T2R2 東京科学大学 リサーチリポジトリ
Science Tokyo Research Repository

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	化学センサーのシグナル増幅に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	水野裕彬
Author(English)	Hiroaki Mizuno
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第12647号, 授与年月日:2024年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:福原 学,火原 彰秀,河野 正規,豊田 真司,庄子 良晃
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12647号, Conferred date:2024/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

Powered by T2R2 (Science Tokyo Research Repository)

博士論文

化学センサーのシグナル増幅に関する研究

2024 年 3 月

東京工業大学 理学院化学系 化学コース
火原・福原研究室

水野 裕彬

目次

報文目録		i
	序論	1
第 1 章	溶液中の化学センサーにおける静水圧効果	
1.1	静水圧効果の理論	6
1.2	溶液中の化学センサーに対する静水圧効果の歴史	7
1.3	静水圧印加装置	8
1.4	参考文献	9
第 2 章	ペプチド-ピレン連結系の静水圧によるシグナル増幅	
2.1	緒言	10
2.2	ピレン間の長さに対する静水圧効果	11
2.3	ピペリジン置換基の導入に伴う静水圧効果	17
2.4	結言	20
2.5	実験項	21
2.6	補遺	22
2.7	参考文献	43
第 3 章	熱活性化遅延蛍光の静水圧制御	
3.1	緒言	44
3.2	トルエン溶液中における **PTZ-DBPHZ** の静水圧効果	45
3.3	励起状態における速度論	47
3.4	メチルシクロヘキサン溶液中における **PTZ-DBPHZ** の静水圧効果	49
3.5	静水圧下における蛍光寿命測定	51
3.6	静水圧効果のメカニズム	53
3.7	結言	54
3.8	実験項	55
3.9	補遺	56
3.10	参考文献	68
第 4 章	Pillar[5]arene の静水圧によるキラリティー制御	
4.1	緒言	70
4.2	Pillar[5]arene の静水圧による溶媒依存キラリティー反転	71
4.3	キラリティー反転のメカニズム	73
4.4	キラリティー反転の可逆性および応答の迅速性	76
4.5	結言	76

4.6 実験項 77
4.7 補遺 78
4.8 参考文献 116

第 5 章 スマネン超分子ポリマーの形成とその制御
5.1 緒言 118
5.2 原子間力顕微鏡（AFM）によるスマネン超分子ポリマーの観察 121
5.3 溶液中におけるスマネン超分子ポリマー形成の評価 123
5.4 スマネン超分子ポリマーの外部刺激に対する応答性の評価 128
5.5 結言 132
5.6 実験項 133
5.7 補遺 134
5.8 参考文献 158

第 6 章 スマネンのヘテロ超分子ポリマーによるシグナル増幅センシング
6.1 緒言 160
6.2 スマネン化学センサーの合成 161
6.3 スマネン化学センサーの分光特性 162
6.4 スマネン化学センサーによるセンシング 166
6.5 スマネン化学センサーとスマネンのヘテロ超分子ポリマー形成の評価 171
6.6 スマネンのヘテロ超分子ポリマー形成によるシグナル増幅センシング 174
6.7 結言 183
6.8 実験項 184
6.9 補遺 209
6.10 参考文献 273

結論 275

謝辞 277

報文目録

1) Takeda, Y.; **Mizuno, H.**; Okada, Y.; Okazaki, M.; Minakata, S.; Penfold, T.; Fukuhara, G. "Hydrostatic Pressure-Controlled Ratiometric Luminescence Responses of a Dibenzo[*a*,*j*]phenazine-Cored Mechanoluminophore" *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 1203–1211. [Cover Picture]
2) **Mizuno, H.**; Kitamatsu, M.; Imai, Y.; Fukuhara, G. "Smart Fluorescence Materials that Are Controllable by Hydrostatic Pressure: Peptide-Pyrene Conjugates" *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 502–507. [Cover Picture]
3) Yao, J.; **Mizuno, H.**; Xiao, C.; Wu, W.; Inoue, Y.; Yang, C.; Fukuhara, G. "Pressure-driven, solvation-directed planar chirality switching of cyclophano-pillar[5]arenes (molecular universal joints)" *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4361–4366. [Hot Article]
4) **Mizuno, H.**; Fukuhara, G. "Solution-State Hydrostatic Pressure Chemistry: Application to Molecular, Supramolecular, Polymer, and Biological Systems" *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1748–1762. [Cover Picture]
5) **Mizuno, H.**; Nakazawa, H.; Harada, M.; Yakiyama, Y.; Sakurai, H.; Fukuhara, G. "Sumanene-stacked supramolecular polymers. Dynamic, solvation-directed control" *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 9595–9598. [Cover Picture]

