

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

📅 2024年3月19日(火) 15:55 ~ 16:35 📍 E1131(11号館 [3階] 1131)

[E1131-2vn] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：大城 宗一郎、鈴木 修一

📌 日本語

15:55 ~ 16:05

[E1131-2vn-01]

渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩による近赤外光吸収特性制御

○檜山 幸暉¹、鈴木 修一¹、直田 健¹ (1. 大阪大学)

📌 日本語

16:05 ~ 16:15

[E1131-2vn-02]

アミドシクロデキストリンが疎水基に応じてリン酸アニオンを認識する機構

○高柳 駿斗¹、中畑 雅樹²、石井 良樹³、渡辺 豪^{3,4}、中村 貴志¹ (1. 筑波大、2. 大阪大、3. 北里大、4. 神奈川県産総研)

📌 日本語

16:15 ~ 16:25

[E1131-2vn-03]

過酸化水素検出を可能とするボロン酸含有OFF/ON型蛍光分子プローブの開発

○谷川 智樹¹、石田 雅司¹、伊藤 亮孝²、仁子 陽輔¹、和泉 雅之¹、越智 里香¹ (1. 高知大学、2. 高知工大)

📌 日本語

16:25 ~ 16:35

[E1131-2vn-04]

非対称なナフタレン連結クロロフィル二量体の合成と自己集積

○廣瀬 優輔¹、石井 辰磨²、樋口 真弘^{1,3}、民秋 均²、松原 翔吾^{1,3} (1. 名古屋工業大学工学部、2. 立命館大学大学院生命科学研究科、3. 名古屋工業大学大学院工学研究科)

渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩による近赤外光吸収特性制御

(阪大院基礎工) ○檜山 幸暉・鈴木 修一・直田 健

Control of Near-IR Absorption Properties Using Vaulted Dihydrophenazine Radical Cation Salts (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Koki Hiyama, Shuichi Suzuki, Takeshi Naota

In this session we will describe “Control of Near-IR Absorption Properties Using Vaulted Dihydrophenazine Radical Cation Salts”.

Keywords : Dihydrophenazine; Radical Cation; Stimuli Responsivity; Near-IR Absorption

我々は、イオン性開殻分子がもつ特異な集合化能を利用した新奇機能性の発現を目指して研究を行っている¹⁻³。今回、ビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン (NTf_2^-) を対アニオンとして用いた、開殻 π 電子系平面の片方を保護した渡環型ジヒドロフェナジンラジカルカチオン塩 $\mathbf{1}^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ が機械的刺激により近赤外光領域の吸収特性が大きく変化することを見出した (Figure 1a,b)。

ラジカルカチオン塩 $\mathbf{1}^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ のアセトン溶液から自然濃縮して生成した固体は近赤外領域に吸収をほとんど示さなかったが、その固体をスパチュラで擦ると 900 nm 付近の近赤外領域の吸収強度が増大した (Figure 1b)。刺激後の吸収スペクトルは結晶状態と同様であった。結晶構造解析からラジカルカチオン $\mathbf{1}^{+\bullet}$ の π ダイマー形成が確認されたことから (Figure 1c)、機械的刺激による π ダイマーの生成により近赤外吸収が観測されたことが示唆された。

