

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) 15:55 ~ 16:45 🏢 [F]2202(第4学舎 2号館 [2階] 2202)

[[F]2202-1vn] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：庄司 淳、渡邊 雄一郎

🇯🇵 日本語

15:55 ~ 16:05

[[F]2202-1vn-01]

超音波によってヘリコイド-トロイド構造転移を示す超分子ポリマー

○田島 樹¹、花山 博樹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

16:05 ~ 16:15

[[F]2202-1vn-02]

キナゾリンジオン超分子ポリマーにおける湾曲性の発現

○山田 悠平¹、花山 博紀²、矢貝 史樹³ (1. 千葉大院融合理工、2. 千葉大工学研究院、3. 千葉大IAAR)

🇯🇵 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2202-1vn-03]

4回対称性を持たないポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化○飯田 真¹、丸山 優斗¹、羽毛田 洋平¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

🇯🇵 日本語

16:25 ~ 16:35

[[F]2202-1vn-04]

セミフルオロアルキル鎖を導入したポルフィリンAu^{III}錯体のイオンペア集合化○宮原 康輔¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

🇯🇵 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2202-1vn-05]

ヘテロポルフィリンカチオンの周辺修飾によるイオンペア集合化

○宇野 颯人¹、藤田 雅輝¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

超音波によってヘリコイド-トロイド構造転移を示す超分子ポリマー

(千葉大工¹・千葉大院融合理工²・千葉大 IAAR³) ○田島 樹¹・花山 博紀²・矢貝 史樹³

Supramolecular polymers showing helicoid–toroid transformation by sonication (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Science and Engineering*, ³*Institute for Advanced Academic Research, Chiba University*,) ○Itsuki Tajima,¹ Hiroki Hanayama², Shiki Yagai³

We have investigated curved supramolecular polymers formed by a series of π -conjugated molecules bearing barbituric acid.¹⁾ In this study, we synthesized a barbiturate benzene derivative **1** (**Fig. 1a**) and found that helicoidal supramolecular polymers (helicoids) of **1** transformed into toroidal supramolecular polymers (toroids) by sonication. Upon cooling a hot monomeric solution, monomeric **1** self-assembled into helicoids (**Fig. 1b**). The sonication of the helicoid solution resulted in the transformation into toroids (**Fig. 1c**). On the other hand, thermal annealing of the high-concentration solution of **1** also afforded another toroid solution through different self-assembling pathway without the formation of helicoids. We will discuss effect of sonication on the formation of toroids by comparing properties of the toroids obtained through the two protocols.

Keywords : Sonication; Supramolecular polymer; Toroidal supramolecular polymer; Self-assembly; Structural Transition

当研究グループはこれまで、水素結合部位としてバルビツール酸を有する π 共役分子が形成する湾曲性超分子ポリマーに関して研究してきた。¹⁾ 本研究では、ベンゼンにアルキル側鎖とバルビツール酸を導入した分子 **1** (**Fig. 1a**) が形成する超分子ポリマーが超音波処理によって螺旋-リング構造転移することを見出した。高温に加熱した **1** の低極性溶媒溶液を冷却すると、螺旋状超分子ポリマー（ヘリコイド）が得られた (**Fig. 1b**)。この溶液を数分超音波処理すると、ヘリコイドから環状超分子ポリマー（トロイド）への構造転移が観察された (**Fig. 1c**)。一方、**1** の高濃度溶液を冷却過程で一定温度で保持すると、ヘリコイドを介さずにトロイドが得られた。これら2つの異なる手法により得られたトロイドの収率や構造転移速度を比較することにより、環状超分子ポリマーへの構造転移に対する超音波処理の効果について議論する。

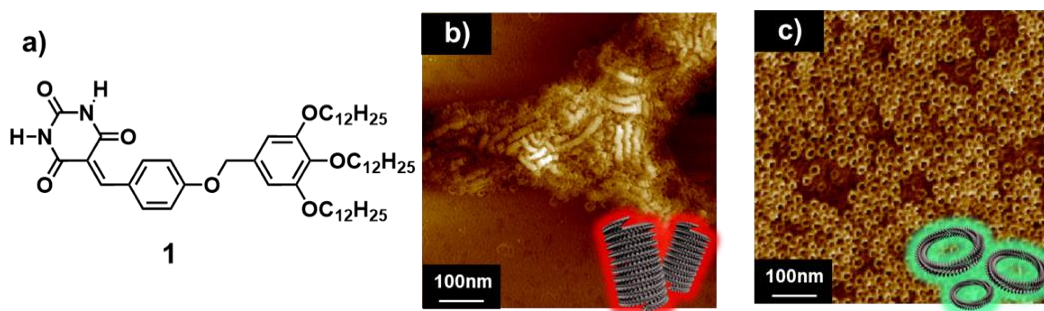


Figure 1. a) Molecular structure of **1**. b, c) AFM images of b) helicoidal supramolecular polymers and c) toroidal supramolecular polymers of **1** formed by sonication.

