

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

🌱 2025年3月27日(木) 13:30 ~ 15:40 🏢 [F]2105(第4学舎 2号館 [1階] 2105)

[[F]2105-2pm] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：羽毛田 洋平、齊藤 尚平

◆ 英語

13:30 ~ 13:50

[[F]2105-2pm-01]

室温で機能する液晶粘着材料の開発

○大野 滉太^{1,2}、須賀 健介^{1,2}、原 光生³、御代川 克輝²、本多 翔²、大坪 主弥⁴、齊藤 尚平¹ (1. 大阪大、2. 京都大、3. 香川大、4. 東京理科大)

◆ 日本語

13:50 ~ 14:10

[[F]2105-2pm-02]

等温結晶化による超分子ポリマーの球晶形成とその接着特性

○渡邊 雄一郎¹、島田 拓馬¹、古谷 勉¹、西田 幸次¹、佐光 貞樹^{2,3}、若山 裕⁴、杉安 和憲¹ (1. 京大、2. NIMS、3. 早大、4. 九大)

◆ 日本語

14:10 ~ 14:30

[[F]2105-2pm-03]

側鎖にオリゴシロキサン鎖を導入したジフルオロペリレンビスイミド誘導体の電子輸送と微細構造

○舟橋 正浩^{1,2,3}、上村 忍³ (1. 神戸大、2. 産総研、3. 香川大)

14:30 ~ 14:40

休憩

◆ 日本語

14:40 ~ 15:00

[[F]2105-2pm-04]

水素結合性メロシアニン色素が示す超分子多形

○花山 博紀¹、天野 春翔^{2,3}、矢貝 史樹⁴ (1. 千葉大院工、2. 麻布高等学校、3. 千葉大学ASCENTプログラム、4. 千葉大学国際高等研究基幹)

◆ 日本語

15:00 ~ 15:20

[[F]2105-2pm-05]

超分子ポリマーの溶液粘弾性および階層構造に対する側鎖の効果

○深谷 菜摘¹、古川 悠布香¹、佐藤 蓮²、片島 拓也²、梶谷 孝³、杉安 和憲¹ (1. 京大院工、2. 東大院工、3. 東京科学大)

◆ 日本語

15:20 ~ 15:40

[[F]2105-2pm-06]

両親媒性電荷積層型集合化によるリオトロピック液晶の創製

○丸山 優斗¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

Development of a liquid crystalline pressure-sensitive adhesive

(¹Osaka University, ²Kyoto University, ³Kagawa University, ⁴Tokyo University of Science) ○ Kota Ono,^{1,2} Kensuke Suga,^{1,2} Mitsuo Hara,³ Katsuki Miyokawa,² Tsubasa Honda,² Kazuya Otsubo,⁴ and Shohei Saito¹

Keywords: Columnar stacking; Pressure-sensitive adhesive; Nitrogen-doped π -system; Liquid crystal; π -stacking

Recently, the chemistry of supramolecular adhesives has rapidly progressed in materials science^[1] and tissue engineering^[2]. Many structural motifs with a variety of non-covalent interactions have been proposed for advanced adhesive properties. In this field, we have previously reported a liquid crystalline adhesive with a photoinduced melting function.^[3] Here, we propose a new materials class of liquid crystalline pressure-sensitive adhesive (LC-PSA).^[4] Without the aid of hydrogen bonding or Coulomb force, a cyclooctatetraene(COT)-fused electron-deficient dipyridophenazine dimer (dppz-FLAP) forms a tight twofold columnar π -stacking based on its V-shaped molecular structure (π - π distance: 3.32 Å). With the dppz-FLAP core as a mesogen of liquid crystal, a high shear LC-PSA bearing a well-defined packing structure in a hexagonal columnar phase has been developed. This liquid-crystalline compound can adhere substrates simply by pressing. The tensile shear strength reached approximately 1 MPa for glass, SUS and Fe substrates based on dispersion interaction with significant ductility, while the easy peelability on a PET tape was confirmed. The concept of LC-PSA based on the rigid/soft hybridization and hydrogen-bond-free molecular engineering extends the potential of supramolecular adhesives as well as molecule-based functional materials.

