

Symposium | Special Program : Manipulating molecular space: toward advancing catalytic chemistry and supramolecularchemistry

📅 Tue. Mar 19, 2024 9:00 AM - 11:40 AM JST | Tue. Mar 19, 2024 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏠

A1433(1433, Bldg. 14 [3F])

[A1433-2am] Manipulating molecular space: toward advancing catalytic chemistry and supramolecularchemistry

Chair, Symposium organizer: Seiji Shirakawa, Yoshihiro Sohtome, Yuuya Nagata

本企画は、新領域研究グループ「精密物質変換のための分子空間化学」からの提案である。自然界では、複雑系において、分子のコンフォーメーション・分子間の空間配列等の三次元空間情報を精密に制御し、連続分子変換・シグナル伝達・エネルギー変換を実現している。本研究グループは主に触媒化学・超分子化学を主戦場としてきた研究者で構成されており、このような理想的な物質変換を実現するために鍵となる『分子空間』の制御を共通トピックとして議論してきた。本企画では、発足10年目を迎えようとする本研究グループの最先端の研究成果、研究経緯、さらには分子空間化学の将来展望について議論する。

9:00 AM - 9:05 AM JST | 12:00 AM - 12:05 AM UTC

Opening Remarks

🇯🇵 Japanese

9:05 AM - 9:20 AM JST | 12:05 AM - 12:20 AM UTC

[A1433-2am-01]

CO2 capture and utilization with Sunlight based on control of molecular space

○Tatsushi Imahori¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

9:20 AM - 9:35 AM JST | 12:20 AM - 12:35 AM UTC

[A1433-2am-02]

Molecular Spaces Exerted by Quinoline Oligomers

○Naoya Kumagai¹ (1. Keio University)

🇯🇵 Japanese

9:35 AM - 9:50 AM JST | 12:35 AM - 12:50 AM UTC

[A1433-2am-03]

Characteristic Features of Chiral Bifunctional Chalcogenide Catalysts

○Seiji Shirakawa¹ (1. Nagasaki University)

🇯🇵 Japanese

9:50 AM - 10:05 AM JST | 12:50 AM - 1:05 AM UTC

[A1433-2am-04]

Dynamic Asymmetric Catalysis Using Transition Metal Complex

○Yoshihiro Sohtome¹ (1. RIKEN)

🇯🇵 Japanese

10:05 AM - 10:20 AM JST | 1:05 AM - 1:20 AM UTC

[A1433-2am-05]

Controlled molecular space of catalyst supported by chalcogen-bonding interaction

○Takumi Furuta¹ (1. Kyoto Pharmaceutical University)

🇯🇵 Japanese

10:20 AM - 10:35 AM JST | 1:20 AM - 1:35 AM UTC

[A1433-2am-06]

Creation of Molecular Space by Linking Pillar-shaped Macrocyclic Host Molecules
"Pillar[n]arenes"

○Tomoki Ogoshi^{1,2} (1. Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ., 2. WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.)

◆ Japanese

10:35 AM - 10:50 AM JST | 1:35 AM - 1:50 AM UTC

[A1433-2am-07]

Supramolecular functional materials created by manipulating molecular space

○Yoshinori TAKASHIMA¹ (1. Osaka University)

◆ Japanese

10:50 AM - 11:05 AM JST | 1:50 AM - 2:05 AM UTC

[A1433-2am-08]

Exploration of new reactions and new materials based on the fusion of automated synthetic robots, cheminformatics, and theoretical chemistry

○Yuuya Nagata¹ (1. Hokkaido University)

◆ Japanese

11:05 AM - 11:20 AM JST | 2:05 AM - 2:20 AM UTC

[A1433-2am-09]

Construction and control of giant space using a flexible tripeptide

○Ryosuke Miyake¹ (1. Ochanomizu University)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:35 AM JST | 2:20 AM - 2:35 AM UTC

[A1433-2am-10]

Multi-step skeletal transformation of fluorinated helicenes involving fluorine rearrangement and elimination

○Takashi Murase¹ (1. Yamagata University)

11:35 AM - 11:40 AM JST | 2:35 AM - 2:40 AM UTC

Closing Remarks

分子空間制御に基づく太陽光利用 CO₂ 分離・回収・資源化

(東京理大工¹) ○今堀 龍志¹

CO₂ capture and utilization with sunlight based on control of molecular space (¹Graduate School of Engineering, Tokyo University of Science) ○Tatsushi Imahori¹

To accomplish carbon neutral by 2050, carbon-recycle that captures CO₂ and utilizes it as a resource must be put to practical use. In particular, CO₂ capture and transformation to chemicals doubly reduce atmospheric CO₂ through CO₂ capture and replacement of use of fossil carbon resource. However, development of the carbon-recycle technologies to chemicals is limited. While various CO₂ capture technologies have been developed and are under development, the technologies include heating and/or high-pressure process with high energy, which is likely to emit CO₂ in the energy production process. CO₂ transformations to chemicals with less CO₂-emission process are also limited. Our group is developing carbon-recycle technologies using sustainable sunlight. CO₂ capture and release technology with sunlight has been developed based on control of molecular space with photo-responsive structural changes. CO₂ transformations forming a C-C bond with sunlight has also been developed with visible-light-redox catalysis, which constructs nuclei of chemicals by the C-C bond formation and enables synthesis of various chemicals. Sustainable carbon-recycle technologies with sunlight could expand the application and accomplish practical use.

Keywords : CCU; Sunlight; Azobenzene; Photo-redox catalysis; C-C bond formation

2050年カーボンニュートラルを実現するために、CO₂を分離・回収し、資源として利用するカーボンリサイクル技術の開発が求められている。特にCO₂を分離・回収し、化学品に作り替える技術は、大気中CO₂の直接的な削減と化石炭素資源の使用回避によるCO₂削減効果が二重に期待できるため重要であるが、現状は開発が遅れている。カーボンリサイクル技術はCO₂削減技術であることから、CO₂を排出しないプロセスであることが求められるが、開発が進められているCO₂分離・回収技術は加熱や圧力制御等の高エネルギープロセスを含み、CO₂を間接的に排出してしまうため、低CO₂排出の理想的なCO₂分離・回収技術の開発には至っていない。分離・回収したCO₂を化学品に作り替える技術は、CO₂からCOやメタノール等の基幹物質を合成する技術開発が盛んに進められているが、高温高压条件の高エネルギープロセスか、効率性の低い変換技術になっている。また、より下流側の医薬品や塗料等の原料となる機能性化学品の合成に関しては、ポリカーボネート等の含酸素化学品の合成に限られており、多様な機能性化学品を低CO₂排出で合成する手法の開発が必要である。