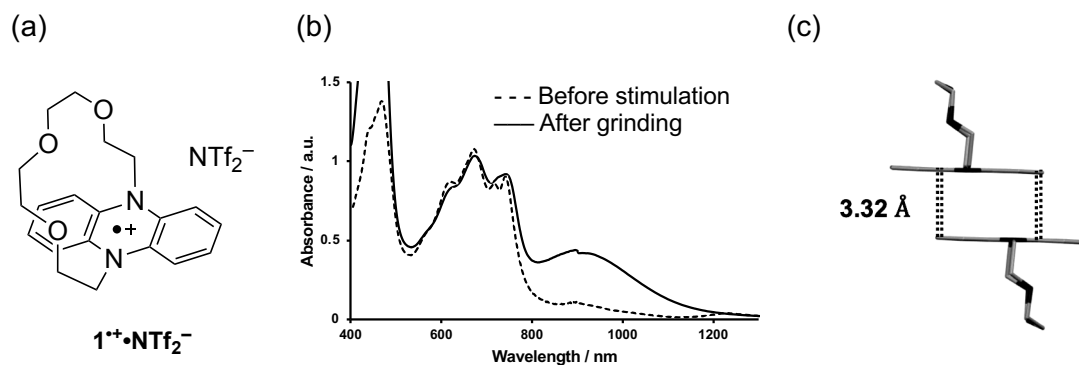


Figure 1. (a) Chemical structure of $\mathbf{1}^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$, (b) UV-vis-NIR absorption spectra of $\mathbf{1}^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$ in the solid state and (c) X-ray crystal structure of $\mathbf{1}^{+\bullet}\cdot\text{NTf}_2^-$.

1) Suzuki, S.; Maya, R.; Uchida, Y.; Naota, T. *ACS Omega* **2019**, 4, 10031. 2) Suzuki, S.; Yamaguchi, D.; Uchida, Y.; Naota, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, 60, 8284. 3) Suzuki, S.; Sakai, T.; Takagi, S.; Naota, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202308570.

アミドシクロデキストリンが疎水基に応じてリン酸アニオンを認識する機構

(筑波大院数理物質¹・阪大院理²・北里大未来工³・KISTEC⁴・筑波大院数理物質⁵)

○高柳 駿斗¹・中畑 雅樹²・石井 良樹³・渡辺 豪^{3,4}・中村 貴志⁵

Mechanism of Amide Cyclodextrin to Recognize Phosphate Anions Depending on Their Hydrophobic Groups (¹*Degree Programs in Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*, ²*Graduate School of Science, Osaka University*, ³*School of Frontier Engineering, Kitasato University*, ⁴*Kanagawa Institute of Industrial Science and Technology*, ⁵*Institute of Pure and Applied Sciences, University of Tsukuba*) ○Hayato Takayanagi,¹ Masaki Nakahata,² Yoshiki Ishii,³ Go Watanabe,^{3,4} Takashi Nakamura⁵

An amide cyclodextrin derivative¹⁾ **1**⁷⁺ bearing *N*-methyl pyridinium groups exhibited distinctive recognition modes for phosphate anions with different hydrophobic groups. Analysis by NOESY, ITC measurements and MD simulation revealed that phenyl phosphate was positioned slightly “upper” (closer to the pyridinium amide side) in **1**⁷⁺ with the oxygen of phosphate ester R-O-P involved in the hydrogen bonds with amide N-H, and configurational entropy plays a key role in the inclusion. Meanwhile, adamantyl phosphate was positioned “lower” (closer to the methoxy rim of CD) with terminal -PO₃²⁻ forming hydrogen bonds with amides, and the hydrophobic effect is a major contributing driving force of the inclusion.

Keywords : Molecular Recognition; Amide; Cyclodextrin; Supramolecule; Hydrogen Bond

N-メチルピリジニウム基をもつアミドシクロデキストリン誘導体 **1**⁷⁺が、異なる疎水基をもつリン酸アニオンに対してそれぞれ特徴的な認識様式を示すことがわかった。NOESY や ITC 測定、MD 計算による解析から、フェニルリン酸はリン酸エステル R-O-P の酸素原子がアミド N-H による水素結合に関与することで **1**⁷⁺ の内孔のやや上方 (ピリジニウムアミド基に近い側) に位置し、配置エントロピーが包接において重要な役割を果たしていることがわかった。一方、アダマンチルリン酸は末端の -PO₃²⁻ がアミドと水素結合を形成してやや下方 (CD のメトキシ基に近い側) に位置し、疎水効果が包接における主たる駆動力となっていた。

