

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28日(金) 15:55 ~ 16:45 🏢 [F]2105(第4学舎 2号館 [1階] 2105)

[[F]2105-3vn] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：竹澤 浩気、鶴巻 英治

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[[F]2105-3vn-01]

交差による不斉と軸不斉を持つクリプタンドの合成及び2種の分子不斉の協同性

○丸山 泰世¹、徳永 雄次¹ (1. 福井大学)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[[F]2105-3vn-02]

アミドの水素結合を利用した立体選択共役付加反応場の開発

○貝塚 南緒¹、木原 伸浩¹ (1. 神奈川大学)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2105-3vn-03]

新規フッ素界面活性剤の合成および物性評価に関する研究

○安井 大樹¹、福田 侑文²、井田 大地²、倉橋 拓也¹ (1. 関西学院大学、2. 京都大学)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[[F]2105-3vn-04]

ナフタレンイミドを有する新規液体材料の開発

○荒井 佳子^{1,2}、林 和史¹、磯田 恭佑¹ (1. 相模中研、2. 北里大学)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2105-3vn-05]

(E)-1,2-ビス(ピリジニウム-4-イル)エテン硝酸塩結晶の光および応力誘起曲げ挙動

○楠本 壮太郎¹、小出 芳弘¹ (1. 神奈川大学)

交差による不斉と軸不斉を持つクリプタンドの合成及び2種の分子不斉の協同性

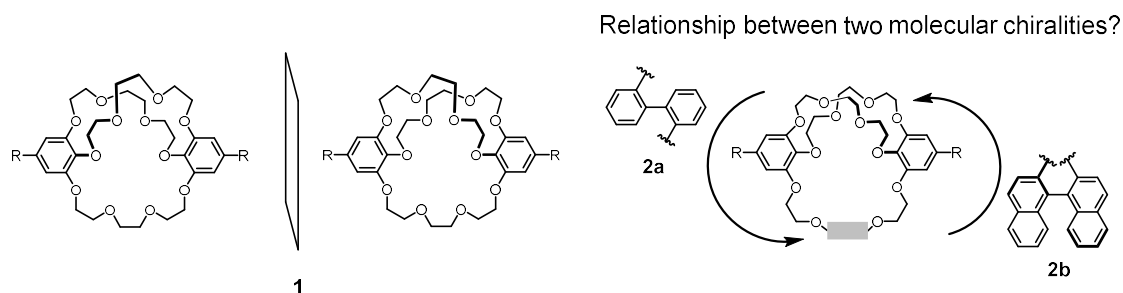
(福井大院工) ○丸山 泰世・徳永 雄次

Cooperativity of axial chirality and inherent chirality arising from cross-chain bridging structure in cryptand (Graduate School of Engineering, Fukui University) ○Taisei Maruyama, Yuji Tokunaga

Previously we have synthesized a cross-chain bridging cryptand **1**, which exhibits molecular chirality arising from the crossing without any chiral centers. Dynamic behavior of the chirality can be controlled by regulating a size of the macrocyclic ring. In this study, we synthesize cryptands, which possess biaryl groups featuring potentially axial chirality, and evaluate cooperativity of the cross-linking chirality and the axial chirality. ^1H NMR of the cryptand **2a**, bearing a biphenyl group, showed that **2a** exists as one diastereomer, suggesting that thermodynamically stable isomer dominantly forms. we also observed one stereoisomer of the cryptand **2b**, featuring optical active binaphthyl group in its ^1H NMR spectrum, we succeeded in asymmetric synthesis of a cross-chain bridging cryptand.

Keywords : Cryptand; Molecular Chirality; Cross-Chain Bridging

我々は2個のベンゼン環の異なる位置に3つのオリゴエチレングリコールで架橋することにより、交差構造を持つクリプタンド**1**の合成に成功している¹⁾。このクリプタンドの特徴は、交差に由来する分子不斉を示し、大環状部の空孔サイズを調節することによって、キラリティーの動的挙動を調整できることである。本研究ではクリプタンドの架橋部の一つに潜在的に軸不斉を持つビアリアル構造を導入し、軸不斉と交差不斉間の協同性について検討した。ビフェニル部を導入したクリプタンド**2a**の ^1H NMRは1種類の化学種を示したことから、交差不斉と軸不斉は相互に影響し、熱力学的に安定な片方のジアステレオマーのみが形成しているものと推察した。また光学活性なビナフチル部を導入したクリプタンド**2b**においても、一方のジアステレオマーのみが確認でき、高立体選択的にキラルな交差型クリプタンドの合成に成功した。



1) H. Fujihara, M. Naito, T. Yashima, Y. Okada, N. Kobayashi, S. Miyagawa, H. Takaya, Y. Tokunaga, *Org. Lett.*, 2023, **25**, 8959–8964.

