

アカデミックプログラム [B講演] | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭B講演

2024年3月19日(火) 13:00 ~ 15:30 会場 E1123(11号館 [2階] 1123)

[E1123-2pm] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：加藤 研一、山科 雅裕

◆ 日本語

13:00 ~ 13:20

[E1123-2pm-01]

巨大熱膨張を実現するアントラセン結晶の創製

○樋野 優人¹、松尾 匠²、是永 大樹³、関 朋宏⁴、林 正太郎² (1. 高知工大院工、2. 高知工大理工、3. 静大院総合科学、4. 静大理)

◆ 日本語

13:20 ~ 13:40

[E1123-2pm-02]

柔軟性アントラセン分子混晶の設計と組成制御：FRET型低損失光導波路の実現

○池田 浩貴¹、松尾 匠¹、林 正太郎¹ (1. 高知工科大学)

◆ 日本語

13:40 ~ 14:00

[E1123-2pm-03]

フッ素化 π 共役系分子結晶：光物性と機械特性の解析○矢野 圭悟¹、松尾 匠²、林 正太郎² (1. 高知工大院工、2. 高知工大理工)

14:00 ~ 14:10

休憩

◆ 英語

14:10 ~ 14:30

[E1123-2pm-04]

ボウル状分子の合成に基づく巨大 π 系の積層現象の研究○尾仲 柚香¹、池本 晃喜¹、磯部 寛之¹ (1. 東京大学)

◆ 日本語

14:30 ~ 14:50

[E1123-2pm-05]

準安定なPd(II)環状錯体の速度論自己集合

○真田 直樹¹、阿部 司¹、竹内 啓介¹、平岡 秀一 (1. 東大)

◆ 日本語

14:50 ~ 15:10

[E1123-2pm-06]

6位修飾 α -CDからの超分子構造体の作製と脂肪酸エステルに対する選択的抽出能○石田 遥也¹、宮坂 萌々香¹、Justine Kalaw、重光 孟¹、木田 敏之¹ (1. 大阪大学)

◆ 英語

15:10 ~ 15:30

[E1123-2pm-07]

A Friedel–Crafts acylation way towards multi-bridge-functionalized large pillar[n]arenes

○Tanhao Shi¹, Shunsuke Ohtani¹, Kenichi Kato¹, Tomoki Ogoshi^{1,2} (1. Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ., 2. WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.)

巨大熱膨張を実現するアントラセン結晶の創製

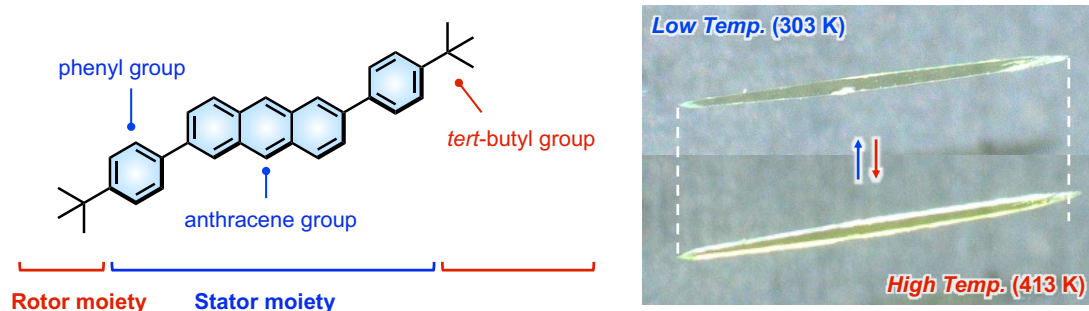
(高知工大院工¹・高知工大理工²・静大院総合科学³・静大理⁴) ○樋野 優人¹・松尾 匠²・是永 大樹³・関 朋宏⁴・林 正太郎²

