

Academic Program [Oral A] | 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry- : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 9:00 AM - 11:30 AM JST | Tue. Mar 19, 2024 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏛️
E1123(1123, Bldg. 11 [2F])

[E1123-2am] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Chair: Ryou Kubota, Tomohisa Sawada

◆ Japanese

9:00 AM - 9:10 AM JST | 12:00 AM - 12:10 AM UTC

[E1123-2am-01]

Control of self-assembled metal-organic cages by dihedral angle change in multitopic ligands: Geometric analysis

○Keisuke Takeuchi¹, Tsukasa Abe¹, Shuichi Hiraoka¹ (1. The Univ. of Tokyo)

◆ Japanese

9:10 AM - 9:20 AM JST | 12:10 AM - 12:20 AM UTC

[E1123-2am-02]

3-Step Synthesis of Unsymmetric Macrocyclic via Pyridylbenzoxazole Cyclic Oligomer

○Yuya Hokimoto¹, Takashi Nakamura¹ (1. Univ. of Tsukuba)

◆ Japanese

9:20 AM - 9:30 AM JST | 12:20 AM - 12:30 AM UTC

[E1123-2am-03]

Synthesis of Cyclic Oligomers of Sap Using Bifunctional Monomers with Biphenol Moieties and Formation of Multinuclear Complexes

○Kohtaro Sugawara¹, Takashi Nakamura¹ (1. Univ. of Tsukuba)

◆ Japanese

9:30 AM - 9:40 AM JST | 12:30 AM - 12:40 AM UTC

[E1123-2am-04]

Self-assembly of dendron-incorporated chlorophyll supramolecular rosettes

○Ryo Kudo¹, Hiroki Hanayama², Hitoshi Tamiaki³, Shiki Yagai⁴ (1. Chiba Univ., 2. Grad. sch. of Eng., Chiba Univ., 3. Ritsumeikan Univ., 4. IAAR, Chiba Univ.)

◆ Japanese

9:40 AM - 9:50 AM JST | 12:40 AM - 12:50 AM UTC

[E1123-2am-05]

Photocontrol over the nanotube formation of an anthracene dyad bearing azobenzene side chains

○Rina TOMOCHIKA¹, Hiroki HANAYAMA¹, Shiki YAGAI² (1. Chiba university, 2. IAAR, Chiba Univ.)

◆ English

9:50 AM - 10:00 AM JST | 12:50 AM - 1:00 AM UTC

[E1123-2am-06]

Aza-peptides: Synthesis, Features, and Applications

○Mohamed I. A. Ibrahim^{1,2,3}, Jacques Bodiguel², Koichi Matsuo¹, Marie-Christine Averlant-Petit² (1. Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Japan, 2. Lorraine University, France, 3. National Institute of Oceanography and Fisheries, Egypt)

◆ Japanese

10:00 AM - 10:10 AM JST | 1:00 AM - 1:10 AM UTC

[E1123-2am-07]

Synthesis and Properties of New Propeller-Shaped Electron Acceptors Featuring a Perhalogenated Triptycene-Tribenzoquinone Skeleton

○Kenzo Suzuki¹, Shuta Tsuruga¹, Ryosuke Takehara¹, Yoshiaki Shoji¹, Takanori Fukushima¹ (1. CLS, Tokyo Tech.)

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

Break

◆ Japanese

10:20 AM - 10:30 AM JST | 1:20 AM - 1:30 AM UTC

[E1123-2am-08]

Ion-Pairing Assembly of Anion-Responsive Orthogonally Arranged π -Electronic Cations

○Tomoka Inoue¹, Yohei Haketa¹, Hiromitsu Maeda¹ (1. Ritsumeikan University)

◆ Japanese

10:30 AM - 10:40 AM JST | 1:30 AM - 1:40 AM UTC

[E1123-2am-09]

Cyclic dimerization of a β -sheet forming peptide via pyridinium crosslinking

○Takeshi Funakura¹, Michito Yoshizawa¹, Tomohisa Sawada^{1,2} (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech, 2. JST-PRESTO)

◆ Japanese

10:40 AM - 10:50 AM JST | 1:40 AM - 1:50 AM UTC

[E1123-2am-10]

Ion-Pairing Assembly of Porphyrin-Based Activated π -Electronic Anions

○Miyu Yokoyama¹, Hiromitsu Maeda¹ (1. Ritsumeikan University)

◆ English

10:50 AM - 11:00 AM JST | 1:50 AM - 2:00 AM UTC

[E1123-2am-11]

Correlation between alkyl chain length and aggregated structures in nitrogen-doped perylene diimide analogues

○Ruoxi Huang^{1,2}, Craig P Yu¹, Shohei Kumagai², Masato Mitani², Jun Takeya^{1,3}, Toshihiro Okamoto^{2,3} (1. The Univ. of Tokyo, 2. Tokyo Tech, 3. CREST JST)

◆ Japanese

11:00 AM - 11:10 AM JST | 2:00 AM - 2:10 AM UTC

[E1123-2am-12]

Photo-oligomerization of an Aromatic Micelle with Guest Binding Ability

○Shiina Yasugami¹, Natsuki Kishida¹, Lorenzo Catti¹, Michito Yoshizawa¹ (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech)

◆ Japanese

11:10 AM - 11:20 AM JST | 2:10 AM - 2:20 AM UTC

[E1123-2am-13]

Cavity Functions of Internally Multi-Alkylated Aromatic Micelles

○Masaya Endo¹, Shinji Aoyama¹, Lorenzo Catti¹, Michito Yoshizawa¹ (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech)

◆ Japanese

11:20 AM - 11:30 AM JST | 2:20 AM - 2:30 AM UTC

[E1123-2am-14]

Concave Modification of Bent Anthracene Dimers with Polar Functional Groups

○Yuta Kikuchi¹, Shinji Aoyama¹, Lorenzo Catti¹, Michito Yoshizawa¹ (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech)

多座配位子内の二面角変化による自己集合性金属錯体のコントロール：幾何学解析

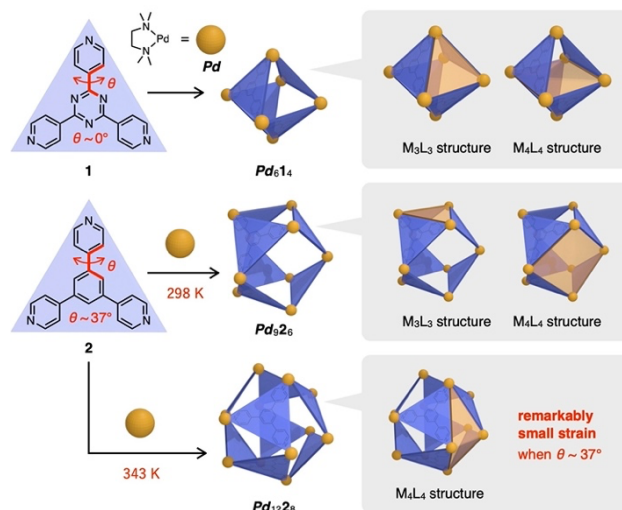
(東大院総合文化¹) ○竹内 啓介¹・阿部 司¹・平岡 秀一¹

Control of self-assembled metal-organic cages by dihedral angle change in multitopic ligands: Geometric analysis (¹*Graduate School of Arts and Sciences, The Univ. of Tokyo*) ○Keisuke Takeuchi,¹ Tsukasa Abe,¹ Shuichi Hiraoka¹

While it is known that the M_6L_4 open octahedron is assembled from tritopic ligand **1** and *cis*-protected Pd(II) ion (Pd^{2+}),¹ we recently found that self-assembly of tritopic ligand **2**, whose central ring is benzene, and Pd^{2+} lead to Pd_9L_6 and $Pd_{12}L_8$ as kinetic and thermodynamic products, respectively. In this study, we developed a way to geometrically assess the ring strains in the assemblies and revealed that the strain of the rings in $Pd_{12}L_8$ is much smaller than those in Pd_6L_4 and Pd_9L_6 , which is the reason why $Pd_{12}L_8$ was formed as the thermodynamically most stable product overcoming the entropic disadvantage.

