Zn Voltaic Cell: Dependence on pH of Electrolyte Solutions ([1]*Jr-Dr Cultivation Program, NUE*, [2]*JHS Attached to NUE, Graduate School of Educ, NUE*) Haruto Shiihashi[1,2]　○Kiyoshi Takeda[3]

Though the voltaic cell is an electrochemical cell of the simplest constitution, the principle of electrical power production is still ambiguous to understand. In the previous study[1)], we found the double step *V-I* characteristics in Cu-Zn system immersed in dilute H_2SO_4. In this study we have tested this behavior is common in Cu-Zn system in different electrolyte solutions and discussed the origin of double step behavior. We have measured using nine electrolyte solutions and found double step V-I characteristics in acidic solutions. The skirt at lower load resistance end appeared in acids but diminished as pH increases. The double step behavior is understood by reduction of electrical resistance due to high mobility of H^+. It was also found that the open circuit voltage trends upward with pH. However, the standard electrode potential difference of assumed electrode reaction did not give a consistent view with the experimental results.

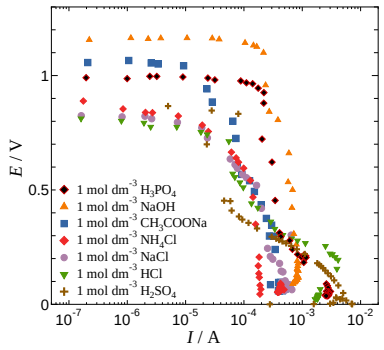


Fig. 1. *V-I* characteristics of Cu-Zn Voltaic cells with various electrolyte solutions

Keywords : V-I characteristics, Cu-Zn voltaic cell, electrolyte solutions,

銅-亜鉛系ボルタ電池は最も簡単な構成の電池であるが，発電機構は非常に複雑で，現在もよくわかっていないことが多い。我々は先行研究[1)]で，硫酸を用いた系において，*V-I* 特性が 2 段階の変化を示すことを見いだした。本研究ではその挙動が硫酸系以外でも観察されるかどうかに注目し，9 種類の異なる電解質溶液を用いて *V-I* 特性の測定を行った。その結果，酸性溶液では 2 段階での *V-I* 特性が観測されること，および pH の増加とともに負荷抵抗の小さい領域での裾が消失することがわかった。このことから低抵抗領域の裾が H^+の高い移動度に基づく溶液の電気抵抗低下によって生じていると理解された。また，pH 増加とともに開回路電圧が高くなる傾向も観察された。しかし，塩基性溶液で起こっている電極反応の標準電極電位の差から予想される起電力とは大きくかけ離れており，観測された開回路電圧を平衡起電力として解釈することが難しいことも明らかになった。

1) K. Takeda, et al, *The 100th CSJ Annual Meeting*, 1PA-017 (2020)

© The Chemical Society of Japan

Na 含有二元塩水溶液中における Zn の析出形態制御と水系二次電池への応用

（信大工）○土金 滉希・清水 雅裕・新井 進

Morphology Control of Zn deposition by Binary Na-Zn Aqueous Electrolytes and Its Application to Secondary Batteries (*Department of Materials Chemistry, Shinshu University*)

○Koki Tsuchikane, Masahiro Shimizu, Susumu Arai

Zn as a negative electrode for rechargeable batteries is attractive because of its high theoretical capacity. There is, however, critical issue about deposition morphologies; Zn grows like mossy or dendritic structures at low or high current densities, respectively. In this study, we tried to improve the morphology by coexistence of Na ions and to operate a positive electrode material of Na-ion batteries for the realization of low cost and high safety batteries. Zn ions in 1 m $ZnCl_2$ are mainly stabilized as $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ with positive charges while Zn ions 1 m $ZnCl_2$ with 6 m NaCl behave as anionic $[Zn(Cl)_n(H_2O)_{6-n}]^{2-n}$ complex. The electrostatic repulsion between the $[Zn(Cl)_n(H_2O)_{6-n}]^{2-n}$ and a working electrode with a negative charge is considered to be responsible for the large overpotential. We plant to discuss the deposition morphologies obtained from the electrolytes. *Keywords : Zinc; Deposition Morphology*

