

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

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:30 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏛️
[[F]2105(2105, Bldg. 2, Area 4 [1F])

[[F]2105-1am] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Chair: Naoyuki Hisano, Takuya Ogaki

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-1am-01]

High Porosity Crystal Formed by Self-Assembled Tetramer of Trisporphyrin

○Tomoki Kodama^{1,2}, Naoyuki Hisano¹, Takeharu Haino^{1,2} (1. Grad. Sc. Adv. Sci. Eng., Hiroshima Univ., 2. WPI-SKCM², Hiroshima Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-1am-02]

Construction of organic porous structure with ethynyl groups and modulation of pore environment by post-synthetic modification using click reaction.

○Kazuki Shiga¹, Norimitsu Tohnai¹ (1. Graduate School of Engineering, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-1am-03]

Construction of porous organic salts with a porphyrin framework for application to heterogeneous catalysts

○Iseki Taniguchi¹, Hiroki Yagami¹, Keiho Tsuchiya¹, Shotaro Nakamura¹, Norimitsu Tohnai¹ (1. Osaka Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-1am-04]

Construction of Porous Organic Salts Modified by Methoxy Groups on the Pore Surfaces and Investigation of Their Gas Adsorption Properties

○HAOJIN LI¹, Shotarou Nakamura¹, Norimitu Tohnai¹ (1. univerisity of osaka)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-1am-05]

Arrangement control of naphthalenesulfonic acids and halogenated benzylamines and their luminescence phenomena

○Aimi Ogasawara Ogasawara², Nakamura Shotarou^{1,2}, Thonai Norimitu^{1,2} (1. School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)

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

Break

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-1am-06]

Inclusion behaviors of iodine into hydrogen-bonded organic frameworks composed of pyrazine-fused molecules

○Moka Tabata¹, Ryusei Oketani¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

◆ Japanese

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

[[F]2105-1am-07]

Modulation of structures and photophysical properties of porous frameworks resulting from twisted conformations of tetraphenylethene derivatives

○Takuto Fujii¹, Ryusei Oketani¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

◆ Japanese

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

[[F]2105-1am-08]

Crystallization and Functional Exploration of 7-Substituted Tryptophan Derivatives

○Suguru Ito^{1,2}, Yuiho Tsuchiya¹, Misaki Ohata³, Taichi Chisuga³, Shogo Nakano^{2,3} (1. YOKOHAMA National University, 2. PRESTO, JST, 3. University of Shizuoka)

◆ Japanese

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

[[F]2105-1am-09]

Benzylidenemalonamids as a Novel Hydrogen-bonding Motif: Application to Hydrogen-bonded Organic Frameworks (HOFs)

○Mei Shida¹, Yoshitaka Tsuchido¹, Hidetoshi Kawai¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

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

[[F]2105-1am-10]

Anisotropic polymerization reaction by crystal cross-linking of anisotropically arranged reactive ligands in MOFs

○Takumi Sato¹, Shizuka Anan¹, Kenta Kokado¹ (1. Toyota Technol. Inst.)

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

Break

◆ Japanese

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

[[F]2105-1am-11]

Relationship between Crystal Structures and Steepness of Absorption in Solid State about 8-Aminoquinophthalones

○Shoji Matsumoto¹, Motohiro Akazome¹ (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

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

[[F]2105-1am-12]

Crystals of Distyrylbenzene Derivatives with the Halogen Bonding: A Challenge to Highly Luminescent Polar Crystals

○Shota Nakano¹, Takuya Ogaki^{2,3}, Yasunori Matsui^{2,3}, Hiroshi Ikeda^{2,3} (1. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., 3. RIMED, Osaka Metro. Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-1am-13]

Crystal Structures and Fluorescence Properties of Organic Binuclear Boron Complexes with High Symmetry

○Yuma Fukuda¹, Takuya Ogaki^{2,3}, Fuko Matsumoto², Yasunori Matsui^{2,3}, Hiroshi Ikeda^{2,3} (1. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., 2. Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., 3. RIMED, Osaka Metro. Univ.)

トリスポルフィリン自己集合四量体により構築される高い空孔率をもつ多孔性結晶

(広島大院先進理工¹・持続可能性に寄与するキラルノット超物質拠点²) ○児玉 知輝^{1,2}・久野 尚之¹・灰野 岳晴^{1,2}

High Porosity Crystal Formed by Self-Assembled Tetramer of Trisporphyrin (¹*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ²*WPI-SKCM², Hiroshima University*) ○Tomoki Kodama,^{1,2} Naoyuki Hisano,¹ Takeharu Haino^{1,2}

We have demonstrated that a cleft-shaped bisporphyrin connected with pyridinedicarboxamide formed a self-complementary dimer. In this study, we synthesized a layered tris(zinc-porphyrin) molecule with two binding cavities. A tris(zinc-porphyrin) is in equilibrium between the closed form and the open form, which are self-assembled in the solid state to form unique porous crystals with a huge void of 49625 Å³ per unit cell (56% of the cell volume). In this presentation, I will present the structural characteristics of the porous crystals that are produced by the self-assembly of the tris(zinc-porphyrin) molecule.

Keywords : *molecular recognition, self-complementary, porphyrin*

分子の自己相補的集合は、多くの生命現象に代表されるように、単体の分子では成し得ない高度な機能を生み出す。生命現象の理解というだけでなく、新たな機能性分子開発といった観点から、人工分子においても会合体の形態制御が試みられてきた。当研究室は、二つのポルフィリンを架橋したクレフト型ビスポルフィリンが自己相補的に会合し、二量体を形成することを報告している^[1,2]。本研究では、三つのポルフィリンを積層型に連結したトリス亜鉛ポルフィリン **1** を合成した(Figure 1a)。**1** はポルフィリンに囲まれた包接空孔と架橋部位を二つずつ有している。単結晶 X 線構造解析により、**1** は空孔に架橋部位を包接することで四量体を構築しており、さらに単位格子あたり 49625 Å³(56 %)の巨大な空孔を有していた(Figure 1b)。この結晶は、安定で堅く巨大な四量体構造を基本骨格としており、幅約 2 nm の空孔を備えていることから、タンパク質などの大きな分子の吸着への応用が期待される。

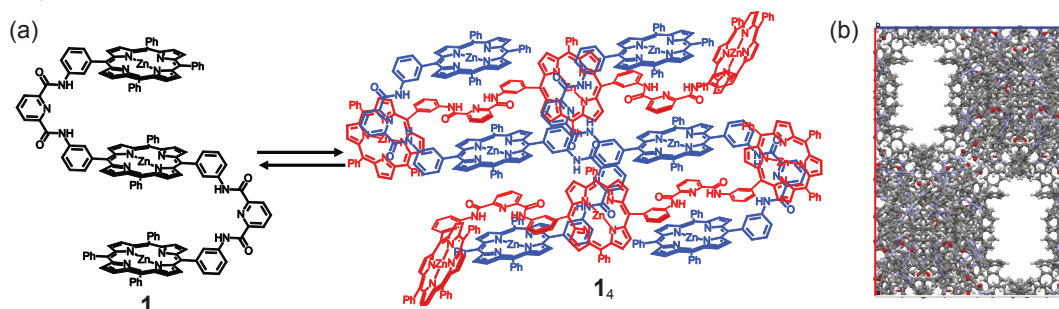


Figure 1. (a) Molecular structure and self-assemble behavior of **1**. (b) Crystal structure of **1**. View along b-axis.

