

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

📅 Sat. Mar 29, 2025 9:00 AM - 11:40 AM JST | Sat. Mar 29, 2025 12:00 AM - 2:40 AM UTC 🏠
[F]2105(2105, Bldg. 2, Area 4 [1F])

[[F]2105-4am] 12. Organic Chemistry -Organic Crystals, Supramolecular Chemistry-

Chair: Hiroshi Katagiri, Shotaro Hayashi

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-4am-01]

Analysis of Crystalline-State Chemiluminescence Reactions of Adamantylideneadamantane 1,2-Dioxetane (Adox) Derivatives with Tuned Intermolecular Interactions

○Neo Ueda¹, Chihiro Matsushashi², Ayana Sato³, Shojiro Maki¹, Takashi Hirano¹ (1. Graduate school of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications, 2. Coordinated Center for UEC Research Facilities, The University of Electro-Communications, 3. Faculty of Medicine, Jichi Medical University)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-4am-02]

Polymorphs of *N,N'*-dipropylquinacridone

○Yukiko Udo¹, Yugo Suzuki¹, Saori Gontani¹, Shinya Matsumoto¹ (1. Yokohama National University)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-4am-03]

Development of crystalline molecular gearbox frameworks via structure modulation on the gear-shaped molecules

○Yoshichika Tsubakihara¹, Hikaru Yamamoto², Mingoo Jin³ (1. Faculty of Science, Hokkaido University, 2. Graduate School of Chemical Science and Engineering, Hokkaido University, 3. WPI-ICReDD, Hokkaido University)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-4am-04]

Crystal structure and electron-transport properties of n-type organic semiconductors bearing side chain substituents with different terminal groups: phenyl versus cyclohexyl groups

○Shohei Kumagai¹, Takeru Koguma², Yutaro Arai², Go Watanabe^{3,4,5}, Jun Takeya^{2,5}, Toshihiro Okamoto^{1,5} (1. Science Tokyo, 2. The Univ. of Tokyo, 3. Kitasato Univ., 4. KISTEC, 5. JST-CREST)

🇯🇵 Japanese

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

[[F]2105-4am-05]

Molecular Orientation Control in Disubstituted Asymmetric Organic Semiconductor Materials Using Halogen-Halogen Interaction

○Kakeru Hasumi¹, Amane Matsunaga², Hiroshi Katagiri^{1,2} (1. Grad. Sch. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ., 2. Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.)

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

Break

◆ Japanese

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

[[F]2105-4am-06]

Synthesis and Optical Properties of a Novel Biphenyl Compound Linked Through Molecular Orbital Nodal Planes

○Kaito Okubo¹, Kyoko Uehara², Shoh Kudo², Hiroshi Katagiri^{1,2} (1. Grad. Sch. of Org. Mater. Sci., Yamagata Univ., 2. Grad. Sch. of Sci. and Eng., Yamagata Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2105-4am-07]

The Stimuli Responsive Properties of Anthracene Derivatives Possessing Cyano and/or Isocyano Groups

○Masahiro Ikeda¹, Tomohiro Seki^{2,3} (1. Graduate School of Intergrated Science and Technology, Shizuoka University, 2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Shizuoka University, 3. JST PRESTO)

◆ Japanese

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

[[F]2105-4am-08]

Indandione Dimer-based Copper Complex Exhibiting Vapochromism

○Ren Mizuki¹, Yumi Yakiyama^{2,3}, Hidehiro Sakurai^{2,3} (1. School of Engineering, Osaka Univ., 2. Graduate School of Engineering, Osaka University, 3. ICS-OTRI, Osaka Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2105-4am-09]

Photo-induced Supramolecular Polymorph Transformation of Self-assembling Diarylethene Derivatives

○Katsuyuki Murai¹, Hiroki Hanayama², Shiki Yagai³ (1. Chiba University, 2. Grad. Sch. of Eng., Chiba Univ., 3. IAAR, Chiba Univ.)

◆ Japanese

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

[[F]2105-4am-10]

Structural Analysis of Amyloid β Hydrophobic Fragment Dimers by Encapsulation in a Spherical Coordination Cage○Yuta Onodera¹, Takahiro Nakama¹, Maho Yagi², Koichi Kato², Makoto Fujita^{1,2,3} (1. Graduate School of Engineering, The University of Tokyo, 2. Institute for Molecular Science, 3. Institutes for Advanced Study, The University of Tokyo)

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

Break

◆ Japanese

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

[[F]2105-4am-11]

Mechanofluorochromic properties of anthracene derivatives with simple structures

○Ryosuke Chuman¹, Manato Nishimura¹, Takahiro Kusukawa¹ (1. Kyoto Institute of Technology)

◆ Japanese

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

[[F]2105-4am-12]

Molecular arrangement and magnetic properties of chlorine-substituted indole-nitronyl nitroxide derivatives

○Masuda Hiroto Masuda¹, Ohtaka ryo¹, Takii Masaomi¹, Miura Youhei¹, Yoshioka Naoki¹ (1. keio university)

◆ Japanese

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

[[F]2105-4am-13]

Development of highly crystalline fluorene-based molecular tweezers and molecular recognition in the solid state

○Masahiro Yamashina¹, Yu Watanabe¹, Shinji Toyota¹ (1. Institute of Science Tokyo)

◆ Japanese

11:30 AM - 11:40 AM JST | 2:30 AM - 2:40 AM UTC

[[F]2105-4am-14]

Fluorescence detection of carbonyl compounds derived from transformation of assembly structures of anthracene-based molecular tweezers in the solid state

○Yu Watanabe¹, Yamashina Masahiro¹, Toyota Shinji¹ (1. Institute of Science Tokyo)

分子相互作用を調整したアダマンチリデンアダマンタン 1,2-ジオキセタン(Adox)誘導体の結晶化学発光反応解析

(電通大院情報理工¹・電通大研セ²・自治医科大医³) ○上田 新¹・松橋千尋²・佐藤文菜³・牧昌次郎¹・平野 誉¹

Analysis of Crystalline-State Chemiluminescence Reactions of Adamantylideneadamantane 1,2-Dioxetane (Adox) Derivatives with Tuned Intermolecular Interactions (¹*Graduate School of Informatics and Engineering, The University of Electro-Communications*, ²*Coordinated Center for UEC Research Facilities, The University of Electro-Communications*, ³*Faculty of Medicine, Jichi Medical University*) ○Neo Ueda¹, Chihiro Matsuhashi², Ayana Sato³, Shojiro Maki¹, Takashi Hirano¹

Our goal is to develop a kinetic theory for chemical reactions in the crystalline state using chemiluminescence (CL). To overcome a weakness of adamantylideneadamantane 1,2-dioxetane (Adox) crystals for crystalline-state CL study, we have synthesized Adox derivatives with side chains for enhancing intermolecular interactions in crystals. We have analyzed CL reactions and changes in the crystal structures under heating conditions to understand reaction mechanisms. Based on the results, we will discuss the effect of crystal structure on reactivity, and the unique features of reaction kinetics in the crystalline state.