資源制約を受けない Zn は，水系で析出－溶解可能かつ体積および重量当たりの理論容量が比較的大きく，魅力的な蓄電池負極材料の 1 つである．しかしながら，低電流密度下では苔状に，高電流密度域ではデンドライト状に成長する．これが寿命低下の原因となるため，Zn を取り扱ううえでその析出形態の制御は必要不可欠である．我々は，これと Na イオン電池正極材料とを組み合わせた低コストかつ高い安全性を兼ね備えた蓄電池を検討している．本研究では，NaTFSA または NaCl を添加した二元塩型水系電解質溶液を用いて，Zn 析出形態の改善と同時に Zn イオン存在下における正極動作の検討を行った．$Zn(TFSA)_2$ または $ZnCl_2$ を 1 mol kg^{-1} (m) 溶解した系に同種のアニオンを有する Na 塩を 6 m 添加した系における Zn 析出挙動を Fig. 1 に示す．Na 塩を含まない系では，Zn 塩の対アニオンに依存せず，Zn の析出電位は同程度であった．これは，対アニオンに関わらず，いずれの系でも Zn^{2+}が主に $[Zn(H_2O)_6]^{2+}$ として存在することに起因する．他方，NaTFSA 共存下では析出電位が正側にシフトしたのに対し，$ZnCl_2$ を含む系では負側にシフトした．$ZnCl_2$ 共存下では，$[ZnCl_4]^{2-}$ の状態で存在することをラマン分光解析により確認しており，負に帯電する Pt 電極との静電的な反発により正電荷として存在する他の系と比較して最も負側で析出反応が進行したものと推察される．当日は，析出形態に与える効果についても議論する．

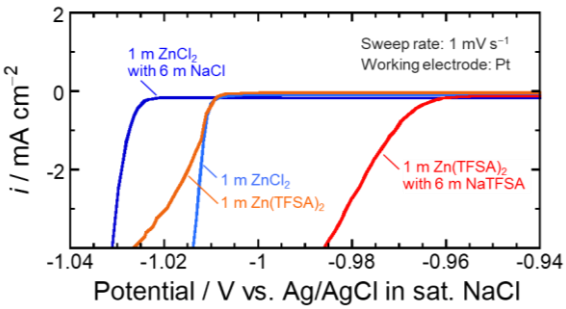


Fig. 1 Linear sweep voltammograms for Zn-deposition on a Pt electrode in aqueous electrolytes with and without Na-salt (NaCl or NaTFSA).

© The Chemical Society of Japan

酸化物の電気化学的 H^+吸蔵－放出とプロトン型二次電池への展開

（信大工）○西田 大亮・清水 雅裕・新井 進
Electrochemical Protonation/Deprotonation of Oxides and Its Application to Proton-Based Rechargeable Batteries (*Department of Materials Chemistry, Shinshu University*)
○Daisuke Nishida, Masahiro Shimizu, Susumu Arai

We have considered proton (H^+) as a carrier ion. Owing to much higher ionic conductivity originated from Grötthuss mechanism, the use of proton as a charge carrier in rechargeable batteries expects to achieve rapid charge/discharge performance as well as high safety. However, the use of an aqueous electrolyte causes the issue regarding to irreversible H_2 or O_2 evolution reactions. To the best of authors' knowledge, the reports on the protonation of TiO_2 has been limited to anatase structure. In this work, we focused on the crystal structures of active materials related to the level of conduction band to avoid the irreversible reaction. In the citric-acid buffer solution, the higher reversibility for protonation/deprotonation was observed in rutile TiO_2 rather than anatase TiO_2.
Keywords : Protonation, Oxides, Bandgap, Batteries