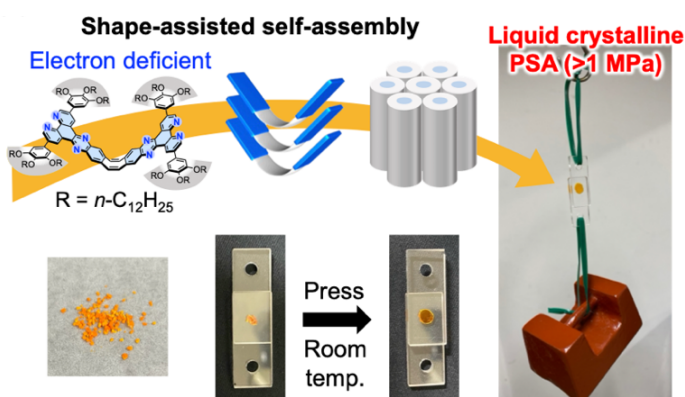


Figure 1. A novel liquid crystalline pressure-sensitive adhesive. Liquid crystalline molecules with a dppz-FLAP mesogen form a hexagonal columnar structure.

Acknowledgment: We thank Prof. Eriko Sato (Osaka Metropolitan University) for the peeling test. This work was partly supported by Iketani Science and Technology Foundation.

[1] D. Qu *et al.*, *SmartMat* **2020**, 1, e1012. [2] Y. Zhao *et al.*, *Chem. Rev.* **2022**, 122, 5604. [3] S. Saito, S. Nobusue, M. Hara *et al.*, *Nat. Commun.* **2016**, 7, 12094. [4] K. Ono, K. Suga, S. Saito *et al.*, *ChemRxiv*. **2024**; doi: 10.26434/chemrxiv-2024-n73xg. (Preprint)

等温結晶化による超分子ポリマーの球晶形成とその接着特性

(京大院工¹・NIMS²・早大理工院³・九大阪工⁴) ○渡邊 雄一郎¹・島田 拓馬¹・古谷 勉¹・西田 幸次¹・佐光 貞樹^{2,3}・若山 裕⁴杉安 和憲¹

Spherulites of supramolecular polymers formed from undercooled melts, and their adhesive properties (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²National Institute for Materials Science, ³Graduate School of Advanced Science and Technology, Waseda University, ⁴Graduate School of Engineering, Kyushu University) ○ Yuichiro Watanabe¹, Takuma Shimada¹, Tsutomu Furuya¹, Koji Nishida¹, Sadaki Samitsu^{2,3}, Yutaka Wakayama⁴, Kazunori Sugiyasu¹

The solid-state properties of crystalline supramolecular polymers have generally remained unexplored. Herein, we investigated the isothermal crystallization of a supramolecular polymer and showed that, depending on the temperature, it formed distinct structures at a higher hierarchical level. Interestingly, the resulting crystalline forms showed distinct adhesive properties and mechanical-failure modes.

Keywords : Supramolecular polymer, Spherulite, Isothermal crystallization, Adhesive bonding, Hierarchical structure

球晶は、一般的な高分子材料における階層構造の中で最上位の階層に位置する構造であり、その形成プロセスの制御に関する研究は盛んに行われている。結晶性高分子を熔融状態から降温して一定温度で保持すると、多くの場合、直径が数マイクロメートル程度の球晶が生成する。一方で、超分子ポリマーの球晶は、溶液中にて形成するものに限られており、超分子ポリマーの球晶の形成過程に関する研究は未開拓の領域である。本研究では、超分子ポリマーの熔融状態からの結晶化に着目し、冷却過程の制御による超分子ポリマー材料の球晶構造の制御を試みた。溶液中で超分子ポリマーを形成するポルフィリン誘導体モノマー(**Por₁₂**)¹⁾を用いて実験を行った(Fig.1A)。200 °C で熔融した超分子ポリマーを結晶化したところ、そのプロセス温度によって 2 種類の階層構造(I・II)が得られた(Fig.1C,D)。得られた高次構造によって接着特性が異なることを見出した²⁾。