Keywords : Reaction kinetics, Soft crystals, Chemiluminescence, 1,2-Dioxetane

結晶状態における化学反応の理論構築を目的として、化学発光 (chemiluminescence, CL) を活用した反応解析を行った。CL は化学反応によって励起分子が発光する現象であり、発光検出により結晶中で進行する反応を高感度で追跡できるため、結晶中での反応メカニズム解析に有用である¹⁾。実際にアダマンチリデンアダマンタン 1,2-ジオキセタン (Adox) の結晶中での CL 解析を行った結果、反応初期の零次反度論に従う挙動が見出された²⁾。しかし、Adox 結晶は反応進行に伴う破砕が起きやすい課題があった。本研究では、分子間相互作用による結晶構造の安定性を向上させるために Adox 骨格に側鎖を導入した誘導体 **1** を合成した。誘導体 **1** の結晶を作製し、加熱による化学発光反応を解析したところ、Adox 結晶よりも長く結晶状態を維持させながら反応追跡できることがわかった。特に誘導体 **1** も反応初期に零次速度論に従う挙動が確認され、溶液中での一次速度論とは異なる反応性を示した。発表では結晶構造と反応性の関係および結晶状態に特有の反応速度論の特徴の詳細を解説する。結果は新たなソフトクリスタル化学発光系の設計や発光材料開発の分子基盤を提供する。



1) T. Hirano, C. Matsuhashi, *J. Photochem. Photobiol. C*, **51**, 100483 (2022).

2) C. Matsuhashi, H. Fujisawa, M. Ryu, T. Tsujii, J. Morikawa, H. Oyama, H. Uekusa, S. Maki, T. Hirano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **95**, 413-420 (2022).

N,N'-ジプロピルキナクリドンの結晶多形

(横浜国大理工¹・横浜国大院環情²) ○有働 悠紀子¹・鈴木 悠悟²・権谷 佐織²・松本 真哉²

Polymorphs of *N,N'*-dipropylquinacridone (¹*College of Engineering Science, Yokohama National University*, ²*Graduate School of Environment and Information Science, Yokohama National University*) ○Yukiko Udo¹, Yugo Suzuki², Saori Gontani², Shinya Matsumoto²

Alkylation of dye chromophore is known to result in the occurrence of polymorphism in addition to the improvement of solubility.^{1), 2)} Quinacridone is used as organic pigments as well as a functional dye. Quinacridone and its *N*-butylated derivative³⁾ were reported to have some polymorphs. In this study, we synthesized a quinacridone derivative with propyl groups introduced into its two amino groups (Fig 1(a)). A red polymorph of the present derivative (QA3R) was obtained from an evaporation method, and its orange polymorph (QA3O) from a diffusion method. Deep-red hydrated crystals were also obtained from the same crystallization samples where each polymorphs appeared. QA3O and QA3R had similar 2D layer structures (Fig. 1(b),(c)), but the stacking motif of the 2D layers was different. In QA3R, the molecules stack with alternate slipping along the long molecular axis, while in QA3O, the molecules stack in a staircase fashion. The hydrated crystal was found to have a different packing arrangement characterized by a brickwork structure (Fig 1(d)).

Keywords : *Quinacridone; Organic pigment; Functional dye; Crystal Polymorph; Hydrated crystal*

色素へのアルキル基導入は、色素の溶解性向上に加え、結晶多形の発現に寄与する場合がある。^{1), 2)} 有機顔料や機能性色素として利用されているキナクリドンは、無置換体に加えブチル体³⁾などに複数の多形が報告されている。本研究では、キナクリドンの二つのアミノ基にプロピル基を導入した誘導体(Fig 1(a))を合成した。この化合物について多形探索を行った結果、蒸発法から赤色多形(QA3R)が、拡散法からオレンジ色多形(QA3O)が得られた。また、QA3R や QA3O が得られた結晶化試料から、深赤色の水和結晶も得られた。QA3O と QA3R では、二次元層上の配列は類似だが、その積層の様子が異なっていた(Fig 1(b),(c))。QA3R では、分子が長軸に沿って交互にずれながら積み重なっていたが、QA3O では、分子が階段状に積み重なっていた。水和結晶は二つの多形と異なり、レンガ状の構造を形成していた(Fig 1(d))。

- 1) H.-S. So, S. Matsumoto, *Acta Cryst.* **2019**, B75, 414-422.
- 2) W. Jozuka, S. Matsumoto, *Acta Cryst.* **2024**, C80, 123-128.
- 3) Y. Fan, Y. Zhao, L. Ye, B. Li, G. Yang, Y. Wang, *Crys. Growth Des.* **2009**, 9, 3, 1421-1430.

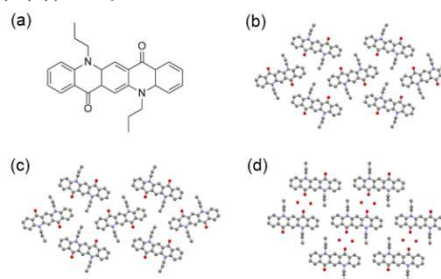


Fig. 1 (a) Chemical structure of *N,N'*-dipropylquinacridone, 2D molecular layer of (b)QA3R, (c) QA3O, and (d) Hydrate.

多様なギア型分子の自己組織化による結晶性分子ギアボックス構造体の開発

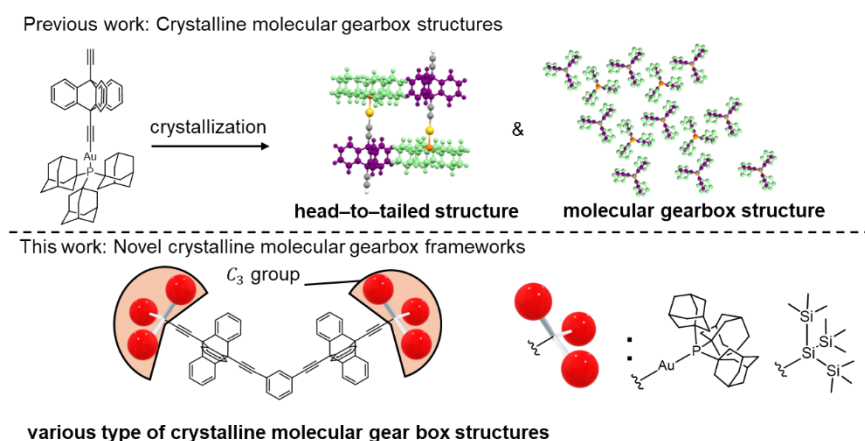
○椿原 義史¹・山本 光²・陳 旻究³ (¹北大理化・²北大院総化・²北大 WPI-ICReDD)

Development of crystalline molecular gearbox frameworks via structure modulation on the gear-shaped molecules

Recently, we have found that crystallization of a rotor-type molecule with a molecular unit with C_3 -symmetry and a triptycene moiety leads to the construction of crystalline molecular gearbox structures with head-to-tailed arrangements through CH- π interactions. In this study, we have developed a variety of crystalline molecular gearbox structures by introducing multiple molecular gear units into a single molecule in various forms. Furthermore, we have explored the incorporation of molecular frameworks capable of CH- π interactions with triptycene moieties into the C_3 -symmetric molecular unit, aiming to discover new crystalline molecular gearbox structures. In this presentation, we describe the correlation between these molecular structures and the gearbox structures within the crystals, as well as the expected novel functionalities.