電気自動車などへの Li 二次電池の適用が進むなか，資源制約を受けない低コストかつ高性能な蓄電デバイスの開発が求められている．このような背景から我々は，プロトン（H^+）のキャリアイオンとしての可能性を検討している．H^+は他のイオンにはないグロータス機構により極めて高いイオン移動度を示すため，急速充放電特性と高い安全性とを兼ね備えた水系二次電池の構築が期待できる．ただし水系においては，H_2 または O_2 発生などの副反応が誘発されることが課題である．これまでに，TiO_2 の H^+吸蔵に関する電気化学活性が報告されてきたものの，anatase 型のみに限定される．本研究では，伝導帯準位に関連する結晶構造に着目し，rutile 型 TiO_2 の検討を行った．Anatase 型 TiO_2 に 1 M H_2SO_4 または 1 M CH_3COOH を適用した系では（Fig. 1a），H_2 発生が支配的であり，反応可逆率が 10%にも満たなかった．H_2 発生にともなう電極界面での pH の局所的な増大により，H_xTiO_2 から H^+が引き抜かれた（中和反応が生じた）ためと推察される．pH 変動の小さいクエン酸緩衝溶液を適用した系では，可逆率の顕著な向上が認められたものの，H^+付加の反応電位が負側にシフトする結果となった．他方，より浅い準位に伝導帯を有する rutile 型 TiO_2 は anatase 型よりも正側で H^+付加反応が進行しただけでなく，反応可逆率も改善された（Fig. 1b）．以上のことから伝導帯準位が電気化学的 H^+付加に極めて重要な因子であることが分かった．

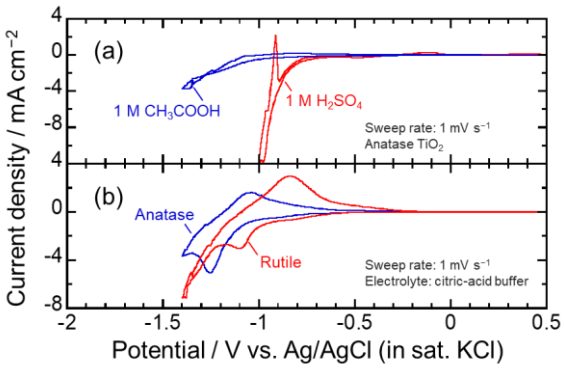


Fig. 1 Cyclic voltammograms of (a) a-TiO_2 electrodes in 1 M H_2SO_4 and 1 M CH_3COOH and (b) r-TiO_2 and a-TiO_2 electrodes in citric-acid buffer solution.

© The Chemical Society of Japan

Optimal selection of sensitizer for plasmon-enhanced triplet annihilation-based upconversion systems

(College of Science and Technology, Nihon University)○Seiya Fukumura, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Keyword: Triplet-triplet annihilation; Localized surface plasmon resonance; Pd(II) tetraphenyl tetrabenzoporphyrin; Pt(II) tetraphenyl tetrabenzoporphyrin

Among various upconversion technologies, triplet-triplet annihilation-based upconversion (TTA-UC), which can be driven by low-density light, is useful. However, its performance is still developing. We reported the conflicting effects of quenching and enhancement of TTA-UC emission by the localized surface plasmon resonance (LSPR).[1)] The purpose in this study is to clarify the difference between the sensitizers in the TTA-UC systems affected by the LSPR.

Triangular silver nanoprisms (AgPRs, TEM image: Fig. 1(a)) were hybridized with the composite films of sensitizers (Pd(II) and Pt(II) tetraphenyl tetrabenzoporphyrin: Pd-TPTBP and Pt-TPTBP) and an emitter (bis(phenylethynyl)anthracene: BPEA). The LSPR band was overlapped with the excitation wavelength of TTA-UC. The major difference between the two sensitizers was triplet-excited sensitzer/emitter intermolecular energy transfer efficiency. The efficiency, which was calculated by 1- (phosphorescence with emitter/that without emitter), was significantly decreased for the systems using Pt-TPTBP, rather than Pd-TPTBP. This difference implies that the optical interaction between the triplet-excited sensitizer and the LSPR differs, depending on the metal center.

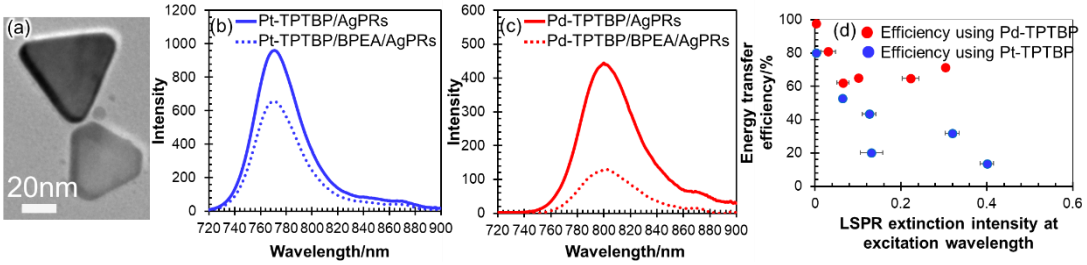


Fig. 1. (a) TEM image of AgPRs. (b) and (c) Phosphorescence spectra for hybrids of AgPRs and TTA-UC with and without emitter. (d) Calculated energy transfer efficiency.