[1] Haino, T.; Fujii, T.; Fukazawa, Y. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2572.

[2] Hisano, N.; Hirao, T.; Haino, T. *Chem. Lett.* **2021**, *50*, 1844-1847.

エチニル基を有する多孔質構造の構築とクリック反応を用いた事後修飾による空孔環境変調

(阪大院工) ○志賀 一毅・土屋 慧歩・中村 彰太郎・藤内 謙光

Construction of organic porous structure with ethynyl groups and modulation of pore environment by post-synthetic modification using click reaction. (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Kazuki Shiga, Keiho Tsuchiya Shotaro, Nakamura, Norimitsu Tohnai

Organic porous materials have been expected to be applied in various fields due to their tunable properties of the porous structures and functions by designing the constituent molecules. Post-synthetic modification (PSM) of organic porous materials has attracted attention as a method to add and change properties of the materials¹⁾. We have reported porous organic salts (POSs) constructed from aromatic sulfonic acids and bulky triphenylmethylamine (TPMA). Among these results, the introduction of substituents at the *para*-positions of benzene rings of TPMA enabled the exposure of the substituents on the pore surface of POSs²⁾. In this study, we combined sulfonic acids and tri(*p*-ethynylphenyl)methylamine (TePMA) which has ethynyl groups at the *para*-positions of benzene rings of TPMA, and constructed POSs with ethynyl groups. We aimed to perform post-synthetic modification (PSM) on the POSs via click reaction of the ethynyl groups (**Figure 1**). In this presentation, the construction and their properties of porous structures whose pore surfaces are modified with ethynyl groups will be discussed.

Keywords : Supramolecular Chemistry, Post-Synthetic Modification, Click Chemistry

有機多孔質材料は、構成分子の設計に基づく構造・機能の制御が容易であり、様々な分野への応用が期待されている。さらに、これらの有機多孔質材料の機能を付加・変調する手法として事後修飾 (PSM) が注目されている¹⁾。当研究室では芳香族スルホン酸とトリフェニルメチルアミン (TPMA) からなる多孔質有機塩 (POSs) を報告しており、POSs の空孔表面には、TPMA のベンゼン環のパラ位に導入した置換基が露出することが明らかになっている²⁾。本研究では、TPMA のベンゼン環のパラ位をエチニル基で修飾したトリ(*p*-エチニルフェニル)メチルアミン (TePMA) を用いて、空孔表面にエチニル基が露出した POSs を構築した。さらに、エチニル基を反応点とするクリックケミストリーを利用し、PSM による空孔の高機能化を目指した (**Figure 1**)。本発表では、多孔質構造の構築とその物性について報告する。

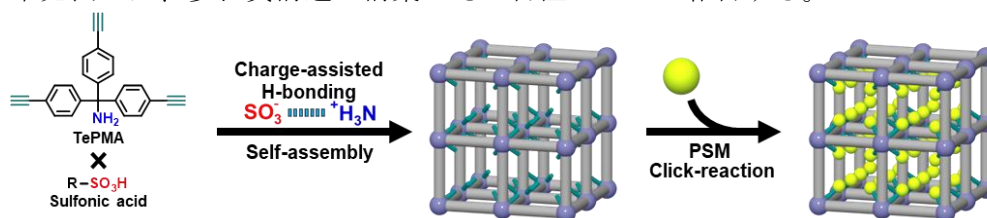


Figure 1. Schematic image of the construction of porous structure with TePMA and PSM.

- 1) Y. Furukawa, T. Ishiwata, K. Sugikawa, K. Sada, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, *51*, 10566-10569.
- 2) T. Ami, K. Oka, K. Tsuchiya, N. Tohnai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, *61*, e202202597.

不均一系触媒への応用を指向したポルフィリン骨格を有する多孔質有機塩の構築

(阪大院工) ○谷口 伊績・土屋 慧歩・八上 大輝・中村 彰太郎・藤内 謙光

Construction of porous organic salts with a porphyrin framework for application to heterogeneous catalysts (*Graduate School of Engineering, Osaka University*)○Iseki Taniguchi, Keiho Tsuchiya, Hiroki Yagami, Shotaro Nakamura, Norimitsu Tohnai

Metal porphyrins, which are abundant in biological systems as enzymes, are known to catalyze various reactions. Until now, extensive research has been conducted on the use of metal porphyrins as homogeneous catalysts^{1, 2)}. In our laboratory, we have previously reported that organic salts composed of various sulfonic acids and bulky amines can construct porous structures, referred to as porous organic salts (POS). These POS exhibit high reusability due to their capacity to undergo assembly and disassembly under mild conditions, rendering them promising candidates for applications as solid catalysts. In this study, we sought to develop catalytic reaction environments using POS constructed with tetrasulfonic acids derived from metal porphyrins as the framework. This presentation reports the construction of POS using 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)porphyrin with Fe as the central metal (FeTPPS) and triphenylmethylamine (TPMA) (Figure 1). Furthermore, by introducing fluorine atoms into the benzene ring of TPMA (TPMA-F), we successfully suppressed the interpenetration of the network and significantly enhanced the porosity of the POS.

