

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

📅 Fri. Mar 28, 2025 10:00 AM - 11:30 AM JST | Fri. Mar 28, 2025 1:00 AM - 2:30 AM UTC 🏢 Poster Site
B(Hall, Shin-KansaiDaigaku-Kaikan North Bldg. [1F])

[[PB]-3am] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

🇯🇵 Japanese

[[PB]-3am-01]

Crystal structures of Bis(5-dodecyloxytroplonato)Copper(II)

○Kanji Kubo¹, Daiki Kuribayashi², Taisuke Matsumoto², Seiji Ujiie³, Akira Mori² (1. Hokkai-Gakuen University, 2. Kyushu University, 3. Oita University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-3am-02]

Construction of Carbazole-Based Macrocycles Driven by Cooperative Coordination of Gold Acetylide

○Yutaro Uchida¹, Tasuki Tsurumi¹, Yosuke Nakamura¹, Yuya Domoto¹ (1. Gunma Univ.)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-3am-03]

Construction of Pyridine-Substituted Silver Nanoclusters Towards Hierarchical Assembly

○Chiharu Takahashi¹, Tasuki Tsurumi¹, Yosuke Nakamura¹, Yuya Domoto¹ (1. Gunma Univ.)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-3am-04]

Preparation of various self-assembly morphology using bacteriochlorophyll-*d* analogs

○Nobuyuki Hara^{1,2}, Hitoshi Tamiaki² (1. Nihon University, 2. Ritsumeikan University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-3am-05]

Post-synthetic modification of Kagome-type porous organic salts through thiol-ene reaction and their properties

○Ryota Hanyu¹, Miki Naruoka², Shotaro Nakamura^{1,2}, Norimitsu Tohnai^{1,2} (1. School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-3am-06]

Construction of various perfluorinated porous spaces composed of highly fluorinated amines and a sulfonic acid, and their properties and functions

○Natsuki Ueda¹, Shotaro Nakamura^{1,2}, Norimitsu Tohnai^{1,2} (1. School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-3am-07]

Confining luminescent molecules in heavy atom spaces using sodalite-type cage-like porous organic salts and inducing room-temperature phosphorescence

○Yuki Izumi¹, Shotaro Nakamura^{1,2}, Norimitsu Tohnai^{1,2} (1. School of Engineering, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering, Osaka University)

🇯🇵 Japanese

[[PB]-3am-08]

Construction and characterization of elastic crystals exhibiting electrical conductivity and magnetism

○Chiharu Watanabe¹, Yoji Horii¹, Takashi Kajiwara¹ (1. Nara Women's University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-09]

Structural Transition of Chlorophyll Assemblies with Long *N*-Alkylamide Groups

○Rui Yagi¹, Takuma Yoshiyama, Ryo Inoue, Tomohiro Miyatake¹ (1. Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-10]

Preparation of the solids of boroxine cage 6-mer and investigation of their porosity

○Kenrei Ou¹, Kei Goto¹, Kosuke Ono¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-3am-11]

Pyrene and naphthalenediimide-based two-component hydrogen-bonded organic framework

○Yuzuki Murata¹, Taito Hashimoto¹, Ryusei Oketani¹, Ichiro Hisaki¹ (1. Osaka University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-12]

Multicomponent crystallization and molecular interactions of pharmaceutical active ingredient favipiravir

○Shoma Enomoto¹, Akiko SEKINE¹, Hidehiro UEKUSA¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-3am-13]

Structure and chiral properties of chiral binuclear Pt(II) complex aggregates

○Natsuki Katayama¹, Kohei Yamada¹, Takaki Kanbara¹, Junpei Kuwabara¹ (1. The Univ. of Tsukuba)

◆ Japanese

[[PB]-3am-14]

Construction of supramolecular structures with light-responsive Dimethyldihydrobenzo[*e*]pyrene dicarboxylic acid.

○Rento Maeda¹, Ryusei Oketani², Ichiro Hisaki² (1. School of Engineering Science, Osaka University, 2. Graduate School of Engineering Science, Osaka University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-15]

Synthesis and molecular assembly structure of tetra[3,4]thienylenes with carboxyl and carboxyphenyl groups

○Ryosuke Nishi¹, Genki Saito², Tomoyuki Akutagawa², Takashi Takeda¹ (1. Shinshu Univ., 2. Tohoku Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-16]

Synthesis of Conformationally Regulated Porphyrin Macrocycles Highly Functionalized with Amino and Carboxylic Acid Groups

○Kenta Suzuki¹, Leonardo Hayato Takeshige², Akiharu Satake^{1,2} (1. Grad. Sch. of Sci. Tokyo Univ. of Sci., 2. Fac. of Sci. Div. II, Tokyo Univ. of Sci.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-17]

Crystalline-state photoisomerization and crystal structure of a δ -cyanobutyl cobaloxime complex with a chiral base ligand

○Akari Enomoto¹, Akiko Sekine¹, Hidehiro Uekusa¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-3am-18]

Preparation of Supramolecular α -Cyclodextrin Structures Utilizing Cononsolvency of Water/HFIP Mixtures

○Haruya Ishida¹, Noa Fujiwara¹, Sachikumo Kurosawa², Hajime Shigemitsu¹, Masahiro Muraoka², Toshiyuki Kida¹ (1. Osaka University, 2. Osaka Institute of Technology)

◆ Japanese

[[PB]-3am-19]

Crystal Structures and Stimuli Responsive Properties of Asymmetric Benzodifuranones

○Kaisei Yamamoto¹, Tomohiro Seki^{1,2} (1. Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University, 2. JST PRESTO)

◆ Japanese

[[PB]-3am-20]

Synthesis and properties of charge transfer complexes composed of coronene and 2,5-bis(2-hydroxyethoxy)-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (BHETCNQ)

○Shinnosuke Kimura¹, Kota Tsuchiaki¹, Hideo Yamakado¹ (1. Wakayama Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-21]

Synthesis and physicochemical properties of dihydrophenanthridine nitroxyl radical derivatives with cardo structure

○Takuma Komiya¹, Masaomi Takii¹, Youhei Miura¹, Naoki Yoshioka¹ (1. Keio University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-22]

Synthesis and structure of dibenzofuran-F₄TCNQ complexes

○Shunsuke Arida¹, Kota Tsuchiaki¹, Hideo Yamakado¹ (1. Wakayama Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-23]

Comparison of the Absorption and Aggregation Properties of Porphyrins with Oligoethylene Glycol Side Chains: with and without Phenyl Groups

○Yuto Uekusa¹, Yuri Oie¹, Joe Otsuki¹ (1. Nihon University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-24]

Crystal morphology of organic materials: data science and high-throughput crystallization technique

○Hiromi Minemawari¹ (1. AIST)

◆ Japanese

[[PB]-3am-25]

Effects of Fused Aryl Group on the Fluorescence Properties of Organoboron Complexes

○Naoaki Kohashi¹, Takuya Ogaki^{1,2}, Yasunori Matsui^{1,2}, Hiroshi Ikeda^{1,2} (1. Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., 2. RIMED, Osaka Metro. Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-26]

Microcrystals Structure Determination of Active Pharmaceutical Ingredients Using MicroED/3DED Method

○Haruki Sugiyama¹, Yuko Kishida², Yusuke Yamada³, Naruhiko Adachi⁴, Hidehiro Uekusa² (1. Comprehensive Research Organization for Science and Society, 2. Institute of Science Tokyo, 3. SRIS Tohoku University, 4. TARA University of Tsukuba)

◆ Japanese

[[PB]-3am-27]

Change of Stacking Structure of Quinophthalone Compounds by the Substituent of Ether at 8 Position

○Kento Nakamura¹, Motohiro Akazome¹, Shoji Matsumoto¹ (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-28]

Synthesis of a [c2]Daisy Chain Rotaxane Incorporating an Oligo(ethylene glycol) Spacer

○Meguri Ono¹, Susumu Tsuda², Masaki Yamaguchi¹, Shin-ichi Fujiwara², Yutaka Nishiyama¹ (1. Kansai Univ., 2. Osaka Dental Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-29]

Circularly Polarized Light induced Chirality in Achiral Crystal of Azo dye molecules

○Yuki Iwasawa¹, Momoka Miyake¹, Kana Yamasaki¹, Miyo Mori¹, Kanako Nagai¹, Arimasa Matsumoto¹ (1. Nara Women's University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-30]

Organic triboluminescence by polar crystallization of aminobenzophenone derivatives

○Fukaki Nagamine¹, Momoka Tomihara¹, Mizuho Kurosaki¹, Nanako Sanuki¹, Arimasa Matsumoto¹ (1. Nara Women's Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-31]

Synthesis of a macrocyclic triamine by boroxine-templated macrocyclization

○Shotaro KITANO¹, Kei GOTO¹, Kosuke ONO¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

[[PB]-3am-32]

Synthesis of molecular cages capable of forming supramolecular polymers

○Kintaro Miyamoto¹, Hiroki Hanayama², Shiki Yagai³ (1. Chiba University, 2. Grad. Sch. of Eng., Chiba Univ., 3. IAAR, Chiba Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-33]

Encapsulation of metal ions inside supramolecular nanotube of hydrophilic anthracene dyads

○Shiki Yagai¹, Shun Miyawaki¹, Hiroki HANAYAMA¹, Koji HARANO² (1. Chiba University, 2. National Institute for Materials Science)

◆ Japanese

[[PB]-3am-34]

Halogen Bond Formation of Iodinated Oxadiazol-3-ium-5-olates

○Sho Sasaki¹, Motohiro Akazome¹, Shoji Matsumoto¹ (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-35]

Halogen-bonding Network Structure in Co-crystal of Aromatic Sulfonamides

○Hiroki Maruyama¹, Hyuma Masu¹ (1. Chiba University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-36]

Molecular Recognition Changes in The Diastereomeric Salts between *N*-Tritylamino Acid and Amino Alcohol

○Kawase Tomoaki¹, Shoji Matsumoto¹, Motohiro Akazome¹ (1. Graduate School of Engineering, Chiba University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-37]

Synthesis of a Diammonium Axle Molecule Containing a 2,5-Dimethyl-*p*-phenylene Unit and Pseudo-rotaxane Formation with a Redox-responsive Ring Molecule

○Yuna Fukui¹, Akira Ohta¹ (1. Fac. Sci., Shinshu Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-38]

Synthesis and Properties of a Redox-responsive Host Consisting of 2-(2-thienyl)-1,3-Benzodithiolium and Anthraquinone Units

○Tomokazu Oshino¹, Ryosuke Maeda¹, Akira Ohta¹ (1. Fac. Sci., Shinshu Univ)

◆ Japanese

[[PB]-3am-39]

Synthesis of γ -Cyclodextrin Dimers with Multiple Aromatic Linkers and their Evaluation of Guest Inclusion Ability

○Yugo Adachi¹, Hajime Shigemitsu¹, Toshiyuki Kida¹ (1. Osaka University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-40]

Development of a Chiral Supramolecular Gel Based on Carbamoylated Riboflavins and Azobenzene-Functionalized Melamines

○Ishige Nico¹, Cheng Wei Huang², Hiroki Iida¹ (1. Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University, 2. National Kaohsiung University of Science and Technology)

◆ Japanese

[[PB]-3am-41]

Chiroptical Properties and Chiral Adsorption Ability of Supramolecular Organogels Formed by Carbamoylated Riboflavins

○Nagisa Karakida¹, Yuta Yamada, Hiroki Iida¹ (1. The Univ. of Shimane)

◆ Japanese

[[PB]-3am-42]

Development of supramolecular photocatalysts using a viologen assembly as a platform

○Naho Sadakane¹, Hajime Shigemitsu¹, Aya Yoshikawa¹, Yuya Imuro¹, Toshiyuki Kida¹ (1. Osaka University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-43]

Magnetic field-induced multi-circularly polarized luminescence properties of achiral pyrene derivatives.

○Haruki Ose¹, Hiroshi Iwasaki¹, Yoshihiko Yanagibashi¹, Suguru Ito², Yoshitane Imai¹ (1. Kindai University, 2. YOKOHAMA National Universtiy)

◆ Japanese

[[PB]-3am-44]

Electric-field-induced circularly polarized luminescence (ECPL) of extended π -electron perylenediimide liquid crystal materials

○Honoka Akiyama¹, Daiya Suzuki¹, Kosuke Kaneko², Tomonori Hanasaki², Motohiro Shizuma³, Yoshitane Imai¹ (1. Kindai University, 2. Ritsumeikan University, 3. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

◆ Japanese

[[PB]-3am-45]

Electric-field-induced circularly polarized luminescence (ECPL) properties in optically active perylenediimide liquid crystal material

○Yudai Yamashita¹, Terakubo Kazuki¹, Daiya Suzuki¹, Kosuke Kaneko², Tomonori Hanasaki², Motohiro Shizuma³, Yoshitane Imai¹ (1. Kindai University, 2. Ritsumeikan University, 3. Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

◆ Japanese

[[PB]-3am-46]

Crystal Structure and Thin Film Formation of Luminescent Phloroglucinol Derivative

○Atsuya Iwasaki¹, Suguru Ito^{1,2} (1. Yokohama National University, 2. PRESTO, JST)

◆ Japanese

[[PB]-3am-47]

Influence of the substituents near the chiral centers on the mesomorphic and carrier transport properties of cholesteric semiconductors based on PPV units

○Kotaro Shimizu¹, Masaki Kunihiro¹, Shuhei Morishita¹, Mitsuo hara¹, Noriaki Tsurumachi¹, Masahiro Funahashi² (1. The Univ. of Kagawa, 2. The Univ. of Kobe)

◆ Japanese

[[PB]-3am-48]

Water-Vapor-Responsive Solid-State Emission Color Recovery of a Mechanochromic Luminescent Proline Derivative

○Hao Chen¹, Suguru Ito^{1,2} (1. Yokohama National University, 2. PRESTO JST)

◆ Japanese

[[PB]-3am-49]

Luminescent Color Control of Phosphorescent Crystals of a Gadolinium Complex with a 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Skeleton

○Tomoya Suzuki¹, Ayumu Ogura¹, Hidetaka Nakai¹ (1. Fac. Sci. Eng. Kindai Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-50]

Synthesis and properties of biphenylene derivatives with conjugated nitroxyl radical unit

○Yukinari Motome¹, Morinaka Kento¹, Takii Masaomi¹, Miura Youhei¹, Yoshioka Naoki¹ (1. Keio University)

◆ Japanese

[[PB]-3am-51]

Aggregation process of Dibenzoylmethanato Boron Difluoride Complex with n-butyl group

○Kazumitsu Minemura¹, Ryota Uematsu¹, Ryo Inoue¹, Yuka Tanzawa¹, Keita Makabe¹, Kazunori Ichihara¹, Hironori Nakahara³, Yushi Fujimoto², Fuyuki Ito^{2,3} (1. Suwaseiryō high school, 2. Grad. Sch. of Sci. and Tech., Shinshu Univ., 3. Inst. of Edu., Shinshu Univ.)

◆ Japanese

[[PB]-3am-52]

Photoresponsive Behavior of Crystals of an Iridium Dithionite Complex

○Kaiki Ogura¹, Yuu Kajiwara², Hidetaka Nakai^{1,2} (1. Fac. Sci. Eng. Kindai Univ., 2. Grad. Sch. Sci. Eng. Kindai Univ.)

ビス (5-ドデシルトロポノート)銅(II)錯体の結晶構造

(北海学園大工¹・九大総理工²・九大先導研³・大分大工⁴) ○久保勘二¹・栗林大樹²・松本泰昌³・氏家誠司⁴・森 章³

Crystal Structures of Bis(5-dodecyloxytroponato)copper(II) (¹*Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University*, ²*Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University*, ³*Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University Faculty of Engineering, Oita University*⁴) ○Kanji Kubo,¹ Daiki Kuribayashi,² Taisuke Matsumoto,³ Seiji Ujiie,⁴ Akira Mori³

The synthesis, elucidation of crystal structures and investigation of the physical properties of new liquid crystals are important for studying the relationship between molecular structures and mesophases. Numerous studies have been dedicated to structural investigations and the determinations of the molecular aggregation mechanisms. X-Ray crystallographic analysis plays an important role in obtaining information about intermolecular interactions controlling mesophases. The development of new types of crystals is an important and challenging subject from theoretical and practical views, because liquid-crystalline materials are widely applied in communication and information processing systems. Recently, we prepared bis(5-dodecyloxytroponato)copper(II) (**1**) as troponoid metallomesogen. Bis(5-dodecyloxytroponato)copper(II) (**1**) had enantiotropic smectic G and H phases.¹⁾ We now report on the structure of bis(5-dodecyloxytroponato)copper(II) (**1**) with the aim of contributing to a deeper understanding of the relationships between mesomorphic properties and molecular packing in the crystal structure.

Keywords : Troponoid; Liquid Crystals; Crystal Structure; Smectic Phases; Cu(II) Complex

近年、液晶相を規定する分子間相互作用を解明するために、液晶分子や液晶分子を構成するコアや側鎖などの結晶構造解析が行われている。これまでに、我々はビス(5-ドデシルトロポノート)銅(II)錯体(**1**)がエナンチオトロピックにスメクティック G 相や H 相を発現することを報告した。¹⁾本発表では、ビス(5-ドデシルトロポノート)銅(II)錯体(**1**)の結晶構造を解明し、その結晶構造と液晶性の関係について評価した。これらの結果について報告する。

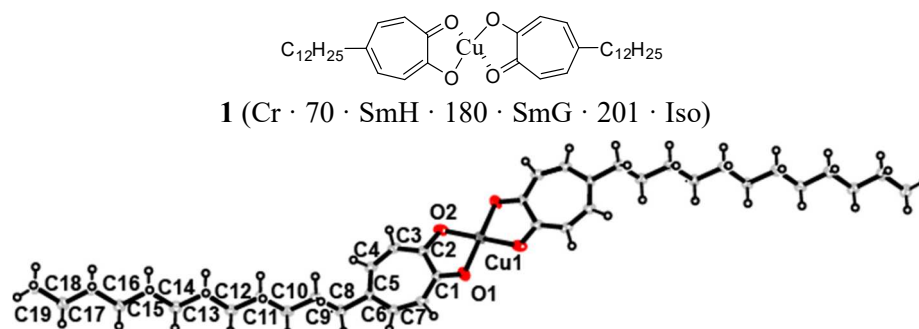


Fig. 1. ORTEP Diagram of **1**.

1) A. Mori, R. Mori, M. Takemoto, S. Yamamoto, D. Kuribayashi, K. Uno, K. Kubo, S. Ujiie, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 100.

金アセチリドの協働的配位によるカルバゾール集積型マクロサイクルの構築

(群馬大理工¹・群馬大院理工²) ○内田 悠太郎¹・鶴見 侑樹²・中村 洋介²・堂本 悠也²

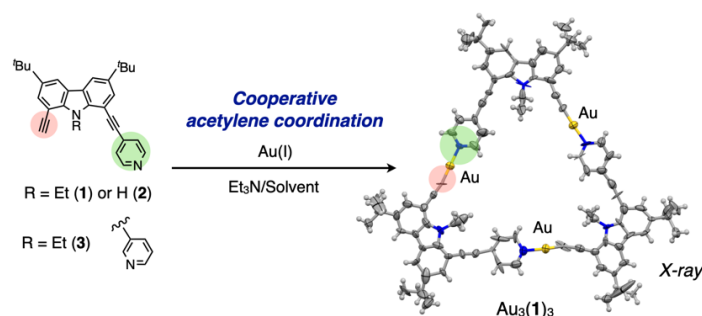
Construction of Carbazole-Based Macrocycles Driven by Cooperative Coordination of Gold Acetylide (¹*Faculty of Science and Technology, Gunma University*, ²*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Yutaro Uchida,¹ Tasuki Tsurumi,² Yosuke Nakamura,² Yuya Domoto²

We have developed ‘cooperative coordination’ of acetylene, which works concertedly with other coordination bond(s) to give nanostructures with higher molecular complexity.^[1] We herein present application of our concept to the self-assembly of carbazole-based macrocycles composed of gold acetylide and Au...pyridyl moieties.

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

直線的な配位構造を示す金アセチリドは近年、種々の超分子形成に利用されている。一方で我々は最近、アルキンの協働的な金属配位を用いた複雑な自己集合系の構築法を開発している^[1]。そこで本研究では、アセチレン協働配位を応用することで、π電子ドナーとして知られるカルバゾールを集積したマクロサイクルの構築を行った。

はじめに、最近我々が開発しているカルバゾールを基盤とした配位子 **1-3** を用いた Au(I)イオンとの自己集合について探索を行った。**1-3** は両末端にアルキン部位とピリジル部位を有しており、金属アセチリドおよび金属…ピリジル配位を協働的に形成可能と期待される。配位子 **1** をアセトン中、トリエチルアミン存在下において Au(I)塩と錯形成させることで、黄色板状結晶が得られた。単結晶 X 線構造解析を行ったところ、3 つのカルバゾールが集積された Au₃(**1**)₃ 組成のマクロサイクルが得られたことがわかった。一方で、カルバゾール上の *N*-エチル基を *N*-H に改変した配位子 **2** からは、環縮小した Au₂(**2**)₂ が得られた。この組成は、**1** の 4-ピリジル部位を 3-ピリジル部位に改変した配位子 **3** から得られたものと同様であった。発表では、配位子の構造的制約と形成されるマクロサイクルの相関について議論するとともに、各錯体の吸収・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.

階層集積を指向したピリジン修飾型銀ナノクラスターの構築

(群馬大理工¹・群馬大院理工²) ○高橋 千春¹・鶴見 侑樹²・中村 洋介²・堂本 悠也²

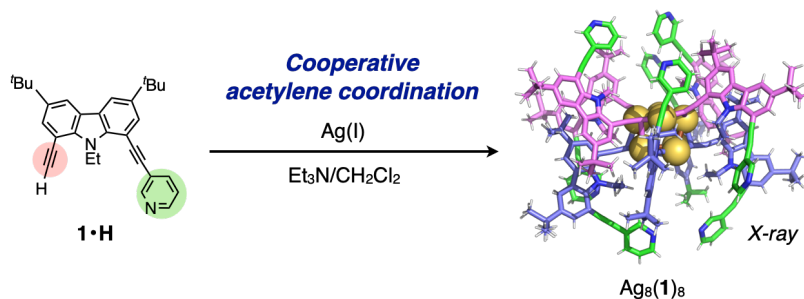
Construction of Pyridine-Substituted Silver Nanoclusters Towards Hierarchical Assembly (¹*Faculty of Science and Technology, Gunma University*, ²*Graduate School of Science and Technology, Gunma University*) ○Chiharu Takahashi,¹ Tasuki Tsurumi,² Yosuke Nakamura,² Yuya Domoto²

Controlled synthesis and networking of atomically-precise metal nanoclusters have attracted much attention directed to application in catalysis and optoelectronic materials. We discuss here a self-assembly of silver nanoclusters by applying our concept of ‘cooperative acetylene coordination’^[1] toward the hierarchical organization of nanoclusters in infinite crystalline lattices.^[2]

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

近年、構造精密な金属ナノクラスターの構築が触媒や光学材料などの観点から広く関心を集めており、さらにその配列制御による特性発現や新材料の創出も注目されつつある。我々は最近、アセチレン協働配位^[1]を開発しており、末端アルキンにより保護された銀ナノクラスターの無限ネットワーク構造形成への応用^[2]に成功している。本手法では、両末端にアルキン部位とピリジル部位を有した配位子を用いることで、金属アセチリドおよび金属-ピリジル配位の同時形成によるクラスターのネットワーク配列化が起こることがわかった。本研究では、さらにクラスター配列化ネットワークの機能化を目指して、段階的な集積プロセスを狙った協働配位型銀ナノクラスターの開発を行っている。

はじめに、 π 電子ドナーとして知られるカルバゾール部位を有する協働配位型配位子 **1・H** と銀イオンの自己集合について検討を行ったところ、 $\text{Ag}_8(\mathbf{1})_8$ 組成のディスクリットなクラスターの形成がX線結晶構造解析により明らかとなった。本構造では、8つの配位子におけるアルキン末端により Ag_8 クラスターが保護されている一方で、いずれのピリジル部位も結晶中における配位はみられず、フリーの状態となっていた。発表ではさらに、溶液中におけるピリジル部位への酸添加や金属イオンの追加配位の試みについても議論する。



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

[2] 鶴見ら, 日本化学会第 104 春季年会 (2024), E1122-4am-10.