An Anthracene Crystal for Its Giant Thermal Expansion (¹Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, ²School of Engineering Science, Kochi University of Technology, ³Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, ⁴Faculty of Science, Shizuoka University) ○Yuto Hino,¹ Takumi Matsuo,² Daiki Korenaga,³ Tomohiro Seki,⁴ Shotaro Hayashi²

The design for thermal expansion in a molecular crystal has attracted much interest in the sensors and actuators because the molecular motion in the solid state plays an important role in understanding the physical properties changes in solid materials¹⁾. Here, we designed and synthesized structurally rod-like anthracene molecules bearing phenyl group with a bulky tert-butyl substituent on the 2 and 6 positions. Interestingly, in a crystal structure, array order and disorder coexist was obtained by the stator moiety derived from the anthracene, phenyl groups, and the rotor moiety from the tert-butyl group. This molecular structure allowed giant thermal expansion and reversible stretching behavior. In this presentation, we report the detailed crystal structure and its thermal expansion observation.

Keywords : Anthracene; Molecular Rotor; Thermal Expansion; Reversible; Single-Crystal-to-Single-Crystal Phase Transition

分子結晶の熱膨張は、分子運動に基づく固体材料の物性変化を理解する上で重要な現象の一つである¹⁾。本研究では、嵩高い *tert*-ブチル基を有するフェニル基を 2,6 位に付与したアントラセンを合成し、結晶構造と熱応答性を調査した。その結果、アントラセンとフェニル基に由来するステーター部位と *tert*-ブチル基によるローター部位によって秩序性と乱れが共存した結晶構造が得られた。結晶は温度変化に対して、ある閾値で巨大熱膨張を示し、結晶形状の可逆的な伸縮挙動を示した。本発表では、これらの詳細な結晶構造と熱膨張性について説明する。



- 1) (a) M. K. Panda, T. Runčevski, S. C. Sahoo, A. A. Belik, N. K. Nath, R. E. Dinnebier, P. Naumov, *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4811. (b) K. Kato, T. Seki, H. Ito, *Inorg. Chem.* **2021**, 60, 10849–10856.

柔軟性アントラセン分子混晶の設計と組成制御：FRET 型低損失光導波路の実現

(高知工大院工¹・高知工大理工²) ○池田 浩貴¹・松尾 匠²・林 正太郎²

Design and Composition Control of Flexible Anthracene Molecular Mixed Crystals : Realization of Low-Loss Optical Waveguides Based on FRET (¹Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology, ²School of Engineering Science, Kochi University of Technology) ○Koki Ikeda,¹Takumi Matsuo,²Shotaro Hayashi²

Molecular crystals composed of a pitched π -stack structure show elastic bending flexibility. Fluorescent elastic molecular crystals are attracted in the application of flexible optical waveguides. However, an increased optical loss (α) because of self-absorption makes it difficult to give efficient flexible optical waveguides. Herein, we have successfully demonstrated the development of flexible and low-loss optical waveguides based on an energy transfer approach by creating flexible mixed crystals. The mixed crystals exhibited elastic deformation and highly efficient optical waveguide characteristics. In this presentation, we will also discuss other mixed crystals based on anthracene derivatives as a guest molecule.

Keywords : ; Organic Mixed Crystals, Förster Resonance Energy Transfer, Optical Waveguide, Anthracene, Elastic

我々は弾性分子結晶が分子間の pitched π -stack 構造によって実現されることを示した。一方、発光性の弾性分子結晶の場合、その柔軟な光導波路の開発が注目されている。しかし、蛍光再吸収による光損失 (α) の増加が問題となり、効率的な柔軟性光導波路の実現は困難である。そこで、我々は有機混晶 (MC) に注目した。MC はある分子に対して僅かにドーパントを加えることで光特性のみを改質できる。本研究では弾性分子結晶となる分子に対しドーパントを加えることで MC を作製し、柔軟かつエネルギー移動に基づく低損失光導波路の開発を達成した。

