

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

📅 Thu. Mar 27, 2025 9:00 AM - 11:30 AM JST | Thu. Mar 27, 2025 12:00 AM - 2:30 AM UTC 🏛️
[[F]2106(2106, Bldg. 2, Area 4 [1F])

[[F]2106-2am] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Chair: Yoko Sakata, Hiroshi Masai

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-2am-01]

Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit

○Ryo Watanabe¹, Takahiro Kusukawa¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-2am-02]

Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraarylethylene unit with an extended π -conjugation

○Suzu Uetani¹, Akane Nakajima¹, Takahiro Kusukawa¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-2am-03]

Selective recognition of mono- and bis-ammonium ions by a crown ether and a tetralactam

○Shunki Suzuki¹, Masahiro One, Yuji Tokunaga¹ (1. The Univ. of Fukui)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-2am-04]

Synthesis of Host-Guest Complexes Using Halogen- π Interaction

○Ryoma Tanaka¹, Ken Yamazaki¹, Miura Tomoya¹ (1. Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University)

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]2106-2am-05]

High-yield Synthesis of Figure-of-Eight [1] Rotaxane Using Stable Host-Guest Complexes Formed by Cyclic Bisporphyrin Molecules

○Kouta Tanabe^{1,2}, Naoyuki Hisano¹, Takeharu Haino^{1,2}, Hajime Iwamoto³, Yuya Koda^{4,2} (1. Grad. Sch. of Adv. Sci. and Eng., Hiroshima Univ., 2. WPI-SKCM², Hiroshima Univ., 3. Grad. Sch. of Sci and Tech., Niigata Univ., 4. Fac. of Eco., Keio Univ.)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2106-2am-06]

Formation of borate crown/ammonium type rotaxanes under kinetic and thermodynamic conditions

○takumi takizawa¹, Shinobu MIYAGAWA¹, Yuji TOKUNAGA¹ (1. University of Fukui)

◆ Japanese

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

[[F]2106-2am-07]

Spacer-dependent topological isomerism of doubly interlocking [2]rotaxanes

○Kento Ohtani¹, Takaaki Morise¹, Shunki Ohshima¹, Shinobu Miyagawa¹, Masaya Naito¹, Yuji Tokunaga¹ (1. University of Fukui)

◆ Japanese

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

[[F]2106-2am-08]

Racemization Controls in Chiral Molecular Cages Constructed by Cross-Linking Self-Assembled Propeller-Shaped Molecules Through Guest Encapsulation

○Takaki Yoshizawa¹, Taro Ishii¹, Yoshitaka Tsuchido¹, Hidetoshi Kawai¹ (1. Tokyo University of Science)

◆ Japanese

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

[[F]2106-2am-09]

Efficient synthesis of M₂₄L₂₄ metal-peptide capsules with hydrophobic cavities

○Yuna Saito¹, Nao Sagara¹, Michito Yoshizawa¹, Tomohisa Sawada^{1,2} (1. Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo, 2. JST-PRESTO)

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

Break

◆ Japanese

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

[[F]2106-2am-10]

Organic Guest Confinement within Metal Oxide Cage {Mo₁₃₂}

○Akari Nakashuku¹, Yukatsu Shichibu^{1,2}, Katsuaki Konishi^{1,2} (1. Graduate School of Env. Sci., Hokkaido Univ., 2. Fac. of Env. Earth Science., Hokkaido Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2106-2am-11]

Interaction of small organic compounds with the outer surface of {Mo₁₃₂} cluster

○Amane Fukuhara¹, Akari Nakashuku¹, Yukatsu Shichibu^{1,2}, Katsuaki Konishi^{1,2} (1. Grad. School of Env. Sci., Hokkaido Univ., 2. Fac. of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2106-2am-12]

Oxidation Behavior and Structural Properties of Self-assembled Belt-shaped Metallomacrocyclic

○Yuzuki Kamiya¹, Takuho Saito², Yoko Sakata² (1. Sch. of Eng., Nagoya Univ, 2. Grad. Sch. of Eng., Nagoya Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2106-2am-13]

Development of *N*-anthrylamide based anion probes and their application to fluorescence sensing

○Yuma Arimoto¹, Masahiro Yamashina¹, Shinji Toyota¹ (1. Institute of Science Tokyo)

テトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジンのカルボン酸認識

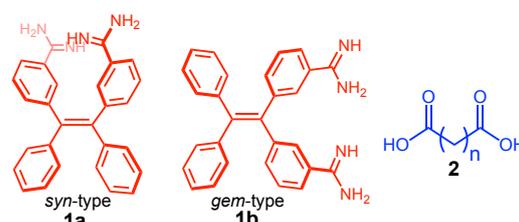
(京工繊大院・工学科学)○渡辺 亮・楠川 隆博

Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit (Kyoto Institute of Technology) Ryo Watanabe and Takahiro Kusakawa

The design and synthesis of fluorescent chemosensors for the selective recognition of dicarboxylic acids is of great importance. In this study, a new *syn*-type diamidine **1a** was synthesized and examined for the fluorescence detection of dicarboxylic acids **2** in THF solution. Additionally, the detection of dicarboxylic acids **2** in aqueous solution was also investigated for actual use in medical diagnostics.

Keywords: *Amidine; Fluorescence; Dicarboxylic acids*

当研究室ではテトラフェニルエチレン骨格を有する *gem* 型ジアミジン **1b** が DMSO/MeCN (1/6)混合溶媒中で、ジカルボン酸 **2** と安定な 1:1 会合体 **1b**•**2** を形成し、その会合体が凝集することにより凝集誘起発光を示すことを明らかにしている。



本研究では、アミジノ基の置換位置の違いにより、ジカルボン酸 **2** との会合体の形成およびその凝集体形成に違いが生じ、ジカルボン酸 **2** の選択性が異なることを期待して、*syn* 型ジアミジン **1a** を新たに合成した。ジアミジン **1a** は **1b** とは異なり、DMSO/MeCN 混合溶媒中ではジカルボン酸 **2** と混合しても蛍光発光が観測されなかった。しかしながら、溶媒に THF を用いることで、ジカルボン酸 **2** との混合により水色の蛍光発光が観測され、ジアミジン **1a** が *turn-on* 型のセンサーとして利用可能であることが明らかになった。さらに、**1b** が中程度の鎖長($n=3-8$)のジカルボン酸 **2** を認識して蛍光発光を示すのに対し、ジアミジン **1a** はより短い鎖長のジカルボン酸 **2** ($n=1-3$)についても蛍光発光を示した(Figure 1)。また、医療診断等への応用を想定し、ジカルボン酸水溶液をジアミジン **1a** の THF 溶液に混合して、蛍光スペクトルの測定を行ったところ、メチレン鎖長 $n=2, 3, 4$ のジカルボン酸において発光色の異なる選択的な蛍光発光を示した(Figure 2)。

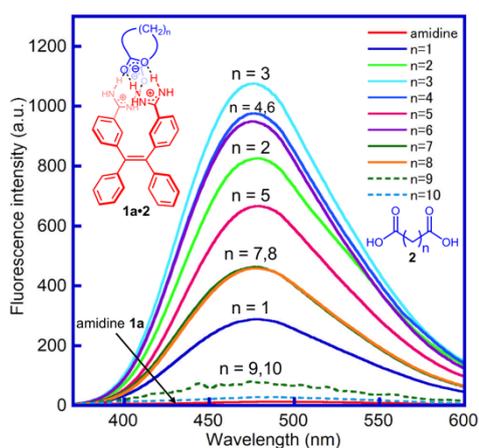


Figure 1. Fluorescence spectra of diamidine **1a** upon the addition of dicarboxylic acids **2** ($[1a]=[2]=50 \mu\text{M}$ in THF, $\lambda_{\text{ex}}=326 \text{ nm}$).

