

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

📅 Wed. Mar 26, 2025 9:00 AM - 11:20 AM JST | Wed. Mar 26, 2025 12:00 AM - 2:20 AM UTC 🏛️
[[F]2106(2106, Bldg. 2, Area 4 [1F])

[[F]2106-1am] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Chair: Junpey Yuasa, Shinnosuke Horiuchi

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-1am-01]

Interconversion of Hybrid Complexes Accommodating Multiple Silver Nanoclusters

○Yuta Oda¹, Tasuki Tsurumi¹, Yosuke Nakamura¹, Yuya Domoto¹ (1. Gunma Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-1am-02]

Structural and photophysical properties of silver nanoclusters networked via mutual coordination

○Tasuki Tsurumi¹, Hironobu Hayashi², Yosuke Nakamura¹, Yuya Domoto¹ (1. Gunma Univ., 2. NIMS)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-1am-03]

Synthesis of [2]Catenane with Pyrene utilizing the Catalytic Activity of Macrocyclic Phenanthroline-Copper Complex

○Daisuke Sakuma¹, Yusuke Saga¹, Yusuke Yoshigoe¹, Shinichi Saito¹ (1. Tokyo University of Science)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-1am-04]

Zinc-driven self-assemble cage having thioxanthone-based ditopic ligands

○Ami Inoue¹, Junpei Yuasa¹ (1. Tokyo University of Science)

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

Break

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-1am-05]

Investigation of Hydrogen-bonding Anion Receptors for Encapsulation of BH_4^-

○Kotaro Shibata¹, Keita Watanabe¹, Yuki Ide², Yasuhide Inokuma^{1,2} (1. Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., 2. WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-1am-06]

Synthesis and Characterization of Pillar[n]arenes incorporating oxime moieties

○Ayumi Matsuda¹, Ryo Iwano², Kenichi Kato², Shunsuke Ohtani², Tomoki Ogoshi^{2,3} (1. Fac. Eng., Kyoto Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ., 3. WPI-NanoLSI, Kanazawa Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2106-1am-07]

Synthesis and properties of aryloxy-substituted pillar[n]arenes

○Tatsuro Harada¹, Katsuto Onishi², Shunsuke Otani², Kenichi Kato², Tomoki Ogoshi^{2,3} (1. Fac. Eng., Kyoto Univ., 2. Grad. Sch. Eng., Kyoto Univ., 3. WPI WPI-NanoLSI, Kanazawa)

◆ Japanese

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

[[F]2106-1am-08]

Synthesis of Chiral Resorcinarene-Based Supramolecular Capsule by the Use of Mandelic Acid

○Senri Miyagi¹, Yudai Ono², Takeharu Haino^{2,3} (1. School of Science, Hiroshima University, 2. Hiroshima University(WPI-SKCM²), 3. Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University)

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

Break

◆ Japanese

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

[[F]2106-1am-09]

Construction of a metal-peptide capsid with 72-crossing entangled topology

○Sota Oguma¹, Tomohisa Sawada^{2,3}, Makoto Fujita^{1,4,5} (1. Grad. Sch. of engineering, The University of Tokyo, 2. Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo, 3. JST-PRESTO, 4. UTIAS, The University of Tokyo, 5. IMS)

◆ Japanese

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

[[F]2106-1am-10]

Synthesis of Molecular Crystal Hosts Composed of Benzofused Indandione Dimers

○Yuichi Indo¹, Mio Nishimura¹, Yumi Yakiyama^{1,2,3}, Hidehiro Sakurai^{1,3} (1. Graduate School of Engineering, Osaka University, 2. JST-PRESTO, 3. ICS-OTRI)

◆ Japanese

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

[[F]2106-1am-11]

Synthesis of one-dimensional colloids through supramolecular polymerization

○Ryosuke Matsumoto¹, Ayano Kanzaki¹, Natsumi Fukaya¹, Kazunori Sugiyasu¹ (1. Kyoto University)

◆ Japanese

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

[[F]2106-1am-12]

Efficient Exfoliation and Stabilization of Imine-based 2D COFs by Aromatic Micelles

○Shnji Aoyama¹, Lorenzo Catti¹, Michito Yoshizawa¹ (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo)

複数個の銀ナノクラスターを内包したハイブリッド超分子錯体の構造変換

(群馬大理工¹・群馬大院理工²) ○小田 優太¹・鶴見 侑樹²・中村 洋介²・堂本 悠也²

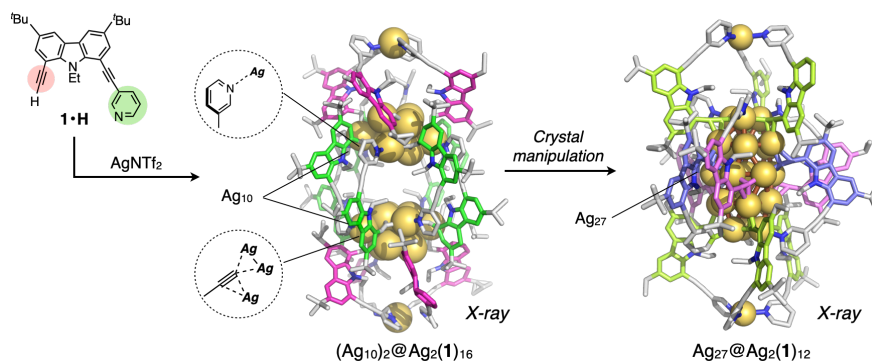
Interconversion of Hybrid Complexes Accommodating Multiple Silver Nanoclusters (¹*Faculty of Science and Technology, Gunma University*, ²*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Yuta Oda,¹ Tasuki Tsurumi,² Yosuke Nakamura,² Yuya Domoto²

We have recently developed self-assembly of large and complex nanostructures via cooperative acetylene coordination^[1,2], and its application to construction of nanomaterials containing atomically-precise metal nanoclusters.^[3] Here, we present recent progress on interconversion of cluster-based structures.