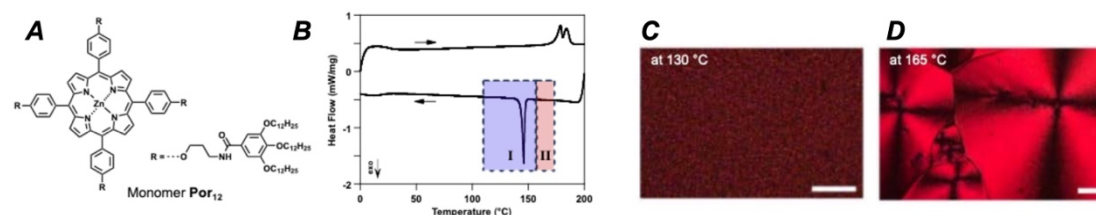


Fig. 1. A) The chemical structure of monomer **Por₁₂**, B) DSC curves, POM images of C) I and D) II obtained using isothermal crystallization at 130 and 165 °C, respectively, from the undercooled melt (scale bar: 100 μm)

1) S. H. Jung, D. Bochicchio, G. M. Pavan, M. Takeuchi, K. Sugiyasu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, *140*, 10570. 2) T. Shimada, Y. Watanabe, T. Furuya, K. Nishida, S. Samitsu, Y. Wakayama, K. Sugiyasu, *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upad030

側鎖にオリゴシロキサン鎖を導入したジフルオロペリレンビスイミド誘導体の電子輸送と微細構造

(神戸大院工¹・香川大創造工²・産総研健康医工³) ○舟橋 正浩^{1,3}・上村 忍^{2,3}

Electron transport and nanostructures of difluoroperylene bisimide derivatives bearing oligosiloxane chains (¹Graduate School of Engineering, Kobe University, ²Faculty of Engineering and Design, Kagawa University, Health and Medical Res. Inst. AIST) ○Masahiro Funahashi,^{1,3} Shinobu Uemura^{2,3}

Perylene bisimide derivatives bearing oligosiloxane chains exhibit columnar phases at room temperature, in which high electron mobilities were observed. In this study, difluoroperylene bisimide derivatives were synthesized, in order to develop waxy organic semiconductor. The fluorinated perylene bisimide derivatives exhibited a waxy columnar phase which can be deformed like clay by a spatula at room temperature. On the other hand, the electron mobility exceeded $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ at room temperature. The AFM tomography of a spin-coated film revealed formation of many grooves with a depth of several nm, which should be related to the extraordinary softness of the columnar phase.

Keywords : Liquid Crystal; Columnar phase; Electron transport; Soft material

オリゴシロキサン鎖は、立体障害が大きく回転の自由度が高いため、アルキル鎖よりも効果的に溶解性を高めることができる。そのため、アルキル側鎖末端にオリゴシロキサン鎖を導入したペリレンビスイミド誘導体は室温でワックス状のカラムナー相を示す。その一方で、ナノ相分離により拡張 π 電子共役系の構造化を促進し、室温で $0.1 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ を超える高い電子移動度を実現できる^{1,2)}。

さらに柔軟な液晶性半導体を実現するため、ペリレンビスイミド部位にフッ素を導入した化合物 **1** を合成した (Fig. 1(a))³⁾。化合物 **1** は室温でカラムナー相を示し、非常に柔らかいワックス状で、スパチュラで自由に変形できた (Fig. 1(b))。一方、TOF法によって求めた電子移動度は室温で $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ であり、結晶的な1次元 π スタックの形成が示唆された。Fig. 1(c)に示すAFM形状像では、深さ数nm程度の溝が多数形成されていた。この溝の形成は本物質の柔軟性と関係があるものと考えられる。