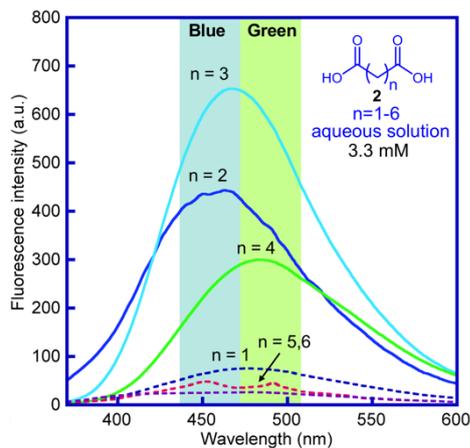


Figure 2. Fluorescence spectra of diamidine **1a** upon the addition of aqueous dicarboxylic acid solution ($[1a]=[2]=50 \mu\text{M}$ in THF, $\lambda_{\text{ex}}=326 \text{ nm}$).

1) T. Kusakawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 1395-1398.

π 共役拡張型テトラアリールエチレンを基本骨格とするジアミジンのカルボン酸認識

(京工繊大院・工学科学) ○上谷 涼・中島 茜音・楠川 隆博

Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraarylethylene unit with an extended π -conjugation (*Kyoto Institute of Technology*) Suzu Uetani, Akane Nakajima, and Takahiro Kusukawa

Previously, we synthesized tetraphenylethylene-based diamidine **1b** for the detection of dicarboxylic acid **2**. After the formation of **1b**·**2**, it showed blue fluorescence in DMSO/MeCN mixed solvents. In this study, we extended the π -conjugation and investigated its effect on fluorescence color before and after the formation of an aggregate with dicarboxylic acid **2**.

Diamidine **1a** showed blue fluorescence in DMSO/MeCN mixed solvents, but when mixed with dicarboxylic acid **2**, it showed green, blue-green and sky-blue fluorescence depending on the chain length of **2**. Therefore, dicarboxylic acids of specific chain lengths can be detected by the differences in fluorescence color.

Keywords: amidine; fluorescence; dicarboxylic acid

ジカルボン酸を選択的に認識する蛍光発光センサーの開発は、医療診断において重要である。当研究室では、テトラフェニルエチレンを基本骨格とするジアミジン**1b**がジカルボン酸**2**と安定な会合体を形成し、DMSO/MeCN混合溶媒中で青色の凝集誘起発光を示すことを明らかにしている¹⁾。そこで本研究では、2-アントラセニル基が置換したテトラアリールエチレンを基本骨格とするジアミジン**1a**を新たに合成し、 π 共役を拡張することにより、ジカルボン酸**2**との会合体形成後に特異的に異なる発光色を示すことを期待して検討を行った。

ジアミジン**1a**はDMSO/MeCN(1/1)混合溶媒中で青色の蛍光発光を示したが、ジカルボン酸**2**と混合したところ、**2a**, **2b** (n=1-2)では薄い緑色、n=3-6では水色系の発光色、n=7-9では青緑色の蛍光発光が観測された。これらの結果から、発光色の違いにより特定の鎖長のジカルボン酸が識別可能となった。

1) T. Kusukawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 1395.

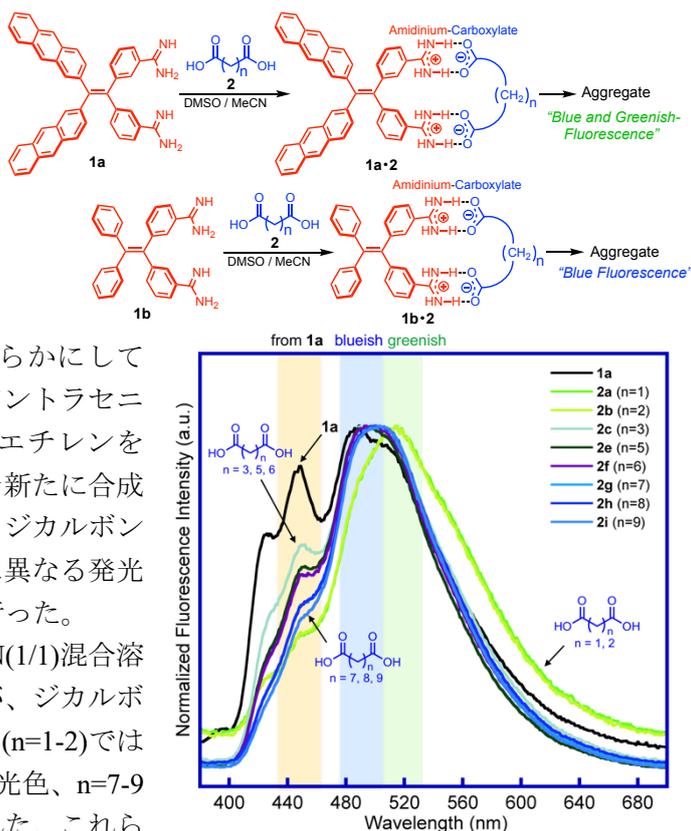


Figure 1. Normalized fluorescence spectra of diamidine **1a** upon the addition of dicarboxylic acids **2** ($[1a]=[2]=50 \mu\text{M}$, DMSO/MeCN = 1/1, $\lambda_{\text{ex}}=326 \text{ nm}$).