投稿予定 2 件

その他の報文目録

1) **Mizuno, H.**; Fukuhara, G. "Hydrostatic-pressure Spectroscopy: Application to Functional Molecules and Supramolecular Assemblies" *BUNSEKI KAGAKU* **2020**, *69*, 607–617.
2) Miyagawa, A.; Yoneda, H.; **Mizuno, H.**; Numata, M.; Okada, T.; Fukuhara, G. "Hydrostatic-Pressure-Controlled Molecular Recognition: A Steroid Sensing Case Using Modified Cyclodextrin" *ChemPhotoChem* **2021**, *5*, 118–122.
3) Fukuchi, M.; Oyama, K.; **Mizuno, H.**; Miyagawa, A.; Koumoto, K.; Fukuhara, G. "Hydrostatic Pressure-Regulated Cellular Calcium Responses" *Langmuir* **2021**, *37*, 820–826. [Cover Picture]
4) Tsuchiya, T.; **Mizuno, H.**; Fukuhara, G. "The factors that govern the allosteric chemical sensing of polythiophene chemosensors: scope and limitation toward signal-amplification sensing" *RSC Adv.* **2021**, *11*, 30472–30478.
5) Suzuki, S.; Homma, A.; Nishi, R.; **Mizuno, H.**; Kawauchi, S.; Fukuhara, G. "A Dynamically Responsive Chemosensor That Can be Modulated by an Effector: Amplification Sensing by Positive Heterotropic Allosterism" *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1183–1189. [Selected Paper]
6) Nishi, R.; Ishida, Y.; **Mizuno, H.**; Kawauchi, S.; Fukuhara, G. "Allosteric Signal-Amplification Sensing of Peptides with Cyclodextrin-Polymer Conjugates in Aqueous Media" *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 3653–3660. [Cover Picture]

解説文・著書

1) **水野裕彬**・福原学　"高圧分光で観えてくる「化学」" *化学と工業* **2020**, *73*, 22–24.
2) **水野裕彬**・福原学　"静水圧で駆動する超分子モジュール" *超分子アニュアルレビュー* **2022**, *42*, 10-11.
3) **水野裕彬**・福原学 "静水圧下での分光分析～キラル光化学への展開～" 高圧力の科学・技術辞典 2022 年

序論

人間の五感は「センサー」に例えられ、視覚・触覚・聴覚は光・圧力・音という単一の物理量の入力に対して応答を示す物理センサーであるのに対して、味覚・嗅覚は複数の化学物質が種々の濃度で混在している夾雑系から 1 つの応答を示す「化学センサー」とされている。このうち、後者の化学センサーは有害物質の検出や爆発物の検知、がんの発見などに利用されているため、化学のみならず国防、薬学、医学などの幅広い分野において注目されている [1)]。

化学センサーの歴史は現在から 150 年以上前の 1867 年にまでさかのぼり、F. Goppelsröder によって報告された morin が Al^{3+}とキレート錯体を形成することにより蛍光を発する文献が初報であろう [2)]。その後、1900 年代の後半には M. Cremer、F. Haber および Z. Kremensiewicz によって pH ガラス電極の基本原理が提唱された [3)]。1932 年には、のちにシクロデキストリンとして同定された多糖が固体中でゲスト分子を包接する現象が報告されている [4)]。1959 年には、抗体を用いたインスリンの定量分析が R. S. Yallow と S. A. Berson によって行われた [5)]。この報告は抗体を分子認識試薬として用いた初めての例である。そして、1962 年には L. C. Clark, Jr.と C. Lyons によってグルコース酵素電極と酸素電極を組み合わせたグルコースセンサーが報告されて、糖をセンシングすることが可能になった [6)]。また、J.-M. Lehn により提唱された超分子化学は分子認識の観点から、化学センサーとは切り離せない概念となった。実際に、1967 年に C. J. Pedersen により合成されたクラウンエーテルも化学センサーとして用いられており、1977 年には高木らによってクラウンエーテルクリプタンドによる Na^{+}の指示薬が合成された [7)]。その後、1980 年代から 1990 年代前半にかけて分子化学センサーが A. W. Czarnik や A. P. de Silva らによって相次いで報告されている [8)]。また、1998 年には E. V. Anslyn らによって味覚を模倣したセンサーアレイが構築されている [9)]。最近では、2012 年にハロゲン結合を利用したアニオンセンサーが合成された [10)]。このように多岐に渡る化学センサーが設計・合成されており、分析化学分野においてイオン～分子～生体関連物質を標的とした定量分析指示薬として発展してきた。

ここで、化学センサーの原理を **Figure Ia** に示す。化学センサーは、①分子認識部位における標的分子の認識により超分子錯体が形成され、②この超分子錯体が発するシグナル（蛍光や電流など）の変化を検出することにより分析が可能になる。このセンシング機構は 1894 年に E. Fischer によって提唱された「鍵と鍵穴モデル（lock-and-key principle）」に基づくものであり [11)]、いかに化学センサーの構造を標的分子に適合させるか、という戦略が今日まで受け継がれている。しかし、超分子錯体のように弱い相互作用によって分子認識が作動する系においては、エンタルピー・エントロピー補

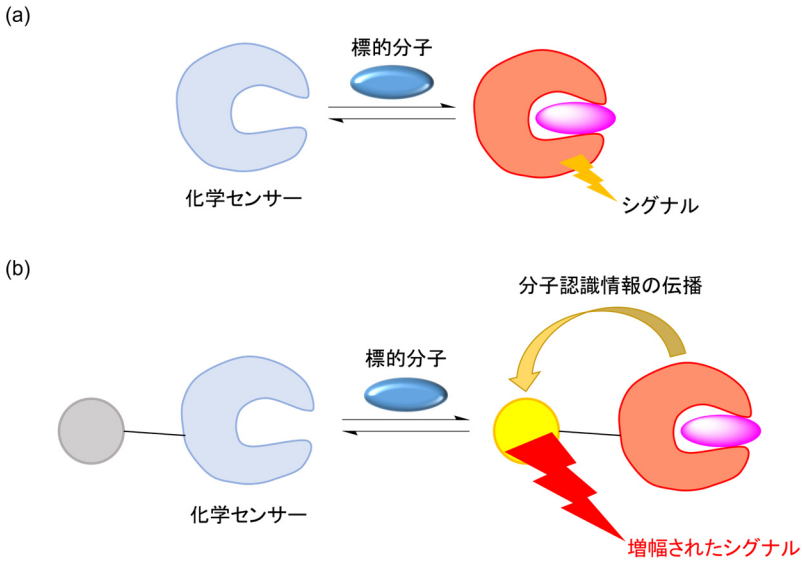


Figure I. Schematic illustrations for (a) conventional and (b) signal-amplifying chemosensors.