Keywords : Metal porphyrin, Porous Structure, Organic Salt, Hydrogen Bonds

金属ポルフィリンは生体内に酵素として豊富に存在し、様々な反応を触媒することが知られている。これまで金属ポルフィリンを均一系触媒として利用した研究が数多くなされてきた^{1, 2)}。当研究室では、これまでに種々のスルホン酸と嵩高いアミンからなる有機塩が多孔質構造を構築することを報告してきた(多孔質有機塩, POS)。POSは穏やかな条件下多孔質構造の構築・分解が可能であるため再利用性が高く、

固体触媒としての応用が期待できる。本研究では、金属ポルフィリンを骨格としたテトラスルホン酸を用い POS の触媒反応場への応用を目指した。本発表では、金属中心に Fe を導入した 5,10,15,20-テトラキス(4-スルホフェニル)ポルフィリン (FeTPPS) とトリフェニルメチルアミン (TPMA) からなる POS の構築について報告する (Figure 1)。さらに TPMA のベンゼン環にフッ素を導入することで (TPMA-F)、ネットワークの相互貫入を抑制し、POS の空隙率を大幅に向上させることに成功した。

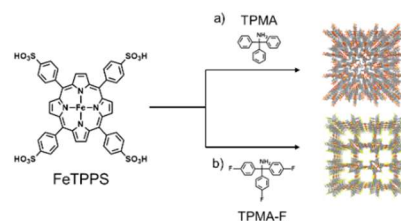


Figure 1. Porous structure of POSs composed with FeTPPS and a) TPMA and b) TPMA-

1) M. M. Pereira, L. D. Dias, M. J. F. Calvete, *ACS Catal.* **2018**, 8, 10784. 2) A. M. Ghadiri, M. Farhang, P. Hassani, A. Salek, A. T. Ramezani, A. R. Akbarzadeh, *Inorganic Chemistry Communications* **2023**, 149, 110359.

メトキシ基を空孔表面に配置した多孔質有機塩の構築とガス吸着特性

(阪大院工) 李 昊晋・中村 彰太郎・藤内 謙光

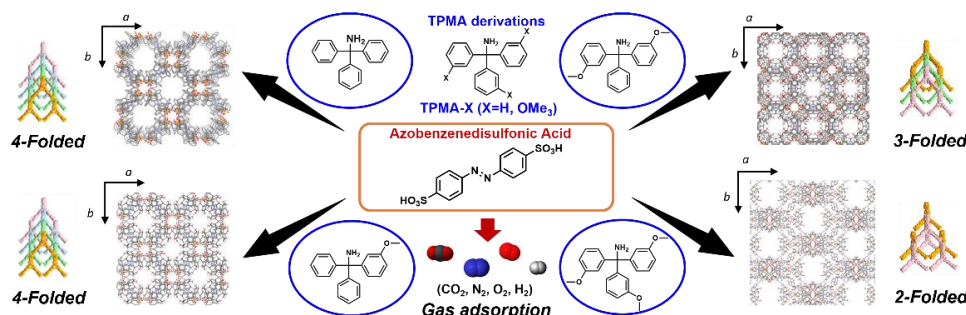
Construction of Porous Organic Salts Modified by Methoxy Groups on the Pore Surfaces and Investigation of Their Gas Adsorption Properties (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Haojin Li, Shotaro Nakamura, Norimitsu Tohnai

We have previously reported porous organic salts composed of various aromatic sulfonic acids and bulky amines such as triphenylmethylamine (TPMA). In this study, TPMA derivatives with multiple methoxy groups were used to construct various porous structures by recrystallization with azobenzene disulfonic acid. These crystals maintained high crystallinity even after the removal of template molecules and exhibited distinct adsorption behaviors for various gases.

Keywords : *Supramolecular Chemistry; Porous Organic Salts; Gas Adsorption*

当研究室はこれまで、種々の芳香族スルホン酸とトリフェニルメチルアミン (TPMA) などの嵩高いアミンによって形成される多孔質有機塩を報告してきた。スルホン酸とアミンが強固な電荷補助型水素結合によって自己集合した超分子クラスターを形成し、それらが様々なトポロジーで繋がることで多種多様な大きさや形状をもつ多孔質構造を構築している。その中で、官能基を導入した TPMA を用いることで多孔質の構造制御¹⁾と空孔修飾²⁾が可能であることを明らかにした。

本研究では、TPMA にメトキシ基を導入した誘導体を用い、アゾベンゼンジスルホン酸と再結晶することによって *dia* トポロジーを有する様々な多孔質構造を構築した (Scheme 1)。TPMA に導入したメトキシ基の置換数の増加に伴い、アミンが嵩高くなることで、ダイヤモンドネットワークの相互貫入数を制御することができた。これにより、1次元、2次元または3次元に広がる空孔を有する多孔質構造の形成を実現した。また、得られた結晶は鋳型分子脱離後も高い結晶性を維持しており、ガス吸着測定においてこれら3種の多孔質有機塩は、水素、窒素、酸素、二酸化炭素の4種類のガスに対して異なる吸着挙動を示した。



Scheme 1. Porous structure of ABDS/TPMA and ABDS/TPMA-OMe derivatives.

- 1) H. Sei, K. Oka, N. Tohnai, et al. *Small.*, 2023, 19, 2301887.
- 2) T. Ami, K. Oka, K. Tsuchiya, N. Tohnai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2022, 61, e202202597.

ナフタレンスルホン酸とハロゲン化ベンジルアミンによる多様な分子配列制御とその発光現象

(阪大院工) ○小笠原愛海・中村彰太郎・藤内謙光

Arrangement control of naphthalenesulfonic acids and halogenated benzylamines and their luminescence phenomena (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Aimi Ogasawara, Shotaro Nakamura, Norimitsu Tohnai

Phosphorescence is an emission process that is characterized by a large Stokes shift and a long lifetime, and is expected to be applied to bioimaging and electroluminescence. However, it is generally difficult to achieve phosphorescence emission at room temperature due to intersystem crossing and non-radiative decay.

In our previous studies, we have investigated various functions of organic salts composed of sulfonic acids and amines. For instance, the molecular assemblies modulate luminescence properties which is color, intensity, lifetime, and elementary processes¹⁾. In this study, we report the molecular arrangement with naphthalenesulfonic acid (NS) and benzylamine having various halogen substituents (XBzA) (**Figure 1a**). Furthermore, the luminescence measurement results suggest that the arrangement of naphthalene and the heavy-atom effects of halogen substituents were found to cause diverse changes in room-temperature phosphorescence properties (**Figure 1b**).