モノ及びビスアンモニウムイオンに対するクラウンエーテル及びテトララクタムの認識選択性

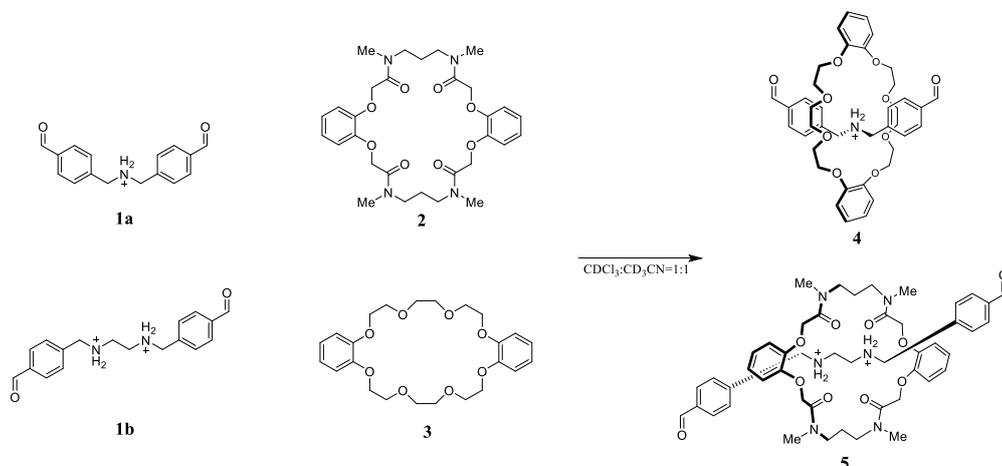
(福井大院工) ○鈴木 竣貴・大根 正弘・徳永 雄次

Selective recognition of mono- and bis-ammonium ions by a crown ether and a tetralactam
(Graduate School of Engineering, University of Fukui) ○Shunki Suzuki, Masahiro One, Yuji Tokunaga

We reported that the tetralactam **2** recognizes secondary mono-ammonium ion **1a** and strongly hydrogen bonded to secondary bis-ammonium ion **1b** with ethylene spacer to form the corresponding [2]rotaxanes. In this study, we first examined the recognition of bis-ammonium with different spacers. As the results, face-to-face complex was preferentially obtained from bis-ammonium ion bearing propylene spacer, and multiple complexes formed from butylene spacer. Next, we compared the recognition ability of lactam **2** and DB24C8 **3** to bis-ammonium ion **1b**, the lactam predominantly bound to **1b**. When we prepared a solution of equimolar mixture of **1a**, **1b**, **2**, and **3**, only two rotaxanes, **4** and **5**, existed in the solution, each macrocycle specifically bound to the mono- and bis-ammonium ions.

Keywords : Rotaxane; Ammonium ion; Lactam; Self-sorting

当研究室で開発したテトララクタム **2** は第2級モノアンモニウムイオン **1a** を認識し、またスペーサーがエチレンの第2級ビスアンモニウムイオン **1b** とは強く水素結合し、対応する[2]ロタキサンを形成することを報告した。そこで本研究ではまず、異なるスペーサーを持つビスアンモニウムとの認識を検討した。その結果プロピレンスペーサーの第2級ビスアンモニウムイオンでは face-to-face 錯体を優先的に形成し、またブチレンスペーサーでは複数の錯体形成が認められた。次に、ビスアンモニウムイオン **1b** に対し、ラクタム **2** と DB24C8 **3** の認識能を比較したところ、ラクタムのみが結合した。また、モノおよびビスアンモニウムイオンに、**2** と **3** を共存させたところ、それぞれの大環状化合物が特異的に結合し、モノアンモニウム/DB24C8 およびビスアンモニウム/ラクタムからなる2種のロタキサン **4** および **5** のみが観測された。



ハロゲン- π 相互作用を利用したホスト-ゲスト錯体の合成

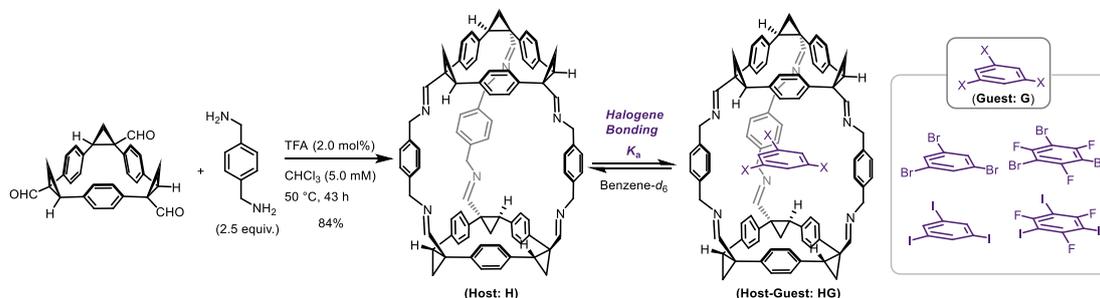
(岡山大院環境生命自然¹) ○田中 竜馬¹・山崎 賢¹・三浦 智也¹

Synthesis of Host-Guest Complexes Using Halogen- π Interaction (¹Graduate School of Environmental, Life, Natural Science and Technology, Okayama University) ○Ryoma Tanaka,¹ Ken Yamazaki,¹ Tomoya Miura¹

Halogen- π interactions, a type of intermolecular interaction, have attracted significant attention in the fields of drug design and crystal engineering. However, due to their small binding energies and strong anisotropy, there are few theoretical studies with experimental values. In this study, we synthesized host-guest complexes using the halogen- π interactions and estimated the binding energies of their interactions by determining the association constants. The host molecule was synthesized as a porous organic cage with D_3 symmetry by a condensation reaction between our developed optically active cyclophane with C_3 symmetry and *p*-xylylenediamine. Trihalobenzene compounds were encapsulated within the cavity of the host molecule surrounded by three benzene rings. The molecular structures of the host-guest complexes were determined by single crystal X-ray crystallography, and the binding energies of each the complex were calculated through NMR titration.

Keywords : Halogen- π Interaction; Halogen Bonding; Host-Guest Complexes; Porous Organic Cage

ハロゲン- π 相互作用は、医薬品設計や結晶工学など、様々な分野で注目される分子間相互作用の一つである。しかし、その結合エネルギーは小さく、強い異方性を持つことから、実験値をとまなう理論的な研究なほとんどない。本研究では、ハロゲン- π 相互作用を利用したホスト-ゲスト錯体を合成し、会合定数からハロゲン- π 相互作用の結合エネルギーを見積った。まず、当研究室で開発した C_3 対称な光学活性シクロファン¹⁾と *p*-キシリレンジアミンを用いた縮合反応により、 D_3 対称な多孔質有機ケージを合成した。このケージ分子 (ホスト) に対して、3つのハロゲン置換基を持つトリハロベンゼン類 (ゲスト) を作用させたところ、ベンゼン環に取り囲まれた空孔にトリハロベンゼン類を内包したホスト-ゲスト錯体が形成した。これらの錯体の分子構造は、単結晶 X 線結晶構造解析によって明らかにした。また、NMR 滴定法を用いて、結合エネルギーを算出した。



1) T. Miura, T. Nakamuro, S. G. Stewart, Y. Nagata, M. Murakami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 3334.