- 1) a) S. Yagai, et al., *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1325; *Acc. Mater. Res.* **2022**, 3, 259. b) S. Yagai et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 22166.

キナゾリンジオン超分子ポリマーにおける湾曲性の発現

(千葉大融合理工¹・千葉大工学研究院²・千葉大 IAAR³)

○山田 悠平¹・花山 博紀²・矢貝 史樹³

Effect of quinazolinedione regioisomerism on the formation of curved supramolecular polymers (¹*Grad. Sch. of Sci. and Eng., Chiba Univ.*, ²*Grad. Sch. of Eng., Chiba Univ.*, ³*IAAR, Chiba Univ.*) ○Yuhei Yamada,¹ Hiroki Hanayama,² Shiki Yagai³

We have reported a series of barbiturate π -conjugated molecules that self-assemble into uniformly curved supramolecular polymers *via* stacking of their hydrogen-bonded cyclic hexamers.¹⁾ While the planarity of the hexameric disk and the dipole moment of the molecule affect the curvature,²⁾ their origin still remains elusive. Herein, we synthesized two regioisomeric naphthalenes **1** and **2** (Fig. a) functionalized with quinazolinedione as a hydrogen-bonding unit analogous to the barbiturate moiety to investigate the origin of the uniform curvature. In methylcyclohexane, **1** self-assembled into uniformly curved supramolecular polymers (Fig. b), whereas **2** afforded nanofibers with non-uniform curvature (Fig. c). The difference in the occurrence of curvature was also confirmed by *in situ* small-angle X-ray scattering measurements. The relationship between molecular structures and self-assembled structures will be discussed based on molecular dynamics simulations.

Keywords: Self-assembly; Supramolecular Polymer; Hydrogen-bonding; Quinazolinedione; Barbituric Acid

当研究グループはこれまで、はこれまで、バルビツール酸修飾 π 共役分子が水素結合による環状六量体の形成とその積層により均一な曲率を有する湾曲超分子ポリマーを与えることを報告してきた。¹⁾ この均一な曲率の発現因子として環状六量体の平面性や分子の双極子モーメントの影響が検討されてきたが、²⁾ その理解は未だ不十分である。本研究では曲率の発現メカニズムを精査するため、バルビツール酸に類似したキナゾリンジオンを水素結合部位として、ナフタレンと可溶化側鎖を異なる置換位置に導入した分子 **1** および **2** (Fig. 1a) の自己集合挙動を調査した。それぞれの分子を低極性溶媒中で自己集合させると、AFM 観察から **1** は均一な曲率を有する湾曲超分子ポリマーを与えることがわかった (Fig. 1b)。一方 **2** はこのような挙動は見られず、直線的な超分子ポリマーを与えた (Fig. 1c)。この湾曲性の有無は、溶液小角 X 線散乱測定からも支持された。これらの違いが生じた原因について、分子動力学シミュレーションにより精査した。

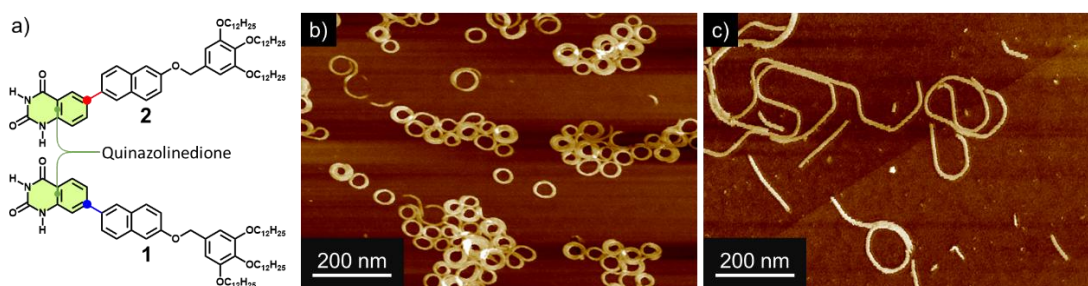


Fig. 1. a) Molecular structures of **1** and **2**. b,c) AFM images of supramolecular polymers composed of b) **1** and c) **2**.

- 1) a) S. Yagai *et al.*, *Acc. Chem. Res.* **2019**, 52, 1325.; b) S. Yagai *et al.*, *Acc. Mater. Res.* **2022**, 3, 259.
- 2) a) S. Yagai. *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 6643.; b) S. Yagai *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, 145, 22563.