償則が成り立つことが知られている[12]。

$$-RTlnK = \Delta H - T\Delta S \quad \text{(I)}$$

ここで、R は気体定数、T は温度、K は平衡定数、H はエンタルピー、S はエントロピーである。なお、速度論に関しては似た式となるため省略している。

つまり、I 式において、一見すると無関係に見えるエンタルピー変化とエントロピー変化であるが、負の大きなエンタルピー変化を得られた（発熱した）としても、そのエンタルピー利得を補償するエントロピーの損失も同時に起こりうる（**Figure II**）。このため、「鍵と鍵穴モデル」に基づいて化学センサーを設計・合成したとしても、エントロピー損失を同時に考慮することは困難であるため、得られた化学センサーが所望の性能を発揮しないことも往々にして起こりうる。

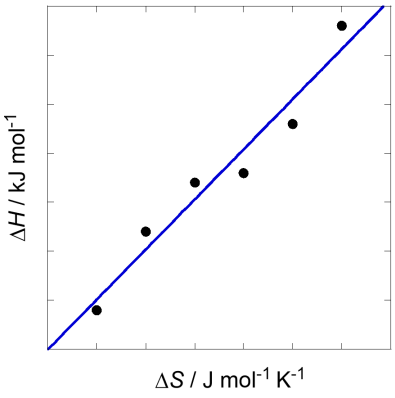


Figure II. Model plot for the extrathermodynamic enthalpy–entropy compensatory relationship.

この問題を打破する手法の一つが「シグナル増幅」である。シグナル増幅化学センサーの原理は、①分子認識部位における標的分子の認識により超分子錯体が形成されるところまでは通常の化学センサーと同じであるが、②この分子認識の情報をシグナル増幅可能なリポーターへと伝播させ、③リポーターから増幅されたシグナルを得るという手法である（**Figure Ib**）。この手法により、直接的にシグナルを得る化学センサーでは検出できなかった微小あるいは小さな変化量の分子認識シグナルであっても、相対的に強いあるいは変化量が大きいシグナルを得ることにより検出可能となる。なお、ここで言及している「シグナル増幅」とは反応濃度に対する変化量の大きさを意味しており、分析化学分野では、初期濃度範囲での変化量（傾き）を感度と定義している[13]。このため、K の変化を伴わずにシグナル強度のみが大きくなる Turn-On センシングではないことに注意が必要である（**Figure III**）；これは単なる検出器側の改良に資するため、本質的なシグナル増幅とは切り離して考えるべきである。このようなシグナル増幅化学センサーの例としては、COVID-19 を引き起こす SARS-Cov-2 の検出に用いられているポリメラーゼ連鎖反応（PCR）や酵素免疫測定法（ELIZA）が挙げられる。前者はセンシングの対象である DNA 領域を複製することで、後者は抗原–抗体反応と酵素反応を組み合わせることで増幅センシングを達成している[14]。これらの手法は非常に優れた計測方法ではあるものの、生体高分子を足場としているため、幅広い検

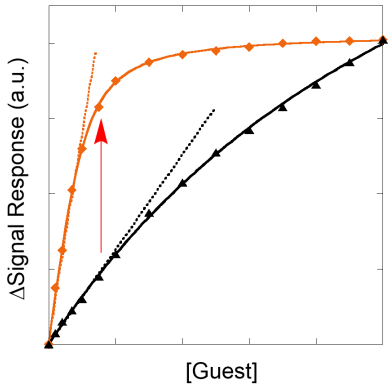


Figure III. Non-linear least-squares fittings for model titration plots, assuming 1:1 stoichiometry. The red arrow represents the signal-amplification behavior.

体、特に分子検体のセンシングに適用するためにはある程度の困難さが介在する。一方で、分子検体に対する増幅センシング手法としては、T. M. Swager による Molecular Wire Approach[15] や福原による Supramolecular Allosteric Signal-amplification Sensing（SASS）[12d,16] が挙げられる。Molecular Wire Approach では、蛍光共役高分子を用いて蛍光消光剤となるゲスト分子をセンシングすることにより、Stern-Volmer 定数がモノマーユニットと比較して 64 倍も向上した[17]。この手法は非常に優れた「分子」に対するシグナル増幅法ではあるものの、標的分子は蛍光共役高分子に対する消光剤に限られることから、普遍的なセンシング手法とは言えない。後者の SASS においては、シグナル増幅化学センサーの原理における②にヘモグロビンでよく知られているアロステリズム[18] を、③のリポーターには共役高分子を用いている。このため、1 段階目の標的分子の認識に基づいたコンフォメーション変化が起こると、次段階からの標的分子の認識が促進され、結果として共役高分子から増幅されたシグナルが得られる（**Figure IV**）。実際に、アミノ酸やペプチド、腫瘍マーカーなどの幅広い生理活性物質が SASS 機構に基づいて高感度に検出されている[19]。このように、化学センサーの構造に適切な機能を付与することにより、つまり内部因子として「化学センサー自身への認識促進機構の付与」によって分子認識のシグナルを増幅して標的分子をセンシングすることが可能である。

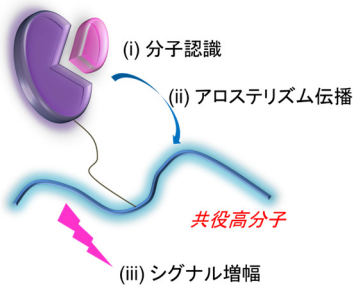


Figure IV. Schematic illustration of the concept in SASS.