環状ビスポルフィリン分子が形成する安定なホスト-ゲスト錯体を用いた Figure-of-Eight 型[1]ロタキサンの高収率合成

(広大院先進理工¹・広島大 持続可能性に寄与するキラルノット超物質拠点²・新潟大院自然³・慶応大経済⁴) ○田辺 航太^{1,2}・久野 尚之¹・灰野 岳晴^{1,2}・岩本 啓³・古宇田 悠哉^{4,2}

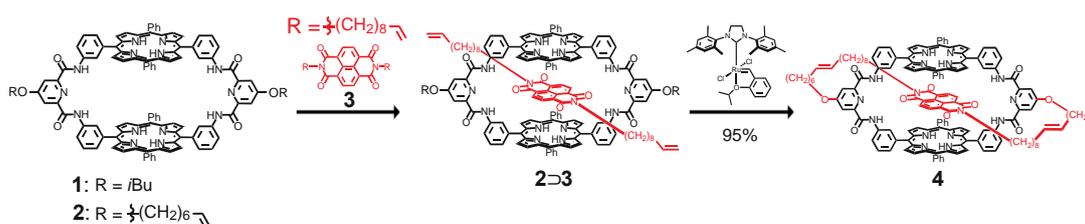
High-yield Synthesis of Figure-of-Eight [1]Rotaxane Using Stable Host-Guest Complexes Formed by Cyclic Bisporphyrin Molecules. (¹Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University, ²WPI-SKCM², Hiroshima University, ³Graduate School of Science and Technology, Niigata University, ⁴Faculty of Economics, Keio University) ○Kouta Tanabe,^{1,2} Naoyuki Hisano,¹ Takeharu Haino^{1,2}, Hajime Iwamoto³, Yuya Koda^{4,2}

We have developed a cleft-shaped bisporphyrin molecule that encapsulates an electron-deficient aromatic molecule. In this study, we synthesized a novel cyclic bisporphyrin molecule **1**, which formed highly stable host-guest complexes between electron-deficient aromatic molecules. We demonstrated that the host-guest complex was an excellent platform for synthesizing figure-of-eight [1]rotaxane **4** in high yield.

Keywords : Molecular Recognition; Host-Guest Interaction; Porphyrin

カテナンやロタキサンに代表されるインターロック分子は、機械的結合に由来する固有の分子運動性が特異な性質をもたらすことから、多くの注目を集めている。ロタキサンやカテナンは、分子間相互作用を駆動力として、軸分子が環状分子を貫通した擬ロタキサン構造を構築した後に、軸分子末端へのストッパーの導入や末端同士の間環反応により合成できる。そのため、安定な擬ロタキサン構造を形成するような環状分子と軸分子の設計は、インターロック分子を合成する上で重要である。

当研究室は、クレフト型ビスポルフィリン分子が、電子不足な芳香族分子とホスト-ゲスト錯体を形成することを見出している。本研究では、安定なホスト-ゲスト錯体の構築を目指し、剛直な骨格を持つ大環状ビスポルフィリン分子を開発した。そして、この安定なホスト-ゲスト錯体を利用して Figure-of-Eight [1]ロタキサンの合成を達成した。



Scheme 1. Synthesis of Figure-of-Eight [1]rotaxane **4**.

大環状ビスポルフィリン **1** のゲスト包接は、¹H NMR および UV/vis 測定により確認した。UV/vis 滴定実験から決定した **1** とゲスト分子の会合定数は、 10^8 L mol^{-1} 以上の値を示し、大環状ビスポルフィリンが電子不足な芳香族分子と非常に安定なホスト-ゲスト錯体を形成することが明らかとなった。次に、大環状ビスポルフィリンが形成する安定なホスト-ゲスト錯体を利用して、Figure-of-Eight [1]ロタキサンの合成を行った。ホスト-ゲスト錯体 **2** のオレフィンメタセシス反応により、95%という高収率で **4** が得られた。**4** の立体構造は単結晶 X 線構造解析により決定された。

速度論的支配と熱力学的支配におけるボレートクラウン/アンモニウム型ロタキサンの形成能

(福井大院工) ○瀧澤 拓巳・宮川 しのぶ・徳永 雄次

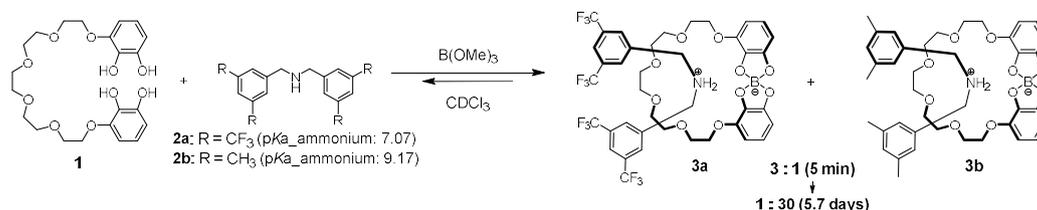
Formation of borate crown/ammonium-type rotaxanes under kinetic and thermodynamic conditions (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Takumi Takizawa, Shinobu Miyagawa, Yuji Tokunaga

Crown ether and secondary ammonium ion pair is typical combination in rotaxane formation. We previously reported construction of crown/ammonium ion-type rotaxanes featuring borate anion in macrocycle through ion pairing as well as hydrogen bonding. These rotaxanes were stabilized through reversible borate formation reaction.¹⁾ Here, we investigated some functional groups acting as stoppers to the 23-membered ring borate crown. Phenyl group is not enough, but cyclohexyl group acted as a stopper at room temperature. Next, rotaxane formation was performed in the presence of two different secondary amines with various basicity. NMR monitoring of the rotaxane formation reaction revealed that rotaxane **3a** was preferentially formed under kinetic conditions, and then exchange of axle component proceeded over time to form thermodynamically stable rotaxane **3b**, predominantly.

Keywords : Rotaxane; Ionic interaction; Dynamic covalent chemistry

クラウンエーテルと第二級アンモニウムイオンのペアーは、ロタキサン形成における代表的な組み合わせである。当研究室ではボレートクラウンとアンモニウムを環と軸成分とした[2]ロタキサンの開発に成功している。可逆的なボレート形成反応を動的共有結合に用い、クリッピングによりロタキサンが形成する。軸成分にアンモニウムカチオン、環成分にはボレートアニオンが形成するため、両成分間に水素結合に加えてイオン間相互作用が働くことによるロタキサン構造の安定化が見込まれる¹⁾。

まず、23員環ボレートクラウンに対し、ストッパーとして働く官能基を調査したところ、フェニル基では十分な嵩高さを持っておらず、シクロヘキシル基はストッパーとして作用することが確認できた。続いて、ロタキサン形成において、用いるアミンの塩基性度による形成能の違いを調べる目的で、電子吸引基または供与基を持つアミン **2b** と **2c** 共存下にロタキサン形成を行った。その結果、反応初期の段階では速度論的にロタキサン **3a** が優先的に形成し、時間経過と共に軸交換が進行し、熱力学的に安定なロタキサン **3b** に置き換わっていく様子が確認された。



1) T. Takizawa, K. Ohtani, M. Naito, S. Miyagawa, Y. Tokunaga, *Org. Lett.* 2024, **26**, 8211–8215.