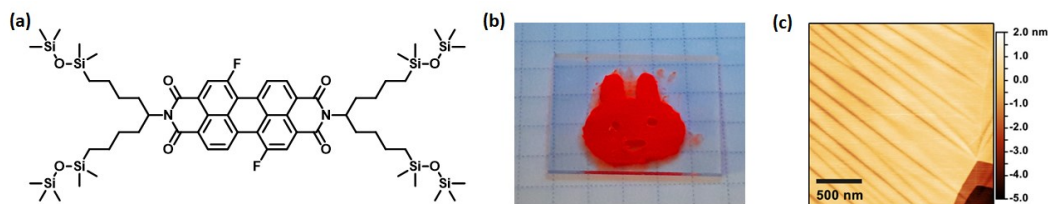


Figure 1 (a) Molecular structure of difluoroperylene bisimide derivative **1**. (b) Waxy appearance of the columnar phase of compound **1**. (c) AFM tomography of a spin-coated film of compound **1**.

- 1) M. Funahashi, A. Sonoda, *J. Mater. Chem.*, **22**, 25190-25197 (2012).
- 2) M. Funahashi, A. Sonoda, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 7754-7763 (2014).
- 3) M. Funahashi, S. Uemura, *J. Mol. Liq.*, **407**, 125267-125267 (2024).

水素結合性メロシアニン色素の示す超分子多形

(千葉大院工¹・麻布高等学校²・GSC 千葉大 ASCENT プログラム³・千葉大 IAAR²)
○花山 博紀¹・天野 春翔^{2,3}・矢貝 史樹⁴

Supramolecular polymorphism in hydrogen bonded merocyanine dyes (¹*Graduate School of Engineering, Chiba University*, ²*Azabu High School*, ³*GSC ASCENT program, Chiba University*, ⁴*IAAR, Chiba University*) ○Hiroki Hanayama,¹ Haruto Amano,^{2,3} Shiki Yagai⁴

Electronic properties of dyes and pigments are affected by their aggregation mode, such as H- and J-aggregation. Merocyanine dyes are known to preferentially form anti-parallel H-aggregates due to their large dipole moments, making it difficult to realize supramolecular polymorphism between H- and J-aggregates. To control the stacking manner of merocyanine dyes, we newly designed a hydrogen-bonding merocyanine incorporating barbituric acid moiety, which connected with the naphthyl group and alkyl side chains. Upon cooling the dye in nonpolar solvents, it self-assembled into a nanosheet by stacking a one-dimensional hydrogen-bonded structure. On the other hand, the dye self-assembled into a nanofiber structure based on different hydrogen bonding patterns when the THF solution was injected into non-polar solvents, achieving supramolecular polymorphism in merocyanine dyes.

Keywords: Merocyanine; Self-assembly; Supramolecular polymer; Nanosheet; Hydrogen bond

分子集合体の電子状態は、H 会合体と J 会合体といった会合様式に大きく影響される。H 会合体と J 会合体の制御において最も難しいケースは分子が強い双極子を持つ場合であり、双極性色素の一種であるメロシアニンは双極子モーメントが反平行となり打ち消しあう H 会合性の集合体を選択的に与え¹、超分子多形が現れることは稀である^{2,3}。我々は水素結合を基軸としたメロシアニンの階層的自己集合⁴によって、メロシアニンの積層様式を制御できると考え、多重水素結合能を有するバルビツール酸含有メロシアニン部位とアルキル側鎖を有する **1** を新たに合成した。メロシアニン **1** は、低極性溶媒中で一次元に伸長した水素結合パターンによって J 会合性ナノシートを与えた。一方、溶媒に THF を加えた条件では水素結合による環状六量体が積層して H 会合性ナノファイバーを与え、超分子多形を実現した。