Keywords : Molecular Self-assembly, Dihedral Angle Change, Geometric Analysis, Coordination Self-assembly

三座配位子 **1** とシス保護された Pd(II)イオン (Pd : Pd(TMEDA)) から Pd_6L_4 が自己集合することが知られているが¹、最近我々は、中心環をベンゼンに置き換えた三座配位子 **2** から、速度論種として Pd_9L_6 が、熱力学最安定種として $Pd_{12}L_8$ が生成することを見出した。**1** と **2** の配位方向は同じなため、構造体の変化は中心環とピリジン環のなす二面角の変化に起因すると考えられる。本研究では各集合体に含まれる M_nL_n 部分環構造の歪みを幾何学的に見積る手法を開発し、二面角変化による構造体の変化の原因を解明した。 M_nL_n 環構造の M-L 配位結合を 1 箇所切断した後、歪みを解消してできる鎖構造の末端距離は、元の環構造の歪みが大きいほど大きくなるため、この距離を用いて歪みを見積もった。この手法により、 $Pd_{12}L_8$ と Pd_9L_6 の部分環構造の歪みを解析した結果、 $Pd_{12}L_8$ 内の部分 4 員環は歪みがとても小さいことが明らかとなり、これがエントロピー的な不利分を乗り越えて、構成要素数の多い $Pd_{12}L_8$ が熱力学最安定種として生成した理由であることが明らかとなった。発表ではシス保護の効果に基づき、同一の配位方向をもちながら、二面角変化によって異なる幾何構造を与える理由も議論する。



1. M. Fujita, D. Oguro, M. Miyazawa, H. Oka, K. Yamaguchi, K. Ogura, *Nature* **378**, 469–471 (1995).

ピリジルベンゾオキサゾール環状多量体を経由する非対称な大環状分子の3ステップ合成

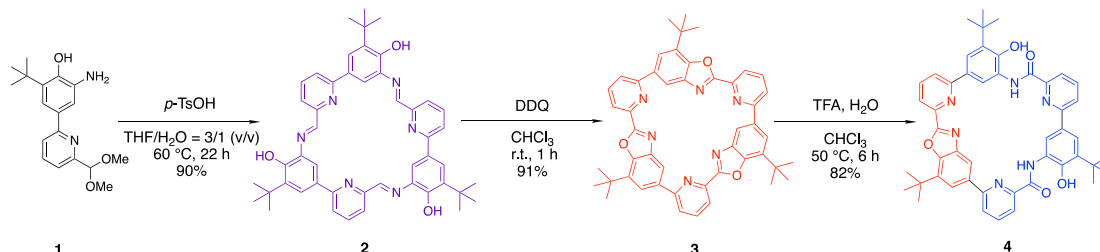
(筑波大院数理工質¹・筑波大数理工質²) ○川本 優也¹・中村 貴志²

3-Step Synthesis of Unsymmetric Macrocycle via Pyridylbenzoxazole Cyclic Oligomer
(¹Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba, ²Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba) ○Yuya Hokimoto,¹ Takashi Nakamura²

Unsymmetric macrocycles and their metal complexes are expected to have unique molecular recognition or catalytic properties. However, their synthesis often has issues such as multi-step reactions and low yields to sequentially connect different units. Here we have achieved the synthesis of an unsymmetric macrocycle in high yield via simple 3 steps; macrocyclization, irreversible conversion, and desymmetrization.¹⁾ First, a cyclic (pyridylmethylene)aminophenol (pap) trimer **2** was obtained by the macrocyclic oligomerization of the bifunctional monomer **1** bearing *o*-aminophenol and acetal-protected 2-formylpyridine units, utilizing dynamic nature of imine bonds formation. A cyclic trimer of (pyridyl)benzoxazole (pbo), **3**, was then synthesized by the irreversible oxidative conversion of all of the three pap units. Finally, we have obtained **4** by the selective addition reaction of water to only two of three pbo units of **3** to convert them into (pyridylcarboxamide)phenol (pcap) units under an acidic condition. **4** is an unsymmetric macrocycle which has different chelation units inside, thus the function as a ligand to form unsymmetric complexes with unique structures is expected.

Keywords : Supramolecular Chemistry, Macrocycle, Imine Bond, Oxazole, Unsymmetric Molecule

非対称な大環状分子やその錯体は特異な分子認識能や触媒能をもつことが期待されるが、その合成には異なるユニットの逐次的な連結による多段階反応や低収率などの課題がある。我々は、環化・不可逆変換・非対称化の3ステップによるシンプルかつ高収率な非対称環状分子の合成に成功した¹⁾。まず、イミン結合形成の動的な特性を活かし、アセタール保護した *o*-アミノフェノール部位と 2-ホルミルピリジン部位を持つ両官能性単量体 **1** を環化してピリジルメチレンアミノフェノール (pap) の環状3量体 **2** を得た。次に、不可逆な酸化反応によって3つの pap ユニット全てをピリジルベンゾオキサゾール (pbo) へと変換して pbo の環状3量体 **3** を合成した。そして、**3** の3つの pbo ユニットのうち2つだけを酸性条件での選択的な水付加反応によりピリジカルボキサミドフェノール (pcap) へと変換することで **4** を得た。**4** は異なる種類のキレート配位部位を内側にもつ非対称な大環状分子であり、ユニークな構造の金属錯体を形成する配位子としての機能が期待される。