バクテリオクロロフィル-*d* 類緑体による様々な自己分子集合形態の創製

(日本大文理¹・立命館大院生命科学²) ○原 伸行^{1,2}・民秋 均²

Preparation of various self-assembly morphology using bacteriochlorophyll-*d* analogs

(¹ Department of Chemistry, Nihon University, ² Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Nobuyuki Hara,^{1,2} Hitoshi Tamiaki²

Chlorosomes containing a large amount of bacteriochlorophyll(BChl)-*c*, *d*, or *e* molecules were composed of their rod-like and sheet-like self-assemblies by specific intermolecular interactions without supporting from any proteins. In this work, we synthesized various BChl-*d* analogs possessing branched oligomethylene chains in the 17-propionate residue. Their self-aggregation in 1% to 4% THF and methylcyclohexane were measured by CD and UV-Vis spectroscopy as well as atomic force microscopy. The resulting self-aggregate morphology were dependent on the length of oligomethylene chain and the content of THF in a solution.

Keywords : Self-assembly; Supramolecular polymer; Chlorophyll; Atomic force microscopy; Circular dichroism

光収穫アンテナであるクロロゾームは、バクテリオクロロフィル *c*, *d* または *e* 分子が、タンパク質の補助なしに分子間相互作用の水素・配位結合により、非常に規則正しく配列した *J* 型自己会合体を形成している¹⁾。これまでのクロロゾーム型会合体の観察には、最も熱力学的に安定な構造体の観測が多く検討されてきたが、他の準安定な会合体の観測の検討は少ない。本研究では、クロロフィルの 17 位に枝分かれアルキル鎖を導入した系と、長鎖アルキル鎖を導入した系を合成し、これらの会合体の観察を行ったので報告する。

今回合成したモデル化合物 **Zn-X (Fig. 1)** は、低極性有機溶媒中でクロロゾーム型の *J* 型自己会合することが、紫外可視近赤外や円二色性スペクトルから判明した。また、原子間力顕微鏡から、長鎖アルキル型(**Fig. 1** 左)では、アルキル鎖の影響はなく、ロッド状の会合体のみが観測された。しかし、枝分かれアルキル鎖型(**Fig. 1** 右)は、リング、シート、ロッド状といったアルキル鎖の長さにより様々な会合体を形成することが判明した。

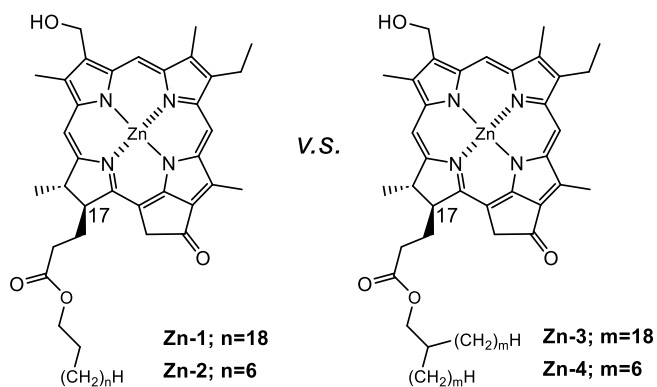


Fig. 1. Synthetic models **Zn-X** possessing straight (left) and branched alkyl groups (right) in the 17-propionate residue as natural chlorosomal pigments.

1) S. Matsubara, H. Tamiaki, H. J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. **2020**, 45, 100385.

籠目型ネットワークからなる多孔質有機塩のビニル基を反応点とした表面事後修飾とその物性評価

(阪大工¹・阪大院工²) ○羽生 亮太¹・成岡 未来²・中村 彰太郎^{1,2}・藤内 謙光^{1,2}
 Post-synthetic modification of Kagome-type porous organic salts through thiol-ene reaction and their properties (¹*School of Engineering, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○ Ryota Hanyu,¹ Miki Naruoka,² Shotaro Nakamura,^{1,2} Norimitsu Tohnai^{1,2}

We have previously reported porous organic salts (POSs) composed of aromatic sulfonic acids and bulky triphenylmethylamine (TPMA) based on charge-assisted hydrogen bonds. In addition, it was clarified that the substituents introduced at the *para*-positions of the benzene rings of TPMA were exposed on the pore surface of POSs. In this study, we constructed Kagome-type POSs with vinyl groups on the pore surface by combining anthracene-9,10-divinylsulfonic acid (ADVS) and diphenyl(4-vinylphenyl)methylamine (TPMA-v1). Furthermore, the POSs were post-synthetically modified via thiol-ene reaction of vinyl groups. We successfully controlled the void environments in the POSs by changing the conversion rate.

Keywords : Porous organic salts; Post-synthetic modification; Thiol-ene reaction; Kagome type network

これまで我々は、芳香族スルホン酸と嵩高いトリフェニルメチルアミン (TPMA) 誘導体が電荷補助型水素結合で連結して構築される多孔質有機塩 (Porous Organic Salts; POSs)を報告してきた。この TPMA のベンゼン環のパラ位に導入した置換基が POS の空孔表面に露出することが明らかになっている¹⁾。

本研究ではアントラセン-9,10-ジビニルスルホン酸 (ADVS) とジフェニル(4-ビニルフェニル)メチルアミン (TPMA-v1) を用いて、ビニル基が空孔表面に露出させた、剛直な籠目型ネットワークを有する POS を構築した (**Figure 1a**)。また、その空孔表面のビニル基とチオール間のチオール-エーレン反応を利用した事後修飾を行った (**Figure 1b**)。さらに、¹HNMR を用いて転化率を算出し、事後修飾の反応条件に応じた POS の物性制御を達成した。

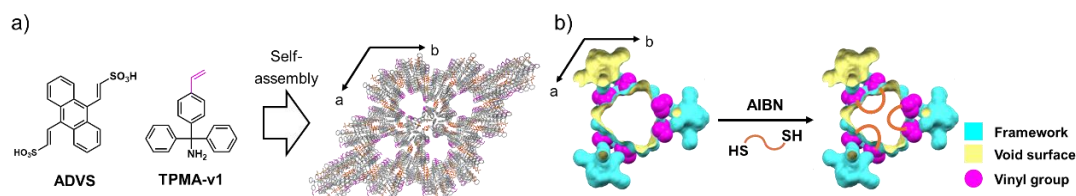


Figure 1. (a) Porous structure of POS using ADVS and TPMA-v1. (b) Post-synthetic modification in the POS.

- 1) T. Ami, K. Oka, K. Tsuchiya, N. Tohnai, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2022**, 61, e202202597.

高フッ素化アミンとスルホン酸による多様なパーフルオロ多孔質空間の創出とその物性および機能

(阪大工¹・阪大院工²) ○上田 那月¹・中村 彰太郎^{1,2}・藤内 謙光^{1,2}

Construction of various perfluorinated porous spaces composed of highly fluorinated amines and a sulfonic acid, and their properties and functions

(¹*School of Engineering, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Natsuki Ueda,¹ Shotaro Nakamura,^{1,2} Norimitsu Tohnai^{1,2}

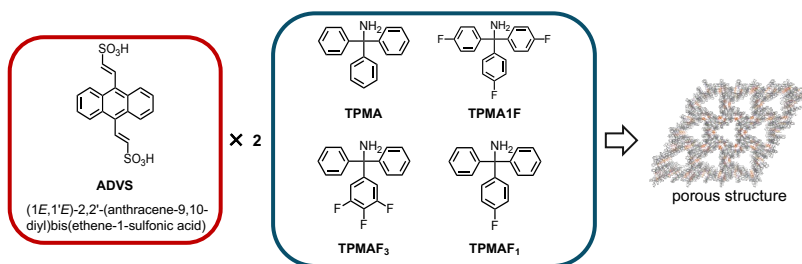
We have previously reported on the formation of porous structures with organic salts composed of various aromatic sulfonic acids and triphenylmethylenes (TPMAs). The sulfonic acids and the amines are self-assembled by strong charge-assisted hydrogen bonding to form supramolecular clusters, and then they construct the porous structures with *kagome* networks.

In this work, we prepared the organic salts with sulfonic acid (ADVS) and TPMA-X (Scheme 1). By using TPMA-X, we have succeeded in the construction of a porous structure with fluorine exposed on the pore surface. Here, the physical properties and functions of the porous structures including selective adsorption and detection of fluorinated compounds will be reported.

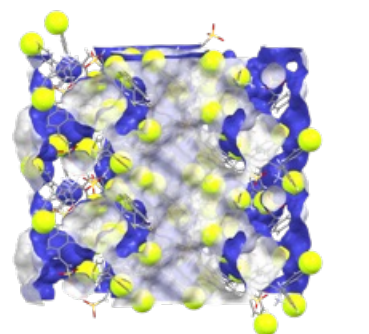
Keywords : Porous Organic Salts ; Kagome Networks ; Perfluorinated Spaces

当研究室では芳香族スルホン酸と嵩高いトリフェニルメチルアミンの有機塩が強固な荷補助型水素結合を形成することで自己集合し、籠目型ネットワーク構造を経由して堅牢な多孔質構造を構築することを報告してきた。

本研究では TPMA の芳香環に導入した置換基が多孔質構造の空孔表面に露出することに着目し(Figure 1)、フッ素を導入した TPMA 誘導体とスルホン酸 (ADVS) から成る多様な空孔形状と環境を有する多孔質構造を構築した(Scheme 1)。本発表では得られた多孔質構造に対するフッ素系化合物の選択的な吸着と検出、その他様々な物性および機能について報告する。



Scheme 1. Formation of porous organic salts of ADVS and TPMA-X.



■ Framework ■ Void surface ● Fluorine
Figure 1. Exposure of fluorine within the pores.

ソーダライト型カゴ状多孔質有機塩による発光分子の重原子空間への閉じ込めと室温リン光誘起

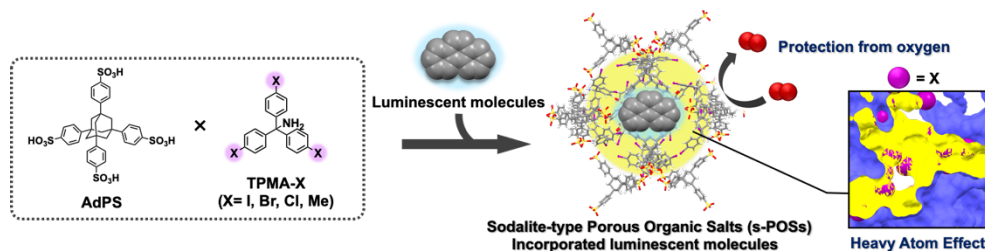
(阪大工¹・阪大院工²) ○泉 祐希¹・中村 彰太郎^{1,2}・藤内 謙光^{1,2}

Confining luminescent molecules in heavy atom spaces using sodalite-type cage-like porous organic salts and inducing room-temperature phosphorescence (¹*School of Engineering, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering, Osaka University*) ○Yuki Izumi,¹ Shotaro Nakamura,^{1,2} Norimitsu Tohnai^{1,2}

We have reported the construction of porous structures with organic salts composed of various sulfonic acids and bulky amines such as tritylamine (TPMA). Sodalite-type porous organic salts (*s*-POS) can be constructed by using tetrahedral tetrasulfonic acid having adamantane core (AdPS) and TPMA-X (X=I, Br, Cl, Me). The *s*-POS has a topology with large spaces and small windows like cage, and substituents of TPMA-X are exposed on the vacancy surface. In this study, we aim to induce room temperature phosphorescence (RTP) of luminescent molecules by using *s*-POS as a host material. The cage-like spaces, modified with heavy halogen atoms on the surface, can encapsulate various luminescent molecules. This encapsulation enables RTP induction through heavy atom effects, suppression of thermal vibration, and protection from oxygen quenching. Here, the effect of *s*-POS on luminescent molecules and the behavior of luminescent molecules in the cage will be discussed.

Keywords : Porous Organic Salts; Heavy Atom Effect; Room-Temperature Phosphorescence; Host-Guest Materials

我々はこれまで種々の芳香族スルホン酸と嵩高いトリフェニルメチルアミン(TPMA)からなる多孔質有機塩 (POSs) を報告してきた。アダマンタン骨格を中心に持つ四面体型テトラスルホン酸 (AdPS) と TPMA のベンゼン環に置換基が修飾された TPMA-X (X=I, Br, Cl, Me) を用いた場合には、ソーダライト型多孔質有機塩 (*s*-POSs) を構築することができる¹⁾。*s*-POSs は大きな空間と小さな窓からなるカゴ状の空孔を有し、その表面には TPMA-X の導入置換基が露出する。本研究では、*s*-POSs をホスト材料とし、発光分子を包接することによる室温リン光 (RTP) 誘起を目的とした。空孔表面が Br や I のような重ハロゲン原子で修飾されたカゴ状の空間に種々の発光分子を内包することで、重原子効果、熱振動の抑制、酸素消光からの保護に基づく RTP 誘起が可能である。本発表では、*s*-POSs がホスト材料として発光分子に与える効果とケージ内での発光分子の挙動について述べる。



1) Hiroi Sei, Kouki Oka, Yuta Hori, Yasuteru Shigeta, and Norimitsu Tohnai, *Chem. Sci.*, 2024, **15**, 8008

電気伝導性と磁性をあわせ持つ弾性結晶の構築および物性評価

(奈良女大¹) ○渡邊 千遥¹・堀井 洋司¹・梶原 孝志¹

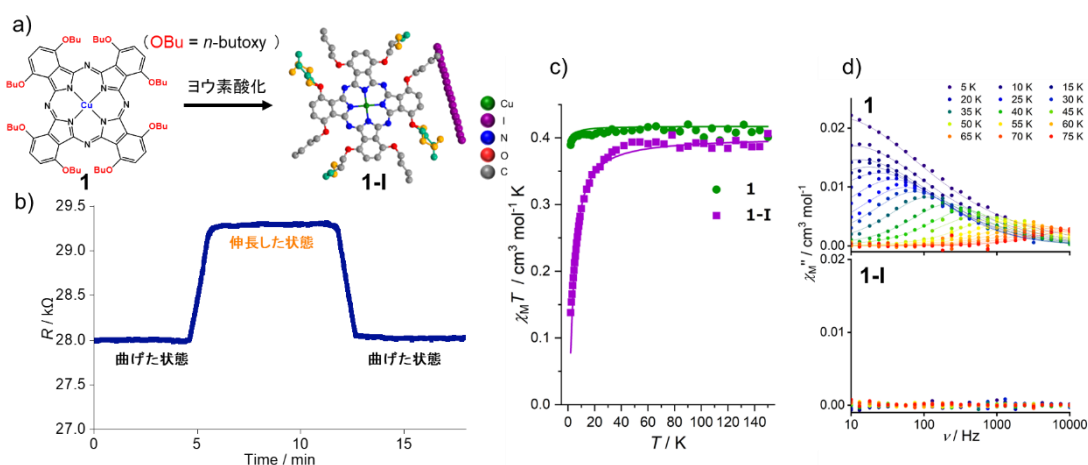
Construction and characterization of elastic crystals exhibiting electrical conductivity and magnetism

(¹Nara Women's University) ○Chiharu Watanabe,¹ Yoji Horii,¹ Takashi Kajiwara¹

Elastic crystals exhibiting reversible bending have attracted much attention due to their potential application in functional materials that respond to external force. We have succeeded in constructing elastic crystals exhibiting electrical conductivity and magnetism by iodine oxidation of alkoxy-substituted copper(II) phthalocyanato complex. **1-I** exhibited an increase in resistance when it was stretched. In the ac magnetic susceptibility measurements, **1** exhibited the slow magnetic relaxation, whereas **1-I** did not. We will discuss the control of magnetic properties by co-crystallization of **1** and diamagnetic phthalocyanine derivatives.

Keywords: Elastic Crystal, Organic Conductor, Molecular Magnetism

近年、結晶でありながら可逆的な折れ曲がりをする弾性結晶が注目を集めており、結晶の変形により発光特性が変化するような系も報告されている¹⁾。しかし、電気伝導性や磁性を付与した弾性結晶の報告例は少なく、分子設計の難しさ等が大きな課題となっている。本研究では、ブトキシ基と Cu(II)イオンを導入したフタロシアニン誘導体(**1**)をヨウ素の蒸気拡散によって酸化することで、電気伝導性と磁性をあわせ持つ弾性結晶(**1-I**)の構築に初めて成功した。結晶の変形による電気抵抗の変化を調べたところ、結晶を伸長させると電気抵抗が増加することが明らかとなった。また、交流磁化率測定において、**1** では遅い磁化緩和を示したが、**1-I** では示さなかった。これは、**1-I** の Cu(II)イオン間の距離が短いために、より強く Cu(II)イオン由来の磁気的な相互作用が働いたためだと考えられる。当日は、**1** と反磁性フタロシアニン誘導体の共結晶化による磁気特性の制御について議論する。



a) **1** と **1-I** の構造 b) **1-I** を曲げ伸ばした際の電気抵抗の変化 c) **1** と **1-I** の直流磁化率測定
d) **1** と **1-I** の交流磁化率測定

1) S. Hayashi *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55, 2701-2704.

N-アルキルアミド基をもつクロロフィル分子集積体の構造転移

(龍谷大先端理工) ○矢木 壘・吉山 拓諒・井上 凌・宮武 智弘

Structural Transition of Chlorophyll Assemblies with Long *N*-Alkylamide Groups (*Faculty of Advanced Science and Technology, Ryukoku Univ.*)

○Rui Yagi, Takuma Yoshiyama, Ryo Inoue, Tomohiro Miyatake

Chlorophylls are found in photosynthetic organisms and play important roles in the early events of photosynthesis. Many kinds of chlorophyll derivatives have been prepared and they often exhibit specific optical properties especially in their aggregates. Here we prepared chlorophyll derivatives possessing *N*-alkylamide groups at the 3- and 17-positions, and their temperature dependent optical properties were examined in solid-state.

Keywords : Chlorophyll; Thermochromism; Mechanochromism; Supramolecular Chemistry

クロロフィルは天然に存在する光合成色素であり、テトラピロール骨格と一本の長鎖アルキル基をもち、可視領域に強い吸収帯を示す分光学的特性を有している。またクロロフィルは、生体内および生体外において容易に自己会合することで色素間相互作用を発現し、その分光学的特性を変化させることが知られている。本研究では天然より抽出したクロロフィルを用いて 3 位および 17 位の側鎖にそれぞれ炭素数の異なる *N*-アルキルアミド基を有するクロロフィル誘導体 **1** (図 1) を合成し、固体状態における分子集積体の相転移挙動と分光学的特性について検討することで、クロロフィル化合物の新しい物性の開拓を目指した。

クロロフィル誘導体 **1** は *N*-アルキルアミド基の炭素数にかかわらず CHCl_3 溶液中で 672 nm に Qy 吸収帯を示し、この溶液をガラス板上にキャストして乾燥させたフィルムではクロロフィル色素が集積することによって 679 nm に長波長シフトした Qy 吸収帯を示した。このことからクロロフィル誘導体 **1** は固体状態において色素間相互作用を示すことがわかった。またこれらのキャストフィルムを昇温していくと Qy 吸収帯が 679 nm (状態 I) から 711 nm (状態 II) となり、その後 685 nm (状態 III) へと変化した。このことからクロロフィル誘導体 **1** の集積体は昇温することで I → II → III へと転移することがわかった。また昇温により生じた状態 II および状態 III の集積体を冷却しても Qy 吸収帯に変化はみられず、この昇温による転移は不可逆であった。一方、この状態 II および III のフィルムをガラス板で挟み軽く擦ることで昇温前の状態 I へと変化することがわかった。以上のことからこのクロロフィル誘導体 **1** はサーモクロミズムとメカノクロミズムを共に示すことがわかった。加えて **1** の示差走査熱量測定において昇温時に発熱ピークがみられ、これらの相転移挙動を観測することができた。

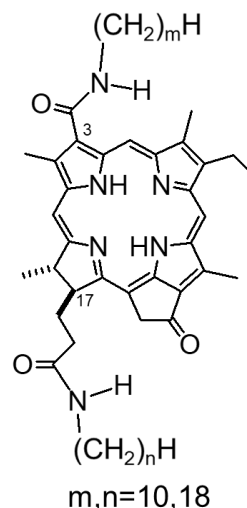


図 1. クロロフィル誘導体 **1** の構造

ボロキシンケージ 6 量体の固体の調製と細孔性調査

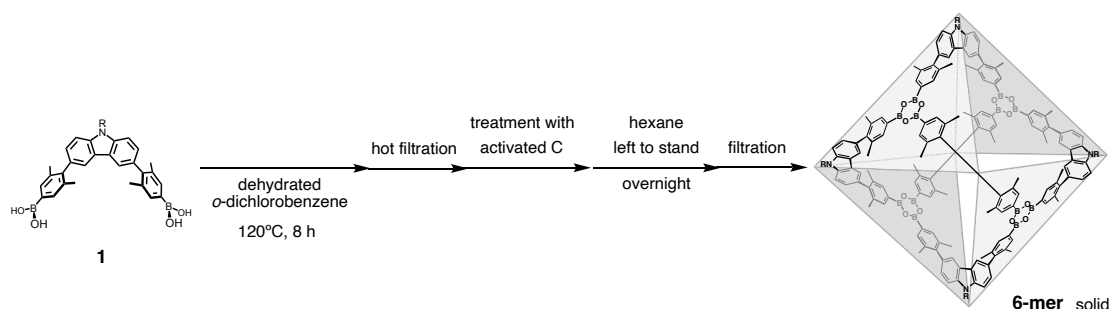
(Science Tokyo 理) ○王 建鈴・後藤 敬・小野 公輔

Preparation of the Solids of Boroxine Cage 6-mer and Investigation of their porosity (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Kenrei Ou, Kei Goto, Kosuke Ono

We have already reported the self-assembly of a series of boroxine cages by the dehydration of the designed diboronic acids. In this study, we investigated the application of the nanometer-sized hollow structure of the boroxine cage 6-mer to porous materials. First, the reaction solvent for the preparation of 100 mg scale of solids was examined. It was found that using *o*-dichlorobenzene as the reaction solvent, followed by the addition of hexane for the reprecipitation, yielded the boroxine cage 6-mer as a white crystalline precipitate in 100 mg scale. The porosity of the resulting solids was evaluated through N₂ gas adsorption measurements.

Keywords : cage compound; porosity; boroxine

カルバゾール骨格を有するジボロン酸 **1** からのボロキシン形成反応によりナノメートルサイズの内部空間を有するボロキシンケージ 6-mer が組み上がる¹⁾。本研究では、ボロキシンケージ 6-mer の固体を細孔性材料として利用できないか検討を行った。まず、ジボロン酸 **1** を *o*-ジクロロベンゼン中で 8 時間加熱した後、熱時濾過を行なった。得られた溶液を活性炭で処理し、ヘキサンを加え静置した。一晚経過後、生じた沈殿を濾過することで 6-mer を白色固体として得た(収率 64%)。得られた固体の同定は IR 測定や CDCl₃ に溶かした溶液の ¹H NMR 測定により行なった。また固体の PXRD パターンと単結晶構造からのシミュレーションパターンが酷似していることから、固体は単結晶と同等のパッキング構造を有しているものと考えられ、細孔性が期待された。そこで N₂ ガスを用いた細孔性の調査を行なったところ、6-mer の固体は、I 型の吸着等温線を示し、BET 比表面積は 383 m²・g⁻¹ であることがわかり、6-mer の固体の細孔性が確認できた。



1) K. Ono, K. Johmoto, N. Yasuda, H. Uekusa, S. Fujii, M. Kiguchi, N. Iwasawa, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 7015-7018.

ピレンおよびナフタレンジイミドを基盤とした2成分系の水素結合性有機フレームワーク

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²) ○村田 優月¹・橋本 泰利²・桶谷 龍成²・久木 一朗²

Pyrene and naphthalenediimide-based two-component hydrogen-bonded organic framework (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Yuzuki Murata,¹ Taito Hashimoto,² Ryusei Oketani,² Ichiro Hisaki²

Non-stoichiometric hydrogen-bonded organic frameworks (NS-HOFs), in which multiple components are mixed in a single crystal in various ratios, are capable of modulating physical properties and/or developing new functions depending on the composition ratio. Our group has successfully constructed single-crystalline NS-HOFs based on tetracarboxylic acids and clarified the correlation between composition, structure, and physical properties. In this study, we constructed single-component HOFs and NS-HOFs using two kinds of tetracarboxylic acids based on pyrene and naphthalenediimide (**PyTA** and **NDITA**, respectively). **NDITA** and **PyTA** gave needle and helical crystals, respectively, and the crystal structure of the former was determined by single-crystal X-ray structure analysis. The formation of NS-HOFs was suggested by the solid-state fluorescence emission behavior of the crystals.

