

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

📅 Tue. Mar 19, 2024 3:55 PM - 4:35 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 6:55 AM - 7:35 AM UTC 🏢 E1123(1123, Bldg. 11 [2F])

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

Chair: Hiroki Takezawa, Kosuke Ono

◆ Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[E1123-2vn-01]

Construction of cage shaped peptide oligomers linked by dynamic covalent bonds

○Yuri Sato¹, Masahiro Higuchi¹, Shogo Matsubara¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology)

◆ Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[E1123-2vn-02]

Construction of Supramolecular Cages by Complexation of Oligoproline Derivatives.

○Rin Inoue¹, Masahiro Higuchi¹, Shogo Matsubara¹ (1. Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology)

◆ Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[E1123-2vn-03]

Properties of a carbonyl group located inside an oligophenylene cage

○Yuriko MATSUI¹, Kei GOTO¹, Kosuke ONO¹ (1. Tokyo Institute of Technology)

◆ Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[E1123-2vn-04]

Synthesis and Physical Properties of *o*-Carborane Containing Macrocycle with Guest Recognition Ability

○Mei Tokutomi¹, Kazuhiro Yuhara¹, Kazuo Tanaka¹ (1. Kyoto University)

動的共有結合を利用したケージ状ペプチドオリゴマーの構築

(名工大院工) ○佐藤 ゆり・樋口 真弘・松原 翔吾

Construction of cage shaped peptide oligomers linked by dynamic covalent bonds (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Yuri Sato, Masahiro Higuchi, Shogo Matsubara

Molecular cages that can encapsulate guest molecules in the cavity are expected to application for novel nanomaterials such as catalysts and drug delivery carriers. Molecular cages are commonly constructed by aromatic molecules, which have a potential risk of biocompatibility and biodegradability. Here, we report construction of peptide-base molecular cages linked by Schiff base using oligoproline derivatives. We designed the oligoprolines with lysine residues at both terminals as building blocks of molecular cages. The reaction of the peptide with 1,3,5-triformyl benzene (TFB) gave molecular cages linked by dynamic covalent bonds, whose process was monitored by $^1\text{H-NMR}$ and mass spectra.

Keywords : Molecular cages, Schiff base, Drug delivery system (DDS), oligoproline

内部空間に化合物を内包することのできる分子ケージは触媒や薬物担体への応用が期待されている。しかし、多環芳香族分子を用いて分子ケージを構築することが一般的であるため、バイオマテリアルへの応用には懸念がある。そこで本研究では、合成が容易かつ生体適合性の高いペプチドに着目し、ペプチドの一種であるオリゴプロリンをシッフ塩基で連結した分子ケージの形成を行ったので報告する。

オリゴプロリンの両末端にリジン残基を導入した棒状ペプチド $\text{Ac-Lys-(Pro)}_n\text{-Lys-NH}_2$ (**OP-X**, $X=7-12$) を構成分子とし、Fmoc 固相合成法を用いてワンポッドで合成した (Figure 1 左)。得られた **OP-X** と 1,3,5-triformyl benzene (**TFB**) を 3:2 の割合で反応させ、動的共有結合 (シッフ塩基) で連結することにより分子ケージの形成を行った。反応溶液を経過時間ごとに $^1\text{H-NMR}$ 測定したところ、時間経過に伴い **TFB** のホルミル基由来のピークが減少してイミン由来の新たなピークが観察された。また、動的光散乱測定からも粒子径の増大が見られ、質量分析から **OP-X** と **TFB** が 3:2 で反応したケージ状ペプチドオリゴマーが形成していることが確認された (Figure 1 右)。

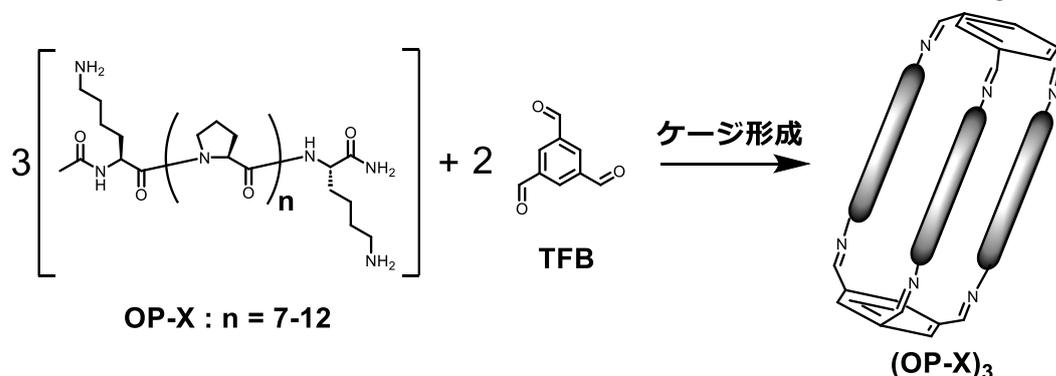


Figure 1. Construction of peptide-base molecular cages using oligoproline (**OP-X**) and **TFB**.