1) Y. Hokimoto, T. Nakamura, *Chem. Commun.* DOI: 10.1039/D3CC06216C

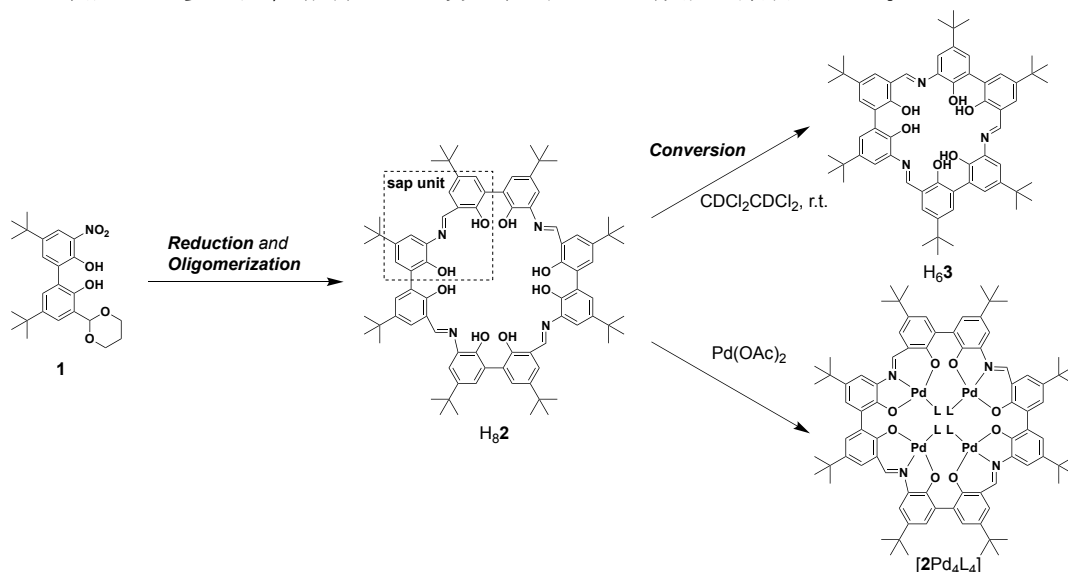
ビフェノール骨格をもつ両官能性単量体を用いた sap 環状多量体の合成と多核錯体形成

(筑波大理工¹・筑波大数理物質²) ○菅原 孝太郎¹・中村 貴志²

Synthesis of Cyclic Oligomers of Sap Using Bifunctional Monomers with Biphenol Moieties and Formation of Multinuclear Complexes (¹*School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, ²*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○ Kohtaro Sugawara,¹ Takashi Nakamura²

Salicylidene-aminophenol (sap), which is synthesized from *o*-aminophenol and salicylaldehyde, is an *O,N,O*-type tridentate chelating ligand. In this research, we have synthesized a sap cyclic tetramer **H₈2** via hydrogen reduction and oligomerization of biphenol-type bifunctional monomer **1** bearing *o*-nitrophenol and acetal-protected salicylaldehyde units. We have also found that the conversion from the sap cyclic tetramer **H₈2** to the cyclic trimer **H₆3** in 1,1,2,2-tetrachloroethane-*d*₂ took place by taking advantage of dynamic nature of imine bonds. Moreover, we have obtained palladium tetranuclear complex [**2Pd₄L₄**] (L: exchangeable ligand) using four chelate coordination units of **H₈2**. [**2Pd₄L₄**] is expected to exert functions such as molecular recognition by multipoint coordination utilizing multiple coordination sites. **Keywords** : Supramolecular Chemistry, Oligomers, Macrocycles, Imine Bonds, Biphenols

サリチリデンアミノフェノール (sap) は、*o*-アミノフェノールとサリチルアルデヒドから得られる *O,N,O* 型の三座キレート配位子である。本研究では、*o*-ニトロフェノール部位とアセタール保護したサリチルアルデヒド部位とを有するビフェノール型両官能性単量体 **1** から水素還元反応・環化反応を経ることにより sap 環状四量体 **H₈2** を合成した。さらに、イミン結合が動的であることを利用して、1,1,2,2-テトラクロロエタン-*d*₂ を溶媒に用いることにより、sap 環状四量体 **H₈2** から環状三量体 **H₆3** へ変換できることを見出した。また、**H₈2** の4つのキレート配位部位を用いて、パラジウム四核錯体 [**2Pd₄L₄**] (L: 交換可能な配位子) を合成した。[**2Pd₄L₄**] はその複数の配位サイトを利用した多点配位結合による分子認識などの機能が期待される。



デンドロン修飾クロロフィル超分子ロゼットの自己集合

(千葉大学工学部¹・千葉大学大学院工学研究院²・立命館大学大学院生命科学研究科³・千葉大 IAAR⁴) ○工藤 稜央¹・花山 博紀²・民秋 均³・矢貝 史樹⁴

Self-assembly of dendron-incorporated chlorophyll supramolecular rosettes (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*, ³*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*, ⁴*IAAR, Chiba University*) ○Ryo Kudo,¹ Hiroki Hanayama,² Hitoshi Tamiaki,³ Shiki Yagai⁴

Self-assembly of semi-synthetic chlorophylls has been extensively investigated for applications in artificial photosynthesis and photovoltaic devices.¹ We have been investigating the self-assembly of π -conjugated molecules functionalized with a barbituric acid as a hydrogen-bonding moiety.² In this study, we synthesized free base chlorins **1** and **2** bearing Percec-type alkyl dendrons³ and investigated their self-assembly in nonpolar solvent (Fig. 1a). Upon cooling a hot monomer solution of these molecules in methylcyclohexane, **1** afforded helically elongated nanofibers, while **2** afforded small particles due to steric hindrance of dendron moieties (Figs. 1b,c). We will discuss these different self-assembly behavior in detail. **Keywords** : chlorophyll; self-assembly; barbituric acid; supramolecular polymer; dendron

これまで、人工光合成等への応用を志向した合成クロロフィル誘導体の自己集合が研究されてきた。¹ 一方当研究室はこれまでに水素結合部位であるバルビツール酸で修飾された π 共役分子の自己集合について研究してきた。² 本研究ではバルビツール酸を有し、さらにその自己集合構造の制御を目的として世代が異なる Percec 型のアルキルデンドロン³を修飾したクロロフィル分子 **1** および **2** を合成し、それらの自己集合挙動を調査した (Fig. 1a)。メチルシクロヘキサンに溶解させた各分子の高温モノマー溶液を冷却すると、**1** に対しては螺旋ナノファイバーが、**2** に対してはかさ高いアルキルデンドロンの立体障害の影響により会合が抑制され小さな粒子のみが観察された (Figs. 1b,c)。これらの分子の自己集合挙動について詳細に議論する。

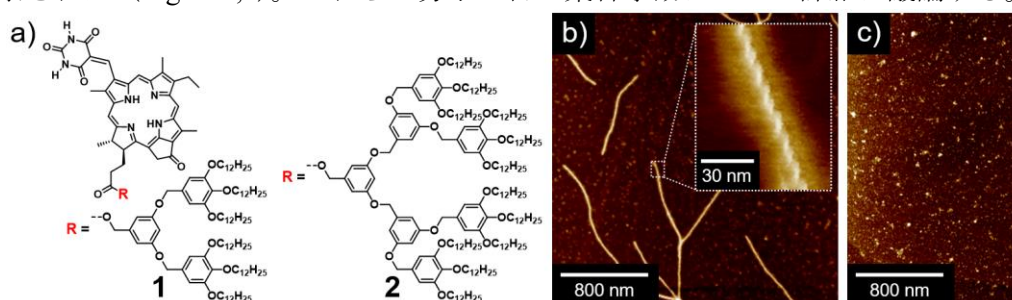


Figure 1. a) Molecular structures of **1** and **2**. b,c) AFM images of b) helical nanofibers of **1** and c) ill-defined agglomerates of **2**.

- 1) S. Matsubara, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, 45, 100385.
- 2) S. Yagai *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1325; *Acc. Mater. Res.* **2022**, 3, 259.
- 3) B. M. Rosen, V. Percec, *et al.*, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 6275.