Keywords : Hydrogen Bond; Porous Structure; Supramolecular Chemistry; Crystal Morphology; Fluorescence Property

複数種の構成分子が非化学量論的組成で混ざり合って形成される水素結合性有機フレームワーク (NS-HOF) は、組成比による物性の変調が可能であり、新たな機能の発現も期待できる。これまで、結晶性の高い NS-HOF は報告されていなかったが、我々はテトラカルボン酸を基盤とした単結晶性 NS-HOF の構築に成功し、組成・構造・物性の相関を明らかにした。本研究では、ピレンおよびナフタレンジイミドのテトラカルボン酸 (**PyTA** および **NDITA**) を用いて、それぞれの単成分からなる HOF、および NS-HOF を構築した。**NDITA** は針状の単結晶を与え、X 線構造解析から 1 次元チャネルをもつ多孔質構造 (**NDITA-1**) をもつことがわかった。一方、**PyTA** はらせん状の結晶を与えた。NS-HOF の形成は、結晶の固体蛍光発光挙動から示唆された。興味深いことに、NS-HOF の組成比によってその結晶形態が変化することがわかった。

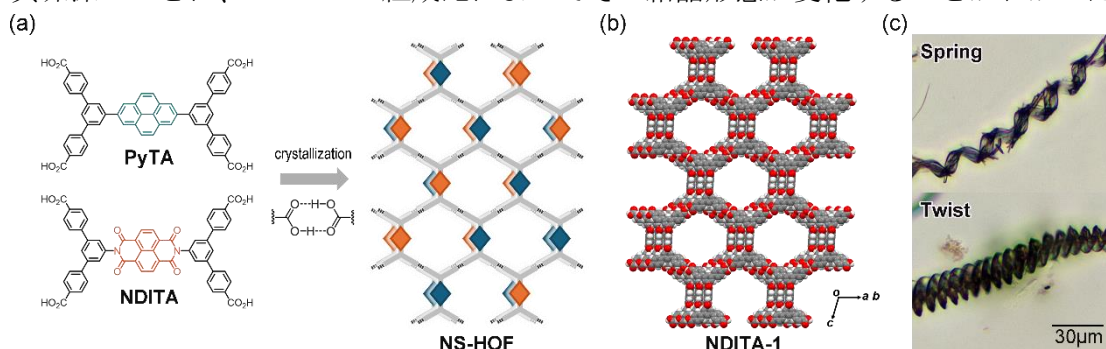


Figure. (a) Formation of NS-HOF consisted of **PyTA** and **NDITA**. (b) Crystal structure of HOF **NDITA-1**. (c) POM images of two types of helical crystals composed of **PyTA**.

医薬品原薬ファビピラビルの多成分結晶化と分子間相互作用

(東京科学大理) ○榎本 匠馬・関根 あき子・植草 秀裕

Multicomponent crystallization and molecular interactions of pharmaceutical active ingredient favipiravir (Department of Chemistry, School of Science, Institute of Science Tokyo)
○Shoma Enomoto, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa

To enhance the water solubility and tableability of favipiravir (FPV) crystals, an antiviral drug for the treatment of influenza and other diseases, yellow multicomponent crystals of FPV with arginine, meglumine, cytosine, and amitrole base were synthesized and their crystal structures were determined by microED method. The structure of the FPV anion confirmed salt formation, and intra- and intermolecular hydrogen bonds were observed. The IDR and tableability of the salt crystals were enhanced in comparison to the parent crystals.

Keywords : favipiravir; multicomponent crystal; microED crystal structure analysis

多成分結晶化は医薬品原薬と相手分子を同時に結晶化させる手法であり、結晶構造の変化により溶解性や物理的安定性を改善することができる。ファビピラビル(FPV)はインフルエンザ等の抗ウイルス剤であるが、結晶には低水溶性、低打錠性の問題がある。

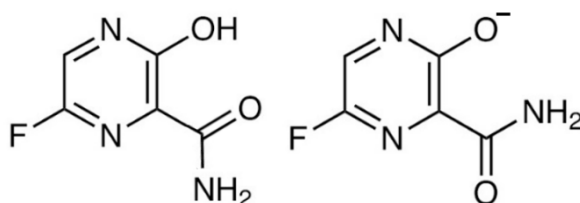


図 1. ファビピラビルとそのアニオン

本研究では物性改善を目的とし、FPV とアルギニン、メグルミン、シトシン、アミトロールの計 4 種の塩基との 1:1 多成分結晶を得た。結晶はいずれも数ミクロンの針状で、MicroED 法（微小結晶電子線回折法）により結晶構造の解析に成功し、カチオン上の H の検出、FPV アニオンの C-O 距離から塩形成を確認した。原料結晶は無色であるが、塩結晶は黄色であった。また、FPV-アルギニン、FPV-メグルミン結晶には結晶水が含まれていた。結晶中で、アニオンは $O^{\cdots}NH$ の分子内水素結合を作るために、アミド基が反転した構造を持つ。FPV-アルギニン塩では、FPV がアミド基による水素結合二量体を形成し、また電荷をもつグアニジン部位と FPV の間で $NH^{\cdots}O^{\cdots}$ 、 $NH^{\cdots}N$ の二重の水素結合が見られた。

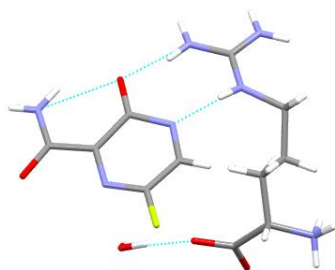


図 2. FAV-アルギニン塩の構造

この結晶の初期溶出速度(IDR; pH=6.8)は FPV 結晶より向上し水溶性改善を達成した。塩はイオン化により極性が増加し、溶解度が向上する傾向があるためと考えられる。またこの結晶は圧力 300kgf/cm² で崩壊せずに打錠可能であり、FPV 結晶より打錠性が向上した。

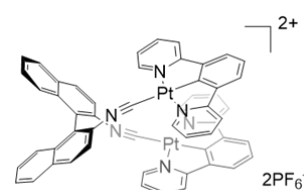
キラルな白金二核錯体が形成する凝集体の構造及び特性評価

(筑波大院数理物質¹) ○片山 夏輝¹・山田 康平¹・神原 貴樹¹・桑原 純平¹
 Structure and chiral properties of chiral binuclear Pt(II) complex aggregates (¹University of Tsukuba) ○Natsuki Katayama,¹ Kohei Yamada,¹ Takaki Kanbara,¹ Junpei Kuwabara¹

Circularly polarized luminescence (CPL) emitters have attracted interest due to their promising applications for optoelectronic technologies. We synthesized a chiral binuclear Pt(II) complex by linking two achiral Pt(II) complexes with a chiral ligand. The Pt complex shows CPL properties at the long wavelength region in aggregation state. In this study, we investigated the structure and chiral properties of the Pt complex aggregates. The absorption spectra of this aggregates show a MLLCT absorption band which is attributed to aggregate. This band is shifted to long wavelength under higher concentrations and lower temperatures. The results suggested that high concentrations and low temperatures promote aggregation. We will also present the structure of aggregates evaluated by AFM.

Keywords : CPL; Pt(II) complex; Self-assembly; Chiral

円偏光発光(CPL)特性を持つ材料は光エレクトロニクス技術への応用が期待されている。本研究室では、白金錯体をキラルな配位子で連結することで CPL 特性を示すキラルな白金二核錯体の合成に成功している。この白金錯体は、凝集状態では溶液状態よりも高い CPL 特性を近赤外領域で発現する。



本研究では、この白金二核錯体の凝集体の構造や特性について検討した。アセトニトリルと水の混合溶媒中で形成した凝集体の吸収スペクトルでは、高濃度にする事で凝集体に由来する 580 nm 付近の吸収の強度が増加した(Figure 1a)。これは、高濃度では凝集体を形成する Pt 錯体の量が増加しているためだと考えている。さらに、高濃度で温度を低下させると、更なる吸収強度の増加と長波長シフトが見られた(Figure 1b)。低温にすることで、Pt-Pt 間の相互作用が強くなっていると考察している。発表では、AFM を用いた凝集体の構造評価の結果も併せて、凝集体の構造についても議論する。

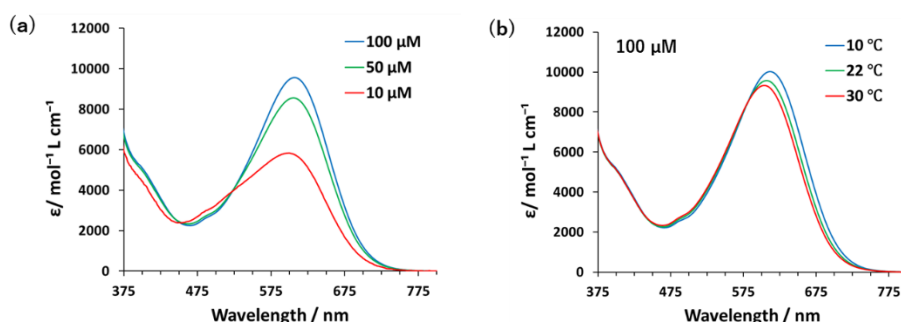


Figure 1 (a) Concentration dependence and (b) temperature dependence of absorption spectra of the Pt complex aggregates (CH₃CN : H₂O = 1 : 9).

光に応答するジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレンジカルボン酸を用いた超分子構造の構築

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²) ○前田 怜聖¹・桶谷 龍成²・久木 一朗²

Construction of supramolecular structures with light-responsive Dimethyldihydrobenzo[e]pyrene dicarboxylic acid. (¹*School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*) ○Rento Maeda¹, Ryusei Oketani², Ichiro Hisaki²

Dimethyldihydrobenzo[e]pyrene (**BDHP**) is a photochromic molecule that photoisomerizes to a cyclophane structure upon visible light irradiation and returns to **BDHP** by heating. Recently, we reported **BDHP**-based hydrogen-bonded organic frameworks that can undergo photoisomerization with retaining crystallinity. In this study, we aimed to create photochromic crystals with hydrophilic channel. Dimethyldihydrobenzo[e]pyrene dicarboxylic acid (**DC-BDHP**) was synthesized and crystallized. Single crystals X-ray analysis revealed that **DC-BDHP** formed a supramolecular crystal possessing hydrophilic channel due to carboxy groups facing the interior of the channel. In addition, we studied photoresponsivity. In this presentation, we will report the details of them.

Keywords : Dimethyldihydrobenzo[e]pyrene; Photochromic molecule; Hydrogen bond; Supramolecular chemistry

ジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレン(**BDHP**)は可視光照射によりシクロファン構造へと光異性化し、加熱によって **BDHP** へと戻るフォトクロミック分子である。ごく最近、我々は **BDHP** を基盤とした水素結合性有機フレームワークを構築し、単結晶性を保った部分的な光異性化を達成した^[1]。本研究では、結晶内に親水性チャネル構造を有するフォトクロミック結晶の創出を志向し、**BDHP** のベンゼン環に2つのカルボキシ基を導入したジメチルジヒドロベンゾ[e]ピレンジカルボン酸 (**DC-BDHP**) を合成し、その結晶化を行った。構造解析の結果、カルボキシ基がチャネル内部に向かった構造をとっており、親水性のチャネルを有することが確認された。また、光応答性を検討した。本発表ではこれらについて報告する。

[1] K. Kasuya *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202404700.

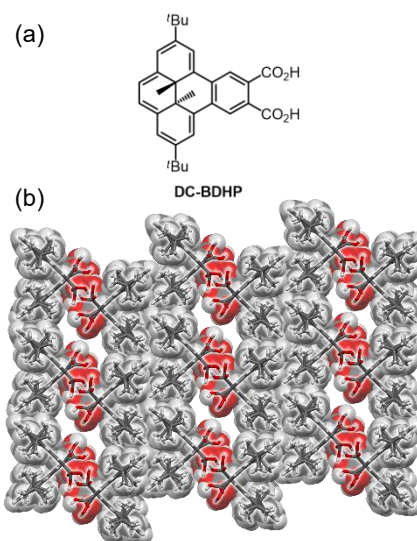


Figure 1. (a) Chemical structure and (b) crystal structure of **DC-BDHP**.

カルボキシル基およびカルボキシフェニル基を有するテトラ[3,4]チエニレンの合成と分子集合構造

(信大院総合理工¹・東北大院工²・東北大多元研³) ○西 遼介¹・齋藤 元輝²・芥川 智行^{2,3}・武田 貴志¹

Synthesis and molecular assembly structure of tetra[3,4]thienylenes with carboxyl and carboxyphenyl groups (¹Graduate School of Science and Technology, Shinshu University, ²Graduate School of Engineering, Tohoku University, ³Institute of Multidisciplinary Research for Advanced Materials, Tohoku University) ○Ryosuke Nishi,¹ Genki Saito,² Tomoyuki Akutagawa,^{2,3} Takashi Takeda¹

We previously reported a hydrogen-bonded organic framework (HOF) with tetra[2,3]thienylene tetracarboxylic acid, which formed diamondoid assembly with 6-fold interpenetration. On the other hand, tetrathienylene has structural isomers depending on the connection of thiophene units. In this work, we prepared tetra[3,4]thienylenes with carboxyphenyl groups (**1**) and investigated its molecular assembly structure from single crystal structure analysis. Molecule **1** formed four-fold intermolecular hydrogen bond between carboxyl groups in the crystal. As a result, anisotropic diamondoid hydrogen-bonded assembly with 4-fold interpenetration was observed. Due to the difference in molecular structure and orientation of terminal hydrogen bond units, hydrogen-bonded crystal of **1** possessed different channel structure from that of tetra[2,3]thienylene tetracarboxylic acid.

Keywords : Tetrathienylene; molecular structure; molecular assembly structures; structural isomers

我々は以前にテトラ[2,3]チエニレンテトラカルボン酸からなる水素結合有機構造体(HOF)を報告した¹。この HOF ではサドル型分子が水素結合で連結することで、6重に相互貫入したダイヤモンド型の集積構造を与え、分子の配座変化による結晶の異方的な伸縮が起こることを明らかにした。一方、テトラチエニレンには構造異性体が存在し、構造異性体間で分子集合様式は大きく変化する²。本研究ではカルボキシフェニル基を有するテトラ[3,4]チエニレン **1** を合成し、単結晶構造解析からその分子集合構造を評価した。

結晶中において分子 **1** はカルボン酸の分子間水素結合により隣接する 4 つの分子と連結していた。結果として、4重に相互貫入した異方的なダイヤモンド型の集積構造を形成していた。異なる分子構造及び水素結合ユニットの配置により、結晶 **1** はテトラ[2,3]チエニレンテトラカルボン酸からなる HOF とは異なるチャネル構造を与えることが確かめられた。

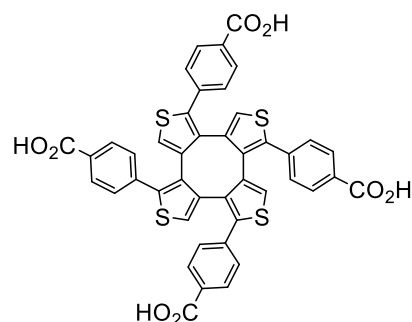


Fig. 1 Molecular structure of **1**.

- 1) T. Takeda et al., *Angew. Chem Int. Ed.* **2019**, 58, 10345-10352.
- 2) T. Takeda et al., *Cryst. Growth Des.* **2019**, 19, 4784-4792.

アミノ基とカルボン酸基で高度に官能基化された配座規制ポルフィリンマクロサイクルの合成

(東理大院¹, 東理大 理二²) ○鈴木健太¹・武重レオナルド隼人²・佐竹彰治^{1,2}

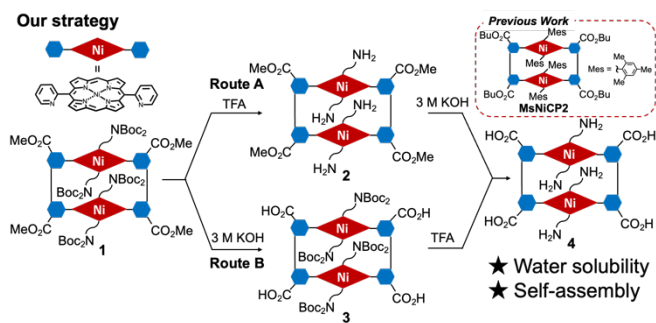
Synthesis of conformationally regulated porphyrin macrocycles highly functionalized with amino and carboxylic acid groups (¹*Grad. Sch. of Sci. Tokyo Univ. of Sci.*, ²*Fac. of Sci. Div. II, Tokyo Univ. of Sci.*) ○Kenta Suzuki,¹ Leonardo Hayato Takeshige,² Akiharu Satake^{1,2}

We have recently reported the synthesis of a Ni porphyrin macrocyclic dimer (**MsNiCP2**) bridged by bipyridyl moieties and bearing mesityl groups at the 5,15-*meso* positions.^[1] Single crystal X-ray crystallographic analysis of **MsNiCP2** showed that the rotation around the carbon-carbon bond between the porphyrin and bipyridine was suppressed, limiting its conformational freedom. In this study, we report the synthesis of the Ni porphyrin macrocyclic dimer having aminopropyl groups at the 5,15-*meso* positions. This smaller substituent is expected to increase the conformational freedom of the dimer, allowing the encapsulation of a wider range of guest molecules and its self-assembly through self-encapsulation, and an increase in its water solubility.

First, the 5,15-bis(*N,N*-bis-Boc-aminopropyl)porphyrin was synthesized from the corresponding aldehyde and dipyrromethane by the Lindsey method in 33% yield. The obtained free-base porphyrin was reacted with Ni(acac)₂ to give the Ni porphyrin in 92% yield. Macrocyclic dimer **1** was obtained by reductive homocoupling of Ni porphyrin using bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0). Cyanopropyl-modified silica gel column chromatography was used to purify **1** in 24% yield, and its structure was determined by NMR measurements. Macrocyclic dimers **2** and **3** were synthesized from **1** by stepwise deprotection of the methyl ester and Boc groups, yielding zwitterionic dimer **4**. Finally, the properties of these four new macrocyclic dimers will be discussed. **Keywords:** Nickel porphyrin, Solvent Effect, Conformational change, Self-assembly, Supramolecular Polymer.

我々は 5,15-メソ位にメシチル基を有する Ni ポルフィリンマクロサイクル二量体 (**MsNiCP2**)を合成し、その単結晶 X 線構造解析からポルフィリンとビピリジン間の炭素-炭素結合周りの回転が抑制されていることが報告している。^[1]本研究では、構造を柔軟にし、さまざまなゲスト分子を包摂できるようにするためメソ位置換基をメシチル基からアミノプロピル基に変更し、水溶性の向上と水中での自己組織化能について調査することを目的とした。まず 5,15-位に *N,N*-ビス Boc アミノプロピル基を有するポルフィリンを対応するアルデヒドとジピロメタンから Lindsey 法により 33%で合成した。このフリーベースポルフィリンに Ni(acac)₂ を作用させて Ni ポルフィリンを 92%で得た。この Ni ポルフィリンを原料としてビス(1,5-シクロオクタジエン)ニッケル(0)を用いた還元的ホモカップリングにより目的物 **1** を含む混合物を得た。この混合物をシアノプロピル基修飾シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、24%で **1** を単離し、NMR 測定から構造決定した。**1** からメチルエステルと Boc の段階的脱保護により **2** と **3** を合成し、それぞれから **4** を合成した。得られた 4 つの環状二量体の性質について報告する。

1) A. Satake *et al. Inorg. Chem.*, **2020**, 59, 8013–8024.



キラル塩基を配位子とする δ -シアノブチルコバロキシム錯体の結晶相光異性化反応と結晶構造

(東京科学大理) ○榎本 あかり・関根 あき子・植草 秀裕

Crystalline-state photoisomerization and crystal structures of δ -cyanobutyl cobaloxime complexes with chiral base ligands (*Department of Chemistry, School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Akari Enomoto, Akiko Sekine, Hidehiro Uekusa

When δ -cyanobutylcobaloxime complex crystals are irradiated with visible light, the complexes isomerize to γ -cyanobutylcobaloxime complexes having a chiral carbon on the alkyl group in the crystalline-state. If this complex has a chiral base as a ligand, a chiral space is formed around the δ -cyanobutyl group in the crystal, and only one alkyl group with chirality is expected to be formed after isomerization.

In this study, three new δ -cyanobutylcobaloxime complexes with chiral bases were synthesized and the crystals obtained: (R)-(+)-Phenylethylamine (complex **1**), (R)-1-Phenyl-2-(p-tolyl)ethylamine (complex **2**) and (S)-(-)-Phenylethylamine (complex **3**). Each crystal was irradiated with visible light, and the complexes exhibited different reactivities and the asymmetric reaction was achieved for complexes **1** and **2**. The factors contributing to these reactions are discussed by comparing crystal structures.

Keywords : X-ray crystallography; cobaloxime complexes; crystalline-state photoisomerization; asymmetric reaction

δ -シアノブチルコバロキシム錯体結晶に可視光照射を行うと、アルキル基に不斉炭素を持つ γ -シアノブチルコバロキシム錯体へと結晶相異性化が進行する。この錯体がキラルな塩基を配位子に持つと、結晶内の δ -シアノブチル基周囲に不斉な空間が形成され異性化後に一方の不斉を持つアルキル基のみが生成する不斉反応が期待される。

本研究では、新規に3種のキラル塩基 R-(+)-Phenylethylamine (錯体 **1**)、(R)-1-Phenyl-2-(p-tolyl)ethylamine (錯体 **2**)、(S)-(-)-Phenylethylamine (錯体 **3**) をそれぞれ配位させた δ -シアノブチルコバロキシム錯体 **1**, **2**, **3** を合成し、結晶を作製した。

錯体 **1**, **2**, **3** の X 線結晶構造解析の結果、空間群はそれぞれ $P2_12_12_1$, $P2_1$, $P2_1$ となり、いずれもキラルな空間群の結晶が得られた。これらの結晶に可視光 ($\lambda > 620\text{nm}$) 照射したところ、錯体 **1** 結晶では 60 時間照射後に (R)- γ -シアノ基に 16.8% 異性化し、不斉収率 100% を達成した (図 1)。また、錯体 **2** 結晶でも 12 時間照射後、(S)- γ -シアノブチル基に異性化した。一方、錯体 **3** の結晶では、可視光を 120 時間照射しても異性化は起こらなかった。これらの結晶相異性化における不斉反応の要因について、結晶構造の詳細な比較により考察する。

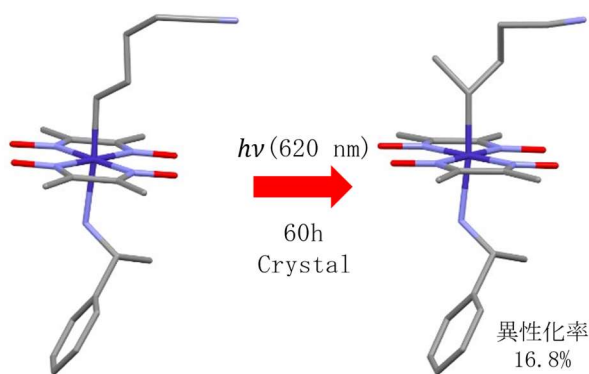


図 1. 錯体 **1** の結晶相 δ - γ 光異性化反応

水/HFIP 混合系の共貧溶媒効果を利用した α -シクロデキストリン超分子構造体の作製

(阪大院工¹・阪工大工²) ○石田遥也¹・藤原能愛¹・黒澤幸雲²・重光孟¹・村岡雅弘²・木田敏之¹

Preparation of Supramolecular α -Cyclodextrin Structures Utilizing Cononsolvency of Water/HFIP Mixtures (¹Graduate School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka Institute of Technology) ○Haruya Ishida,¹ Noa Fujiwara,¹ Sachikumo Kurosawa,² Hajime Shigemitsu,¹ Masahiro Muraoka,² and Toshiyuki Kida¹

We found that 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol (HFIP) and H₂O showed cononsolvency for α -cyclodextrin (α -CD). When a HFIP solution of α -CD was added to H₂O (or an aqueous solution of α -CD was added to HFIP), wire-like supramolecular structures composed of head-to-tail channel assemblies of α -CD formed as precipitates. Morphological changes in the supramolecular α -CD structure were examined by changing the mixing ratio of HFIP and water.