Keywords : Room-temperature phosphorescence; Heavy atom effect; Arrangement control

りん光は、ストークスシフトが大きく寿命が長い発光であり、バイオイメージング技術や有機発光ダイオードへの応用が期待されている。一方で、この発光過程では励起三重項状態への項間交差が必要であり、無輻射失活が起こりやすく、一般に室温下でのりん光の発現は困難である。

当研究室ではこれまで、スルホン酸とアミンの間に生じる電荷補助型水素結合を用いた緻密な分子集合体の設計を行ってきた。また、分子配列によって発光の色や強度、寿命、さらに素過程などが大きく変化することを報告している¹⁾。本研究では、ナフタレンスルホン酸(NS)とベンジルアミン(BzA)との有機塩結晶を構築した。ベンジルアミンには4種類のハロゲン原子とメチル基をそれぞれ導入することで、スピン-軌道相互作用を促す重原子効果の大きさを比較した(**Figure 1a**)。さらに、置換基の位置を変えることでナフタレンの分子配列が多様に変化し、重原子効果を変調することで室温りん光の発光寿命や量子収率に影響を与えることが分った(**Figure 1b**)。

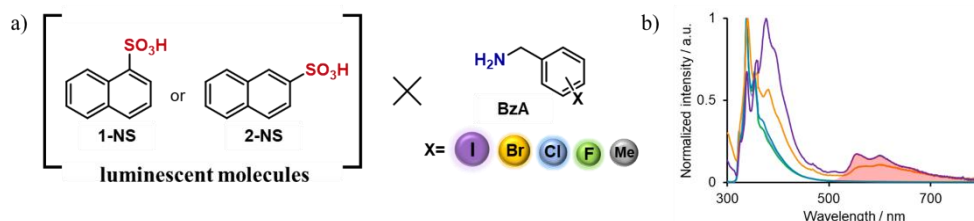


Figure 1. a) NS and BzA combinations studied. b) The steady-state spectrum of 2-NS/3-XBzA.

1) Kinoshita, Y., Tohnai, N. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202302965.

ピラジン縮環分子からなる水素結合ネットワークのヨウ素包接挙動

(阪大院基礎工) ○田畑 萌花・桶谷 龍成・久木 一朗

Inclusion behaviors of iodine into hydrogen-bonded organic frameworks composed of pyrazine-fused molecules (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*)

○Moka Tabata, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki

Inclusion of iodine into Hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs) is interesting in terms of electroconductivity and nonlinear optical properties.¹ In this work, we planned to form materials with such properties by encapsulating iodine into the inner space of HOFs composed of a hexaazatrinaphthylene, a pi-conjugated system formed by pyrazine-fused rings (Fig. 1). According to the literature, solvated crystals of **HATN** incorporating trichlorobenzene were prepared.² These were activated by heating, followed by exposure to iodine vapor at room temperature. The crystals gradually colored and elongated approximately 1.5 times (Fig. 2a). The iodine included crystals before elongation retained the original framework (Fig. 2b). In this presentation, we report on the details of the change in crystal shape and crystal structure following iodine adsorption.

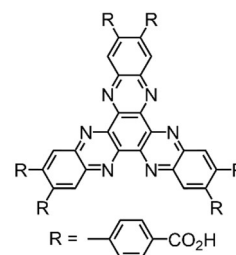


Figure 1. Chemical structure of **HATN**.

Keywords : Porous material, Molecular inclusion, Iodine, Hydrogen bonding, Supramolecular chemistry

水素結合性有機フレームワーク (HOF) の内部空間にヨウ素を導入することにより、電気伝導性や非線形光学特性の発現が期待できる¹⁾。本研究では、ピラジン縮環によりパイ共役系を拡張したヘキサアザトリナフチレン誘導体 (**HATN**) で構成された HOF の内部空間にヨウ素を包接させることにより、先述の物性を示す超分子ネットワークの構築を目指した。既報に従って、トリクロロベンゼンを包む **HATN** の溶媒和結晶を調製した²⁾。続く加熱により脱溶媒し、空孔を活性化した。これを室温下でヨウ素蒸気に暴露すると、結晶が徐々に着色し、やがて結晶長が約 1.5 倍に伸長した(Fig. 2a)。伸長前のヨウ素包接結晶は、ヨウ素吸着前のフレームワークを維持していた(Fig. 2b)。本発表では、ヨウ素吸着にともなう結晶外形と結晶構造の変化について報告する。

1) Yin, Z. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4857.

2) I. Hisaki, I. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 2111.

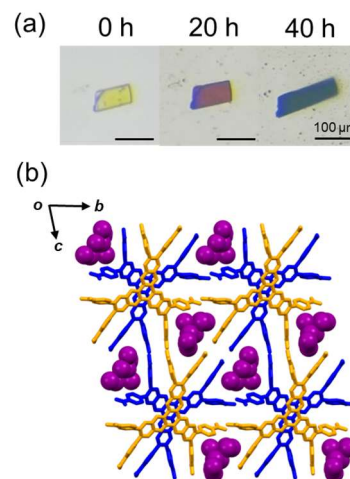


Figure 2. (a) Morphological changes of a crystal upon iodine adsorption. (b) Crystal structure of the iodine included HOF.

テトラフェニルエテン誘導体のねじれ配座がもたらす多孔性フレームワークの構造と光物性の変調

(阪大院基礎工) ○藤井 琢人・桶谷 龍成・久木 一郎

Modulation of structures and photophysical properties of porous frameworks resulting from twisted conformations of tetraphenylethene derivatives (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Takuto Fujii, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki

In hydrogen-bonded organic frameworks (HOFs), geometrically analogous molecules forming analogous two-dimensional (2D) networks can result in distinct three-dimensional (3D) structures. The three tetraphenylethene (TPE) derivatives **CPE**, **CBPE** and **CTPE** (Fig.1) form *sql*-topological 2D networks, but the resulting 3D structures are different.^[1–3] Especially, 2D networks interpenetrate from three directions in **CBPE** (Fig. 2a). In this work, we investigated the effect of molecular conformation on stacking by substituting ortho positions of the carboxy group in **CBPE** with fluorine atom (**F-CBPE**) or methyl group (**Me-CBPE**). **F-CBPE** formed staggered stacking in fourfold period (Fig. 2b). On the other hand, **Me-CBPE** gave slip stacking with larger overlap between frameworks (Fig. 2c). We discovered that the dihedral angles between TPE and carboxy group as well as terminal phenylene rings affected stacking manner. We will discuss the details and fluorescence behavior modulation.

Keywords : Steric effect, Chromophore, Hydrogen bonding, Porous material, Organic crystal

同様の幾何学的構造をもつ分子を集積させると共通の超分子ネットワーク構造が得られ易いが、それらの高次構造は異なる場合が多い。例えば、Fig.1 左に示す3つのテトラフェニルエテン (TPE) 誘導体 **CPE**, **CBPE**, **CTPE** は *sql*-トポロジーのネットワークを形成するが、異なる3次元構造の結晶を与えた^[1–3]。特に **CBPE** はネットワークが3方向から相互貫入した構造を形成する (Fig. 2a)。本研究は、**CBPE** のカルボキシ基のオルト位をフッ素原子 (**F-CBPE**) またはメチル基 (**Me-CBPE**) で置換した化合物 (Fig. 1 右) を合成および結晶化し、分子配座が積層に与える影響を調べた。構造解析の結果、**F-CBPE** は4回周期で *staggered* 型の積層様式を形成し、**Me-CBPE** はフレームワークの重なりが大きい *slipstack* 型の積層様式を形成していた (Fig. 2b,c)。これらはTPEと末端フェニレン基、およびTPEとカルボキシ基の成す二面角が影響することを示唆するものである。本発表ではこれらの詳細に加え、蛍光挙動の変調を達成したので発表する。

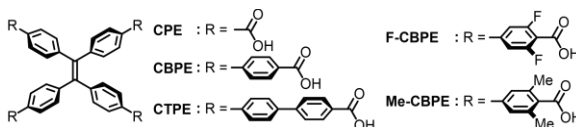


Figure 1. Structural formula of tetratopic TPE derivatives.