我々のグループは、低CO₂排出のカーボンリサイクル技術として、再生可能エネルギーである太陽光を利用した技術開発を計画し、光構造変換を利用した分子空間制御を基盤にCO₂の吸収と放出を切り替える光応答性固液相転移CO₂吸収剤によって、太陽光によるCO₂分離・回収を実現した。また、太陽光中の可視光を利用した光酸化還元触媒反応によって、金属触媒を用いず、加熱・高压条件を用いない省資源・省エネルギー型のC-C結合形成CO₂変換反応を開発した。

太陽光を利用した CO₂ 分離・回収技術

光や熱によって構造変換するアゾベンゼンを利用し、光によって CO₂ の吸収・放出を操る光応答性固液相転移 CO₂ 吸収剤を設計開発した (図 1)¹⁾。CO₂ 吸収と CO₂ 放出を別の状態の吸収剤で行うため、それぞれがエネルギーを使用せず自発的に CO₂ 吸収と放出を行い、CO₂ の吸収と放出切り替えに光構造変換を利用する。太陽光の利用により、低 CO₂ 排出の CO₂ 分離・回収が可能となる。

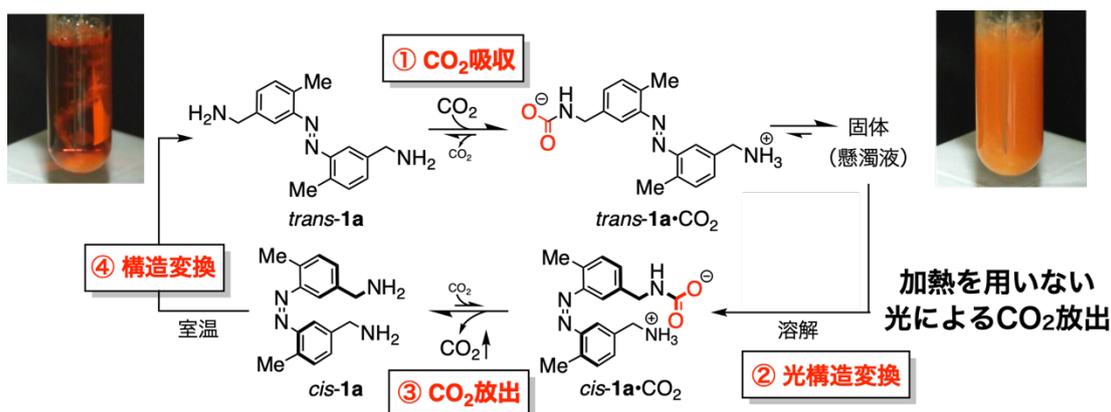


図 1. 光応答性固液相転移 CO₂ 吸収剤による CO₂ 吸収・放出

太陽光を利用した C-C 結合形成 CO₂ 変換反応

分離・回収した CO₂ を低 CO₂ 排出のプロセスによって化学資源化するために、可視光酸化還元触媒を用いた末端アルキンと CO₂ による C-C 結合形成反応を開発した (図 2)。本反応は、金属触媒を用いず、常温・常圧下で可視光 (青色) 照射によって進行し、省資源・省エネ・低 CO₂ 排出の理想的な CO₂ 変換法として捉えられる。現段階で、最高収率 >99%、15 以上の反応基質が適用可能となっている。また、結合解離エネルギーが高く、光酸化還元触媒反応に適用が困難な末端アルキンの C-H 結合の反応である。C-H 結合と CO₂ の光酸化還元触媒 C-C 結合形成反応も例が少ない。

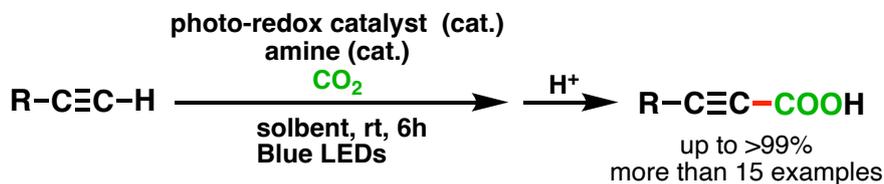


図 2. 可視光酸化還元触媒による末端アルキンと CO₂ の C-C 結合形成反応

1) 今堀龍志他、特願 2019-36824、2021-502674、PTC/JP2020/0085522、国際公開番号 WO2020-175711、EP20763430.4、GB20763430.4、FR20763430.4、DE20763430.4

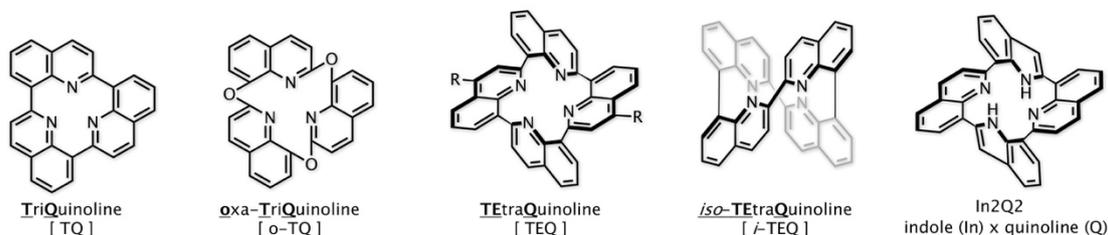
キノリンオリゴマーの分子空間化学

(慶大院薬¹・微化研²)・○熊谷 直哉^{1,2}Molecular Spaces Exerted by Quinoline Oligomers (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Keio University, ²Institute of Microbial Chemistry) ○Naoya Kumagai^{1,2}

Our group is motivated to design and synthesize quinoline-based cyclic oligomers to develop a new family of functional small molecules. The simplest cyclic trimer, TriQuinoline (TQ), tightly captures proton at the center of the molecule and the resulting cationic aromatic material renders supramolecular complexation via π - π /CH- π interactions in polar media. Embedding oxygen atoms between quinoline units allows TQ to acquire a non-flat architecture, and the thus-formed oxa-TriQuinoline (o-TQ) serves as a bowl-shaped tridentate ligand to Cu(I), exhibiting catalysis, supramolecular complexation, and aggregation-induced emission.¹ Simple incrementation of a quinoline unit gave rise to a saddle-shaped rigid tetramer, TEtraQuinoline (TEQ), which is regarded as a chiral C_2 -symmetric porphyrin-like material.² A distinct quinoline tetramer with alternative ring connectivity, *iso*-TEQ, and an indole and quinoline hybrid molecule, In2Q2, are also presented.