Keywords : cyclodextrin; cononsolvency; supramolecular fiber; channel-type assembly;

シクロデキストリン (CD) は、その空孔の形と大きさに適合したゲスト分子を包接する性質を有していることから、食品、医薬品などの幅広い分野で利用されている。また、CD は結晶中でかご型、チャンネル型、層状型の3種の集合様式をとることが知られている¹。我々のグループでは、CD の水溶液あるいは1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノール (HFIP) 溶液を炭素数3~5のアルコール (貧溶媒) 中に滴下することで、CD のチャンネル集合体からなる様々な形態のナノ及びマイクロ構造体を作製することに成功した²。

本研究では、HFIP と水が α -CD に対して共貧溶媒性 (2種の良溶媒を混合すると貧溶媒になる現象) を示し、 α -CD の HFIP 溶液を水中に、あるいは α -CD の水溶液を HFIP 中に滴下することでワイヤー状の超分子構造体が沈殿として生成することを見出した (Figure 1a, c)。XRD 測定結果から、これらの超分子構造体が α -CD の head-to-tail 型チャンネル集合体から構成されていることがわかった (Figure 1b, d)。また、HFIP と水の混合比を変化させた時、ワイヤー状構造体の長さや太さが顕著に変化することが分かった。

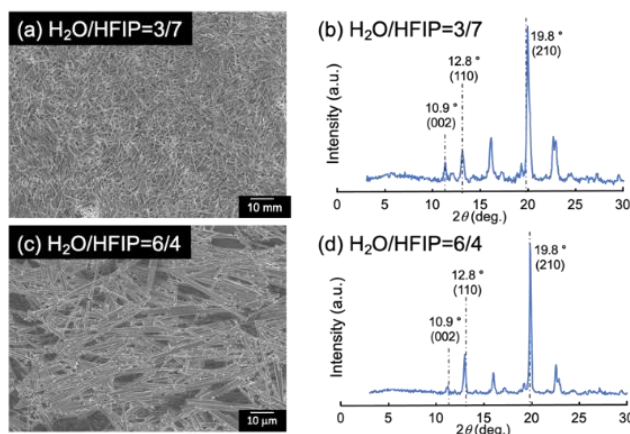


Figure 1. (a, c) SEM images and (b, d) XRD patterns of supramolecular structures formed by mixing an aqueous α -CD solution and HFIP at different H₂O/HFIP ratios.

1) Harata, K. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1803.

2) Shigemitsu, H.; Kida, T. *Polym. J.* **2018**, 50, 541.

非対称ベンゾジフラノンの結晶構造と刺激応答性

(静大理) ○山本 凱世・関 朋宏

Crystal Structures and Stimuli Responsive Properties of Asymmetric Benzodifuranones
(Faculty of Science, Shizuoka University) ○Yamamoto Kaisei, Tomohiro Seki

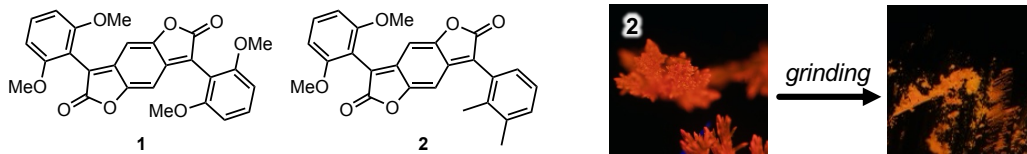
Benzodifuranone (BDF) has been developed as a highly durable red pigment and applied to OFET devices. However, there were no reports on solid-state luminescence or mechanoresponsive luminescence of BDF crystals. Recently, we have reported a BDF compound **1** possessing two bulky aryl groups exhibiting solid-state luminescence and stimuli-responsive properties for the first time. Owing to bulky 2,6-dimethoxyphenyl groups, concentration quenching of **1** is prevented because stacking between the BDF cores were not formed by steric hindrance.¹⁾ More recently, we further found that an asymmetric BDF compound possessing 2,6-dimethoxyphenyl and phenyl groups exhibit an intriguing thermal phase transition based on multiple external stimuli.²⁾

Here, we prepared a series of asymmetric BDF compounds equipped with 2,6-dimethoxyphenyl group and other aryl groups to achieve various stimuli-responsive properties. Crystalline samples of **2** showed orange-red luminescence. Upon grinding, emission color change occurs based on a crystal-to-amorphous phase transition. We will discuss the crystal structures, luminescence properties, and stimuli-responsive properties of various asymmetric BDF compounds.

Keywords : Stimuli Responsive Properties; Crystal Structures; Photoluminescence; Pigment

ベンゾジフラノン (BDF) は高耐久赤色顔料として開発され、有機溶媒への可溶化、OFET 材料へ応用されてきた。しかし、BDF 結晶の固体発光、熱相転移に関する報告例はなかった。最近当研究室では、かさ高いアリール基を 2 つ導入した対称な BDF 分子 **1** を合成し、固体発光や刺激応答性を示すことを初めて報告した¹⁾。**1** は 2,6-ジメトキシベンゼンを導入した対称な BDF 分子であり、立体障害により BDF 間の積層が抑制され、濃度消光を防ぐことを明らかにしている。またごく最近、2,6-ジメトキシベンゼンとベンゼンを導入した非対称な BDF が固体発光に加え、複数の外部刺激に基づく興味深い熱相転移を示すことを明らかにしている²⁾。

本研究では、さらなる刺激応答性の発現を目指し、BDF 骨格の積層の抑制を目的とした 2,6-ジメトキシベンゼンと種々のアリール基の組み合わせで非対称な BDF 分子を複数合成した。例えば、**2** の単結晶は赤橙色の発光を示し、すり潰すことでアモルファス相へ転移し、橙色を示した。本発表では、この他の非対称な BDF 分子の結晶構造や発光特性についても議論する。



1) T. Seki, T. Okada, *Chem. Eur. J.*, **2024**, 30, e202402622.

2) manuscript under preparation.

コロネンと 2,5-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(BHETCNQ)からなる電荷移動錯体の合成と物性

(和歌山大学システム工¹・和歌山大院システム工²) ○木村 真之介¹・土明 偉大²・山門 英雄^{1,2}

Synthesis and Properties of Charge Transfer Complexes Composed of Coronene and 2,5-Bis(2-hydroxyethoxy)-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (BHETCNQ) (¹*Faculty of Systems Engineering, Wakayama University*, ²*Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University*)○Shinnosuke Kimura,¹ Kota Tsuchiaki,¹ Hideo Yamakado^{1,2}

A novel charge-transfer complex, coronene-BHETCNQ, was prepared using coronene as an electron donor and 2,5-bis(2-hydroxyethoxy)-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (BHETCNQ) as an electron acceptor. The obtained crystals have a black needle-like appearance, and X-ray crystallography revealed that they are alternately stacked crystals with a composition ratio of coronene:BHETCNQ = 1:1. The electrical behavior of these crystals at room temperature and pressure suggests that they are semiconducting. The results of FT-IR measurement and X-ray crystal structure analysis are shown below.

Keywords : Charge Transfer Complex; Coronene;

電子供与体にコロネン、電子受容体に 2,5-ビス(2-ヒドロキシエトキシ)-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (以下 BHETCNQ) を用いて新規の電荷移動錯体であるコロネン-BHETCNQ を作成した。得られた結晶の外観は黒色針状で、構造解析ソフト (Olex2)¹⁾による X 線結晶構造解析の結果から、コロネン : BHETCNQ = 1 : 1 の組成比を取る交互積層型結晶であることが分かった。また、この結晶は常温常圧での電氣的挙動から半導体であると考えられる。以下に FT-IR 測定の結果と X 線結晶構造解析の結果を示す。

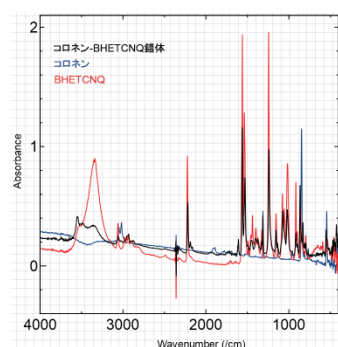


図 1 IR スペクトル
(4000~400cm⁻¹)

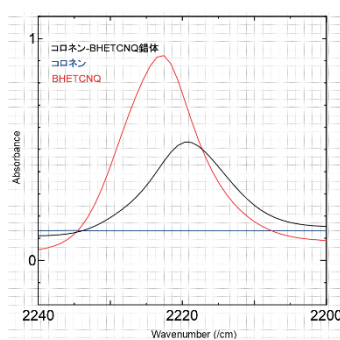


図 2 IR スペクトル
(2240~2200cm⁻¹)

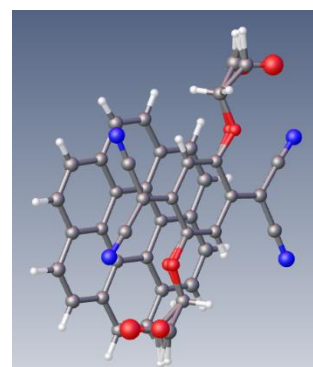


図 3 コロネン-BHETCNQ 錯体の分子配列

1) Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program (2009). J. Appl. Cryst., 42, 339-341.

カルド構造を有するジヒドロフェナントリジンニトロキシラジカル誘導体の合成と性質

(慶大理工) ○小宮 匠馬・瀧井 優臣・三浦 洋平・吉岡 直樹

Synthesis and Physicochemical Properties of Dihydrophenanthridine Nitroxyl Radical Derivatives with Cardo Structure (¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*)

○Takuma Komiya, Masaomi Takii, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

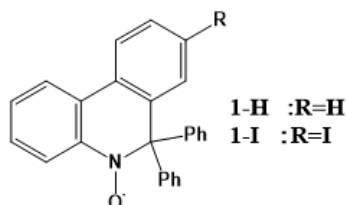
Aliphatic nitroxides such as TEMPO show high chemical stability. However, it is hard to be used as a spin center of molecular-based magnetic materials because of SOMO and spin density around NO moiety. On the other hand, when a π -conjugated system is introduced adjacent to NO moiety, molecules exhibit non-magnetic state through a disproportionation reaction or antiferromagnetic interaction between NO moieties. Diphenylquinoline *N*-oxyl can be applied for the spin center of molecule-based magnetic materials because the disproportionation reaction and the antiferromagnetic close contact between NO moiety are suppressed by a rigid cardo structure at 2-position.

In the present study, to realize chemical modification at α -spin density site, 8-substituted diphenyldihydrophenanthridine *N*-oxyl derivatives were designed and synthesized. Their detailed physicochemical and magnetic properties will be discussed.

Keywords : Phenanthridine; Magneto-Structural Correlation; Cardo Structure; Molecule-Based Magnetic Material; Nitroxyl Radical

TEMPO などの脂肪族ニトロキシドは高い化学的安定性を示すが、SOMO やスピン密度が NO 部位に局在化している。 π 共役系を有する芳香族ニトロキシラジカルでは、不均化反応による非磁性化や NO 部位同士の接近による反強磁性的相互作用が観測されている。我々は、ジフェニルキノリン *N*-オキシド¹⁾の2位フェニル環による剛直なカルド構造の形成に着目し、不均化反応および反強磁性的接近が抑制されることに着目し、分子磁性体のスピン中心としての活用を期待している²⁾。

今回は、ジヒドロキノリン環をジヒドロフェナントリジン環に拡張した誘導体 (**Scheme 1**)を合成し、スピン密度が高い8位置換体の合成および物理化学的特性について議論する。1,2-ジヒドロ-2,2-ジフェニルフェナントリジン *N*-オキシド(**DPPN**)**1-H**(**Scheme 1**)の溶液 ESR 測定ではニトロキシラジカルに特有の三重線 ($a_N = 10.7$ G) が観測された(**Fig.1**)。詳細については当日報告する。



Scheme 1

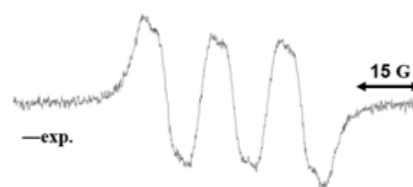


Fig.1 ESR spectra of **1** in toluene at room temperature

1) C. Berti, M. Colonna, L. Greci. *Tetrahedron*, **1976**, 32, 2147-2151.

2) M. Yao, N. Yoshioka, *et al.*, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 413-417.

ジベンゾフラン-F₄TCNQ 錯体の合成と構造

(和歌山大システム工¹・和歌山大院システム工²)

○有田 駿介¹・土明 倖大²・山門 英雄^{1,2}

Synthesis and structure of dibenzofuran- F₄TCNQ complex(¹Faculty of Systems Engineering, Wakayama University, ² Graduate School of Systems Engineering, Wakayama University)

○Shunsuke Arida¹, Kodai Tsuchiaki², Hideo Yamakado²

Previously, complexes with dibenzofuran as donor and 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) as acceptor have been reported¹⁾. In this study, a new complex with 2,3,5,6-tetrafluoro-7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (F₄TCNQ), a derivative of TCNQ, as an acceptor was synthesized by the concentration method. X-ray structure analysis of the synthesized complex revealed that the space group is Pmn2₁, the lattice constants *a*, *b*, and *c* are 9.7817(3) Å, 6.5789(2) Å, and 20.7960(7) Å, respectively, α , β , and γ are 90°, 90°, 90°, and *V*=1337.67, respectively. The ratio of donor (D) to acceptor (A) was obtained as D : A = 2 : 1. The IR spectra of the complexes and their raw materials were measured, and the spectra of the complexes were almost a superposition of the raw material spectra, with some peak shifts.

Keywords : Charge-transfer complex, F₄TCNQ, Dibenzofuran

従来、ドナーにジベンゾフラン(DBF)、アクセプタに7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(TCNQ)を用いた錯体が報告されている¹⁾。今回、TCNQの誘導体である2,3,5,6-テトラフルオロ-7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン(F₄TCNQ)をアクセプタに用いた新規錯体を濃縮法にて合成した。合成した錯体のX線結晶構造解析をOlex2²⁾を用いて行ったところ(図1)、空間群はPmn2₁,格子定数*a, b, c*はそれぞれ9.7817(3)Å, 6.5789(2)Å, 20.7960(7)Å, α, β, γ はそれぞれ90°, 90°, 90°, *V*=1337.67であると求めた。ドナー(D)とアクセプタ(A)の比率はD : A=2 : 1と求めた。

錯体および原料のIRスペクトルを測定すると、錯体のスペクトルはほぼ原料のスペクトルの重ね合わせとなっていた(図2)。また、一部ピークのシフトが見られた。

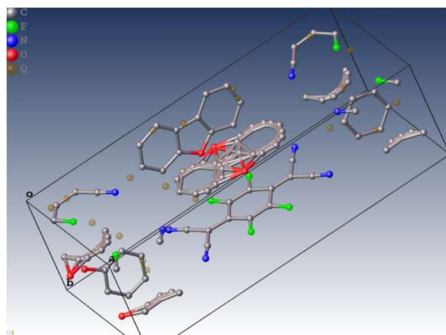


図1 DBF-F₄TCNQの構造

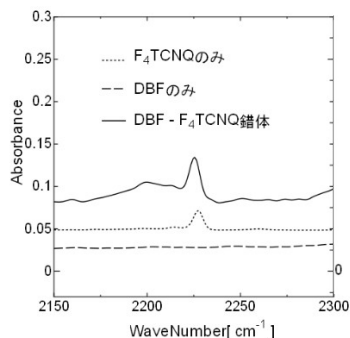


図1 赤外吸収スペクトル

- 1) Xiao-Xu Liu, Pan Shi, Xia-Lin Dai, Yong-Liang Huang and Jia-Mei Chen, Crys. Eng. Comm, 2022, 24, 8449-8456
- 2) Dolomanov, O.V.; Bourhis, L.J.; Gildea, R.J.; Howard, J.A.K.; Puschmann, H., OLEX2: A complete structure solution, refinement and analysis program (2009). J. Appl. Cryst., 42, 339-341.

オリゴエチレングリコールを側鎖に持つポルフィリンのフェニル基の有無による吸収、凝集特性の比較

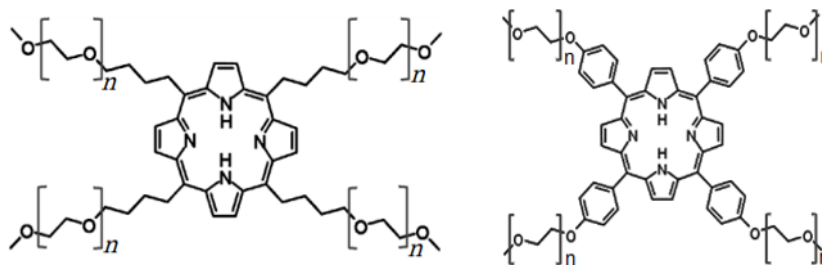
(日大理工¹) ○植草 裕翔¹・追榮 優里¹・大月 穰¹

Comparison of the Absorption and Aggregation Properties of Porphyrins with Oligoethylene Glycol Side Chains: with and without Phenyl Groups (¹College of Science and Technology, Nihon University) ○Yuto Uekusa,¹ Yuri Oie,¹ Joe Otuki¹

Porphyrin derivatives have long been studied as photosensitizing molecules, and imparting water solubility is crucial for their application in biological systems. One approach to achieve this is the use of oligoethylene glycol as a neutral functional group in the side chain. In these porphyrins, oligoethylene glycol has been introduced exclusively through phenyl groups, and derivatives without phenyl groups have not been reported. Therefore, we synthesized porphyrin derivatives (P-C₄EG_n) in which the phenyl group is replaced by an alkyl group (C₄). For the cases where the repeat number of ethylene glycol units is $n = 3, 5$, or 7 , we compared their solubility, absorption, and aggregation properties in water and THF with those of derivatives introduced via phenyl groups (P-PhEG_n). For instance, in the case of $n = 3$, P-C₄EG₃ dissolved in water at 1 mM, whereas P-PhEG₃ did not, demonstrating that replacing the phenyl group with an alkyl group improves water solubility.

Keywords : porphyrin; water solubility; aggregation properties

ポルフィリン誘導体は光増感分子として長年研究されてきた分子であるが、生体内で応用するためには水溶性を付与することが重要である。その手段として、中性の官能基として側鎖にオリゴエチレングリコールを用いる方法がある。これらのポルフィリンでは、全てフェニル基を介してオリゴエチレングリコールが導入されており、フェニル基がないものは報告されていない。そこで私たちはフェニル基をアルキル基(C₄)に代えたポルフィリン誘導体(P-C₄EG_n)を合成した。エチレングリコールの繰り返し数が $n=3,5,7$ について、水中と THF 中で溶解性、吸収、凝集特性などをフェニル基を介する誘導体(P-PhEG_n)と比較した。例えば、 $n=3$ の場合、1mM では P-C₄EG₃ は水に溶けたが P-PhEG₃ は水に溶けなかったことからフェニル基をアルキル基に置換することで水溶性が向上することが分かった。



P-C₄EG_n

P-PhEG_n

低分子有機材料の結晶モルフォロジー：データ科学とハイスループット晶析法による分析

(産総研) ○峯廻 洋美

Crystal Morphology of Organic Materials: Data Science and High-throughput Crystallization Technique (AIST) ○Hiromi Minemawari

Controlling the crystal morphology of organic materials appropriately according to the purpose is the key to their application. If a model that could predict crystal morphology depending on the molecular/crystal structures and process conditions can be developed, material development will be significantly accelerated. In this study, we will report the database analysis of molecular/crystal structures and crystal morphology correlation and propose a method to experimentally obtain crystallization information with high throughput.

The correlation between crystal structures, molecular packing, and BFDH morphologies obtained from the Cambridge Structural Database (CSD) and molecular structures was investigated, and the effects of molecular structure, chemical element or substituent were systematically analyzed. Experiments applying Double-Shot Inkjet Printing were conducted on some of these molecules, and experimental data were accumulated on how crystal morphology changes with process conditions (solvent, temperature, concentration, etc.). The analysis based on data analysis and crystal growth experiments will be discussed.

Keywords : *Crystal Morphology, Crystal*

低分子有機材料では結晶モルフォロジーを用途に応じて適切に制御することが応用の鍵となるため、結晶モルフォロジーを予測できるモデルを構築できれば材料開発から応用に至る研究開発の大幅な加速が期待できる。本研究では結晶構造データベースを活用した分子・結晶構造と結晶モルフォロジーの相関分析を実施するとともに、実験的に晶析情報をハイスループットで取得するための手法を提案する。

ケンブリッジ結晶構造データベース (CSD) から得た結晶構造・分子パッキングおよび BFDH モルフォロジーと分子構造との相関を調べ、分子形状や構成元素、置換基が及ぼす影響について体系的に分析した。そのうちいくつかの分子については、ダブルショット・インクジェット法¹⁾を応用した晶析実験 (図 1) を実施し、プロセス条件 (溶媒・温度・濃度など) による結晶モルフォロジーの変化の様子について実験データを蓄積した。両者を組み合わせた結晶モルフォロジーの分析法について議論する。

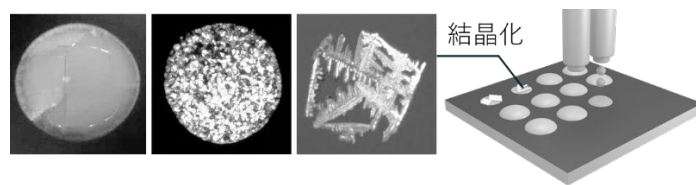


図 1. インクジェット法による晶析実験

- 1) H. Minemawari et al. *Nature* 2011, **475**, 364-367.

有機ホウ素錯体の蛍光特性に対する縮環アリール基の効果

(阪公大院工¹・阪公大 RIMED²) ○孝橋直明¹・大垣拓也^{1,2}・松井康哲^{1,2}・池田 浩^{1,2}
 Effects of Fused Aryl Group on the Fluorescence Properties of Organoboron Complexes
 (¹Grad. Sch. of Eng., Osaka Metro. Univ., ²RIMED, Osaka Metro. Univ.) ○Naoaki Kohashi,¹
 Takuya Ogaki,^{1,2} Yasunori Matsui,^{1,2} Hiroshi Ikeda^{1,2}

The fluorescence properties of organoboron complexes depend on their molecular and crystal structures. However, there are few reports on a systematic investigation into the effect of fused aryl groups on the fluorescence properties. In this work, we synthesized organoboron complexes **1a-cBF₂** possessing fused aryl groups (Fig. 1) and investigated the fluorescence properties in solution and the crystals. In solutions, **1cBF₂** shows solvatofluorochromism depending on the solvent polarities (Fig. 2). In addition, the crystals of **1cBF₂** shows fluorescence band at $\lambda_{FL} = 612$ nm which is derived from π -stacking dimers in the crystal. In the presentation, we will also give the details of fluorescence properties and crystal structures of **1a,bBF₂**.

Keywords : Organoboron Complex; Fluorescence; X-ray Crystallographic Analysis; Solvent Effect; Intermolecular Interaction

有機ホウ素錯体の蛍光特性は、分子構造および結晶構造によって様々に変化すること^{1,2}が知られているが、蛍光特性に対する縮環アリール基の効果を系統的に調べた例は少ない。そこで本研究では、縮環アリール基を有する有機ホウ素錯体**1a-cBF₂** (Fig. 1) を合成し、それらの溶液中および結晶中の蛍光特性を調査した。

錯体 **1cBF₂** 溶液の溶媒を低極性のシクロヘキサン (cHex) から高極性の CH₃CN へ変化させると、極大蛍光波長 ($\lambda_{FL,MAX}$) が 477 から 610 nm へ長波長化する正のソルバトフルオロクロミズムが見られた (Fig. 2)。また、結晶中の **1cBF₂** の $\lambda_{FL,MAX}$ は CH₃CN 中のそれと同程度に長波長の 612 nm に観測された。X 線結晶構造解析の結果から、**1cBF₂** 結晶の長波長蛍光は π 積層二量体の形成に由来することが示唆された。発表では、**1a,bBF₂** の蛍光特性および結晶構造についても議論する。

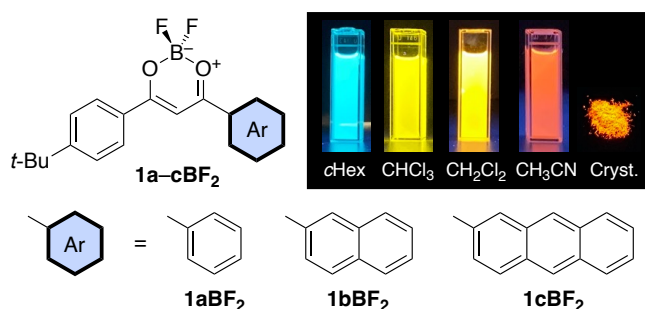


Fig. 1. Structures of **1a-cBF₂** and photos of fluorescence of **1cBF₂** in various solvents and crystals under 365-nm light.

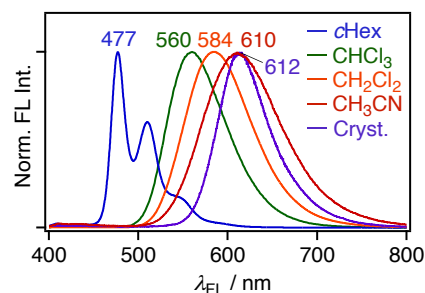


Fig. 2. Fluorescence spectra of **1cBF₂** in various solvents (1.0×10^{-5} M) and crystals ($\lambda_{ex} = 365$ nm).

