

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27日(木) 9:00 ~ 11:30 🏢 [F]2202(第4学舎 2号館 [2階] 2202)

[[F]2202-2am] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：窪田 亮、山下 健一

🎤 日本語

9:00 ~ 9:10

[[F]2202-2am-01]

ヘテロポルフィリンCu^{II}錯体常磁性カチオンの規則配列化○藤田 雅輝¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

🎤 日本語

9:10 ~ 9:20

[[F]2202-2am-02]

ヘテロポルフィリンPt^{II}錯体カチオンのイオンペア集合化○清水 友里恵¹、藤田 雅輝¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

🎤 日本語

9:20 ~ 9:30

[[F]2202-2am-03]

ポルフィリン二量体の自己集合によるラセンおよびリング状ナノ構造の構築

○河合 竜一¹、大城 宗一郎²、花山 博紀³、矢貝 史樹⁴ (1. 千葉大学、2. 名大IRCCS、3. 千葉大工学研究院、4. 千葉大IAAR)

🎤 日本語

9:30 ~ 9:40

[[F]2202-2am-04]

アミノ酸修飾テトラキスポルフィリンが形成する超分子らせんポリマーの修飾

○佐々木 薫子¹、藤井 直香²、久野 尚之²、平尾 岳大²、灰野 岳晴^{2,3} (1. 広島大理、2. 広島大院先進理工、3. 広島大 持続可能性に寄与するキラルノット超物質拠点)

🎤 日本語

9:40 ~ 9:50

[[F]2202-2am-05]

マイクロ流体の触媒作用を利用した水溶性ポルフィリンの精密超分子重合

○伊藤 陸¹、竹森 はるな²、神崎 千沙子²、乃村 翔太²、前田 貴登²、沼田 宗典² (1. 京都府大 生命環境、2. 京都府大院 生命環境)

9:50 ~ 10:00

休憩

🎤 日本語

10:00 ~ 10:10

[[F]2202-2am-06]

アニオン応答性直交型π電子系カチオンのイオンペア集合化

○井上 朋香¹、羽毛田 洋平¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

🎤 日本語

10:10 ~ 10:20

[[F]2202-2am-07]

動的構造変化を示すアニオン応答性 π 電子系への機能性 π 電子系の導入○岡田 侑真¹、堀田 拓希¹、前田 大光¹ (1. 立命館大学)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:30

[[F]2202-2am-08]

ハロアルカン中で高密度にカテナン化する自己集合性トロイドの形成

○田郷岡 大輝¹、板橋 裕毅²、Sougata Datta⁴、花山 博紀³、矢貝 史樹⁴ (1. 千葉大学、2. 千葉大院融合理工、3. 千葉大工学研究院、4. 千葉大IAAR)

◆ 日本語

10:30 ~ 10:40

[[F]2202-2am-09]

水中での集合経路を制御可能な双頭型両親媒性4-アミノキノリン誘導体の超分子集合体構築と円偏光発光特性の評価

○鳥山 剛¹、久松 洋介¹、山本 勝宏²、井改 知幸³、梅澤 直樹¹ (1. 名市大院薬、2. 名工大院工、3. 名大院工)

◆ 日本語

10:40 ~ 10:50

[[F]2202-2am-10]

高分子添加によるオリゴフェニレンエチニレン誘導体の集合制御

○雨森 翔悟^{1,2,3}、水野 元博^{1,2,3} (1. 金沢大学ナノマテリアル研究所、2. 金沢大学院自然、3. 金沢大学新学術)

10:50 ~ 11:00

休憩

◆ 日本語

11:00 ~ 11:10

[[F]2202-2am-11]

水溶液中における水素結合ネットワーク構築による薄膜および球状膜の形成

○遠藤 恆平¹、小川 翔也¹、山野本 健¹ (1. 東京理科大学)

◆ 日本語

11:10 ~ 11:20

[[F]2202-2am-12]

ピラジノピラジン集積分子を基盤とした超分子構造体の構築

○大村 優斗¹、桶谷 龍成¹、久木 一朗¹ (1. 阪大・院基礎工)

◆ 日本語

11:20 ~ 11:30

[[F]2202-2am-13]

ジエチニルターフェニル架橋大環状分子の合成と低密度ヘキサゴナル多孔質構造体の構築

○金只 譲¹、桶谷 龍成¹、久木 一朗¹ (1. 阪大院基礎工)

ヘテロポルフィリン Cu^{II} 錯体常磁性カチオンの規則配列化

(立命館大生命科学) ○藤田 雅輝・前田 大光

Ordered Arrangement of Heteroporphyrin Cu^{II} Complex Paramagnetic Cations (*College of life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Masaki Fujita, Hiromitsu Maeda

Metal complexes of π -electronic molecules in which ligands incompletely compensate the charges of the metal ions act as charged π -electronic systems that are promising building blocks for ion-pairing assemblies. Thiaporphyrin cations showed various crystal-state assemblies and solution-state spectroscopic behavior depending on metal centers, peripheral substituents, and counteranions. In this study, introduction of Cu^{II} in a d⁹ state has been investigated to afford heteroporphyrin paramagnetic cations that modulate assembly modes. In the pairs with *meso*-hydroxyporphyrin Cu^{II} complexes, solution-state UV/vis absorption spectra were changed depending on the solvent polarity. Crystal-state assembly modes of the PCCp[−] ion pairs were modulated by substitution pattern of the cations.

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

チアポルフィリンは金属錯化での部分電荷補償により π 電子系カチオンとしてふるまい、荷電 π 電子系集合体¹⁾を構築する。金属中心、置換基、対アニオンに依存して、結晶状態での規則配列挙動や電気伝導性、溶液中での分光挙動の変調が可能であることを解明してきた。²⁾ 今回、d⁹ 配置を有する Cu^{II} との錯化による常磁性カチオンの合成と集合化挙動の探索を検討した。チアポルフィリン Cu^{II} 錯体 Cl[−] イオン

ペア (**1cu⁺**-Cl[−], **2cu⁺**-Cl[−]) を合成し、イオンペアメタセシスにより PCCp[−] や Cu^{II} 錯体常磁性アニオン (**3cu[−]**, **4cu[−]**) などと種々のイオンペアを調製した (Figure 1a)。溶液中の **1cu⁺**-**3cu[−]** の UV/vis 吸収スペクトルから電子状態の溶媒依存性が示唆された (Figure 1b)。結晶状態で **1cu⁺**-PCCp[−] は電荷積層型集合体を構築し、**2cu⁺**-PCCp[−] は Cu^{II} に対する PCCp[−] の窒素の軸配位に起因した特有の集合化形態を示した (Figure 1c)。