Keywords : Self-assembly; Acetylide; Carbazole; Nanocluster; Coordination

我々は最近、アセチレン π 配位が他種配位と協働する作用^[1]を利用した、サブユニット集合型の3次元ナノ構造構築および骨格変換^[2]について報告している。さらに最近、末端アセチレンに保護された金属ナノクラスターをサブユニットとした、ハイブリッド型錯体群の自己集合への応用にも成功している^[3]。本発表では、単結晶操作を介したクラスター錯体のさらなる構造変換について検討したので報告する。

π 電子ドナーとして知られるカルバゾールを基盤とした配位子 **1**・H と銀イオンの自己集合により、上下が AgPy_4 型の配位構造によりキャップされ、かつ2つの Ag_{10} クラスターが内包されたダイマー型のクラスター錯体($(\text{Ag}_{10})_2@ \text{Ag}_2(\mathbf{1})_{16}$)が得られる。本錯体の単結晶を異なる溶媒で溶解させ、再度結晶化する操作を行ったところ、内包される銀クラスターコアの構造が異なる新たな錯体($\text{Ag}_{27}@ \text{Ag}_2(\mathbf{1})_{12}$)への変換が起ることが、X線結晶構造解析により明らかとなった。本構造では、上下のキャップは AgPy_3 型に変化しており、大きな対称性の変化が生じていた。発表ではさらに、他の溶媒を用いた場合の錯体構造変化、および吸収・発光特性などについても述べる。



[1] Y. Domoto, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 466, 214605; [2] Y. Domoto, M. Abe, G. R. Genov, Z. Yu, M. Fujita, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, 62, e202303714; [3] 鶴見ら, 日本化学会第 104 春季年会 (2024), E1122-4am-10.

相互配位ネットワーク化により構築された銀ナノクラスターの構造・光学特性

(群馬大院理工¹・NIMS²) ○鶴見 侑樹¹・林 宏暢²・中村 洋介¹・堂本 悠也¹

Structural and photophysical properties of silver nanoclusters networked via mutual coordination (¹Graduate School of Science and Technology, Gunma University, ²NIMS) ○Tasuki Tsurumi¹, Hironobu Hayashi², Yosuke Nakamura¹, Yuya Domoto¹

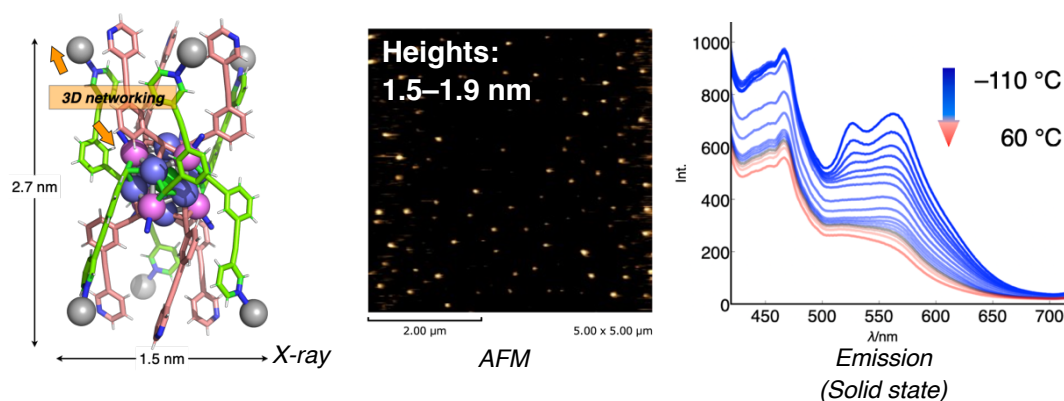
We have recently developed self-assembly of networked silver nanoclusters via cooperative acetylene coordination,^[1] while the structure had been revealed only in the single crystalline state. In this presentation, we will show our recent study for elucidating structure and properties utilizing AFM, emission spectroscopy, and so on in the non-crystalline states.

Keywords : Self-assembly; Nanocluster; Coordination polymer; Acetylene; AFM

近年、構造精密な金属ナノクラスターは、単原子金属およびナノ粒子・バルク状態と比べて特異な電子構造をもつことから、光学材料などを指向した新たな特性発現が期待されるとともに、配列制御による性質変化にも興味をもたれる。

最近我々は、アセチレンと他の配位ドナーが協働的に配位することを利用した、複雑な分子トポロジーの構築法を開拓してきた^[1]。本手法はさらに、配位ネットワーク形成に伴う Cl@Ag₁₄L₁₂ 型アルキン保護銀ナノクラスターの構築にも応用することができたが、その構造については単結晶状態でのみ確認されていた^[2]。本発表では、非結晶状態での構造および光学特性についてさらに検討を行った結果について述べる。

はじめに、結晶化に用いる錯形成溶液をマイカ基板上に塗布した状態での原子間力顕微鏡 (AFM) による観察を行った。通常は激しい凝集がみられるが、スピンコーティング洗浄を併用することで、分散性を向上させた観察が可能となった。また、クラスター錯体の光学特性を各種分光測定により明らかとした。固体状態での発光スペクトル測定においては、500–600 nm に発光が観測されるとともに、銀ナノクラスターに特徴的な温度依存性を示すことがわかった。



[1] Y. Domoto, M. Fujita, *Coord. Chem. Rev.* **2022**, 466, 214605.

[2] 日本化学会第 103 春季年会(2023), K606-1am-05; 第 104 春季年会 (2024), E1122-4am-10.