Keywords : quinoline; multidentate; macrocycles; fluorescence; supramolecular chemistry

我々のグループでは、キノリンを単位骨格とした環状オリゴマーのデザイン・合成と、その機能開拓研究を進めている。最も単純な構造を有する擬平面環状 3 量体 TriQuinoline (TQ) は、その中心間隙に強固にプロトンを保持してカチオニックになることで水溶性を示し、極性溶媒中で π - π /CH- π 相互作用による超分子錯体を形成する。キノリン環連結部位に酸素原子を導入した oxa-TriQuinoline (o-TQ) は非平面構造を有し、正 4 面型配位の 3 座窒素型配位子として機能する¹。その Cu(I) 錯体はボウル形状を有し、触媒機能・超分子形成能のみならず、凝集誘起発光能も発現する。キノリン単位の漸増によっても非平面化は可能で、環状 4 量体 TEtraQunoline (TEQ) は剛直サドル形状を呈し、対角置換基導入により C_2 対称キラルポルフィリン様分子として機能する²。類似誘導体として、連結様式を改変した *iso*-TEQ、ハイブリッド分子 In2Q2 の合成も達成しており、その機能開拓の一端も紹介する。



1) Kobayashi, T.; Kumagai, N. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202307896.

2) Xu, W.; Nagata, Y.; Kumagai, N. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 2609.

キラル二官能性カルコゲナイド触媒の特徴を探る

(長崎大総合生産) ○白川 誠司

Characteristic Features of Chiral Bifunctional Chalcogenide Catalysts (*Institute of Integrated Science and Technology, Nagasaki University*) ○Seiji Shirakawa

Chiral bifunctional sulfide and selenide catalysts have been developed for highly stereoselective halocyclizations. These catalytic systems have successfully been applied to hitherto difficult catalytic asymmetric transformations, such as kinetic resolutions of α -quaternary carboxylic acids and asymmetric CO₂ utilization reactions.

Keywords: Organocatalysts; Asymmetric Synthesis; Green Chemistry; Carbon Dioxide Fixation; Planetary Health

独自に設計したキラル二官能性スルフィドおよびセレニド触媒が、不斉ハロラクトン化反応に有効であることを明らかにしてきた¹⁾。本触媒のさらなる可能性を探索すべく、既存のキラル触媒系では達成困難であった不斉合成への適用に挑戦した。その結果、独自の触媒反応系を利用することで、不斉四級炭素を有するカルボン酸の速度論的光学分割²⁻⁴⁾や不斉二酸化炭素固定化反応^{5,6)}など、いくつかの高難度触媒的不斉合成を実現した。

1) R. Nishiyori, T. Mori, K. Okuno, S. Shirakawa, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 3263.

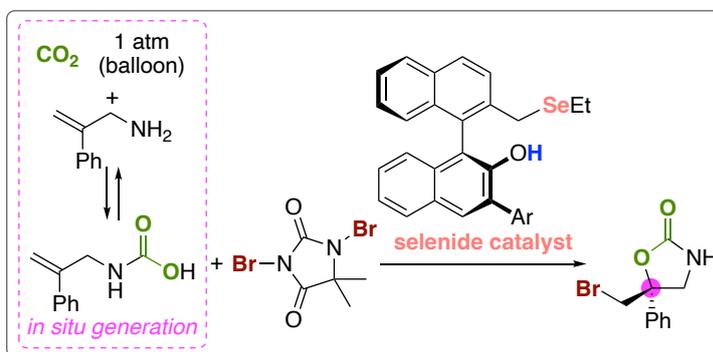
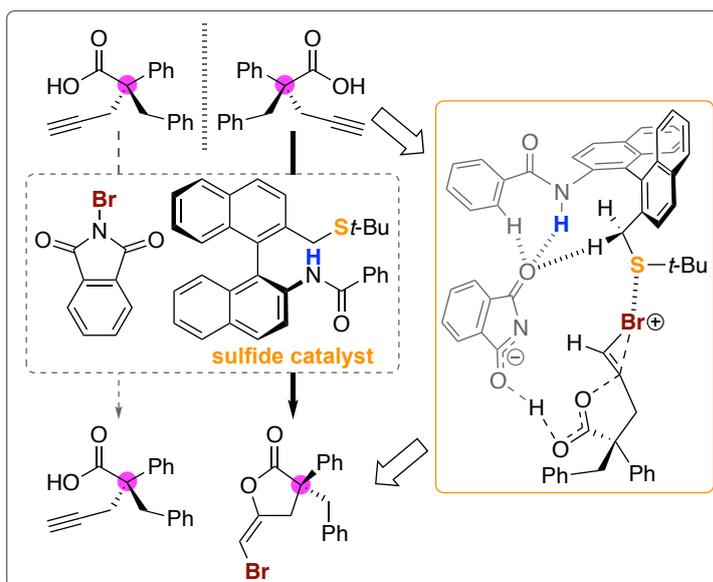
2) K. Okuno, M. Hiraki, B. Chan, S. Shirakawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 52.

3) K. Okuno, B. Chan, S. Shirakawa, *Adv. Synth. Catal.* **2023**, *365*, 1496.

4) K. Okuno, Y. Furuya, S. Shirakawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2024**, *27*, e202300985.

5) R. Nishiyori, T. Mori, S. Shirakawa, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 4002.

6) T. Mori, R. Nishiyori, S. Sumida, Y. Furuya, S. Shirakawa, *Eur. J. Org. Chem.* **2023**, *26*, e202300551.