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

2) Liu, T.; Chien, A. D.; Lu, J.; Zhang, G.; Fraser, C. L. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 8401–8408.

MicroED/3DED 法を用いた医薬品原薬微小結晶の構造解析

(CROSS¹・科学大²・東北大 SRIS³・筑波大 TARA⁴) ○杉山 晴紀¹・岸田 裕子²・山田 悠介³・安達 成彦⁴・植草 秀裕²

Microcrystals Structure Determination of Active Pharmaceutical Ingredients Using MicroED/3DED Method (¹Comprehensive Research Organization for Science and Society², Institute of Science Tokyo², SRIS Tohoku University³, TARA University of Tsukuba⁴) ○ Haruki Sugiyama¹, Yuko Kishida², Yusuke Yamada³, Naruhiko Adachi⁴, Hidehiro Uekusa²

Co-crystals (phase A, Figure 1) of acyclovir (ACI) and hydroxybenzoic acid (HBA) are synthesized with trace amounts of crystalline impurities with unknown structure. Co-crystal powder containing impurities was dispersed on an electron microscope grit, and electron diffraction data were obtained from micro-size crystals. A novel monoclinic phase (phase B) was found with known phase A. The crystal structures of phases A and B were determined from the merged electron diffraction data, respectively. Both Phase A and B were a co-crystal containing ACI and HBA at a ratio of 1:1. Phases A and B exhibited the same intermolecular interactions between ACI and HBA, but the molecular packing was different.

Keywords : *MicroED, micro-crystal, crystal structure, co-crystal, dehydration*

近年、電子顕微鏡を用いた微小結晶電子回折法 (MicroED/3DED) により、ミクロンオーダーの微小結晶の結晶構造解析が実現しつつある。しかし、MicroED 法は発展途上の新しい分析手法であり、どのような結晶試料の構造解析に有効かなど、様々な試料測定と評価を通して分析手法への理解を深める必要がある。本研究では、医薬品原料結晶の微小結晶に注目し、MicroED 法による結晶構造決定を行った。

抗ウイルス薬アシクロビル(ACI)とヒドロキシ安息香酸(HBA)との共結晶(A 相, 図1)は、微量な構造未知の結晶性不純物が含まれた状態で合成される。そこで、不純物を含む共結晶粉末試料を電顕グリット上に分散し、単結晶試料からの電子回折データを複数取得したところ、既知の A 相ではない単斜晶系の新規相 (B 相) が得られた。得られた回折データを格子定数に従って分類し、それぞれマージした電子回折データから A 相と B 相の結晶構造を決定した。A 相は、ACI と HBA が 1:1 で含まれている共結晶水和物であり、単結晶 X 線構造解析の結果と一致していた。興味深いことに B 相も、ACI と HBA が 1:1 で含まれている共結晶であった。ACI の末端ヒドロキシ基は、A 相では HBA のフェノール基と、B 相では他の ACI と水素結合を形成していた。

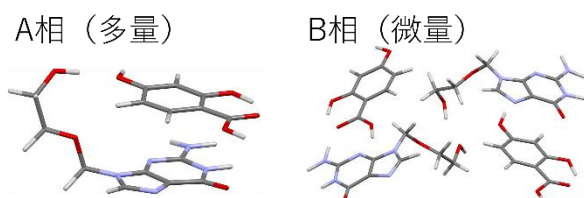


Figure 1. Crystal structure of phase A and B

Table 1. Crystal structure details

Phase	A	B
Space group	$P\bar{1}$	$P2_1$
$a / \text{\AA}$	7.076	5.517
$b / \text{\AA}$	7.461	33.332
$c / \text{\AA}$	20.405	8.794
$\alpha / ^\circ$	100.23	90
$\beta / ^\circ$	91.35	89.91
$\gamma / ^\circ$	109.23	90
$V / \text{\AA}^3$	997.2	1617.15
Z, Z'	2, 1	4, 2

8 位のエーテル置換基によるキノフタロン化合物の積層構造変化

(千葉大院工¹⁾) ○中村 建斗¹・赤染 元浩¹・松本 祥治¹

Change of Stacking Structure of Quinophthalone Compounds by the Substituent of Ether at 8 Position (¹Graduate School of Engineering, Chiba University) ○Kento Nakamura,¹ Motohiro Akazome,¹ Shoji Matsumoto¹

Quinophthalone compounds have long played an important role as dyes and pigments because of their bright yellow color. However, the reports about their crystal structures are very rare.¹⁻⁴⁾ Last meeting, we reported the crystal structures of quinophthalone compounds with an ether substituent at 8 position.⁵⁾ At this meeting, we report new findings on stacking structure through further investigation. All quinophthalone formed π -stack in crystal structures and we found changing of the stacking motif from parallel to anti-parallel by the bulkiness of the ether substituents. For example, the parallel stacking was obtained from the compounds **1a**, **1b** and **1c**. Furthermore, CH $\cdots$ O interaction between carbonyl oxygen and substituent on ether group in the case of the compounds with anti-parallel stacking.

Keywords : Quinophthalone; Ether Bond; Parallel; Anti-Parallel; π -Stack Structure

キノフタロン化合物は鮮明な黄色を呈するため古くから染料や顔料として重要な役割を担っているが、結晶構造に関する報告はほとんどされていない¹⁻⁴⁾。昨年度、8 位にエーテル結合を持つキノフタロン化合物の結晶構造について報告した⁵⁾。今回、更なる検討で積層構造についての知見を得たので報告する。**1a~1g** はいずれの結晶構造でもキノフタロン骨格は π -スタック構造を形成していたが、嵩高くない置換基(**1a**, **1b**, **1c**)は順平行、その他の **1e**, **1f**, **1g** は逆平行といった傾向が見られた。また、**1d** は順平行積層と逆平行積層の多形が確認された。さらに、逆平行となる構造では積層方向分子とのカルボニル基とエーテル置換基間の CH $\cdots$ O 相互作用が確認された。

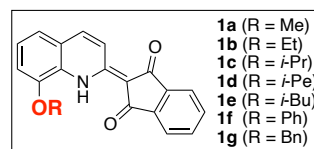


Table 1. The difference of single crystal structures

compound	stacking mode	π -stack distance [Å]
1a (Me)	parallel	3.38
1b (Et)	parallel	3.39
1c (i-Pr)	parallel	3.37
1d (i-Pe)	parallel	3.40
	anti-parallel	3.27, 3.42
1e (i-Bu)	anti-parallel	3.33, 3.37
1f (Ph)	anti-parallel	3.37, 3.41
1g (Bn)	anti-parallel	3.35, 3.39
		3.37, 3.38

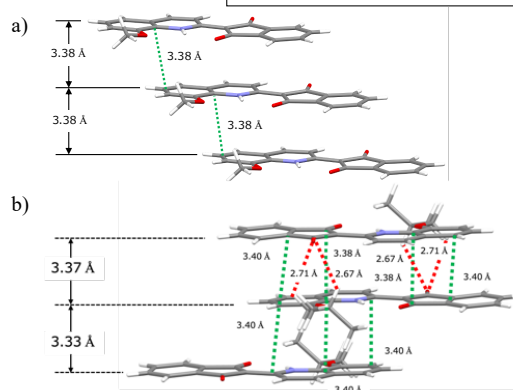


Figure 1. Single crystal structures of a) **1a** and b) **1e**.

- 1) I. Fujii, *et al. Anal. Sci.* **2004**, *20*, x35. 2) S. D. Gumbert, *et al. Dyes Pigm.* **2016**, *131*, 364.
3) B. Ding, *et al. Chinese J. Org. Chem.* **2020**, *40*, 1003. 4) S. Matsumoto, *et al. Dyes Pigm.* **2025**, *235*, 112590. 5) 中村, 松本ら, 日本化学会第 104 春季年会, P2-3am-10 (2024).

エチレングリコールspacerを導入した[c2]daisy chain ロタキサンの合成

(関西大¹・大阪歯科大²)○小野恵梨¹・津田 進²・山口真輝¹・藤原眞一²・西山 豊¹
 Synthesis of a [c2]Daisy Chain Rotaxane Incorporating an Oligo(ethylene glycol) Spacer
 (¹Kansai University, ²Osaka Dental University)○Meguri Ono,¹ Susumu Tsuda,² Masaki Yamaguchi,¹ Shin-ichi Fujiwara,² Yutaka Nishiyama¹

The [c2]daisy chain rotaxane is an interlocked molecule obtained by capping a pseudorotaxane formed through the double threading of two subunits containing both axle and ring components.¹⁾ Due to its structural characteristic of extension and contraction along the long axis, the rotaxane holds significant potential for applications as a functional molecule. Our research group has been investigating the synthesis of [c2]daisy chain rotaxanes using diarylacetylene as the axle molecule and permethylated α -cyclodextrin (PM α -CD) as the ring molecule.²⁾ In this study, aiming to improve the solubility of the pseudorotaxane in aqueous media during its formation and to facilitate modifications of the diarylacetylene core in the resulting [c2]daisy chain rotaxane, we designed and synthesized a [c2]daisy chain rotaxane by introducing an oligo(ethylene glycol) spacer between the diarylacetylene core and the capping moiety (Figure 1).

Keywords : Rotaxane; Permethylated Cyclodextrin; Diarylacetylene

[c2]Daisy chain ロタキサンは、軸分子と輪分子が連結したサブユニット2つを差し違えさせることで形成された擬ロタキサンをキャッピングすることによって得られるインターロック分子である。¹⁾ 長軸方向に伸縮する構造的特徴を有するため機能性分子への応用が期待される。我々の研究グループは軸分子にジアリールアセチレン、輪分子に完全メチル化 α -シクロデキストリン(PM α -CD)を用いて、[c2]daisy chain ロタキサンの合成開発を行ってきた。²⁾ 本研究では、擬ロタキサン形成時の擬ロタキサンの溶解性を向上させること、および得られる[c2]daisy chain ロタキサン中のジアリールアセチレン骨格の修飾を容易にすることを目的として、Figure 1 に示したように、ジアリールアセチレン骨格とキャッピング分子部位の間にエチレングリコール鎖を導入した[c2]daisy chain ロタキサンを設計し、合成検討した。

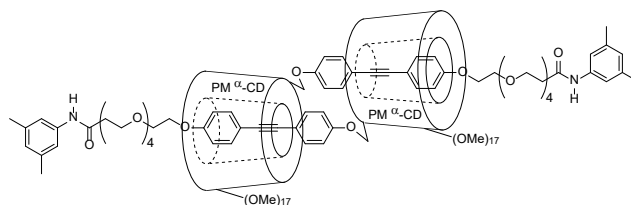


Figure 1. Structure of a [c2]daisy chain rotaxane.

1) a) A. Goujion, E. Moulin, G. Fuks, N. Giuseppone, *CCS Chem.* **2019**, *1*, 83–96. b) C. J. Burns, J. F. Stoddart, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2186–2199. 2) a) S. Tsuda, Y. Yano, M. Yamaguchi, S. Fujiwara, Y. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202403523. b) S. Tsuda, Y. Komai, S. Fujiwara, Y. Nishiyama, *Chem. Eur. J.* **2021**, *27*, 1966–1969.

アキラルなアゾ色素分子への円偏光照射による 固体円二色性の発現

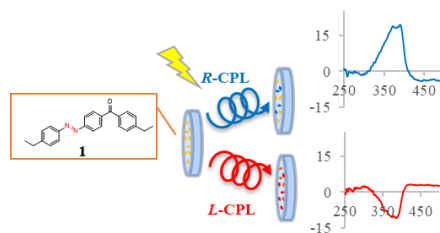
(奈良女大院・理¹) ○岩澤有希¹・三宅桃花¹・山崎郁奈¹・森美葉¹・永井佳南子¹・松本有正¹

Circularly Polarized Light induced Chirality in Achiral Crystal of Azo dye molecules (¹Nara Women's University) ○Yuki Iwasawa,¹ Momoka Miyake,¹ Kana Yamasaki,¹ Miyo Mori,¹ Kanako Nagai,¹ Arimasa Matsumoto¹

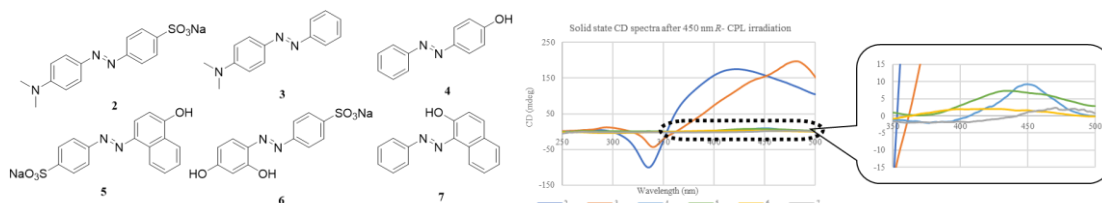
Azo dyes can switch between trans and cis forms when irradiated with ultraviolet or visible light. In our laboratory, we found that solid state circular dichroism (CD) of derivative with benzophenone structure **1**, can be controlled by circularly polarized light (CPL). Although the detailed mechanism of CD induction by CPL has not yet been elucidated, conformational changes of molecules on the surface of the crystal are probably involved. In this study, KBr tablets containing various azo dye solids were irradiated with 450 nm R-CPL, and CD changes were measured before and after irradiation. Methyl orange **2** and methyl yellow **3** showed strong CD signals. However, compounds with a hydroxy group at the para position of the azo group showed weak CD, and those with a hydroxy group at the ortho position showed no CD. These results indicate that changes in molecular conformation and crystal structure due to intra- and intermolecular hydrogen bonding to azo groups have a significant effect on CD induction.

Keywords : Organic Crystal, Circular Dichroism, Circularly Polarized Light, Azobenzene

アゾ色素は紫外光や可視光照射によりトランス体とシス体間で構造が変化する特性を持つ。当研究室では、アゾ基にベンゾフェノン構造を組み合わせた誘導体 **1** の結晶に円偏光を照射することで、アキラルやラセミ体で円二色性 (CD) を持たない粉末に対して CD の発現を可逆に制御できることを見出した。



円偏光による CD 発現の詳細なメカニズムは未解明だが、結晶表面の分子のコンフォメーション変化が鍵と考えられる。本研究ではアゾ色素の固体を KBr 錠剤に成形し、450 nm の R-CPL 照射前後の CD 変化を測定した。メチルオレンジ **2** およびメチルイエロー **3** では強い CD が誘起されたが、アゾ基のパラ位にヒドロキシ基を持つ化合物では弱い CD 誘起が見られ、オルト位にヒドロキシ基を持つものは CD 誘起が全く見られなかった。分子内や分子間でのアゾ基への水素結合による分子のコンフォメーションや結晶構造の変化が CD 誘起に大きな影響を与えることが明らかとなった。



アミノベンゾフェノン誘導体の極性結晶化による有機トリボルミネッセンスの発現

(奈良女大院・理¹) ○永峰 深希¹・富原 桃花¹・黒崎 瑞穂¹・讃岐 菜々子¹・松本 有正¹

Organic triboluminescence by polar crystallization of aminobenzophenone derivatives (¹*Nara Women's University*)○Fukaki Nagamine,¹ Momoka Tomihara,¹ Mizuho Kurosaki,¹ Nanako Sanuki,¹ Arimasa Matsumoto¹

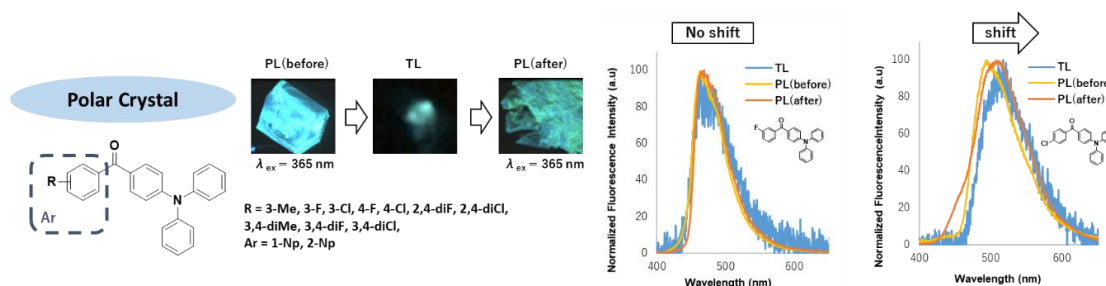
When a luminescent molecule has a polar crystal structure, it exhibits the phenomenon of triboluminescence (TL), in which light is emitted by friction without photoexcitation due to the piezoelectric effect.¹⁾ Benzophenone derivatives with a diphenylamino group are an example of such TL crystals.²⁾ However, it is difficult to design compounds that exhibit TL and there are not many examples.

Therefore, we have synthesized various benzophenone derivatives with diphenylamino group and found several new derivatives that form polar crystals and have TL property. TL spectra of these derivatives were almost same as their fluorescence spectra before and after grinding, although some showed slight shifts due to the small crystal packing change.

Keywords : Organic Crystal, Polar Crystal, Triboluminescence, Solid-state luminescence, Organic luminescent materials

発光分子で極性をもつ物質は、圧電効果などにより、光励起がなくても摩擦によって発光するトリボルミネッセンス (TL) 現象を示す。例えば、ベンゾフェノンにジフェニルアミノ基を導入した化合物の結晶は極性結晶となり、粉碎による TL 現象や発光特性の変化が報告されているが²⁾、そのような有機分子の例はあまり多くない。

そこで我々は、様々なベンゾフェノン誘導体にジフェニルアミノ基を導入した化合物を合成することで、極性結晶となり TL による発光を示す誘導体をいくつか得ることに成功した。これらの誘導体の TL スペクトルは、粉碎前後の固体蛍光スペクトルとほぼ一致したが、圧力による結晶形の変化により変化するものもあった。



1) Wang, X.; Peng, D.; Huang, B.; Pan, C.; Wang, L, Z. *Nano Energy*, **2019**, 55, 389–400.

2) Zhang, Y.; Sun, J.; Zhuang, G.; Ouyang, M.; Yu, Z.; Cao, F.; Pan, G.; Tang, P.; Zhang, C.; Ma, Y. *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 195–200.

ボロキシントemplate法を用いた大環状トリアミンの合成

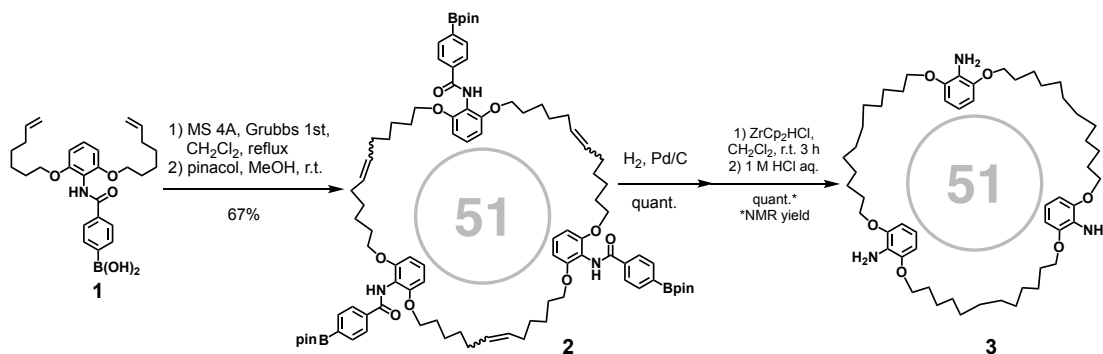
(Science Tokyo 理) ○北野 翔太郎・後藤 敬・小野 公輔

Synthesis of a Macrocyclic Triamine by Boroxine-Templated Macrocyclization (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Shotaro Kitano, Kei Goto, Kosuke Ono

We have already developed boroxine-templated macrocyclization for synthesizing large macrocyclic molecules by using boroxine formation. For example, 45-membered macrocycles were obtained in 79% from the appropriately designed substrate boronic acid. However, when a substrate boronic acid with elongated alkyl units is used, the corresponding larger 51-membered macrocycle was obtained only in 38%. In this study, we considered the use of a substrate boronic acid with an elongated tether unit to obtain a larger 51-membered macrocycle efficiently. As a substrate boronic acid for this purpose, we designed boronic acid **1** consisting of alkyl chain units and a phenylboronic acid linked by an amide bond. By applying the boroxine-templated method to the prepared boronic acid **1**, 51-membered ring macrocyclic triamide **2** was successfully obtained in 67% yield. The resulting macrocyclic molecule **2** was reduced by hydrogenation with Pd/C and quantitatively converted to macrocyclic triamine **3** by treating with Schwartz's reagent followed by acid.

Keywords : macrocyclization; templated synthesis; boroxine; triamine; macrocycle

当研究室では、ボロキシントemplateに利用した大環状分子の構築法を報告し、適切な基質ボロン酸から 45 員環の大環状分子を 79%の収率で得ている¹⁾。本研究では、このボロキシントemplate法を利用して、より環員数の大きな大環状分子を効率よく得られないか検討を行った。まず基質ボロン酸のテザーをアミド結合で伸長したボロン酸 **1** を設計し、合成を行った。合成した基質ボロン酸 **1** に対しボロキシントemplate法を適用することで目的の 51 員環の大環状トリアミド **2** を 67%の収率で単離できた。得られた大環状トリアミド **2** のオレフィン部を接触水素化により還元後、シュワルツ試薬を作用させ、酸で処理することで大環状トリアミン **3** へと定量的に変換することに成功した。



1) K. Ono, S. Onodera, H. Kawai, *Chem. Commun.* **2022**, 58, 12544-12547.

超分子ポリマー構築を目的とした分子ケージの合成

(千葉大学工学部¹・千葉大学大学院工学研究院²・千葉大 IAAR³) ○宮本 金太郎¹・花山 博紀²・矢貝 史樹³

Synthesis of molecular cages capable of forming supramolecular polymers (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*, ³*IAAR, Chiba University*) ○Kintaro Miyamoto¹, Hiroki Hanayama², Shiki Yagai³

Organic molecular cages have attracted much attention in terms of their host–guest binding ability to selectively incorporate a guest molecule inside their cavity.¹ By utilizing these cages as monomers for supramolecular polymerization² while retaining their guest-accommodating ability, a novel stimuli-responsive supramolecular polymer system, whose properties can be altered by the addition of a guest molecule, will be created. To this context, we designed cage molecule **1**, in which two trimethylbenzenes were connected at three points and functionalized with six amide groups as hydrogen-bonding units and 18 dodecyl chains as solubilizing units (**Fig. 1a**). The molecular-modeled structure of the dimeric stack of a model compound **1'** (in which the dodecyl chains of **1** were replaced with methyl units) suggested that **1** can potentially self-assemble one-dimensionally *via* intra- and inter-molecular hydrogen bonding (**Fig. 1b**). We will discuss the synthesis of **1** in this poster.

Keywords : Organic molecular cages; Hydrogen bonding; Supramolecular polymer; Host-guest chemistry; Imine bond

三次元の空隙を持つ有機分子ケージは、その空隙への選択的なゲスト分子の取り込みが可能なホスト分子として注目されている。¹ このケージを一次元状に自己集合させて超分子ポリマー² を形成できれば、外部からのゲストの添加により特異な動的挙動を誘起できる新たな超分子ポリマーシステムの開発に繋がると期待できる。その第一歩として、2 枚のトリメチルベンゼンを 3 点で架橋したケージに、低極性溶媒中での超分子重合を可能にするアミド基と長鎖アルキル鎖を導入した分子 **1** を設計した (**Fig. 1a**)。類縁体 **1'** の 2 量体の分子力場計算により、**1** はアミド基間に働く分子内・分子間の水素結合により一次元状に積層可能であることが示唆された (**Fig. 1b**)。本発表では、この自己集合性ケージ分子の合成について報告する。

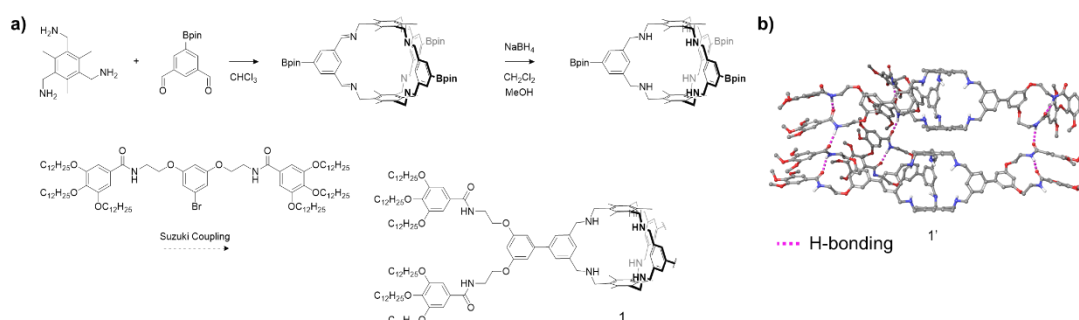


Fig. 1 a) Synthetic scheme of molecule **1**. b) An energy-minimized dimeric stack of a model compound **1'** (in which the dodecyl chains of **1** were replaced with methyl units). The energy minimization was performed with molecular mechanics calculation.