アゾベンゼンを導入したアントラセン二量体のナノチューブ形成と光異性化の効果

(千葉大工¹・千葉大院工²・千葉大 IAAR³) ○友近 里菜¹・花山 博紀²・矢貝 史樹³
 Photocontrol over the nanotube formation of an anthracene dyad bearing azobenzene side chains (¹Chiba University, ²Graduate School of Engineering, Chiba University, ³IAAR, Chiba University) ○Rina Tomochika,¹ Hiroki Hanayama,² Shiki Yagai³

Recently we found that a scissor-shaped diphenylanthracene dyad **1** possessing alkyl chains through amide groups self-assembles into nanotubes in nonpolar media (Fig. 1a). Herein, we newly synthesized a diphenylanthracene dyad **2** bearing azobenzene units as side chains, and its self-assembly and photoisomerization behavior was investigated (Fig. 1a). Upon mixing a monomeric solution of *trans*-**2** in a good solvent with a poor solvent, the formation of nanotubes immediately occurred (Fig. 1b). In contrast, when a *cis*-isomer rich solution of **2** obtained by irradiation of the monomeric solution with UV light was mixed with the poor solvent, the lag time of 30 min before the nanotube formation was observed. We will discuss this difference in details.

Keywords : Self-assembly; Photoresponsivity; Anthracene; Azobenzene; Nanotube

当研究室は最近、アミド基を介してアルキル側鎖を有するジフェニルアントラセン二量体 **1** が低極性溶媒中で均一な管外径をもつナノチューブへと自己集合することを見出している (Fig. 1a)^{1,2)}。本研究では、光応答性色素であるアゾベンゼンを側鎖に導入した分子 **2** を新規に合成し、アゾベンゼンの光異性化に伴う側鎖の立体障害の変化が自己集合挙動に及ぼす影響を調査した。

trans-アゾベンゼンを有する **2** の良溶媒モノマー溶液を低極性溶媒と混合すると、即座に自己集合が起こり、ナノチューブが形成された (Fig. 1b)。一方、モノマー溶液に紫外光を照射し、アゾベンゼン部位を光定常状態まで *cis* 体へと光異性化させ、低極性溶媒と混合すると、30 分程度のラグタイムを伴い、同様のナノチューブ構造を形成することが明らかとなった。これらの自己集合挙動の違いについて詳細に議論する。

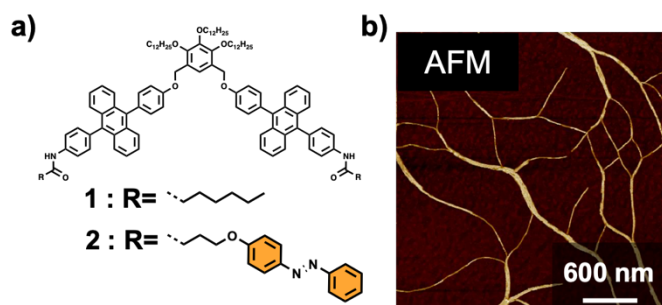


Figure 1. a) Molecular structures of **1** and **2**. b) AFM image of nanotube formed by **2**.

- 1) K. Tashiro, S. Yagai et al., *Chem. Rec.* **2022**, 22, e202100252.
- 2) T. Aizawa, H. Arima, S. Yagai et al., *manuscript in preparation*.

Azaopeptides: Synthesis, Features, and Applications

(¹Hiroshima Synchrotron Radiation Center, Hiroshima University, Japan, ²Université de Lorraine, France, ³National Institute of Oceanography and Fisheries, Egypt).[○]Mohamed Ibrahim,^{1,2,3} Jacques Bodiguel,² Koichi Matsuo,¹ Marie-Christine Averlant-Petit²

Keywords: Azaopeptides; Folding; Self-Assembly; Gelation

Bio-organic molecules such as peptides and proteins play crucial roles in various biological processes related to their conformations. The instability of synthesized peptides, and the hurdles to design proteins have limited their uses as drug candidates due to biodegradation, low selectivity, and high hydrophilicity [1]. Designing modified bio-organic molecules has gained the interest to mimic the secondary structures of peptides and proteins, exert similar biological activities as natural analogs, and possess improved physical, chemical, and therapeutic features. Thus, two families namely “Pseudo-peptides and Peptidomimetics” were developed [2].

In recent years, our LCPM group has focused on synthesis and structure studies of pseudo-peptidic bis-nitrogen compounds such as azaopeptides. The group could establish a synthetic pathway which provided two groups of azaopeptides (**Figure 1**). A series of azaopeptides were synthesized studying the chain lengths, type of amino acids, etc. Several spectroscopic techniques and molecular dynamics were applied for studying the structure features and conformations in solution and solid states [3–5].

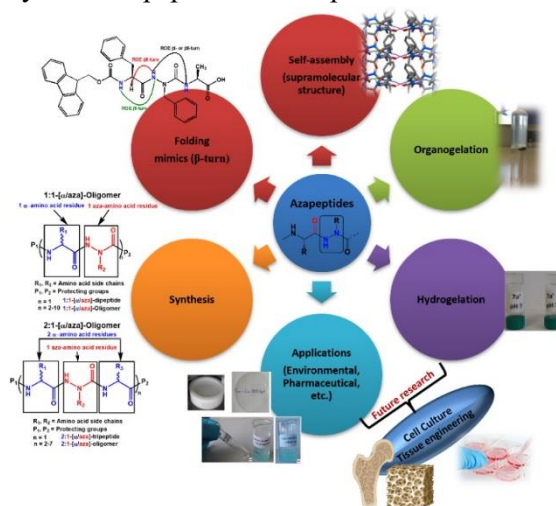


Figure 1. Synthesis, features, and applications of azaopeptides.

The results proved the ability of azaopeptides to adopt β -turn conformations in solution and solid states, in addition, some molecules could form supramolecular structures. Interestingly, some of the azaopeptides could self-assemble in some solvents, leading to the formation of organo- or hydrogels which are stabilized by several physical physical interactions. Besides the reported pharmaceutical functions of azaopeptides, we reported two eco-friendly applications in gases separation (N_2/CO_2) by membrane technology, and phase-selective gelation of oil removal from oily water [6–8].

References

- [1] Gellman, S. H. *Acc. chem. Res.* **1998**, 31, 173–180.
- [2] Adler-Abramovich, L. and Gazit, E., *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 6881–6893.
- [3] André, F. et al., *J. Pept. Res.* **1997**, 49, 556–562.
- [4] Abbas, C., et al., *Tetrahedron Lett.* **2009**, 50, 4158–4160.
- [5] Zhou, Z., et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2014**, 7643–7650.
- [6] Ibrahim, M. I. A. et al., *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 4703–4712.
- [7] Ibrahim, M. I. A. et al., *RSC advances*, **2020**, 10, 43859–43869.
- [8] Ibrahim, M. I. A. et al., *RSC advances*, **2023**, 13, 10051–10067.