遷移金属錯体触媒を用いる動的な不斉反応

(理研 CPR¹・理研 CSRS²) ○五月女 宜裕^{1,2}

Dynamic Asymmetric Catalysis Using Transition Metal Complex (¹RIKEN Cluster for Pioneering Research, ²RIKEN Center for Sustainable Resource Science) ○Yoshihiro Sohtome^{1,2}

Asymmetric catalysis is one of the most powerful methodologies for engineering chiral molecules. However, the identification of the key parameters controlling the stereo-determining step in transition metal catalysis is still challenging. Since we reported the structural characterization of the distorted Ni(II)-diamine-acetate complex (CCDC 1482741),¹⁾ we were motivated to develop asymmetric Ni(II) catalysis to simultaneously gain insight into the mechanisms. Here, we present the development of the Ni(II)-diamine-acetate complex and its application to the dynamic asymmetric catalysis, from viewpoints of experimental and computational chemistry.¹⁻⁵⁾

Keywords: Dynamic Catalysis; Asymmetric Catalysis; Cycloaddition; α -Keto Ester; Enolate

微量の不斉分子触媒を用いて有用なキラル分子を供給する触媒的不斉反応は、キラル分子を効率的に供給するために、最も理想的な方法の一つである。立体選択性の発現機構についても体系的に理解することが古くから試みられてきた。近年では計算化学の助けを借りて遷移状態を効率的に算出することが可能となったものの、反応経路の設定や初期座標により結論が左右されることにも多々遭遇する。

これらの現状の打破を模索する中、我々は特異な歪みと金属中心キラリティーを有するニッケル錯体触媒 (CCDC 1482741) と出会った¹⁾。本発表では、この錯体触媒の発見経緯、動的立体制御への展開について、実験化学・計算化学の視点で議論する¹⁻⁵⁾。

- 1) Sohtome, Y.; Nakamura, G.; Muranaka, A.; Hashizume, D.; Lectard, S.; Tsuchimoto, T.; Uchiyama, M.; Sodeoka, M. *Nat. Commun.* **2017**, *8*, 14875.
- 2) Bartlett, S. L.; Sohtome, Y.; Hashizume, D.; White, P. S.; Sawamura, M.; Johnson, J. S.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 8661–8666.
- 3) Ezawa, T.; Sohtome, Y.; Hashizume, D.; Adachi, M.; Akakabe, M.; Koshino, H.; Sodeoka, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9094–9104.
- 4) Sohtome, Y.; Sodeoka, M. *Chem. Pharm. Bull.* **2022**, *143*, 616–623.
- 5) Sohtome, Y.; Komagawa, S.; Nakamura, A.; Hashizume, D.; Lectard, S.; Akakabe, M.; Hamashima, Y.; Uchiyama, M.; Sodeoka, M. *J. Org. Chem.* **2023**, *88*, 7764–7773.

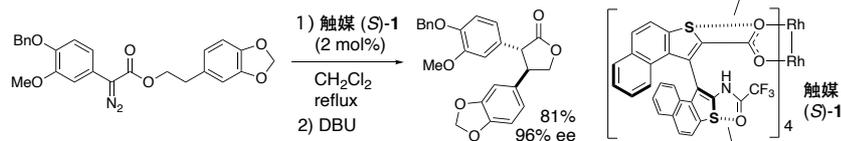
カルコゲン結合を活用した触媒分子空間の制御

(京都薬大¹) ○古田 巧¹Controlled Molecular Space of Catalyst Supported by Chalcogen-bonding Interaction (¹Laboratory of Pharmaceutical Chemistry, Kyoto Pharmaceutical University) ○Takumi Furuta¹

The attractive non-covalent interaction between chalcogen atoms (S, Se, Te) and heteroatoms such as oxygen and nitrogen is known as chalcogen-bonding interaction. We have introduced this attractive interaction for controlling the stereostructure of catalysts. One example is dirhodium(II) carboxylate catalyst (*S*)-**1**, in which the chiral structure is supported through chalcogen-bonding interactions between sulfur and oxygen atoms in each ligand. Conformational control of urea derivatives by virtue of the dual chalcogen-bonding interactions formed at both sides of the carbonyl group was also described in this presentation.

Keywords : Chalcogen-bonding interaction; Conformational control; Rh(II) catalyst; Urea

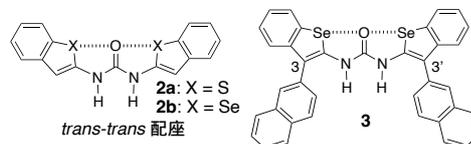
優れた触媒活性や高度な選択性を示す触媒の機能は、それを司る官能基の絶妙な三次元配置によるところが大きい。最近我々は、この触媒官能基の空間的な配置をいかにコントロールするかに興味を持ち、カルコゲン結合を利用する触媒構造の制御に取り組んでいる。カルコゲン結合とは、カルコゲン (16 族) 元素とヘテロ原子との間に働く非共有結合性の相互作用で、その結合エネルギーは水素結合に匹敵することに加え、溶媒に依存せず分子間力を発揮する特徴がある。この相互作用を用い、不斉ロジウム二核カルボキシレート錯体の構造制御を行った。ロジウム二核錯体は、C-H 結合の官能基化を可能にする有用な触媒であるが、配位子となるカルボキシ基の単結合まわりの配座をいかにコントロールし、立体構造を制御するかが不斉触媒開発の鍵となる。これまでに、硫黄-酸素間の 1,4-型および 1,5-型のカルコゲン結合で、カルボキシ基およびアミド基をそれぞれナフトチオフェン環と同一平面に固定した錯体 (*S*)-**1** を創製し、 α -ジアゾエステルの分子内不斉 C-H 挿入反応で高い不斉誘起を示すことを明らかにした。¹⁾



1,4-型のカルコゲン結合

1,5-型のカルコゲン結合

さらに、錯体 (*S*)-**1** のアミド基が形成する 1,5-型のカルコゲン結合を、カルボニル基の両側に設定し、有機分子触媒や遷移金属触媒の配位子として有用なウレアの構造制御に展開した。その結果、置換基 (Y) に硫黄やセレンを持つ **2a**, **2b** では、二本のカルコゲン結合により、X...O...X が直線状に配置した *trans-trans* 配座に制御されることを明らかにした。²⁾ この方法を用いれば、3,3' 位の置換基が平行に配置したピンセット形分子 **3** の合成も可能である。本講演では、ロジウム二核錯体やウレアの構造制御に加え、ウレアよりも配座の自由度が高いチオウレアの構造制御についても紹介する。

*trans-trans* 配座

1) Murai, T.; Hamada, S.; Kobayashi, Y.; Furuta, T. *et al.*, *ACS Catal.* **2021**, *11*, 568.

2) Inoue, T.; Hamada, S.; Kobayashi, Y.; Furuta, T. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2023**, e202302139.