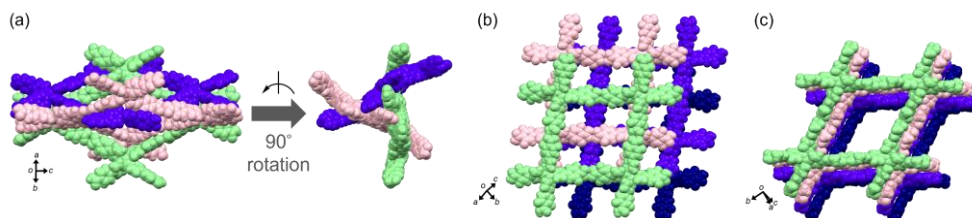


Figure 2. Accumulation pattern of HOFs constructed by (a) **CBPE**, (b) **F-CBPE** and (c) **Me-CBPE**.

[1] Shustova, N. B. *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (50), 20126–20129.

[2] Suzuki, Y. *et al.*, *Chem. Eur. J.* **2020**, 26 (71), 17056–17062.

[3] Yamaguchi, M. *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, 97 (1), u0ae004.

7-置換トリプトファン誘導体の結晶化と機能開拓

(横浜国大院理工¹・JST さきがけ²・静岡県大食栄³) ○伊藤 傑^{1,2}・土屋 結穂¹・大畑 実咲³・千菅 太一³・中野 祥吾^{2,3}

Crystallization and Functional Exploration of 7-Substituted Tryptophan Derivatives (¹Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University, ²PRESTO, JST, ³School of Food and Nutritional Sciences, University of Shizuoka) ○Suguru Ito,^{1,2} Yuiho Tsuchiya,¹ Misaki Ohata,³ Taichi Chisuga,³ Shogo Nakano^{2,3}

Crystals of amino acid derivatives are promising functional materials due to their high biocompatibility and biodegradability. However, the variety of natural amino acids is limited. Herein, we synthesized two 7-substituted tryptophan derivatives using an artificial enzyme and created functionalized crystals. 7-Aza-L-tryptophan formed crystals that encapsulate solvent molecules in one-dimensional pores. These pores arose from hydrogen bonding between the azaindole and amino acid moieties. The mixture of 7-cyano-L-tryptophan and D-tryptophan afforded quasi-racemic crystals that exhibit blue fluorescence. The hydrogen-bonded arrangement of quasi-racemic molecules was identical to that in racemic tryptophan crystals.

Keywords : Amino Acid; Tryptophan; Solvate Crystal; Quasi-Racemic Crystal; Luminescence

アミノ酸の結晶は、生体適合性や生分解性が高いことから、機能性材料としての活用が近年注目されているが、天然から得られるアミノ酸の種類には限りがある。本研究では、人工酵素を用いて合成した2種類の7-置換トリプトファン誘導体を用い、溶媒分子の包接能や可視光領域での発光能を有する結晶を創製したので報告する。

7-アザ-L-トリプトファンの水溶液に種々の有機溶媒の蒸気を拡散したところ、溶媒分子を1次元細孔内に包接した結晶が得られた(Figure 1a)。アザインドール部位とアミノ酸部位が連続的に水素結合を形成することで、2回らせん軸を持つ1次元カラムとなり、カラム間に細孔が構築されていた。7-シアノ-L-トリプトファンは、D-トリプトファンと混合して結晶化すると、蛍光極大波長400 nmの青色発光を示す擬ラセミ結晶となった(Figure 1b)。擬ラセミ結晶は、ラセミ体のトリプトファンから構成される結晶と同じく、アミノ酸部位でL-体とD-体が連続的な水素結合を形成していた。

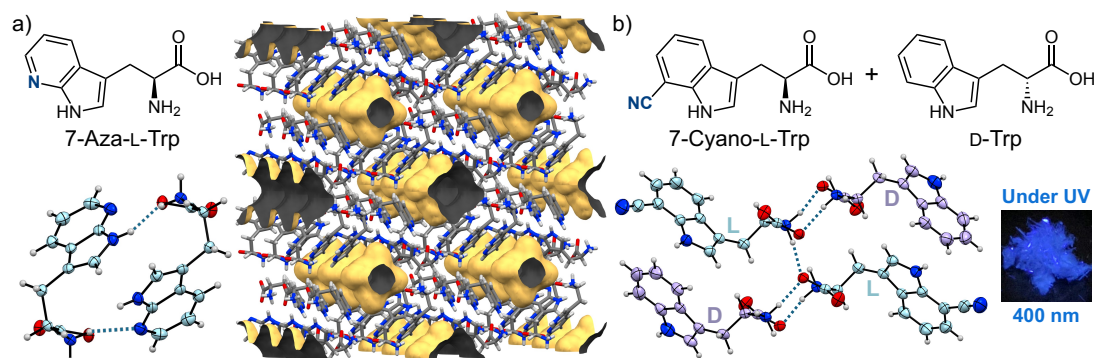


Figure 1. (a) Porous enantiopure crystal composed of 7-aza-L-Trp. (b) Luminescent quasi-racemic crystal composed of 7-cyano-L-Trp and D-Trp.