ハロゲン多置換型新規電子受容性プロペラ分子の合成と物性

(東工大化生研¹⁾ ○鈴木健創¹・敦賀柊太¹・竹原陵介¹・庄子良晃¹・福島孝典¹

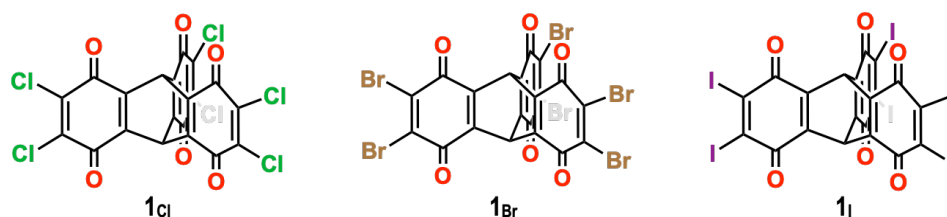
Synthesis and Properties of New Propeller-Shaped Electron Acceptors Featuring a Perhalogenated Triptycene-Tribenzoquinone Skeleton (¹*Lab. Chem. Life Sci., Tokyo Tech.*)

○Kenzo Suzuki¹, Shuta Tsuruga¹, Ryosuke Takehara¹, Yoshiaki Shoji¹, Takanori Fukushima¹

We recently reported that a perchlorinated triptycene-tribenzoquinone derivative (**1_{Cl}**) can form a two-dimensional (2D) crystal structure through a combination of nested packing and π -stacking of its propeller blades. Moreover, upon mixing with an equimolar amount of its hydroquinone derivative, **1_{Cl}** can form 2D nanosheets having both higher order and increased mechanical strength. In this study, we report the synthesis and assembly behavior of a perhalogenated electron-accepting propeller-shaped molecule, which has Br or I substituents in place of Cl.

Keywords : Triptycene-tribenzoquinone; Two-dimensional assembly; Redox properties; Electron acceptor; Halogen

最近我々は、トリプチセントリベンゾキノンの塩素化体である電子受容性プロペラ型分子 **1_{Cl}** が、結晶中でプロペラ部位の入れ子状パッキングと π -スタッキングにより二次元構造を形成することを報告している¹⁾。また **1_{Cl}** を等量のヒドロキノン体と混合することにより、高秩序な入れ子状ヘキサゴナル構造を有する二次元ナノシートが積層したキンヒドラン結晶が得られることを明らかにしている²⁾。今回我々は、プロペラ型分子の二次元集合化や酸化還元挙動に対するハロゲン置換基の効果を調べることを目的に、**1_{Cl}** のクロロ基をブロモ基、およびヨード基に変換した誘導体 (**1_{Br}**, **1_I**) を設計した。本発表では、新規ハロゲン多置換型電子受容性プロペラ分子の合成、性質および集合化挙動について報告する。



1) Y. Shoji, S. Ymamamoto, T. Fukushima, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 1240.

2) 敦賀柊太, 山本蒔恩, 竹原陵介, 庄子良晃, 福島孝典, 第33回基礎有機化学討論会, 2P061.

アニオン会合部位を有する直交型 π 電子系カチオンのイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○井上 朋香・羽毛田 洋平・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of Anion-Responsive Orthogonally Arranged π -Electronic Cations

(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Tomoka Inoue, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Dipyrrolyldiketone boron complexes show anion-responsive behavior through hydrogen bonding with pyrrole NH and bridged CH. Thus far, dipyrrolyldiketone arenediol boron complexes have been prepared for ion-pairing assemblies in the crystal state. In this study, dipyrrolyldiketone hydroxyphenalenone boron complexes as anion-responsive orthogonally arranged π -electronic cations were synthesized. Ion-pairing assemblies with various counteranions were formed in the crystal state and liquid crystal mesophases.

Keywords : *orthogonally arranged π -electronic systems; ion-pairing assemblies; anion binding; phenalenone*

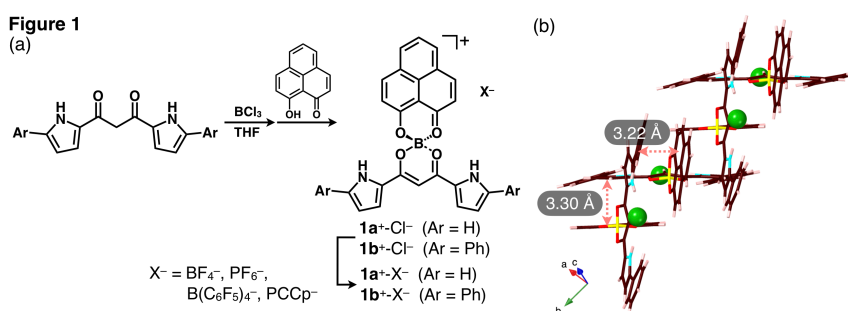
荷電 π 電子系にはたらく静電力や分散力がおもに寄与する $i\pi-i\pi$ 相互作用を用いることで、さまざまな集合体を形成する。

1) このとき、構成

ユニットである電荷種の構造や電子状態の制御は重要な課題となる。アニオン応答性直交型 π 電子系として π 電子系ジオールをホウ素部位に導入したジピロリルジケトンホウ素錯体のアニオン会合体は、共存する π 電子系カチオンと積層したイオンペア集合体を形成する。²⁾ 本研究では直交配置する π 電子系への電荷付与を検討し、フェナレニルカチオンの導入を行った。ジピロリルジケトンを BCl_3 存在下 9-ヒドロキシフェナレノンで処理し、ヒドロキシフェナレノンホウ素錯体 **1a,b**⁺-Cl⁻を得た (Figure 1a)。さらに、イオンペアメタセシスによって BF_4^- , PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$, PCCp^- とのイオンペアへと変換した。 CH_2Cl_2 中における **1b**⁺-Cl⁻ の UV/vis 吸収スペクトルから、ピロール環反転した Cl⁻ 会合体を形成することが示唆された。一方、**1b**⁺-Cl⁻ の単結晶 X 線構造解析においてもピロール環反転によってアニオン会合し、Cl⁻ 会合部位とフェナレニルカチオンが 3.22/3.30 Å で積層した集合体を形成することを見出した (Figure 1b)。さらに、脂溶性置換基を導入した誘導体では対アニオンに依存した液晶中間相を示すことが示唆された。

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) Koda, N.; Haketa, Y.; Yokoyama, M.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Org. Lett.* **2023**, 25, 1120.