Keywords : Organic metal complex; Molecular crystal; Crystalline molecular gear

結晶性分子ギア構造体とは、結晶性固体の中で分子がギア型運動を示し、新規な固体機能性材料への発展が期待されている。¹⁾ 最近我々は C_3 対称性を持つ分子ユニットとトリプチセン部位を導入したローター型分子を結晶化することで、CH- π 相互作用により head-to-tailed 型の配列を持つ、二次元結晶性分子ギアボックス構造体の構築に成功している(下図)。そこで本研究では、複数の分子ギアユニットを一分子内に多様な形で導入し、多彩な結晶性分子ギアボックス構造体の開発を行なった。また、 C_3 対称性をもつ分子ユニット部分においても、トリプチセン部位と CH- π 相互作用が可能となる分子骨格の導入を検討し、新たな結晶性ギアボックス構造体の探索を試みた。本発表では、これらの分子構造と結晶内におけるギアボックス構造体の相関、および予想される新規機能性を述べる。



1) Liepuoniute, L. et al. *Chem Sci.* **2020** 11 12994

側鎖置換基の末端が異なる n 型有機半導体の結晶構造と電子輸送能：芳香族／脂肪族六員環の比較

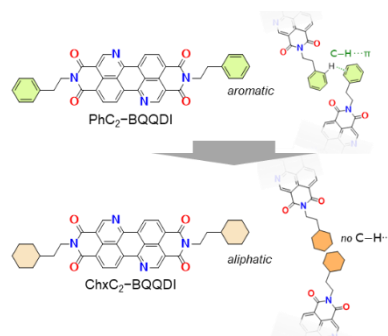
(東京科学大物質理工¹・東大院新領域²・東大院工³・北里大未来工⁴・神奈川県産総研⁵・CREST, JST⁶) ○熊谷 翔平¹・小熊 威²・荒井 勇太郎³・渡辺 豪^{4,5,6}・竹谷 純一^{2,3,6}・岡本 敏宏^{1,6}

Crystal structure and electron-transport properties of n-type organic semiconductors bearing side chain substituents with different terminal groups: phenyl versus cyclohexyl groups (¹*School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo*, ²*Graduate School of Frontier Sciences, The University of Tokyo*, ³*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*, ⁴*School of Frontier Engineering, Kitasato University*, ⁵*KISTEC*, ⁶*JST-CREST*) ○Shohei Kumagai,¹ Takeru Koguma,² Yutaro Arai,³ Go Watanabe,^{4,5,6} Jun Takeya,^{2,3,6} Toshihiro Okamoto^{1,6}

In a phenethyl-substituted n-type organic semiconductor, PhC₂-BQQDI, the high electron mobility is attributed to two major factors: the brickwork packing structure capable of two-dimensional charge transport and the terminal phenyl ring whose intermolecular C-H···π interactions suppress molecular thermal motions. In this work, a cyclohexyl-terminated analogue, ChxC₂-BQQDI, was synthesized to get deeper insights into the contribution of C-H···π interactions. Whereas both PhC₂-BQQDI and ChxC₂-BQQDI demonstrate analogous crystal structures despite the presence and absence of the C-H···π interaction, the single crystal field-effect transistors based on ChxC₂-BQQDI show lower charge transport properties, which was attributed to more remarkable molecular motions due to a lack of the C-H···π interaction by means of molecular dynamics simulation. Therefore, the significance of inter-substituent interactions for charge transport is underlined.

Keywords : Organic Semiconductor; Single Crystal; Field-Effect Transistor; Molecular Dynamics

高移動度 n 型有機半導体 PhC₂-BQQDI では、二次元電荷輸送に優れるレンガ塀状パッキング構造と、末端フェニル基による分子間C-H···π相互作用による熱運動の抑制との寄与が支持されている¹。この寄与に関する知見を深めるため、本研究では、末端を同じ六員環であり脂環構造を持つシクロヘキシル基に置き換えた類縁体 ChxC₂-BQQDI を合成した²。末端基の違いにより分子間相互作用が異なるものの、両者は類似した結晶構造をとる一方で、単結晶トランジスタ評価により ChxC₂-BQQDI の電荷輸送能が劣ることがわかった。さらに分子動力学計算による比較では、側鎖基間の相互作用の違いが熱運動および電荷輸送能に影響することが示された。したがって、側鎖基による熱運動の抑制が電荷輸送能に対して有効にはたらくことが明らかとなった。



1) T. Okamoto *et al.*, *Sci. Adv.*, 2020, **6**, eaaz0632. 2) S. Kumagai *et al.*, *Mol. Syst. Des. Eng.*, 2024, **10**, 32.

ハロゲン-ハロゲン相互作用を活用した二置換型非対称有機半導体材料における分子配向制御

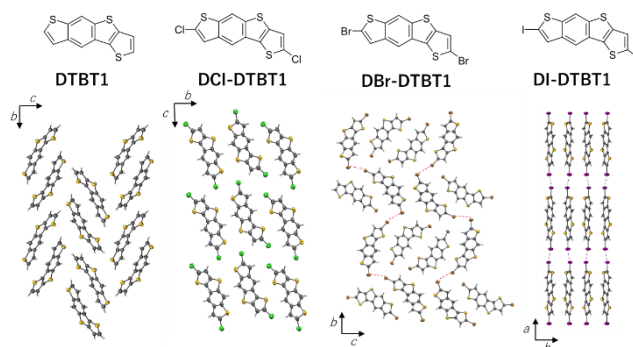
(山形大院有機¹・山形大院理工²) ○蓮見 翔¹・松永 周²・片桐 洋史^{1,2}

Molecular Orientation Control in Disubstituted Asymmetric Organic Semiconductor Materials Using Halogen-Halogen Interaction (¹Graduate School of Organic Materials Science Yamagata University, ²Graduate School of Science and Engineering Yamagata University)
○Kakeru Hasumi,¹ Amane Matunaga,² Hiroshi Katagiri^{1,2}

Controlling the ordered molecular orientation of organic semiconductor molecules in the active layer is essential for improving the performance of organic field-effect transistors (OFETs). We have previously reported that iodinated thienoacene derivatives exhibit molecular orientations favorable for charge transport through iodine-iodine interactions¹. In this study, we investigated the structure and physical properties of disubstituted diiodo (DI-DTBT1), dibromo (DBr-DTBT1), and dichloro (DCI-DTBT1) derivatives to systematically understand the effect of halogen species on the formation of molecular assemblies. DI-DTBT1 formed linear Type I halogen interactions and showed a layered herringbone structure favorable for charge transport, whereas DBr-DTBT1 formed bent Type II halogen interactions, and no halogen interactions were observed in DCI-DTBT1. These results demonstrate that iodine exhibits the most effective halogen interactions and is advantageous for forming crystal structures conducive to charge transport.