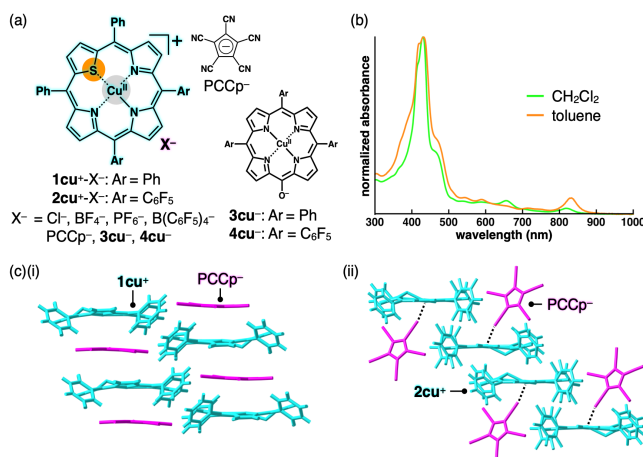


Figure 1 (a) Chemical structures of thiaporphyrin Cu^{II} complex cations as various ion pairs, (b) UV/vis absorption spectra of **1cu⁺**-**3cu[−]** in CH₂Cl₂ (green) and toluene (orange), and (c) single-crystal X-ray structures of (i) **1cu⁺**-PCCp[−] and (ii) **2cu⁺**-PCCp[−].

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.

ヘテロポルフィリン Pt^{II} 錯体カチオンのイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○清水 友里恵・藤田 雅輝・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of Heteroporphyrin Pt^{II} Complex Cations (*College of Life Sciences, Ritsumeikan University*) ○Yurie Shimizu, Masaki Fujita, Hiromitsu Maeda

Thiaporphyrins, in which one nitrogen moiety of porphyrins is replaced by sulfur, form π -electronic cations upon complexation with +2 metal ions. π -Electronic cations form ion pair with various counteranions, and the π -electronic cations exhibit characteristic assembly modes and electronic properties depending on peripheral substituents and counteranions. In this study, thiaporphyrin Pt^{II} complex was synthesized for preparing the ion-pairing assemblies and investigating electronic properties derived from Pt^{II}. According to cyclic voltammetry of the PF₆⁻ ion pair, a modulated reductive potential compared to other metal complexes was observed. In the crystal structures, the assembly modes similar to and not similar to the corresponding Ni^{II} and Pd^{II} complex ion pairs were exhibited, suggesting the effect of the metal centers.

Keywords : thiaporphyrin cations; Pt^{II} complexes; charged π -electronic systems; π -electronic cations; ion-pairing assemblies

チアポルフィリンは+2 価金属イオンと錯形成することで π 電子系カチオン¹⁾となる。チアポルフィリン M^{II} 錯体 (M=Ni, Pd) において、周辺置換基や対アニオンに依存した集合化形態や電子物性を明らかにしてきた。²⁾ 本研究では、Pt^{II} に起因する電子物性を利用した機能化をめざし、チアポルフィリン Pt^{II} 錯体 **1pt**⁺ からなるイオンペアを調製した (Figure 1a)。**1pt**⁺-PF₆⁻ の電気化学測

定より、同族金属錯体と比較して還元電位に差異が見られたことから、金属中心に依存した電子物性の変調が示唆された。PF₆⁻, B(C₆F₅)₄⁻, PCCp⁻ イオンペアの結晶構造が対応する Pd^{II} 錯体イオンペアと類似の集合化形態を示したのと対照的に、BF₄⁻ および PB·Cl⁻ イオンペアは金属中心の効果が示唆された (Figure 1b)。

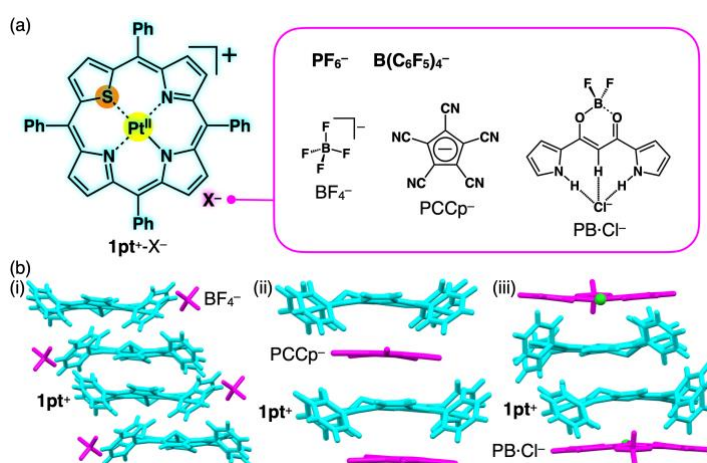


Figure 1 (a) Structures of **1pt**⁺-X⁻ (X⁻ = BF₄⁻, PF₆⁻, B(C₆F₅)₄⁻, PCCp⁻, and PB·Cl⁻) and (b) single-crystal X-ray structures of **1pt**⁺-X⁻ (X⁻ = BF₄⁻, PCCp⁻, and PB·Cl⁻).

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.

ポルフィリン二量体の自己集合によるラセンおよびリング状ナノ構造の構築

(千葉大工¹・名大 IRCCS²・千葉大院工学研究院³・千葉大 IAAR⁴) ○河合 竜一¹・大城 宗一郎²・花山 博紀³・矢貝 史樹⁴

Self-assembly of a porphyrin dyad into helicoid and ring structures (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*IRCCS, Nagoya University*, ³*Graduate School of Engineering, Chiba University*, ⁴*IAAR, Chiba University*) ○Ryuichi Kawai,¹ Soichiro Ogi,² Hiroki Hanayama,³ Shiki Yagai⁴

Purple photosynthetic bacteria have circular light-harvesting antennae complexes composed of proteins and chlorophyll pigments. Mimicking these exquisite supramolecular structures can pave the way toward the development of supramolecularly organized optoelectric materials. We have reported that a series of π -conjugated dyads connected through a xylylene unit self-assemble into nanoring structures.¹ In this study, we newly synthesized porphyrin dyad **1** and explored its potential to form self-assembled circular nanostructures composed of porphyrin pigments (**Fig. 1a**). AFM observation revealed that **1** self-assembled into helicoidal structures in methylcyclohexane (**Fig. 1b**). The helicoidal structures were converted to nanorings through ultrasonication of the solution (**Fig. 1c**).

