

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]2106(第4学舎 2号館 [1階] 2106)

[[F]2106-3vn] 12. 有機化学—有機結晶・超分子化学

座長：山科 雅裕、焼山 佑美

◆ 日本語

15:55 ~ 16:05

[[F]2106-3vn-01]

テトラキス[3-(ピリジン-3-イルアゾ)フェニル]キャビタンドとPd(MeCN)₄•(BF₄)₂から成る光応答性配位結合カプセルの形成とゲスト包接○御厨 陽菜¹、笠原 小鈴¹、近藤 満¹、小林 健二¹ (1. 静岡大院総合科学技術)

◆ 日本語

16:05 ~ 16:15

[[F]2106-3vn-02]

テトラキス(ピリジン-4-イルエチニル)キャビタンドとPd(CH₃CN)₄•(BF₄)₂による自己組織化二次元多孔性カプセルゲルポリマーの形成○久永 虎徹¹、山田 愛莉¹、小林 健二¹ (1. 静岡大理)

◆ 日本語

16:15 ~ 16:25

[[F]2106-3vn-03]

動的イミン結合に基づくポルフィリンカプセル

○河合 翔太¹、小林 健二¹ (1. 静岡大学大学院総合科学技術)

◆ 日本語

16:25 ~ 16:35

[[F]2106-3vn-04]

溶液の運動を駆動力とする能動的ホスト-ゲスト相互作用の検証

○藤原 沙楓¹、田中 翔貴²、田口 尋香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)

◆ 日本語

16:35 ~ 16:45

[[F]2106-3vn-05]

マイクロ流体のエネルギーを駆動力とする新規ポリロタキサンの創製

○岩田 陽紀¹、寺島 崇矢³、沼田 宗典² (1. 京都府大 生命環境、2. 京都府大院 生命環境、3. 京大院工)

テトラキス[3-(ピリジン-3-イルアゾ)フェニル]キャビタンドと $\text{Pd}(\text{MeCN})_4 \cdot (\text{BF}_4)_2$ から成る光応答性配位結合カプセルの形成とゲスト包接

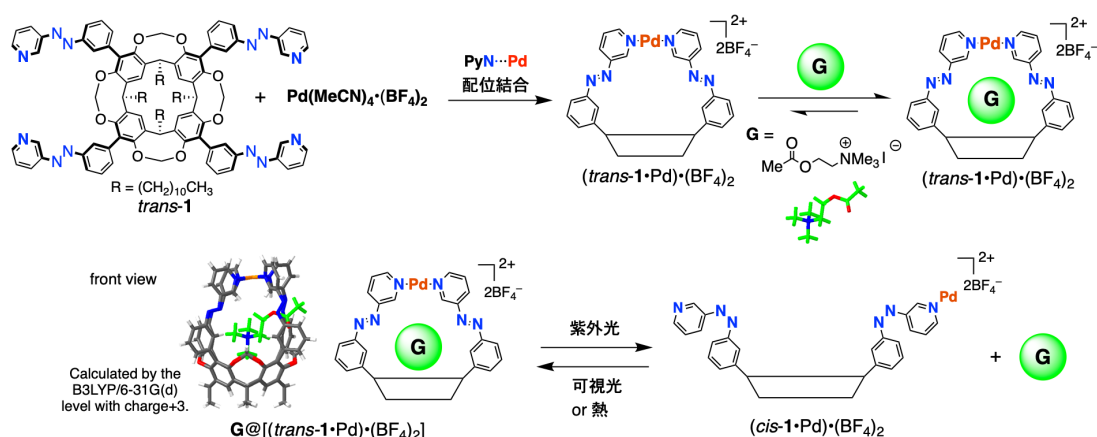
(静岡大院総合科学技術) ○御厨陽菜・笠原小鈴・近藤満・小林健二

Formation and Guest Encapsulation of Photoresponsive Coordination-Bonded Capsule Self-Assembled by Tetrakis[3-(pyridin-3-ylazo)phenyl]cavitand and $\text{Pd}(\text{MeCN})_4 \cdot (\text{BF}_4)_2$ (*Grad. Sch. Integrated Sci. and Tech., Shizuoka Univ.*) ○Hina Mikuriya, Kosuzu Kasahara, Mitsuru Kondo, Kenji Kobayashi

We have reported the formation of a 2:4 self-assembled capsule of tetrakis[4-(pyridine-3-ylazo)phenyl]cavitand **2** with $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ based on the PyN–Pd coordination bonds and its guest encapsulation ability in conjunction with photoresponsive properties. In this work, we report the synthesis of tetrakis[3-(pyridin-3-ylazo)phenyl]cavitand **1** and the formation of a 1:1 coordination-bond capsule between cavitand **1** and $\text{Pd}(\text{MeCN})_4 \cdot (\text{BF}_4)_2$ to achieve inclusion of guest molecules. We also report on capsule destabilization and reforming associated with photoresponsiveness. The X-ray crystal structure of the capsule is also reported.