- 1) V. M. Centelles *et al*, *Chem. Rev.*, **2022**, 122, 13636.
- 2) E. W. Meijer *et al*, *Chem. Rev.*, **2009**, 109, 5687.

親水性アントラセン二量体が形成する超分子ナノチューブへの金属の内包

(千葉大学¹・物質・材料研究機構²) ○矢貝 史樹¹・宮脇 舜¹・花山 博紀¹・原野 幸治²

Encapsulation of metal ions inside supramolecular nanotube of hydrophilic anthracene dyads (¹Chiba University, ²National Institute for Material Science) ○Shiki Yagai,¹ Shun Miyawaki,¹ Hiroki Hanayama,¹ Koji Harano²

Supramolecular nanotubes have attracted much attention for their ability to encapsulate and align materials inside their cavity. We recently found that anthracene dyad connected via alkyl chain-functionalized xylene unit affords supramolecular nanotube in non-polar solvent. In this study, we newly synthesized an anthracene dyad **1** with hydrophilic triethylene glycol chains and a pyridyl group as a metal binding site (Figure 1a). Slow dilution of isopropanol solution of **1** and Cu(OTf)₂ with water resulted in the formation of nanotubes as revealed by transmission electron microscopy (Figure 1b). Elemental mapping using energy dispersive spectroscopy revealed that Cu²⁺ was encapsulated inside nanotubes (Figure 1c).

Keywords : Anthracene; Self-assembly; Organic Nanotube; Triethylene glycol; Amphiphilicity

分子の自己集合により形成される超分子ナノチューブは、その内部への物質の取り込み・配列が期待される。¹ 当研究室では、アルキル鎖を有するアントラセン二量体が低極性溶媒中で超分子ナノチューブを形成することを見出している。² 本研究では、水系溶媒中でのナノチューブ形成ならびにチューブへの金属イオンの内包を目的として、親水性のトリエチレングリコール鎖とピリジル基を有するアントラセン二量体 **1** を新たに合成した (Figure 1a)。分子 **1** と Cu(OTf)₂ のイソプロパノール溶液を水で徐々に希釈したところ、透過電子顕微鏡観察により、内側に強いコントラストを持つナノチューブ構造が確認された (Figure 1b)。さらに、EDS による元素マッピングから銅イオンが内包されていることが確認された (Figure 1c)。

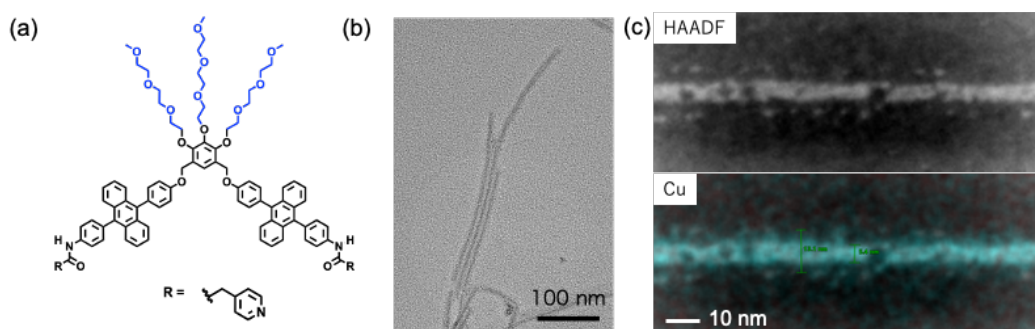


Figure 1. (a) Chemical structure of compound **1**. (b) TEM images of nanotubes of **1**, which encapsulated Cu²⁺ ions. (c) HAADF-STEM image and elemental mapping of copper atoms of nanotube.

1) T. Fukushima and T. Aida et al., *Science*. **2004**, 304, 1481-1483.

2) T. Aizawa, H. Arima, S. Yagai et al., *manuscript in preparation*.

ヨウ素化されたオキサジアゾール-3-イウム-5-オラートのハロゲン結合形成

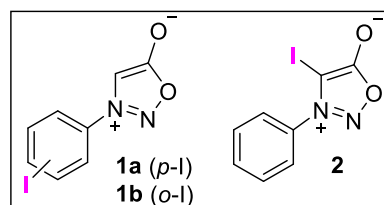
(千葉大院工¹⁾) ○佐々木 笙¹・松本 祥治¹・赤染 元浩¹

Halogen Bond Formation of Iodinated Oxadiazol-3-ium-5-olates (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Sho Sasaki,¹ Shoji Matsumoto,¹ Motohiro Akazome¹

Mesoionic compounds are expected to form strong halogen bonds by introducing halogen substituents because of charge-assisted halogen bond.¹ In this study, by introducing iodine atoms into oxadiazol-3-ium-5-olates known as sydnone with mesoionic structures, we found various types of halogen bonds in the single-crystal X-ray structures. When iodine was introduced into the para position of the phenyl ring on the cationic nitrogen, halogen bond with oxygen was observed with 87~89% contraction compared with sum of van der Waals radii. Furthermore, when iodine was introduced into the ortho position of the phenyl ring on the cationic nitrogen, dimer formation was observed with halogen bond of iodine and oxygen. On the other hand, introduction of iodine into the sydnone ring the interaction between iodine and both of nitrogen and oxygen with the distance within sum of van der Waals radii.

Keywords : Mesoionic Compounds; Halogen Bonds; Iodine; Sydnone

メソイオン化合物は分子内に正負の電荷を有することから、ハロゲン置換基導入により正電荷により補強された強固なハロゲン結合形成が期待される¹⁾。本研究では、メソイオン構造を有するオキサジアゾール-3-イウム-5-オレート類（シドノン）にヨウ素原子を導入することで、ヨウ素の導入位置により種々のハロゲン結合の形成を見出した。



カチオン性窒素上に置換したフェニル基のパラ位にヨウ素を導入したところ、酸素とのハロゲン結合が確認された。その距離は各原子の van der Waals 半径 (O, 1.52 Å; I, 1.98 Å) の和の 87~89% となり、強いハロゲン結合が示唆された。また、カチオン性の窒素上のベンゼン環のオルト位にヨウ素を導入したところ、分子間で2つのハロゲン結合を形成した二量体構造が確認された。さらに、シドノン環へヨウ素を導入したところ、窒素と酸素両方と van der Waals 半径 (N, 1.55 Å) の和を割り込むヨウ素間の相互作用が確認された。

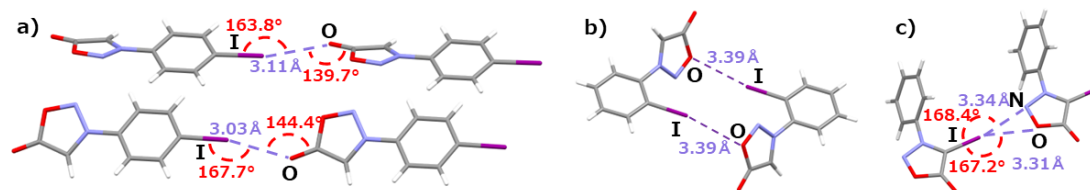


Fig. 1 Halogen bond formation in crystals of a) **1a**, b) **1b**, and c) **2**.

- 1) (a) C. J. Kassl, D. C. Swenson, F. C. Pigge, *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 4571.; (b) M. Cametti, P. Metrangolo, G. Resnati, *et al.*, *Org. Biomol. Chem.* **2012**, *10*, 1329.

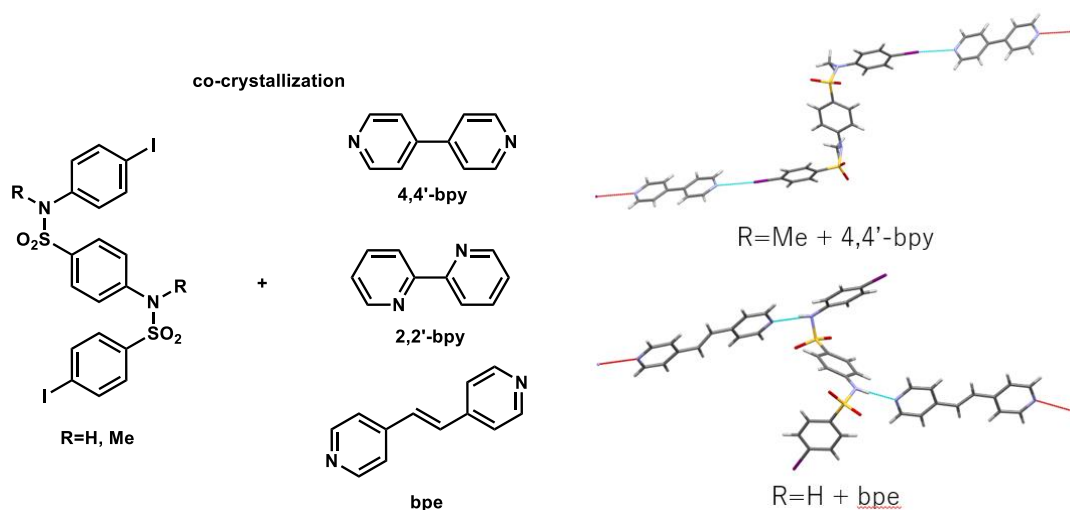
芳香族スルホンアミドの共結晶におけるハロゲン結合ネットワーク構造

(千葉大工¹・千葉大院工²) ○丸山 紘輝¹・榎 飛雄真²

Halogen-bonding Network Structure in Co-crystal of Aromatic Sulfonamides (¹Undergraduate School of Engineering, Chiba University, ²Graduate School of Engineering, Chiba University)
○Hiroki Maruyama,¹ Hyuma Masu²

Construction of helical structures with achiral molecules is a notable trial in supramolecular chemistry. In this study, we generated co-crystals from chain aromatic sulfonamides having two sulfonamide parts and iodo-terminal groups with several pyridine-derivative linkers. In the co-crystal, hydrogen bonding was formed preferentially for secondary sulfonamide, while halogen bonding was formed for tertiary sulfonamide. The several sulfonamide part has a twisted plus (+) or minus (-) synclinal conformation. The chain aromatic sulfonamides have zigzag (+, -) or helical (+, + or -, -) structures due to combinations of substituents and linkers. **Keywords** : Halogen-bonding; Aromatic Sulfonamide; Co-crystal; Helical Structure

アキラルな分子を用いたらせん構造の構築は、超分子化学において注目すべきテーマである。本研究では、2つのスルホンアミド部位を有する鎖状芳香族スルホンアミドの末端にヨウ素を配し、種々のリンカーとの共結晶を作成した。共結晶中でのピリジン誘導体リンカーとの相互作用は、第二級スルホンアミド（置換基 R=H）の場合は水素結合が優先されたが、第三級スルホンアミド（R=Me）の場合はハロゲン結合によるネットワーク構造が形成された。それぞれのスルホンアミド部位はねじれた+または-Synclinal配座をとっており、置換基やリンカーの組み合わせによって鎖状芳香族スルホンアミドはジグザグ型(+, -)もしくはらせん型(+, +または-, -)構造を形成した。



- 1) I. Azumaya, T. Kato, I. Okamoto, R. Yamasaki, A. Tanatani, K. Yamaguchi, H. Kagechika, H. Takayanagi, *Org. Lett.* **2003**, 5, 3939–3942.

-トリチルアミノ酸とアミノアルコールのジアステレオマー塩における分子認識変化

(千葉大院工¹) ○河瀬 智耀¹・松本 祥治¹・赤染 元浩¹

Molecular Recognition Changes in the Diastereomeric Salts between *N*-Tritylamino Acid and Amino Alcohol (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*) ○Tomoaki Kawase,¹ Shouji Matumoto,¹ Motohiro Akazome¹

We have reported molecular recognition using *N*-tritylamino acid amine salts for crystal engineering of trityl groups used as protecting groups.¹ Kodama et al. reported optical resolution of halomandelic acid using *N*-benzylphenylglycinol.²

In this study, we found that *SS* salt between (*S*)-*N*-tritylphenylalanine and (*S*)-*N*-benzylphenylglycinol forms hydrate crystals (Fig. 1), whereas the diastereomeric *SR* salt is amorphous. This difference was used to achieve optical resolution of the racemic *N*-benzylphenylglycinol (Scheme 1); e.g., *SS* salt in 47% yield and *R*-form 97% ee in 45% yield from mother liquor. The molecular recognition ability of diastereomeric salts of other amino acid salts is also reported.

Keywords : Molecular Recognition ; Enantiomer Separation ; Tritylamino acid ; Amino Alcohol ; Diastereomeric Salt

我々は、保護基に用いられるトリチル基の結晶工学的利用を目的として、*N*-トリチルアミノ酸アミン塩を用いた分子認識を報告した¹⁾。また、小玉らは*N*-ベンジルフェニルグリシノールを用いたハロマンデル酸の光学分割を報告している²⁾。

本研究では、*N*-トリチルフェニルアラニンと *N*-ベンジルフェニルグリシノール塩の *SS* 体が水和物結晶 (図 1) を形成するのに対し、ジアステレオマーの *SR* 体の塩は非晶質であることを見出した。この差異を利用して *N*-ベンジルフェニルグリシノールのラセミ体を光学分割した (スキーム 1)。結果的に *SS* 体の水和物結晶を収率 47%、母液から *N*-ベンジルフェニルグリシノールの *R* 体を収率 45% (97% ee) で得た。他のアミノ酸アミン塩の分子認識能についても報告する。

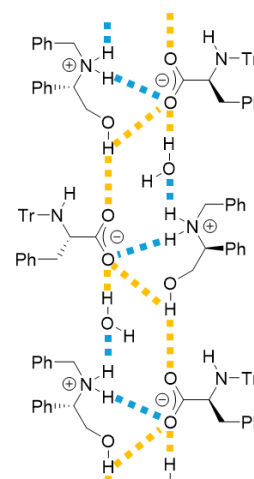
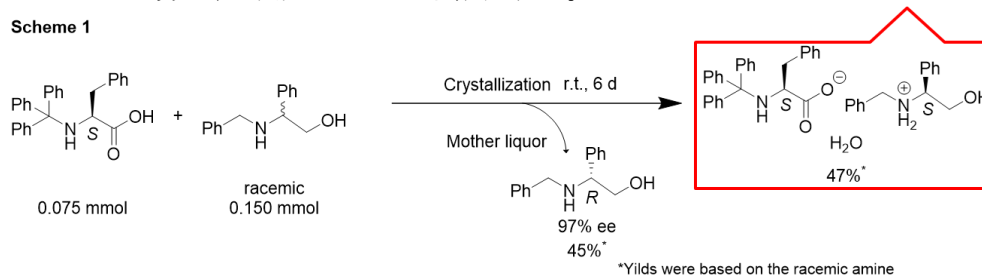


Fig. 1 Hydrogen-bonding networks in hydrate crystals of *SS* salt.

Scheme 1



- 1) K, Megumi.; M, Akazome. *et al. Cryst. Growth. Des.* **2012**, 12, 5680. 2) K, Kodama. *et al. Chirality* **2024**, 36, e23630.

2,5-ジメチル-*p*-フェニレン環を有するジアンモニウム軸状分子の合成と酸化還元応答性環状分子との擬ロタキサン形成

(信州大理) ○福井 裕奈・太田 哲

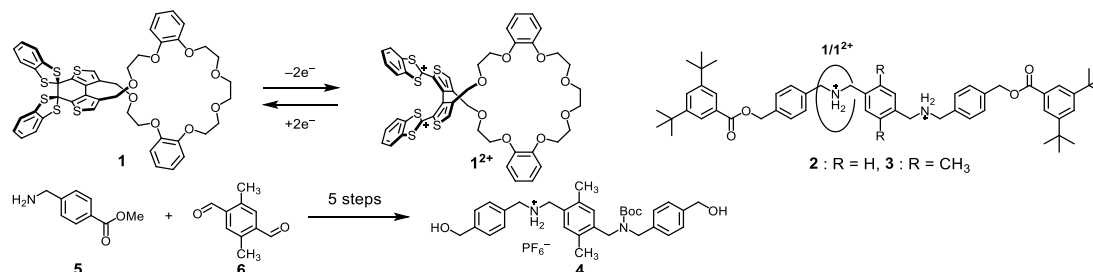
Synthesis of a Diammonium Axle Molecule Containing a 2,5-Dimethyl-*p*-phenylene Unit and Pseudo-rotaxane Formation with a Redox-responsive Ring Molecule (*Fac. sci., Shinshu Univ.*)

○Yuna Fukui, Akira Ohta

Previously, we studied rotaxane **2** composed of a redox-responsive ring molecule **1** and a diammonium axle molecule containing a *p*-phenylene unit¹⁾. It was expected that the translational motion of the ring on the axle could be controlled by the change in the size of the crown ether ring upon redox reactions, but the shuttling rate did not change between the neutral and oxidized forms. In the present work, we have designed rotaxane **3** containing a bulkier 2,5-dimethyl-*p*-phenylene unit between the secondary ammonium cation sites, and investigated the synthesis of precursor axle molecule **4** and its complexation with **1**. Axle molecule **4** was synthesized from compounds **5** and **6** through a five-step reaction in 33% overall yield. In the ¹H NMR spectra, the proton signals of **1** were broadened and shifted upon addition of **4**, suggesting the formation of a pseudo-rotaxane.

Keywords : Rotaxane; Pseudo-rotaxane; Diammonium Cation; Redox-responsive Host; Crown Ether

以前我々は、酸化還元応答性環状分子 **1** と *p*-フェニレン環を有するジアンモニウム軸状分子からなるロタキサン **2** の研究を行った¹⁾。ロタキサン **2** では、環状分子 **1** の酸化還元に伴う空孔サイズの変化によってシャットリング速度が変化することが期待されたが、実際にはそのような変化は認められなかった。本研究では、第二級アンモニウムカチオン部位の間に、よりかさ高い2,5-ジメチル-*p*-フェニレン環を有するロタキサン **3** を設計し、その前駆体の軸状分子 **4** の合成および環状分子 **1** との錯形成を検討した。軸状分子 **4** の合成は、化合物 **5** と **6** から5段階の反応により行った(化合物 **6** からの収率33%)。環状分子 **1** へ軸状分子 **4** を添加して¹H NMR測定を行った結果、環状分子 **1** のシグナルの形状や化学シフトが変化し、擬ロタキサンを形成することが示唆された。



1) 壁谷 菜月, 太田 哲, 日本化学会第 104 春季年会, **2024**, P2-3am-38.

アントラキノン骨格と 2-(2-チエニル)-1,3-ベンゾジチオリウム部位からなる酸化還元応答性ホストの合成と性質

(信州大理) ○押野 友和・前田 凌佑・太田 哲

Synthesis and Properties of a Redox-responsive Host Consisting of 2-(2-thienyl)-1,3-benzodithiolium and Anthraquinone Units (*Fac. Sci., Shinshu Univ.*) ○Oshino Tomokazu, Maeda Ryosuke, Akira Ohta

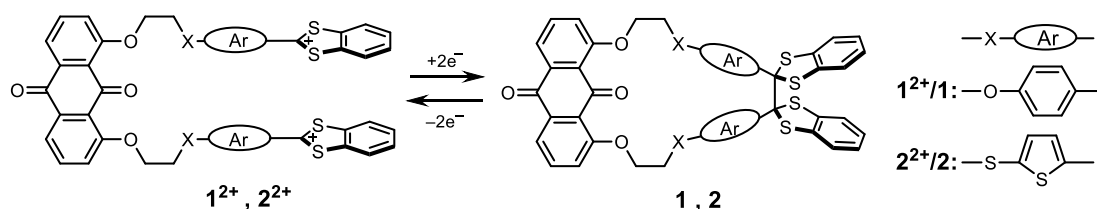
Previously, we synthesized a redox-responsive host 1^{2+} having two 2-phenyl-1,3-benzodithiolium units as guest-recognition sites at the 1,8 positions of anthraquinone and revealed that it binds electron-rich guest molecules.¹⁾ In this study, we designed and synthesized $2/2^{2+}$, in which the phenoxy units of $1/1^{2+}$ are replaced by a thienylthio units, and investigated the effect of the thienylthio units on the redox and complexation behaviors.

Dication 2^{2+} (BF_4^-)₂ was synthesized from chrysazine via eight-step reactions. The cyclic voltammogram of 2^{2+} showed redox waves typical 1,3-benzodithiolium units, suggesting interconversion of 2^{2+} and **2**. Reduction of dication 2^{2+} (BF_4^-)₂ with cobaltocene gave the **2**, and oxidation of neutral molecule **2** with aminium salt regenerated 2^{2+} as SbCl_6^- salt. The ^1H NMR spectra of 2^{2+} in $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1) with electron-rich molecules such as perylene showed a significantly change in the chemical shifts of the 2-(2-thienyl)-1,3-benzodithiolium moiety, suggesting complexation. On the other hand, **2** did not show complexation.

Keywords : Redox-responsive Host, Molecular Recognition, 1,3-benzodithiolium, Thiophene

以前我々は、アントラキノンの 1,8 位にゲスト認識部位として 2 つの 2-フェニル-1,3-ベンゾジチオリウム部位を導入した酸化還元応答性ホスト 1^{2+} を合成し、 1^{2+} が電子豊富なゲスト分子を包接することを明らかにした。¹⁾ 本研究では、 $1/1^{2+}$ のフェノキシ部位をチエニルチオに変更した $2/2^{2+}$ を設計、合成し、酸化還元挙動や錯形成挙動に及ぼすチエニルチオ部位の効果について検討した。

クリサジンから 8 段階の合成によりジカチオン 2^{2+} (BF_4^-)₂ を得た。 2^{2+} (BF_4^-)₂ のサイクリックボルタモグラムでは、 2^{2+} の還元で生成した中性分子 **2** の酸化波が観測された。また、ジカチオン 2^{2+} をコバルトセンで還元すると中性分子 **2** が得られ、これをアミニウム塩で酸化するとジカチオン 2^{2+} が SbCl_6^- 塩として再生した。 2^{2+} (BF_4^-)₂ の $\text{CDCl}_3/\text{CD}_3\text{CN}$ (1:1) 溶液に、ペリレンなど電子豊富な分子を添加し ^1H NMR スペクトルを測定した結果、2-(2-チエニル)-1,3-ベンゾジチオリウム部位の化学シフトが顕著に変化し、錯形成が示唆された。一方、中性分子 **2** は錯形成を示さなかった。



1) 林 佑弥, 太田 哲, 日本化学会第 101 春季年会, 2021, P03-2am-38

複数の芳香族リンカーをもつ γ -シクロデキストリン二量体の合成とゲスト包接能の評価

(阪大院工¹) ○安達 優悟¹、重光 孟¹、木田 敏之¹

Synthesis of γ -Cyclodextrin Dimers with Multiple Aromatic Linkers and their Evaluation of Guest Inclusion Ability (¹Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Yugo Adachi¹, Hajime Shigemitsu¹, Toshiyuki Kida¹

Long-chain unsaturated fatty acids (LUFAs), major components of vegetable oils and fish oils, exhibit different physiological activities depending on subtle structural differences. The development of separation methods for specific unsaturated fatty acid components from vegetable and fish oils with high efficiency and purity is strongly desired. We recently synthesized CD dimers consisting of two α - or β -cyclodextrin (CD) molecules linked by multiple linkers, and found that they exhibit *trans*- or *cis*-fatty acid-selective inclusion ability depending on the ring size of the CD component. In this study, we synthesized a γ -CD dimer with a larger inclusion space and examined its inclusion ability for LUFAs. The γ -CD dimer was successfully synthesized from γ -CD in three steps by the protection of the 6-OH groups of γ -CD, the reaction with *p*-xylylene dibromide, and then the deprotection. The γ -CD dimer showed selective adsorption ability for methyl linoleate over methyl oleate and in hexane.