Keywords : Self-assembly; Helical structures; Ring structures; Supramolecular polymers; Porphyrin

紅色光合成細菌の集光アンテナ系では、タンパク質とクロロフィルが環状の自己組織化ナノ構造を形成し、効率的な集光とエネルギー伝達を営んでいる。合成分子の自己集合によりこの環状構造を模倣することができれば、自己組織化に立脚した光電材料の開発が期待できる。当研究室はこれまでに可溶性部位を介して π 共役分子を二量化させた分子がリングやチューブ状ナノ構造を与えることを見出している。¹そこで今回、 π 共役部位にポルフィリンを導入した**1**を合成し、その自己集合挙動を調査した (**Fig. 1a**)。分子**1**をメチルシクロヘキサン中で自己集合させると、らせん状集合体を形成することがAFM観察により明らかになった (**Fig. 1b**)。この溶液を超音波処理すると、リング状集合体への構造変化が観察された (**Fig. 1c**)。これらの曲率を持ったナノ構造の形成メカニズムを分光スペクトル測定等を用いて精査した。

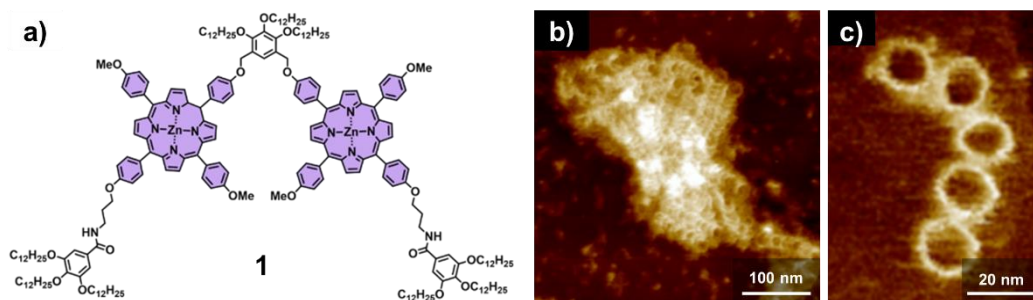


Fig. 1 a) Molecular structure of **1**. b,c) AFM images of b) helicoidal structures and c) ring structures of **1**.

1) T. Saito, T. Kajitani, S. Yagai, *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 443

アミノ酸修飾テトラキスポルフィリンが形成する超分子らせんポリマーの修飾

(広島大理¹・広大院先進理工²・広島大 持続可能性に寄与するキラルノット超物質拠点³) ○佐々木 堇子¹・久野 尚之²・平尾 岳大²・藤井直香²・灰野 岳晴^{2,3}

Modification of supramolecular helical polymers formed by tetrakisporphyrin with amino acid side chains. (¹*School of Science, Hiroshima University*, ²*Graduate School of Advanced Science and Engineering, Hiroshima University*, ³*WPI-SKCM², Hiroshima University*) ○ Sasaki Sumireko,¹ Naoyuki Hisano,² Takehiro Hirao,² Naoka Fujii,² Takeharu Haino^{2,3}

Our group demonstrated that tetrakisporphyrin with chiral amino acid side chains self-assembles to form a helically organized supramolecular polymer with preferred handedness.^[1] In this presentation, we report the synthesis of a zinc tetrakisporphyrin **1_{Zn}** with chiral amino acid side chains that forms a helical supramolecular polymer poly-**1_{Zn}**. The zinc porphyrin rings of poly-**1_{Zn}** possess active coordination sites at which pyridine **2** with long alkyl chains is coordinated. Addition of **2** to poly-**1_{Zn}** altered the morphologies of the helical supramolecular polymers.

Keywords : *supramolecular chemistry; porphyrin; helical polymer; atomic force microscopy*

非共有結合を利用した後修飾は、置換基を主鎖に簡便に組み込むことができるため、ポリマーの材料物性の改変方法として近年注目されている。当研究室は、側鎖にキラルなアミノ酸をもつテトラキスポルフィリンが、片巻きの超分子らせんポリマーを形成することを見出している^[1]。本研究では、テトラキスポルフィリンが形成するらせん超分子ポリマーを後修飾により機能化することを目的とし、テトラキスポルフィリンに亜鉛を導入した。新たに合成した **1_{Zn}** は **1** と同様に超分子ポリマーpoly-**1_{Zn}** を形成した。複数のアルキル鎖をもつピリジン誘導体 **2** を poly-**1_{Zn}** に添加すると、原子間力顕微鏡により形態の変化が観測された。

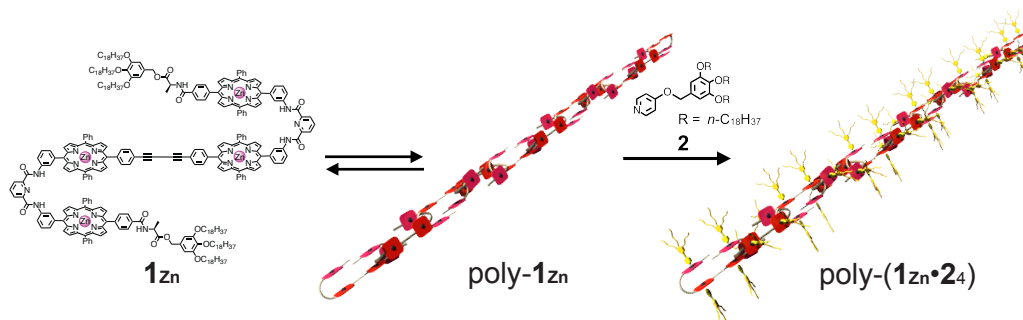


Figure 1. Molecular structure of **1_{Zn}**. Schematic of supramolecular helical polymerization of **1_{Zn}** and post-modification with **2**.

1) Fujii, N.; Hisano, N.; Hirao, T.; Kihara, S.; Tanabe, K.; Yoshida, M.; Tate, S.; Haino, T., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, 10.1002/anie.202416770.