2点インターロッキングされた[2]ロタキサンのスペーサーに依存するトポロジー異性

(福井大院工) ○大谷 謙斗・森瀬 隆彰・大島 舜己・宮川 しのぶ・内藤 順也・徳永 雄次

Spacer-dependent topological isomerism of doubly interlocking [2]rotaxanes (*Graduate School of Engineering, University of Fukui*) ○Kento Ohtani, Takaaki Morise, Shunki Ohshima, Shinobu Miyagawa, Masaya Naito, Yuji Tokunaga

Generation of topological isomerism in interlocked molecules has evolved into an attractive field. In this study, we synthesized topologically isomeric handcuff rotaxanes from highly symmetric bisammonium salts **1** and biscrown **2**, through ester-forming end-capping of the pseudo[2]rotaxanes (**Fig. 1**). After separation of isomeric handcuff rotaxanes **3** and **4**, chiral HPLC analysis revealed that the rotaxanes **3** and **4** are meso and chiral, respectively, double interlocking induces topological isomerism. The selectivity of the two isomers depends on the spacer between the ammonium ions.

Keywords : topological isomerism; molecular chirality; rotaxane; stereoselectivity

ロタキサンのようなインターロック化合物は、対称性の高い成分であっても官能基の向きなどを制御できるため、様々なトポロジー異性を発現させることができる。我々はビスアンモニウム塩 **1** とビスクラウン **2** が、2点でインターロックされる手錠型ロタキサン形成について検討し、本系では2種の異性体が生成することを見出した (**Fig. 1**)。即ち、**1** と **2** より C5~9 単位スペーサーを持つ擬ロタキサンを形成させた後、エステル化による末端封鎖を行い、手錠型ロタキサンの異性体 **3** と **4** を単離した。各種ロタキサンをキラル HPLC により分析したところ、**3** はメソ、**4** はキラルであり、2点インターロッキングによるトポロジー異性の誘起に成功した。また、2種の異性体の選択性はアンモニウム間のスペーサーに依存し、スペーサー特異的に異性体を作り分けられることを見出した。

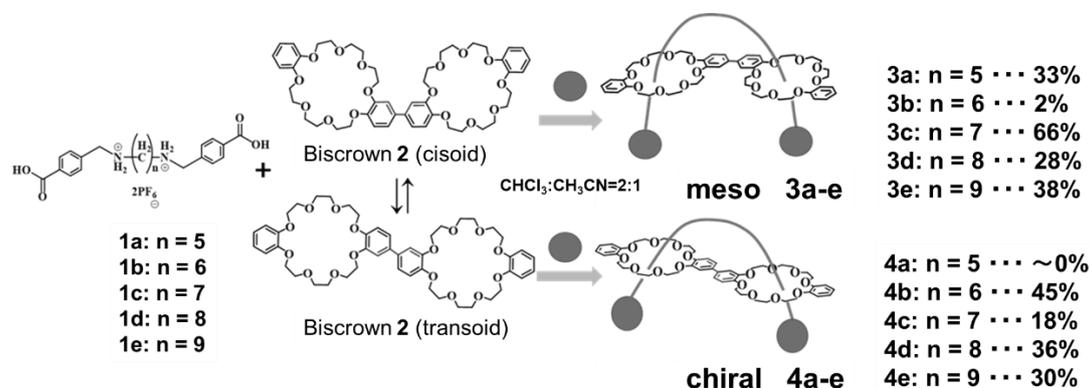


Fig. 1 Spacer-dependent selectivity of topologically isomeric [2]rotaxane synthesis.

自己会合型プロペラ分子二量体の架橋によるキラル分子ケージの構築とゲスト内包によるラセミ化速度の制御

(東理大理) ○吉澤 孝紀、石井 太郎、土戸 良高、河合 英敏

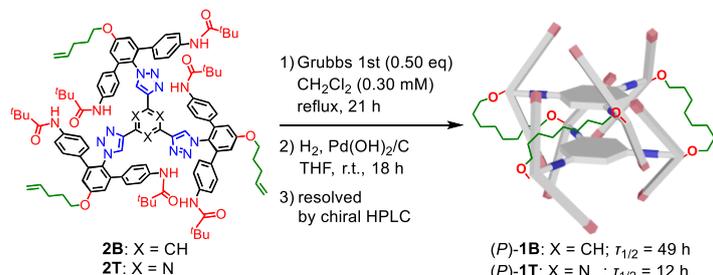
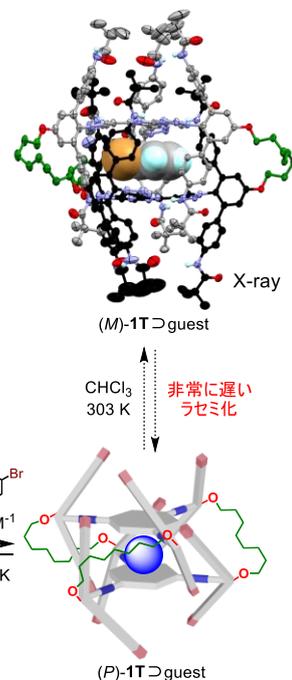
Racemization Controls in Chiral Molecular Cages Constructed by Cross-Linking Self-Assembled Propeller-Shaped Molecules through Guest Encapsulation (*Faculty of Science, Tokyo University of Science*) ○Takaki Yoshizawa, Taro Ishii, Yoshitaka Tsuchido, Hidetoshi Kawai

We have constructed propeller-shaped molecules, in which three *m*-terphenyls having amide groups were connected to a benzene or triazine core unit via a triazole ring. These molecules were self-assembled to chiral dimers by sixfold hydrogen bonds, however, it has been difficult to maintain their chirality due to dissociation. In this study, we constructed chiral molecular cages through intermolecular cross-linking to improve the stability of chiral structures and successfully resolved their enantiomers. We found that slow racemization was observed even in the cross-linked cage structures, on the other hand, the encapsulation of a guest molecule effectively suppressed this racemization process.