Acknowledgment: this work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research(B) (grant no. 20H02850) from JSPS KAKENHI.

Reference: 1) S. Jin et al., *ACS Photonics*, **2018**, *5*, 5025.

© The Chemical Society of Japan

Effect of localized surface plasmon resonance on photophysical properties of thermally activated delayed fluorescence molecule (4CzIPN)

(*Collage of Science and Technology, Nihon University*) ○Yu Aoki, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Keywords: Thermally Activated Delayed Fluorescence, Localized Surface Plasmon Resonance, 4CzIPN, Fluorescence Enhancement

Triplet-triplet annihilation-based upconversion (TTA-UC), which can work even at low optical densities, is being investigated for applications in solar devices. Recently, we reported the enhancement and quenching of upconverted emission in the combined systems of TTA-UC and plasmonic silver nanoparticles.[1)] Our laboratory recently focuses on the TTA-UC consisting of thermally activated delayed fluorescent (TADF) molecules as a sensitizer for the large anti-stokes shift. In this study, we discuss the effect of LSPR on the photophysics of 1,2,3,5-tetrakis(carbazol-9-yl)-4,6-dicyanobenzene (4CzIPN) as a TADF molecule.

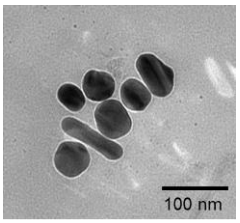


Fig.1 TEM image of AgNPs.

The Ag nanoparticles (AgNPs) with a diameter of 50 ± 8 nm (TEM image: Fig. 1) employed as a plasmonic nanoparticle showed an extinction peak at 450 nm, which was overlapped with fluorescence band (around 505 nm) of 4CzIPN. The fluorescence consists of TADF and prompt fluorescence. The hybrids of AgNPs and 4CzIPN were prepared by modifying polymer thin film containing 4CzIPN on the glass plate on which the AgNPs were immobilized with an arbitrary density (4CzIPN/AgNPs). And a polyvinylalcohol derivative (PVA) was coated on the hybridized film to prevent the attack by oxygen(4CzIPN/AgNPs/PVA). In the absence of PVA, the fluorescence of 4CzIPN was significantly quenched by the existence of AgNPs (Fig. 2(A)), indicating the efficient quenching of prompt fluorescence. On the other hand, in the presence of PVA, the total fluorescence (prompt and TADF) was slightly enhanced by the AgNPs (Fig. 2(B)). Considering Fig. 2(A) and (B), only the TADF was significantly enhanced. These results can be attributed to the change in the intersystem crossing efficiency of 4CzIPN.

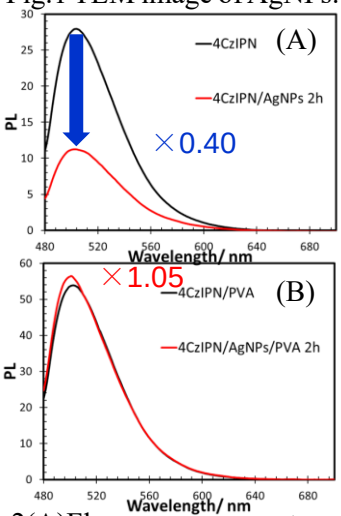


Fig.2(A)Fluorescence spectra in the absence of PVA and (B) the presence of PVA.

Acknowledgment: this work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research(B) (grant no. 20H02850) from JSPS KAKENHI.

Reference: 1) S. Jin et al., *ACS Photonics*, **2018**,5,5025.2)

© The Chemical Society of Japan

アップコンバージョン発光の高効率化に向けたハイブリッド型希土類ナノ粒子の結晶構造制御

（帝京科大生命環境 [1]）○溝口　隆介 [1]・太田　充紀 [1]・石井あゆみ [1]
Crystal structure control of hybrid lanthanide nanoparticles for highly efficient up-conversion luminescence ([1]*Faculty of Life & Environmental Sciences, Teikyo University of Science*)　○Ryusuke Mizoguchi[1], Mitsunori Ota[1], Ayumi Ishii[1]

In this study, hybrid type up-conversion materials with lanthanide nanoparticles as the core have been developed. Here, we focused on the crystal structure of the core and tried to control the crystal phase and the bonding structure in the nanocrystal. As a result, we have succeeded in controlling the luminescence wavelength and improving the luminescence efficiency of Er and Tm based nanoparticles.