一方で、前述の I 式はエントロピー項に温度がかかっていることからもわかるように、温度以外に溶媒や pH などの外部因子によってもシグナル増幅を達成することが可能である。しかし、ここでもエンタルピー・エントロピー補償則の束縛からは逸脱することができず、化学センサーの設計は容易ではない。そこで、I 式を II 式のように変形すると K は圧力の関数としてみなせる。つまり、圧力を系に印加することで、エントロピー変化よりも比較的予想のしやすい体積変化（ΔV）に基づいて K を制御できることを意味しており、圧力はエントロピー制御の代替因子となりうる。

$$-RTlnK = \Delta F + P\Delta V \quad \text{(II)}$$

ここで、F はヘルムホルツエネルギー、P は圧力、V は体積である。

そこで本博士論文では、化学センサーの内・外部因子によるシグナル増幅とその機構解明を目的とした。つまり、化学センサーのシグナル増幅において、内部因子としてアロステリズム、外部因子として圧力、特に溶液中にかかる等方的な圧力である静水圧に着目をした（**Figure V**）。第 1 章では静水圧による化学センサーのシグナル増幅の概論を述べ、第 2 章から第 4 章では、化学センサーであるペプチド-ピレン誘導体、熱活性化遅延蛍光を示すメカノクロミック分子、Pillar[5]arene の静水圧応答について記す。そして第 5 章では、SASS のシグナル増幅リポーターとして動的なアロステリックエフェクターになりうる超分子ポリマーに着目をした。この超分子ポリマーを形成する分子として湾曲π分子のスマネンを候補として、スマネン超分子ポリマーの形成とその形成制御について述べた。第 6 章では、スマネン超分子ポリ

マーをエフェクターとして用いたヘテロトロピックアロステリックセンシングについて記した。これらを明らかにすることにより、分析化学分野に対する高感度なセンシング手法の提起につながる。

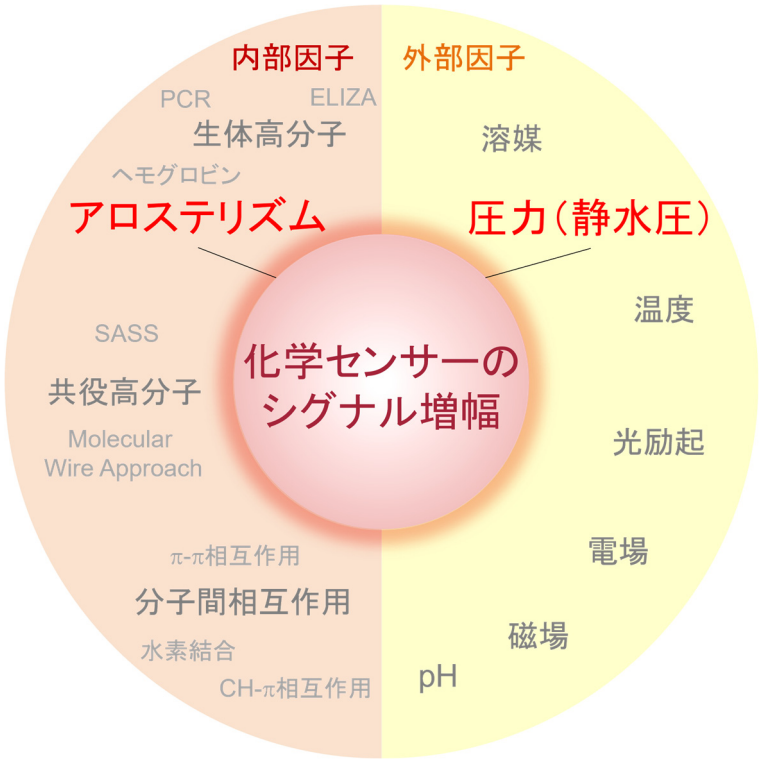


Figure V. Schematic illustration of the concept in this thesis.

参考文献

1) Bell, T. W.; Hext, N. M. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 589–598. (b) Kim, H. N.; Ren, W. X.; Kim, J. S.; Yoon, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 3210–3244. (c) Schroeder, V.; Savagatrup, S.; He, M.; Lin, S.; Swager, T. M. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 599–663. (d) Mayer, M.; Baeumner, A. J. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 7996–8027.

2) Czarnik, A. W. *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition*, American Chemical Society, Washington, DC, 1993.

3) (a) Cremer, M. *Z. Biol* **1906**, *47*, 562–608. (b) Haber, F.; Kremensiewicz, Z. *Z. physic. Chem.* **1909**, *67*, 385.

4) Pringsheim, H. *The Chemistry of the Monosaccharides and of the Polysaccharides*, McGraw-Hill, New York, 1932.

5) Yalow, R. S.; Berson, S. A. *Nature* **1959**, *184*, 1648–1649.

6) Clark Jr., L. C.; Lyons, C. *Ann. N. Y. Acad.* **1952**, *102*, 29–45.

7) Takagi, M.; Nakamura, H.; Ueno, K. *Anal. Lett.* **1977**, *10*, 1115–1122.