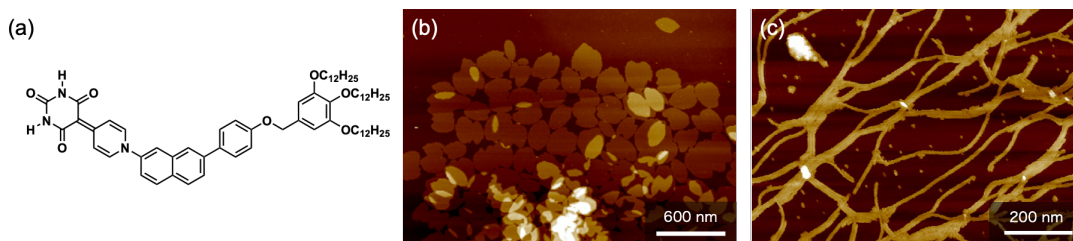


Figure 1. (a) Chemical structure of hydrogen-bonding merocyanine **1**. (b,c) AFM images of nanosheets (b) and nanofibers (c) formed by **1**.

- 1) F. Würthner, *Acc. Chem. Res.* **2016**, 49, 868.
- 2) S. Yagai et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 9990.
- 3) F. Würthner et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202314667.
- 4) S. Yagai et al., *Acc. Mater. Res.* **2022**, 3, 259.

超分子ポリマーの溶液粘弾性および階層構造に対する側鎖の効果

(京大院工¹・東大院工²・科学大³) ○深谷 菜摘¹・古川 悠布香¹・佐藤 蓮²・片島 拓弥²・梶谷 孝³・杉安 和憲¹

Effect of Side chains of a supramolecular polymer on its viscoelasticity and hierarchical structure (¹Graduate School of Engineering, Kyoto University, ²Graduate School of Engineering, Tokyo University, ³Core Facility Center, Science Tokyo) ○Natsumi Fukaya,¹ Yufuka Furukawa,¹ Ren Sato,² Takuya Katashima,² Takashi Kajitani,³ Kazunari Sugiyasu¹

Supramolecular polymers are an interesting class of materials in terms of their stimuli responsiveness and self-healing property. In order to create a bulk material from a supramolecular polymer, it is important to understand and control the interaction between the supramolecular polymer chains. However, it is difficult to reveal the hierarchical assembly process of supramolecular polymers on the basis of spectroscopic and microscopic measurements. In this study, we investigated the relationship between the hierarchical structures and the side chains of supramolecular polymers through viscoelasticity measurements.

Keywords : Supramolecular Polymer; Side Chain; Organogels; Supramolecular Gel; Viscoelasticity

超分子ポリマーにおけるモノマー設計として、 π 共役平面とアミド結合を有する骨格にアルキル基などの側鎖を導入する設計が知られている。さまざまな π 共役骨格を組み込むことで多様な光・電子機能を示すため、超分子ポリマーは超分子・高分子化学における鍵材料として注目されている。超分子ポリマーをバルク材料へと展開する上で、超分子ポリマー間の相互作用を理解し、制御することは非常に重要である。

本研究では、超分子ポリマーの溶液粘弾性に着目し、超分子ポリマー間相互作用と側鎖設計の相関について明らかにした。モノマーとして、トリフェニルアミンを中心骨格とし、分岐アルキル基を側鎖として導入した誘導体 (**B₃₄** および **B₃₅**) を合成した (Figure 1a)。いずれの誘導体も、ドデカン中で一次元状の超分子ポリマーを形成し、ほぼ同程度の会合定数を示すことがわかった (Figure 1b,c)。一方、溶液粘弾性測定の結果から、分岐側鎖の置換位置が高次構造および応力に対する緩和時間に大きな影響を与えることが明らかとなった。本発表ではその詳細について報告する。