柱型環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」を連結した分子空間の創成

(京大院工¹・金沢大 WPI-NanoLSI²) ○生越 友樹^{1,2}

Creation of Molecular Space by Linking Pillar-shaped Macrocyclic Host Molecules "Pillar[n]arenes" (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI-NanoLSI, Kanazawa University) ○Tomoki Ogoishi^{1,2}

Pillar[n]arenes serve as valuable building blocks for creating one-dimensional molecular spaces by connecting them vertically due to their pillar-shaped structure. In this study, we mixed pillar[5]arene with secondary amino groups on both faces and pillar[5]arene with benzoic acid on one side. The system eventually converged to a homochiral trimer through the repair of mismatched ion pairs, enabling real-time monitoring of the chiral transfer process. The synthesis of chiral covalently bonded tubes was also achieved by employing dynamic covalent bond formation of imines using pillar[5]arene with aldehyde on one side and diamines. Pillar[5]arene-based cavitands were prepared using a colannelene skeleton with five amino groups as the end cap through dynamic covalent chemistry.

Keywords : Pillar[n]arenes; Non-covalent Bonds; Dynamic Covalent Bonds; Planar Chirality

我々は、新規環状ホスト分子「ピラー[n]アレーン」(Figure 1)を基にした研究を進めている。ピラー[n]アレーンは柱状の構造体であることから、ピラー[n]アレーン上下での連結により、一次元チューブを得ることが可能である。そのため、例えば両縁に相互作用可能な官能基を導入した場合、上下方向に積み重なったチューブの形成を行うことができる。一方で、両縁で容易に伸長できるためにチューブ長の制御は困難であった。そこで本研究では、二級アミノ基を上下面に有するピラー

[5]アレーン (base) に片面に安息香酸を有するピラー[5]アレーン (acid) を混合すると、カルボキシレートアニオンとアンモニウムカチオン間でイオン間相互作用が働き、チューブ状トリマーを形成することが明らかとなった (Figure 1)。¹⁾ またチューブ

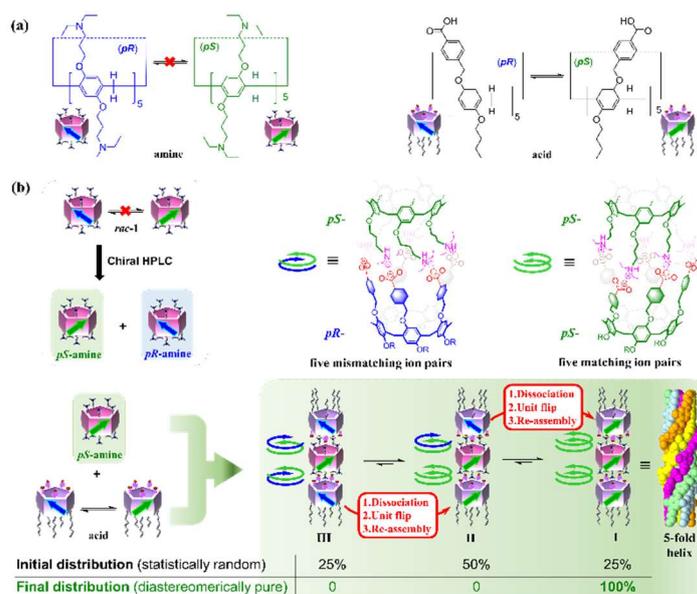


Figure 1 (a) Chemical structures and planar chirality of pillar[5]arenes. (b) The illustration of the process of statistically random to diastereomerically pure discrete trimeric nanotube through chirality transfer by matching ten ion pairs between *pS*-amine and acid.

ブ状トリマーには、それぞれのピラー[5]アレーンが *pS* 体、*pR* 体のキラリティーを有している。二級アミノ基を上下面に有するピラー[5]アレーン (amine) は側鎖の高さから、室温ではユニットが回転することができないため、*pS* 体と *pR* 体の分離が可能であった。一方で片面に安息香酸を有するピラー[5]アレーン (acid) は、アルキル鎖側からユニット回転が可能であった。そこで得られたキラルな二級アミノ基を上下面に有するピラー[5]アレーン (例えば *pS*-amine) を用いてチューブ状トリマーを形成すると、混合時は統計的にランダムなトリマー3種が I:II:III=25%:50%:25%で形成するが、ミスマッチのイオンペアが修復されていくことで、最終的にはホモキラルなトリマーIへと収束した (Figure 1b)。これより、そのキラル転写の過程をリアルタイムでモニターすることができた。²⁾

最安定な構造を形成するアルデヒドとアミンからなるイミン形成の動的共有結合を用いることで、キラルな共有結合性チューブの合成も可能となった。5個のアルデヒド基を片面に有するピラー[5]アレーン2分子を1,4-ジアミノベンゼンでの連結を行うと、10つの反応点がミスマッチなく連結した最安定なダイマー構造を65%

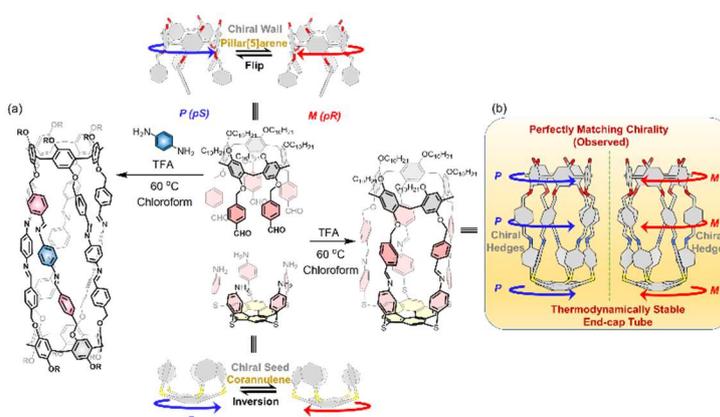


Figure 2 Preparation of (a) tubular dimer and (b) end-capped tube through dynamic covalent bindings. Thermodynamically stable end-capped tube with matching chirality was selectively formed.