8) (a) Bryan, A. J.; de Silva, A. P.; de Silva, S. A.; Rupasinghe, R. A. D. D.; Sandanayake, K. R. A. S. *Biosensors*, **1989**, *4*, 169–179. (b) Huston, M. E.; Akkaya, E. U.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8735–8737. (c) de Silva, P. A.; Gunaratne, N. H. Q. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 186–188. (d) Yoon, J.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5874–5875. (e) Chae, M. Y.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9704–9705. (f) de Silva, P. A.; Gunaratne, N. H. Q.; McCoy, C. P. *Nature* **1993**, *364*, 42–44.

9) Lavigne, J. J.; Savoy, S.; Clevenger, M. B.; Ritchie, J. E.; McDoniel, B.; Yoo, S.-J.; Anslyn, E. V.; McDevitt, J. T.; Shear, J. B.; Neikirk, D. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6429–6430.

10) Caballero, A.; Zapata, F.; White, N. G.; Costa, P. J.; Félix, V.; Beer, P. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1876–1880.

11) Fischer, E. *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1894**, *27*, 2985–2993.

12) (a) Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1202–1231. (b) Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875–1917. (c) Ford, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16167–16170. (d) Fukuhara, G. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, *42*, 100340. (e) **Mizuno, H.**; Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1748–1762.

13) Harris, D. C. *Quantitative Chemical Analysis*, 10th ed.; W. H. Freeman and Co., New York, 2019.

14) (a) Erlich, H.; Gelfand, D.; Sninsky, J. J. *Science* **1991**, *252*, 1643–1651. (b) Leng, S. X.; McElhaney, J. E.; Walston, J. D.; Xie, D.; Fedarko, N. S.; Kuchel, G. A. *J. Gerontol. A Biol. Sci. Med. Sci.* **2008**, *63*, 879–884.

15) (a) Swager, T. M. *Acc. Chem. Res.* **1998**, *31*, 201–207. (b) Rochat, S.; Swager, T. M. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 4488–4502.

16) (a) Fukuhara, G. *Polym. J.* **2015**, *47*, 649–655. (b) Fukuhara, G. *J. Incl. Phenom. Macyrocycl. Chem.* **2019**, *93*, 127–143. (c) Fukuhara, G. *Polym. J.* **2021**, *13*, 1325–1334.

17) Zhou, Q.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12593–12602.

18) Monod. J.; Changeux, J. P.; Jacob, F. *J. Mol. Biol.* **1963**, *6*, 306–329.

19) (a) Fukuhara, G.; Inoue, Y. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 7859–7864. (b) Fukuhara, G.; Inoue, Y. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 1641–1643. (c) Fukuhara, G.; Inoue, Y. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 11459–11464. (d) Ishida, Y.; Fukuhara, G. *ACS Omega* **2018**, *3*, 6279–6282. (e) Nishi, R.; Ishida, Y.; **Mizuno, H.**; Kawauchi, S.; Fukuhara, G. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2023**, *5*, 3653–3660.

第 1 章　溶液中の化学センサーにおける静水圧効果

1.1　静水圧効果の理論

本章では、「機能性分子の静水圧印加に対する応答」の理論、歴史および静水圧印加装置について述べる。この研究概念の根幹は、序論で述べた下記の熱力学式（1-1, 1-2 式）である。

$$-RTlnK = \Delta H - T\Delta S \quad (1-1)$$
$$= \Delta F + P\Delta V \quad (1-2)$$

ここで、R は気体定数、T は温度、K は平衡定数、H はエンタルピー、S はエントロピー、F はヘルムホルツエネルギー、P は圧力、V は体積である。なお、速度論に関しては似た式となるため省略している。

つまり、エンタルピー・エントロピー補償則[1)]に影響されるエンタルピー利得（ΔH）のみを考慮して系の平衡（K）を制御する方法ではなく、K を圧力印加に伴う化学センサーの体積変化（ΔV）に基づいて制御するという手法である。ここで、溶液中の化学センサーに静水圧（溶液にかかる等方的な圧力）を印加した際のΔV は次の 1-3, 1-4 式のように考えられる。

$$\Delta V = (V_{P,molecule} - V_{atmosphere,molecule}) + (V_{P,solvation} - V_{atmosphere,solvation}) \quad (1-3)$$
$$= \Delta V_{molecule} + \Delta V_{solvation} \quad (1-4)$$

ここで、添え字の P は任意の圧力 P [Pa]を意味している。

つまり、溶液中においては化学センサー自身の体積変化だけではなく、化学センサーに対する溶媒和の体積変化も考慮する必要があり、これら 2 つの変化の和がΔV となる。前者の分子自身の体積変化を引き起こすためには、原子間の結合長や結合角の変化を伴う GPa オーダーの圧力を印加する必要があり、このような高圧力を印加するためには、ダイアモンドアンビルセル（Diamond Anvil Cell, DAC）[2)]を用いる。この DAC は 2 つのダイアモンドの間にサンプルを置き、これらのダイアモンドをすり合わせて圧縮することにより圧力を印加する。ダイアモンドの形状によっては TPa オーダーの圧力を印加することも可能であり、サンプルは溶液よりも固体に適用されることがほとんどである。一方で、この化学センサー自身の体積変化を無視できうる GPa 未満の圧力は、弱い相互作用により駆動する超分子や生体系、励起状態などに影響を与える等方的な圧力（静水圧）であり、水などの圧力媒体を用いて圧力を印加する。この場合には、静水圧を印加した際の分子の溶媒和/脱溶媒和により、分子のコンフォメーション変化を誘起し分光シグナルが変化する。本章では、後者の静水圧に着目し、溶液中の化学センサーに対する静水圧の効果の歴史と本博士論文で用いた静水圧印加装置についてまとめた[1e)]。

