

アカデミックプログラム [A講演] | 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学：口頭A講演

📅 2025年3月26日(水) 9:00 ~ 11:40 🏢 [F]2202(第4学舎 2号館 [2階] 2202)

[[F]2202-1am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：山内 光陽、庄子 良晃

◆ 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2202-1am-01]

デンドロン側鎖の世代によるクロロフィルロゼットの積層制御

○工藤 稜央¹、民秋 均²、原野 幸治³、花山 博紀⁴、矢貝 史樹⁵ (1. 千葉大院融合理工、2. 立命館大院生命科学、3. 物質・材料研究機構、4. 千葉大院工、5. 千葉大IAAR)

◆ 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2202-1am-02]

安定有機ラジカルユニットを導入したトリプチセン分子三脚の合成および自己組織化単分子膜の形成

○河上 竜成^{1,2}、小川 竹次郎^{1,2}、竹原 陵介^{1,2,3}、庄子 良晃^{1,2,3}、福島 孝典^{1,2,3} (1. 科学大物質理工、2. 科学大化生研、3. 科学大ASMat)

◆ 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2202-1am-03]

ポスト表面機能化に向けたピリジル置換トリプチセン分子三脚の自己組織化単分子膜の構築

○山口 蒼乃^{1,2}、竹原 陵介^{1,2,3}、庄子 良晃^{1,2,3}、福島 孝典^{1,2,3} (1. 科学大物質理工、2. 科学大化生研、3. 科学大ASMat)

◆ 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2202-1am-04]

クロスβ形成に基づく螺旋状金属・ペプチドナノ細孔の構築

○保母 竜太¹、吉沢 道人¹、澤田 知久^{1,2} (1. 東京科学大・化生研、2. JSTさきがけ)

◆ 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2202-1am-05]

金属配位を利用した螺旋状βシート構造の精密構築

○恒川 英介¹、澤田 知久²、藤田 誠^{1,3,4} (1. 東大院工、2. 東京科学大・化生研、3. 東大UTIAS、4. 分子研)

9:50 ~ 10:00

休憩

◆ 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2202-1am-06]

活性化ポルフィリンAu^{III}錯体を基盤とした次元制御型集合体の創製○上埜 結萌¹、丸山 優斗¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

◆ 英語

10:10 ~ 10:20

[[F]2202-1am-07]

Synthesis, Structure, and Salt-Dependent Aggregation Properties of Water-Soluble Bipyridyl-Bridged Porphyrin Macrocycles

○Leonardo Hayato Takeshige¹, Kenta Suzuki², Daiki Hayashi², Mizuki Tabuchi³, Akiharu Satake^{1,2} (1. Faculty of Sci. Div II. Tokyo Univ. of Sci., 2. Grad. Sch. of Sci. Tokyo Univ. of Sci., 3. Faculty of Sci. Div I. Tokyo Univ. of Sci.)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[F]2202-1am-08]

ピリジン部位を導入したアントラセン二量体のナノチューブ形成

○矢毛石 徹¹、花山 博紀²、矢貝 史樹³ (1. 千葉大学、2. 千葉大工学研究院、3. 千葉大IAAR)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2202-1am-09]

相互作用部位を導入したポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化

○岡本 花道¹、羽毛田 洋平¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2202-1am-10]

両親媒性ポルフィリンAu^{III}錯体を基盤としたイオンペア集合化

○畑 知里¹、丸山 優斗¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

10:50 ~ 11:00

休憩

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2202-1am-11]

ナフトチアジアゾール二量体の自己集合による発光性ナノチューブの形成

○吉井 翔太郎¹、花山 博紀²、矢貝 史樹³ (1. 千葉大学、2. 千葉大工学研究院、3. 千葉大IAAR)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2202-1am-12]

π共役系発光体をドーピングしたキラル液晶発光材料の開発

○寺久保 和希¹、岩崎 寛¹、秋山 穂乃佳¹、金子 光佑²、花崎 知則²、今井 喜胤¹ (1. 近畿大、2. 立命館大)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2202-1am-13]

ピロメリット酸ジイミドによる電荷移動錯体の形成と光学特性

○森迫 祥吾¹、大村 拓実^{1,2}、磯田 恭佑¹ (1. 相模中研、2. 北里大院理)

◆ 日本語

11:30 ~ 11:40

[[F]2202-1am-14]

遅効的な発光色変化を示す刺激応答性液体材料の開発

○大村 拓実^{1,2}、森迫 祥吾¹、松本 周也¹、磯田 恭佑¹ (1. 相模中研、2. 北里大院理)

デンドロン側鎖の世代によるクロロフィルロゼットの積層制御

(千葉大院融合理工¹・立命館大院生命科学²・物質・材料研究機構³・千葉大院工⁴・千葉大IAAR⁵) ○工藤 稜央¹・民秋 均²・原野 幸治³・花山 博紀⁴・矢貝 史樹⁵

Stacking control of chlorophyll rosettes by generations of dendritic side chains (¹*Grad. Sch. of Sci. and Eng., Chiba Univ.*, ²*Grad. Sch. of Life and Sci., Ritsumei Univ.*, ³*National Institute for Materials Science*, ⁴*Grad. Sch. of Eng., Chiba Univ.*, ⁵*IAAR, Chiba Univ.*) ○Ryo Kudo,¹ Hitoshi Tamiaki,² Koji Harano,³ Hiroki Hanayama,⁴ Shiki Yagai⁵

Self-assembled chlorophylls exhibit attractive photophysical properties and have been investigated in the field of supramolecular chemistry.¹ The precise control of the self-assembled structures of synthetic chlorophyll derivatives is important to understand supramolecular structure-property relationship in the photosynthetic light-harvesting system. Here we report the control of helical columnar structures of barbiturated chlorophyll derivatives possessing alkyl dendrons with different generations² (**ChG1–3**, **Fig. 1a**). AFM study revealed that **ChG1** and **ChG2** afforded right-handed helical columnar structure via stacking of hydrogen-bonded barbiturate rosettes (hexameric supermacrocycles) in nonpolar solvent (**Fig. 1b,c**). Interestingly, the helical pitch of **ChG2** was shorter than that of **ChG1**. In contrast, small particles was observed by AFM for **ChG3** with the bulkiest dendrons, indicating that the stacking of rosettes was inhibited (**Fig. 1d**).³

Keywords : Chlorophyll; Self-assembly; Barbituric acid; Supramolecular polymer; Dendron

卓越した光捕集能力を持つクロロフィル誘導体の自己集合材料は、光電デバイス等への応用が期待できる。¹ クロロフィル自己集合構造と光物性の相関を研究するためにも、自己集合構造の制御は重要である。本研究では、世代の異なるアルキルデンドロン²で修飾したバルビツール酸置換クロロフィル **ChG1–3** を合成し、側鎖の嵩高さが自己集合構造へ与える効果を調査した (**Fig. 1a**)。 **ChG1** および **ChG2** はバルビツール酸の水素結合による環状六量体 (ロゼット) の形成を経てロゼットが規則的に回転しながら積層し、右巻きの螺旋カラム構造を与えた (**Fig. 1b,c**)。興味深いことに、AFM で観察される螺旋ピッチは **ChG2** の方が短かった。一方、**ChG3** はロゼットの積層が阻害され、均一な粒子が観察された (**Fig. 1d**)。これらの結果は、デンドロンのかさ高さによってロゼットの自己集合を制御できることを示唆している。³