弾性分子結晶となる 9,10-dibromoanthracene (DBA) と 9,10-diformylanthracene (DFA) を用いて混晶 (MC1) を作製したところ (Figure 1a)、MC1 は弾性変形を示し、光損失は DBA 結晶に比べ著しく低下した (Figure 1b,c)。本発表では他のアントラセン誘導体をゲスト分子とした混晶についても述べる。

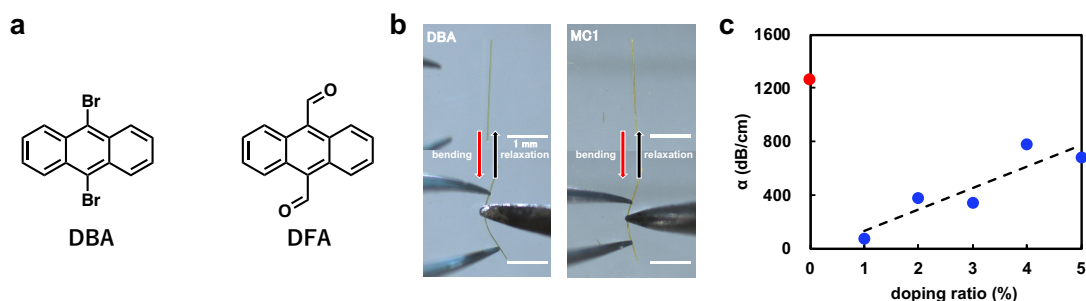


Figure 1. a) Molecular structure of DBA and DFA. b) Mechanical deformation of DBA crystal and MC1, scale bar 1 mm. c) Plot of α estimated for each doping ratio of DFA.

フッ素化 π 共役系分子結晶：光物性と機械特性の解析

(高知工大院工¹・高知工大理工²) ○矢野 圭悟¹・松尾 匠²・林 正太郎²

Fluorinated π -Conjugated Molecular Crystals: Detailed Investigation of Their Photophysical and Mechanical Properties. (¹*Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology*, ²*School of Science and Engineering, Kochi University of Technology*) ○Keigo Yano,¹ Takumi Matsuo,² Shotaro Hayashi²

Molecular crystals with flexibilities and narrow bandgap are potential materials to create flexible organic devices. We have previously developed that the repulsion-rich π - π stacking structure in crystals contributes to the elastic deformation. However, in general π -conjugated molecules forms CH- π interaction, thus; we need the molecular design toward π - π stacking. We report herein a new elastic molecular crystal of a DA-type fluorinated π -conjugated molecules, **BTFT**. The crystals were prepared by vapor diffusion process. The obtained crystals which formed a pitched π -stack structure in the crystal showed yellow-luminescence and elastic deformation.

Keywords : Elastic Deformation, Fluorinated π -conjugated Molecules, DA-Type Structure, Benzothiadiazole, Charge Transfer Interaction

分子結晶への柔軟性付与および狭バンドギャップ化はフレキシブル有機デバイスとしての応用に繋がる。これまでに、我々は結晶内の π - π スタッキング構造が分子結晶の弾性に寄与することを見出した。しかし、一般的な π 共役系分子では、CH- π 相互作用の働きにより結晶化過程にて π - π スタッキング形成が不利となる。そこで、我々は分子短軸にヘテロ原子を導入することによる pitched π -stack 構造の実現を目指した。その結果、フッ素を導入した分子設計により弾性分子結晶の創製に成功した¹⁾。ここでは、さらに DA 型フッ素化 π 共役系分子 **BTFT** を設計し、その光物性および機械特性を解析した。

BTFT は蒸気拡散法 (chloroform: *n*-hexane = 1:1) により黄色発光性の良質な針状結晶を与え、結晶内に pitched π -stack 構造を形成していた。この結晶は応力負荷に対して、(001) および (100) 面のいずれの面でも弾性変形を示した (**Figure 1**)。本発表では、更に各種測定にて明らかにした光物性と機械特性について定量的な議論を行う。