Keywords : Chiral molecular cage; Propeller-shaped molecules; Molecular recognition; Hydrogen-bonding; Chiral memory

プロペラ分子はブレード部位の傾きにより *P/M* のプロペラキラリティを有するが、そのラセミ化を妨げるのは難しい。当研究室では、アミド基末端をもつ *m*-ターフェニルをトリアゾール環を介してコア部に連結したプロペラ分子が、水素結合により D_3 対称のキラルな自己会合二量体を形成することを明らかにしてきたが、この二量体は単量体への解離平衡を介してラセミ化してしまった。

本研究では、このキラル構造の安定化を目指し、プロペラ分子二量体を架橋した二量体キラルケージ(*P/M*)-**1B**および**1T**を構築した。**1B**, **1T** は X 線構造解析からキラルなケージ構造の形成が確かめられた。Chiral HPLC による光学分割が可能であり、CD スペクトルでは Cotton 効果が観測された一方で、タイトなかみ合い構造にも関わらずラセミ化し、 CHCl_3 中、 30°C でのラセミ化半減期は **1B** で 49 時間、**1T** で 12 時間であることが明らかになった。**1T** は *o*-ジブロモベンゼンなどのハロアレーン類を包接し、ゲスト会合によりラセミ化が抑制された。



1) 石井 太郎, 小野 公輔, 河合 英敏, 日本化学会第 100 回春季年会, 2020, 1P122

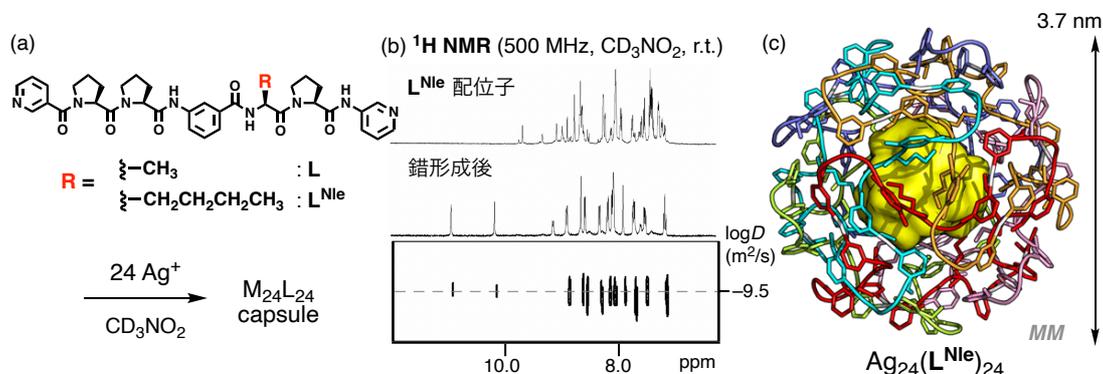
疎水ナノ空間をもつ $M_{24}L_{24}$ ペプチドカプセルの高効率合成(東京科学大 化生研¹, JST さきがけ²) ○齋藤由菜¹・佐柄直¹・吉沢道人¹・澤田知久^{1,2}Efficient synthesis of $M_{24}L_{24}$ metal-peptide capsules with hydrophobic cavities⁽¹Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo, ²JST PRESTO) ○Yuna Saito,¹ Nao Sagara,¹ Michito Yoshizawa,¹ Tomohisa Sawada^{1,2}

The folding and assembly of Ag^+ ions (M) and pentapeptide ligands (L) forms an $M_{24}L_{24}$ peptide capsule with a large cavity (3200 \AA^3 ; *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5687, Fig. a).

Here we report the accumulation of amino acid side chains in the cavity with the aim of modifying its internal function. First, a new synthetic scheme utilizing the solid-phase peptide synthesis enabled the efficient synthesis of new ligand L^{Nle} with norleucine (Nle). After the complexation of L^{Nle} with Ag^+ ions, the aromatic and amide proton signals converged to a symmetric pattern in the 1H NMR spectrum. DOSY NMR measurements confirmed these signals showed $\log D = -9.5$ (diffusion coefficient: D), which is consistent with that of the previous unmodified capsule (Fig. b). DLS analysis showed *ca* 3 nm-sized particles. Molecular modeling revealed that the accumulation of Nle-based 24 alkyl side chains within the capsule, providing a 1300 \AA^3 cavity (Fig. c).

Keywords: self-assembly, folding, peptide, molecular capsule, solid-phase synthesis

Ag^+ イオン(M)とペントペプチド配位子(L)のフォールディング集合により $M_{24}L_{24}$ 組成のペプチドカプセルが形成する(3200 \AA^3 ; *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 5687、図 a)。今回、カプセル内部の機能改変を目指し、その内部空間へのアミノ酸側鎖の集積を検討した。まず、固相合成法を活用した新たな合成スキームを検討し、ノルロイシン(Nle)を導入した新規配位子 L^{Nle} を効率的に合成した。 L^{Nle} と Ag^+ イオンの錯形成では、 1H NMR スペクトルにおいて芳香族とアミドプロトンシグナルが対称的なパターンに収束した。DOSY NMR 測定からは、その拡散係数 D が $\log D = -9.5$ と確認され、無修飾カプセルの値と一致した(図 b)。また、DLS 測定からは直径約 3 nm の粒子が確認された。分子モデリングにより、カプセル内へ 24 本の Nle のアルキル側鎖を集積させることで、内部空間の体積が 1300 \AA^3 になることも明らかとなった(図 c)。



かご状金属酸化物{Mo₁₃₂}への有機ゲスト閉じ込め(北大院環境¹・北大院地球環境²) ○中宿 朱里¹・七分 勇勝^{1,2}・小西 克明^{1,2}**Organic Guest Confinement within Metal Oxide Cage {Mo₁₃₂}**¹Grad. School of Env. Sci., Hokkaido Univ., ²Fac. of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.) ○Akari Nakashuku¹, Yukatsu Shichibu^{1,2}, Katsuaki Konishi^{1,2}

Metal oxide cluster of {Mo₁₃₂} has 20 pores on the surface and its inner wall is coordinated with acetate ligands. Previous studies demonstrated that small molecules were encapsulated within the inner space of {Mo₁₃₂} in aqueous solution. However, due to the limit of pore size, large guest molecules cannot be uptaken. In this work, we performed guest encapsulation of such large molecules by solid grinding and solution stirring methods. We evaluated the efficiency of both methods through NMR measurement.