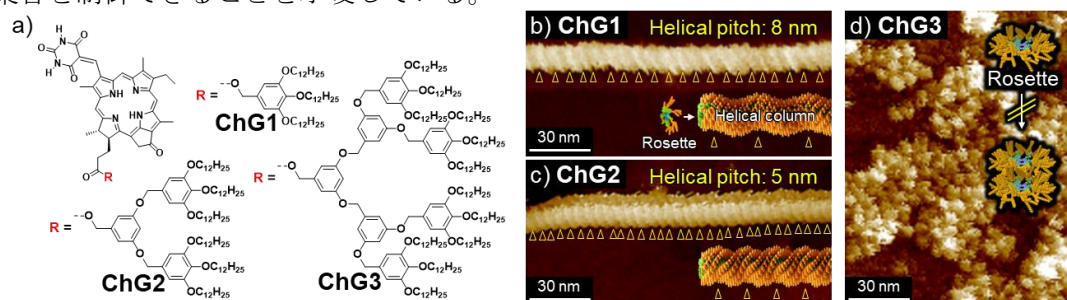


Fig. 1 a) Molecular structures of **ChG1–3**. b,c) AFM images of helical columnar structures of b) **ChG1** and c) **ChG2**. d) AFM image of particles (rosettes) of **ChG3**.

- 1) S. Matsubara and H. Tamiaki, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, *45*, 100385.
- 2) B. M. Rosen, V. Percec *et al.*, *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 6275.
- 3) R. Kudo, S. Yagai *et al.*, *Org. Chem. Front.* **2024**, *11*, 6304.

安定有機ラジカルユニットを導入したトリプチセン分子三脚の合成および自己組織化単分子膜の形成

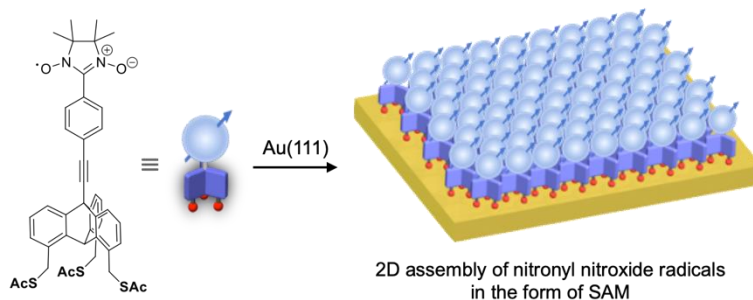
(科学大化生研¹・科学大物質理工²・科学大 ASMat³) ○河上 竜成^{1,2}・小川 竹次郎^{1,2}・竹原 陵介^{1,2,3}・庄子 良晃^{1,2,3}・福島 孝典^{1,2,3}

Construction of Self-Assembled Monolayers using a Triptycene Tripod Carrying a Stable Organic Radical Unit (¹CLS, *Science Tokyo*, ²Sch. Mater. Chem. Tech., *Science Tokyo*, ³ASMat, *Science Tokyo*) ○Ryusei Kawakami,^{1,2} Takejiro Ogawa,^{1,2} Ryosuke Takehara,^{1,2,3} Yoshiaki Shoji,^{1,2,3} Takanori Fukushima^{1,2,3}

Self-assembled monolayers (SAMs) containing radical units have attracted increasing attention in the context of spintronics as well as quantum computers. Triptycene-based molecular tripods, which can form highly ordered and perfectly oriented SAMs on metal substrates, are promising as scaffolds for the two-dimensional assembly of radical units. In this study, we synthesized a new triptycene tripod carrying a nitronyl nitroxide unit, a stable neutral radical, at the bridgehead position and investigated its adsorption behavior on Au(111).

Keywords: *Triptycene; Molecular tripod; Self-assembled monolayer; Stable organic radical; Nitronyl nitroxide*

近年、スピントロニクスや量子コンピュータ開発の観点から、ラジカルユニットを含む自己組織化単分子膜 (SAM) が注目されつつある^[1]。このような SAM においてラジカルユニットは、ユニット間の凝集が抑制され、かつ配向と配列を制御して集積化されることが望ましい。チオール含有官能基を 1,8,13 位に導入したトリプチセン分子三脚^[2]は、金基板上で高秩序かつ完全配向性の SAM を形成できるため、ラジカルユニットの配向を制御して二次元集合化させる足場として有望である。本研究では、安定な中性ラジカルであるニトロニルニトロキシドを導入した新規分子三脚を合成し、金基板上での吸着挙動を検討したので報告する。



- [1] (a) M. Mannini *et al.*, *Inorg. Chim. Acta.* **2008**, 361, 3525. (b) A. Lunghi, A. Collauto *et al.*, *Nanoscale* **2021**, 13, 7613.
- [2] (a) F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada, M. Zharnikov, E. Zojer, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 5995. (b) M. Zharnikov, Y. Shoji, T. Fukushima, *Acc. Chem. Res.* **2025**, in press (DOI: 10.1021/acs.accounts.4c00743).

ポスト表面機能化に向けたピリジル置換トリプチセン分子三脚の自己組織化単分子膜の構築

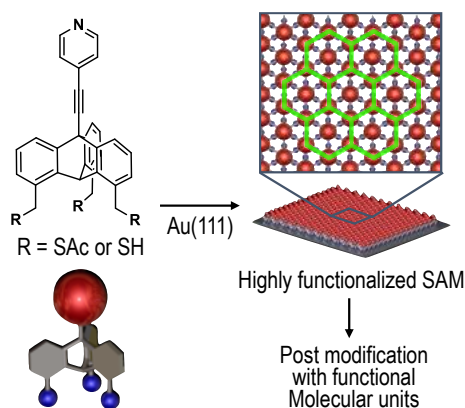
(科学大化生研¹・科学大物質理工²・科学大 ASMat³) ○山口 蒼乃^{1,2}・竹原 陵介^{1,2,3}・庄子 良晃^{1,2,3}・福島 孝典^{1,2,3}

Construction of Self-Assembled Monolayers of a Pyridyl-Substituted Triptycene Tripod for Post-Surface-Functionalization (¹*CLS, Science Tokyo*, ²*Sch. Mater. Chem. Tech., Science Tokyo*, ³*ASMat, Science Tokyo*) ○Aono Yamaguchi,^{1,2} Ryosuke Takehara,^{1,2,3} Yoshiaki Shoji,^{1,2,3} Takanori Fukushima^{1,2,3}

We have reported that triptycene-based molecular tripods with thiol-containing functionalities at the 1,8,13-positions form highly ordered and densely packed self-assembled monolayers (SAMs) on Au(111), with adopting an upright configuration. In this study, aiming to construct SAMs that allow for post-surface functionalization with various functional molecular units, we have synthesized a new triptycene tripod carrying a 4-pyridyl group at the bridgehead position and investigated its adsorption behavior on Au(111). The obtained SAM was found to have pyridyl groups on its outermost surface and can serve as a scaffold for the assembly of transition metal complexes.