大環状フェナントロリン-銅錯体の触媒活性を利用したピレン含有 [2] カテナンの合成

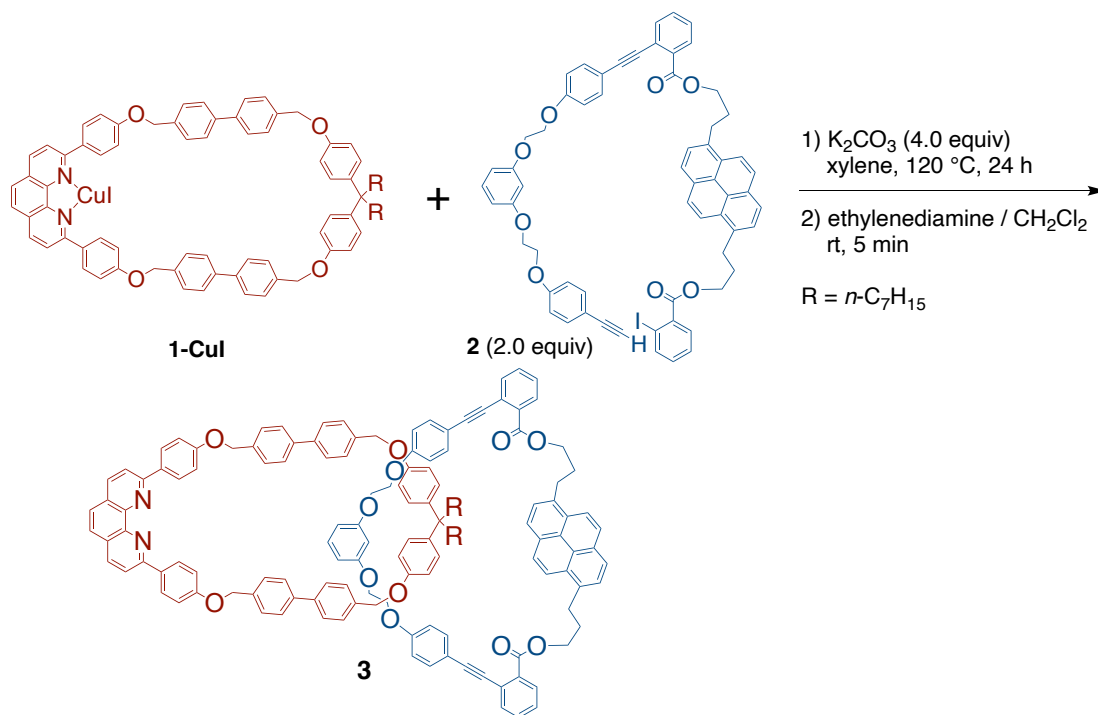
(東理大理) ○佐久間 大輔・佐賀 悠介・吉越 裕介・斎藤 慎一

Synthesis of [2]Catenane with Pyrene Moiety utilizing the Catalytic Activity of Macrocyclic Phenanthroline-Copper Complex (Tokyo University of Science) ○Daisuke Sakuma, Yusuke Saga, Yusuke Yoshigoe, Shinichi Saito.

[2]Catenane is an interlocked compound composed of two penetrated macrocycles. We have previously reported the synthesis of [2]catenanes by an intramolecular Sonogashira-type reaction, utilizing the catalytic activity of macrocyclic phenanthroline-CuI complex.¹⁾ In this study, we synthesized [2]catenanes containing a pyrene moiety utilizing intramolecular Sonogashira-type reaction.

Keywords: *Interlocked Compound, Catenane, Pyrene, Phenanthroline, Copper*

カテナンはインターロック化合物の一種であり、環状分子が互いに貫通した構造を持つ。我々はこれまでに大環状フェナントロリン-ヨウ化銅錯体の触媒活性を利用し、分子内菌頭型反応による [2] カテナンの合成を報告している¹⁾。本研究では大環状フェナントロリン-ヨウ化銅錯体 **1-CuI** とピレン構造を導入した環前駆体 **2** を出発原料として用い、分子内菌頭型反応を進行させることによりピレン構造を有するカテナン **3** を合成した。



1) Ito, K.; Mutoh, Y.; Saito, S. *J. Org. Chem.* **2017**, 82, 6118-6124.

チオキサントン骨格配位子をビルディングブロックとしてもつ亜鉛ホスト錯体の合成

(東理大理) ○井上 安海・湯浅 順平

Zinc-driven self-assemble cage having thioxanthone-based ditopic ligands

(*Fac. Sci., TUS*) ○Ami Inoue, Junpei Yuasa

In the present study, we reported synthesis of a new thioxanthone based ligand (L) and its use of zinc metallacycles ($\text{cyc-Zn}_4\text{L}_8$). The successful formation of $\text{cyc-Zn}_4\text{L}_8$ was indicated by titration experiments of L by Zn^{2+} with the help of UV/Vis absorption and ^1H NMR spectroscopies.

Keywords : Zinc, thioxanthone, host-guest, complex

トラス構造をもつナノチューブは内部チャンネルへの物質取り込みが可能な開放系と、その大部分が外壁によって外界から遮蔽される閉鎖系の 2 つの性質を併せ持つ。このような非閉鎖系空間としての性質をもつナノチューブは外界から内包物質を保護しつつナノメートルスケールで 1 次元的に物質輸送を可能にする魅惑的なホスト材料の一つである。特に、環状構造をもつマクロサイクルを最小の構成単位として 1 次元的に積層させ、ボトムアップ的に構築する超分子系ナノチューブは事前の分子設計により合理的にナノチューブ構造を構築することができる。これに関連し、最近我々はアクリジンおよびアクリドン配位子(L)を 4 つの Zn^{2+} イオンによって環状連結させた Zn_4L_8 型のメタロサイクルを 1 次元的に積層させた結晶性 2 重壁ナノチューブ ($[\text{Zn}_4\text{L}_8]_n$) について報告している¹。本研究ではこのボトムアップ型ナノチューブ構造の汎用性を拡張する目的でアクリドンの類似骨格であるチオキサントンを配位子化(L')し、同系統の手法で結晶性 2 重壁ナノチューブ ($[\text{Zn}_4\text{L}'_8]_n$) を構築できるかについて検討した。