Keywords: Cavitand; Coordination Bond; Capsule; Azobenzene; Photoisomerization

我々は、PyN–Pd 配位結合に基づくテトラキス[4-(ピリジン-3-イルアゾ)フェニル]キャビタンドと $\text{PdCl}_2(\text{MeCN})_2$ との 2:4 配位結合カプセルの形成と光応答性に連動するゲスト包接能を報告している。今回、テトラキス[3-(ピリジン-3-イルアゾ)フェニル]キャビタンド **1** を合成し、キャビタンド **1** と $\text{Pd}(\text{MeCN})_4 \cdot (\text{BF}_4)_2$ との 1:1 配位結合カプセル($\text{trans-1} \cdot \text{Pd}$) $\cdot (\text{BF}_4)_2$ の形成を明らかにし、アセチルコリン **G** の包接を見出したので報告する。カプセル($\text{trans-1} \cdot \text{Pd}$) $\cdot (\text{BF}_4)_2$ に紫外光照射するとアゾベンゼン部位が *trans* 体から *cis* 体に変性してカプセルが崩壊すること、一方、可視光照射または熱によってアゾベンゼン部位が *cis* 体から *trans* 体へ再変性して($\text{trans-1} \cdot \text{Pd}$) $\cdot (\text{BF}_4)_2$ を再形成することがわかった。また、($\text{trans-1} \cdot \text{Pd}$) $\cdot (\text{BF}_4)_2$ の単結晶 X 線構造解析に成功したので併せて報告する。



テトラキス(ピリジン-4-イルエチニル)キャビタンドと Pd(CH₃CN)₄•(BF₄)₂ による自己組織化二次元多孔性カプセルゲル ポリマーの形成

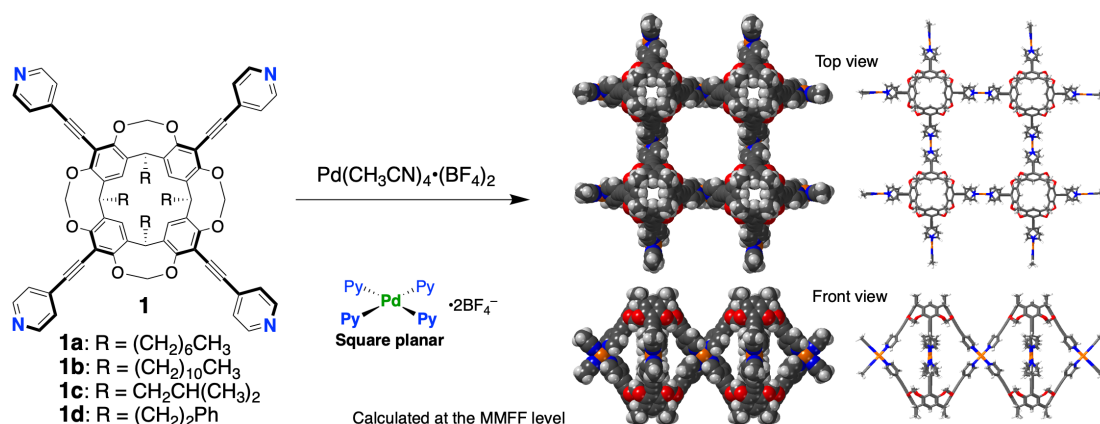
(静大理化) ○久永虎徹・山田愛莉・小林健二

Formation of Self-Assembled Two-Dimensional Porous Capsule Gel Polymers by Tetrakis(pyridin-4-yl-ethynyl)cavitand and Pd(CH₃CN)₄•(BF₄)₂ (*Faculty of Science, Shizuoka University*) ○Kotetsu Hisanaga, Airi Yamada, Kenji Kobayashi