Keywords: *Triptycene; Molecular tripod; Self-assembled monolayer; Post-surface functionalization; Coordination bond*

自己組織化単分子膜 (SAM) による金属基板表面の修飾技術は、エレクトロニクス素子、センサーの開発などに幅広く利用されている。我々は、チオール含有官能基を1,8,13位に導入したトリプチセン分子三脚が、金基板上で高秩序かつ完全配向性の SAM を大面積で形成することを見いだしている^[1]。本研究では、表面に分子機能団を導入可能な SAM を構築することを目的に、分子三脚の橋頭位 (10 位) にピリジル基を置換した新規誘導体を合成し、金基板上での吸着挙動を検討した。得られた SAM はピリジル基が最表面に密に集積化しており、金属錯体集積化の足場として機能することを見いだした。



- [1] (a) F. Ishiwari, G. Nascimbeni, E. Sauter, H. Tago, Y. Shoji, S. Fujii, M. Kiguchi, T. Tada, M. Zharnikov, E. Zojer, T. Fukushima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 5995. (b) M. Zharnikov, Y. Shoji, T. Fukushima, *Acc. Chem. Res.* **2025**, in press (DOI: 10.1021/acs.accounts.4c00743).

クロスβ形成に基づく螺旋状金属・ペプチドナノ細孔の構築

(東京科学大 化生研¹・JST さきがけ²) ○保母竜太¹・吉沢道人¹・澤田知久^{1,2}

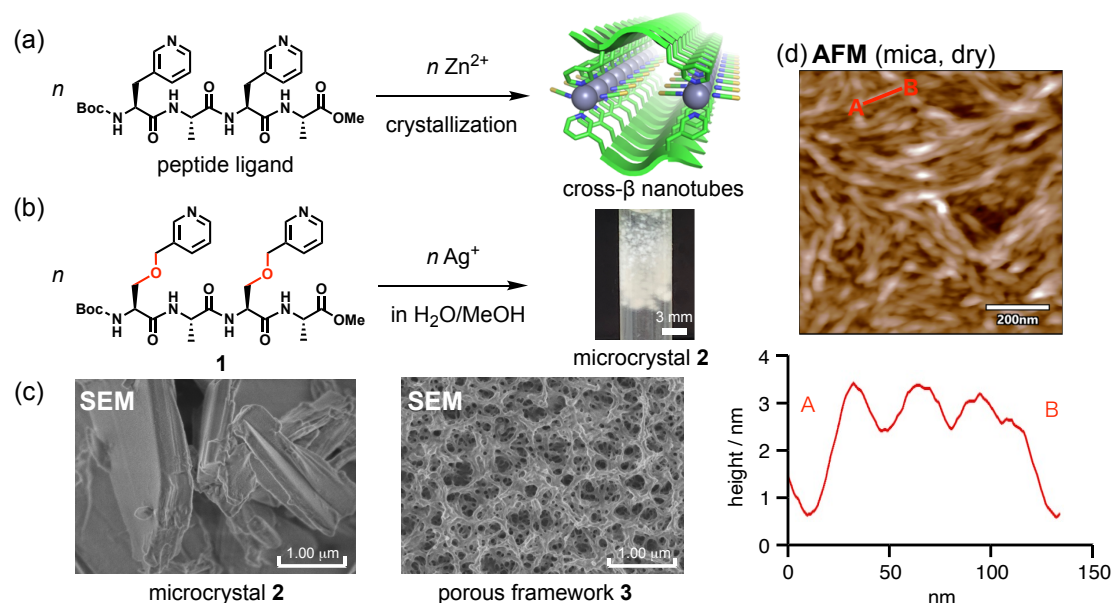
Construction of helical metal-peptide nanopores based on cross-β formation

(¹Lab. for Chem. & Life Sci., Science Tokyo, ²JST PRESTO) ○Ryuta Hobo,¹ Michito Yoshizawa,¹ Tomohisa Sawada^{1,2}

Parallel β-sheet structures (cross-β) are expected to be scaffolds for peptide materials because of their structural robustness as seen in amyloid fibrils. We have constructed cross-β nanotubes through metal-induced folding and assembly of tetrapeptide ligands with pyridyl side chains (*JACS* **2023**, *145*, 16160; Fig. a). Here we report the introduction of a flexible ether spacer in the side chains (ligand **1**, Fig. b) to induce twists in the cross-β structure. Slow complexation of ligand **1** and silver salts in aqueous methanol yielded microcrystals **2** (Fig. b). SEM observation revealed plate crystals with a width of about 1 μm. Furthermore, **2** was transformed into a porous framework **3** after sonication (Fig. c). From the AFM image, oscillation of about 1 nm height were observed along the fibril axis, suggested the twisted framework (Fig. d).

Keywords: peptide, nanotube, β-sheet, folding and assembly, amyloids

平行βシート構造(クロスβ)は、アミロイド線維の例に知られるように高い構造安定性をもつことから、ペプチド性材料の骨格としての利用が期待される。当研究室では、側鎖にピリジンを導入したテトラペプチド配位子と金属イオンのフォールディング集合により、クロスβナノチューブを構築した(*JACS* **2023**, *145*, 16160)(図a)。今回、そのピリジル側鎖に柔軟なエーテルスペーサーを導入し(配位子**1**、図b)、クロスβ構造にねじれを誘起した。配位子**1**と銀塩を水/メタノール溶液中でゆっくりと錯形成させることで、結晶性粉末**2**を得た(図b)。SEM測定から、**2**は約1 μm幅のプレート状結晶であり、これに超音波を照射すると多孔性フレームワーク**3**へ変化した(図c)。このとき、AFM像からは、骨格に沿って1 nm程度の規則的な高低が観測され、ねじれ構造が確認された(図d)。



金属配位を利用した螺旋状 β シート構造の精密構築

(東大院工¹・東京科学大 化生研²・JST さきがけ³・東大 UTIAS⁴・分子研⁵)

○恒川 英介¹・澤田 知久^{2,3}・藤田 誠^{1,4,5}

Precise construction of helical β -sheet structures by metal coordination (¹*Grad. School of Engineering, The University of Tokyo*, ²*Lab. for Chem. & Life Sci, Science Tokyo*, ³*JST PRESTO*, ⁴*UTIAS, The University of Tokyo*, ⁵*IMS*) ○Eisuke Tsunekawa,¹ Tomohisa Sawada,^{2,3} Makoto Fujita^{1,4,5}

Single-layered β -sheets likely form nanoscale helical assemblies confirmed by AFM or TEM, though their crystallographic observations remain scarce due to the structural disorder of β -sheets. In this work, we achieved precise construction of β -sheet helical assemblies as single crystal structures, by complexation of pentapeptides with a D/L pair of coordinating side chains and silver ions. Crystal structure obtained from silver ions and peptide **1**, with Et and ⁱPr groups introduced to the N- and C-terminal side chains (R^1 , R^2), respectively, showed 10.4 nm-pitched helices (right-handed) of metal-cross-linked β -sheets. In the case of **2**, with (R^1 , R^2) = (ⁱPr, ⁱPr), it formed the same right-handed helix, which further assembled to a duplex. In addition, **3**, with (R^1 , R^2) = ((*R*)-2-hydroxyethyl, ⁱBu), formed a left-handed helix with a helical pitch of 5.2 nm.