アミドの水素結合を利用した立体選択共役付加反応場の開発

(神奈川大理) ○貝塚 南緒・木原 伸浩

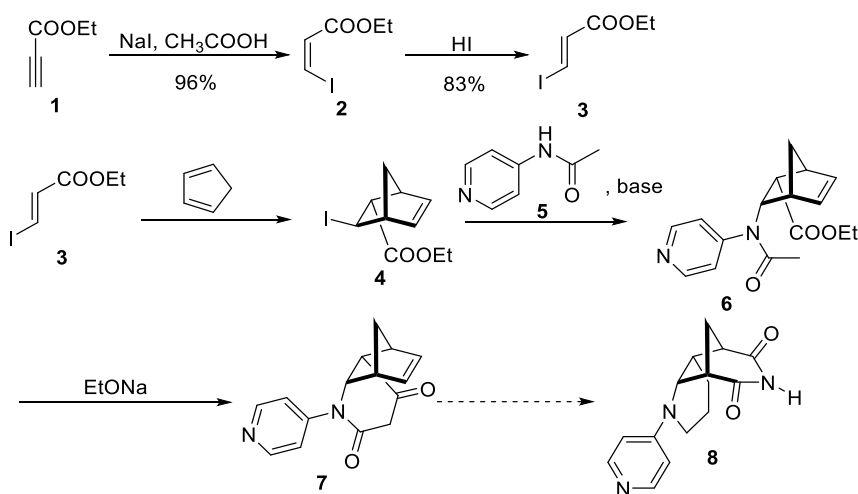
Development of reaction field for the stereoselective conjugate addition reaction by utilizing hydrogen bonding of amides (*Graduate School of Science, Kanagawa University*)

○Kaitsuka Nao, Nobuhiro Kihara

A reaction field **8** in which a cyclic imide is used as a substrate recognition site and 4-aminopyridine is used as a catalytically active site, and both are incorporated into a rigid tricyclic system, was designed. The addition of HI to **1** followed by the isomerization to obtain **3**. The Diels-Alder reaction of cyclopentadiene and **3** was carried out at 0 °C in the presence of EtAlCl₂ as a Lewis acid to afford *endo*-**4** in 92% yield. Reactions of **4** and **5** did not give **6**. The synthesis of **6** is under investigation. Intramolecular Claisen condensation followed by functional group transformation will be conducted to synthesize **8**. The asymmetric conjugate addition using **8** will be examined.

Keywords: vinyl polymer; chain transfer; oxidative degradation; diacylhydrazine; adhesive

分子認識を利用した反応の制御を期待して、基質認識部位として環状イミドを、触媒活性部位として 4-アミノピリジンを持ち、両者を剛直なトリシクロ環の中に組み込んだ反応場 **8** を分子設計した。**1** にヨウ化水素を付加させてからトランス体に異性化させて **3** を得た。ルイス酸として EtAlCl₂ 存在下 0℃で **3** とシクロペンタジエンの Diels-Alder 反応を行ない、*endo*-**4** を収率 92% で得た。**4** と **5** の反応を行ったが **6** は得られなかった。現在 **6** を得る方法を検討中である。**6** が得られたら、分子内 Claisen 縮合で **7** とし、官能基変換により **8** を合成することを検討していく。また、**7** の不斉合成により立体選択的に **8** を合成し、**8** を用いた不斉共役付加反応を検討していく。



新規フッ素界面活性剤の合成および物性評価に関する研究

(関西学院大院理工¹・京大院工²) ○安井 大樹¹・福田 侑文²・井田 大地²・倉橋 拓也¹

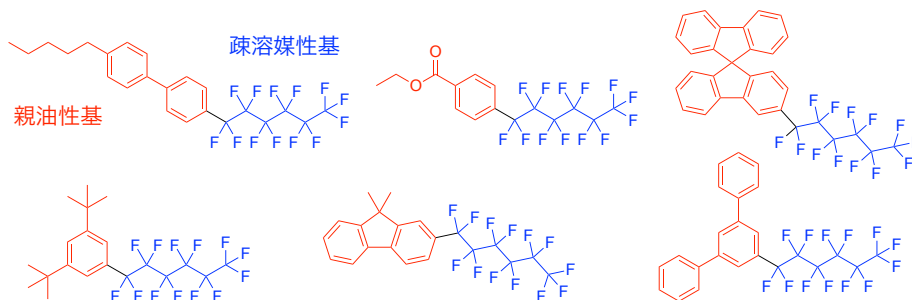
Study on the Synthesis and Property Evaluation of Novel Fluorinated Surfactants

(¹ Graduate School of Science and Technology, Kwansei Gakuin University, ² Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Hiroki Yasui,¹ Yukifumi Fukuda,² Daichi Ida,² Takuya Kurahashi¹