オリゴプロリン誘導体の錯形成による超分子ケージの構築

(名工大院工) ○井上 綸・樋口 真弘・松原 翔吾

Construction of supramolecular cages by complexation of oligoproline derivatives. (*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*) ○Rin Inoue, Masahiro Higuchi, Shogo Matsubara

Supramolecular cages have functions of catalysis, a molecular recognition, and encapsulation of substances by using cave inside the cage. Supramolecular cages are generally constructed with rigid aromatic molecules, thus they are not expected to be used as biomaterials such as DDS carriers. We focused on an oligoproline which is a type of peptide with high biocompatibility and a rigid and rod-like secondary structure called the polyproline II (PP II) helix structure. Here, we report construction of supramolecular cages using oligoproline derivatives with bipyridyl ligands at the C- and N-terminals.

Keywords : Peptide, Helix structure, Drug delivery system (DDS), Self-assembly

超分子ケージはケージ内で反応を進行させる触媒機能や、分子認識能およびケージ内への物質内包機能を持っている。この分子認識能や薬物内包能を活用することでドラッグデリバリーシステム(DDS)への応用が期待される一方で、従来の超分子ケージは芳香族分子を主とした剛直な分子でケージ構築を行うのが一般的であるため、DDS キャリアのような生体材料としての応用は難しい。そこで、我々は高い生体適合性を有するペプチドの一種であるオリゴプロリンに着目した。オリゴプロリンは、プロリン(Pro)が連続的に結合することで形成したペプチドであり、細胞膜透過性や活性酸素応答性を有する興味深い分子である²⁾。また、極性溶媒中では PPIIヘリックスと呼ばれる剛直かつ棒状の二次構造を形成する。そのため、生体適合性の高い超分子ケージを目指し、オリゴプロリンを構成分子に用いた超分子ケージの構築を行った。本研究では、両末端にビピリジル配位子を有するオリゴプロリン誘導体を合成し、それぞれを錯形成させることで、ペプチドを構成ブロックに用いた超分子ケージの構築を試みた。PPIIヘリックスは3残基周期の構造であることから、プロリン残基数の異なるオリゴプロリンを用いることで得られる超分子ケージの構造がどう変化するかについて比較・検討を行ったので、ここに報告する。

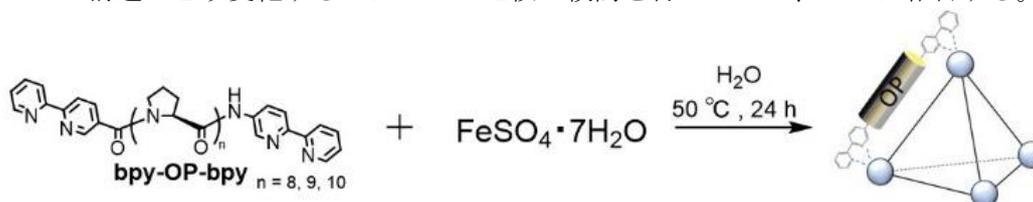


Figure 1. Synthesis of the oligo-proline-based cage.

- 1) E. G. Percastegui, *et al.*, *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 13480-13544.
- 2) Y. A. Fillon, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11798-11803.

オリゴフェニレンケージ内部に位置するカルボニル基の性質

(東工大理) ○松井 祐理子・後藤 敬・小野 公輔

Properties of a carbonyl group located inside an oligophenylene cage (*School of Science, Tokyo Institute of Technology*) ○Yuriko MATSUI, Kei GOTO, Kosuke ONO

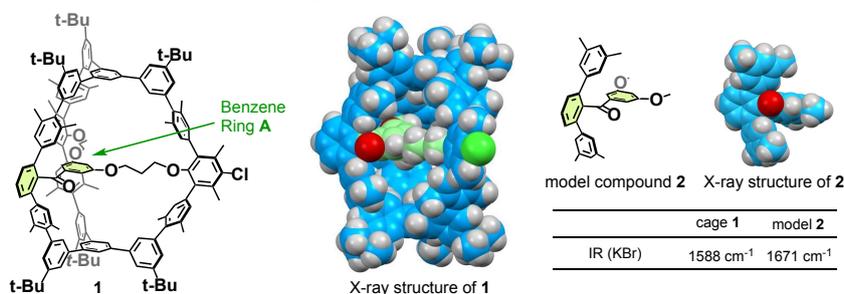
We have previously developed an efficient synthetic method for oligophenylene cages using covalent templates, with the template shielded by the cage framework for steric protection.