1.2　溶液中の化学センサーに対する静水圧の効果の歴史

溶液中の化学センサーに対する静水圧の効果は 1960 年代前半より研究され始めている[3]。1980 年代には基底状態[4]や分子内電子移動反応[5]、エキシマー形成[6]、ねじれ分子内電荷移動反応[7]などの励起状態の高圧下における光物理過程や化学反応が明らかにされている。1990 年代にはホスト-ゲスト化学などに代表される超分子化学に対しても静水圧応答の考え方が広まり、クラウンエーテル[8]やシクロデキストリン[9]、ホスト-ゲストの関係にある化学種[10]の分子認識に対する静水圧効果が研究された。これらの分子認識に関しては、超分子錯体の形成前後における体積変化（ΔV）が～100 cm^3 mol^{-1} と非常に大きい系であり、静水圧効果が顕著に観測されている。また、同時期にはキラル光反応の静水圧下における光化学特性に関しても明らかにされている[11]。一方で、このような分子に対する静水圧効果と同様に生体分子（特にタンパク質のコンフォメーション変化）に関しても静水圧の影響が 1960 年代から現在にかけて研究されてきている[12]。

2000 年代の前半には数多くの静水圧効果が解明されつくしたことから、静水圧の化学は下火になってしまった。しかしながら、メカノケミストリー[13]やメカノバイオロジー[14]分野の台頭に伴い、マクロスケールにおける pN オーダーの機械的な刺激をミクロスケールにおける分子にかかる圧力（静水圧）と結び付ける動きが盛んになり、再び静水圧の化学が脚光を浴びるようになった。最近では、HeLa 細胞の圧力誘起 Ca^{2+}応答[15]や一重項分裂（シングレットフィッション）の静水圧効果[16]などが明らかにされている。

このように、溶液中の静水圧効果は有機化学や物理化学の領域から始まり、超分子化学や生物学などと融合することによって新たな分野が切り拓かれてきた。

1.3　静水圧印加装置

本項では、本博士論文で用いた静水圧の印加装置について説明する。

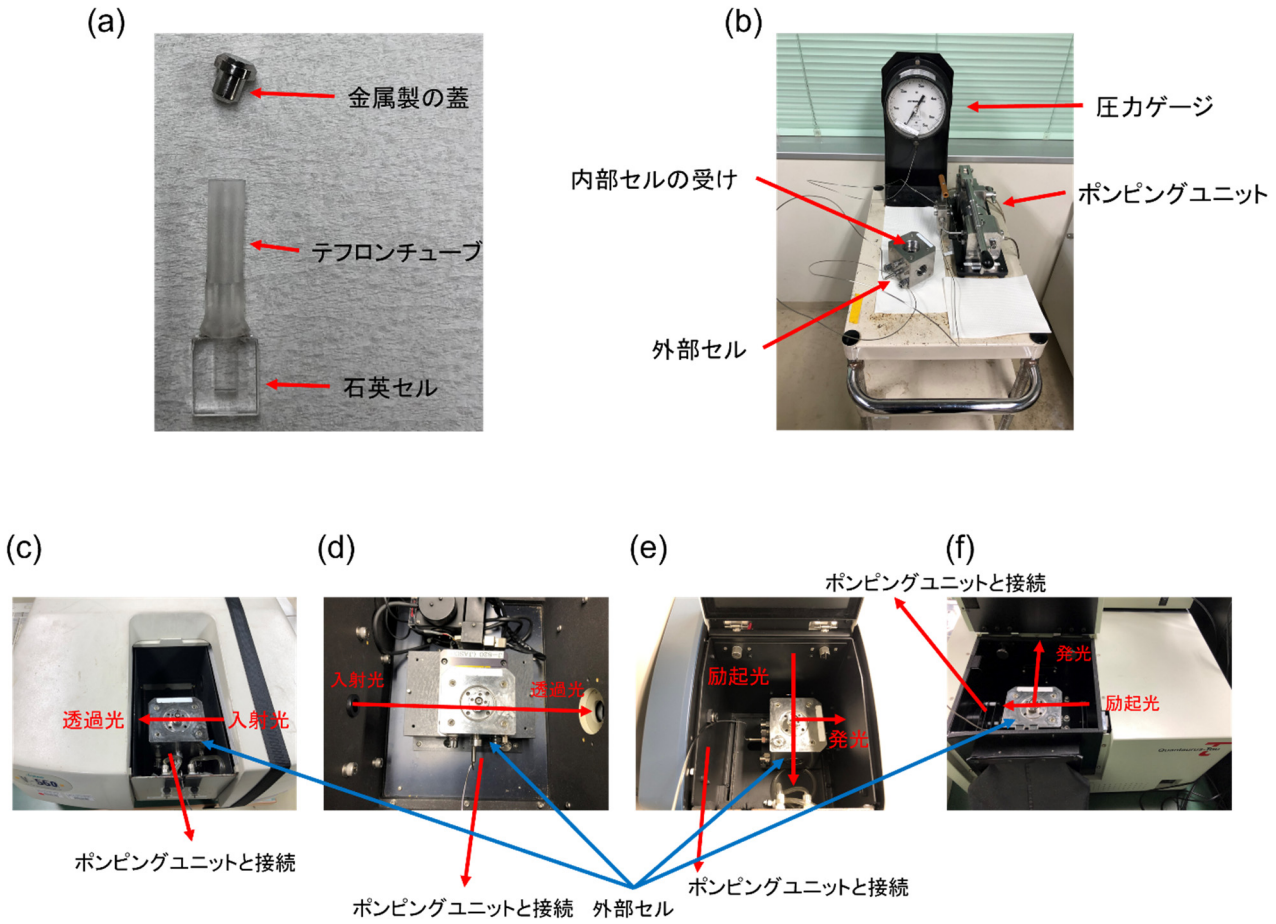


Figure 1-1. Photographs of (a) inner high-pressure cell, (b) high-pressurizing apparatus, and set up for (c) UV/vis, (d) circular dichroism (CD), (e) fluorescence/excitation, and (f) lifetime measurements.