Keywords : Up-conversion; Lanthanide; Nanoparticle; Crystal structure; Hybrid

希土類のアップコンバージョン（UC）発光は、発光効率が著しく低く（1%程度）、励起光源に強いレーザー光が必要であるなど、応用には多くの課題がある。これに対し本研究では、有機色素の高い光吸収能を利用した色素増感型コアシェルナノ粒子を開発し、太陽光よりも微弱な近赤外光でも UC 発光（青や緑色）を発現させることに成功している [1)]。さらに、UC 発光の効率向上を目指し、コアの結晶相や金属周辺の結合状態の制御を試みた。特に、α（cubic）およびβ（hexagonal）の二種類の相構造を示すことが知られている $NaYF_4$ をホストとした希土類フッ化物ナノ粒子 $NaYF_4$: Yb^{3+}/X^{3+} (X = Er or Tm)について、相構造の変化に伴う発光波長の制御と発光効率の向上に成功したので報告する。

$NaYF_4$:20%Yb/2%Er は、反応溶媒、時間および温度を変化させることで、二種の相構造が得られた。図 1 に XRD 測定の結果を示す。27.8, 32.5 および 46.6° に観測される回折ピークはα相に帰属され、16.9, 29.7, 30.6 および 43.4° のピークはβ相に対応する。二種のナノ粒子について 980 nm で励起した発光スペクトルを図 2 に示す。興味深いことに、結晶相の違いにより、発光波長および量子収率が大きく変化する。α相の UC 発光は非常に弱く、絶対発光量子収率 ϕ_{UC} は 0.2%であった。これに対し、β相を形成するとスペクトル形状は大きく変化し、非常に輝度の高い緑色発光が得られた（ϕ_{UC} = 5.2%）。本発表では、青色 UC 発光を示す Tm を用いたナノ粒子についても報告する。

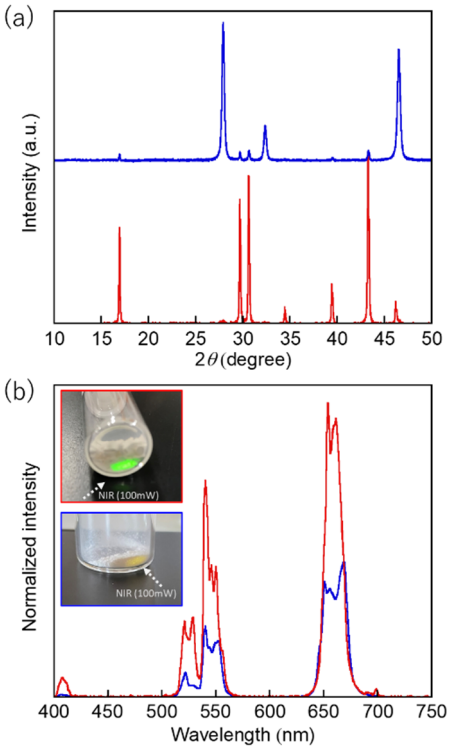


Fig. 1 (a) Powder XRD patterns and (b) UC luminescence spectra of α phase (blue line) and β phase (red line) (λ_{ex} = 980 nm)

1) A. Ishii, *Electrochemistry.* **2021**, *89*, 544-551.