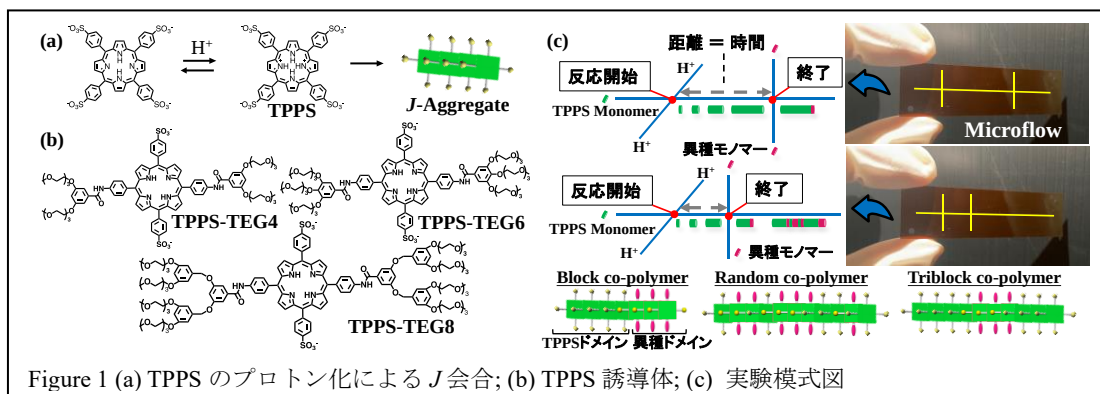
マイクロ流体の触媒作用を利用した 水溶性ポルフィリンの精密超分子重合

(京都府大 生命環境¹・京都府大院 生命環境²) ○伊藤 陸¹・竹森 はるな²・
神崎 千沙子²・乃村 翔太²・前田 貴登²・沼田 宗典²

Supramolecular co-polymerization of water-soluble porphyrins in a microflow catalysis
(¹Faculty of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University, ²Graduate School
of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University) ○Riku Ito,¹ Haruna
Takemori,² Chisako Kanzaki,² Shouta Nomura,² Takato Maeda,² Munenori Numata,²

Microflow environment can be regarded as a catalyst for the creation of new non-covalent bonds. In this study, supramolecular co-polymerization of water-soluble porphyrin TPPS and its derivatives was conducted in a microflow device. Supramolecular homo-polymerization of TPPS derivative monomers occurred predominantly in a vial, whereas block co-polymerization between TPPS and its unreactive derivative became predominant in a microflow device. These results revealed that microflow space can act as catalyst for supramolecular co-polymerization.
Keywords : Supramolecular chemistry; Supramolecular polymerization; Microflow; Porphyrin; Catalyst

マイクロフロー環境は、分子サイズを超えた長距離秩序の創発と階層的な分子集積を実現する反応場である。当研究室ではマイクロフロー空間を反応場としてモノマーの配列を精密に制御した超分子重合を達成してきた¹⁾。本研究では、水溶性ポルフィリン TPPS (Figure1a)とその誘導体 (TPPS-TEG4, 6, 8; Figure1b) をモノマーとして²⁾、水中での超分子共重合を試みた (Figure1c)。通常のバイアル混合では同種モノマー同士の超分子重合が優勢となるが、マイクロフロー空間を用いることで、TPPS 超分子ポリマーと異種モノマーの連続的なブロック重合が可能となった。さらに、モノマーの導入位置の制御により、成長ブロックのドメイン長が制御できるだけでなく、ブロック構造とランダム構造が作り分けられる可能性が示唆された。これらの結果についてまとめて報告する。



- 1) H. Takemori, *et al.*, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 7303.
- 2) C. Kanzaki, *et al.*, *RSC Adv.* **2022**, 12, 30670.

アニオン応答性直交型 π 電子系カチオンのイオンペア集合化

(立命館大生命科学) ○井上 朋香・羽毛田 洋平・前田 大光

Ion-Pairing Assembly of Anion-Responsive Orthogonally Arranged π -Electronic Cations
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Tomoka Inoue, Yohei Haketa, Hiromitsu Maeda

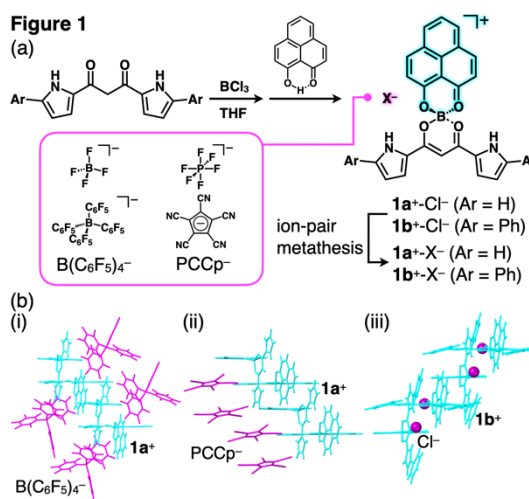
Geometries and electronic states of charged π -electronic systems are important for constructing various ion-pairing assemblies. Dipyrrolyldiketone aryldiol boron complexes show orthogonally arranged π -electronic systems, which can form various ion-pairing assemblies with π -electronic cations. In this study, dipyrrolyldiketone hydroxyphenalenone boron complexes as anion-responsive orthogonally arranged π -electronic cations were synthesized to form solid-state ion-pairing assemblies in combination with counteranions. Furthermore, electrochemical properties modulated by anion binding were observed.

Keywords : ion-pairing assemblies; π -electronic systems; phenalenone; anion binding; ion-pair metathesis

荷電 π 電子系の形状や電子状態はイオンペア集合化の制御において重要である。

1) アニオン応答性 π 電子系であるジピロリルジケトンホウ素錯体はアニオン会合によって疑似的な π 電子系アニオンとなり、さまざまなイオンペア集合体を形成する。とくに、ホウ素部位に π 電子系ジオールを導入することで直交型 π 電子系となり、共存する π 電子系カチオンと積層したイオンペア集合体を形成する。²⁾ 本研究では、ホウ素部位にヒドロキシフェナレノンを導入することで、アニオン会合能を有する直交型 π 電子系カチオンを合成した。

BCl_3 存在下、ジピロリルジケトンと 9-ヒドロキシフェナレノンを反応させ、ヒドロキシフェナレノンホウ素錯体 $\mathbf{1a}^+/\mathbf{b}^+-\text{Cl}^-$ を得たのち、イオンペアメタセシスによって対アニオンを交換して $\mathbf{1a}^+/\mathbf{b}^+-\text{X}^-$ ($\text{X}^- = \text{BF}_4^-$, PF_6^- , $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, PCCp^-) を調製した (Figure 1a)。¹⁾ ^1H NMR および UV/vis 吸収スペクトルから、 $\mathbf{1a}^+/\mathbf{b}^+-\text{Cl}^-$ はピロール環が反転した Cl^- 会合体を形成するのに対し、他の嵩高い対アニオンでは非会合状態であることが示唆された。さらに、結晶状態においても同様に対アニオンに起因した会合状態で積層した (Figure 1b)。とくに、 $\mathbf{1b}^+-\text{Cl}^-$ は Cl^- 会合し、会合部位とフェナレニルカチオンが積層して集合化することを見出した。



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

2) Koda, N.; Haketa, Y.; Yokoyama, M.; Yasuda, N.; Maeda, H. *Org. Lett.* **2023**, 25, 1120.