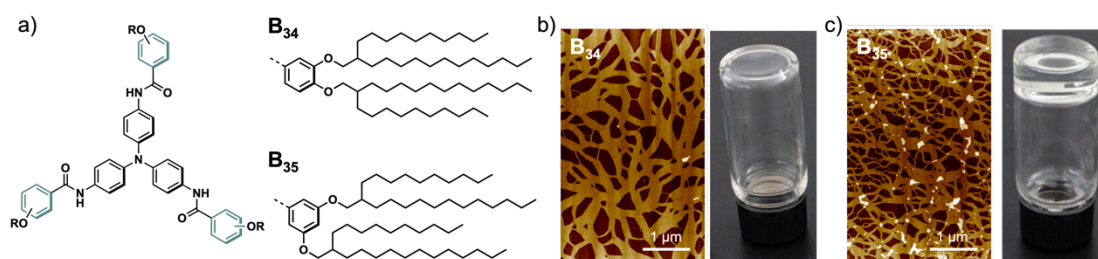


Figure 1. (a) Chemical structures of monomer **B₃₄** and **B₃₅**. AFM height images of supramolecular polymers consisting of (b) **B₃₄** and (c) **B₃₅** and photographs of the corresponding solutions in dodecane.

両親媒性電荷積層型集合化によるリोटロピック液晶の創製

(立命館大生命科学) ○丸山 優斗・前田 大光

Lyotropic Liquid Crystals via Amphiphilic Charge-by-Charge Assembly (*College of life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yuto Maruyama, Hiromitsu Maeda

Meso-TEG-aryl-substituted porphyrin Au^{III} complexes with π -electronic anion as amphiphilic charged π -electronic ion-pairing systems showed ordered assembled structures depending on the external conditions. In this study, the charge-by-charge assembled structures of porphyrin Au^{III} complexes via $i\pi-i\pi$ interactions in the absence and presence of water were controlled by introducing the hydrophilic aryl groups at the two *meso* positions. The PCCp^- ion pair formed lamellar structures, where charge-by-charge-based columns were arranged in a sheet-like pattern. Furthermore, the lyotropic liquid crystals were observed in the presence of water.

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

π 電子系を有するリोटロピッククロモニク液晶では、トリエチレングリコール (TEG) 鎖などの親水性基がエントロピー駆動の自己集合化を促す。一方、荷電 π 電子系の集合化形態は、適切な形状と電子状態を有する対イオンを組み合わせることで制御できる。¹⁾ その際、静電力と分散力の寄与 ($i\pi-i\pi$ 相互作用) が、荷電 π 電子系の積層構造に大きな影響を与える。最近、両親媒性ポルフィリン Au^{III} 錯体を基盤とした水溶液中での π 電子系イオンペア集合化 (電荷積層型配置) に成功し、リोटロピック液晶や 1 本鎖集合体の形成を明らかにした。²⁾ 本研究では、TEG 鎖置換芳香環をメゾ位 2 箇所に導入したポルフィリン Au^{III} 錯体 PCCp^- イオンペアを合成し (Fig. 1)、周辺置換基を利用した両親媒性 π 電子系イオンペアの集合化制御を検討した。放射光 XRD により、電荷積層カラムがシート状に配置したラメラ構造を形成することが確認された (Fig. 2a)。また、水存在下においてリोटロピック液晶性を発現し、荷電 π 電子系間での $i\pi-i\pi$ 相互作用を駆動力とした規則配列化および側鎖親水性基による集合体形状 (シート状) の制御が示唆された (Fig. 2b)。

Fig. 1

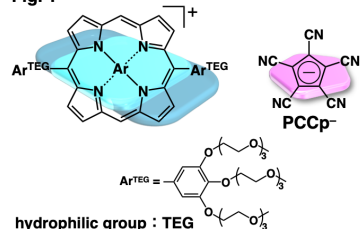
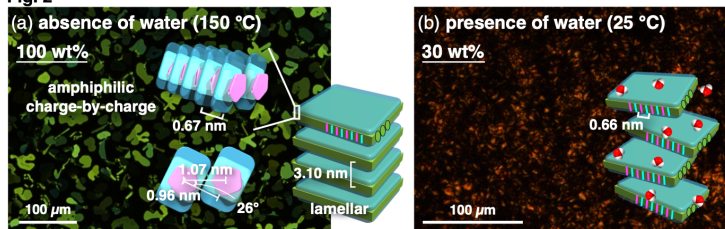


Fig. 2



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.