本高圧装置は、石英製の内部セルとアルミニウム製の外部セルの 2 つのセルによって静水圧をサンプル溶液に印加する。内部セルは、光を透過する光路長 2 mm の石英セル、静水圧が印加されるテフロンチューブ、そしてサンプル溶液を封入するための金属製の蓋の 3 部品から構成されている（**Figure 1-1a**）。外部セルはポンピングユニットおよび圧力ゲージと接続されており（**Figure 1-1b**）、チャンバーに固定された内部セルに対して、圧力媒体（水）がポンピングユニットから外部セルへと送り込まれる。この操作によって、内部セルのテフロン部に等方的な静水圧が印加され、サンプル溶液の静水圧効果を観測することができる。また、分光測定用かつ圧力媒体の漏れを防止するための窓が 3 か所あり、UV/vis、蛍光・励起、蛍光寿命測定においては石英製の窓を用いている。一方、円二色性（CD）測定においては石英製の窓を用いると直線偏光や複屈折を引き起こしてしまい正確な測定ができないため、ダイアモンド製または YAG 製の窓を用いている。**Figure 1-1c–f** はそれぞれ UV/vis、CD、蛍光・励起、蛍光寿命装置に高圧セルをセットした様子であり、これらのようにセットすることで各種分光測定が可能となっている。

1.4 参考文献

1) (a) Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1202–1231. (b) Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875–1917. (c) Ford, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16167–16170. (d) Fukuhara, G. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, *42*, 100340. (e) **Mizuno, H.**; Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1748–1762.

2) (a) Lee, R.; Howard, J. A. K.; Probert, M. R.; Steed, J. W. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43,* 4300−4311. (b) O'Bannon, E. F., III; Jenei, Z.; Cynn, H.; Lipp, M. J.; Jeffries, J. R. *Rev. Sci. Instrum.* **2018**, *89*, 111501.

3) (a) Bovey, F. A.; Yanari, S. S. *Nature* **1960**, *186*, 1042–1044. (b) Robertson, W. W. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 362–365.

4) (a) *High Pressure Chemistry: Synthetic, Mechanistic, and Supercritical Applications*; van Eldik, R., Klärner, F.-G., Eds.; Wiley-VCH: Weinheim, 2002. (b) Drljaca, A.; Hubbard, C. D.; van Eldik, R.; Asano, T.; Basilevsky, M. V.; le Noble, W. J. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 2167–2289.

5) (a) Rollinson, A. M.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5981–5996. (b) Hara, K.; Arase, T.; Osugi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1968–1972.

6) (a) Hara, K.; Yano, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1911–1915. (b) Rettig, W.; Gilabert, E.; Rulliére, C. *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *229*, 127–133.

7) (a) Hara, K.; Suzuki, H.; Rettig, W. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 269–272. (b) Hara, K.; Rettig, W. *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 8307–8309.

8) Letcher, T. M.; Mercer-Chalmers, J. D.; Kay, R. L. *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 419–427.

9) Saudan, C.; Dunand, F. A.; Abou-Hamdan, A.; Bugnon, P.; Lye, P. G.; Lincoln, S. F.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 10290–10298.

10) Isaacs, N. S.; Nichols, P. J.; Raston, C. L.; Sandova, C. A.; Young, D. J. *Chem. Commun.* **1997**, 1839–1840.

11) (a) Yang, C.; Nakamura, A.; Fukuhara, G.; Origane, Y.; Mori, T.; Wada, T.; Inoue, Y. *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3126–3136. (b) Wei, X.; Wu, W.; Matsushita, R.; Yan, Z.; Zhou, D.; Chruma, J. J.; Nishijima, M.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y.; Yang, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3959–3974.

12) (a) Meersman, F.; Dobson, C. M.; Heremans, K. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 908–917. (b) Takahashi, S.; Sugimoto, N. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 13774–13778. (c) Silva, J. L.; Oliveira, A. C.; Vieira, T. C. R. G.; de Oliveira, G. A. P.; Suarez, M. C.; Foguel, D. *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 7239–7267.

13) Sagara, Y.; Kato, T. *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 605–610.

14) Krieg, M.; Fläschner, G.; Alsteens, D.; Gaub, B. M.; Roos, W. H.; Wuite, G. J. L.; Gaub, H. E.; Gerber, C.; Dufrêne, Y. F.; Müller, D. J. *Nat. Rev. Phys.* **2019**, *1*, 41–57.

15) Fukuchi, M.; Oyama, K.; **Mizuno, H.**; Miyagawa, A.; Koumoto, K.; Fukuhara, G. *Langmuir* **2021**, *37*, 820–826.

16) Kinoshita, T.; Nakamura, S.; Harada, M.; Hasobe, T.; Fukuhara, G. *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 3293–3301.