4 回対称性を持たないポルフィリン Au^{III} 錯体のイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○飯田 真・丸山 優斗・羽毛田 洋平・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of Porphyrin Au^{III} Complexes That Have No Four-Fold Symmetry
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Makoto Iida, Yuto Maruyama, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

Porphyrin Au^{III} complexes with aryl units bearing aliphatic alkoxy groups can act as π -electronic cations, providing dimension-controlled assemblies such as liquid crystals through ion-pairing assembly. In this study, porphyrin Au^{III} complexes, which have aliphatic aryl units at two and three *meso*-positions, were synthesized to construct dimension-controlled assemblies with the effect of positions and number of the aliphatic substituents. Synchrotron XRD revealed that the Cl⁻ ion pair of trisubstituted porphyrin Au^{III} complex formed a Col_h structure based on the stacking of π -electronic cations.

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

+1 価の π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体は、種々の対アニオンとさまざまなイオンペア集合体を形成する。¹⁾ 脂溶性アルコキシ基を導入した芳香環をメゾ位 4 箇所を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体は、対アニオンに依存した規則配列構造に基づく次元制御型集合体を形成する。²⁾ 本研究では、次元制御型集合体構造の制御を目的とし、脂溶性置換基の導入位置や数を調節した 4 回対称性を持たないポルフィリン Au^{III} 錯体の合成とそのイオンペア集合化を行った。ヘキサデシルオキシ基で修飾した芳香環をポルフィリンメゾ位の対面 2 箇所および 3 箇所に導入したポルフィリンの Au^{III} 錯化により Cl⁻ イオンペア (**1au**⁺/**2au**⁺-Cl⁻) を合成した (Figure 1)。放射光 XRD より、**2au**⁺-Cl⁻ は冷却過程において電荷種分離型配置型構造からなる Col_h 構造を形成することが示唆された (Figure 2)。さらに、イオンペアメタセシスにより対アニオンを交換し、共存するアニオンに依存した集合化形態を検証した。

Figure 1

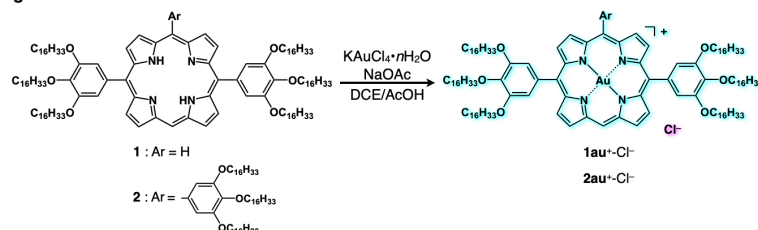
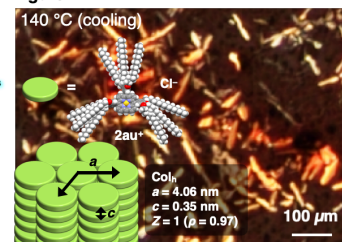


Figure 2



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

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

セミフルオロアルキル鎖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) ○宮原 康輔・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of Semifluoroalkyl-Substituted Porphyrin Au^{III} Complex (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Kosuke Miyahara, Hiromitsu Maeda

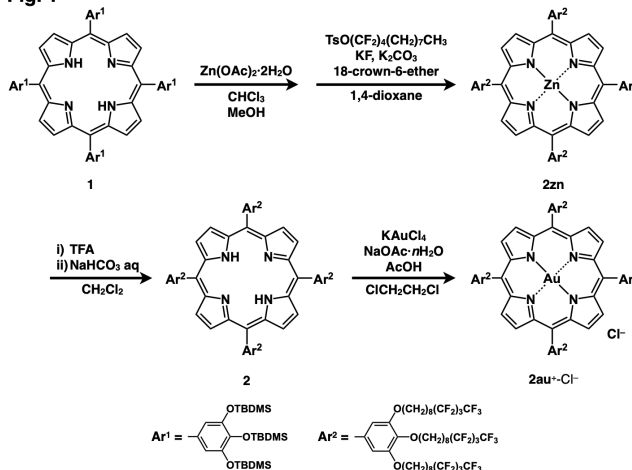
Charged π -electronic systems assemble through $i\pi-i\pi$ interactions, primarily driven by electrostatic and dispersion forces. Porphyrin Au^{III} complexes with aliphatic and hydrophilic chains as π -electronic cations can form dimension-controlled ion-pairing assemblies with various counteranions, exhibiting liquid-crystal properties. In this study, porphyrin Au^{III} complex with nonafluorododecyloxy chains as interaction sites was synthesized for forming ion-pairing assemblies via fluoroalkyl-induced interactions at peripheral moieties.