動的構造変化を示すアニオン応答性 π 電子系への機能性 π 電子系の導入

(立命館大生命科学) ○岡田 侑真・堀田 拓希・前田 大光

Introduction of Functional π -Electronic Systems to Anion-Responsive π -Electronic Systems That Exhibit Dynamic Conformation Changes

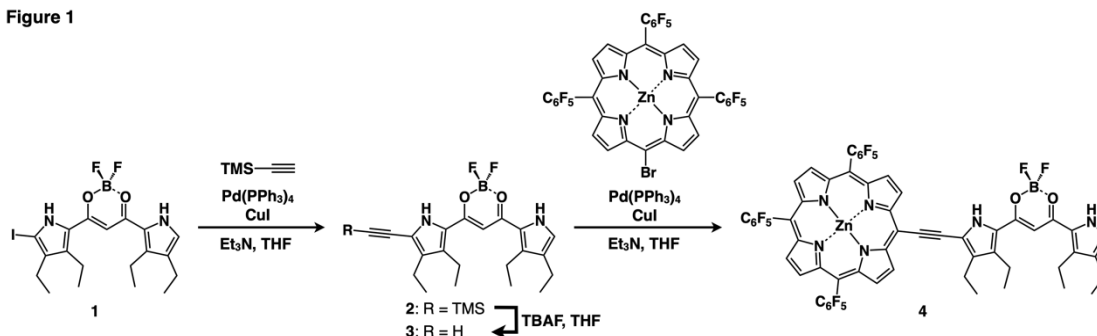
(College of Life Sciences, Ritsumeikan University) ○Yuma Okada, Hiroki Horita, Hiromitsu Maeda

Dipyrrolyldiketone boron complexes exhibit dynamic anion-binding behavior with pyrrole inversions, forming pseudo-anion-responsive π -electronic anions. Dipyrrolyldiketone boron complexes with phenylethynyl substituents, which were prepared from diiodo precursor, formed various ion-pairing assemblies. In this study, an anion-responsive π -electronic system, bearing a porphyrin metal complex as a functional π -electronic system via an ethynylene linker unit, was synthesized to investigate the electronic and photophysical properties.

Keywords : π -electronic systems; anion-responsive behaviors; anion binding; porphyrin metal complexes; pyrrole inversions

アニオン応答性 π 電子系であるジピロリルジケトンホウ素錯体は動的なアニオン会合挙動を示し、疑似的な π 電子系アニオンとなる。¹⁾ これまで、アリールエチニル基を導入したジピロリルジケトンホウ素錯体を基盤としたイオンペア集合体の形成を明らかにしている。^{2,3)} 本研究では、エチニレンを介して機能性 π 電子系であるポルフィリン金属錯体をジピロリルジケトンホウ素錯体に導入し、アニオン会合前後の電子・光物性の変調やイオンペア集合体の形成をめざした。ジピロリルジケトンホウ素錯体モノヨウ素体 **1** と TMS アセチレンの菌頭カップリングによって **2** を得たのちに TBAF で処理し、脱 TMS 体 **3** を合成した。メゾプロモ置換ポルフィリン Zn^{II} 錯体と **3** をカップリングすることで機能性 π 電子系を導入した **4** を得た (Figure 1)。UV/vis 吸収スペクトルと理論計算から π 電子系の連結による電子状態の変調が示唆された。

Figure 1



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

2) Yamakado, R.; Sakurai, T.; Matsuda, W.; Seki, S.; Yasuda, N.; Akine, S.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 626–638.

3) Kugizaki, R.; Kamada, K.; Haketa, Y.; Maeda, H. *Chem. Eur. J.* **2024**, 30, e202401932.

ハロアルカン中で高密度にカテナン化する自己集合性トロイドの形成

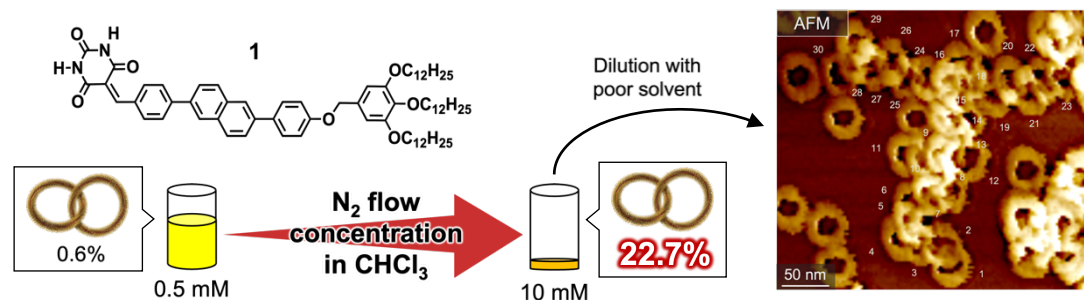
(千葉大工¹・千葉大院融合理工²・千葉大院工³・千葉大 IAAR⁴) ○田郷岡 大輝¹・板橋 裕毅²・花山 博紀³・矢貝 史樹⁴

Highly Catenated Self-assembled Toroids in Halogenated Solvent (¹*Faculty of Engineering, Chiba University*, ²*Graduate School of Science and Engineering, Chiba University*, ³*Graduate School of Engineering, Chiba University*, ⁴*IAAR, Chiba University*) ○Daiki Tagooka,¹ Hiroki Itabashi,² Hiroki Hanayama,³ Shiki Yagai⁴

We previously reported diphenylnaphthalene barbiturate derivative afforded the toroidal supramolecular polymer and subsequently interlocked into catenane by surface-catalyzed secondary nucleation. The preparation of highly catenated poly[*n*]catenanes is important for developing unique self-assembled nanomaterials. However, since toroids were thought to form only in poor solvents, experiments at higher concentrations have been hindered, making this a challenging issue to address. In this study, we found that toroids and catenanes predominantly formed in halogenated solvents under high-concentration conditions. AFM observation showed that the catenane yield of 0.5 mM CHCl₃ solution could be increased by condensation to 10 mM from ca. 10% to 58% for toroids and from 0.6% to 22.7% for catenanes, and accordingly we could find a [30]catenane.