Keywords : Peptide; Helix; β -sheet; Self-assembly; Metal-coordination

単層の β シート構造は、しばしばナノスケールのらせん状集合構造をとることが、AFM や TEM によって観測されるが、その構造多様性のために単結晶構造解析された例はほとんどない。本研究では、D/L 体の配位性側鎖を一つずつ持つペンタペプチドが、銀イオンとの錯形成により、らせん状の β シート構造へ結晶化することを見出した。N および C 末端残基の側鎖 (R^1 , R^2) がそれぞれ Et, ⁱPr 基のペプチド **1** と銀イオンから得られた結晶構造は、配位架橋された単層の β シートが 10.4 nm のピッチの長周期らせん構造（右巻き）をとっていた。 $(R^1, R^2) = (^i\text{Pr}, ^i\text{Pr})$ の **2** の場合は、同じ右巻きのらせんがさらに会合し、二重らせん構造となった。さらに、 $(R^1, R^2) = ((R)\text{-2-hydroxyethyl}, ^i\text{Bu})$ の **3** からは 5.2 nm のピッチの左巻きのらせん構造が観測された。

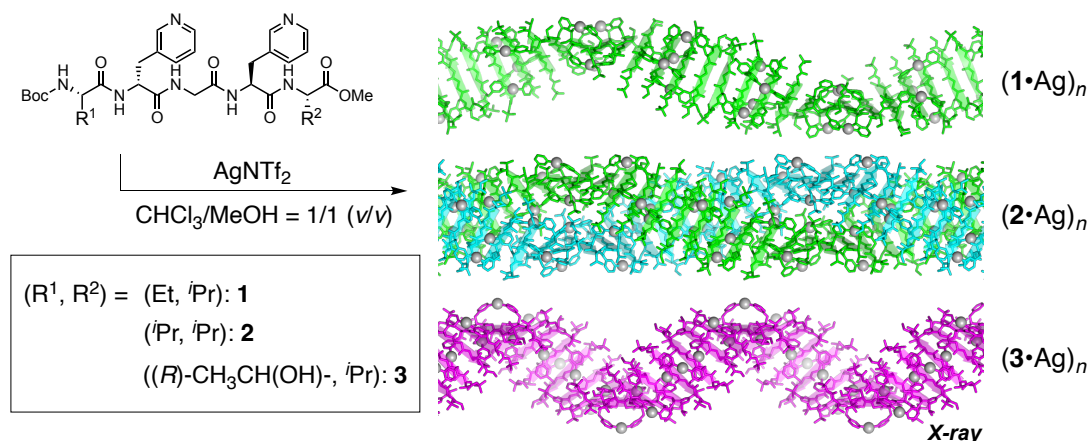


図. ペンタペプチド **1-3** と各 β シートらせんの結晶構造。

活性化ポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤とした次元制御型集合体の創製

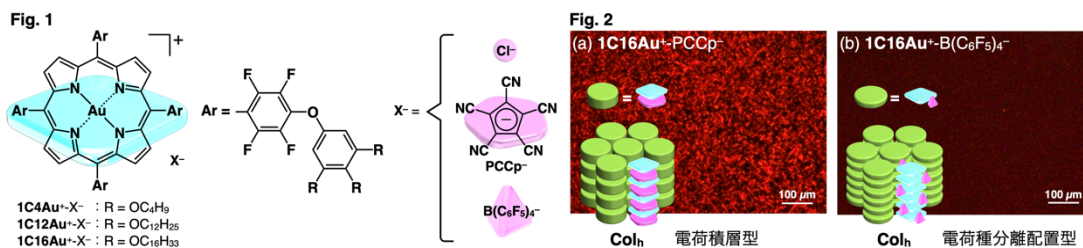
(立命館大生命科学) ○上埜 結萌・丸山 優斗・前田 大光

Dimension-Controlled Assemblies Based on Activated Porphyrin Au^{III} Complexes (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yume Ueno, Yuto Maruyama, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes as π -electronic cations form ion pairs with various counteranions. In activated charged porphyrin ion pairs, radical pairs were formed via photoinduced electron transfer and ground-state electron transfer in nonpolar solvents. However, dimension-controlled assemblies of activated charged porphyrin ion pairs have not been achieved yet. In this study, activated porphyrin Au^{III} complexes bearing aliphatic groups were synthesized for investigating counteranion dependency in ion-pairing assemblies.

Keywords : π -electronic ion pairs; π -electronic cations; porphyrin Au^{III} complexes; dimension-controlled assemblies; liquid crystals

π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体は、さまざまな対アニオンとイオンペアを形成する。¹⁾ 活性化ポルフィリンからなるイオンペアでは、光誘起電子移動や非極性溶媒中における基底状態での電子移動によりラジカルペアが形成されることも明らかにしている。²⁾ 一方、このような挙動を示す活性化ポルフィリンを基盤とした次元制御型集合体は創製できていない。また、脂溶性基を導入した π 電子系カチオンと π 電子系アニオンとのイオンペアは電荷積層型カラムナー液晶を形成することを報告している。³⁾ 本研究では、脂溶性基を導入した活性化ポルフィリン Au^{III} 錯体イオンペア **1CnAu⁺-X⁻** を合成し (Fig. 1)、電子不足な π 電子系カチオンを構成ユニットとした次元制御型集合体の創製を検討した。放射光 XRD より、**1C16Au⁺-PCCp⁻** および **1C16Au⁺-B(C₆F₅)₄⁻** は、それぞれ電荷積層型および電荷種分離配置型集合体からなる Col_h 相を形成することを明らかにした (Fig. 2)。長鎖置換基の導入により、対アニオンに依存した集合化形態の制御が可能であることを見出した。



1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) Tanaka, H.; Kobayashi, Y.; Furukawa, K.; Okayasu, Y.; Akine, S.; Yasuda, N.; Maeda, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**, 144, 21710.

3) Haketa, Y.; Bando, Y.; Sasano, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *iScience* **2019**, 14, 241.