Perfluoroalkyl compounds sometimes show low miscibility with both water and organic solvents. This characteristic is known as "solvophobicity." Due to this property, it is considered that perfluoroalkyl groups tend to aggregate in solvents via solvophobic interactions. Additionally, the ordering of solvent molecules around isolated perfluoroalkyl groups, which may occur when the groups are isolated, can be alleviated by aggregation. This increases the configurational freedom of the solvent molecules, leading to an overall increase in system entropy, thereby contributing to the stabilization of the entire system. Therefore, molecules containing both lipophilic groups and perfluoroalkyl groups are expected to form aggregates, such as micelles, through a combination of attractive interactions between lipophilic groups and organic solvent molecules, solvophobic interactions among perfluoroalkyl groups, and entropy-driven desolvation. In this study, we designed and synthesized novel fluorinated surfactants bearing both perfluoroalkyl groups and alkyl-substituted aryl groups as lipophilic moieties. The size and morphology of the aggregates formed in organic solvents were evaluated using dynamic light scattering (DLS) and other analytical methods.

Keywords : Fluorous Surfactant; Micelle; Molecular Dynamics; Dynamic Light Scattering; Solvophobic effect

パーフルオロアルキル化合物は、水と有機溶媒のいずれに対しても混和性が低い特性を示すことがある。この特性は「疎溶媒性」と呼ばれる。その特性のため、溶媒中では、パーフルオロアルキル基同士が疎溶媒性相互作用により集合しやすいと考えられる。同時に、パーフルオロアルキル基が孤立している場合に生じるパーフルオロアルキル基周りの溶媒分子の秩序化が集合により緩和され、溶媒分子の配置自由度が増加することで系全体のエントロピーが増大し、系全体としての安定化が進むと考えられる。したがって、親油性基とパーフルオロアルキル基を有する分子は、親油性基と有機溶媒分子間の引力相互作用、パーフルオロアルキル基同士の疎溶媒性相互作用、および脱溶媒和にともなうエントロピー駆動に起因する自己集合により、ミセルなどの集合体を形成すると考えた。本研究では、パーフルオロアルキル基と親油性基としてアルキル基置換型アリール基を有する新規フッ素界面活性剤を設計・合成した。有機溶媒中で形成される集合体のサイズおよび形状を、動的光散乱法 (DLS) などを用いて評価した。



ナフタレンイミドを有する新規液体材料の開発(相模中研¹、北里大院²)

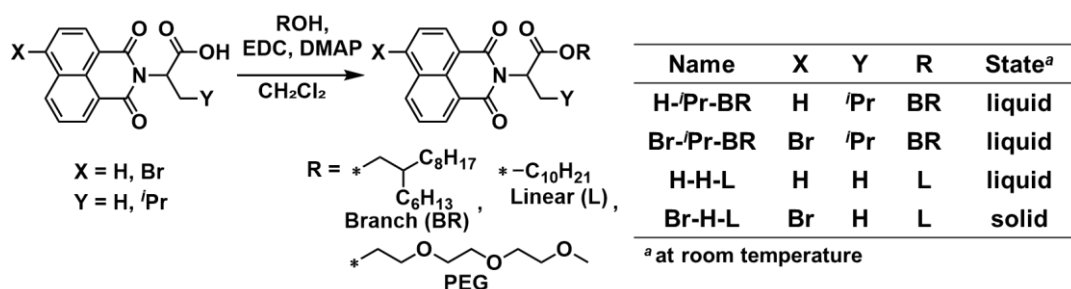
○荒井佳子^{1,2}、林和史¹、磯田 恭佑^{1,2}

Development of novel liquid materials based on naphthaleneimide frameworks (¹SCRI, ²Graduate School of Science, Kitasato University) ○Kako Arai^{1,2}, Kazushi Hayashi¹, Kyosuke ISODA¹

Herein, we report on novel naphthalene monoamide-based liquid materials showing photoluminescent properties, which were prepared via 2 steps facile syntheses. Bulky amino-acid moieties and long alkyl chain in these molecules can effectively suppress π - π interaction, adapting liquid state at room temperature. These liquid materials show photoluminescent properties in neat state. It should be noted that brominated naphthalene monoamide (**Br-ⁱPr-BR**) shows yellow emission bathochromically red-shifted compared that of unsubstituted naphthalene monoamide (**H-ⁱPr-BR**) with light-blue emission.