Keywords : cyclodextrin, dimer, long-chain unsaturated fatty acids, inclusion complex, molecular recognition

植物油や魚油中に多く含まれる長鎖不飽和脂肪酸は、わずかな構造の違いにより異なる生理活性を示すことが知られており、これらの油中から特定の不飽和脂肪酸成分を高効率かつ高純度で取り出すための分離法の開発が求められている。我々は最近、 α -あるいは β -シクロデキストリン (CD) 二分子を複数のリンカーで結合させた CD 二量体を合成し、これらが CD の環サイズに応じてトランスあるいはシス脂肪酸選択的な包接能を示すことを明らかにした。本研究では、より大きな包接空間をもつ γ -CD 二量体を合成し、長鎖不飽和脂肪酸に対する包接能を検討した。 γ -CD の 6 位水酸基を保護した後、8 つの *p*-キシリレンリンカーで γ -CD 二分子を連結させ、最後に脱保護を行うことで、 γ -CD から 3 段階で γ -CD 二量体を合成した。 γ -CD 二量体を用いて、ヘキサン中のオレイン酸メチルとリノール酸メチルに対する吸着能を検討したところ、リノール酸メチル選択的な吸着が認められた。

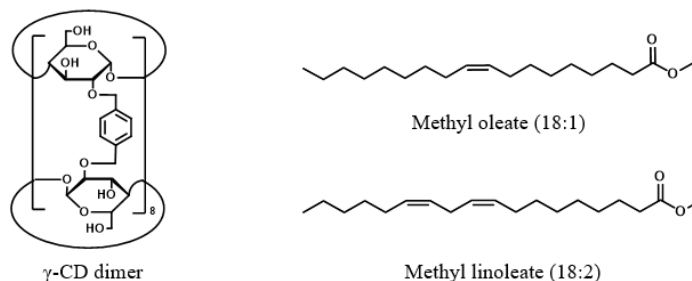


Figure 1. Chemical structure of γ -CD dimer, methyl oleate, and methyl linoleate.

アゾベンゼンを有するメラミン誘導体とリボフラビン誘導体が形成するキラル超分子ゲルの開発

(島根大院自然科学¹・National Kaohsiung University of Science and Technology²) ○石毛丹子¹・Cheng-Wei Huang²・飯田 拓基¹

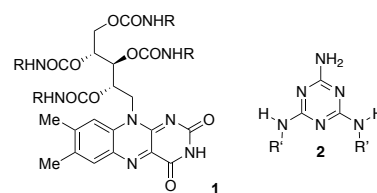
Development of Chiral Supramolecular Gel constructed by Carbamoylated Riboflavins and Melamines bearing Azobenzene Units (¹*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*, ²*National Kaohsiung University of Science and Technology*) ○Nico Ishige,¹ Cheng-Wei Huang,² Hiroki Iida¹

Riboflavin, commonly known as vitamin B₂, is an optically active organic molecule with attractive functions. Recently, our group demonstrated that carbamoylated riboflavins and achiral melamine derivatives can form supramolecular gels by the self-assembly in various organic solvents. In this study, we synthesized melamine derivatives bearing azobenzene units, which undergo *cis-trans* isomerization easily by light irradiation, and investigated their gelation behavior when mixed with riboflavin derivatives in various organic solvents. The structure and chiroptical property of the obtained supramolecules were also elucidated in detail.

Keywords : *Organogel; Supramolecule; Flavin; Melamine; Azobenzene*

リボフラビン (ビタミン B₂)は、光学活性部位を有し、酸化還元能や有機触媒能、光受容能などの多彩な機能を発現するキラル機能性分子である。そのため、リボフラビン誘導体を導入した超分子は、超分子ゲルの特徴である高い刺激応答性とリボフラビン由来の魅力的な機能を併せ持つユニークな機能性材料になることが期待できる¹⁾。

最近我々の研究室では、リボフラビンのリビチル部位のヒドロキシ基をカルバモイル化したリボフラビン誘導体 **1** と、メラミン誘導体 **2** を用いた超分子ゲルの開発に成功している²⁾。本研究では、光照射で容易にシス-トランス異性化が生じるアゾベンゼン部位³⁾を導入したメラミン誘導体を合成し、それらがフラビン誘導体と有機溶媒中で自己集合することで、ゲル化することを見出した。構造を変えた種々のアゾベンゼン含有メラミン誘導体を合成し比較することで、それらの構造がゲル化能や形成する超分子構造、キラル特性などを与える影響について調べたので報告する。



- 1) a) H. Iida, S. Iwahana, T. Mizoguchi, E. Yashima, *J. Am. Chem. Soc.*, **2012**, 134, 15103. b) H. Iida, M. Miki, S. Iwahana, E. Yashima, *Chem. – Eur. J.*, **2014**, 20, 4257.
- 2) M. Oka, R. Kozako, Y. Teranishi, Y. Yamada, K. Miyake, T. Fujimura, R. Sasai, T. Ikeue, H. Iida, *Chem. – Eur. J.*, **2024**, 30, e202303353.
- 3) a) M. –T. Hung, C.–W. Huang, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6, 8200. b) F. Xu, B. L. Feringa, *Adv. Mater.*, **2023**, 35, 2204413.

カルバモイル化リボフラビンが構築する超分子オルガノゲルのキラル光学特性と不斉吸着能

(島根大総合理工¹・島根大院自然科学²) ○唐木田 渚彩¹・山田 雄太²・飯田 拡基^{1,2}

Chiroptical Properties and Chiral Adsorption Ability of Supramolecular Organogels Formed by Carbamoylated Riboflavins (¹*Interdisciplinary Faculty of Science and Engineering, Shimane University*, ²*Graduate School of Natural Science and Technology, Shimane University*) ○Nagisa Karakida,¹ Yuta Yamada,² Hiroki Iida^{1,2}

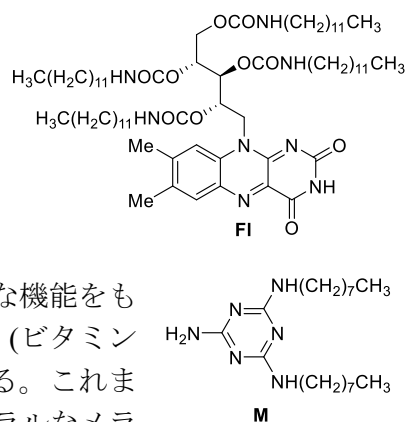
We have developed chiral polymers and supramolecules based on riboflavin (vitamin B₂) with the expectation that they could be applied as chiral materials with unique functions involving chiral recognition ability.

By mixing a carbamoylated riboflavin (**FI**) with an achiral melamine derivative (**M**) in an organic solvent, a 2:1 complex is formed, which is further associated to form a helical supramolecular structure, and the solution is gelled. In this study, we report that the structure of the carbamoyl group introduced into the riboflavin derivative has a significant effect on the supramolecular structure and its chiroptical property. Furthermore, we found that the asymmetric adsorption ability of the obtained chiral supramolecular gels is highly dependent on the structure of the carbamoyl group.

Keywords : Organogel; Supramolecule; Flavin; Melamine; Chiral Adsorption

キラル化合物の光学分割には、一般的にキラルカラムを用いる高速液体クロマトグラフィー法が使用されるが、高価な装置が必要であり、迅速な分析にも不向きである。そこでより簡便にキラル化合物を識別・光学分割できるキラル材料の開発が進められている。

我々のグループでは、不斉識別能などのユニークな機能をもつキラル材料として利用するために、リボフラビン (ビタミン B₂) を含有するキラル高分子や超分子を開発している。これまでに、カルバモイル化したリボフラビン (**FI**) をアキラルなメラミン誘導体 (**M**) と有機溶媒中で混合すると、2:1 の比で会合して、らせん状の超分子構造を構築し、キラルな超分子ゲルが得られることを見出している¹⁾。本研究では、リボフラビンに導入したカルバモイル基の構造が、形成する超分子構造やキラル光学特性に大きな影響を与えることを見出した。さらに得られた超分子ゲルを用いてキラル化合物の不斉吸着を行ったところ、その不斉識別能も大きく変化することが分かったため、これらについて報告する。



1) M. Oka, R. Kozako, Y. Teranishi, Y. Yamada, K. Miyake, T. Fujimura, R. Sasai, T. Ikeue, H. Iida, *Chem.-Eur. J.*, **2024**, 30, e202303353.

ビオロゲン集合体をプラットフォームとする超分子光触媒の開発

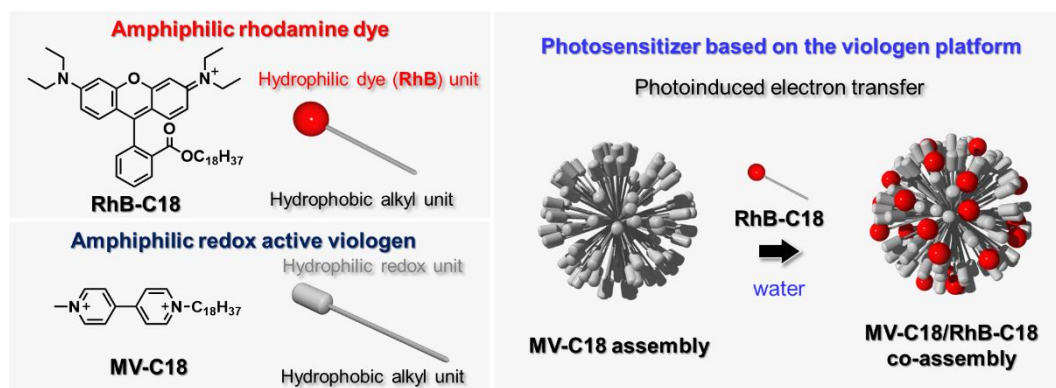
(阪大院工) ○定兼 菜帆・重光 孟・芳川 彩・飯室 祐也・木田 敏之

Development of supramolecular photocatalysts using viologen assemblies as a platform
(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Naho Sadakane, Hajime Shigemitsu,
Aya Yoshikawa, Yuya Imuro, Toshiyuki Kida

Photocatalysis has attracted much attention as an important approach for clean energy generation. We have discovered that ionic organic dyes acquire photocatalytic activity through the self-assembly in water. We created supramolecular photocatalysts based on xanthene and cyanine dyes and successfully demonstrated hydrogen evolution and organic oxidation in water. However, their durability and quantum yield remain low. In this study, we developed a hybrid photocatalyst using redox-active viologen (MV) and rhodamine (RhB) to improve the performance of the supramolecular photocatalyst. In this presentation, we report on the durability and quantum yield of **RhB/MV** supramolecular assemblies during hydrogen peroxide evolution.

Keywords : Photocatalyst; Artificial Photosynthesis; Supramolecular Assembly; Aqueous Reaction; Small Molecule Activation

光触媒は、クリーンなエネルギー創出のための重要なマテリアルとして注目を集めている。我々は、イオン性色素分子が水中で自己集合することで、光触媒活性を獲得することを見出し、これを超分子光触媒と称して研究を行っている¹。これまでキサンテンやシアニン色素を利用した「超分子光触媒」を創製し、水中での水素発生や有機酸化反応に成功してきた²。しかしながら、色素分子の耐久性および量子収率が低いことが課題であった。本研究では、酸化還元活性なビオロゲン (MV) とローダミン (RhB) を共集合させて **RhB/MV** 複合型超分子光触媒を創製し、機能（耐久性および量子収率）の向上を試みた。この超分子集合体は、**RhB/MV** 間での光誘起電荷分離状態を形成し、酸素還元反応による過酸化水素の発生が可能であった。本発表では、本反応の詳細および機能（耐久性および量子収率）について報告する。



- 1) H. Shigemitsu, Y. Tani, T. Tamemoto, T. Mori, X. Li, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Kida, *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 11843.
- 2) H. Shigemitsu, T. Tamemoto, K. Ohkubo, T. Mori, Y. Osakada, M. Fujitsuka, T. Kida, *Chem. Commun.* **2021**, *57*, 11217.

アキラルなピレン誘導体のマルチ磁場誘起円偏光発光特性

(¹近畿大・²横浜国立大) ○大瀬 悠喜¹・岩崎 寛¹・柳橋 良彦¹・伊藤 傑²・今井 喜胤¹

Magnetic field-induced multi-circularly polarized luminescence properties of achiral pyrene derivatives. (¹Kindai University, ²YOKOHAMA National University) ○Haruki Ose,¹ Hiroshi Iwasaki,¹ Yoshihiko Yanagibashi,¹ Suguru Ito,² Yoshitane Imai¹

In this study, we synthesized achiral pyrene derivatives **1-4** and investigated their MCPL properties in various forms. Pyrene derivatives **1-4** showed a MCPL in solution state and **3** and **4** showed mechanochromic (MC) properties by solid grinding.

Keywords : achiral; circularly polarized luminescence (CPL); magnetic circularly polarized luminescence (MCPL); pyrene

当研究室ではキラリティーを持たないアキラルな有機発光体であるピレンに、外部磁場を印加することで、磁気円偏光発光(MCPL)を発現させ、さらに印加する磁場の方向を変えることで MCPL の回転方向を反転させることに成功している。

本研究では、アキラルなピレン誘導体 **1-4** の合成を行い、その各種形態での MCPL 特性について検討した。

ピレン誘導体 **1-2** は 1-hydroxypyrene を出発物質として、炭酸カリウムを用いたエーテル合成により、それぞれ収率 92%、31%で得ることに成功した。さらに、ピレン誘導体 **3-4** は 1-pyrenecarboxylic acid を出発物質として、それぞれ収率 21 %、30 % で合成することに成功した。

ピレン誘導体 **1-4** に溶液中、磁場を印加し、MCPL 測定を行ったところ、全てのピレン誘導体において MCPL を観察した。ピレン誘導体 **1** では CH₂Cl₂ 溶液中、404 nm、異方性因子(g 値) = 1.0×10^{-3} で(Fig. 1)、PMMA film 状態で、381 nm、g 値 = 1.7×10^{-3} で、増強された MCPL の発現に成功した(Fig. 2)。

ピレン誘導体 **3** および **4** は、固体混合により発光色が変化し、ピレン誘導体 **3** では CHCl₃ 溶液中、391 nm で MCPL の取り出しに成功(Fig. 3)、興味深いことに、**1** と比べ MCPL の符号の反転が見られた。固体状態では、乳鉢ですりつぶした後、467 nm、異方性因子(g 値) = 2.7×10^{-4} で MCPL 発光の観測に成功した(Fig. 4)。

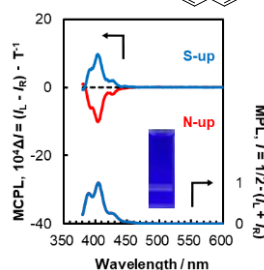
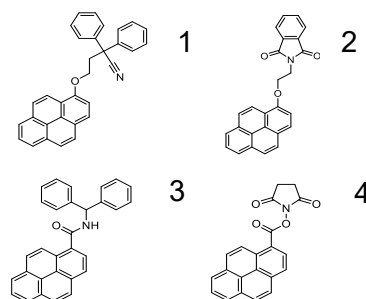


Fig. 1 MCPL and MPL spectra of **1** in CH₂Cl₂ (1.0×10^{-3} M)

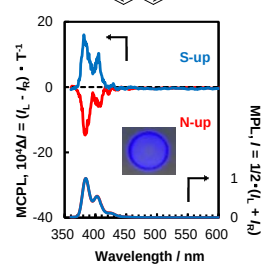


Fig. 2 MCPL and MPL spectra of **1** in PMMA film

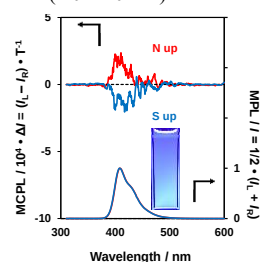


Fig. 3 MCPL and MPL spectra of **3** in CHCl₃ (1.0×10^{-5} M)

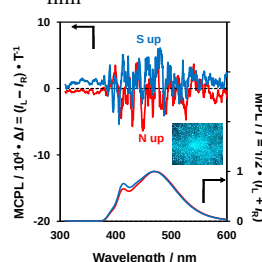


Fig. 4 MCPL and MPL spectra of **3** in solid state (After grinding)

拡張 π 電子系ペリレンジイミド液晶材料の電場誘起円偏光発光 (ECPL)

(¹近畿大学・²立命館大学・³大阪産業技術研究所) ○秋山 穂乃佳¹・鈴木 太哉¹・金子 光佑²・花崎 知則²・静間 基博³・今井 喜胤¹

Electric-field-induced circularly polarized luminescence (ECPL) of extended π -electron perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide liquid crystal materials (¹Kindai University, ²Ritsumeikan University, ³Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)

○Honoka Akiyama,¹ Daiya Suzuki,¹ Kosuke Kaneko,² Tomonori Hanasaki,² Motohiro Shizuma,³ Yoshitane Imai¹

In this study, we report the synthesis of N,N'-bis-(1-phenylethyl)-1,7-bis(1-phenylethynyl)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (BPP-EthyPh) and N,N'-bis-(1-cyclohexylethyl)-1,7-bis(ethynylbenzene)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (CPDI-EthyPh). Furthermore, liquid crystal devices were prepared using 5CB liquid crystal, and these devices exhibited CPL switching properties.

Keywords: chiral; circularly polarized luminescence (CPL); electric field; liquid crystal; perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide

当研究室ではこれまでに、AIEnh(凝集誘起増強)CPL 特性を有する光学活性なペリレンジイミド発光体 N,N'-bis-(1-phenylethyl)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (BPP)とペリレンジイミド発光体の光学活性部位にシクロヘキサン環を導入した N,N'-bis-(1-Cyclohexylethyl)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (CPDI)を合成し、液晶である 4-Cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) にドープリ、液晶デバイスを作製、円偏光発光(CPL)特性の発現に成功している。¹⁾

本研究では、BPP と CPDI のベイポジジョンに三重結合とフェニル基を導入した N,N'-bis-(1-Phenylethyl)-1,7-bis(1-phenylethynyl)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (BPP-EthyPh) と N,N'-bis-(1-Cyclohexylethyl)-1,7-bis(ethynylbenzene)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (CPDI-EthyPh) を合成し、5CB 液晶を用いてデバイス液晶を作製し、CPL 特性の発現について検討した。この結果、電流の ON-OFF により CPL スイッチングに成功した。

1) *ChemPhotoChem*, **2023**, 8, 4, e202300224.

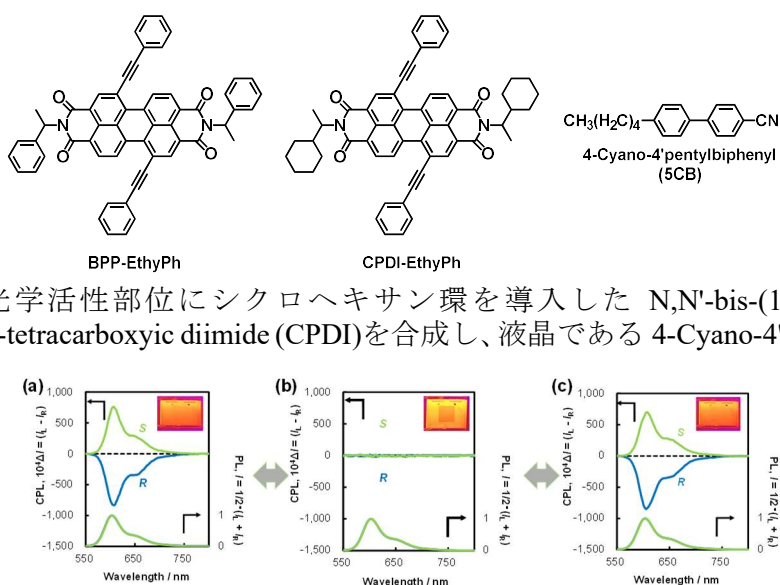


Fig. 1 CPL (upper) and PL (lower) spectra (a) and (c) at 0V, (b) at 30V of (R)-, (S)-CPDI-EthyPh/5CB devices.

光学活性ペリレンジイミド液晶材料における 電場誘起円偏光発光(ECPL)特性

(¹近畿大学・²立命館大学・³大阪産業研究所)○山下 雄大¹・寺久保 和希¹・
鈴木 太哉¹・金子 光佑²・花崎 知則²・静岡 基博³・今井 喜胤¹

Electric-field-induced circularly polarized luminescence (ECPL) properties in optically active perylenediimide liquid crystal material (¹Kindai University, ²Ritsumeikan University, ³Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology) ○Yudai Yamashita,¹
Kazuki Terakubo,¹ Daiya Suzuki,¹ Kosuke Kaneko,² Tomonori Hanasaki,² Motohiro Shizuma,³
Yoshitane Imai¹

In this study, two types of perylene luminophores **1** and **1-BNP** were prepared by changing the chiral site of **BPP** to *sec*-butyl group and 1-naphthylethyl group instead of ethylphenyl group. In addition, liquid crystal devices were prepared and their circularly polarized luminescence (CPL) properties were evaluated under various external environments.

Keywords: Chiral; Circularly polarized electroluminescence (ECPL); Circularly polarized luminescence (CPL); Perylene; Switching

当研究室ではこれまで、AIE-CPL(凝集誘起増強 CPL)特性を有する、光学活性なペリレンジイミド発光体 **BPP** を合成し、円偏光発光(CPL)の発現に成功している¹⁾。

本研究では、光学活性部位をエチルフェニル基から *sec*-ブチル基に変えた **1** と、1-ナフチルエチル基に変えた **1-BNP** の合成を行い、液晶デバイスを作成、外部環境を変化させた際の CPL 特性について検討した。まず、3,4,9,10-perylenetetracarboxylicdianhydride を出発物質として、(*R,R*)-**1** を 82%、(*S,S*)-**1** を 72%、(*R,R*)-**1-BNP** を 60%、(*S,S*)-**1-BNP** を 70%の収率で得た。続いて得られた **1** を PMMA-film 化し、CPL 測定をおこなったところ、極大 CPL 波長(λ_{CPL}) 529 nm、異方性因子($|g_{\text{CPL}}|$) 1.65×10^{-3} で CPL を観測した。そこで、**1** および **1-BNP** を 5CB に溶解させ、液晶デバイスを作成し、電場円偏光発光(ECPL)および温度可変型円偏光発光(TCPL)の測定をおこなった。その結果、**1** において電場の有無で ECPL のスイッチング (Fig 1. upper)、および温度変化による TCPL のスイッチングに成功した(Fig 1. lower)。 **1-BNP** に関して ECPL および TCPL スwitchングに成功した。

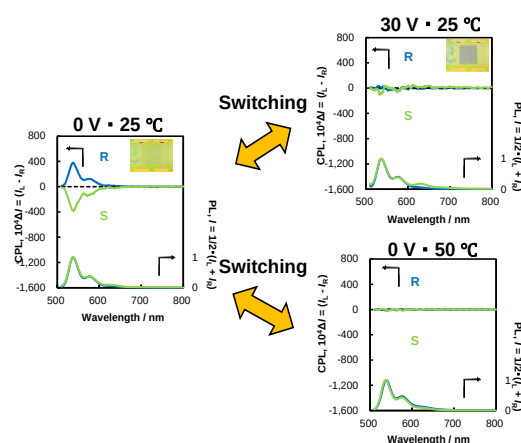
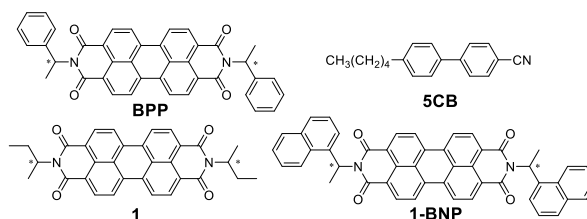


Fig 1. CPL and PL properties of 1/5CB devices

- 1) *RSC Advances*, **2019**, 9, 1976-1981.
Tetrahedron, **2019**, 75, 2944-2948.

発光性フロログルシノール誘導体の結晶構造と薄膜化

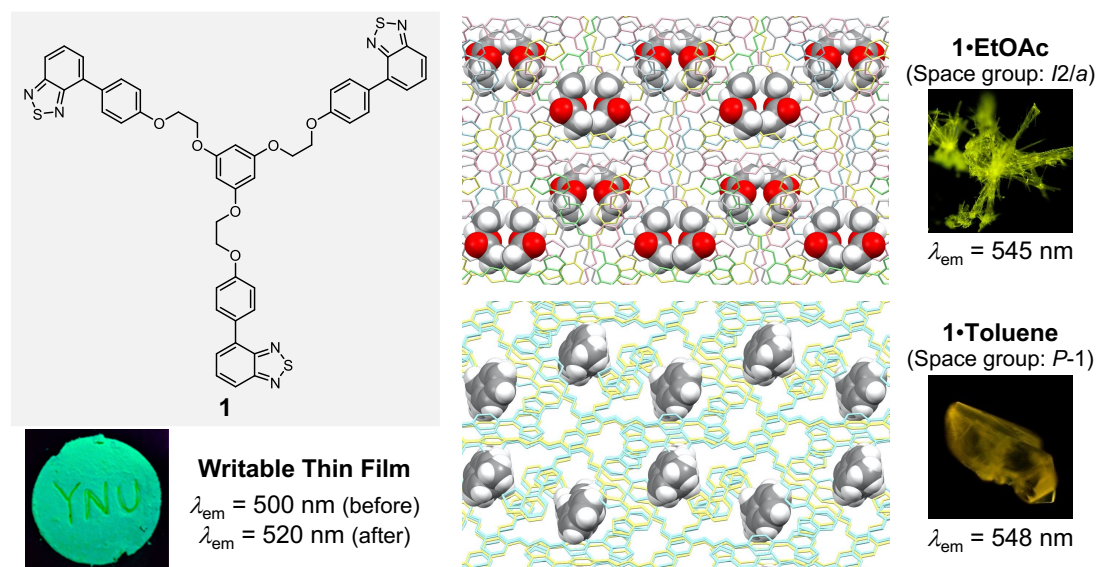
(横浜国大理工¹・JST さきがけ²) ○岩崎 敦也¹・伊藤 傑^{1,2}

Crystal Structure and Thin Film Formation of Luminescent Phloroglucinol Derivative
(¹College of Engineering Science, Yokohama National University, ²PRESTO, JST) ○Atsuya Iwasaki,¹ Suguru Ito^{1,2}

Organic crystals that change their luminescent color in response to external stimuli are expected to be used in sensors and other applications. However, the difficulty of molding and processing them is a challenge for their practical use. Herein, a phloroglucinol derivative **1** with luminescent moieties was synthesized, and blue-green-emissive and yellow-emissive crystals were obtained depending on the crystallization method. In particular, the blue-green-emissive fibrous crystals obtained by the reprecipitation method molded into writable thin films that switch the luminescence color to green when mechanical stimuli are applied. In contrast, yellow-emissive crystals with different space groups were obtained by recrystallization.