Keywords : Metal oxide cluster, Guest confinement

【緒言】球状金属酸化物クラスター[Mo₁₃₂O₃₇₂(H₂O)₇₂(CH₃COO)₃₀]⁴²⁻ (以下{Mo₁₃₂})は、表面に20箇所の空孔を有するポリアニオン性の無機構造体である^[1] (Fig. 1)。表面の空孔を介した{Mo₁₃₂}内部空間へのアクセスが可能であることから、これまで水溶液中で一置換ベンゼン等の特定の小分子の取り込みが報告されている^[2]。しかし、空孔サイズの制限からより大きなゲスト分子の取り込み例はない。そこで本研究では、これまで検討されてこなかった大きなゲストに対して、固相混合と溶液中での攪拌混合の2手法で{Mo₁₃₂}内部空間への包接を検討した。そして、従来{Mo₁₃₂}に内包できなかった有機ゲストの閉じ込めに成功した。

【結果・考察】まず、二環式化合物のベンゾフェノンゲストとして使用した。水溶性の{Mo₁₃₂}と疎水性のベンゾフェノンを15分間固相混合し、得られた粉末にD₂Oを加えてろ過した。ろ液を1H, DOSY-NMRで測定すると5.8 ppmにブロードなピークが観測され、このピークの拡散係数が{Mo₁₃₂}のアセテート配位子と同程度の値を示したことから、ベンゾフェノンの内包が確認できた (Fig. 2)。また、ベンゾフェノンはD₂O中で{Mo₁₃₂}とともに長時間攪拌混合することでも同様に内包された。さらに、一度取り込まれたゲストは長時間静置や有機溶媒で処理しても内包状態を維持していた。さらに本発表では、ビスフェノールAをはじめとする類似の二環式化合物を用いた両手法における内包検討および閉じ込めについて詳細を報告する。

[1] A. Müller *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7431. [2] C. Murata *et al.*, *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 2441.

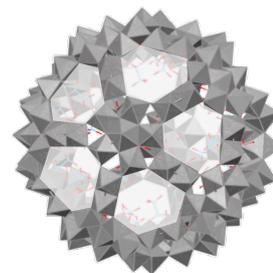


Fig. 1 Skeletal structure of {Mo₁₃₂}.

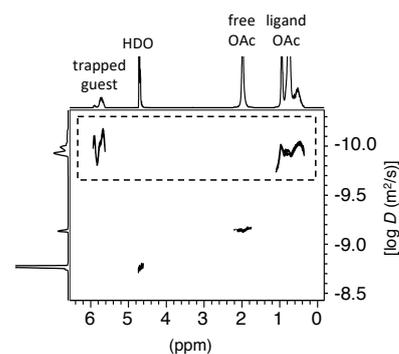


Fig. 2 ¹H-NMR and DOSY spectra of {Mo₁₃₂} mixed with benzophenone.

{Mo₁₃₂} クラスタ外表面と有機小分子の相互作用の検討

(北大院環境科学¹・北大院地球環境科学²) ○福原天音¹・中宿朱里¹・七分勇勝^{1,2}・小西克明^{1,2}

Interaction of small organic compounds with the outer surface of {Mo₁₃₂} cluster (¹Grad. School of Env. Sci., Hokkaido Univ., ²Fac. of Env. Earth Sci., Hokkaido Univ.)

○Amane Fukuhara¹, Akari Nakashuku¹, Yukatsu Shichibu^{1,2}, Katsuaki Konishi^{1,2}

Hollow-type polyoxometalate {Mo₁₃₂} is a polyanionic inorganic compound that can encapsulate guest molecules through pores on its surface. Its anionic surface can be modified with cationic substances via ionic interactions. However, surface modification using neutral small organic molecules has not been established. In this study, we investigated the interactions between {Mo₁₃₂} and styrene, a neutral organic molecule, in aqueous solution using ¹H, DOSY-NMR.

Keywords : polyoxometalate, guest encapsulation, interaction

巨大中空型クラスター{Mo₁₃₂O₃₇₂(H₂O)₇₂(L)₃₀}⁴²⁻ (以下{Mo₁₃₂}と略、Lは配位子) は、水中で有機ゲストを内包することができる^[1] (Figure 1a)。さらに、多価アニオン性であることから、{Mo₁₃₂}の外表面はカチオン性物質とのイオン相互作用により修飾できることが知られている^[2]。しかし、¹H-NMR測定から荷電分子ではない物質と{Mo₁₃₂}が相互作用している可能性が示唆された。そこで本研究では、ニュートラルな有機小分子であるスチレン (St) を用いて{Mo₁₃₂}との相互作用を検討した。

配位子にbutyrateを用いた{Mo₁₃₂}に水中でStを添加したときの挙動を¹H-NMRで調べた。通常{Mo₁₃₂}へのゲスト内包はゲストピークの高磁場シフトを引き起こすが、今回のSt添加ではそれとは異なるブロードなピークが観測された。さらに、¹H-DOSY NMRから2種類のピークの拡散係数に違いがみられた(Figure 1b)。また、{Mo₁₃₂}とStの比率によってStのピークのブロード化度合いが変化することを明らかにした。これらのことから、Stと{Mo₁₃₂}外表面との相互作用が示唆された。

[1] C. Murata *et al.*, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 2441.

[2] K. Grzhegorzhevskii *et al.*, *Chem. Commun.* **2023**, 59, 86.

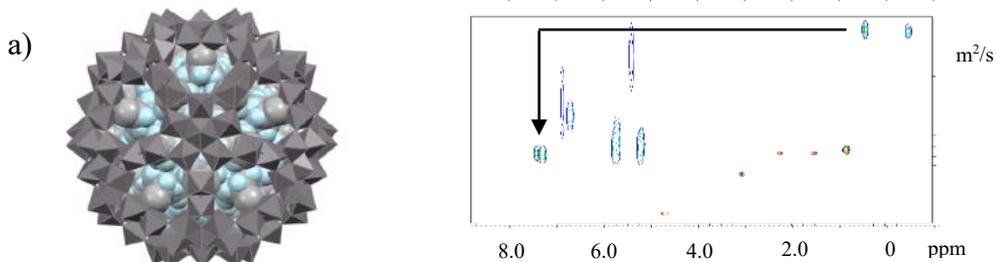


Figure 1. (a) Structure of {Mo₁₃₂}. (b) ¹H, DOSY-NMR of {Mo₁₃₂} with St.

自己集合型ベルト状金属錯体の酸化挙動と構造特性

(名大工¹・名大院工²) ○神谷 悠月¹・齋藤 卓穂²・酒田 陽子²

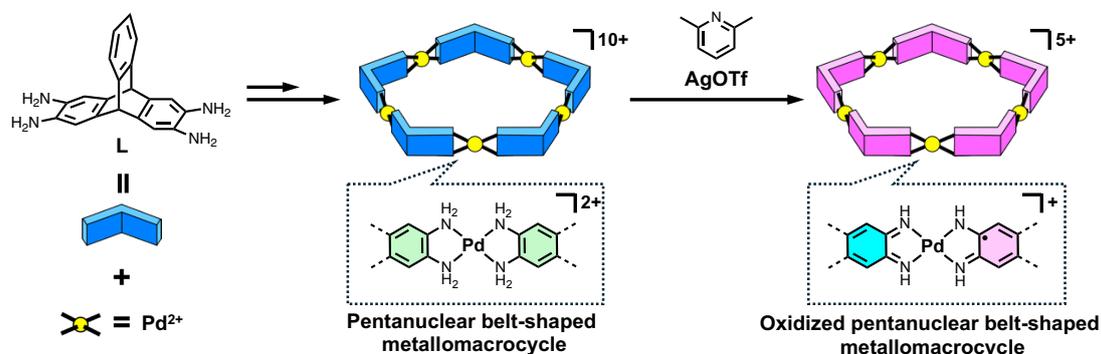
Oxidation Behavior and Structural Properties of Self-assembled Belt-shaped Metallomacrocyclic (¹*School of Engineering, Nagoya University*, ²*Graduate School of Engineering, Nagoya University*) ○Yuzuki Kamiya,¹ Takuho Saito,² Yoko Sakata²