In this study, for the generation and observation of triplet carbenes inside the cage, we designed and synthesized oligophenylene cage **1** using a covalent template having a carbonyl (C=O) group convertible to triplet carbenes. The ^1H NMR spectrum of cage **1** revealed desymmetrization of the protons in benzene ring **A**, indicative of the conformational rigidification of the template unit. X-ray analysis, coupled with a comparison of FT-IR spectrum to that of model compound **2**, demonstrated efficient conjugation of the C=O group and benzene ring **A**. Consequently, the triplet carbene generated on the template is expected to be stabilized by conjugation, while the anticipated rigidification of the conformation is expected to mitigate side reactions.

Keywords : Oligophenylene cages; Template synthesis; Endohedral functional group

当研究室では、これまでに共有結合性テンプレートを用いたオリゴフェニレンケージの効率的合成法の開発に成功している¹⁾。ケージ内部に位置するテンプレート部は、ケージにより高い保護効果を受けると考えられる。

そこで、本研究ではケージ内部での三重項カルベンの発生と観測を目的に、三重項カルベンへと誘導可能なカルボニル部位を有するテンプレートを設計し、それを用いたオリゴフェニレンケージ **1** の合成を行った。ケージの ^1H NMR スペクトルにおいて、ベンゼン環 **A** のプロトンが C=O 基に近い側と遠い側とで非等価に観測され、昇温するとコアレスした。これは、ケージ内部での C=O 基の配座変換が抑制されていることを示しており、モデル化合物 **2** では観測されない挙動だった。X 線構造解析では C=O 基がベンゼン環 **A** と共平面にあることがわかった。また、IR 測定ではモデル化合物 **2** と比較してケージ **1** の C=O 伸縮振動が低波数側に観測され、ケージ内での C=O とベンゼン環 **A** との効率のよい共役が示唆された。以上のことから、テンプレート上で発生する三重項カルベンは、共役による安定化、さらには配座剛直化の効果による副反応の軽減が期待できる。



1) 笹森史豊, 後藤敬, 小野公輔, 日本化学会第 103 春季年会, **2023**, K603.

ゲスト認識能を有する *o*-カルボラン含有マクロサイクルの合成と物性評価

(京大院工) ○徳富 芽衣・油原 和公・田中 一生

Synthesis and Physical Properties of *o*-Carborane Containing Macrocycle with Guest Recognition Ability (Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Mei Tokutomi, Kazuhiro Yuhara, Kazuo Tanaka

o-Carborane (CB) is an icosahedral carbon and boron cluster compound. It has been revealed that CB with π -conjugated systems show intramolecular charge transfer emission with elongation of carbon-carbon bond of CB in the excited state.^{1,2} It was also reported that emission wavelength became longer when there was enough space for structural relaxation.³ In this work, we synthesized the novel CB embedded macrocycle **1** containing π -conjugated systems and oligo(ethylene glycols) (Figure 1). Upon addition of 100 equivalent KPF₆ to **1** in solution state, blue-shift of emission maximum wavelength and increase of emission intensity were observed (Figure 2). In this presentation, details of the change of bond elongation process and physical properties upon guest recognition will be reported.

Keywords : Carborane; Optical property; Host-Guest; Crown Ether; Solid-State Emission

o-カルボラン(CB)は化学式 C₂B₁₀H₁₂ で表される二十面体型クラスター化合物である。CB 炭素上に π 共役系を導入することで分子内電荷移動(ICT)発光を示し、その際に励起状態で CB の炭素-炭素結合が伸長することが明らかとなっている^{1,2}。また結合が伸長しやすい環境であるほど、発光波長が長波長化することが報告されている³。

本研究では、CB の炭素上に π 共役系とオリゴエチレングリコール鎖を連結して環状化した CB 誘導体 **1** (Figure 1)を合成した。**1** のゲスト存在下の溶液状態での発光特性を測定したところ、100 等量の KPF₆ の添加により発光波長の短波長化と、発光強度の増大が観測された (Figure 2)。本発表では、ゲスト認識に伴う CB 炭素-炭素結合伸長過程と物性の変化に関して詳細に報告する。

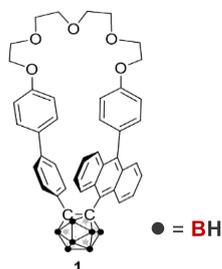


Figure 1. Chemical structure of **1**.

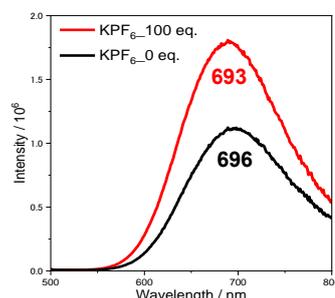


Figure 2. Photoluminescence spectra of **1** in 1.0×10^{-5} M acetone/CHCl₃ 3/2 (v/v) solution.

1) Fox, M. A. *et al. Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 347–8357. 2) Chujo, Y. *et al. Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 254–259. 3) Tanaka, K. *et al. Dalton Trans.* **2021**, *50*, 1025–1033.