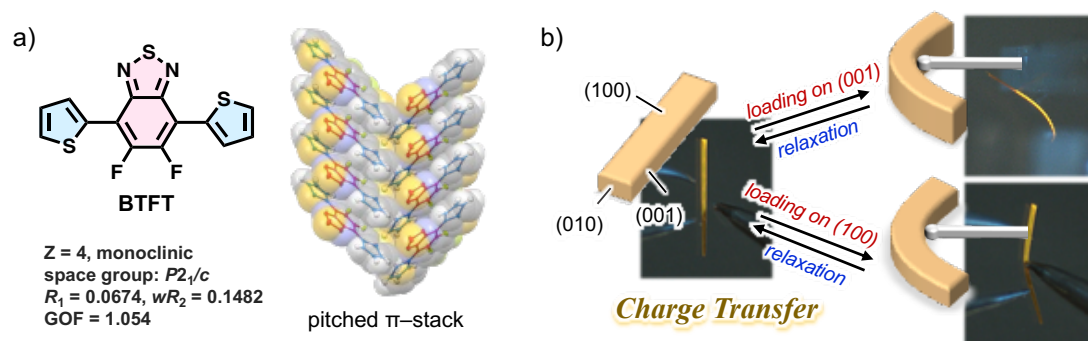


Figure 1. a) Crystal structure and b) elastic deformation of **BTFT** crystal.

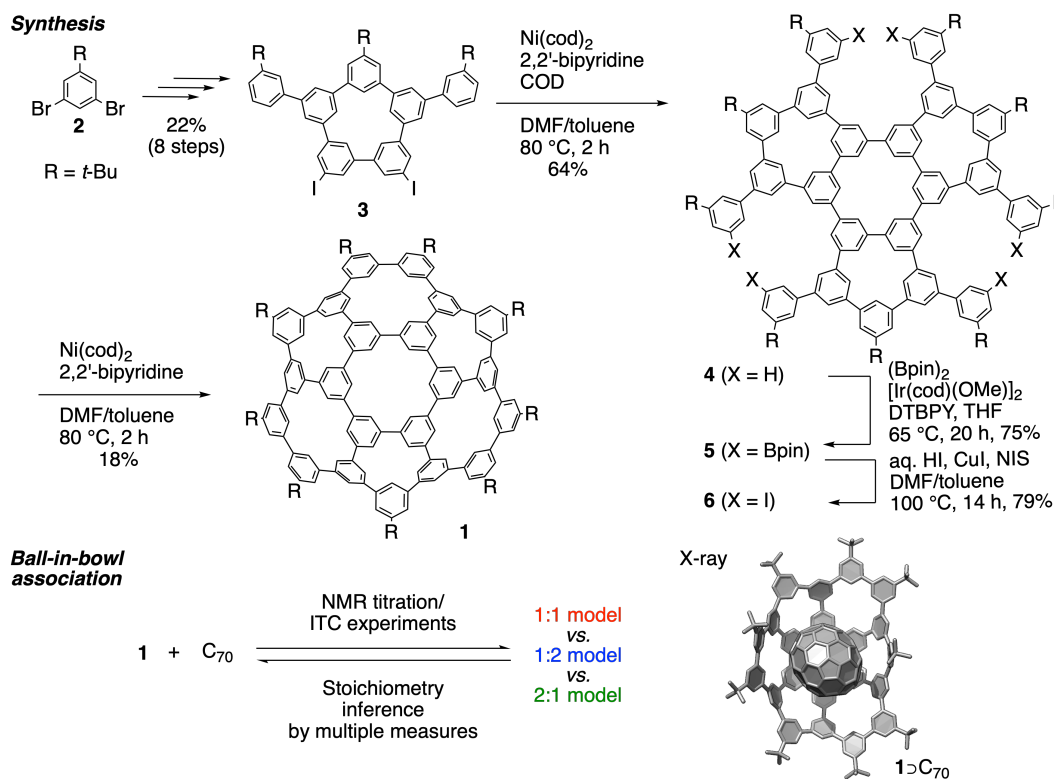
1) S. Hayashi, A. Asano, N. Kamiya, Y. Yokomori, T. Maeda, T. Koizumi, *Sci. Rep.* **2017**, 7, 9453.