Keywords : Organic Field-Effect Transistor, Halogen-Halogen Interactions, Herringbone Structure, Thienoacenes, Charge transport

有機電界効果トランジスタ(OFET)の性能向上には、活性層での有機半導体分子の秩序的な配列制御が不可欠である。我々はこれまでに、ヨウ素化チエノアセン誘導体がヨウ素-ヨウ素相互作用を介して電荷輸送に適した分子配向を示すことを報告している¹。本研究では、ハロゲン種が分子集合体形成に与える影響を系統的に理解するため、二置換型のジヨード体(DI-DTBT1)、ジブロモ体(DBr-DTBT1)、ジクロロ体(DCI-DTBT1)の構造と物性を評価した。その結果、DI-DTBT1は直線的なType Iのハロゲン相互作用を形成し、電荷輸送に有利な層状へリンボーン構造を示した。一方、DBr-DTBT1は屈曲したType IIのハロゲン相互作用を形成し、DCI-DTBT1ではハロゲン相互作用は確認されなかった。本結果は、ヨウ素が最も効果的なハロゲン相互作用を示し、高効率な電荷輸送に適した結晶構造の形成に寄与することを示している。



1) A. Matsunaga *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 111–116.

軌道節面を介して結合した新規ビフェニル化合物の合成と光学特性

(山形大院有機¹・山形大院理工²) ○大久保 快人¹・上原 京子²・工藤 奨²・片桐 洋史^{1,2}

Synthesis and Optical Properties of a Novel Biphenyl Compound Linked Through Molecular Orbital Nodal Planes (¹*Graduate School of Organic Materials Science Yamagata University*, ²*Graduate School of Science and Engineering Yamagata University*) ○Kaito Okubo,¹ Kyoko Uehara,² Kudo Shoh,² Hiroshi Katagiri^{1,2}

Molecular design of organic fluorophores based on molecular orbital control has recently attracted attention as a crucial strategy. We have previously reported the development of fluorophores through nodal plane control using sulfonylaniline frameworks¹⁾. In this study, we synthesized a novel biphenyl derivative (NPBP) conjugated through both HOMO and LUMO nodal planes and evaluated its photophysical properties. NPBP exhibited characteristic dual fluorescence at 412 nm and 518 nm in dichloromethane (DCM), and at 407 nm and 541 nm in tetrahydrofuran (THF). Excitation spectrum measurements at two fluorescence maxima in each solvent suggested the existence of different excited states. In addition, absorption and fluorescence spectroscopic measurements of individual aromatic units constituting NPBP (BMeSA, 2-MeS-*m*-A) revealed maximum absorption wavelengths coinciding with the first absorption band of NPBP and blue-shifted fluorescence spectra around 390 nm. Quantum chemical calculations and experimental results indicated that this dual fluorescence phenomenon originates from distinct electronic transitions derived from independent chromophore units and the biphenyl backbone.

Keywords : Nodal plane; Sulfonylaniline; Biphenyl; Fluorescence

近年、分子軌道の制御に基づく有機蛍光色素の分子設計が重要な戦略として注目されている。我々はこれまでに、スルホニルアニリン骨格を基盤とし、軌道節面制御による新規蛍光色素の開発を報告してきた¹⁾。本研究では、HOMOとLUMO両方の軌道節面を介して共役したビフェニル誘導体(NPBP)を新規に合成し、その光物性を評価した。NPBPは、ジクロロメタン(DCM)中では412 nmおよび518 nm、テトラヒドロフラン(THF)中では407 nmおよび541 nmに特徴的な二重蛍光を示した(Figure 1)。各溶媒における二つの蛍光極大波長での励起スペクトル測定により、異なる励起状態の存在が示唆された。また、NPBPを構成する個別の芳香族ユニット(BMeSA, 2-MeS-*m*-A)の吸収および蛍光分光測定により、NPBPの第一吸収帯と一致する極大吸収波長と、約390 nm付近に短波長シフトした蛍光スペクトルを確認した。量子化学計算および実験結果から、この二重蛍光現象は、独立した発色団ユニットとビフェニル骨格に由来する個別の電子遷移に起因することが明らかとなった。

1) Kudo, S.; Hoshino, N.; Beppu, T.; Katagiri, H., *ChemPhysChem*. **2019**, *20*, 1581–1589.

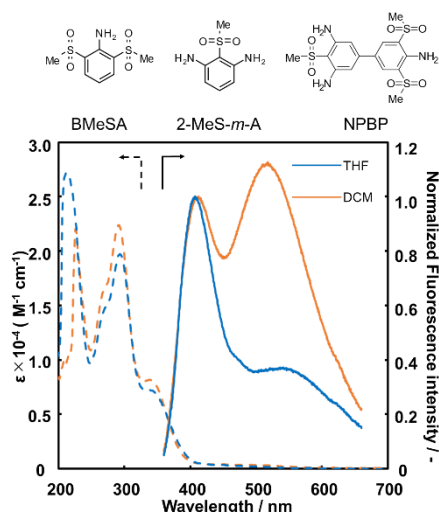


Figure 1 NPBPの吸収および蛍光スペクトル

シアノ基やイソシアノ基を有するアントラセン誘導体の刺激応答性

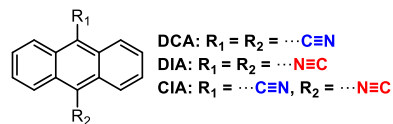
(静大院総合科学¹・静大理²・JST さきがけ³) ○池田 昌弘¹・関 朋宏^{2,3}

The Stimuli Responsive Properties of Anthracene Derivatives Possessing Cyano and/or Isocyano Groups (¹Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University, ²Faculty of Science, Shizuoka University, ³JST PRESTO) ○Masahiro Ikeda¹, Tomohiro Seki^{2,3}

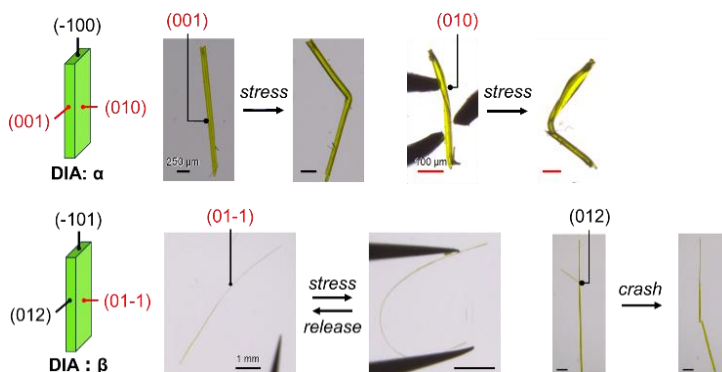
The crystal of 9,10-dicyanoanthracene (DCA) is known to exhibit plastic deformation upon applying stress¹⁾. Herein, we investigated anthracene derivatives possessing cyano and/or isocyano groups. 9,10-diisocynoanthracene (DIA) formed two crystal polymorphs, **α** and **β**. **α** showed plastic deformation upon applying stress to (001) and (010) planes. In contrast, **β** exhibited elastic deformation only upon applying stress to (01-1) plane. When stress was applied to (012) face, the crystal fractured. Additionally, the crystal of 9-cyano-10-isocynoanthracene (CIA) exhibited plastic deformation. Furthermore, mechanical stimulation caused redshift of the emission peak from 500 nm to 580 nm. In addition, we will discuss crystal structures and theoretical calculation results of other anthracene derivatives.