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

荷電 π 電子系は静電力と分散力がおもに寄与する $i\pi-i\pi$ 相互作用によってさまざまな集合体を形成する。¹⁾ +1 価の π 電子系カチオンであるポルフィリン Au^{III} 錯体に脂溶性や親水性置換基を導入することで、置換基における相互作用に起因した規則配列構造を基盤としたサーモトロピック液晶やリोटロピック液晶などの次元制御型集合体を形成する。²⁾ 本研究では、フル

オロアルキル鎖間にはたらく相互作用を利用した集合化形態の制御に向け、セミフルオロアルキル基を導入したポルフィリン Au^{III} 錯体を合成し、そのイオンペア集合化を検証した。まず、TBDMS 鎖を 3,4,5 位にもつベンズアルデヒドとピロールを反応させポルフィリン **1** を合成した (Fig. 1)。Zn^{II} 錯化によりポルフィリン Zn^{II} 錯体 TBDMS 保護体へと変換としたのち、ノナフルオロドデシルオキシ鎖を導入した **2zn** を合成した。脱 Zn^{II} 後、KAuCl₄ で処理することでポルフィリン Au^{III} 錯体 Cl⁻ イオンペア **2au⁺-Cl⁻** を得た。

Fig. 1



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

2) (a) Haketa, Y.; Bando, Y.; Sasano, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Hisaki, I.; Maeda, H. *iScience* **2019**, 14, 241. (b) Maruyama, Y.; Harano, K.; Kanai, H.; Ishida, Y.; Tanaka, H.; Sugiura, S.; Maeda, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, 64, e202415135.

ヘテロポルフィリンカチオンの周辺修飾によるイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○宇野 颯人・藤田 雅輝・前田 大光

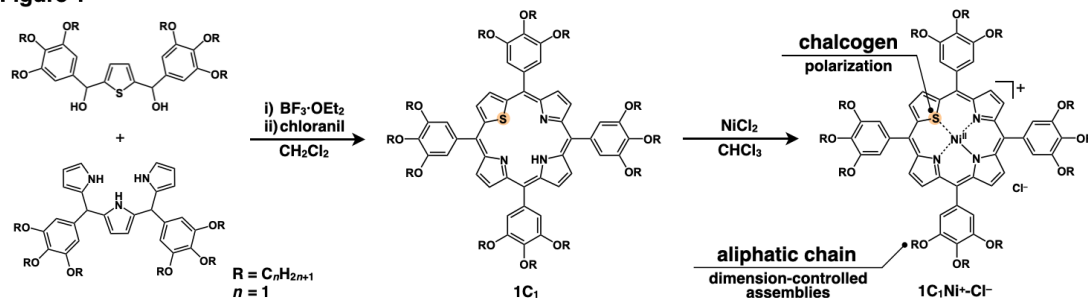
Modifications of Thiaporphyrin Cations for Ion-Pairing Assembly (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Hayato Uno, Masaki Fujita, Hiromitsu Maeda

Heteroporphyrin divalent metal complexes act as π -electronic cations, which form various ion-pairing assemblies. Assemblies and electronic properties of thiaporphyrin divalent metal complexes can be modulated by metal ions and counteranions. It is also noteworthy that porphyrin Au^{III} complexes bearing aliphatic alkoxy groups formed dimension-controlled assemblies depending on counteranions. In this study, thiaporphyrin Ni^{II} complexes with various lengths of alkoxy groups were designed to form ion-pairing assemblies depending on peripheral substituents. As a π -electronic cation, thiaporphyrin Ni^{II} complex with methoxy groups was synthesized for forming ion-pairing assemblies.

Keyword : charged π -electronic systems; thiaporphyrin cations; dimension-controlled assemblies; aliphatic groups; metal complexes

ポルフィリンの1箇所の窒素をヘテロ原子に置き換えたヘテロポルフィリンは、+2 価の金属イオンと錯形成することで π 電子系カチオンとなり、イオンペア集合体¹⁾の構成ユニットとなる。これまで、チアポルフィリン M^{II} 錯体 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}$) において、結晶中でのイオンペア集合化形態と溶液中での電子物性が金属中心や対アニオンにより変調可能であることを明らかにした。²⁾ 本研究では、ポルフィリン Au^{III} 錯体カチオンの次元制御型集合体形成³⁾に倣い、アルコキシ鎖を導入したチアポルフィリン Ni^{II} 錯体の合成と、アルコキシ鎖長や対アニオンに依存したイオンペア集合体の形成を検討した。まず基本ユニットとしてメトキシ基置換芳香環を導入したチアポルフィリン **1C₁** を合成し、 Ni^{II} 錯化によってイオンペア **1C₁Ni^{II}-Cl⁻** を合成した。さらに、イオンペアメタセシスによるアニオン交換と、種々のイオンペアにおける集合化形態を検証した。

Figure 1



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

2) (a) Fujita, M.; Haketa, Y.; Tanaka, H.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2022**, 58, 9870. (b) Fujita, M.; Haketa, Y.; Seki, S.; Maeda, H. *Chem. Commun.* **2024**, 60, 4190.

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