ピリジニウム架橋を利用した β シート性ペプチドの環状二量化

(東工大化生研¹・JST さきがけ²) ○船倉健史¹・吉沢道人¹・澤田知久^{1,2}

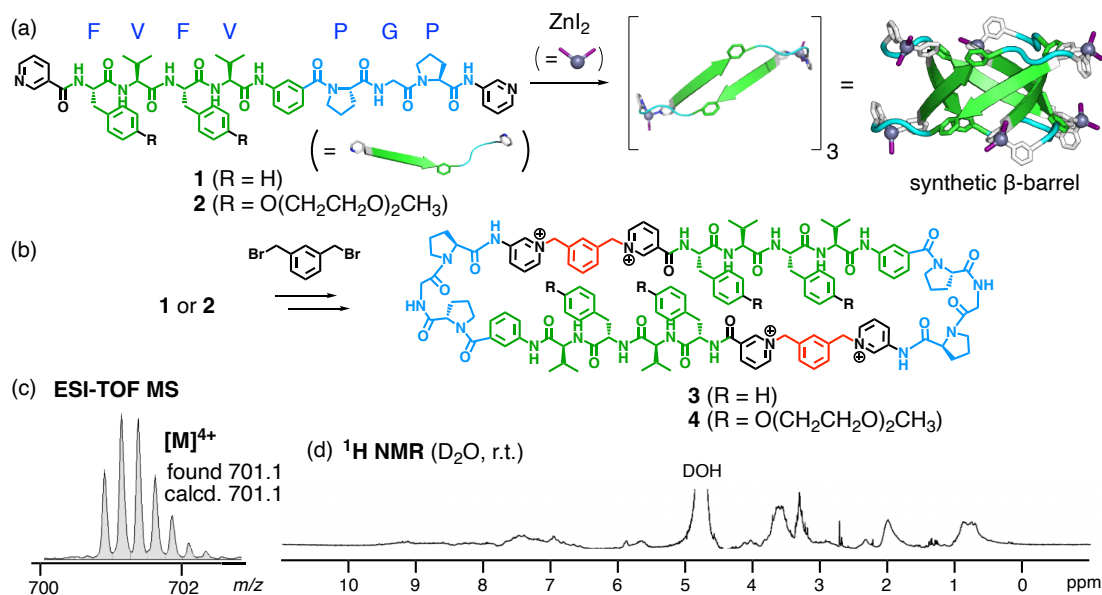
Cyclic dimerization of a β -sheet forming peptide via pyridinium crosslinking

(¹Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech, ²JST PRESTO) ○Takeshi Funakura,¹ Michito Yoshizawa,¹ Tomohisa Sawada^{1,2}

Folding and assembly of pyridine-tethered octapeptide **1** afford a synthetic β -barrel composed of a cyclic dimer unit in organic solvents (Fig. a, *JACS* **2018**, *140*, 8644). To give it water solubility, modification to pyridinium-cross-linked cyclic peptide **3** was previously attempted (Fig. b ; K605-1vn-02). In this study, we report synthesis of cyclic dimer **4** by using octapeptide **2** with two diethylene glycol chains to improve solubility. The formation of **4** was confirmed by ESI-TOF MS measurement after the crosslinking reaction and HPLC purification (Fig. c). In the ¹H NMR spectrum of **4**, highly broadened signals were observed, suggesting that **4** formed an aggregate in water (Fig. d).

Keywords: cyclic peptide, β -sheet, cross-linking, pyridinium

両末端にピリジン部位を持つ β シート性オクタペプチド **1** と ZnI_2 とのフォールディング集合により、**1** の環状二量体をユニットとする β バレル構造が有機溶媒中で生成する (*JACS* **2018**, *140*, 8644 ; 図 a)。その水溶化を目指し、**1** に対する 1,3-ビス(ブロモメチル)ベンゼンを用いたピリジニウム架橋反応による環状ペプチド **3** の合成を昨年報告した(図 b ; 第 103 春季年会 K605-1vn-02)。今回、ジエチレングリコール鎖を2つ導入し溶解性を向上させたオクタペプチド **2** を使い、その環状二量体 **4** の合成を行った。まず、**2** へ 1,3-ビス(ブロモメチル)ベンゼンを 30 当量反応させ、**2** の両端をベンジルブロミド化した。それを **2** と反応させることで **4** を合成した。得られた生成物を HPLC 精製し、ESI-TOF MS 測定により、**4** の生成を確認した (図 c)。さらに ¹H NMR スペクトルでは、顕著にブロード化したシグナルが観測され、水中で **4** が会合体を形成していることが確認された (図 d)。



ポルフィリンを基盤とした活性化 π 電子系アニオンのイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○横山 未結・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of Porphyrin-Based Activated π -Electronic Anions (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Miyu Yokoyama, Hiromitsu Maeda

Charged π -electronic systems provide ion-pairing assemblies, which would exhibit fascinating properties by appropriate modifications. Deprotonation of an acid unit of the appropriate π -electronic molecules such as *meso*-hydroxyporphyrins (MHPs) enables the formation of π -electronic anions. The electronic states of MHP-based ion pairs can be modulated by metal center and the substituent groups. In this study, an activated anion, deprotonated MHP including Pt^{II} and electron-donating substituents, was synthesized. π -Electronic cation TATA^+ was introduced as a counter species, forming charge-by-charge assembly. UV/vis absorption spectra of the ion pair with an activated cation, tris- C_6F_5 -substituted porphyrin Au^{III} complex, suggested the formation of the radical pair via electron transfer from the anion to the cation.

Keywords : π -electronic systems; ion-pairing assemblies; porphyrins; ion-pair metathesis; platinum

π 電子系イオンペア集合体は、 $i\pi-i\pi$ 相互作用により規則配列を形成し、強誘電性や電気伝導性などの機能発現が期待される。¹⁾ 酸ユニットを有する π 電子系は脱プロトン化によりアニオン形成が可能であり、*meso*-ヒドロキシポルフィ

リン (MHP) アニオンなどのイオンペア集合化を報告した。²⁾ MHP は中心金属や周辺置換基により電子状態の変調が可能であり、アニオンの電子状態に応じたイオンペアの物性の変化が期待される。今回、酸化されやすい Pt と電子供与性基を導入した、活性化 (電子を放出しやすい) アニオン **1pt⁻** を合成した。 π 電子系カチオンとして TATA^+ を導入し、電荷積層型集合体の形成を明らかにした (Figure 1a)。また、活性化カチオン (C_6F_5 3 置換ポルフィリン Au^{III} 錯体 (F3PAu^+) とのイオンペア $\text{F3PAu}^+-\mathbf{1pt}^-$ の吸収スペクトルにおいて、アニオンからカチオンへの電子移動によるラジカルの生成が示唆された (Figure 1b)。

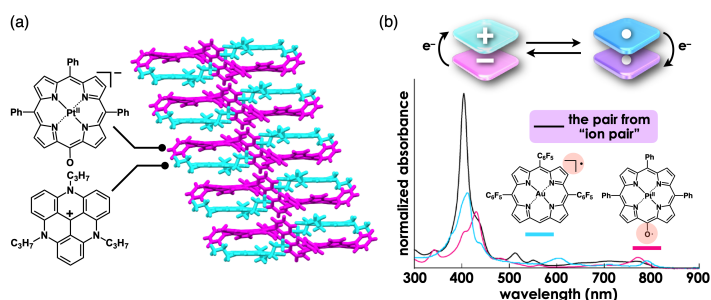


Figure 1 (a) Single-crystal X-ray structure of $\text{TATA}^+-\mathbf{1pt}^-$ and (b) UV/vis absorption spectra of $\text{F3PAu}^+-\mathbf{1pt}^-$, F3PAu^+ , and $\mathbf{1pt}^-$ in toluene.

1) Haketa, Y.; Yamasumi, K. et al. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170. 2) (a) Tanaka, H. et al. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21710. (b) Yokoyama, M. et al. *Org. Lett.* **2023**, 25, 3676.