Keywords : Room temperature liquid, Supramolecular chemistry, Photoluminescent material, Phosphorescence, Stimuli response

縮環構造を有する芳香族ポリイミドは、優れた機械特性、耐熱性などに備えていることから、電子機器、航空宇宙などの分野において工業的・産業的に最も成功した有機機能性材料の一つである。特性発現には、芳香族イミド骨格の高い平面性由来の強い分子間相互作用が大きく寄与しているが、芳香族部位に由来する発光特性が抑制されることが課題となっている。これらの課題を解決する様々なコンセプト^{1,2}が報告されているが、発光性を有する芳香族イミド化合物の研究は報告例に限られている。これまで我々は独自の分子設計戦略としてイミド骨格にアミノ酸および長鎖分岐型炭化水素を導入することで、室温液体を開発してきた。3これらの液体材料は、様々な π 共役分子を溶解した溶液は発光特性を示すが、その量子収率はかなり低い。そこで本研究では、neat 状態において従来の液体材料よりも高い量子収率を示す新規液体ナフタレンイミドの開発に成功したので報告する。



Scheme 1. Synthesis of liquid naphthalene imide derivatives and their state at r.t..

1. K. Kanosue and S. Ando, *ACS Macro Lett.*, **2016**, 5, 1301–1305; 2. Goudappagouda, A. Manthanath, V. C. Wakchaure, K. C. Ranjeesh, T. Das, K. Vanka, T. Nakanishi, S. S. Babu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, 58, 2284; 3. T. Omura, S. Morisako, K. Isoda, *Chem. Commun.* **2024**, 60, 9352. (Selected as Cover picture)

(E)-1,2-ビス(ピリジニウム-4-イル)エテン硝酸塩結晶の光および応力誘起曲げ挙動

(神奈川大¹) ○楠本 壮太郎¹ 小出芳弘¹

Photo- and Stress-Induced Bending of (*E*)-1,2-Bis(pyridinium-4-yl)ethene Dinitrate Crystals
(¹*Department of Material and Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University*)
Sotaro Kusumoto,¹ Yoshihiro Koide¹

We report on the elastic and photodynamic properties of (*E*)-1,2-bis(pyridinium-4-yl)ethene dinitrate [H₂Ebpe](NO₃)₂, whose needle-like crystals can be reversibly deformed by applying external mechanical stress. The macro-scale mechanical properties of [H₂Ebpe](NO₃)₂ crystals were quantified by a three-point bending test, which gave a stress-strain curve with an elastic modulus of 1.18 GPa, and its values are lower than those of other flexible elastic organic crystals. It can also be reversibly bent through the [2+2] cycloaddition reaction of the olefin moiety, depending on the direction of UV irradiation.

Keywords : [2+2] cycloaddition reaction; Photo-salient; Elastic bending; Organic salt

動的結晶の研究は、アクチュエータ、インテリジェントセンサー、人工筋肉、フレキシブルエレクトロニクスなどの材料開発から注目されている。また固体反応における光の利用は、容易に操作できる遠隔制御とみなすことができ、広く研究されている例として、オレフィン部位における [2+2] 環化付加プロセスが挙げられる。この反応を用いることで光屈曲可能な柔軟な結晶の例はまだ少なく、同時に力学に応答するような多刺激応答性柔軟材料は限られる。

本研究では、(*E*)-1,2-bis(pyridinium-4-yl)ethene dinitrate [H₂Ebpe](NO₃)₂ 結晶の弾性

変形および光変形について報告する。硝酸溶液から得られた針状結晶(図 1)は、外部からのピンセットにより機械的ストレスを加えると、可逆的に変形することが可能であった。この結晶の機械特性は、三点曲げ試験によって定量化され、弾性率が 1.18 GPa と算出され、他の柔軟で弾性を持つ有機結晶と比較して低いことが示され顕著な柔軟性を有していた(図 2)。また、この結晶に、UV(365 nm)を照射すると、オレフィン部分の [2+2] 環化付加反応を通じて照射方向に応じて可逆的に曲げることが可能であった。本研究では初めて、有機塩結晶で応力及び光で曲げることが可能な結晶の創製に成功した。¹

1) S. Kusumoto, K. Wakabayashi, K. Rakumitsu, J. Harrowfield, Y. Kim, Y. Koide, *Chem. Eur. J.*, 2024, e202401564.

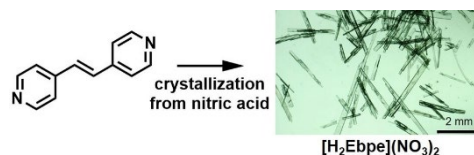


図 1 有機塩結晶の形状

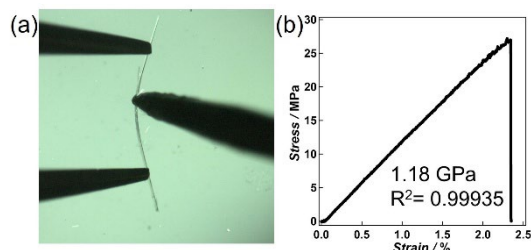


図 2 (a) 弾性変形 (b) 応力-ひずみ曲線