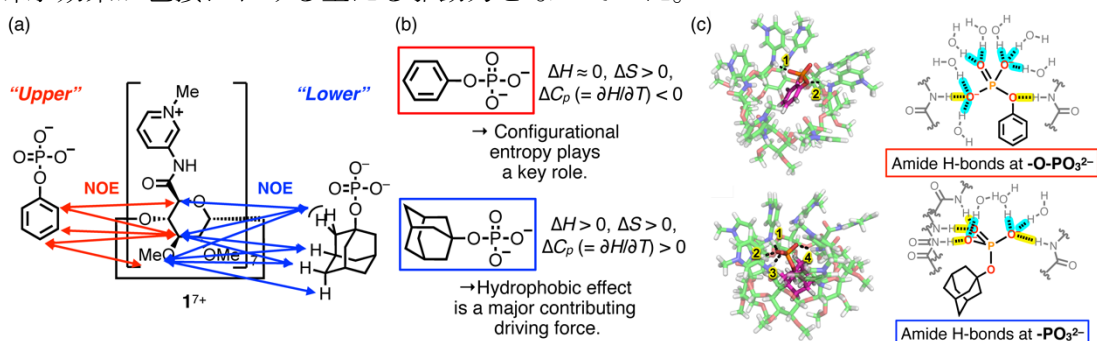


Figure. (a) NOE correlations between **1**⁷⁺ and phosphate. (b) Results of isothermal titration calorimetry (ITC) measurements. (c) Hydrogen bonding in a snapshot of MD simulation.

1) H. Takayanagi, M. Nakahata, G. Watanabe, T. Nakamura, *103rd CSJ Annual Meeting*, K606-1am-02, 2023.

過酸化水素検出を可能とするボロン酸含有 OFF/ON 型蛍光分子プローブの開発

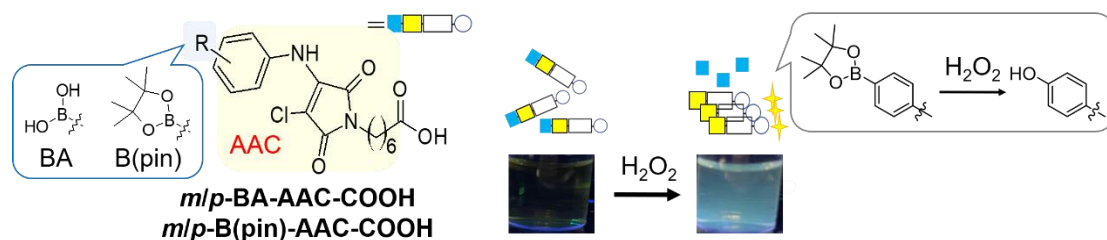
(高知大院総合¹・高知大理工²・高知工大院工³) ○谷川 智樹¹・石田 雅司²・伊藤 亮孝³・仁子 陽輔¹・和泉 雅之¹・越智 里香¹

Development of boronic-acid-containing OFF/ON-type fluorescent molecular probes that enable hydrogen peroxide detection (¹ Graduate School of Arts and Science, Kochi University, ² Faculty of Science and Technology, Kochi University, ³ Graduate School of Engineering, Kochi University of Technology) ○Tomoki Tanigawa,¹ Masashi Ishida,² Akitaka Ito,³ Yosuke Niko,¹ Masayuki Izumi,¹ Rika Ochi¹

N-Alkyl-2-anilino-3-chloromaleimide (AAC) derivatives exhibit absorption wavelength shift responsive to the self-assembled state^{1,2} or AIE characteristics.³ In this study, we designed and synthesized new molecular libraries *m/p*-BA-AAC-COOH and *m/p*-B(pin)-AAC-COOH, in which a boronic acid (BA) or its pinacol ester (B(pin)) structure was introduced as a hydrogen-peroxide-responsive moiety (Fig.). As a result of screening, molecules that can detect hydrogen peroxide as an increase in its fluorescence intensity. In particular, *p*-B(pin)-AAC-COOH was the most sensitive probe for hydrogen peroxide.