© The Chemical Society of Japan

Plasmon-induced thermal activation of sensitizer/emitter energy transfer in triplet annihilation-based upconversion system

([1]*Graduate School of Science and Technology , Nihon University*, [2]*Collage of Science and Technology, Nihon University*) ○Akira Yamada,[1] Riku Watanabe,[2] Kosuke Sugawa,[2] Joe Otsuki[2]

Keywords: Triplet Annihilation-Based Upconversion; Localized Surface Plasmon Resonance; Intermolecular Energy Transfer; Metal Nanoparticles; Photothermal Conversion

Triplet annihilation-based upconversion is an optical wavelength conversion technology, and one of the problems is significant energy loss due to the multiple energy transfer processes. In particular, the intermolecular energy transfer between the sensitizer/emitter disturbs the expansion of the anti-stokes shift. While the problem is being tried by various approaches,[1,2] the efficiency was significantly improved utilizing the photothermal conversion by localized surface plasmon resonance (LSPR) of metal nanoparticles in this study. A TEM image of Au nanorods (AuNRs) used as a plasmonic nanoparticle is shown in Fig. 1. The length of AuNRs was estimated to be 28 ± 6 nm. The extinction spectrum (Fig. 2(a)) of hybrids of AuNRs with polymer film containing Pd(Ⅱ) tetraphenyl tetrabenzoporphyrin (sensitizer) and 9,10-diphenylanthracene (emitter) showed a prominent extinction band (longitudinal mode) at 1060 nm. The emission spectra of the hybrids are shown in Fig. 2(b). The upconverted emission was increased with increasing the power of the 1060 nm laser. These results suggest that the local heat generated through the LSPR excitation of AuNRs greatly improved the sensitizer/emitter upward energy transfer.

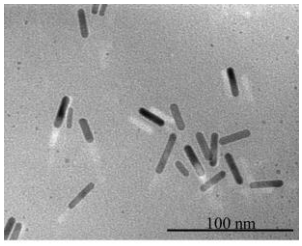


Fig. 1 TEM image of AuNRs.

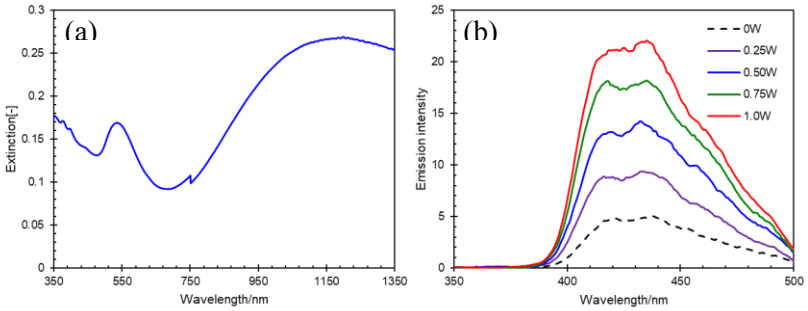


Fig. 2 (a) Extinction spectrum of hybrid and (b)upconverted emission (λ_{ex} = 635 nm) spectra of hybrids with changing the power of assist laser with 1060 nm.

Acknowledgment: this work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research(B) (grant no. 20H02850) from JSPS KAKENHI.

1) L. Li et al, *J. Phys. Chem. Lett,* **2019**, *10*, 6239. 2) W. Yin et al, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, **2021**, *13*, 57481.

© The Chemical Society of Japan

３元系複合酸化物の光電流応答データの機械学習による解析

（国立研究開発法人　産業技術総合研究所[1]）○小西　由也[1]・佐山　和弘[1]
Machine learning analysis of photocurrent response data for ternary composite oxides ([1]*National Institute of Advanced Industrial Science and Technology* (*AIST*)) ○Yoshinari Konishi,[1] Kazuhiro Sayama[1]

Machine learning was applied to the photocurrent response data of ternary composite oxides, which was accumulated in our laboratory by the high-throughput screening automatic system consisting of the automatic synthesis and the automatic photocurrent evaluation for semiconductor library. From the existing experimental data, the patterns were analyzed for the combinations of elements constituting ternary composite oxides in which the photocurrent response is likely to occur.

The experimental data of photocurrent response has been accumulated for the semiconductor library of composite oxides, which was produced by mixing up to 3 solutions selected from the coating solution group containing any one of the 30 candidate elements constituting the composite oxide, and coating and firing on conductive glass. For these data set, the correlation between the element combination and the photocurrent response was examined by some machine learning methods with the element combination as the explanatory variables and the presence or absence of the photocurrent response / its magnitude as the objective variable. The data set was divided into training data and test data and some machine learning models were trained with the training data so that the pattern of the photocurrent response of the test data could be reproduced to some extent. The combination pattern of elements in which the photocurrent response is likely to occur was found in the existing experimental data.
Keywords: Machine Learning; Composite Oxide; Photocurrent; Photoelectrode; High-throughput Screening