Synthesis, Structure, and Salt-Dependent Aggregation Properties of Water-Soluble Bipyridyl-Bridged Porphyrin Macrocycles

(¹Faculty of Science Division II, Tokyo University of Science, ²Graduate School of Science, Tokyo University of Science, ³Faculty of Science Division I, Tokyo University of Science)

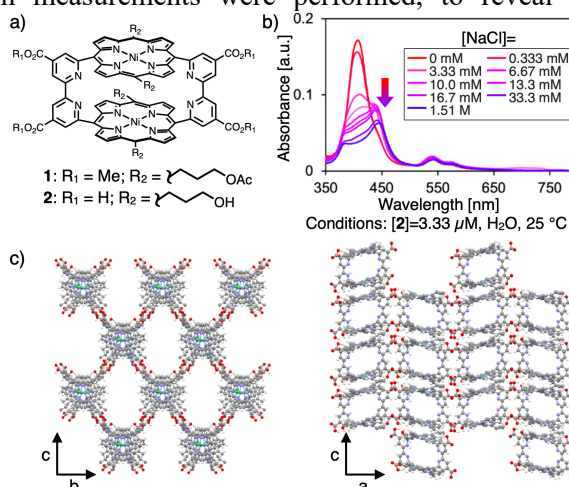
○Leonardo Hayato Takeshige,¹ Kenta Suzuki,² Daiki Hayashi,² Mizuki Tabuchi,³ Akiharu Satake^{1,2}

Keywords: Supramolecular polymer, Self-assembly, Porphyrin, Salt Concentration, Water-Soluble

Supramolecular self-assembly has proven to be a powerful strategy for constructing complex molecular architectures inaccessible via conventional chemical synthesis.^[1] Metal coordination, hydrogen bonding, Van der Waals interactions and the hydrophobic effect are well-established driving forces for self-assembly, yet the influence of salt concentration remains comparatively underexplored despite its relevance to many biological processes. In this work, we introduce nickel porphyrin macrocyclic dimer **2** which showed evidence of self-assembly above a critical salt concentration threshold.

Nickel porphyrin dimer **1** was synthesized through reductive homocoupling of 5,15-acetoxypentyl-10,20-bis-6-(methyl 2-chloronicotinate) nickel porphyrin using bis(1,5-cyclooctadiene)nickel(0) (Figure a). Deprotected dimer **2** was obtained by stirring **1** in a 3 M KOH_{aq}/THF biphasic solvent for 4 hours. When **2** was dissolved in 3M KOH_{aq}, the UV-Vis spectrum revealed splitting of the Soret band into two distinct peaks, consistent with excitonic interactions arising from long range J-type stacking of the porphyrin moieties. NaCl, NH₄Cl and NH₄HCO₂ each induced splitting of the Soret band at a concentration of 6.67 mM, suggesting that aggregation is governed by salt concentration rather than by specific ion interactions (Figure b). Dynamic light scattering measurements further demonstrated the formation of aggregates ranging from 100 to 1000 nm in diameter. To determine the structure of these aggregates, single-crystal X-ray diffraction measurements were performed, to reveal a hydrogen-bonded framework with orthogonal 1-D channels (Figure c). The UV-Vis diffuse reflectance spectrum differs from that recorded in solution, indicating that the mode of aggregation observed in the solid state does not directly mirror that in solution. The interplay between salt concentration and supramolecular organization, as well as the structure of the self-assembled species in solution and in the solid state, will be discussed.

1) Lehn J.-M., *Science* **2002**, 295, 2400.



ピリジン部位を導入したアントラセン二量体のナノチューブ形成

(千葉大工¹・千葉大院工²・千葉大 IAAR³) ○矢毛石 徹¹・花山 博紀²・矢貝 史樹³

The Formation of Anthracene Dyad with Pyridine Moieties and The Effect of Additives (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of engineering, Chiba University*, ³*Institute for Advanced Academic Research, Chiba University*) ○Toru Yakeishi¹, Hiroki Hanayama², Shiki Yagai³

We recently found that a scissors-shaped diphenylanthracene dyad **1** possessing alkyl chains through amide groups self-assembles into nanotubes in nonpolar solvent (**Fig. 1a**). Interior surface of the nanotube can be easily functionalized by introduction of functional groups into the amide side. Herein, we synthesized a diphenylanthracene dyad **2** bearing pyridine units as a hydrogen acceptor and investigated the effect of the chiral additives in its self-assembly. Upon injecting the monomeric solution of **2** in chloroform into methylcyclohexane, AFM image showed that **2** self-assembled into nanotubes (**Fig. 1b**). The nanotube solution without the additive and additive solution itself was CD-silent. In contrast, positive CD signals were observed in the presence of chiral carboxylic acid **3**, suggesting that **3** is incorporated into the nanotubes (**Fig. 1c**).

Keywords : Self-assembly; Hydrogen Bond; Pyridine; Supramolecular Polymer; Nanotube

当研究室は最近、アミド基を介してアルキル側鎖を有するジフェニルアントラセン二量体 **1** が、低極性溶媒中でアミド側の側鎖を内部に向けて超分子ナノチューブを形成することを見出している (**Fig. 1a**)¹⁻³⁾。**1** の側鎖の置換基を換えることで、ナノチューブ内部の機能化が可能になる。本研究では、水素結合アクセプターであるピリジル基を側鎖に導入した分子 **2** を新規に合成し、キラルな水素結合ドナー添加剤によるナノチューブ形成への影響を調査した。**2** のクロロホルム溶液をメチルシクロヘキサンへ注入すると、ナノチューブが形成されることが AFM により観察された (**Fig. 1b**)。そこで 5.0 当量のキラルなカルボン酸添加剤 **3** の存在下で **2** を自己集合させると、正の CD スペクトルが観察された。 (**Fig. 1c**)。添加剤がない場合のナノチューブおよび添加剤自身は同条件で CD 不活性であったため、**3** が **2** のナノチューブ内に取り込まれている可能性が示唆された。

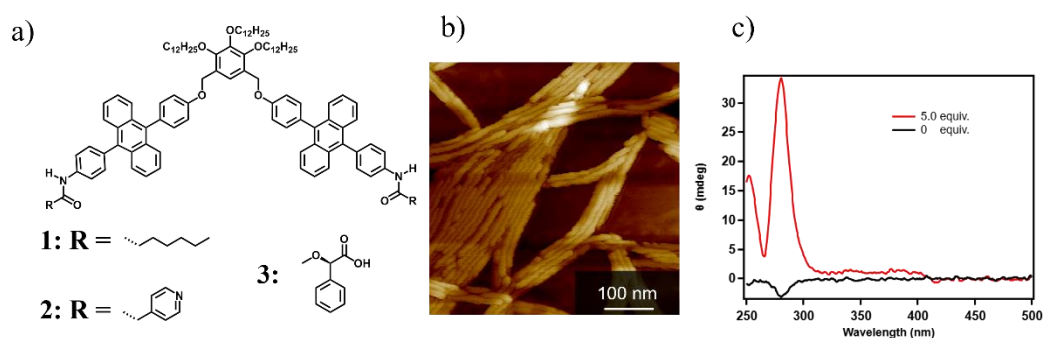


Fig. 1 a) Molecular structures of **1**, **2** and **3**. b) AFM image of nanotubes of **2**. c) CD spectra of a nanotube solution of **2** in the absence (black line) and the presence of 5.0 equiv. of **3** (red line)

- 1) K. Tashiro, S. Yagai et al., *Chem. Rec.*, **2022**, 22, e202100252.
- 2) T. Saito, S. Yagai et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 443–454
- 3) T. Aizawa, H. Arima, S. Yagai et al., *manuscript in preparation*.