新規水素結合モチーフとしてのベンジリデンマロナミド：水素結合性有機多孔質構造(HOFs)への応用

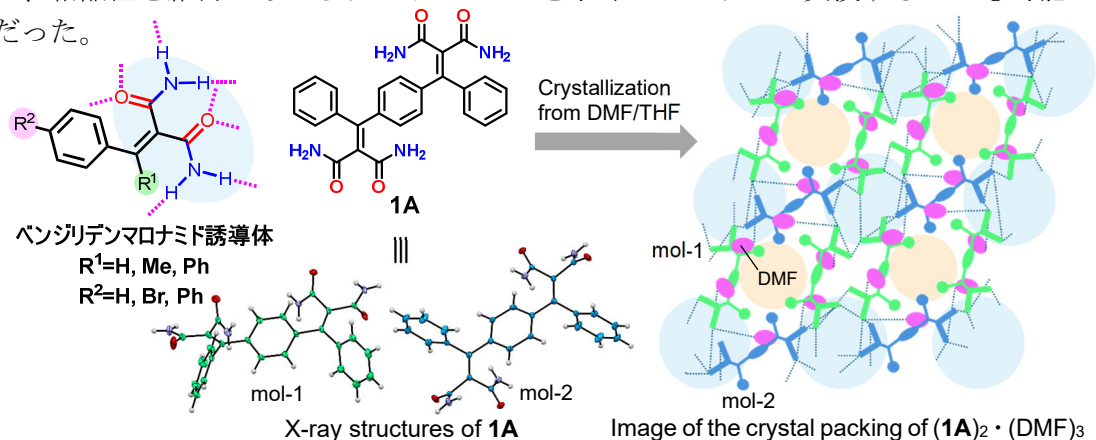
(東理大理) ○志田 明依・土戸 良高・河合 英敏

Benzylidenemalonamides as a Novel Hydrogen-bonding Motif: Application to Hydrogen-bonded Organic Frameworks (HOFs) (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*)

○Mei Shida, Yoshitaka Tsuchido, Hidetoshi Kawai

In this study, we focused on benzylidenemalonamide derivatives as a motif that is easier to synthesize and can be assembled into 2D-sheets or 3D-lattice structures for Hydrogen-bonded Organic Frameworks (HOFs). We first investigated the hydrogen-bonding ability of various benzylidenemalonamide derivatives in crystals. Based on this knowledge, we designed and prepared a derivative with two benzylidenemalonamide moieties linked by a 1,4-phenylene spacer for HOF formation. We found that **1A** crystallized as a 3D-lattice structure containing DMF and it was also possible to desorb DMF and that exchange guests with water or dioxane. **Keywords** : *Hydrogen Bonding, Amide, Hydrogen-bonded Organic Framework, Guest Adsorption/desorption Capability*

水素結合性有機多孔質構造(HOFs)は自己修復性、非金属性などの利点をもつ多孔質材料として注目を集めている。本研究では HOFs の構築に向けて、二次元シートや三次元格子構造へ集積させるためのより合成容易なモチーフとしてベンジリデンマロナミド誘導体に着目した。これらはこれまでに X 線構造が全く報告されていなかったことから、はじめに種々の誘導体($R^1=H, Me, Ph$)の結晶中での水素結合能を調査した。いずれも結晶中で二次元シート構造を形成できることが確認されたが、特に置換基 R^1 にフェニル基をもつ誘導体において空隙の大きな集積構造が形成されやすいことを見出した。この知見をもとに 2 つのベンジリデンマロナミド部を 1,4-フェニレンスパーサーで架橋した化合物 **1A** を合成したところ、結晶中でマロナミドあたり 6-7 本の多重水素結合により三次元格子構造に集積することが明らかになり、その空孔には DMF が水素結合形成により取り込まれていることがわかった。さらに、結晶性を維持しながらゲストの DMF を水やジオキサンと交換することも可能だった。



MOF 内で異方的に配列した反応性配位子の結晶架橋法による異方重合反応

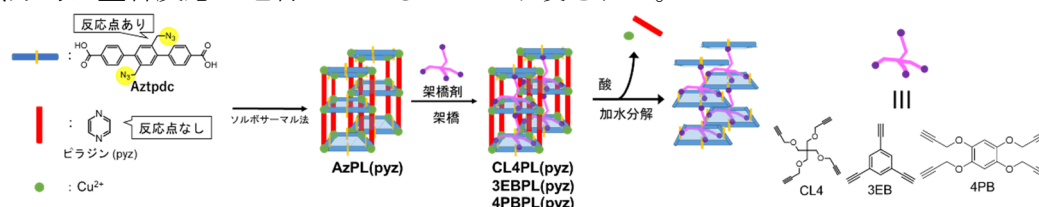
(豊田工大院工¹, 豊田工大工²) ○佐藤 拓海¹・阿南 静佳²・小門 憲太²

Anisotropic polymerization reaction by crystal cross-linking of anisotropically arranged reactive ligands in MOF (¹Graduate School of Engineering, Toyota Technological Institute, ²School of Engineering, Toyota Technological Institute) ○Takumi Sato¹, Shizuka Anan², Kenta Kokado²

Previously, our group has reported crystal cross-linking method which is a technique for cross-linking of the reactive ligands constructing metal-organic frameworks (MOFs). The resulting polymer network reflects the arrangement of the ligands in MOFs. In this study, we applied crystal cross-linking to pillared layer MOFs (PLMOFs) with anisotropic layered arrangement of reactive ligands to realize anisotropic polymerization. As a result of the polymerization reaction, crystals with cracks in layer direction and sheet-like crystals were obtained, suggesting that the polymerization reaction proceeds in an anisotropic manner.

Keywords : Crystal cross-linking method; Click reaction; Metal-organic frameworks (MOF); Solid-state polymerization; Anisotropic polymerization

溶液中での重合反応はランダムに進行し、重合反応方向の制御は困難である。重合の進行方向を制御できれば、二次元や三次元ポリマーの精密重合が可能になると期待される。他方で金属-有機構造体 (MOF) は有機配位子と金属イオンから構成される多孔性結晶であり、その組み合わせ次第で様々な結晶構造のものを創り出すことができる。我々は、反応性配位子がレイヤーを形成し、非反応性の配位子がピラー配位子としてレイヤーを連結しているピラードレイヤー型 MOF (PLMOF) 中の反応性配位子をモノマーとして重合する結晶架橋法によって異方膨潤ゲルが得られることを報告している^[1]。これは反応性配位子の異方的な配列により、異方重合反応が進行し架橋密度に異方性が生じたためである。本研究では、PLMOF の結晶構造と架橋剤の分子構造の組み合わせを検討することで、より異方的な重合反応を目指した。アジド基を 2 点有する **Aztpdc** と反応点のない pyz を配位子として PLMOF を合成し、架橋剤としてアルキニル基を 3 点もしくは 4 点有する **CL4**、**3EB**、**4PB** を用いてアジド-アルキンクリック反応により、**Aztpdc** と架橋剤を重合した。反応後には PLMOF の層の方向に亀裂を有した結晶やシート状の結晶が得られたことから、異方的に重合反応が進行していることが示唆された。



1) Ishiwata, T.; Kokado, K.; Sada, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 2608–2612.