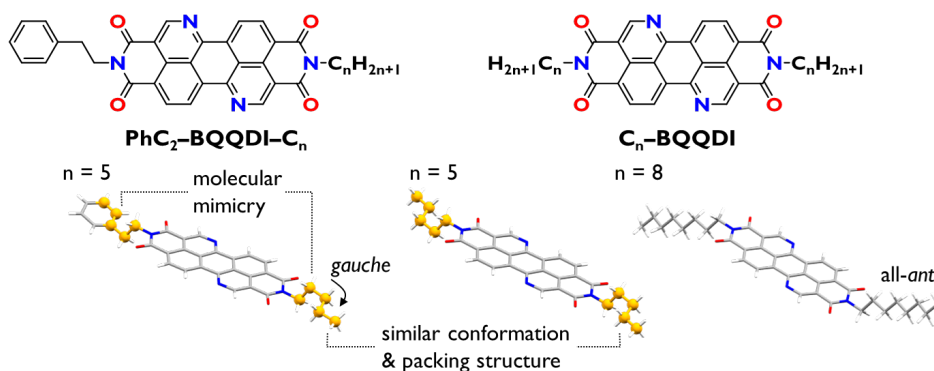
Correlation between alkyl chain length and aggregated structures in nitrogen-doped perylene diimide analogues

(¹Graduate School of Frontier Science, The University of Tokyo, ²Graduate School of Materials and Chemical Technology, Tokyo Institute of Technology, ³CREST JST) ○Ruoxi Huang^{1,2}, Craig P. Yu¹, Shohei Kumagai², Masato Mitani², Jun Takeya^{1,3}, Toshihiro Okamoto^{2,3}

Keywords: organic semiconductor, aggregated structure, nitrogen-containing π -electron systems

The aggregated structure is a crucial factor of materials properties. Recently, our group studied nitrogen-doped perylene diimide analogues, benzo[*de*]isoquinolino[1,8-*gh*]quinolinetetracarboxylic diimide (BQQDI), as n-type organic semiconductors.¹ The recent paper on phenethyl/alkyl asymmetrically functionalized BQQDI derivatives ($\text{PhC}_2\text{-BQQDI-C}_n$) has indicated that, when $n = 5\text{--}7$, $\text{PhC}_2\text{-BQQDI-C}_n$ can exhibit a similar brickwork packing structure to phenethyl-functionalized BQQDI ($\text{PhC}_2\text{-BQQDI}$), one of the most promising BQQDI derivatives reported to date.² This phenomenon is attributed to a unique behavior of alkyl groups, namely, molecular mimicry, where a part of alkyl moieties adopts the *gauche* conformation to mimic the phenethyl counterpart.² To comprehend the intrinsic impact of alkyl chain length, in this study, symmetrically and asymmetrically functionalized BQQDI derivatives bearing alkyl substituent(s) were investigated.

Symmetrically alkyl-functionalized BQQDIs ($\text{C}_n\text{-BQQDI}$) and $\text{PhC}_2\text{-BQQDI-C}_n$ were synthesized at various alkyl chain lengths (n). As represent, $\text{C}_5\text{-BQQDI}$ was found to exhibit bulk polymorphism, with both polymorphs exhibiting the *gauche* conformation, one of which is comparable to that observed in $\text{PhC}_2\text{-BQQDI-C}_5$. Importantly, the *gauche* conformation is important for large intermolecular orbital overlaps. In contrast, $\text{C}_8\text{-BQQDI}$ adopts all-*anti* conformation, leading to poorer intermolecular orbital overlaps. The comprehensive discussion and comparison of the influences on solid-state properties will be given in the presentation.



1) Okamoto, T *et al.*, *Sci. Adv.* **2020**, 6, eaaz0632. 2) Okamoto, T *et al.*, *Adv. Sci.* **2023**, 10, 2207440.

分子捕捉能を有する芳香環ミセルの光オリゴマー化

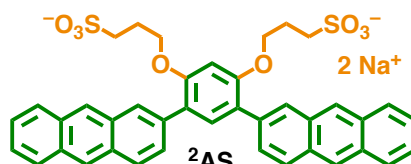
(東工大 化生研) ○安上紫衣奈・岸田夏月・Lorenzo Catti・吉沢道人

Photo-oligomerization of an Aromatic Micelle with Guest Binding Ability (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Shiina Yasugami, Natsuki Kishida, Lorenzo Catti, Michito Yoshizawa

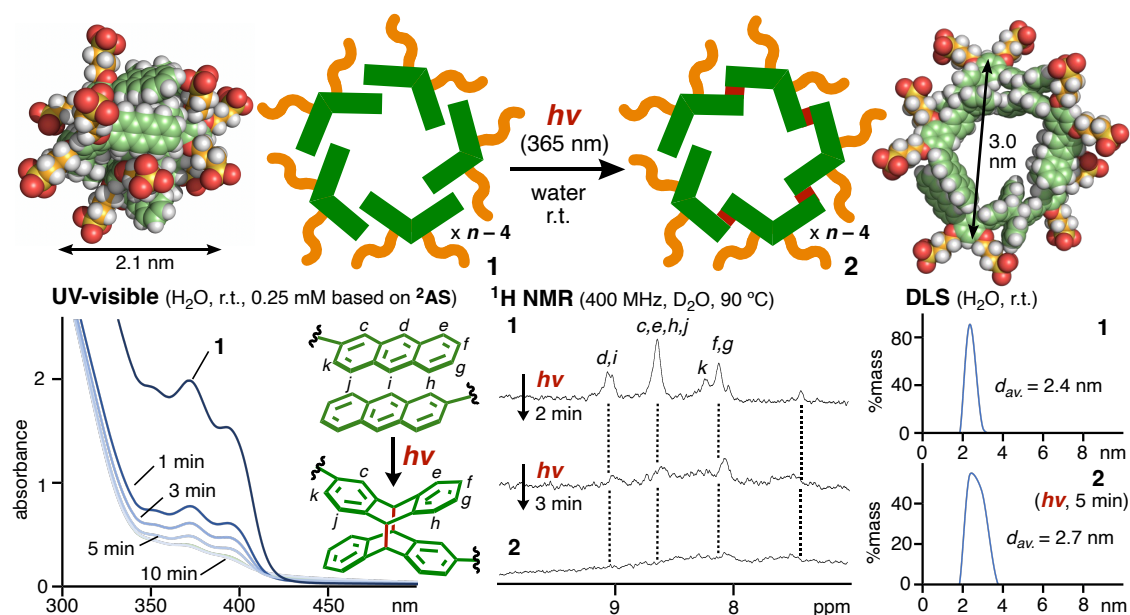
Bent aromatic amphiphiles bearing 2-anthryl panels are quantitatively assembled into a well-defined aromatic micelle in water. Here we report that, upon brief UV irradiation under air, the aromatic micelle undergoes efficient intermolecular [4+4] oligomerization to yield photo-locked micelles, as indicated by NMR, UV-visible, DLS, and mass analyses. The micelle binds various hydrophobic compounds (i.e., dyes and nanocarbons) in water. In a manner similar to the empty micelle, the obtained host-guest composites possess intermolecular photo-oligomerization ability.