Synthesis of Bowl-Shaped Molecules for Studies of Stacked Gigantic π -Systems

(¹Department of Chemistry, The University of Tokyo) ○Yuzuka Onaka,¹ Koki Ikemoto,¹ Hiroyuki Isobe¹

Keywords: Bowl-Shaped Molecule; Nanocarbon; Stacking; Stoichiometry Inference

Bowl-shaped molecules are interesting synthetic targets that can serve as hosts for supramolecular complexes. In this work, a gigantic bowl-shaped molecule, phenine tridehydrosumanene (**1**), was designed and synthesized by devising a 12-step route from a dibromobenzene derivative. Thus, a pentagonal unit **3** was synthesized from **2** in 8 steps and was subjected to macrocyclization with Yamamoto coupling. Trimerization proceeded to afford **4** in 64% yield. The macrocycle (**4**) was then furnished with iodine handles, which was closed by Yamamoto coupling to afford **1** in 18% yield. The gigantic bowl-shaped structure of **1** was found suitable to accommodate C_{70} , and the host-guest complexation was studied by NMR and ITC experiments. The host-guest system was driven by van der Waals interactions, which provided an interesting case for the stoichiometry inference studies. We introduced a novel measure to elucidate the stoichiometry for this study and found that the 1:1 complex was formed in solution. The structure of the 1:1 complex was unequivocally revealed by X-ray crystallographic analysis of a single crystal.



準安定な Pd(II)環状錯体の速度論自己集合

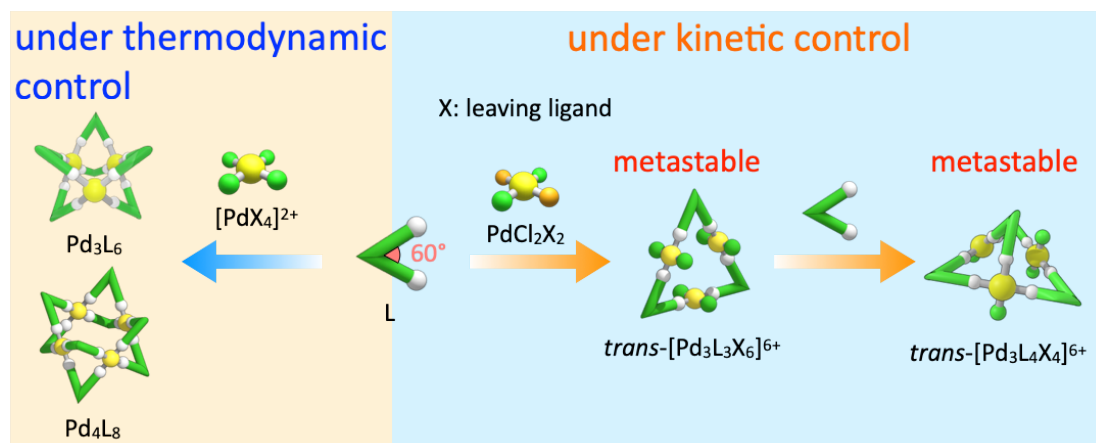
(東大院総合文化) ○真田 直樹・阿部 司・竹内 啓介・平岡 秀一

Kinetically controlled self-assembly of metastable Pd(II) ring complexes (*Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo*) ○Naoki Sanada, Tsukasa Abe, Keisuke Takeuchi, Shuichi Hiraoka