Previously we reported that a 2 : 4 mixture of tetrakis(pyridin-4-ylethynyl)cavitand **1** and Pd(dppp)•(OTf)₂ in CHCl₃ forms a capsule based on Pd–NPy coordination bonds and encapsulates a guest. In this study, we investigated the formation of a two-dimensional porous capsule polymer from a 2 : 2 mixture of cavitand **1** and Pd(MeCN)₄•(BF₄)₂, with one unit of capsule based on square planar four Pd–NPy coordination bonds. The ¹H NMR showed signal broadening and a downfield shift of the Pyα hydrogen, suggesting the formation of Pd–NPy coordination bonds and polymer formation. We also found that this mixture in (v/v) 1:3 CHCl₃-MeCN is gelled by slow evaporation of solvents.

Keywords: Cavitand; Coordination Bond; Capsule; Gel; Self-Assembly.

当研究室では、CHCl₃ 中でテトラキス(ピリジン-4-イルエチニル)キャビタンド **1** と Pd(dppp)•(OTf)₂ を 2 : 4 で混合すると、Pd–NPy 配位結合に基づく 2 : 4 配位結合カプセルが形成され、4,4'-ジアセトキシビフェニルなどを包接することを見出している。本研究では、キャビタンド **1** と Pd(CH₃CN)₄•(BF₄)₂ との 2 : 2 混合物から、平面 4 配位 Pd–NPy 配位結合に基づくカプセルを 1 ユニットとする二次元多孔性カプセルポリマーの形成を検討した。混合物の ¹H NMR 測定ではシグナルのブロードとピリジン α 位水素の低磁場シフトが確認され、配位結合の形成とポリマーの形成が示唆された。さらに、この混合物が(v/v) 1:3 CHCl₃-MeCN 溶液のスローエバポレーションによりゲル化することを見出した。



動的イミン結合に基づくポルフィリンカプセル

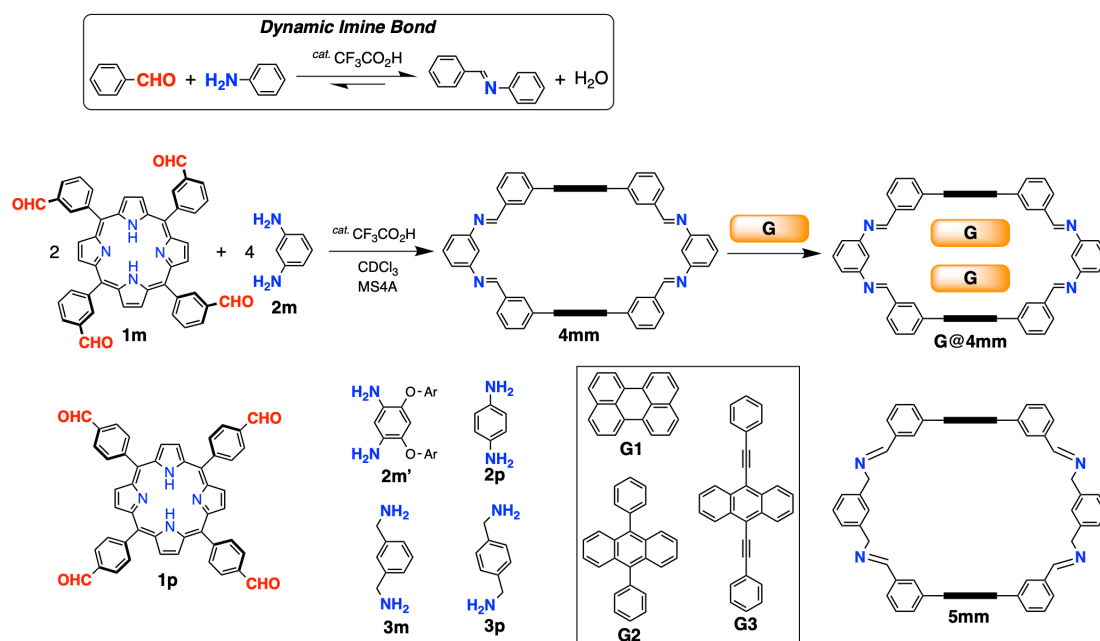
(静岡大院総合科学技術) ○河合翔太・小林健二

Porphyrin Capsules Based on Dynamic Imine Bonds (*Graduate School of Integrated Science and Technology, Shizuoka University.*) ○Shota Kawai, Kenji Kobayashi

Dynamic imine bonds are covalent bonds that form under thermodynamic equilibrium, and are characterized by the strength of the covalent bond and the reversibility of the association-dissociation of the bond, like hydrogen bonds. In this study, we report the formation of porphyrin capsules **4** or **5** based on dynamic imine bonds by combination of two molecules of tetrakis(3- or 4-formylphenyl)porphyrin **1m** or **1p** with four molecules of diaminobenzene **2m** or **2p** or xylylenediamine **3m** or **3p** derivatives in various orientations. The guest encapsulation of these capsules is also reported.