相互作用部位を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体のイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○岡本 花道・羽毛田 洋平・前田 大光

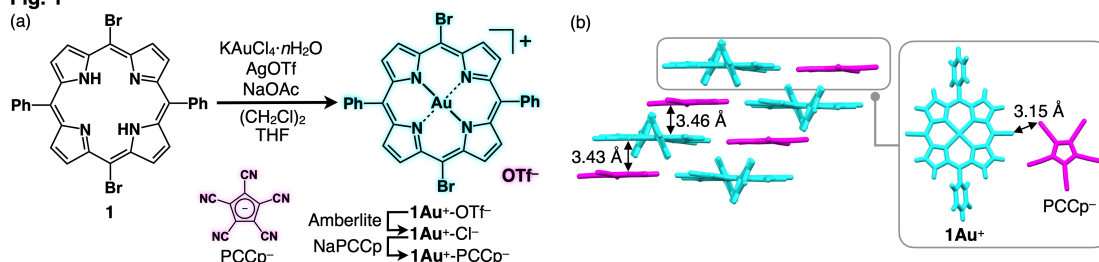
Ion-Pairing Assembly of Porphyrin Au^{III} Complexes with Interaction Sites (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Hanamichi Okamoto, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

π -Electronic ion pairs form a variety of assembled structures based on the shapes and electronic states of constituent charged π -electronic systems. Introduction of interaction sites into charged π -electronic systems enables the modulation of ion-pairing assembly structures and electronic properties via $i\pi-i\pi$ interactions and other interactions. In this study, porphyrin Au^{III} complexes with halogen units as interaction sites at *meso*-positions were synthesized. Single-crystal X-ray analysis of the PCCp⁻ ion pair revealed the formation of charge-by-charge assembly via $i\pi-i\pi$ and halogen-bonding interactions.

Keywords : ion-pairing assemblies; ion pairs; charged π -electronic systems; π -electronic cations

荷電 π 電子系は静電力と分散力がおもに寄与する $i\pi-i\pi$ 相互作用によってイオンペア集合体を形成する。¹⁾ 一方、荷電 π 電子系の周囲に相互作用部位を導入することで、荷電 π 電子系の配列制御が期待される。本研究では、メゾ位ハロゲン置換ポルフィリン Au^{III} 錯体を合成し、イオンペア集合体の形成によって、周辺置換基の相互作用に起因した集合体構造の解明をめざした (Fig. 1a)。ジブロモポルフィリン **1**²⁾ を AgOTf 存在下、KAuCl₄·nH₂O で処理することで Au^{III} 錯体イオンペア **1Au⁺-OTf⁻** を得た。イオン交換樹脂を用いて Cl⁻ イオンペアとしたのち、NaPCCp とのイオンペアメタセシスによって **1Au⁺-PCCp⁻** を得た。単結晶 X 線構造解析より **1Au⁺-PCCp⁻** は電荷積層型集合体を形成することが分かった (Fig. 1b)。積層構造における平均面間距離は 3.43/3.46 Å であり、 $i\pi-i\pi$ 相互作用が示唆された。**1au⁺** 平面に対して水平方向に配置する PCCp⁻ ではメゾ位 Br と N 間の距離は 3.15 Å であり、イオンペア集合体においてハロゲン結合の形成が示唆された。

Fig. 1



1) Haketa, H.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) Vinogradova, E. V.; Enakieva, Y. Y.; Gorbunova, Y. G.; Tsivadze, A. Y. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* **2009**, 45, 529.

両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤としたイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○畑 知里・丸山 優斗・前田 大光

Ion-Pairing Assemblies Based on Amphiphilic Porphyrin Au^{III} Complexes

(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○ Chisato Hata, Yuto Maruyama, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes as π -electronic cations exhibit assembly behaviors depending on the geometries and electronic states of counteranions. In this study, hydrophilic and lipophilic units were appropriately introduced into porphyrin Au^{III} complexes to provide assembly structures formed by modulating interactions. Ion pairs consisting of the amphiphilic porphyrin Au^{III} complex with TEG chains as hydrophilic groups at three *meso*-positions of the porphyrin core were synthesized. The Cl⁻ ion pair constructed a Col_h phase with stacked π -electronic cations, whereas the PCCp⁻ ion pair formed a charge-by-charge-based Col_r phase. These results suggest that the ordered structures with the assembly modes depending on the counteranions are formed through π - π interactions.

Keywords : charged π -electronic systems; porphyrin Au^{III} complexes; ion pairs; amphiphilic assemblies

π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体は対アニオンの形状や電子状態に依存した集合化形態を示す。¹⁾ 最近、メゾ位 4 箇所に親水性基を導入した両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体がりオトロピック液晶性を示し、周辺置換基に対する水和が重要であることを明らかにした。²⁾ 本研究では、周辺置換基の種類や数の変調によるイオンペア集合体の構造制御およびそれに伴う液晶中間相の発現を期待し、ポルフィリン Au^{III} 錯体に親水性や脂溶性部位を適切に導入した分子を設計した。実際に、メゾ位 3 箇所に親水性基置換芳香環を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体イオンペア **1Au⁺-X⁻** および残りの 1 箇所に脂溶性基置換芳香環を導入した **2Au⁺-X⁻** を合成した (Fig. 1)。**1Au⁺-Cl⁻** では、**1Au⁺** が積層した Col_h 相の形成を確認した (Fig. 2a)。一方、イオンペアメタセシスによって得られた **1Au⁺-PCCp⁻** では、無置換のメゾ位が対面した 2 量体を基盤とした電荷積層型 Col_r 相が形成された (Fig. 2b)。これらの結果から π - π 相互作用を駆動力とした規則配列および対アニオンに依存した集合化形態が示された。

Fig. 1

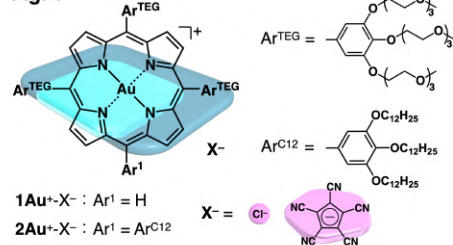
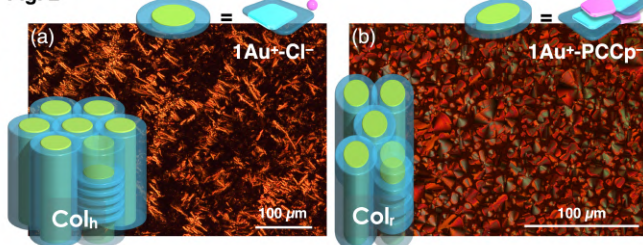


Fig. 2



1) Haketa, Y.; Yamasumi, K.; Maeda, H. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, 52, 7170.

2) Maruyama, Y.; Harano, K.; Kanai, H.; Ishida, Y.; Tanaka, H.; Sugiura, S.; Maeda, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202415135.