Keywords: Catenane; Self-assembly; Halogenated solvent; Supramolecular polymer

当研究室では以前にバルビツール酸誘導体 **1** が低濃度のアルカン系溶媒中で自己集合性トロイド (環状超分子ポリマー) およびカテナンを形成することを報告した^{1,2)}。高濃度でトロイドが形成できれば、より高効率でのカテナン形成が可能になると期待されるが、アルカン系溶媒への溶解性やトロイド形成効率の低下が問題であった。今回、良溶媒であるクロロホルム等の溶液中で **1** の濃縮を行うと、高濃度にトロイドを形成可能であることがわかった。定量 ¹H NMR 測定により濃縮に伴い NMR 不活性な集合体の増加が示唆され、AFM 観察によって収率を算出すると、濃縮前 (0.5 mM) と濃縮後 (10 mM) でトロイドが約 10% から 58% へ増加した。さらにこの時カテナンは 0.6% から 22.7% へと増加し、中には [30]カテナンほどのポリカテナン集合体も見られた。以上の結果より、濃縮超分子重合によって高濃度でトロイドを形成させることで、高収率・高連結度のカテナンを得られることが示された。



- 1) S. Datta, Y. Kato, S. Yagai, et al., *Nature*, **2020**, 683, 400.
- 2) H. Itabashi, S. Yagai, et al., *Chem. Sci.*, **2023**, 14, 3270.

水中での集合経路を制御可能な双頭型両親媒性 4-アミノキノリン誘導体の超分子集合体構築と円偏光発光特性の評価

(名古屋市薬¹・名工大院工²・名大院工³) ○鳥山剛¹・久松洋介¹・山本勝宏²・井改知幸³・梅澤直樹¹

Construction of supramolecular aggregates of bolaamphiphilic 4-aminoquinoline derivative with controllable assembly in water and evaluation of circularly polarized luminescence property (¹Graduate School of Pharmaceutical Sciences, Nagoya City University, ²Graduate School of Engineering, Nagoya Institute of Technology, ³Graduate School of Engineering, Nagoya University) ○Go Toriyama,¹ Yosuke Hisamatsu,¹ Katsuhiro Yamamoto,² Tomoyuki Ikai,³ Naoki Umezawa¹

In this study, we designed and synthesized a chiral bolaamphiphilic 4-aminoquinoline (4-AQ) derivative **1** (Fig. 1a) with alanine moieties and investigated its self-assembly behavior in water (pH 5.5, 0.30 M NaCl). The 4-AQ bolaamphiphile **1** formed ribbon-like nanostructures after standing at 25°C for 1 h (Fig. 1b). On the other hand, nanofibers were observed by stirring at 25°C for 24 h (Fig. 1c). The ribbon-like aggregates and nanofibers exhibited negative and positive Cotton effects in the CD spectra, respectively. In this presentation, the circularly polarized luminescence properties of these aggregates will also be reported.

Keywords : supramolecular aggregates; self-assembly; circularly polarized luminescence; 4-aminoquinoline

当研究室では両親媒性 4-アミノキノリン誘導体の特徴を活用した、水中での自己集合経路制御と超分子集合体構築研究に取り組んでいる¹⁾。本研究ではアラニン部位を有するキラルな双頭型両親媒性 4-アミノキノリン誘導体 **1** (Fig. 1a)を設計・合成し、水中(pH5.5, 0.30 M NaCl)での自己集合挙動を調べた。透過型電子顕微鏡により、25°C、1 時間静置条件では、準安定なリボン状集合体が観察された (Fig. 1b)。一方、24 時間攪拌条件では、熱力学的に安定なナノファイバーが観察された (Fig. 1c)。CD スペクトルでは、リボン状集合体は負のコットン効果を示し、ナノファイバーは正のコットン効果を示した。さらに両集合体は凝集誘起発光性を示し、円偏光発光特性を有することも明らかになった。本発表では、これらの結果について詳細に報告する。

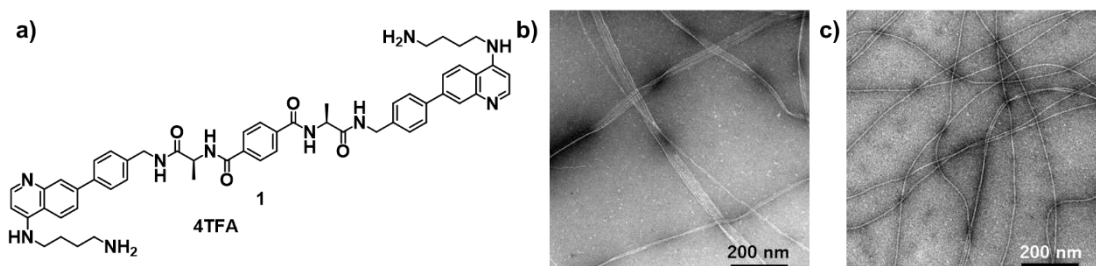


Fig.1 a) Molecular structure of **1**. Negative stain TEM images of **1** b) ribbon-like aggregates and c) nanofibers.

1) Y. Hisamatsu, G. Toriyama, K. Yamamoto, H. Takase, T. Higuchi, N. Umezawa, *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202400134.

高分子添加によるオリゴフェニレンエチニレン誘導体の集合制御

(金沢大ナノマリ¹・金沢大新学術²・金沢大院自然³) ○雨森 翔悟^{1,2,3}・水野 元博^{1,2,3}
 Control of self-assembly behavior of oligo(phenylene ethynylene) derivatives by adding polymers (¹NanoMaterials Research Institute, Kanazawa University, ²Institute for Frontier Science Initiative, Kanazawa University, ³Graduate School of Natural Science & Technology, Kanazawa University) ○Shogo Amemori,^{1,2,3} Motohiro Mizuno^{1,2,3}

We investigated the effects of macromolecular crowding on oligophenylene ethynylene derivative (**OPESi**) using hydrophobic solvent systems composed of polydimethylsiloxane (PDMS) and octamethyltrisiloxane (OMTS). UV/Vis absorption and CD measurements varying temperature revealed that assembly structures of **OPESi** were influenced by the presence or absence of PDMS and by the molecular weight of the PDMS. These results showed that the coexistence of polymers affects molecular assembly structures even in the hydrophobic PDMS/OMTS system.