Keywords : Porphyrin; Capsule; Dynamic Imine Bond; Guest Encapsulation; Self-Assembly

動的イミン結合は熱力学平衡下で形成する共有結合であり、共有結合の強さと水素結合のような結合の形成-解離が可逆的であるという特徴を持つ。今回、2分子のテトラキス(3- or 4-ホルミルフェニル)ポルフィリン **1m** or **1p** と4分子の様々な配向のジアミノベンゼン **2m** or **2p** またはキシリレンジアミン **3m** or **3p** を組み合わせ、動的イミン結合に基づいたポルフィリンカプセル **4** or **5** の形成を検討したので報告する。また、これらのカプセルのゲスト包接について検討したので報告する。



溶液の運動を駆動力とする能動的ホスト-ゲスト相互作用の検証

(京都府大 生命環境¹・京都府大院 生命環境²) ○藤原 沙楓¹・田中 翔貴²・
田口 尋香²・沼田 宗典²

Active host-guest interactions driven by a moving micro-solution

(¹*Faculty of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University*, ²*Graduate School of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University*) ○Sunafu Fujiwara,¹
Shoki Tanaka,¹ Hiroka Taguchi,¹ Munenori Numata²

Polyrotaxanes are supramolecular structures that cyclic molecules encapsulate a chain polymer with bulky substituents at the end. In our laboratory, the formation of polyrotaxanes has been achieved in a glass-made microfluidic channel under non-equilibrium environment. In this study, capillary tubes were employed so as to be adjustable tube diameter and length. The influence of tube diameter and length on the polyrotaxane formation was studied in detail. **Keywords** : Polyrotaxane, Microfluidic, Cyclodextrin, Supramolecular Chemistry, Host-Guest Interaction

ポリロタキサンは、環状分子が鎖状高分子を包接し、末端を嵩高い置換基でキャップした超分子構造である。当研究室では、ガラス製マイクロ流路を非平衡環境反応場として、ポリロタキサンの効率的な生成を達成してきた (図 1 a)。これまでの研究では、流路の幅や長さに制約があり、反応場としての拡張性が課題であった。そこで本研究では、キャピラリーチューブを採用し、管径や長さを調整可能な反応場を構築することで、マイクロ空間内におけるポリロタキサンの形成のメカニズムを解明することを目指した。

ポリエチレングリコール (PEG ; M_w 20k) と γ -シクロデキストリン (γ -CD) をキャピラリーチューブに通過させ (図 1 b, c)、流出溶液の蛍光スペクトル測定、動的光散乱 (DLS) 測定、原子間力顕微鏡 (AFM) 観察を実施した。蛍光測定にはゲストの包接により蛍光強度の減少が起きるダンシル基修飾 γ -CD (γ -CDDn) を使用し、包接挙動を間接的に評価した。その結果、管径が細くチューブ長が長いほど、蛍光強度が減少することが分かった (図 1 d)。同様に DLS 測定の結果、管径の減少とチューブ長の増加により、流体力学半径が増加した。これらの結果は、キャピラリー管の管径や長さがポリロタキサンの形成に影響を与えることを示している。マイクロチャンネル内におけるポリロタキサン形成のメカニズムについて詳細な検証を行ったのでその結果について報告する。