8-アミノキノフタロン化合物の結晶構造と固体吸収波長の急峻性

(千葉大院工¹) ○松本 祥治¹・赤染 元浩¹

Relationship between Crystal Structures and Steepness of Absorption in Solid State about 8-Aminoquinophthalones (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○ Shoji Matsumoto,¹ Motohiro Akazome¹

Crystal structures of quinophthalones are rare although it is essential to consider the color characteristics of quinophthalone pigments.¹⁾ Last meeting, we reported the crystal structures of 8-aminoquinophthalones (**1**) with anti-parallel π -stackings.²⁾ Herein, we revealed the relationship between crystal structures and the steepness of absorption spectra in solid state. The packing with “oblique” form decreased the steepness of the absorption spectra. Especially, the compound (**1d**) bearing benzyl group gave two types of crystal structure with and without “oblique” form with different steepness. Furthermore, we succeeded in reproducing the factor of the broadening of the spectrum in the compound (**1b**) bearing dimethylamino group.³⁾

Keywords : Quinophthalone, Amino Group, Packing Structure, Absorption Spectrum, Steepness

顔料に利用されるキノフタロン化合物の結晶構造はほとんど報告されていない¹⁾。昨年、8-アミノキノフタロン (**1**) の結晶構造について逆平行の π -スタック構造を有することを報告した²⁾。今回、 π -スタック構造が並進方向変化のみの結晶構造に比べ、並進以外の変化を含む場合に固体吸収スペクトルの急峻性が低下することを見出した (図 1)。ベンジル基を有する化合物 (**1d**) は CHCl_3 包接の有無により結晶構造が変化し (図 2)、それに伴い急峻性も変化した。さらに、急峻性の低下した化合物 (**1b**) について結晶構造中の 2 分子を抽出して計算したところ、並進以外の変化となる 2 分子に基づく遷移が長波長吸収を与え、急峻性低下と一致した (図 3)³⁾。

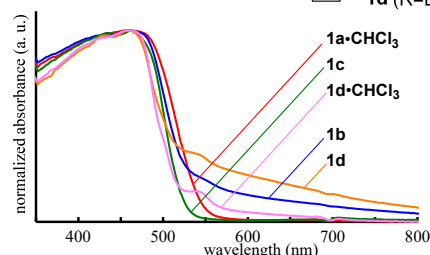
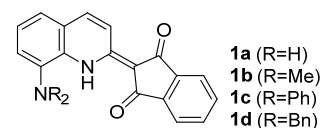


Figure 1. Powder diffused reflection-absorption spectra of **1**.

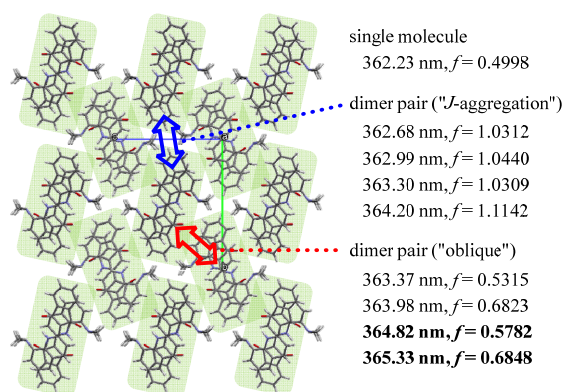


Figure 3. Single-crystal X-ray structure of (a) **1b**, and calculated data about single molecule and dimer pairs by TDDFT/ωB97XD/cc-pVDZ.

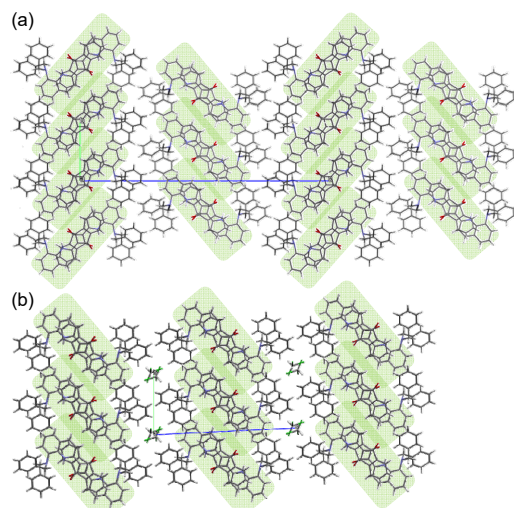


Figure 2. Single-crystal X-ray structures of (a) **1d** and (b) **1d-CHCl₃**. Green color shows stacking structure of quinophthalone moiety.

1) (a) I. Fujii, *et al.*, *Anal. Sci.* **2004**, 20, x35; (b) S. D. Gumbert, *et al.*, *Dyes Pigm.* **2016**, 131, 364; (c) D. Bangdong, *et al.*, *Chin. J. Org. Chem.* **2020**, 40, 1003. 2) 長谷川, 松本ら 日本化学会第 104 春季年会 E1131-1am-04 (2024). 3) S. Matsumoto, *et al.*, *Dyes Pigm.* **2025**, 235, 112590.

分子間ハロゲン結合を有するジスチリルベンゼン誘導体： 高発光性極性結晶への挑戦

(阪公大工¹・阪公大院工²・阪公大 RIMED³)

○中野翔太¹・大垣拓也^{2,3}・松井康哲^{2,3}・池田 浩^{2,3}

Distyrylbenzene Derivatives with the Intermolecular Halogen Bonding: A Challenge to Highly Luminescent Polar Crystals

(¹Sch. of Eng, Osaka Metro. Univ., ²Grad. Sch. of Eng, Osaka Metro. Univ., ³RIMED, Osaka Metro. Univ.) ○Shota Nakano,¹ Takuya Ogaki,^{2,3} Yasunori Matsui,^{2,3} Hiroshi Ikeda^{2,3}

It is a challenging research topic to design highly luminescent polar crystals. To rationally develop such crystals, in this work, we synthesized new distyrylbenzene derivatives **1-X** (Fig. 1a) with CF₃ or halogen and OCH₃ groups at both ends of the molecule. As expected, **1-CF₃** showed the high fluorescence quantum yield in CH₂Cl₂, and that value was maintained in the crystals (Fig. 1b). On the other hand, contrary to our expectations, X-ray crystallographic analysis revealed that **1-CF₃** forms nonpolar crystals due to the disordered position of the CF₃ and OCH₃ groups (Fig. 1c), though **1-CF₃** forms a herringbone structure similar to **1-I**.