Keywords: Bent aromatic amphiphile, Aromatic micelle, Self-assembled, [4+4] Photo-oligomerization, Hydrophobic guest

2つの9位置換アントラセン環を導入したV型両親媒性分子 **AS** は、水中で定量的に芳香環ミセルを形成する (*Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392)。また、2位置換アントラセン環のV型両親媒性分子 **²AS** (右図) も同様に芳香環ミセル **1** (= (**²AS**)_n) を形成する。今回、その芳香環ミセル内において、分子間でのアントラセン環の[4+4]光オリゴマー化が進行し、ロックした芳香環ミセル **2** を得たので報告する。



芳香環ミセル **1** の水溶液に大気下、365 nm の紫外光を照射すると、UV-visible スペクトルにおいてアントラセン環に由来する吸収帯が大幅に減少し、分子間での効率的な光反応を確認した。5分照射後、¹H NMR と ESI-TOF MS、DLS 分析により、光オリゴマー化した芳香環ミセル **2** の形成を確認した (下図)。この光反応は既報の (**AS**)_n では進行しない。また、**1** は水中、疎水性のフラーレン C₆₀ や色素分子を効率良く捕捉した。得られた内包体においても光照射による芳香環ミセルのオリゴマー化が進行した。



高密度アルキル空間を持つ芳香環ミセルの性質解明

(東工大 化生研) ○遠藤匡哉・青山慎治・Lorenzo Catti・吉沢道人

Cavity Functions of Internally Multi-Alkylated Aromatic Micelles

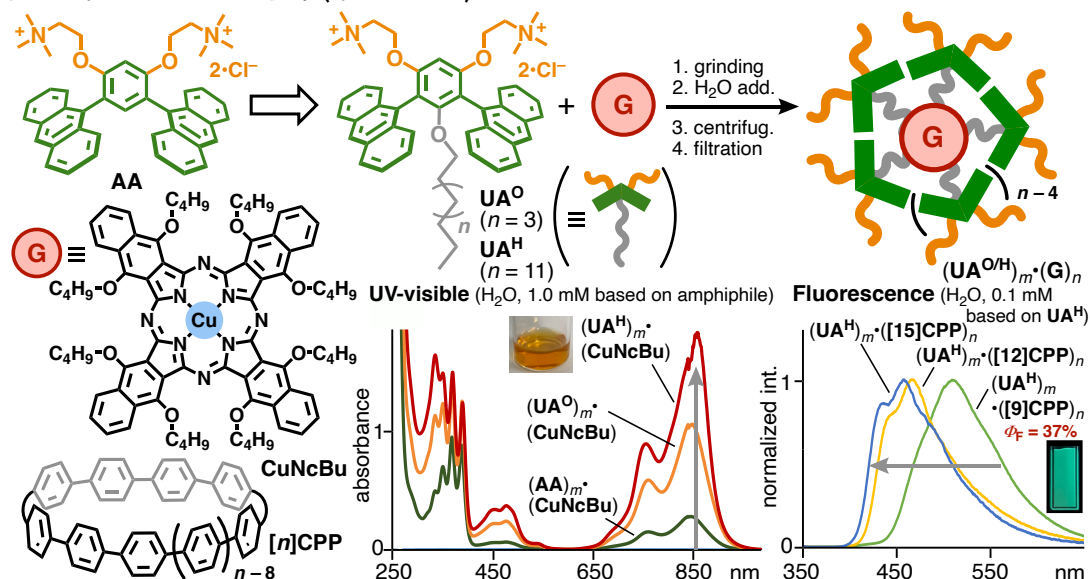
(Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech) ○Masaya Endo, Shinji Aoyama, Lorenzo Catti, Michito Yoshizawa

Internally multi-alkylated aromatic micelles are assembled in water from umbrella-shaped amphiphiles featuring a linear alkyl chain flanked by two anthracene panels. The alkylation is found to strongly enhance the stability of the aromatic micelles against dilution and heat, and alter the cavity polarity as indicated by solvatochromic probes. Notably, the guest binding ability of the micelles and the emission properties of the host-guest composites can be tuned via variation of the alkyl chain length.

Keywords: Umbrella-shaped amphiphile, Internal alkylation, Aromatic micelle, Emissive composite, Water

2つのアントラセン環を有するV型両親媒性分子 **AA** は、水中で芳香環ミセルを形成する(*Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 2392)。AAの凹部に異なる長さのアルキル基を導入した傘型両親媒性分子のオクチル体 **UA^O**とヘキサデカン体 **UA^H**は、水中で芳香環に囲まれた高密度なアルキル空間を有する芳香環ミセルを形成する。今回、これらミセルの特異な集合安定性と分子内包能を解明したので報告する。

まず、芳香環ミセル(**UA^H**)_nは、蛍光測定より既報の(**AA**)_nと比べて100倍以上の高い希釈安定性とNMR測定より120℃でも解離しない高い熱安定性を有することを明らかにした。また、ソルバトクロミズム色素の捕捉で、アルキル基による空間極性の変化が示唆された。さらに、グライディング法で、複数のアルキル側鎖を持つ嵩高い銅ナフトロシアニン(**CuNcBu**)が、芳香環ミセルのアルキル鎖長に応じて、効率良く内包および水溶化された。大環状シクロパラフェニレン([*n*]**CPP**)の内包と水中での高い発光量子収率(最大37%)を達成した。



凹部に極性官能基を導入したアントラセン二量体の合成

(東工大 化生研) ○菊地悠太・青山慎治・Lorenzo Catti・吉沢道人

Concave Modification of Bent Anthracene Dimers with Polar Functional Groups (*Lab. for Chem. & Life Sci., Tokyo Tech*) ○Yuta Kikuchi, Shinji Aoyama, Lorenzo Catti, Michito Yoshizawa

A bent anthracene dimer is a versatile building block for the preparation of polyaromatic capsules and tubes. We here report the concave modification of the bent anthracene dimer with various polar functional groups. The new building blocks are synthesized starting from 3,5-dimethoxyphenol via Negishi coupling and ester/etherification as the key steps to introduce polar groups (e.g., benzoyl, *N*-acetyl-glycyl, and *N*-Boc-2-aminoethoxy) flanked by two polyaromatic panels. In addition, successful introduction of a cyano group at the concave is achieved.

Keywords: Bent anthracene dimer, Concave functionalization, Polar functional groups, ester, Nitrile

メタフェニレンで架橋したV型アントラセン二量体は、芳香環カプセルやチューブなどの有用なビルディングブロックになる (*Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2392–2404)。この二量体は凹部に芳香環パネルに挟まれた非極性ポケットを持つ。今回、この二量体の機能拡張を目指して、凹部に様々な極性官能基を導入する手法を開発したので報告する (下図上)。

3,5-ジメトキシフェノールを出発原料として、根岸カップリングを含む計4段階の反応で、凹部に1つの水酸基を持つ二量体 **1** を得た。そのエステル化またはエーテル化により種々の極性基 (ベンゾイル、*N*-アセチルグリシル、*N*-Boc-2-アミノエトキシ) を有する新規 V 型アントラセン二量体 **2a-c** の合成を達成した (下図下)。**2c** の ^1H NMR スペクトルにおいて、導入された官能基は芳香環の遮蔽を受けて大きく高磁場シフトして観測された。また、3,5-ジメトキシシアノベンゼンから、凹部にシアノ基を導入した二量体 **2d** を合成した。