Keywords : Organic Crystal; Solid-State Luminescence; Polymorphism; Stimuli-Responsive Luminescence; Fluorescent Sensor

外部刺激に応答して発光色が変化する有機結晶は、センサーなどへの応用が期待されているが¹⁾、成形や加工が困難な点が実用化に向けた障壁となっている。今回、発光部位を導入したフロログルシノール誘導体 **1** を合成したところ、結晶化方法の違いに応じて青緑色または黄色に発光する結晶が得られた。特に、ジクロロメタン/ヘキサンを用いた再沈法では、青緑色（発光極大波長： $\lambda_{em} = 500$ nm）に発光する繊維状結晶が得られ、柔軟な薄膜として成形できた。薄膜に機械的刺激を加えると緑色発光（ $\lambda_{em} = 520$ nm）へ変化し、文字を書き込み可能であった。一方、酢酸エチルやクロロホルム、THF などの溶液から結晶化すると、黄色に発光（ $\lambda_{em} = 545$ nm）する空間群 *I2/a* の単斜晶系の結晶が得られた。また、トルエン溶液から再結晶した場合にも黄色発光（ $\lambda_{em} = 548$ nm）する結晶が得られたが、空間群 *P-1* の三斜晶系の結晶であった。



1) S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 649 (review).

コレステリック半導体の液晶性・電荷輸送性に対するキラル部位近傍の置換基の影響

(香川大創造工¹・神戸大院工²・先端膜工学³・産総研健康医工⁴) ○清水康太郎¹・國廣誠貴¹・森下修平¹・原光生¹・鶴町徳昭¹・舟橋正浩^{2,3,4}

Influence of the substituents near the chiral centers on the mesomorphic and carrier transport properties of cholesteric semiconductors based on PPV units (¹Fac. Eng. Des., Kagawa Univ., ²Grad. School Eng., Kobe Univ., ³Res. Cent. Adv. Membr. Film Tech., Kobe Univ., ⁴Health Med. RI, AIST) ○Kotaro Shimizu,¹ Masaki Kunihiro,¹ Shuhei Morishita,¹ Mitsuo Hara,¹ Noriaki Tsurumachi,¹ Masahiro Funahashi^{2,3,4}

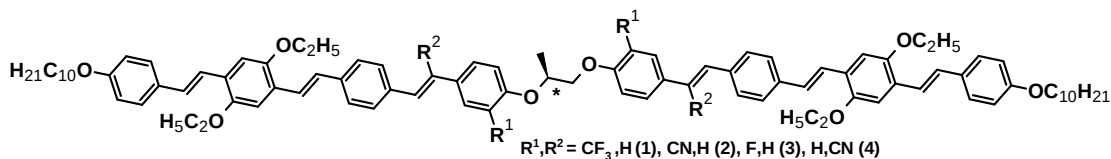
Periodic helical structures are formed in a cholesteric phase. When light with a wavelength corresponding to the helical period is emitted inside the structure, circularly polarized light in the same direction as the helical structure is trapped, resulting in the amplification of light. This optical property is expected to be applied to circularly polarized light-emitting devices and organic semiconductor lasers.

We have studied dimeric cholesteric semiconductors based on oligo(*p*-phenylenevinylene) units as chromophores, which show excellent luminescence properties even in the aggregated states. We have confirmed selective reflection at room temperature and hole transport in compounds bearing a bulky trifluoromethyl group near the chiral center. In this study, we synthesized compounds with different substituents near the chiral centers in order to evaluate the substituents effect on the mesomorphic and carrier transport properties.

Keywords : cholesteric liquid crystal, circularly polarized luminescence, carrier transport

コレステリック液晶は、分子が周期的ならせん構造を形成する。そのらせん周期は可視光の波長程度であり、らせん周期に対応した波長の光を当てた時、らせん構造と同じ向きの円偏光を反射し、逆向きの円偏光を透過する性質がある。そのため構造内部でらせん周期に対応した波長の光を発光させると、らせん構造と同じ向きの円偏光が閉じ込められることで光の増幅が起きる。この光学的特性を用いて円偏光発光素子や有機半導体レーザーへの応用が期待されている。

我々は、凝集状態でも優れた発光特性を示すオリゴ(*p*-フェニレンビニレン)をクロモフォアとするコレステリック液晶性半導体の開発に取り組んでいる¹⁾。これまでに二量体型分子の側鎖に嵩高いトリフルオロメチル基を導入した化合物**1**では室温での選択反射とホール移動度を確認している¹⁾。本研究では、キラル部位近傍の置換基の影響を明らかにすることを目的とし置換基を変えた化合物を合成した。シアノ基を導入した化合物**2**は室温でコレステリックガラス相を示した。また、二重結合にシアノ基を導入した化合物**4**では、室温で選択反射を示し、反射バンドが発光スペクトルと重なっており、円偏光発光やバンド端での発光増強が期待できる。



- 1) M. Kunihiro *et al.*, *Mater. Adv.*, **3**, 8428 (2022).

水蒸気に応答して固体発光色が回復するメカノクロミック発光性プロリン誘導体

(横浜国大院理工¹・JST さきがけ²) ○陳 豪¹・伊藤 傑^{1,2}

Water-Vapor-Responsive Solid-State Emission Color Recovery of a Mechanochromic Luminescent Proline Derivative

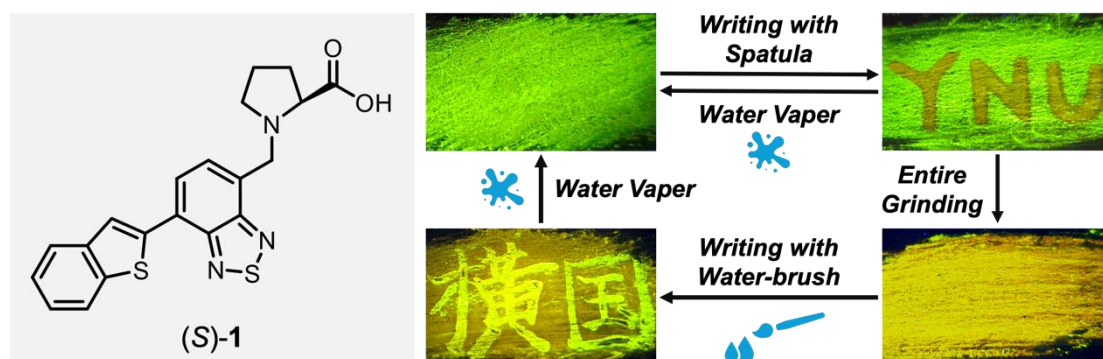
(¹Graduate School of Engineering Science, Yokohama National University, ²PRESTO, JST)

○Hao Chen,¹ Suguru Ito^{1,2}

Mechanochromic luminescent (MCL) molecular crystals typically recover their original emission color upon heating or exposure to organic solvents. Herein, we report that a proline derivative (*S*)-**1**, containing a donor–acceptor-type luminophore, exhibits an unusual MCL behavior, recovering its original emission color upon exposure to water vapor. Crystalline powder of (*S*)-**1** showed yellow-green emission, which changed to orange upon partial grinding with a spatula, enabling text to be written. After entire grinding to induce orange emission, writing with a water-loaded brush produced clearly visible text in yellow-green emission. In both cases, the entire emission color rapidly returned to the original yellow-green upon exposure to water vapor.

Keywords : Solid-State Luminescence; Organic Crystals; Water Vapor; Mechanochromic Luminescence

こするなどの機械的刺激を加えると発光色が変化するメカノクロミック発光 (MCL) 性分子結晶は、多くの場合、機械的刺激付与後の非晶質状態を加熱したり有機溶媒に曝露したりすると発光色が元に戻る¹⁾。今回、ドナー・アクセプター型の発光部位を有するプロリン誘導体(*S*)-**1**が、機械的刺激付与後に水蒸気を曝露すると発光色が回復する MCL を示すことを見出した。結晶性粉末の(*S*)-**1**は黄緑色 ($\lambda_{\text{em}} = 545 \text{ nm}$) に発光し、薬さじを用いて部分的に機械的刺激を加えると、発光色が橙色 ($\lambda_{\text{em}} = 576 \text{ nm}$) になることで文字を書き込むことができた。また、全体をこすって橙色発光とした後に、水を含ませた筆を用いて書き込むと、黄緑色に発光する文字が明瞭に観測された。書き込みを行った後の状態は、どちらも水蒸気を曝露することで、速やかに元の黄緑色発光を示す状態に回復した。



1) S. Ito, *Chem. Lett.* **2021**, 50, 649 (review).

1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン骨格を有するガドリニウム錯体のリン光性結晶の発光色制御

(近畿大理工¹⁾) ○鈴木 智也¹・小倉 歩¹・中井 英隆¹

Luminescent Color Control of Phosphorescent Crystals of a Gadolinium Complex with a 1,4,7,10-Tetraazacyclododecane Skeleton (¹*Fac. Sci. Eng. Kindai Univ.*) ○Tomoya Suzuki,¹ Ayumu Ogura,¹ Hidetaka Nakai¹

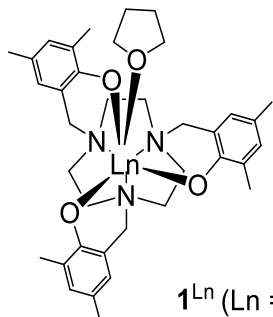
In our contributions to explore photo-functional gadolinium complexes, we have found that crystals of a gadolinium complex with a 1,4,7-triazacyclononane (tacn = C₆H₁₂N₃) skeleton, [$\{(\text{MeMeArO})_3\text{tacn}\}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{THF})\}$] (**1**^{Ln}, Ln = Gd, ^{MeMe}ArO = CH₂C₈H₈O, THF = C₄H₈O), exhibit blue phosphorescence at room temperature under air atmosphere.¹ Intriguingly, the emission color can be controlled by adding small amounts of various lanthanide complexes **1**^{Ln} (Ln = Sm, Tb, etc.) during recrystallization of complex **1**^{Gd}.

In this presentation, we report that crystals of a gadolinium complex with a 1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen = C₈H₁₆N₄) skeleton, [$\{(\text{MeMeArOH})(\text{MeMeArO})_3\text{cyclen}\}\text{Ln}^{\text{III}}\}$] (**2**^{Ln}, Ln = Gd), also shows blue phosphorescence at room temperature under air atmosphere, and that the emission color of the crystals can be controlled by using lanthanide complexes, **2**^{Ln} (Ln = Sm, Tb), with the same structure as **2**^{Gd}.

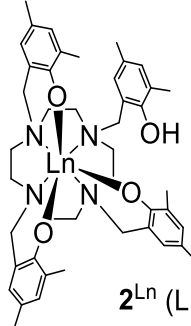
Keywords: Phosphorescent Crystals; Luminescent Color Control; Gadolinium Complex

我々は、光機能を有するガドリニウム錯体を探索する中で、1,4,7-トリアザシクロノナン(tacn = C₆H₁₂N₃)骨格を有するガドリニウム錯体[$\{(\text{MeMeArO})_3\text{tacn}\}\text{Ln}^{\text{III}}(\text{THF})\}$] (**1**^{Ln}, Ln = Gd, ^{MeMe}ArO = CH₂C₈H₈O, THF = C₄H₈O)の結晶が、「室温・空気下」で青色のリン光を示すことを見出している¹⁾。興味深いことに、錯体 **1**^{Gd}を再結晶する際に、種々のランタニド錯体 **1**^{Ln} (Ln = Sm, Tb 等)を少量添加することで発光色が制御できる。

本発表では、1,4,7,10-テトラアザシクロドデカン(cyclen = C₈H₁₆N₄)骨格を有するガドリニウム錯体[$\{(\text{MeMeArOH})(\text{MeMeArO})_3\text{cyclen}\}\text{Ln}^{\text{III}}\}$] (**2**^{Ln}, Ln = Gd)の結晶が、「室温・空気下」で青色のリン光を示すこと、さらに **2**^{Gd}と同じ構造を有するランタニド錯体 **2**^{Ln} (Ln = Sm, Tb)を用いて結晶の発光色が制御できることを報告する。



1^{Ln} (Ln = Gd, Sm, Tb, etc.)



2^{Ln} (Ln = Gd, Sm, Tb)

1) H. Nakai et al., *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 11620-11623.

共役ニトロキシラジカルを導入したビフェニレン誘導体の合成と性質

(慶大理工) ○求 幸成・森中 賢人・瀧井 優臣・三浦 洋平・吉岡 直樹

Synthesis and Properties of Biphenylene Derivatives with Conjugated Nitroxyl Radicals
(Faculty of Science and Technology, Keio University) ○Yukinari Motome, Kento Morinaka, Masaomi Takii, Youhei Miura, Naoki Yoshioka

Aromatic nitroxyl radicals with SOMO distribution over adjacent aromatic rings are expected to be used as spin centers for molecule-based magnetic materials. Our research group has focused on compound **1**, which contains a dihydroquinoline framework (Scheme 1)¹⁾. In **1**, the two phenyl rings at the 2-position form a rigid cardo structure, suppressing disproportionation reactions commonly observed in aromatic nitroxyl radicals, as well as antiferromagnetic coupling induced by close contact between NO groups²⁾.

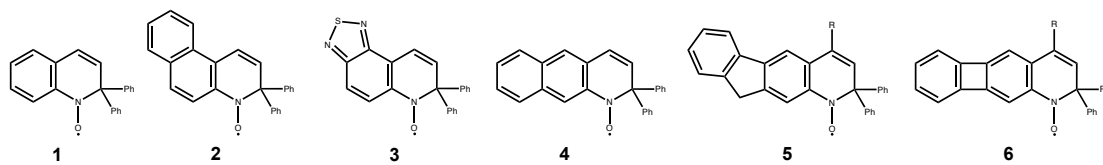
Additionally, derivatives **2** and **3**, modified at the *f*-edge, exhibit π - π stacking interactions in the crystalline state, forming dimers and layered structures, respectively. In contrast, compound **4**, with a benzannulated *g*-edge, forms lateral dimers through hydrogen bond. Magnetically, antiferromagnetic interactions were observed in **3** and ferromagnetic interactions in **4**^{3,4)}.

These findings demonstrate that the solid-state magnetic properties of **1** and its derivatives are significantly influenced by ring modifications, highlighting the potential of structural tuning in designing molecular magnetic materials. In the present study, to further explore derivatives, compounds **5** and **6**, incorporating fluorene and biphenylene frameworks, were synthesized and investigated.

Keywords : Stable Organic Radical; Fluorene; Biphenylene; Molecule-based Magnetism; Magnetic Property

芳香族ニトロキシラジカルは、隣接芳香環部位にも SOMO が広がるため、分子磁性体のスピン中心としての活用が期待されている。当研究室では、ジヒドロキノリン骨格を有する **1**(Scheme 1)に着目している¹⁾。**1**では2位の2個のフェニル環が剛直なカルド構造を形成し、芳香族ニトロキシラジカルで見られる不均化反応による反磁性化、NO 同士の接近に伴う反強磁性的な接近が抑制された²⁾。また、*f*辺を修飾した **2, 3**は結晶中で π - π スタッキングが見られ、それぞれ二量体、積層体を形成した。一方、*g*辺にベンゾ縮環した **4**は水素結合を介してラテラル方向に二量体を形成した。磁気的には、**3**では反強磁性的、**4**では強磁性的な相互作用が見られた^{3,4)}。

このように **1**の類縁体では、環修飾により固体磁気特性が大きく変化することは興味深い。本研究では、類縁体のさらなる探索を進めるためにフルオレン環およびビフェニレン環を導入した **5**および**6**について検討した。



Scheme 1

1) M. Colonna, L. Greci, M. Poloni, *J. Heterocycl. Chem.*, **1980**, 17, 1473.

2) M. Yao, H. Shibuya, T. Kato, H. Inoue, N. Yoshioka, *Polyhedron*, **2005**, 24, 2828.

3) M. Yao, S. Asakura, M. Abe, H. Inoue, N. Yoshioka, *Cryst. Growth Des.*, **2005**, 5, 413.

4) M. Yao, H. Inoue, N. Yoshioka, *Chem. Phys. Lett.*, **2005**, 402, 11.

n-ブチル基を導入したジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体の分子凝集過程

(長野県諏訪清陵高等学校¹・信州大院総合理工²・信州大教育³) ○峯村 和光¹・上松 稜大¹・井上 遼¹・丹沢 優香¹・真壁 啓太¹・市原 一模¹・中原 拓紀³・藤本 悠史²・伊藤 冬樹^{2,3}

Aggregation process of Dibenzoylmethanato Boron Difluoride Complex with n-butyl group (¹Suwaseiryō high school, ²Grad. Sch. of Sci. and Tech., Shinshu Univ., ³Inst. of Edu., Shinshu Univ.) ○Kazumitsu Minemura¹, Ryota Uematsu¹, Ryo Inoue¹, Yuka Tanzawa¹, Keita Makabe¹, Kazunori Ichihara¹, Hironori Nakahara³, Yushi Fujimoto², Fuyuki Ito^{2,3}

These days, aggregation-induced emission (AIE) molecules have attracted much attention. Dibenzoylmethanato boron difluoride complexes (BF₂DBM) exhibit AIE properties by introducing a methyl group at the α -position of the dioxaboroline ring. In this study, we synthesized α -substituted BF₂DBM derivatives with n-butyl group and evaluated AIE properties as a function of water fraction in acetone/water mixtures. The relation between the photophysical properties and the intermolecular stacking pattern based on the X-ray crystallography suggests the hierarchical aggregation behavior.

Keywords : *Dibenzoylmethanato Boron Difluoride Complex; Aggregation-Induced Emission; n-BuBF₂; Crystal Polymorphism*

我々は、ジベンゾイルメタンフッ化ホウ素錯体 (BF₂DBM) の α 位炭素に炭素数の異なるアルキル基を導入した分子を合成した¹⁾。これらの BF₂DBM 誘導体について蛍光特性の評価・比較を行ったところ、n-ブチル基を導入した分子 (n-BuBF₂) は、再沈法での蛍光スペクトルの顕著な変化や、結晶多形の発現など、特異な性質を示すことが分かった。そこで、本研究では、n-BuBF₂ の結晶状態の熱特性や蛍光特性を評価した。

再結晶法にて結晶を得たところ、ブロック状結晶および針状結晶の2種の結晶が析出した。X 線構造解析の結果、ブロック状は単量体、針状では二量体の構造をとると分かった。蛍光極大波長は、ブロック状では 490 nm、針状では 510 nm の値を示した、蛍光寿命については、ブロック状では 1.1 ns、針状では 10.3 ns となった。

2 種の結晶の示差走査熱量 (DSC) 測定の結果、針状では 165 °C で吸熱ピークを示し融解した。一方、ブロック状では融解に起因する 166 °C のピークに加え、153 °C のピークを示した。これは、ブロック状から針状への結晶 - 結晶相転移を示唆している。そこで、加熱に伴う蛍光変化を測定した。針状では、510 nm に蛍光極大波長を示し、加熱に伴う変化は見られなかった。一方、ブロック状では、30 °C では 490 nm にピークを示し、加熱に伴い波長が長波長側へシフトし、温度が 140 °C になったとき、ピークが 510 nm に達した。この結果は、DSC の結果と矛盾しない。

以上の結果より、針状結晶は熱力学的に安定な結晶多形であることが示唆された。

- 1) K. Ichihara, H. Koide, N. Miyasaka, K. Makabe, K. Moriya, K. Minemura, Y. Fujimoto, and F. Ito, *Annual Meeting on Chemical Society of Japan*, 2024, P1-2am-10.

イリジウムジチオナイト錯体の結晶が示す光応答挙動

(近畿大理工¹・近畿大院総理工²) ○小倉 海輝¹・梶原 悠²・中井 英隆^{1,2}

Photoresponsive Behavior of Crystals of an Iridium Dithionite Complex (¹*Faculty of Science and Engineering, Kindai University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Kindai University*) ○Kaiki Ogura,¹ Yuu Kajiwara,² Hidetaka Nakai^{1,2}

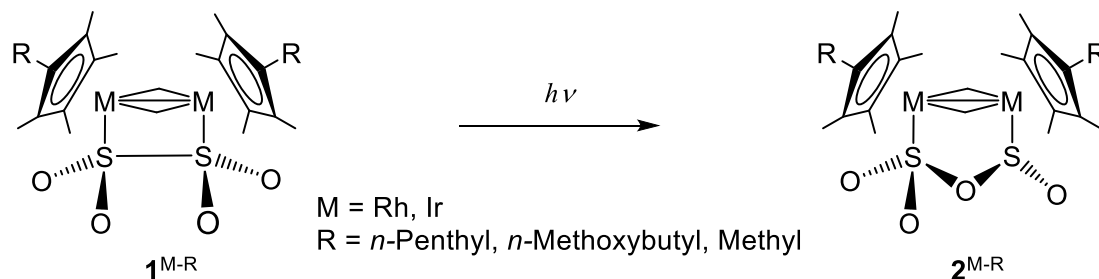
Photofunctional molecular crystals are fascinating materials that have the potential to exhibit optical functions that have not been possible with previous materials by controlling their molecular and crystal structures. In our contribution to develop the photofunctional molecular crystals, we have found that rod-like crystals of rhodium dinuclear complexes [(MCp^R)₂(μ-CH₂)₂(μ-O₂SSO₂)] (**1**^{M-R}, M = Rh, Cp^R = η⁵-C₅Me₄R, R = *n*-Pentyl, *n*-Methoxybutyl) with a photoresponsive dithionite ligand (μ-O₂SSO₂) show photoinduced bending behavior.^{1,2} The photoinduced bending behavior is achieved by the transformation of **1**^{Rh-R} into its isomer **2**^{Rh-R} upon photoirradiation. By replacing rhodium with iridium, it is expected that the photoresponsive behavior will change significantly.

In this presentation, we report the photoresponsive behavior of crystals of a dinuclear iridium complex **1**^{Ir-Methyl} (M = Ir, R = Methyl) bearing a dithionite ligand.

Keywords : Photoresponsive Crystals; Iridium Complex; Dithionite Complex

光機能性分子結晶は、分子構造や結晶構造を制御することで、これまでの材料では実現できなかった光学的機能を示す可能性のある魅力的な材料である。我々は、光機能性分子結晶の開発を進める中で、光応答性ジチオナイト配位子(μ-O₂SSO₂)を有するロジウム二核錯体[(MCp^R)₂(μ-CH₂)₂(μ-O₂SSO₂)] (**1**^{M-R}, M = Rh, Cp^R = η⁵-C₅Me₄R, R = *n*-Pentyl, *n*-Methoxybutyl)の棒状結晶が、光誘起屈曲挙動を示すことを見出している^{1,2)}。この光誘起屈曲挙動は、光照射によって、**1**^{Rh-R}がその異性体である**2**^{Rh-R}へと変化することで達成されている。ロジウムを同族元素である「イリジウム」に置換することによって、光応答挙動を大きく変化することが期待できる。

本発表では、ジチオナイト配位子を有するイリジウム二核錯体 **1**^{Ir-Methyl} (M = Ir, R = Methyl)の結晶が示す光応答挙動について報告する。



1) H. Nakai et al., *Chem. Commun.*, **2016**, 52, 4349-4352. 2) Y. Kajiwara, H. Yoshimizu, K. Matsumoto, H. Nakai, *Chem. Lett.*, **2022**, 51, 372-374.