の収率で得ることができた (Figure 2a)。得られたチューブをキラルカラムで分割することで、*pS* 体と *pR* 体がヘテロの組み合わせで連結したメソ体 (*pS*-*pR*) と、ホモの組み合わせで連結した (*pS*-*pS*)、(*pR*-*pR*) チューブを得ることができた。³⁾

5個のアミノ基を有するコラニユレン骨格を用いると片面をキャップした共有結合性チューブの合成も可能であった (Figure 2b)。コラニユレンにも *P* 体と *M* 体のキラリティーがあり、ピラーアレーンにも *P* (*pS*) 体と *M* (*pR*) 体のキラリティーが存在する。また新たに形成される連結部位にも *P* 体と *M* 体のキラリティーが生じる。得られた片面キャップ分子チューブは、すべてのキラリティーがそろったホモキラルな *P*-*P*-*P* と *M*-*M*-*M* のみが 1:1 で形成することが分かった。⁴⁾

- 1) Fa, S.; Sakata, Y.; Akine, S.; Ogoshi, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 9309.
- 2) Fa, S.; Shi, T.-H.; Akama, S.; Adachi, K.; Wada, K.; Tanaka, S.; Oyama, N.; Kato, K.; Ohtani, S.; Nagata, Y.; Akine, H.; Ogoshi, T. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 7378.
- 3) Shi, T.-H.; Fa, S.; Nagata, Y.; Wada, K.; Ohtani, S.; Kato, K.; Ogoshi, T. *Cell Rep. Phys. Sci.* **2022**, *3*, 101173.
- 4) Shi, T.; Nagata, Y.; Akine, S.; Ohtani, S.; Kato, K.; Ogoshi, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, *144*, 23677.

分子空間を操ることで生みだした超分子材料機能

(阪大院理¹・阪大FRC²・阪大ICS-OTRI³) ○高島 義徳^{1,2,3}

Supramolecular functional materials created by manipulating molecular space (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²FRC, Osaka University, ³ICS-OTRI, Osaka University)
○Yoshinori Takashima^{1,2,3}

The report will introduce chemical and mechanical sensors through the polymeric network designs using cyclodextrin (CD) and electricity of carbon filler (ketjenblack: KB). The composites of reversible cross-linked elastomers and KB enable to fabricate the gas sensor, which detect by the change in resistance due to host-guest complexation of the CD units. Composite materials with KB and movable cross-linked elastomers to achieve high toughness, high conductivity, and strain-sensing functions. One approach is mixing the movable cross-linked elastomer, linear polymers, and KB to obtain the stress-strain sensor showing linear stable responses for over 100 loading and unloading cycles. The other approach is a composite made with KB and a movable cross-network elastomer, where movable cross-links connect the CD-modified polystyrene (PSCD) and PEA. The obtained composite acts as a highly sensitive stress-strain sensor.
Keywords : Chemical Sensors, Mechanical Sensors, Polymeric Network Designs, Carbon Filler

【序論】マクロ環状分子のシクロデキストリン (CD) の包接錯体を基盤としたナノスケールの架橋設計を用いてマクロスケールの高分子材料の機能化・強靱化を行ってきた¹。高分子側鎖間で包接錯体を形成した可逆性架橋材料²において、外部刺激により架橋形成・解離が可能である。また、外力により解離した包接錯体の再形成により自己修復性を示す。もう一つの架橋設計として、CD環を主鎖が貫通した可動性架橋が挙げられる。可動性架橋材料³は、外部刺激による架橋位置のスイッチングが可能である。

Fig. 1 に示すような架橋ネットワーク設計に基づき、導電性カーボンフィラーのKetjenblack(KB)を複合した可逆性・可動性架橋材料を作製した。『KB複合材料の導電性の変化』と『可逆的な錯体形成』を連動させたガスセンシング、『可動性架橋の動き』を連動させた応力ひずみセンシングの最近の研究状況について報告する。

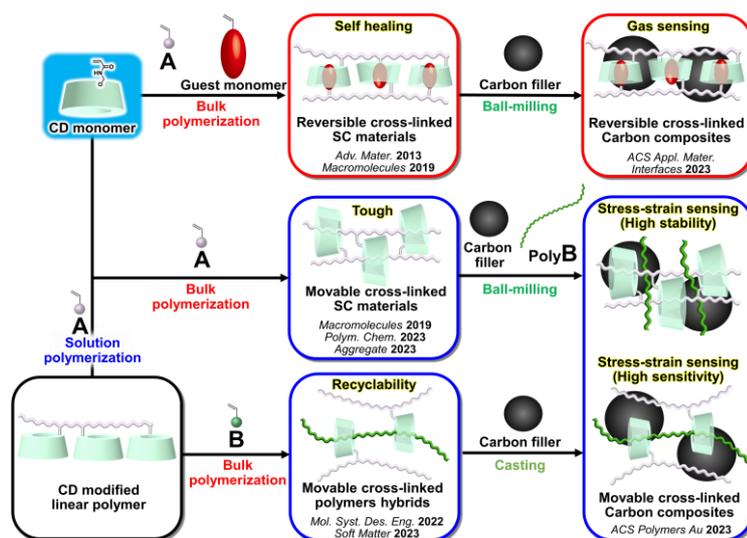


Fig. 1. Preparation of (a) gas sensing by reversible cross-linked carbon composites and (b) stress-strain sensing by movable cross-linked carbon composites with high stability and sensitivity.

Fig. 1 に示すような架橋ネットワーク設計に基づき、導電性カーボンフィラーのKetjenblack(KB)を複合した可逆性・可動性架橋材料を作製した。『KB複合材料の導電性の変化』と『可逆的な錯体形成』を連動させたガスセンシング、『可動性架橋の動き』を連動させた応力ひずみセンシングの最近の研究状況について報告する。

【KB複合可逆性架橋材料とガス分子の包接錯体形成を用いたガスセンシング²】

Poly(ethyl acrylate)(PEA)主鎖可逆性架橋材料とKBを遊星型ボールミル混合により複合した後、電極のある基板の上に塗布したデバイスを作製した(Fig. 2)。1 ppmに調整した種々のガスを流した後、作製したデバイスの電気抵抗変化によりガスセンシング特性を評価した。種々のアミン類ガスを流した場合、抵抗が減少し直鎖状アルキル鎖のヘキサンを流すと抵抗は少し増加した。分子動力学シミュレーションによるガス分子とCD部位の錯体形成挙動とセンシング時の電気抵抗変化において強い相関がみられた。以上よりCD部位の包接錯体形成と電子特性によるガスセンシングを実現した。

【KB複合可動性架橋材料の電気抵抗変化を用いたひずみ-応力センシング³】

KB複合可動性架橋材料を2種類作製し、強靭性・導電性・ひずみ応答性を付与した(Fig. 3)。PEA主鎖可動性架橋高分子材料と直鎖状高分子、KBをボールミル混合した材料において、延伸ひずみに対して線形的に電気抵抗が増加するひずみ応答性を示した。100回の繰り返しの延伸にも安定な応答性を示した。もう一つの設計として、CD修飾PolystyreneのCD環をPEAが貫通した材料とKBをキャスト法で複合した。延伸時に被包接高分子がCD環から脱離することで相分離を招き、高いひずみ応答性を示した。指に装着された複合材料の電気抵抗変化に応じてサーボモーターが同じ動作をするリモート作動システムも実現した(Fig. 4)。

【参考文献】

1) Design of self-healing and self-restoring materials utilizing reversible and movable crosslinks. Y. Takashima, *et. al. NPG Asia Mater.* **2022**, *14*, 10. 2) Leaf-inspired host-guest complexation-dictating supramolecular gas sensors. Y. Takashima, *et. al. ACS Appl. Mater. Interfaces* **2023**, *15*, 39777-39785. 3) Highly Stretchable Stress-Strain Sensor from Elastomer Nanocomposites with Movable Cross-links and Ketjenblack. Y. Takashima, *et. al. ACS Polymers Au* **2023**, *3*, 394-405.