^1H NMR を用いた PF_6^- の滴定実験から本研究で新規に合成した $\text{Zn}_4\text{L}'_8$ 型の錯体はゲスト分子として PF_6^- と相互作用することが確かめられ、先行研究と同様の Zn_4L_8 型のメタロサイクル構造をもつことが示唆された (Figure 1)。一方、本研究で新規に合成した $\text{Zn}_4\text{L}'_8$ 型錯体は結晶化を行うと針状の結晶を与えた。この針状結晶を用いた PF_6^- のゲスト交換反応実験から、この針状結晶が 1 次元性の空隙をもつチューブ構造であることがわかった。

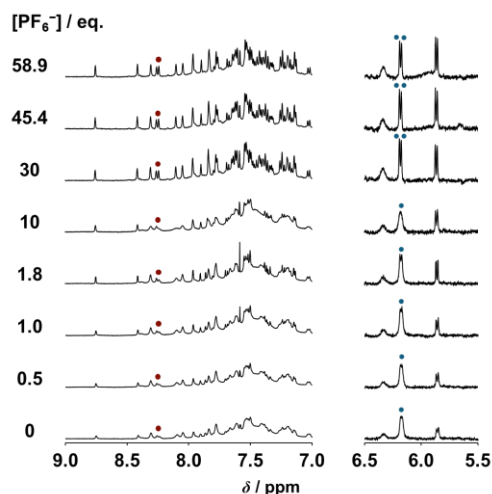


Figure 1. Stacked ^1H NMR spectra of $\text{Zn}_4\text{L}'_8$ (1.0×10^{-3} M) in the presence of KPF_6 (0– 58.9×10^{-3} M) in CD_3CN .

1) Ogata, D.; Koide, S.; Kishi, H.; Yuasa, J. *Nat. Commun.*, **2024**, *15*, 4412.

BH₄⁻を包接する水素結合性アニオンレセプターの探索

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²) ○柴田昂太郎¹・渡辺敬太¹・井手雄紀²・猪熊泰英^{1,2}
 Investigation of Hydrogen-bonding Anion Receptors for Encapsulation of BH₄⁻
 (¹Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ²WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.) ○Kotaro Shibata,¹
 Keita Watanabe,¹ Yuki Ide,² Yasuhide Inokuma^{1,2}

Tetrahydroborate anion (BH₄⁻) is a common reducing agent in organic chemistry, but also a challenging target in anion binding chemistry due to its reactivity. In this study, we examined several anion-binding hosts with dihydrogen or anion- π interacting sites for the search of BH₄⁻ binding hosts. While fast hydrolysis was observed in the presence of host **1** and adventitious water, interactions with Et₄NBH₄ were indicated by ¹H NMR spectroscopy for amide-based hosts **2** and **3**. An association constant of $K = 175 \pm 15 \text{ M}^{-1}$ for 1:1 binding of **3** and Et₄NBH₄ was determined by titration experiments.

Keywords : Hydride; Amide; Anion-receptor; Hydrogen-bonding; Association constant

テトラヒドロボレート(BH₄⁻)は様々な有機反応における還元剤として幅広く利用されているが、水などと容易に反応してしまうことからアニオン包接における身近で困難なターゲットとされてきた。本研究では、二水素結合やアニオン- π の相互作用点を有する様々なアニオンレセプター分子を用いて、溶液中で BH₄⁻アニオンと会合するホスト分子の探索を行った。

クロロトリアジン部位を有するアニオン- π 相互作用ホスト分子 **1**¹⁾では、有機溶媒中の僅かな水分によって BH₄⁻アニオンが加水分解されたが、アミド部位を有するレセプター分子 **2**²⁾は、CDCl₃ 中で Et₄NBH₄ と混合した際に NH ならびに BH₄⁻由来のピークの僅かな低磁場シフトが観測された。アミド部位を持つケージ分子 **3**³⁾を CDCl₃ 中で Et₄NBH₄ と混合させた場合は、滴定実験により NH ピークのシフトと BH₄⁻アニオン濃度の関係を解析することで、ホスト:ゲスト=1:1 の会合定数が $K = 175 \pm 15 \text{ M}^{-1}$ と算出された (図 1)。

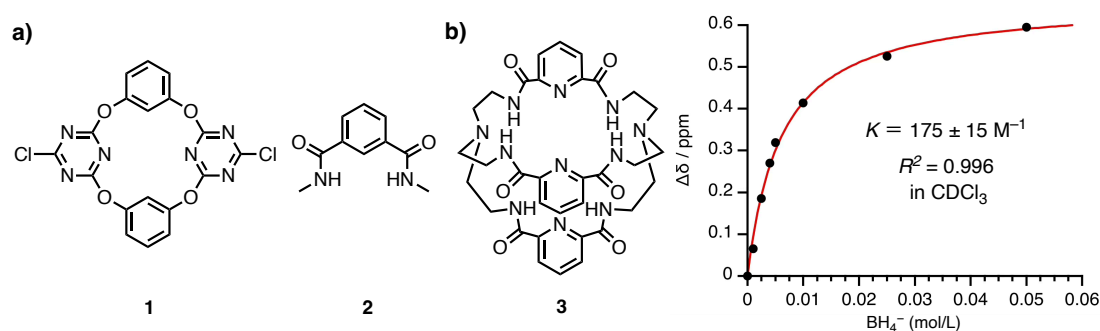


図 1. (a) レセプター分子 **1** および **2** と (b) **3** と Et₄NBH₄⁻の滴定曲線

- 1) D.-X. Wang *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 892.
- 2) N. Busschaert *et al.* *RSC Adv.* **2014**, *4*, 5389–5393.
- 3) S. O. Kang *et al.* *Chem. Commun.* **2005**, 328–330.