Keywords : Supramolecules; Self-assembly; Molecular crowding; Polydimethylsiloxane

高分子が高濃度に存在する環境は高分子クラウディングと呼ばれ、溶存する分子の分子間会合やその会合構造に大きな影響を与える。分子クラウディングに関する研究の多くは、溶液に極性高分子(PEGや多糖)を添加することで評価がなされてきた。一方、極性高分子の添加は溶媒極性変化や対象分子と高分子間の相互作用を誘起するため、高分子の効果の評価を複雑にしている。本研究では疎水性のポリジメチルシロキサン(PDMS)を高分子、そのオリゴマーであるオクタメチルトリシロキサン(OMTS)を溶媒として用い、オリゴフェニレンエチニレン誘導体(**OPESi**)の集合特性に及ぼす高分子添加効果を評価した(Fig. 1a)。

分子量の異なる PDMS(PDMS₂₀₀₀: 2000 g/mol, PDMS₅₀₀₀₀₀: >500000 g/mol)を 20 wt%含む OMTS 溶液を用い、**OPESi** を溶解させ UV/Vis、CD スペクトル測定を行った。何れの溶液中においても高温(85 °C)では同様の UV/Vis スペクトル形状を示した。一方低温(15 °C)において、PDMS₅₀₀₀₀₀ 添加系は OMTS 溶液、PDMS₂₀₀₀ 添加系と異なるスペクトル形状を示した(Fig. 1b)。また CD スペクトル測定結果も同様に、OMTS への PDMS₅₀₀₀₀₀ の添加によるスペクトル形状の変化が観測された。これらの結果は高分子量の PDMS 添加による **OPESi** の集合構造変化を示している。疎水性の PDMS/OMTS 系においても、分子集合体の集合構造変化が高分子共存によって誘起されることが明らかとなった。

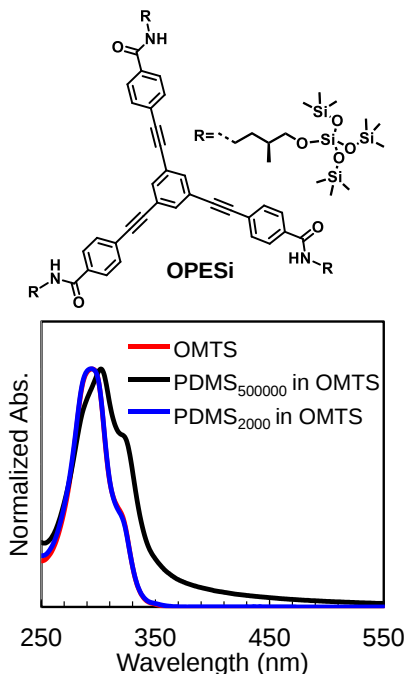


Fig. 1. (a) Structure of **OPESi**, (b) UV/Vis spectra of **OPESi** in OMTS with/without PDMS at 15 °C.

水溶液中における水素結合ネットワーク構築による薄膜および球状膜の形成

(東理大院) ○遠藤 恒平・小川 翔也・山野本 健

Construction of Nanofilms and Nanospheres with Hydrogen-Bonded Networks in Aqueous Media (¹Graduate School of Science, Tokyo University of Science) ○Kohei Endo, Shoya Ogawa, Ken Yamanomoto

The nanofilms and nanospheres derived from organic molecules typically stem from the intermolecular forces in aqueous media. In contrast, the common phenomenon like hydrogen-bonded networks for the generation of nanofilms and nanospheres requires the protection of hydrogen-bonded networks from the contact of water. We design small organic molecules for the generation of nanospheres based on hydrogen-bonded networks without protecting groups in aqueous media, which realizes the permeation of hydrophilic molecules through the membrane.

Keywords : *Hydrogen-Bonded Networks; Nanofilms; Nanospheres; Guest Recognition*

水素結合により分子同士を連結して生じる構造体を Hydrogen-bonded Organic Frameworks (HOF) と呼び、近年では水素結合部位の可逆的な生成と解離という性質を利用した再利用可能な多孔質材料として注目されている。HOF を水溶液中で構築し、さらに細胞状の球体を形成した例は我々の知る限り報告されていない。一般的に有機化合物由来の水素結合は水により容易に切断される。膜形成のためには水素結合部位を水との接触から保護し解離させる必要がある。我々は独自の分子設計から水素結合部位の保護を必要としないベシクル状の構造体を水溶液中で構築することに成功した。

エステル部位を12箇所有するヘキサアリアルベンゼン (HAB) を加水分解すると薄膜が形成され、薄膜を含む溶液の攪拌を続けると球状となる (Fig. 1)。およそ 200 μm 程度の球状膜に少しずつジオキサンを追加すると微小化し 0.5–1 μm 程度の微小球の分散を確認した。様々な水溶性化合物が微小球の膜を透過することが明らかとなり、また化合物により透過速度に違いがあることがわかった。

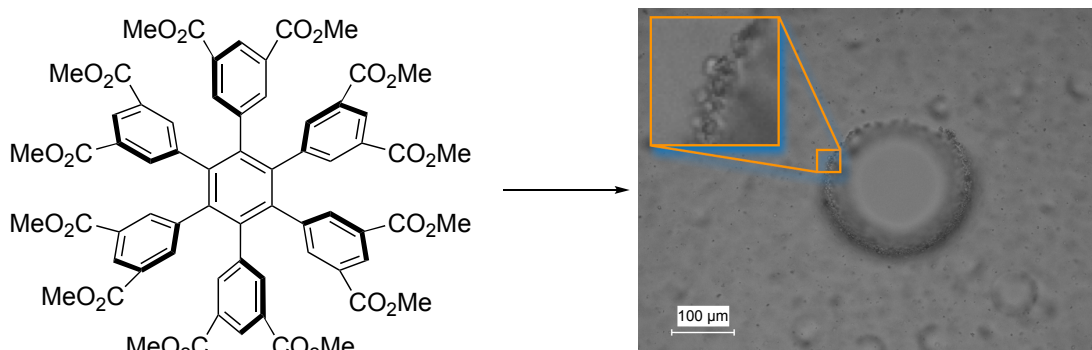


Figure 1. Generation of Microspheres and Optical Microscopic Image

ピラジノピラジン集積分子を基盤とした超分子構造体の構築

(阪大院基礎工) ○大村 優斗・桶谷 龍成・久木 一朗

Construction of supramolecular structures based on pyrazinopyrazine-accumulated molecules
(Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○Yuto Ohmura, Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki.