半導体ライブラリーの自動合成と光電流自動評価からなる高速自動探索システムによって我々の研究室で蓄積された３元系複合酸化物の光電流応答データに対して機械学習を適用した。既存の実験データについて３元系複合酸化物を構成する元素における光電流応答が生じやすい組み合わせの傾向を解析した。

複合酸化物を構成する候補元素３０種類の内のいずれか１元素を含む塗布溶液群から選ばれた３種類までの溶液を混合して導電性ガラスに塗布・焼成することにより作製された複合酸化物半導体ライブラリーに対して光電流応答を測定した実験データが蓄積されている。そのデータセットに対し、元素の組み合わせを説明変数、光電流応答の有無もしくはその大きさを目的変数として機械学習の手法により元素の組み合わせと光電流応答の相関について調べた。データセットを学習データと評価データに分割し、複数の機械学習モデルを学習データによって訓練したところ、評価データの光電流応答の傾向をある程度まで再現できた。光電流応答が生じやすい元素の組み合わせの傾向を既存の実験データから見出した。

1)　*J. Comb. Chem.* **2007**, 9, 574-581.
2)　*J. Comb. Chem.* **2010**, 12, 356-362.

© The Chemical Society of Japan

Optical property changes of porphyrin MOFs by interacting with surface plasmon resonance of anisotropic silver nanoparticles

(*Collagel of Science and Technology, Nihon University*) ○Koki Honma, Kosuke Sugawa, Joe Otsuki

Keywords: Localized Surface Plasmon Resonance; Metal Organic Frameworks; Tetrakis (4-Carboxyphenyl) Porphyrin, Emission Enhancement

Metal organic frameworks (MOFs), which are composed of organic linkers and metal nodes, are applicable to molecular storage, catalysis, and so on. In addition, MOFs have been reported to have an efficient light harvesting property by combining with photo functional linkers.[1)] Therefore, optical interaction between strong electromagnetic fields associated with localized surface plasmon resonance (LSPR) and the photofunctional MOFs can be quite interesting. In this study, we developed hybridized thin films (AgPRs/PP-MOFs) composed of triangular Ag nanoprisms (AgPRs) and porphyrin-based MOFs (PP-MOFs) and investigated their emissive properties. The PP-MOFs used was composed of tetrakis (4-carboxyphenyl) porphyrin (TCPP) and Zn(II) ions.[2)] While the extinction spectrum of reference (PP-MOFs without any AgPRs) showed a Soret band at 430 nm, the spectrum in which the LSPR band (in-plane dipole mode) of AgPRs at 545 nm is added to the Soret band is shown for AgPRs/PP-MOFs (Fig. 1(a)). For the emission spectra (Fig. 1(b), λ_{ex} = 430 nm), the emission attributed to the Zn-TCPP in PP-MOF of AgPRs/PP-MOFs was significantly (4.5 times) higher than that from the reference sample. Since the LSPR wavelengths overlapped with the emission band of Zn-TCPP, the enhancement could be attributed to the optical interaction between the photoexcited PP-MOFs and the strong electromagnetic fields of LSPR.

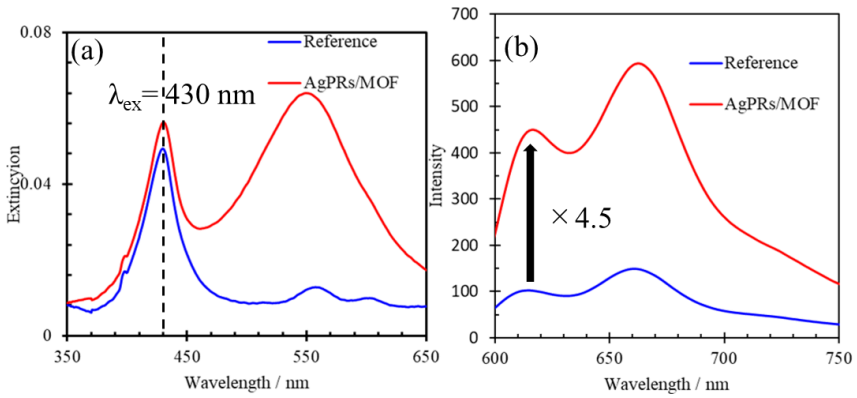


Fig. 1 (a) Extinction spectra and (b) emission spectra (λ_{ex} = 430 nm) of AgPRs/PP-MOFs and reference (PP-MOFs without any AgPRs).