オキシム構造を組み込んだ Pillar[n]arenes の合成と特性評価

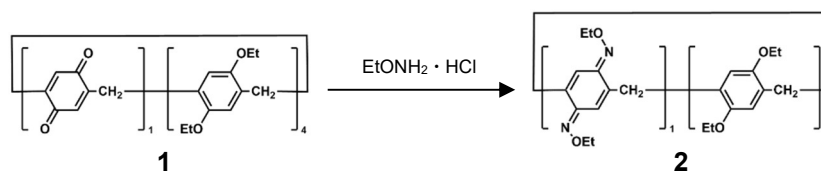
(京大工¹・京大院工²・金沢大 WPI-NanoLSI³) ○松田 歩実¹・岩野 遼²・加藤 研一²・大谷 俊介²・生越 友樹^{2,3}

Synthesis and Characterization of Pillar[n]arenes Incorporating Oxime Moieties (¹*Faculty of Engineering, Kyoto University*, ²*Graduate School of Engineering, Kyoto University*, ³*WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University*) ○Ayumi Matsuda,¹ Ryo Iwano,² Kenichi Kato,² Shunsuke Ohtani,² Tomoki Ogoshi^{2,3}

Pillar[n]arenes are macrocyclic molecules with electron-rich cavities derived from dialoxybenzene units. Reversal to electron-deficient macrocycles is attractive, but conversion of the units to electron-deficient ones leads to poor solubility and limited use in the solid state. In this work, we synthesized pillar[n]arenes with *o*-alkyl oxime segments, including compound **2**. The oxime pillar[n]arene (**2**) had improved solubility compared to pillar[n]arene containing a benzoquinone unit (**1**). The optical properties of this compound (**2**) could be examined in various solvents, displaying a remarkable solvent effect.

Keywords : Pillar[n]arene; Macrocyclic molecule; Electron-deficient; Solubility

アルコキシ基を有するピラー[n]アレーンは、電子豊富な空孔を有する大環状分子である。芳香環を変換することにより電子不足な空孔に反転することは魅力的であるものの、電子不足な π 平面は一般に溶解性が乏しいことが課題である。そこで本研究では、酸素原子上をアルキル化したオキシム構造を組み込んだピラー[n]アレーンを合成した。オキシム構造を組み込んだピラー[n]アレーン (**2**) は、ベンゾキノンユニットを含むピラー[n]アレーン (**1**) に比べて溶解性が向上した。この化合物 (**2**) を用いて様々な溶媒において光学特性を調査したところ、顕著な溶媒効果が確認されたので報告する。



Scheme 1. Synthesis of pillar[4]arene[1]benzoquinone dioxime (**2**).

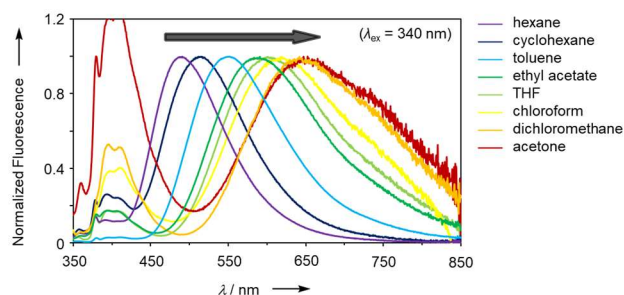


Figure 1. Fluorescence spectra of pillar[4]arene[1]benzoquinone dioxime (**2**) in various solvents.

アリールオキシ化により修飾したピラー[n]アレーンの合成とその特性評価

(京大工¹・京大院工²・金沢大 WPI-NanoLSI³)

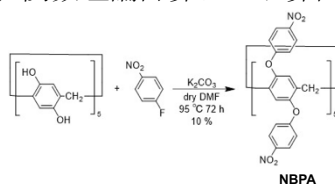
○原田 達郎¹・大西 克知²・大谷 俊介²・加藤 研一²・生越 友樹^{2,3}

Synthesis and Properties of Aryloxy-Substituted Pillar[n]arenes (¹Faculty of Engineering, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Kyoto University, ³WPI Nano Life Science Institute, Kanazawa University) ○Tatsuro Harada,¹ Katsuto Onishi,² Shunsuke Ohtani,² Kenichi Kato,² Tomoki Ogoshi^{2,3}

Pillar[n]arenes (P[n]As, **Figure 1**) are pillar-shaped macrocyclic compounds capable of encapsulating guest molecules within their cavities. The cavities of P[n]As are electron-rich due to the presence of electron-donating alkoxy groups. As a result, conventional P[n]As can encapsulate guest molecules bearing electron-withdrawing groups or cationic moieties. Modulating the electronic states of P[n]A cavities through substituent effects is expected to enable the encapsulation of a broader range of guests. However, when electron-withdrawing groups are introduced via alkyl etherification, the substituent effect is often diminished due to the presence of neutral methylene groups positioned between the oxygen atoms and the substituents. In this study, to reduce the electron density of the cavity more effectively, electron-withdrawing nitro groups were introduced into P[5]A via aryloxylation (**NBPA**, **Scheme 1**). Electrostatic potential maps calculated using density functional theory (**Figure 2**) suggested that the electron density of **NBPA** was significantly reduced compared to that of conventional perethoxylated P[5]A (**DEPA**).

Keywords : Pillar[n]arene; Aryloxylation; Macrocyclic Molecule

柱状環状分子であるピラー[n]アレーン（以下 P[n]A）は、分子内部の空孔にゲスト分子を包接する事が可能である。この時、側鎖の電子供与性のアルコキシ基により電子豊富な空孔を形成するため、電子求引性の置換基やカチオン部位を有するゲスト分子を包接する（**Figure 1**）。P[n]A の電子状態を置換基効果により制御できれば、多様なゲスト分子の取り込みが期待できる。一方、従来の修飾方法であるアルキルエーテル化により電子求引性の置換基を導入すると、メチレン基を介するため、置換基効果が低減すると予想される。そこで本研究では、より効率的に空孔内の電子密度を低下させるために、アリールオキシ化により電子求引性のニトロ基を導入した P[5]A を合成した（**NBPA**, **Scheme 1**）。密度汎関数理論計算により算出した静電ポテンシャルマップから、今回合成した **NBPA** は従来の P[5]A である **DEPA** と比べて、電子不足な空孔を有することが明らかになった（**Figure 2**）。



Scheme 1. Synthetic route of **NBPA**.