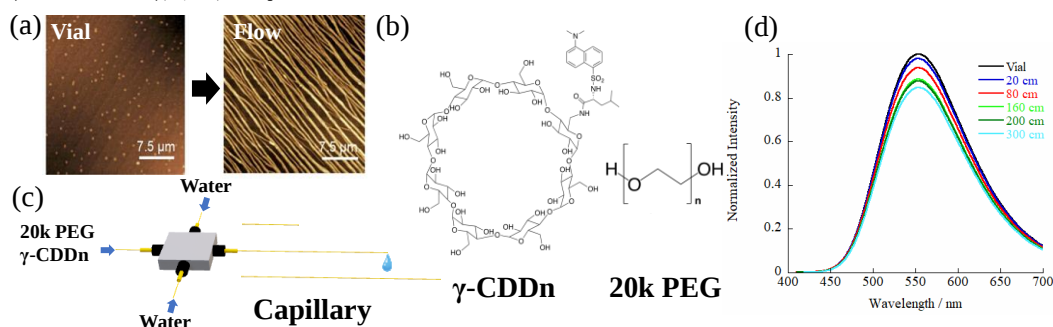


図 1: (a) マイクロ流路への導入により伸長したポリロタキサンの AFM 像; (b) 本研究で用いたホスト分子 (γ -CDDn) とゲスト分子 (PEG) の構造; (c) 実験セットアップの模式図; (d) 流出した溶液の蛍光スペクトル (ex. 370nm, r.t.: 図中の数値はキャピラリー長)

マイクロ流体のエネルギーを駆動力とする新規ポリロタキサンの創製

(京都府大 生命環境¹・京都府大院 生命環境²・京大院工³)

○岩田 陽紀¹・寺島 崇矢³・沼田 宗典²

Creation of novel polyrotaxanes driven by a moving microsolution (¹Faculty of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University; ²Graduate School of Life and Environmental Sciences, Kyoto Prefectural University; ³Graduate School of Engineering, Kyoto University) ○Haruki Iwata,¹ Takaya Terashima,³ Munenori Numata²

When chain polymers pass through the rings of cyclic molecules such as cyclodextrins (CDs), a bead-like supramolecular structure called a polyrotaxane (PR) is formed¹⁾. This inclusion phenomenon has conventionally been controlled by a well-known key and lock principle under thermal equilibrium. We have challenged the creation of novel PRs that are not restricted by the key and lock principle. In this study, we have tried to synthesize a novel PR using random copolymers having side chains as a guest and γ -cyclodextrin (γ -CD) as a host. Fluorescence measurements confirmed the formation of PRs overcoming steric bulkiness of the side chains. The ratios of side chains contributed to the stability of the resulting PRs.

Keywords : *polyrotaxane; host-guest interaction; molecular recognition; microsolution; supramolecular chemistry*

鎖状高分子がシクロデキストリン (CD) などの環状分子の環内をくぐり抜けると、ポリロタキサンと呼ばれる数珠状の超分子構造が形成される¹⁾。この包接現象は、従来熱平衡によって制御されてきた。本研究では、非平衡環境下でのホスト-ゲスト相互作用の促進を利用して、鍵と鍵穴の関係にとらわれない新規ポリロタキサンの創製に挑戦した。本研究では、側鎖に立体障害を持つ MANa/DEGMA ランダムコポリマーをゲスト、 γ -CD をホストとしてポリロタキサン形成を試みた (図 1a)。特に、立体障害となる側鎖の割合がホスト-ゲスト相互作用に与える影響を検討した。ダンシル基を修飾した γ -CDDn をホストとして用い、流出溶液の蛍光測定を実施した。蛍光強度から包接割合を評価した結果、バルク溶液中での包接割合を超えたホスト分子の包接が確認された (図 1b)。さらに導入した側鎖割合の増加がポリロタキサンの安定化に寄与することが示唆された。本成果により、鍵と鍵穴の関係を超えたホストとゲストの新たな設計指針を示すことができた。

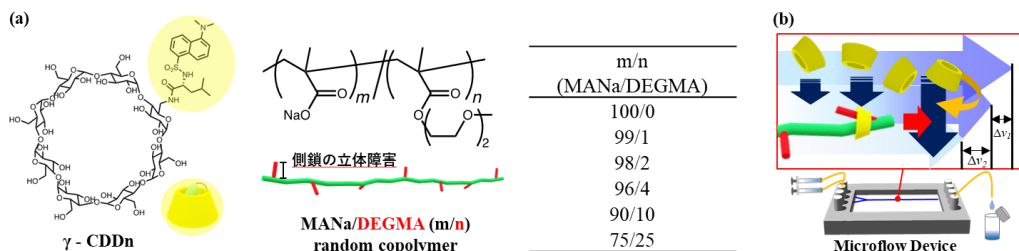


図 1 (a) γ -CDDn と MANa/DEGMA ランダムコポリマーの構造; (b) 本研究のコンセプト

1) A. Harada *et al.*, *Nature*, **1994**, 370, 126.