We have previously reported the selective formation of pentanuclear belt-shaped metallomacrocyclic by the template-directed self-assembly of 2,3,6,7-tetraaminotriptycene and Pd(II). In this study, we successfully obtained an oxidized pentanuclear belt-shaped metallomacrocyclic using AgOTf as an oxidant. Detailed analysis revealed that all [Pd(*o*-phenylenediamine)₂] units in the metallomacrocyclic underwent three-electron oxidation.

Keywords : self-assembly; belt-shaped metallomacrocyclic; oxidation reaction; triptycene

金属配位結合を駆動力とした自己集合により、秩序だった複雑な構造を有する自己集合性金属錯体を簡便に得ることができる。外部刺激により自己集合型金属錯体の酸化状態を制御することで、酸化還元応答性材料の創製が見込まれるものの、多くの場合酸化に伴い配位結合が解離してしまうため、集合構造を保持したまま酸化状態を変調することは困難である。当研究室で報告された、2,3,6,7-テトラアミノトリプチセン **L** と Pd(II)間のテンプレート自己集合により得られる五核ベルト状金属錯体¹⁾は2分子の *o*-フェニレンジアミン部位が Pd(II)に配位した錯体ユニットを有しており、このユニットは結合を保持したまま多段階の酸化応答を示すことが知られている。そこで本研究では、分子包接能や集合構造の安定性が変化することを期待し、五核ベルト状金属錯体の酸化挙動を調査した。

先行研究に従い五核ベルト状金属錯体を調製した。プロトン捕捉剤である 2,6-ルチジン共存下 AgOTf を用いて酸化反応を行った結果、五核ベルト状構造を保持したまま、錯体ユニットが 3 電子酸化された構造が選択的に得られることが質量分析測定より明らかとなった。さらに、酸化前の五核ベルト状金属型錯体は、室温条件下において時間経過に伴いより熱力学的に安定な三、四核ベルト状金属錯体に変換されるのに対し、酸化後は少なくとも 1 ヶ月は環サイズ変化を示さないことが示唆された。



1) Y. Sakata, R. Yamamoto, S. Akine et al., *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 15500–15506.

N-アントリルアミドを基盤としたアニオンプローブの開発と蛍光センシング

(東京科学大理) ○有本 唯馬・山科 雅裕・豊田 真司

Development of *N*-anthrylamide based anion probes and their application to fluorescence sensing (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Yuma Arimoto, Masahiro Yamashina, Shinji Toyota

The development of highly sensitive probes for toxic anions (e.g., fluoride and cyanide ions) has attracted much attention in various fields. Herein, we found that *N*-anthrylamide acts as a fluorescent anion probe for fluoride and cyanide ions. A colorless THF solution of *N*-(9-anthryl)benzamide **1** turned yellow color upon addition of F⁻ ion. After F⁻ ion was added, the UV-vis spectra displayed a new absorption band at 442 nm with the disappearance of the band at 384 nm, due to deprotonation of amide. A similar spectral change was observed upon addition of CN⁻ ion. Furthermore, unlike the non-fluorescent nature of **1**, phenylethynyl-substituted anthrylamide successfully demonstrated fluorescent detection of F⁻ and CN⁻ ions. **Keywords** : Anthrylamide; Anion probe; Fluorescence sensing; Fluoride; π -conjugated molecule

近年、毒性の高いフッ化物イオンやシアン化物イオンを高感度で検出するプローブの開発が着目されている^[1]。本研究では、*N*-アントリルアミドを基盤とした分子が F⁻ と CN⁻ を選択的に認識するアニオンプローブとして機能することを見出した。*N*-(9-アントリル)ベンズアミド **1** の THF 溶液に 20 当量の F⁻ を添加すると、溶液の色は無色から濃い黄色に変化した。F⁻ 添加前後の UV-vis スペクトルを比較すると、アントラセンに由来する 384 nm の吸収は消失し、442 nm に新たな吸収帯が観測された。この結果は、F⁻ が塩基として働き、**1** のアミド水素が脱プロトンされたことに由来する^[2]。同様のスペクトル変化は、CN⁻ を添加した場合にも確認された。また、**1** の 9-アントリル基の 10 位にフェニルエチニル基を導入した **2** の THF 溶液に 20 当量の F⁻ を添加すると、その溶液の色は薄い黄色から濃い赤色に変化した。興味深いことに、無発光性の **1** に対して、**2** は THF 溶液中で青色蛍光 ($\lambda_{em} = 460$ nm) を示し、F⁻ を添加すると蛍光波長が 160 nm 以上長波長シフト ($\lambda_{em} = 627$ nm) することが判明した。

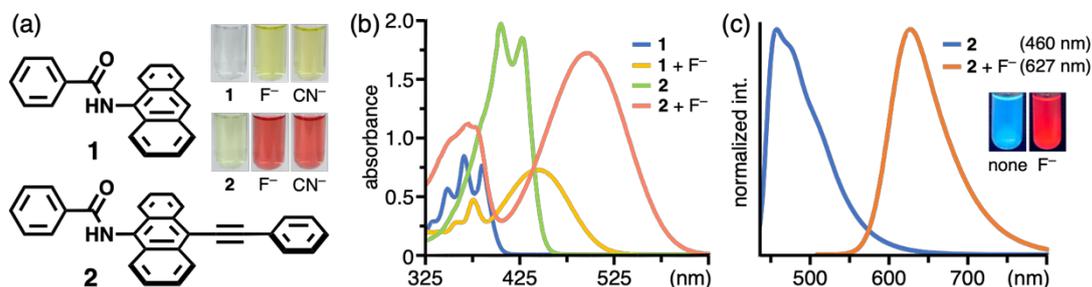


図 1. (a) **1** と **2** の構造, F⁻ 添加前後の **1** と **2** の (b) UV-vis と (c) 蛍光スペクトル (THF, 1.0×10^{-4} M).

参考文献 [1] S. N. Sahu, *et al.*, *Sens. Actuators, B.*, **2018**, 255, 1376; [2] L. Fabbrizzi, *et al.*, *J. Org. Chem.*, **2005**, 70, 5717.