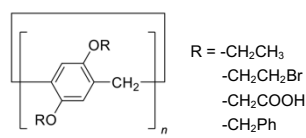


Figure 1. Chemical structures of P[n]As.

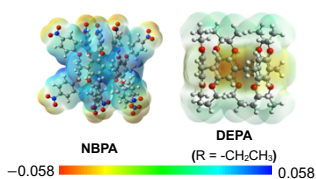


Figure 2. Electrostatic potential maps of **NBPA** and **DEPA**.

マンデル酸を利用したキラルなレゾルシンアレーン超分子カプセルの合成

(¹広島大理・²広島大 WPI-SKCM²・³広島大院先進理工) ○宮城千里¹・小野雄大²・灰野岳晴^{2,3}

Synthesis of Chiral Resorcinarene-Based Supramolecular Capsule by the Use of Mandelic Acid (¹School of Science, Hiroshima University, ²International Institute for Sustainability with Knotted Chiral Meta Matter (WPI-SKCM²), Hiroshima University, ³Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University) ○Senri Miyagi¹, Yudai Ono², Takeharu Haino^{2,3}

Our group reported the synthesis of a supramolecular capsule **2** formed by the self-assembly of a resorcinarene-based cavitaand **1** possessing four bipyridine arms with Cu(I). Capsule **2** exists as a racemic mixture of (*P*)- and (*M*)-forms. These enantiomers are in equilibrium in solution containing CH₃CN. When chiral guest molecules are bound to **2**, the chiral cavity recognizes the guest chirality to lead to diastereoselective complexation, thereby forming a one-handed helical structure. We investigated the conditions for chiral induction of **2** using mandelic acid as a chiral additive. CD spectra of **2** showed that (*R*)- and (*S*)-mandelic acid induced the (*P*)- and (*M*)-forms, respectively. When 16 equivalents of (*R*)-mandelic acid were added to the reaction mixture of **1** and Cu(I) in dichloroethane–acetonitrile, the (*P*)-form of **2** was preferentially formed with an enantiomeric excess of 83%.

Keywords : resorcinarene; circular dichroism; host-guest chemistry

当研究室は、4つのビピリジンアームをもつキャビタンド分子**1**と一価の銅イオンを用いたカプセル分子**2**の合成について報告している(Figure 1a)¹。**2**は、右巻き(*P*)と左巻き(*M*)のらせん構造をもち、配位性溶媒であるアセトニトリルを含む溶液中で平衡状態にある(Figure 1b)。**2**は包接空間にキラルなゲスト分子を取り込むと、ジアステレオ選択的な錯形成を起こし、片巻きのらせん構造を選択的に形成する。本研究では、キラルな有機酸であるマンデル酸を用いた光学活性カプセル分子**2**の新しい調製方法を見出した。*(R)*-マンデル酸を16当量添加し、**1**の自己集合を行ったところ、83%eeの光学純度でキラルなカプセル分子**2**が得られた(Figure 1c)。*(R)*-マンデル酸は**2**を(*P*)-体、(*S*)-マンデル酸は(*M*)-体に誘導することがわかった。

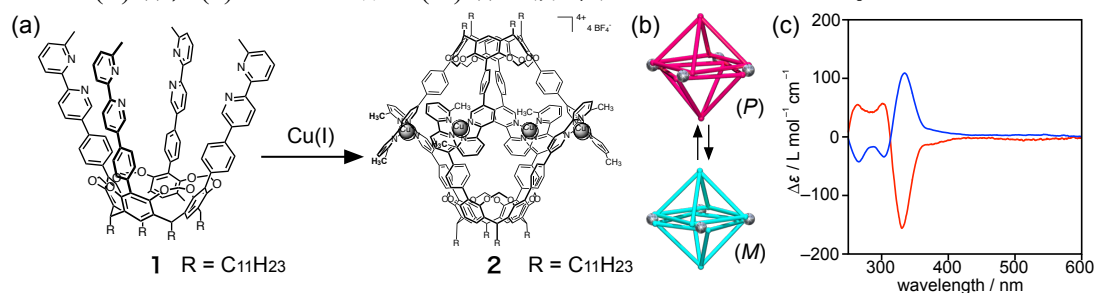


Figure 1. (a) Molecular structure and synthesis of **2**. (b) Illustration of (*P*)-(*M*) interconversion of **2**. (c) CD spectra of **2** prepared using (*R*)-mandelic acid (red curve) and (*S*)-mandelic acid (blue curve).

1) T. Imamura, T. Machara, R. Sekiya, T. Haino, *Chem. Eur. J.*, **2016**, 22, 3250-3254.

72 交点数の絡まりトポロジーを有する金属ペプチド球殻構造の構築

(東大院工¹・東京科学大 化生研²・JST さきがけ³・東大 国際高等研⁴・分子研⁵)

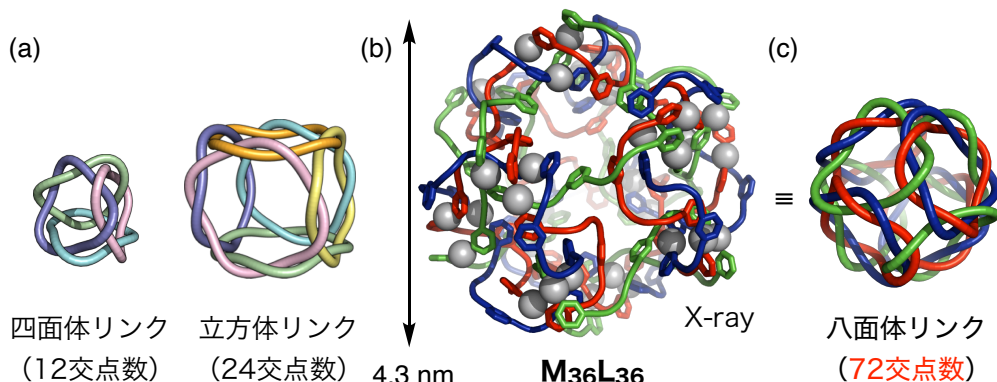
○小熊 蒼汰¹・澤田 知久^{2,3}・藤田 誠^{1,4,5}

Construction of a metal-peptide capsid with 72-crossing entangled topology (¹*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo*, ³*JST PRESTO*, ⁴*UTIAS, The University of Tokyo*, ⁵*IMS*) ○Sota Oguma,¹ Tomohisa Sawada,^{2,3} Makoto Fujita^{1,4,5}