Keywords: Plasticity; Elasticity; Molecular Crystal; Polymorphism; Phase Transition

9,10-ジシアノアントラセン (DCA) の結晶は応力に対して塑性変形を示すことが知られている¹⁾。一方、我々はシアノ基とほぼ同様の幾何構造を持つイソシアノ基を有するアントラセン誘導体を調査した。各誘導体は、弾性変形やメカノクロミズムといった興味深い刺激応答を示したので詳細を報告する。



9,10-ジイソシアノアントラセン (DIA) は2種の結晶多形 **α**、**β** を形成した。**α** は(001)、(010)の2面への応力に対し、いずれも塑性変形を示した。一方、**β** は最も広い結晶面(01-1)への応力によってのみ弾性変形を示した。その側面の(012)面への応力に対しては弾性変形を示さずに結晶が破断した。また、新規分子である9-シアノ-10-イソシアノアントラセン (CIA) の結晶は応力に対し、塑性変形を示した。さらに、結晶を擦り潰すことで、極大発光波長が 500 nm から 580 nm へ変化した。本発表では、この他にも興味深い物性を示した誘導体に関しても議論する。



1) L. Catalano, P. Naumov *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2018**, 57, 17254–17258.

インダンジオン二量体からなる銅錯体が示すベイポクロミズム

(阪大工¹・阪大院工²・阪大 ICS-OTRI³・JST さきがけ⁴) ○水木 連¹・焼山 佑美^{2,3,4}・櫻井 英博^{2,3}

Indandione Dimer-based Copper Complex Exhibiting Vapochromism

(¹School of Engineering, Osaka University, ²Graduate School of Engineering, Osaka University, ³ICS-OTRI, Osaka Univsity, ⁴JST-PRESTO) ○Ren Mizuki,¹ Yumi Yakiyama,^{2,3,4} Hidehiro Sakurai^{2,3}

The indandione dimer **4PID**¹⁾, which features two pyridine rings, possesses high potential as a building block for molecular host crystals. In this study, we successfully synthesized a two-dimensional layered complex by coordinating **4PID** with copper (II) nitrate, incorporating acetonitrile as a crystallization solvent. When this crystal was exposed to chloroform vapor, it exhibited pronounced color change. X-ray crystallographic analysis revealed that chloroform replaced the acetonitrile molecules, inducing distortions in the coordination environment. These structural changes are considered responsible for the observed color change. Notably, this phenomenon was reversible and occurred entirely while maintaining the single-crystal state.

Keywords : Indandione dimer, Vapochromism, Crystal-to-crystal structural transformation

二つのピリジン環を有するインダンジオン二量体 **4PID**¹⁾ (図 1) は、分子性ホスト結晶のビルディングブロックとして高いポテンシャルを有している。本研究では、**4PID** と硝酸銅(II)との錯形成を行い、結晶化溶媒であるアセトニトリルを取り込んだ二次元層状錯体の合成に成功した。この結晶を種々の溶媒蒸気下に置いたところ、特にクロロホルム蒸気下で顕著な色調変化を示した。X線結晶構造解析の結果、アセトニトリルに代わり、クロロホルムが取り込まれており、その結果として配位環境にひずみが引き起こされたことが色調変化の原因と考えられた。この現象は可逆であり、すべて単結晶状態を保ったまま進行した。以上の現象について、本発表ではその詳細を報告する。

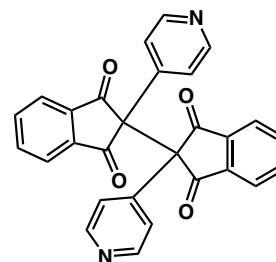


図 1: **4PID** の分子構造

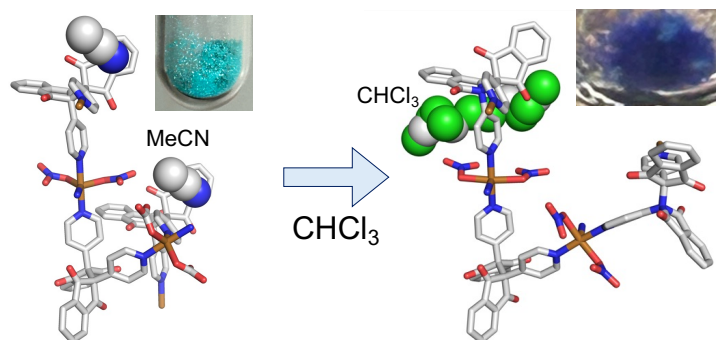


図 2: **4PID** 銅錯体の色調変化に伴う配位構造変化

1) Y. Yakiyama, T. Fujinaka, M. Nishimura, R. Seki, H. Sakurai *Chem. Commun.* **2020**, 56, 9687–9690.

自己集合性ジアリールエテン誘導体が示す光励起超分子多形転移

(千葉大工¹・千葉大院工²・千葉大 IAAR³) ○村井 克行¹・花山 博紀²・矢貝 史樹³
 Photo-induced Supramolecular Polymorph Transformation of Self-assembling Diarylethene Derivates (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Engineering, Chiba University*, ³*IAAR, Chiba University*) ○Katsuyuki Murai,¹ Hiroki Hanayama,² Shiki Yagai³

Diarylethene is a photochromic molecule exhibiting reversible photo-responsivity even in crystals.¹ In this study, we newly synthesized self-assembling diarylethene derivatives possessing tri(dodecyloxy)phenyl group through amide bonds (Fig. 1a) and investigated their self-assembly and photo-responsive behaviors. Upon cooling a hot monomeric solution in *n*-octane, the opening monomer (**1o**) formed precipitates of self-assembled nanosheets (Fig. 1b). Irradiation of the nanosheet dispersion with UV light resulted in a transformation into nanofiber due to the ring-closure reaction of the diarylethene unit (**1o**→**1c**) (Fig. 1c). Subsequent irradiation with visible light to the nanofibers led to back isomerization and the transformation into nanosheets. We will discuss the self-assembly behavior with the photoisomerization of diarylethene units in detail.