Generally, coordination self-assembly proceeds under thermodynamic control due to reversible coordination bonds. We have recently developed a method for the formation of all six types of metastable heteroleptic Pd_2L_4 cages under kinetic control¹⁾. In this research, we employed this method to prepare metastable triangular complexes ($\text{trans-}[\text{Pd}_3\text{L}_3\text{X}_6]^{6+}$) from $\text{trans-PdCl}_2\text{X}_2$ (X: leaving ligand) and ditopic ligand (L) with a 60° bite angle. The addition of one equivalent of L in a solution of $\text{trans-}[\text{Pd}_3\text{L}_3\text{X}_6]^{6+}$ selectively afforded a metastable $\text{trans-}[\text{Pd}_3\text{L}_4\text{X}_4]^{6+}$.

Keywords : coordination self-assembly; kinetic control; ring complex; supramolecule;

多くの配位自己集合は配位結合の可逆性により、熱力学支配で進行する。一方、我々は最近 Pd(II)–N 配位結合系において、速度論支配により全 6 種類の多成分 Pd_2L_4 かご形錯体の形成手法を開発した¹⁾。本手法では *trans* 構造をもつ Pd_2L_2 環状錯体を鍵中間体として、段階的な配位子交換により準安定な集合体を形成することができる。本研究では、この手法を $\text{trans-Pd}_3\text{L}_3$ 環状錯体へ拡張し、速度論支配による新たな準安定な集合体の形成を試みた。結合角 60° の二座配位子 L と Pd^{2+} イオンから Pd_3L_6 や Pd_4L_8 double-walled ring 構造が熱力学安定種として生成するが、 $\text{trans-Pd}_3\text{L}_3$ は Pd_3L_6 の部分構造となり得ないため、1 種類の L のみからも準安定な構造の形成が考えられる。単核 $\text{trans-PdCl}_2\text{X}_2$ (X: 脱離配位子) と L から、準安定な三角形錯体 ($\text{trans-}[\text{Pd}_3\text{L}_3\text{X}_6]^{6+}$) を形成したのち、1 当量の L を加えると、三角形錯体に一つの L が導入された錯体 ($\text{trans-}[\text{Pd}_3\text{L}_4\text{X}_4]^{6+}$) が選択的に得られた。



- 1) T. Abe, N. Sanada, K. Takeuchi, A. Okazawa, S. Hiraoka *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 28061–28074.

6 位修飾 α -CD による超分子構造体の作製と脂肪酸エステルの選択的抽出能

(阪大院工¹) ○石田 遥也¹、Justine M. Kalaw¹、宮坂 萌々香¹、重光 孟¹、木田 敏之¹

Preparation of Supramolecular Structures from 6-*O*-Modified α -CD and Their Selective Extraction Ability for Fatty Acid Esters (¹*Graduate School of Engineering, Osaka University*)
○Haruya Ishida¹, Justine M. Kalaw¹, Momoka Miyasaka¹, Hajime Shigemitsu¹, Toshiyuki Kida¹

Cyclodextrins (CDs) are known to encapsulate appropriate guests in their internal cavity, and adopt three types of assembly modes in the crystalline states: cage, channel, and layer types. By selectively preparing CD assemblies with regulated molecular arrangement, it is expected to precisely control the guest inclusion ability and create supramolecular structures with various morphologies. In this study, we examined the morphology of supramolecular structures formed from 6-*O*-modified α -CDs and the assembly modes of the CD molecules that compose them. We also examined the ability of these supramolecular assemblies to selectively extract *cis*- and *trans*-fatty acid esters in acetonitrile.