The topology of the protein rings that make up the capsid of a virus is a polyhedral link, and the mechanism and function of this structure is attracting attention. We are working on the artificial construction of polyhedral link series with the aim of elucidating the geometric control that works in self-assembly. So far, we have succeeded in constructing a tetrahedral link ($M_{12}L_{12}$) with 12 crossing number and a cubic link ($M_{24}L_{24}$) with 24 crossing number by folding and assembly of metal ions (M) and peptide ligands (L)^[1] (Figure a). In this study, we searched for a peptide sequence and succeeded in constructing a new polyhedral link structure with 72 crossing number. Initially, we confirmed the formation of a spherical shell structure (outer diameter 4.3 nm, pore volume 6400 Å³) with an $M_{36}L_{36}$ composition through crystal structure analysis (Figure b). We conducted a detailed topological analysis and found that this is an octahedral link composed of a total of 12 M_3L_3 rings, and the crossing number reaches 72 (Figure c).

Keywords: peptide; topology; coordination; self-assembly; folding

自然界のウイルスキャプシドの中には、タンパク質のリングが多面体状に絡まり合ったトポロジー構造（多面体リンク）が見られ、その機構や機能が注目されている。我々は、自己集合に働くそのような幾何学的制御の解明を目指し、多面体リンク系列の人工構築を進めている。これまでに、金属イオン（M）とペプチド配位子（L）のフォールディング集合により、交点数 12 の四面体リンク（ $M_{12}L_{12}$ ）と同 24 の立方体リンク（ $M_{24}L_{24}$ ）構造の構築に成功している^[1]（図 a）。本研究では、ペプチド配列を探索し、交点数 72 の新規多面体リンク構造の構築に成功した。まず、結晶構造解析により、 $M_{36}L_{36}$ 組成の球殻構造（外径 4.3 nm、空孔体積 6400 Å³）の形成を確認した（図 b）。詳細なトポロジー解析を行い、これは計 12 個の M_3L_3 リングから構成される八面体リンクであり、その交点数が 72 に達することを明らかにした（図 c）。



[1] T. Sawada, M. Fujita, *Chem* **2020**, 6, 1861–1876.

ベンゾ縮環インダンジオン二量体からなる分子結晶ホストの合成

(阪大院工¹・JST さきがけ²・阪大 ICS-OTRI³)○引頭優一¹、西村美生¹、焼山佑美^{1,2,3}、櫻井英博^{1,3}

Synthesis of Molecular Crystal Hosts Composed of Benzofused Indandione Dimers (¹Graduate School of Engineering, Osaka University; ²JST-PRESTO; ³ICS-OTRI, Osaka University) ○Yuichi Indo¹, Mio Nishimura¹, Yumi Yakiyama^{1,2,3}, Hidehiro Sakurai^{1,3}

It is widely known that molecular crystalline host show various functions via structural transformation triggered by the adsorption/removal of the guest molecules and/or addition of outer stimuli such as heat and light. In a previous study, we synthesized the molecule 4PBID by converting the benzene rings of 4PID into naphthalene rings to enlarge the channel aperture of the 4PID framework, which had an aperture size of approximately $5 \text{ \AA} \times 7 \text{ \AA}$. X-ray structural analysis of this molecule revealed five distinct crystal polymorphs. Among these, the LC-1 structure, which exhibits the largest pore size (aperture: $10.2 \text{ \AA} \times 8.3 \text{ \AA}$), was found to form when using symmetrical *o*-disubstituted benzenes as guest molecules. In this presentation, we focus on the LC-1 structure and report the results of various measurements and analyses performed on it.

Keywords : Indandione dimers, Crystal engineering, one-dimensional channel, Host-guest structure

水素結合やファンデルワールス力といった弱い分子間相互作用により構築される分子性ホスト結晶は、内部ゲスト分子の吸着・脱離や、熱や光といった刺激添加により柔軟な構造変化を示すことが知られている。ナフタレン環を有する分子 **4PBID** (図 1) は、水素吸着が可能な一次元チャンネル構造を有するホスト結晶を与えることをこれまでに報告している。本発表では、*o*-二置換ベンゼンをゲスト分子に用いることで得られる新たな **4PBID** の結晶多形 **LC-1** が示す性質について報告する。**LC-1** は **4PBID** のジクロロメタン溶液に *o*-キシレンを添加した状態で自然濃縮することにより薄黄色の結晶として得られる。単結晶 X 線結晶構造解析からは、**LC-1** が $10.2 \text{ \AA} \times 8.3 \text{ \AA}$ と分子性ホストとして比較的大きなチャンネル径を有していることが明らかとなった (図 2)。さらに、**LC-1** は MOF や HOF といったフレームワーク化合物と同様に、単結晶状態を保ってのゲスト交換能を示した。

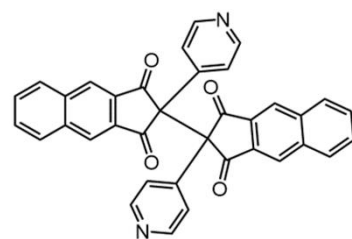


図1 : 4PBIDの構造式

LC-1 structure

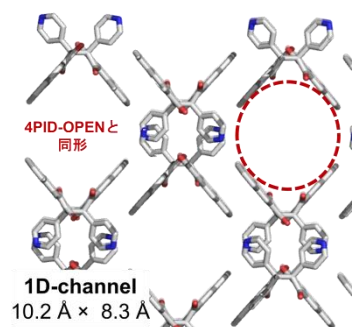


図2 : 4PBID LC-1の結晶構造

- 1) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Chem. Commun.* **2020**, 56, 9687.
- 2) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai, *Asian J. Org. Chem.* **2021**, 10, 2690.