ナフトチアジアゾール二量体の自己集合による発光性ナノチューブの形成

(千葉大学¹・千葉大工学研究院²・千葉大 IAAR³) ○吉井 翔太郎¹・花山 博紀²・矢貝 史樹³

Self-assembly of Naphthothiadiazole Dyad into Fluorescent Nanotubes

(¹Chiba University, ²Grad. Sch. of Eng., Chiba Univ., ³IAAR, Chiba Univ.) ○Shotaroh Yoshii¹, Hiroki Hanayama², Shiki Yagai³

We recently found that scissor-shaped diphenylanthracene (DPA) dyad **1** self-assembles into blue emissive nanotubes in nonpolar solvent.^{1,2} In this study, we newly synthesized scissor-shaped dyad **2** possessing orange-emissive diphenylnaphthothiadiazole moieties to form nanotubes with different emissive properties (Fig. 1a). Upon cooling a hot methylcyclohexane solution of **2**, AFM, TEM and spectroscopic measurements revealed the formation of nanotubes similar to the those of **1** with orange emission (Fig. 1b,c). Upon cooling a 95:5 mixture solution of **1** and **2**, the emission color changed from blue to red. This finding indicates that co-assembly of **1** and **2** occurs to achieve efficient excitation energy transfer from donor **1** to acceptor **2**. We will discuss these self- and co-assembly behaviors and energy transfer property in detail.

Keywords : nanotubes; self-assembly; supramolecular polymer; fluorescence; naphthothiadiazole

当研究室では最近、アミド基を有するジフェニルアントラセン (DPA) 二量体 **1** が低極性溶媒中で青色に発光するナノチューブへと自己集合することを見出した (Fig. 1a)。^{1,2} 本研究では、異なる発光特性を持つナノチューブの形成を目的として、DPA 骨格に類似し、より長波長側の発光を示すジフェニルナフトチアジアゾールを導入した二量体 **2** を新規に合成した (Fig. 1a)。

2 を低極性溶媒中に加熱溶解させて 1 °C/min の速度で冷却することで、集合体溶液を調製した。得られた溶液は橙色の蛍光を示し、各種顕微鏡

および分光測定から **1** と同様のナノチューブを形成することが明らかとなった (Fig. 1b,c)。さらに、**1** と **2** の 95:5 の混合溶液からナノチューブを形成させると、高温のモノマー状態では **1** のアントラセンによる青色蛍光が観察された一方で、室温のナノチューブ状態では、**2** のナフトチアジアゾール由来の橙色蛍光が主に観察された (Fig. 1d) ことから、**1** と **2** が共集合することでエネルギー移動が起きたことが示唆される。本発表では、これらの自己集合挙動および蛍光特性について詳細に議論する。

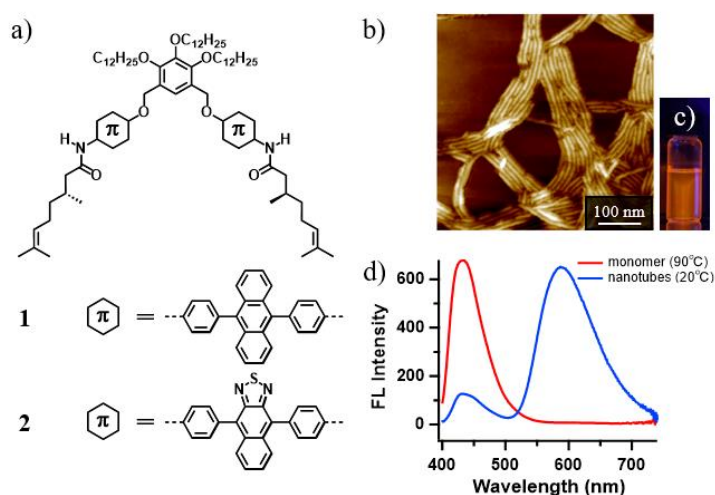


Figure 1. a) Molecular structures of **1** and **2**. b) AFM image and c) A photograph of the nanotube solution of **2** taken under 365-nm light irradiation. d) FL spectra of a 95:5 mixture of **1** and **2**.

- 1) K. Tashiro, S. Yagai et al., *Chem. Rec.* **2022**, 22, e202100252.
- 2) T. Aizawa, H. Arima, S. Yagai et al., *manuscript in preparation*.

π 共役系発光体をドーブしたキラル液晶発光材料の開発

(¹近畿大・²立命館大) ○寺久保 和希¹・岩崎 寛¹・秋山 穂乃佳¹・金子 光佑²・花崎 知則²・今井 喜胤¹

Development of chiral liquid crystal luminescent materials doped with π-conjugated luminophores(¹Kindai University, ²Ritsumeikan University) ○Kazuki Terakubo,¹ Hiroshi Iwasaki,¹ Honoka Akiyama,¹ Kosuke Kaneko,² Hanasaki Tomonori,² Yoshitane Imai¹

In our laboratory, we have succeeded in preparing optically active perylenediimide luminophore N,N'-Bis-(1-cyclohexylethyl)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (CPDI).

In this study, we evaluated the liquid devices of a mixture of the chiral liquid crystals (*S*) and (*R*)-OCBB and the achiral liquid crystal 5CB, doped with the achiral perylene diimide luminophore N,N'-Di-n-octyl-3,4,9,10- perylenetetracarboxylic diimide. Their liquid crystals show CPL properties with the maximum CPL wavelength (λ_{CPL}) 540 nm and anisotropy factor (g_{CPL}) 0.56.

Keywords : 5CB, chiral, circularly polarized luminescence (CPL), π-conjugated luminophore, liquid crystal

当研究室では、光学活性なペリレンジイミド発光体 N,N'-Bis-(1-cyclohexylethyl)-3,4,9,10-tetracarboxylic diimide (CPDI)の合成に成功している。さらに、この光学活性な CPDI を液晶 4-Cyano-4'pentylbiphenyl(5CB)にドーブし、液晶デバイスを作成することにより、円偏光発光(CPL)特性のスイッチングに成功している。¹⁾

本研究では、キラルな液晶である(*S*)- and (*R*)-OCBB とアキラルな液晶である 5CB を混合した液晶材料にアキラルな発光体 N,N'-Di-n-octyl-3,4,9,10- perylenetetracarboxylic Diimide をドーブし、液晶デバイスを作成、CPL 特性について評価した。(Figure. 1)

その結果、極大 CPL 波長 (λ_{CPL}) 540 nm および異方性因子 (g_{CPL}) 0.56 と非常に高い異方性因子で CPL の取り出しに成功した。

その他 π 共役系発光体を用いての液晶デバイス作成の結果は、当日報告する。

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

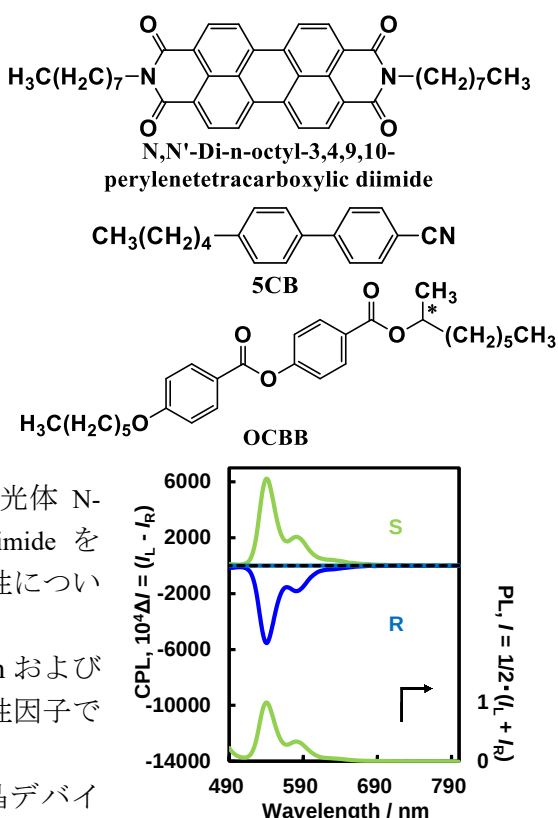


Figure. 1 CPL(upper) and PL(lower) spectra of N,N'-Di-n-octyl-3,4,9,10- perylenetetracarboxylic diimide 5CB/(*S*), (*R*)-OCBB liquid devices