Acknowledgment: this work was supported by a Grant-in-Aid for Scientific Research(B) (grant no. 20H02850) from JSPS KAKENHI.

1) H.-J. Son et al., *J. Am. Chem. Soc,* **2013**, *135*, 862. 2) Z. Zhou et al., *J. Mater. Chem. A,* **2020**, *8*, 25941.

© The Chemical Society of Japan

Mo ドープした $BiVO_4$ 光電極の作製とその上における水の光分解反応特性

（阪工大）東本 慎也・○松本 和香
Fabrication of Mo-doped $BiVO_4$ Photoelectrodes and their Photoelectrochemical Properties
(Osaka institute of technology) Shinya Higashimoto, ○Waka Matsumoto

An n-type semiconductor, bismuth vanadate ($BiVO_4$) has been studied as a promising material for water splitting because it has a band gap of about 2.4 eV, which is suitable for water oxidation. However, $BiVO_4$ has a problem of low activity for water oxidation due to high recombination of photoexcited holes and electrons.

In this study, in order to improve the photooxidation reaction characteristics of water, 1) improvement of photoconductivity, 2) deposition of cocatalyst were investigated. It was found that the photocurrent was improved compared to $BiVO_4$ by doping with an appropriate amount of Mo and supporting CoPi as a co-catalyst. An improvement of the PEC properties of the BiVO4 would be probably due to an increase of electrical conductivity of $BiVO_4$.
Keywords : $BiVO_4$ Photoelectrode; Water Splitting

バナジン酸ビスマス（$BiVO_4$）は約 2.4 eV のバンドギャップを有し、水の光分解に適した n 型半導体材料として活発に研究がなされている [1)]。しかし、$BiVO_4$ 単体では電荷移動抵抗が高く、また欠陥サイトの存在により光励起された正孔と電子の再結合率が高いため、水の光酸化活性が低いことが課題である。

本研究では、反応活性を向上させるため、1) 光伝導性の向上、2）助触媒の最適化について検討を行った。導電性 FTO 基板上に BiOI を電解析出し、Mo^{6+}イオンを含有するバナジルイオン共存下での焼成により、各種 Mo 量を含有する $BiVO_4$ (Mo-$BiVO_4$)を作製した。さらにコバルトリン酸(CoPi)により修飾した CoPi/Mo-$BiVO_4$ 光電極を用いて H_2O の光酸化反応を行った。図 1 には、各種光電極上での光電流－電圧特性を示す。光照射時には水の光酸化反応に伴う光アノード電流が得られた。適切な量の Mo を $BiVO_4$ にドープすること、さらに助触媒としての CoPi を担持することによって、$BiVO_4$ と比較して光電流が向上することがわかった。Mo のドーピングにより、電荷移動抵抗が低くなり、光励起子の移動度が高まったことで、$BiVO_4$ の光電気化学特性が向上したものと考えられる。

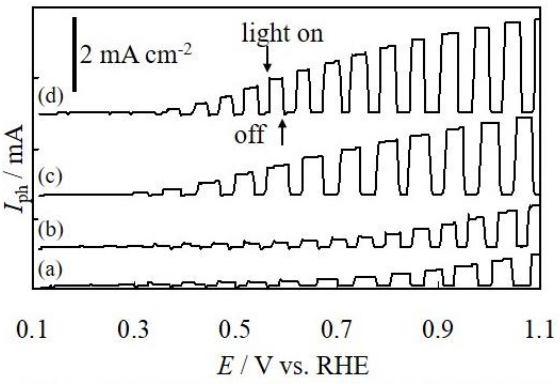


図1　$BiVO_4$ (a), Mo-$BiVO_4$ (b), CoPi/$BiVO_4$ (c), CoPi/Mo-$BiVO_4$ (d) 光電極上で生じる光電流

1) Strategic Modification of $BiVO_4$ for Improving Photoelectrochemical Water Oxidation Performance H. W. Jeong, T. H. Jeon, J. S. Jang, et al., J. *Phys. Chem. C* 2013, 117, 18, 9104.

© The Chemical Society of Japan