Nitrogen-containing polycyclic aromatic hydrocarbons have been actively studied in recent years as functional organic materials because of their potential for luminescence, ability to capture cationic species and stepwise redox properties. These properties can be modulated by changing the molecular shape or number and position of nitrogen atoms. In addition, incorporating flexibility into molecules allows for structural and electronical changes in response to external stimuli. In this study, we designed flexible molecules **1** and **2** integrated pyrazinopyrazine (**PP**), which is high nitrogen content, through single bonds (Figure 1). Structural analysis revealed that **1** had a planar conformation with the two **PP** moieties almost in the same plane, and the molecules were stacked in parallel (Figure 2a)^[1]. In contrast, **2** has three **PP** moieties arranged in a three-dimensional twisted manner, forming a dimer through interdigitation of the peripheral aryl groups (Figure 2b)^[1]. In this presentation, redox properties, crystal structures, and acid-responsiveness.

Keywords : Pyrazinopyrazine; Acid responsivity; flexibility; Organic molecular crystal; Supramolecular chemistry

含窒素多環芳香族炭化水素は、発光性やカチオンとの相互作用、段階的な酸化還元特性などが期待されることから、機能性有機材料として近年盛んに研究されている。これらの物性は分子の幾何学的形状や導入する窒素原子の数を変えることで変調できる。また、分子に柔軟性を付与することで、外部刺激に応答した構造的・電子的変化が期待できる。本研究では、窒素含有率の高いピラジノピラジンを分子内に単結合で集積させた配座自由度の高い分子 **1** と **2** を設計した (Figure 1)。構造解析の結果、**1**

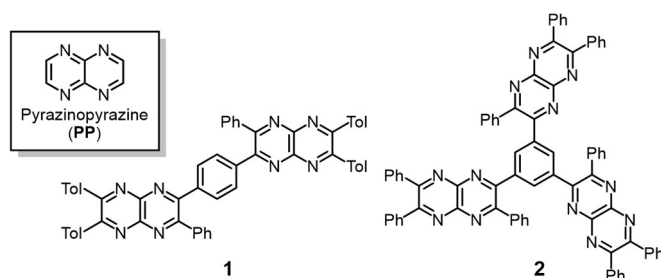


Figure 1. Pyrazinopyrazine and its accumulated derivatives **1** and **2**.

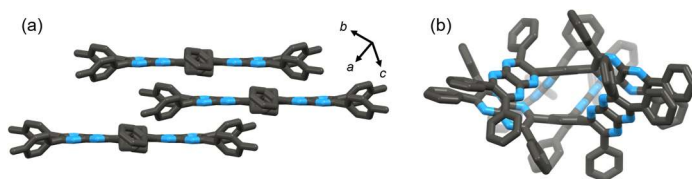


Figure 2. Crystal structure of (a) **1** and (b) **2**.

はピラジノピラジンがほぼ同一平面上にある配座であり、分子が平行にパッキングしていた (Figure 2a)^[1]。一方、**2** ではピラジノピラジンが 3 次的にねじれて配列しており、2 分子がかみ合ってダイマーを形成していた (Figure 2b)^[1]。本発表では合成、酸化還元特性、結晶構造、酸応答性について報告する。

[1] Omura, Y. *et al.*, *Chem. Lett.* **2024**, 53, upae140.

ジエチニルターフェニル架橋大環状分子の合成と低密度ヘキサゴナル多孔質構造体の構築

(阪大院基礎工) ○金只 譲・桶谷 龍成・久木一朗

Synthesis of a diethynylterphenyl macrocyclic molecule and construction of low-density porous hexagonal network structures (*Graduate School of Engineering Science, Osaka University,*) ○Yuzuru Kanetada , Ryusei Oketani, Ichiro Hisaki

Porous organic crystalline frameworks have recently been one of the most important materials for selective gas separation and photocatalyst for CO₂ reduction on lower energy. In particular, Hydrogen-bonded Organic Frameworks (HOFs), which are created by linking organic molecules through H-bonds, possess unique properties such as high crystallinity even at low densities. In this study, we aimed to synthesize **TPE_x**, a molecule extended by terphenyl bridges, and attempted to construct a hexagonal network by crystallization of these molecules to build ultra-low density HOF. This presentation will report the details of the synthesis and the construction of the HOF through crystallization.

Keywords : *Hydrogen-bonded Organic Framework; Macrocycles; terphenyl; Supramolecular Chemistry*

多孔質有機材料は、選択的なガス分離や CO₂ 還元のための光触媒などに低エネルギーで用いることが出来るため、現在最も注目されている材料の一つである。特に、有機分子を水素結合で連結して作る水素結合性有機構造体 (Hydrogen-bonded Organic Frameworks ; HOF) は低密度でも高い結晶性を示す等の独自の性質を示す。本研究では、既報^[1,2]よりもさらに低密度な HOF を構築するために、ジエチニルターフェニルで環構造を拡張した **TPE_x** の合成とその分子の結晶化によるヘキサゴナルネットワークの構築を目指した。合成においては、リンカーユニットの低い溶解性が課題となったが、アルコキシ基の導入によってこれを解消し、合計 14 段階の反応で **TPE_x** の合成に成功した。本発表では合成の詳細と結晶化による HOF の構築について報告する。

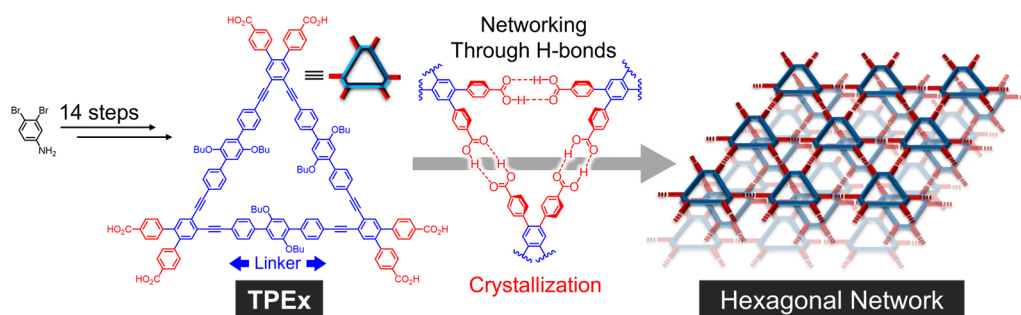


Figure 1. TPE_x and construction of H-bonded hexagonal network.

- 1) Hisaki, I. et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 6617.
- 2) Yoshimura, H. et al., *Precis. Chem.* **2024**, 2, 221.