Keywords : cyclodextrin, methylation, self-assembly, supramolecular structure, head-to-head arrangement

シクロデキストリン(CD)はその内部空孔に適したゲストを包接することができるとともに、結晶中で、かご型、チャンネル型、層状型の3種の集合様式をとることが知られている。我々のグループでは最近、2位メチル化 α -CDから、その head-to-tail 型チャンネル集合体から構成される六角形ロッド状超分子構造体を選択的に作製することに成功した¹⁾。本研究では、6位水酸基すべてを修飾した α -CDから形成される超分子構造体の形態とそれを構成するCD分子の集合様式を検討した。また、6位修飾 α -CD超分子集合体の不飽和脂肪酸エステルに対する選択的抽出能についても検討した。

6-Me- α -CDのメタノール溶液を炭化水素系貧溶媒に滴下した時、その head-to-head 型二量体からなるひし形状超分子構造体を選択的に形成された (Figure 1A)。この構造体の形態とCD分子の集合様式は2位メチル化 α -CD (2-Me- α -CD)の場合とは大きく異なっており、 α -CDのメチル化部位を変えることで超分子構造体の形態とそれを構成するCD分子の集合様式を制御できることが分かった。また、アセトニトリル中の不飽和脂肪酸エステルに対する固液抽出実験により6-Me- α -CDがシス脂肪酸エステルよりもトランス脂肪酸エステルに対して高い抽出能を示すことがわかった。

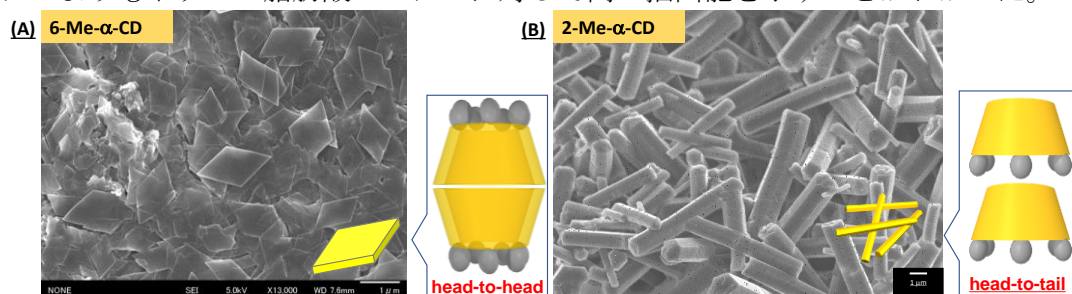


Figure 1. SEM images of supramolecular structures formed by (A) 6-Me- α -CD and (B) 2-Me- α -CD in a mixture of methanol and cyclohexane.

1) Kalaw, J. M.; Kitagawa, M.; Shigemitsu, H.; Kida, T. *Langmuir* **2022**, 38, 5149.

A Friedel-Crafts acylation way towards multi-bridge-functionalized large pillar[*n*]arenes

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University.) ○ Tanhao Shi¹, Shunsuke Ohtani¹, Kenichi Kato¹ and Tomoki Ogoshi^{1,2}

Keywords: *Supramolecular chemistry; Friedel-Crafts reaction; Pillar[*n*]arenes; Macrocycles*

Using FC alkylation, many macrocycles have been constructed, including calix[*n*]arenes, resorcin[*n*]arenes, calix[*n*]pyrroles, cyclotrimeratrylene, and pillar[*n*]arenes. These macrocycles all possess their own unique supramolecular properties. But there are limitations from the reversible alkylation strategy. For example, selective synthesis of larger pillar[*n*]arenes (*n* ≥ 7), which are not thermodynamical stable under alkylation conditions, has always been a challenging task. Moreover, inert methylene bridges are introduced from the alkylation process, and the multi-functionalization of bridges have never been truly tackled.

Herein, irreversible Friedel-Crafts acylation is used to prepare pillar[*n*]arenes. Via acylation, connecting precursors bearing carboxyl acids and electron-rich arene rings results in size-exclusive formation of pillar[*n*]arenes, in which the sizes are determined by the precursor lengths. Moreover, methylene bridges have been installed with multiple carbonyl groups, which can be easily converted to other subunits to afford bridge-functionalized pillar[*n*]arenes. As many useful macrocyclic hosts are prepared from FC alkylation, we anticipate that our FC acylation strategy can also be applied in creating those host molecules, along with more delicate structures and sophisticated properties.