Keywords : Self-assembly; Photoresponse; Diarylethene; Supramolecular polymorphism; Linker length

ジアリールエテンは、光照射により可逆的に異性体を生成するフォトクロミック分子であり、結晶中でもフォトクロミズムを示す優れた特徴を持つ。¹ 本研究では、アミド基を有し、長鎖アルキル部位がエチレン基を介して導入されたジアリールエテン誘導体分子 **1** を合成し、その自己集合および光応答挙動を調査した (Fig. 1a)。**1** の開環体 (**1o**) を *n*-オクタンに加熱溶解させ冷却したところ、シート状集合体からなる沈殿を形成した (Fig. 1b)。この沈殿分散溶液に紫外光を照射すると、ジアリールエテン部位の開環反応 (**1o**→**1c**) に伴い沈殿が溶解し、ファイバー構造への構造転移が観察された (Fig. 1c)。さらに、ファイバー溶液への可視光照射による開環反応 (**1c**→**1o**) により、冷却直後と同様のシート状集合体へ構造転移した。

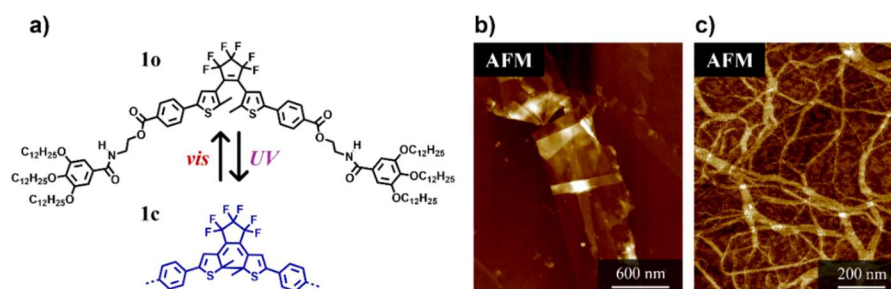


Fig. 1 a) Molecular structure of open-ring monomer (**1o**) and closed-ring monomer (**1c**). b,c) AFM images of b) nanosheets of **1o** and c) nanofibers of **1c**.

1) M. Irie, T. Fukuminato *et al.*, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 12174–12277.

球状錯体への包接によるアミロイド β 疎水性断片の二量体の構造解析

(東大院工¹・分子研²・東大国際高等研³) ○小野寺悠太¹・中間貴寛¹・矢木真穂²・加藤晃一²・藤田誠^{1,2,3}

Structural Analysis of Amyloid β Hydrophobic Fragment Dimers by Encapsulation in a Spherical Coordination Cage (¹Graduate School of Engineering, the University of Tokyo, ²Institute for Molecular Science, ³UTIAS, The University of Tokyo) ○Yuta Onodera,¹ Takahiro Nakama,¹ Maho Yagi-Utsumi,² Koichi Kato,² Makoto Fujita^{1,2,3}

The structural analysis of initial aggregates of amyloid β (A β) proteins, which have been presumed to be highly neurotoxic in Alzheimer's disease, is challenging due to their transient and heterogeneous nature. M₁₂L₂₄ spherical complexes, self-assembled from bis(pyridine) ligands (L) and Pd²⁺ ions (M), can prevent the aggregation of a protein by isolating it within the cavity, thus allowing for the analysis of the denatured transient structures.^{1,2)} In this study, we report structural analysis of a dimer of A β hydrophobic fragments by encapsulation in M₁₂L₂₄ cages (**Fig. 1**). Two ¹³C, ¹⁵N-isotope-labeled A β ₁₆₋₂₃ (KL¹³VFFA¹⁵ED) were conjugated with bis(pyridine) and encapsulated in the cage. NMR spectroscopy indicated that the A β ₁₆₋₂₃ peptides in the cage were selectively dimerized by suppressing their random aggregation. 2D and 3D NMR analysis revealed a β -sheet association structure of A β ₁₆₋₂₃ in aqueous media. Intermolecular NOE indicated the proximity of side chains between two peptide chains.

Keywords : Amyloid β ; Protein encapsulation; Self-assembly; Alzheimer's disease; NMR structural analysis

アルツハイマー病において高い神経毒性を持つとされるアミロイド β (A β)タンパク質の初期会合体は、過渡的で不均一であるため、その構造解析は困難である。ビスピリジン配位子(L)と Pd²⁺イオン(M)の自己集合で形成される M₁₂L₂₄ 球状錯体は、包接したタンパク質の凝集を防ぎ、その変性過渡構造を単離・解析することができる^{1,2)}。本研究では、球状錯体への包接により A β 疎水性断片の二量体の構造解析を行った(**Fig. 1**)。¹³C, ¹⁵N 同位体標識 A β ₁₆₋₂₃ (KL¹³VFFA¹⁵ED)を 2 つ縮合させた配位子を合成し、2 分子の A β ₁₆₋₂₃ を球状錯体へ包接した。A β 断片の無秩序な凝集を抑制することで、その選択的な二量化を NMR で観測することができた。2 次元・3 次元 NMR による解析の結果、水性条件で錯体内の A β ₁₆₋₂₃ が β シート性の会合構造をとることが示唆された。さらに NOESY NMR 解析により、ペプチド鎖間の側鎖の近接が示された。本発表では、錯体内に単離された A β ₁₆₋₂₃ の会合構造について議論する。

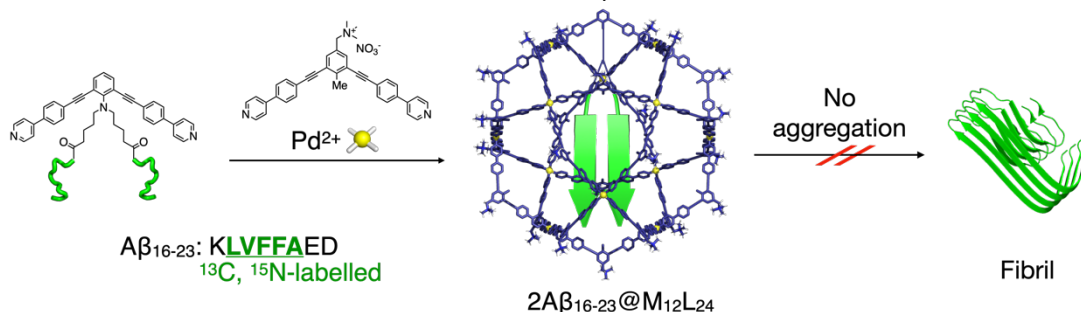


Fig. 1 Isolation of A β hydrophobic fragments by encapsulation in a self-assembled M₁₂L₂₄ spherical complex.

1) R. Ebihara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed. Accepted*, e202419476. 2) T. Nakama, *et al.*, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 2910.