超分子重合を経由した分子性一次元コロイドの合成

(京大院工¹) ○松本 凌祐¹・神崎 彩乃¹・深谷 菜摘¹・杉安 和憲¹

Synthesis of one-dimensional colloids through supramolecular polymerization

(¹Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Ryosuke Matsumoto¹, Ayano Kanzaki¹, Natsumi Fukaya¹, Kazunori Sugiyasu¹

Colloids are materials with sizes ranging from 1 nm to 1 μm , which are synthesized commonly by inorganic materials or biopolymers. In this study, we develop a bottom-up approach toward colloids through the combined use of supramolecular polymerization and radical polymerization. This approach enables synthesis of colloids with precisely designed chemical structures and properties. We synthesized a triphenylene-based monomer **1**, which has amide groups for supramolecular polymerization and diene groups for photo-initiated radical polymerization. A solution of supramolecular polymers of **1** was irradiated with ultraviolet light in the presence of initiators, and the radical polymerization was achieved. We also designed a monomer **1N₃**, which has azide groups for late-stage functionalization of the colloids by the click reaction. We succeeded the radical polymerization of the supramolecular copolymers constructed from **1** and **1N₃**. These results indicate that this approach is useful for the synthesis of molecular colloids.

Keywords : supramolecular polymer; anisotropic colloids; cross-linking; click chemistry; late-stage functionalization

コロイドは、サイズが1 nm から1 μm 程度の物質であり、主に無機物質や生体高分子により合成される。本研究では、超分子重合とラジカル重合を併用した、ボトムアップ的なコロイド合成手法を確立する(Fig. 1a)。この合成手法は、化学構造や物理的・化学的性質を分子レベルで設計できる”分子性コロイド”の合成を可能にする。

モノマー分子として、トリフェニレンとアミド基を有し、側鎖にジエン基を導入した **1** を設計した(Fig. 1b)。 **1** は、1次元に自己集合して超分子ポリマーを形成した。この溶液に光ラジカル重合開始剤を添加し、紫外光を照射してジエン基の重合を行った。その結果、良溶媒であるクロロホルムを添加したあとでも、超分子ポリマーに由来した1次元構造が維持され、共有結合により自己集合構造が固定化されたことが示された¹。分子性一次元コロイドに対しクリック反応による後期修飾を目指し、アジド基をもつ **1N₃** を新たに設計・合成した(Fig. 1b)。 **1** と **1N₃** を超分子共重合させた系で光ラジカル重合を行い、後期修飾が可能な分子性一次元コロイドの合成に成功した。

1) A. Kanzaki, R. Matsumoto, N. Fukaya, K. Sugiyasu, *Manuscript in Preparation*

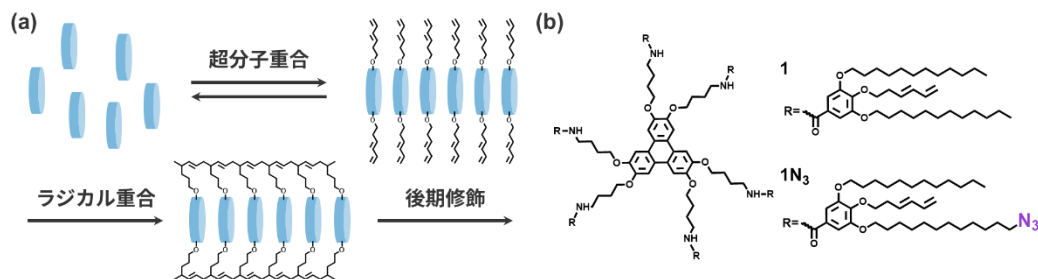


Figure 1. (a) Schematic illustration of synthesis of one-dimensional colloids through supramolecular polymerization (b) Chemical structures of monomer **1** and **1N₃**

芳香環ミセルによる二次元イミン COF の効率剥離と安定化

(東京科学大 化生研) ○青山慎治・Lorenzo Catti・吉沢道人

Efficient Exfoliation and Stabilization of Imine-based 2D COFs by Aromatic Micelles
(Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo) ○Shinji Aoyama, Lorenzo Catti, Michito Yoshizawa

The majority of 2D COFs including polyaromatic frameworks are insoluble in any solvent due to strong interplanar interactions. Here we report the efficient exfoliation and stabilization of imine-linked 2D COFs in water by aromatic micelles. Using a grinding protocol, a 2D COF containing pyrene frameworks was solubilized in water upon encapsulation by the micelle. The AFM analysis of the host-guest composite revealed the formation of ultra-thin nanosheets with dimensions of 200 x 200 x 0.5-20 nm, via efficient exfoliation. The exfoliated COF composite remained intact for at least 4 d through the encapsulation effect.

Keywords: Aromatic micelles, Imine-linked covalent organic frameworks, Micellar encapsulation, Exfoliation, Stabilization

多環芳香環を含み、動的共有結合で得られる二次元格子状構造体 (COF) は簡便合成できるが、強い層間相互作用のために不溶性で、溶液中での利用が困難である (*Chem. Soc. Rev.* **2020**, *49*, 2291–2302)。今回、芳香環ミセル(PBS)_nの幅広い分子内包能を利用して、その効率的な剥離と安定化を達成したので報告する。

ピレンを含む二次元イミン COF は PBS とのすり潰しと水の添加で水溶化できた (下図上)。内包体(PBS)_n・(COF)_mの構造は、UV-visible、DLS および AFM で解明した。注目すべきことに、COF の UV-vis スペクトルは懸濁条件と比べて大きく短波長シフトした (下図中央)。AFM 測定から、幅約 200 nm で厚み 0.5–20 nm サイズのシート構造体が多数観測された (下図右)。この内包体は少なくとも 4 日間は維持され、剥離 COF シートが水中で安定化されていることが示された。