Keywords: Organic Polar Crystal; Fluorescence; Crystal Structure; Halogen Bonding; Triboluminescence

有機極性結晶はトリボルミネッセンスなどを示す興味深い材料であるが、高発光性極性結晶の合理的設計は容易ではなく、挑戦的研究課題である。この課題に対し、我々は両端にヨード (I) 基と OCH₃ 基をもつジスチリルベンゼン誘導体 **1-I** (Fig. 1a) が、極性結晶を形成することを以前に見出したが¹、I 基の重原子効果による低い蛍光量子収率 (Φ_{FL}) が問題であった。そこで本研究では、より軽い CF₃ 基またはハロゲン基を有する新規誘導体 **1-CF₃**, **-Cl**, および **-Br** を合成し、高発光性極性結晶の創出に挑戦した。

誘導体 **1-X** は、期待通りに結晶中で高い Φ_{FL} を示した (Fig. 1b)。一方、**1-CF₃** は **1-I** と互いに類似のヘリンボーン構造を形成するが、期待とは異なってディスオーダー由来の非極性結晶となることが、X線結晶構造解析よりわかった (Fig. 1c)。

発表では、その他の **1-X** の発光特性と結晶構造の詳細についても議論する。

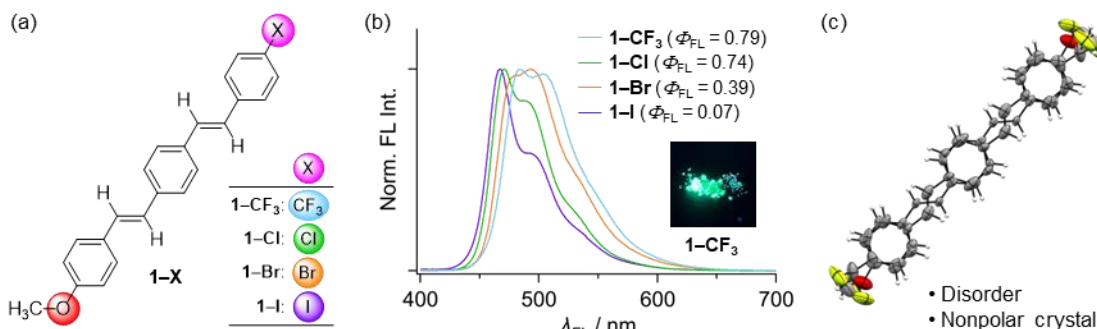


Fig. 1. (a) Molecular structures of distyrylbenzene derivatives **1-X**, (b) fluorescence spectra of **1-X** in crystals, and (c) the ORTEP drawing of molecular geometry of **1-CF₃** observed in the crystal.

1) 大垣, 山浦, 松井, 池田, 第50回有機典型元素化学討論会 講演要旨集, P-73, 2023.

高い対称性をもつ有機二核ホウ素錯体の結晶構造と蛍光特性

(阪公大工¹・阪公大院工²・阪公大 RIMED³) ○福田 侑真¹・大垣 拓也^{2,3}・

松本 楓子²・松井 康哲^{2,3}・池田 浩^{2,3}

Crystal Structures and Fluorescence Properties of Organic Binuclear Boron Complexes with High Symmetry (¹*Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*, ²*Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ.*, ³*RIMED, Osaka Metro. Univ.*) ○Yuma Fukuda,¹ Takuya Ogaki,^{2,3} Fuko Matsumoto,² Yasunori Matsui,^{2,3} Hiroshi Ikeda^{2,3}

We previously reported that the crystals of organoboron complexes **1-R** (Fig. 1) exhibit “excited multimer luminescence”.^{1,2} In this work, we synthesized new organic binuclear boron complexes **2-R** (Fig. 1) with higher molecular symmetry and investigated their crystal structures and fluorescence properties. X-ray crystallographic analysis revealed that a **2-*m*-Me** molecule has a completely planar π -framework (Fig. 2a). In addition, **2-*m*-Me** molecules are arranged with π -stacking of crystallographically-equivalent adjacent four molecules and finally form an “isotropic brickwork structure” (Fig. 2b). Furthermore, **2-*m*-Me** in the crystalline state exhibited yellow fluorescence with a wavelength of 545 nm, which is longer than that (460 nm) of the blue fluorescence of the mononuclear complex **1-*m*-Me**. In the presentation, we will also give the details of the crystal structures and fluorescence properties of other derivatives.

Keywords: Organoboron Complex; Organic Crystal; Fluorescence; X-ray Crystallographic Analysis; Symmetry

我々は以前、有機ホウ素錯体 **1-R** (Fig. 1) の結晶において、三分子以上が関与した励起子に由来する“励起マルチマー発光”発現のためには、高い分子対称性が重要であることを明らかにした^{1,2}。本研究では、より高い分子対称性を有する新規有機二核ホウ素錯体 **2-R** (Fig. 1) を合成し、その結晶構造および蛍光特性を調べた。

X 線結晶構造解析の結果、**2-*m*-Me** の π 骨格は完全平面構造であることがわかった (Fig. 2a)。また、**2-*m*-Me** の分子は結晶学的に等価な隣接四分子と面間距離 3.39 Å で π 積層をした“等方的ブリックワーク構造”を形成していた (Fig. 2b)。さらに、**2-*m*-Me** は結晶状態で黄色蛍光を示し、その波長の 545 nm は単核錯体 **1-*m*-Me** の青色蛍光 460 nm より長波長であった。発表では、他の誘導体の結果についても議論する。

1) Sakai, A.; Tanaka, M.; Matsui, Y.; Ikeda, H. *et al. Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 18128–18137.

2) 松本, 池田ら, 日本化学会第104春季年会(2024)講演予稿集, P2-3am-25, **2024**.

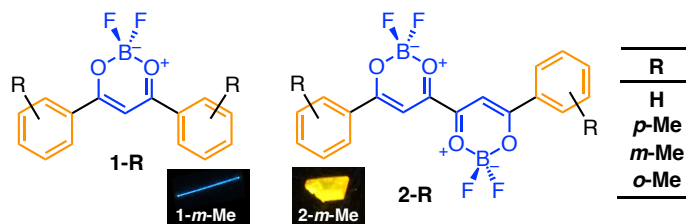


Fig. 1. Molecular structures of **1-R** and **2-R** with photographs of fluorescence of **1-*m*-Me** and **2-*m*-Me** crystals under 365-nm light.

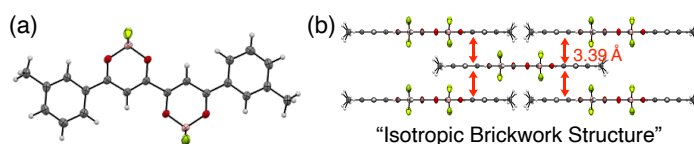


Fig. 2. (a) The molecular geometry and (b) the packing structure of **2-*m*-Me** determined by X-ray crystallographic analysis.