構造が単純なアントラセン誘導体のメカノフルオロクロミズム

(京工繊大・工芸) ○中馬 諒祐・西村 愛翔・楠川 隆博

Mechanofluorochromic properties of anthracene derivatives with simple structures (*Kyoto Institute of Technology*) ○Ryosuke Chuman, Manato Nishimura, Takahiro Kusakawa

Recently, mechanofluorochromism, a phenomenon in which fluorescence color changes due to mechanical stimulation, has attracted much attention. In this study, the mechanofluorochromic properties of 9,10-diphenylanthracene derivatives **1** and 9-phenylanthracene derivatives **2** were investigated. In the case of 9,10-diphenylanthracene derivatives **1**, the blue emission of the pristine samples did not change after grinding. On the other hand, for the 9-phenylanthracene derivatives **2b-2c**, the blue emission color of the pristine samples changed to green emission color after grinding. Interestingly, the self-recovery of the fluorescence color (green to blue) was observed within several minutes.

Keywords: anthracene; fluorescence; mechanochromism

近年、機械的刺激によって光学的な変化を引き起こすメカノフルオロクロミズムが注目を集めている。当研究室では、構造が単純な 1,8-ジフェニルアントラセン誘導体をすりつぶすことで、発光色が青色から緑色へ変化するメカノフルオロクロミズムを示すことを明らかにしている¹⁾。本研究では、フェニル基の置換位置が異なる 9,10-ジフェニルアントラセン誘導体、および、9-フェニルアントラセン誘導体のメカノクロミズム特性を調査した。9,10-ジフェニルアントラセン誘導体 **1** はメカノクロミズムを示さなかったが、シアノ基が置換した 9-フェニルアントラセン誘導体 **2b, 2c** では、すりつぶし後に発光波長の長波長シフトが観察され、発光色が青色から緑色へと変化した。興味深いことに、この緑色の発光色は数分以内に青色へと自己回復することが明らかになった。発表では、加熱や溶媒蒸気暴露実験等についても併せて議論する予定である。

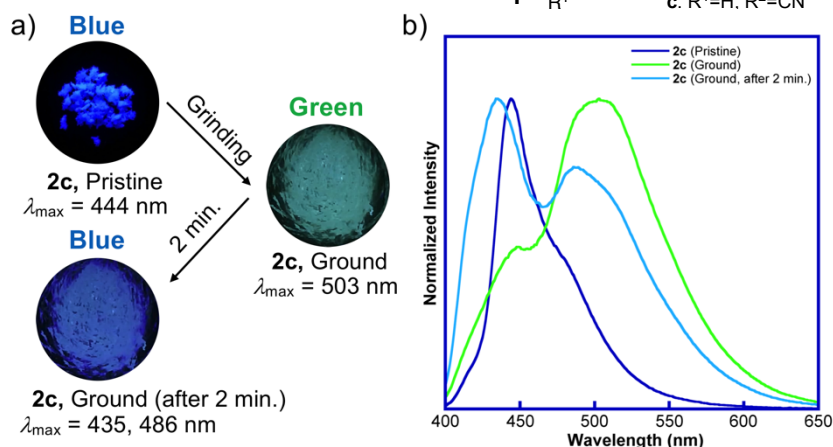
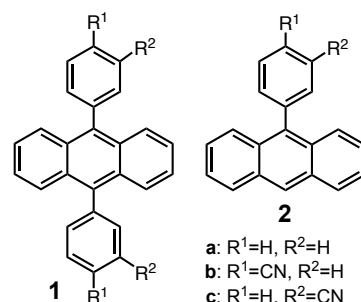


Figure 1. Fluorescence photograph of **2c** (a) and fluorescence spectra of **2c** (b), $\lambda_{\text{ex}}=365 \text{ nm}$.

1) T. Kusakawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2019**, 48, 1213-1216.

塩素置換インドールニトロニルニトロキシド誘導体の分子配列と磁気特性

(慶大理工) ○増田 浩人・大高 遼・瀧井 優臣・三浦 洋平・吉岡 直樹
Molecular Arrangement and Magnetic Properties of Chlorine-Substituted Indole-Nitronyl Nitroxide Derivatives (¹*Faculty of Science and Technology, Keio University*) ○Hiroto Masuda, Ryo Ohtaka, Masaomi Takii, Youhei Miura, Naoki Yoshioka,

Nitronyl nitroxide (NN) derivatives with indole(In-NN, **3**) ring formed piled columnar assemblies and its magnetic property followed one-dimensional ferromagnetic chain model. The author of the present paper intended to discuss the effect of chlorine substitution on the crystal structure and magnetic properties of **4** - **7**.

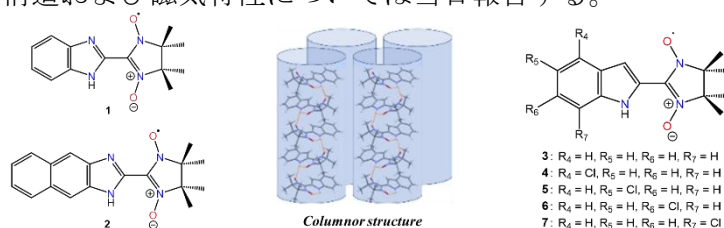
Single crystal X-ray structure analyses revealed that **6** formed the ferromagnetic one-dimensional columnar assemblies similar to that of **1** by branched hydrogen bond, while **4** assembled a unique dimer and showed a characteristic contact between chlorine atoms. SQUID magnetic susceptibility measurements indicate that there is no significant magnetic interaction in **4**. The crystal structures and magnetic properties of **5** and **7** will be discussed.

Keywords : Nitroxyl Radical; Hydrogen Bond; Substituent Effect; Magnetic Interaction; Molecular Array

ニトロニルニトロキシド(NN)は、分子磁性体のスピン中心として広く用いられている安定有機ラジカル骨格である。当研究室では、NN の 2 位にベンズイミダゾール、ナフトイミダゾールなど NH 部位を有する複素環を導入した **1**, **2** において、水素結合による集積化と磁気特性の関係を検討してきた¹⁾。特にインドールニトロニルニトロキシド(**3**)は結晶中で **1** と同様の一次元積層カラム構造を形成し、カラム内で強磁性的相互作用を示す。本研究では置換基の立体効果と電子的効果に着目し、Cl 基を **3** の 4~7 位に置換した NN 誘導体 **4** - **7** を合成し、分子配列および磁気特性に及ぼす塩素置換の影響を議論する。(Scheme 1)

メタノール中での温度勾配法を用いた再結晶により単結晶**4**および**6**を得た。**4**は二量体構造が観測され、**4**の単結晶では分子間で特徴的なCl間接近が観測された。SQUID 磁化率測定の結果、分子間に有意な磁性的相互作用は観測されなかった。**6**は**3**と同様の一次元積層カラム構造の形成が確認され、強磁性的相互作用が観測された。

5, **7**の結晶構造および磁気特性については当日報告する。



Scheme 1

1) 増田、大高、國本、久富、目見田、瀧井、三浦、吉岡、第 47 回ケモインフオマティックス討論会 (2024 年 12 月、金沢)