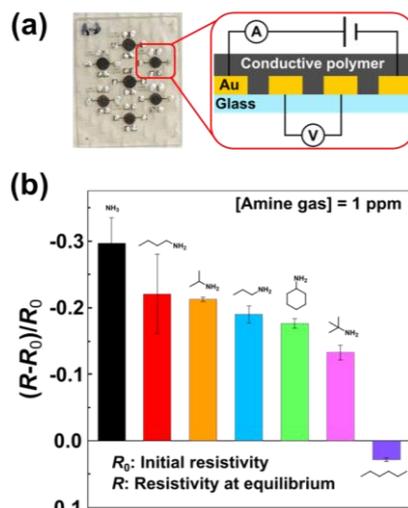


Fig. 2. (a) Photograph and schematic side view image of the gas-sensing devices. (b) Evaluation of gas sensing properties of the device with various gases.

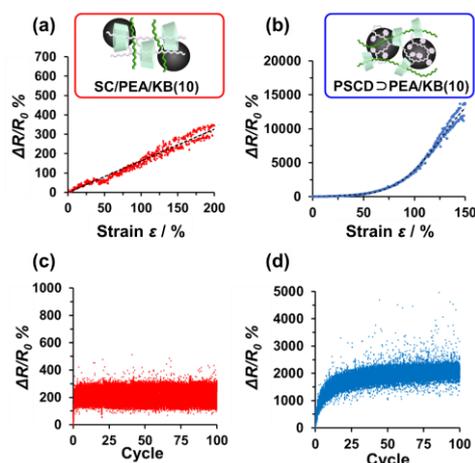


Fig. 3. Chemical components and $\Delta R/R_0$ of (a) SC/PEA/KB(10) and (b) PSCD \supset PEA/KB(10) upon tensile deformation. $\Delta R/R_0$ of (c) SC/PEA/KB(10) and (d) PSCD \supset PEA/KB(10) during 100 stretch-release cycles at 100% strain.

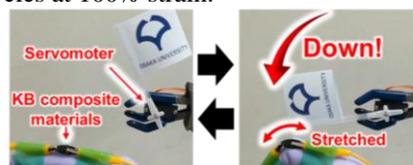


Fig. 4. Circuit and Photographs of stress-strain sensor and remote actuating system.

自動合成ロボットと情報科学及び理論化学の融合に基づいた新反応・新材料探索

(北大 ICR_eDD) 長田 裕也

Exploration of New Reactions and New Materials Based on the Fusion of Automated Synthetic Robots, Information Science, and Theoretical Chemistry (*WPI-ICReDD, Hokkaido University*)

○Yuuya Nagata

In the search for new reactions and materials, organic synthesis experiments that rely on the experience and manual labor of researchers continue to be the primary method. On the other hand, more efficient alternatives to such methods continue to be sought. While a wide variety of methods have been developed and proposed, the use of automated synthetic robots for synthesis and the search for new substances has recently been attracting attention (Figure 1). The use of automated synthetic robots in research is expected to achieve extremely high reproducibility and experimental accuracy and to improve the efficiency of simple and labor-intensive synthetic chemistry experiments.

This presentation will discuss the method to develop new reactions and new materials more efficiently by narrowing down the targets to be experimentally verified using informatics and theoretical chemistry and combining them with automated synthetic robots through research examples.

Keywords: Automated Synthesis Robot; Theoretical Chemistry; Information Science

新反応及び新材料の探索において、現在でも研究者の経験と手作業に依拠した有機合成実験が主たる手法であり続けている。一方でそのような研究手法に代わる、より効率的な手段が求められ続けている。これまでに多岐にわたる方法が開発・提案されてきた中で、最近では自動合成ロボットを使用した合成法の検討及び新物質探索が注目を集めつつある。自動合成ロボットを有機合成研究に活用することで、極めて高い再現性と実験精度を達成することができ、さらに単純で労働集約的な合成化学実験の効率化が大いに期待されている。

本講演では情報科学・理論化学を活用することで、実験検証すべき対象を絞り込み、さらに自動合成ロボットを組み合わせることで効率的に新反応・新材料を開発する手法について、個々の研究事例を通じて紹介する。



Figure 1. An automated synthetic robot to be introduced in this presentation.

柔軟なトリペプチドによる多様な巨大空間の構築とその制御

(お茶大基幹研) 三宅亮介

Construction and Control of Giant Space Using a Flexible Tripeptide (Ochanomizu University) ○Ryosuke Miyake

Formation of artificial giant space from a flexible unit is still challenging in supramolecular chemistry due to entropic disadvantages. We have succeeded to form giant cyclic complexes with a diameter ~ 2 nm using an artificial flexible tripeptide possessing metal binding sites, in which metal coordination bonds connect the flexible peptides and control their conformations. Structural flexibility of the tripeptide allows the formation of three kinds of giant complexes depending on the coordination conditions. Herein, we report details of their formation process and discuss how to control complex giant structures using flexible units.