ピロメリット酸ジイミドによる電荷移動錯体の形成と光学特性

(相模中研¹・北里大院理²) ○森迫 祥吾¹・大村 拓実^{1,2}・磯田 恭佑¹

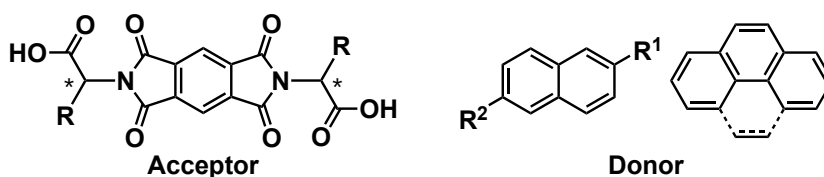
Formation and Optical Properties of Charge-Transfer Complexes based on Pyromellitic Diimides (¹Sagami Chemical Research Institute, ²Graduate School of Science, Kitasato University) ○Shogo Morisako,¹ Takumi Omura,^{1,2} Isoda Kyosuke¹

Arylene diimides have been widely used for organic light-emitting diodes, dyes, and pigments. The color tuning is achieved by introducing electron-donating groups into the arylene skeleton.¹ In this study, we will report the absorption and emission color tuning by adding various electron-donating aromatic compounds to a pyromellitic diimide. Chiral charge-transfer complexes were obtained by using pyromellitic diimide with chiral amino acids. Chiral optical properties will also be reported.

Keywords: Pyromellitic Acid, Imide, Charge-transfer complex, Co-crystal, Photoluminescence

芳香族ジイミド化合物は化学的安定性、耐熱性、耐酸化性に優れ、有機 EL や有機色素等に汎用される基本骨格である。電子受容性の芳香族ジイミド骨格に種々の電子供与性置換基を導入することで、電荷移動により多彩な（発光）色を示すようになる¹⁾。しかし、母骨格への置換基導入に伴い合成経路が煩雑・多段階になる問題がある。本研究では、キラルアミノ酸を導入したピロメリット酸ジイミドに種々の電子供与性芳香族化合物を添加することで、吸収・発光色を容易に調整できることを明らかにしたので報告する。

アクセプター分子であるピロメリット酸ジイミドは、ピロメリット酸二無水物に種々の置換基 R をもつキラルアミノ酸を作用させることで合成した²⁾。ピロメリット酸ジイミドと電子供与性芳香族化合物からなる共結晶は交互積層型電荷移動錯体であり、 π 電子供与体の性質によって多様な吸収・発光色を示すことを明らかにした。



- 1) S. Chopin, F. Chaignon, E. Blart, F. Odobel, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 4139; R. S. K. Kishore, O. Kel, N. Banerji, D. Emery, G. Bollot, J. Mareda, A. Gomez-Casado, P. Jonkheijm, J. Huskens, P. Maroni, M. Borkovec, E. Vauthey, N. Sakai, S. Matile, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 11106; Y. Zhao, Y. Domoto, E. Orentas, C. Beuchat, D. Emery, J. Mareda, N. Sakai, S. Matile, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 9940.
- 2) T. Omura, S. Morisako, K. Isoda, *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 9352.

遅効的な発光色変化を示す刺激応答性液体材料の開発

(相模中研¹、北里大院²) ○大村 拓実^{1,2}、森迫 祥吾¹、松本 周也¹、磯田 恭佑¹

Development of stimulus-responsive liquid materials exhibiting slow-acting luminescent color change (¹SCRI, ²Graduate School of Science, Kitasato University) ○Takumi Omura^{1,2}, Shogo Morisako¹, Shuya Matsumoto¹, Kyosuke ISODA¹

Solvent-free functional liquid materials have attractive attention as low environmental-loaded soft materials that can be used by anyone, anytime, anywhere, without using volatile organic solvents, which have the potential to achieve some of the Sustainable Development Goals (SDGs) as an alternative to solid materials. Herein, we report on development of stimuli-responsive photoluminescent (PL) liquid materials showing slow-acting changes in PL colors by shearing, of which PL color changes occur not immediately but are delayed by shearing.

Keywords : photoluminescent materials, slow-acting, stimuli-responsive materials, stimuli-responsive liquid materials, charge-transfer complex

有機溶媒フリーの液体材料は、いつでも、どこでも、誰でも使用できる環境低負荷型のソフトマテリアルとして注目されており、固体材料に代わる持続可能な開発目標 (SDGs) の一部を達成する可能性を持つ機能性材料である。我々はこれまでにピロメリット酸ジイミドを母骨格とする室温液体材料の開発を行い¹、様々な π 共役分子を溶解した溶液が剪断応力印加により、発光色が変化することを報告してきた。これまで調製した溶液は、溶解する π 共役分子の選択により発光色の制御が可能である。また、ある溶液では剪断応力印加により発光色が即座に変化するが、発光色変化の応答速度を制御することは困難であった。そこで本研究では、溶解する π 共役分子の微細な分子骨格制御により、発光色が遅効的に変化する液体材料の開発に成功したので、報告する (Figure 1)。

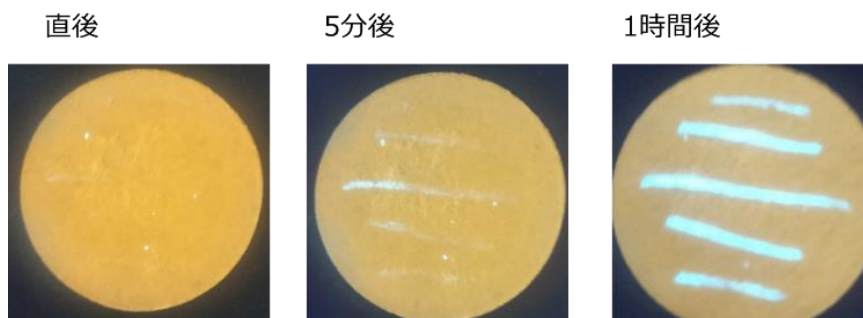


Figure 1. 外部刺激に対して遅効的に発光色が変化する液体材料

- 1) 1) Takumi Omura, Shogo Morisako, Kyosuke Isoda*, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 9352. (selected as cover picture); Yuya Tanabe, Hiroki Tsutsui, Shinya Matsuda, So Shikita, Takuma Yasuda, Kyosuke Isoda*, **2023**, *ChemPhotoChem*, e202200287. (selected as cover picture); 特開 2024-109062 ; 特願 2024-194222; 特願 2024-231482