フルオレンを基盤とした高結晶性分子ピンセットの開発と固相における分子認識

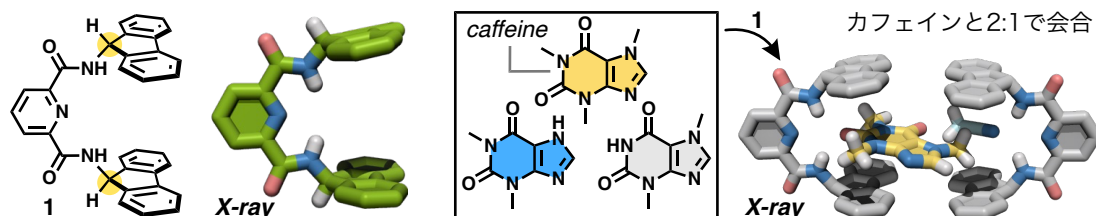
(東京科学大理) ○山科 雅裕・渡邊 佑・豊田 真司

Development of highly crystalline fluorene-based molecular tweezers and molecular recognition in the solid state (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Masahiro Yamashina, Yu Watanabe, Shinji Toyota

Molecular tweezers is a classical host molecule composed of a framework with two opposing planar units. In this study, we synthesized fluorene-based molecular tweezers linked at sp^3 carbon atoms. In a solution, the molecular tweezers had moderate binding constants toward planar molecules bearing polar functional groups. The tweezers readily co-crystallized with guests in an aqueous solution. Furthermore, the tweezers successfully achieved highly selective recognition of caffeine through co-crystallization, effectively extracting it from mixtures of water-soluble xanthines.

Keywords: *molecular tweezers; host-guest; organic crystal; molecular recognition*

分子ピンセットは骨格中に向き合う2つの平面分子をもち、他の分子を掴むことができる古典的なホスト分子である^[1]。従来の分子ピンセットは平面分子を平行に保つため、フェニレンなどのスペーサーを介した構造を有していた。本研究では分子骨格の剛直性の向上を狙い、フルオレンを基盤とした分子ピンセット **1** を開発した。フルオレンは sp^3 炭素を含むため、パネルの方向性をスペーサー無しで調整できる。**1** は $CHCl_3$ 中で極性官能基をもつ平面分子（アントラキノンやアクリジン）を 1:1 の会合比で包接することがわかった。その会合定数 K_a は $10 \sim 10^3 \text{ M}^{-1}$ オーダーであり、類似形状の柔軟な分子ピンセットの会合定数より最大 18 倍高かった。また、**1** の CH_3CN 溶液に少量の水を加えると、直ちに白色の板状結晶が析出した。X線結晶構造解析の結果、**1** は2分子の CH_3CN を包接し、それぞれの $1 \cdot (CH_3CN)_2$ 同士は $\pi-\pi$ 相互作用と $CH-\pi$ 相互作用で積層していた。同様の操作をアクリジンなどのゲスト分子共存下で行ったところ、ゲスト分子は K_a の大小に関わらず、すべて **1** に包接された状態で共結晶化した。さらに **1** の高い共結晶性を利用し、水溶性のキサンチン類の混合物から、2:1 会合体形成を介したカフェインの高選択的な抽出に成功した。



Reference

[1] M. Hardouin-Lerouge, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 30–43.

固相におけるアントラセン分子ピンセットの集合構造変換に基づくカルボニル化合物の蛍光検出

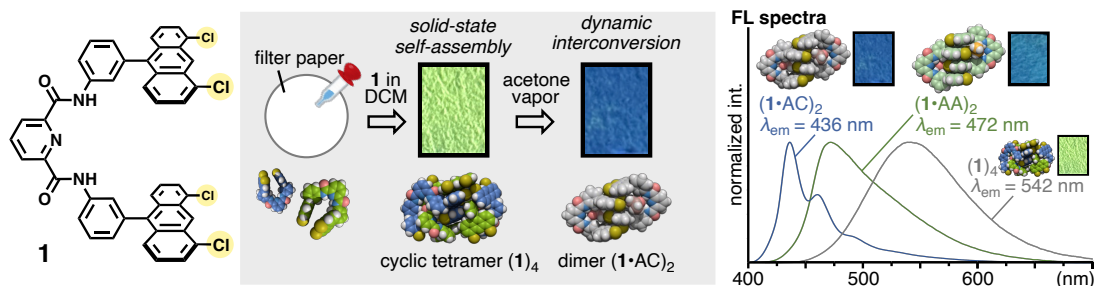
(東京科学大理) ○渡邊佑・山科雅裕・豊田真司

Fluorescence detection of carbonyl compounds derived from transformation of assembly structures of anthracene-based molecular tweezers in the solid state. (*School of Science, Institute of Science Tokyo*) ○Yu Watanabe, Masahiro Yamashina, and Shinji Toyota

We have previously reported that dichloroanthracene-based molecular tweezers self-assembled into a cyclic tetramer in the solid state, which transformed into a dimer on exposure to acetone vapor accompanied with changes in solid-state fluorescence. Herein, we applied this behavior to the fluorescence sensing of volatile carbonyl compounds by fluorescence. A test paper containing the cyclic tetramer was prepared and then exposed to vapors of carbonyl compounds (e.g., acetone and acetaldehyde). As a result, the fluorescence of the test paper turned from bright yellow to blue, resulting from the dynamic interconversion between the two assemblies. Furthermore, the fluorescence color of the dimer varied depending on the carbonyl compounds.

Keywords : *Molecular Assembly; Solid-State Self-Assembly; Structural Transformation; Fluorescence Detection; Hydrogen Bond*

蛍光を利用した分子の検出法は高感度であるため、カルボニル化合物の検出にも利用できる^[1]。カルボニル化合物の様々な検出法が報告される一方で、分子の集合形態の変化に由来する検出例は限られている^[2]。これまで我々は、ジクロロアントラセンを有する分子ピンセット **1** が、固相中で環状四量体(**1**)₄を構築し、その結晶をアセトン(AC)蒸気に暴露すると、固体蛍光色の変化を伴い(**1**·AC)₂に構造変化することを見出した。そこで本研究では、**1**の集合構造と蛍光性の変化を活用し、カルボニル化合物の蛍光センシングを行った。まず、分子ピンセット **1**の溶液をろ紙に浸し乾燥させることで、環状4量体(**1**)₄を含む蛍光性試験紙を作製した。この試験紙にアセトン蒸気を暴露したところ、試験紙の蛍光色は黄色から青色に変化した。この蛍光変化は、ろ紙上で環状四量体(**1**)₄から(**1**·AC)₂に構造が変化したことによる。本手法を用いると有害なアセトアルデヒド(AA)も検出可能である。加えて、カルボニル化合物の種類によって形成する二量体の蛍光波長が変化することも判明した。



[1] I. Ahmad, T. Muhmood, M. M. Abdou, *et al.*, *ACS Omega* **2023**, 8, 14859.

[2] J. Li, S. K. Ghosh, *et al.*, *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 46, 3242.