Keywords : Giant Space; Flexible Peptide; Cyclic Metal Complex; Formation Process

柔軟な骨格から巨大空間を形成することは、エントロピー的に不利なため非常に難しい。一方で、柔軟な骨格は生体システムで見られるように、形成条件の違いで様々な構造を作り分けることができる可能性がある。我々はこれまでに、柔軟な骨格による複合システムの創出に取り組んできた¹⁾。その中で、最近、柔軟なトリペプチド配位子を用いて、直径が約 2 nm の巨大空間を持つ環状金属錯体の構築に成功した²⁾。この環状金属錯体は、柔軟な骨格に起因して、わずかな形成条件の違いによりカテナン構造を含む 3 種類の巨大構造を形成することも報告した (図 1)。今回、これらの形成過程の詳細な観測から、柔軟な骨格からの巨大環状錯体の形成において、速度論の制御が重要であり、速度論と熱力学の協奏により、わずかにサイズの異なる環状錯体の作り分けが実現していることを明らかにした。また、発表では、速度論が支配的な形成過程において、本来不利なカテナン構造が形成した理由と合わせて、柔軟な骨格から巨大構造を形成するために必要な要因・学理についても議論する予定である。

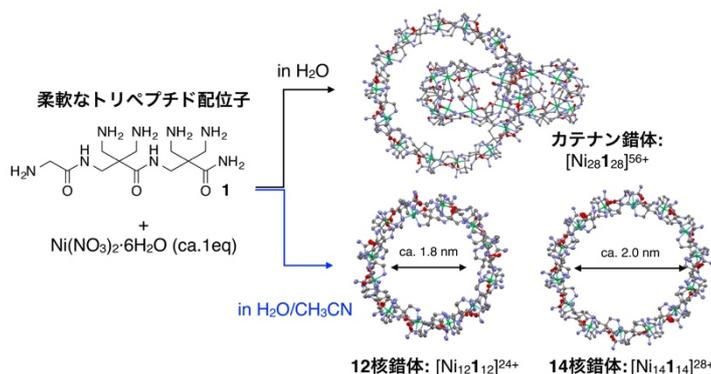


図 1. 柔軟なトリペプチド配位子から形成する 3 種類の巨大環状金属錯体

- 1) R. Miyake, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2022**, *102*, 711, R. Miyake, *Chem. Commun.*, **2021**, *57*, 7987.
- 2) R. Miyake, A. Ando, M. Ueno, T. Muraoka, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8675.

フッ素原子の転位と脱離を伴うフッ素化ヘリセンの多段階骨格変換

(山形大理) ○村瀬 隆史

Multi-step skeletal transformation of fluorinated helicenes involving fluorine rearrangement and elimination (*Faculty of Science, Yamagata University*) ○Takashi Murase

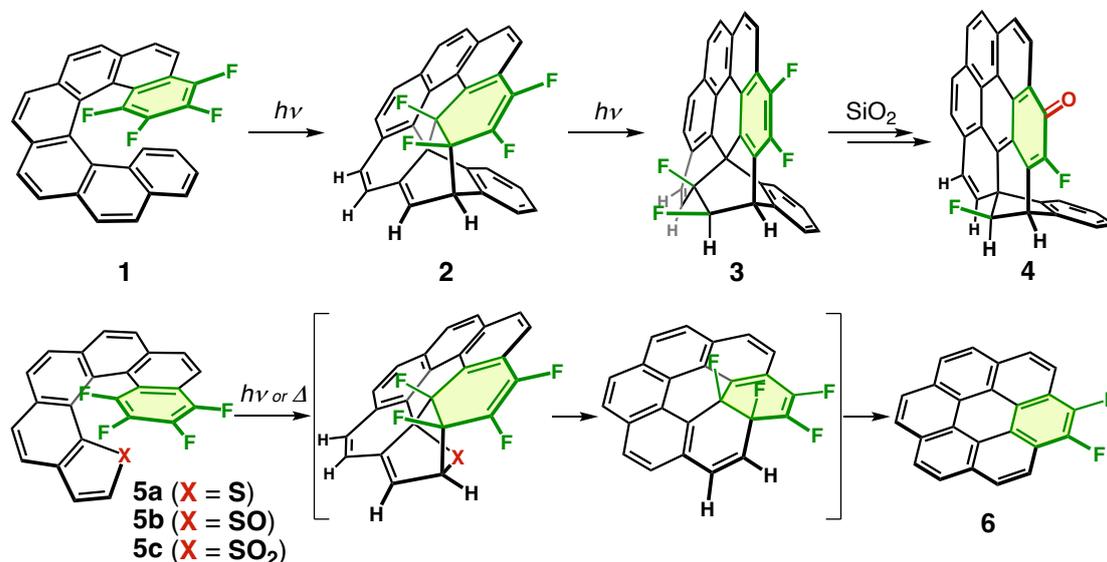
F_4 -[7]Helicene underwent a photoinduced Diels–Alder reaction followed by a photoinduced double fluorine atom transfer. The resulting product was unstable on silica gel, leading to the elimination of two fluorine atoms and yielding a difluorinated carbonyl compound. Similarly, F_4 -thia[6]helicene underwent a photoinduced Diels–Alder reaction, but the spontaneous elimination of one sulfur atom and two fluorine atoms produced F_2 -coronene. Moreover, S-oxidation of the thiophene ring facilitated the same transformation under heating conditions.

Keywords : Helicene; Fluorine; Coronene; Thiophene; Domino Reaction

芳香環がらせん状に縮環したヘリセンは、縮環数の増加に伴い、両末端の芳香環が近接し積層する。我々は、末端の芳香環をフッ素化することで、ヘリセンの層間隔を狭くするだけでなく、フッ素が関与する多段階の骨格変換を開発した。

F_4 -[7]ヘリセン **1** は、紫外光照射下で光誘起 Diels–Alder 反応 (**1**→**2**) と光誘起二重フッ素原子移動 (**2**→**3**) を連続的に起こした^{1,2)}。生成物 **3** はシリカゲル上で不安定であり、フッ素原子 2 個が脱離して、 F_2 -カルボニル体 **4** に変換された³⁾。

F_4 -チア[6]ヘリセン **5a** も同様に光誘起 Diels–Alder 反応を起こしたが、反応後に硫黄原子とフッ素原子 2 個が自発的に脱離し、 F_2 -コロネン **6** が生成した。この結果は、らせん状分子を押しつぶして平面円盤状分子に変換したことを意味する。さらにチオフェン環の硫黄原子を酸化した **5b** と **5c** では、加熱条件で **6** に変換された。



1) T. Murase, C. Matsuda, K. Adachi, T. Sawada, M. Fujita, *Commun. Chem.* **2018**, *1*, 97.

2) C. Matsuda, Y. Suzuki, H. Katagiri, T. Murase, *Chem. Asian J.* **2021**, *16*, 538–547.

3) C. Matsuda, R. Igarashi, H. Katagiri, T. Murase, *Chem. Eur. J.* **2022**, *28*, e202200132.