Keywords : Aggregation-Induced Emission; Boronic Acid; Amphiphile; Hydrogen Peroxide Detection; Fluorescence Sensing

ハロゲン化マレイミド誘導体 *N*-alkyl-2-anilino-3-chloromaleimide (AAC) は、その集合状態変化に伴う吸収波長シフト^{1,2} または AIE 特性³ を示すことが見出されている。本研究では、分子構造拡張のひとつとして過酸化水素検出プローブとしての応用を試みた。フェニルボロン酸やそのピナコールエステルは、過酸化水素と反応することでフェノールへと酸化される。このことに着目し、AAC 骨格のメタ (*m*) 位またはパラ (*p*) 位にボロン酸 (BA) またはボロン酸ピナコールエステル (B(pin)) を導入した *m/p*-BA-AAC-COOH ならびに *m/p*-B(pin)-AAC-COOH を設計・合成し、過酸化水素応答性を評価した(下図)。置換基導入位置およびピナコールエステル保護の有無は発光特性や過酸化水素応答性に寄与し、*p*-B(pin)-AAC-COOH が最も高感度に過酸化水素を検出できることが明らかとなった。



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) N. Tsutsumi, R. Ochi, *et al.*, *ChemistrySelect*, **2022**, 7, e202202559.

非対称なナフタレン連結クロロフィル二量体の合成と自己集積

(名工大工¹・名工大院工²・立命館大院生命科学³) ○廣瀬 優輔¹・石井 辰磨³・樋口 真弘^{1,2}・民秋 均³・松原 翔吾^{1,2}

Synthesis of unsymmetric naphthalene-linked chlorophyll dimers and its self-assembly (¹*Faculty of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology*, ³*Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University*)
○Yusuke Hirose,¹ Tatsuma Ishii,³ Masahiro Higuchi,^{1,2} Hitoshi Tamiaki,³ Shogo Matsubara^{1,2}

We had reported that self-assembly of chlorophyll dimers linked with naphthalene at the 1,4- and 2,7-positions with plane-symmetrical structure afforded the ring- and fiber-shaped aggregates similar to a natural light-harvesting antennas. However, chlorophyll dimers with axially symmetric structure self-assembled to form disordered aggregates, indicating that the nanostructure of the resulting aggregates was dependent on molecular symmetry. In this study, we report the synthesis of chlorophyll derivative dimers linked at 1,7- and 1,6-positions, which are unsymmetric positions of naphthalene, and its self-assembly behavior using AFM measurements, UV-vis absorption, and CD spectra.

Keywords : *Supramolecule; Nanostructure; Photosynthesis; Light-harvesting antenna*

光合成において太陽光の効率的な捕集を担っている光捕集アンテナは色素分子が規則正しく配列させることによって構築されている。アンテナ器官の持つ光機能を再現させるため、人工的にアンテナモデルを構築させる研究も行われている¹⁾。我々はナフタレンの1,4位や2,7位にクロロフィル誘導体を連結させた面对称構造を有するクロロフィル二量体(Figure 1)を自己集積させることで、天然の光捕集アンテナにも見られるようなリング状やファイバー状の色素超分子を形成できることを報告している²⁾。しかし、同様の手法を用いて軸対称性を有する1,5位や2,6位でクロロフィルを連結したクロロフィル二量体を自己集積させたところ、無秩序な凝集体が得られ、分子の対称性によって得られる集積体のナノ構造が変化することが明らかになった。そこで本研究では、ナフタレンの非対称な位置である、1,7位および1,6位にクロロフィル誘導体を連結させたクロロフィル二量体を合成し、AFM測定、UV-vis、CDスペクトルを用いてその自己集積挙動を調査したのでここに報告する。

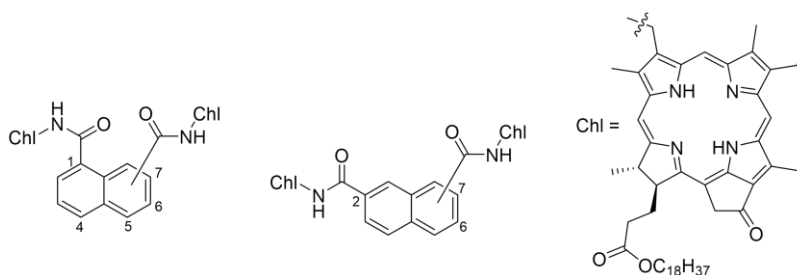


Figure 1. Chemical structure of naphthalene-linked chlorophyll dimers.

- 1) S. Matsubara, H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020** 45, 100385.
- 2) T. Ishii, S. Matsubara, H. Tamiaki, *Chem. Commun.* **2023** 59, 1967–1970.