第 2 章　ペプチド-ピレン連結系の静水圧によるシグナル増幅

2.1　緒言

第 1 章において、機能性分子の静水圧効果について概論を述べた。本章から第 4 章においては、各論について述べる。本章においては、D-Ala が 2 つ組み込まれたキラルなペプチドの足場に発色団としてピレンを縮合したペプチド-ピレン連結体（**Figure 2-1**）[1] に着目した。

このペプチド-ピレン連結体（**L2Cn**, n = 1–7）は、ピレン間の距離を調節するメチレンスペーサーの数によってピレンの分子内エキシマーに由来する円偏光発光（circularly polarized luminescence, CPL）の符号の制御が可能である。つまり、$CHCl_3$ 溶液においてスペーサーの数が少なく（n = 1）エキシマーを容易に形成できる場合には正の CPL を示し、スペーサーの数が多くなる（n = 2–6）とともに負の CPL を示すが、n = 7, 8 の場合には再び正の CPL を示す [1a]。また、ペプチドの足場に組み込まれたピペリジン置換基によっても CPL の制御が可能である。スペーサーの数が 4 つ（n = 4）であり、ピペリジン置換基を有さない連結体（**L2C4**）は、低極性の CH_2Cl_2 中においては負の、高極性の DMF および CH_3OH 中においては正の CPL を示す [1b]。一方、ピペリジン置換基を導入する（**L2C4-pip-lr**）ことによりエキシマー形成が阻害されることによって、全ての溶媒中において負の CPL を示す [1c]。このように、このペプチド-ピレン連結体は基底状態と励起状態でコンフォメーションが大きく変化するため、ΔV が大きい分子であると予想した。

以上より本章では、ペプチド-ピレン連結体の静水圧下における濃度効果、ピレン間の距離に対する静水圧効果、およびピペリジン置換基の導入に伴う静水圧効果を調査した [2]。なお、測定を行った濃度範囲（～227 μM）においては、静水圧下においても分子間の相互作用は観測されなかった。

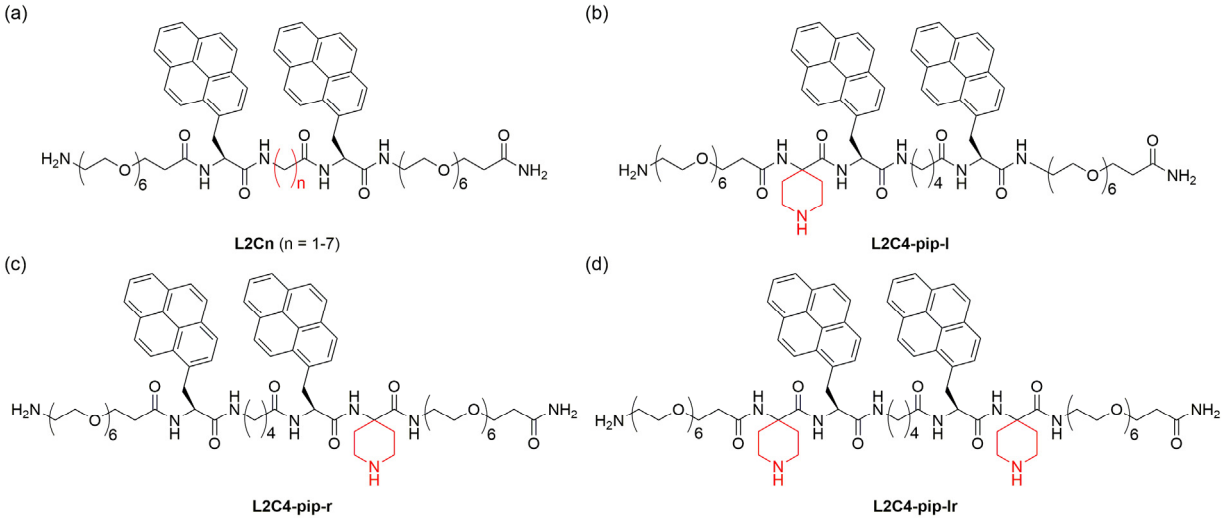


Figure 2-1. Chemical structures of (a) **L2Cn** (n = 1–7), (b) **L2C4-pip-l**, (c) **L2C4-pip-r**, and (d) **L2C4-pip-lr**.

2.2　ピレン間の長さに対する静水圧効果

本項では、**L2Cn**（n＝1–7）の静水圧下における光学特性を調査するため、UV/vis、CD、蛍光・励起スペクトルならびに蛍光寿命を測定した。

L2C4 の UV/vis スペクトルでは、加圧に伴い吸光度の増大とピークの長波長シフト（-1.09 cm^{-1}/MPa）が観測された（**Figure 2-2b**）。この現象は有機色素に一般的なものであり、前者は加圧により溶媒の体積が減少したことに伴う実効濃度の上昇[3]、後者は加圧に伴う溶媒極性の変化[4]で説明できる。一方で、CD スペクトルと *g* factor スペクトルに関しては異なる挙動が観測された（**Figure 2-2b**）。つまり、280–300 nm の領域において加圧に伴いシグナルの増大が観測された。この増大は、キラルなコンフォメーション変化が圧力によって誘起されたことを意味している。

ピレン間の距離が最も近い **L2C1** は **L2C4** と対照的な分光特性を示した。UV/vis スペクトルでは、80 MPa までは吸光度の減少が観測され、これ以上の加圧では吸光度が増大した（**Figure 2-2a**）。このような吸光度の減少が観測されたのは **L2C1** のみであり、基底状態において加圧に伴い、ピレン同士が分子内で強くスタックしていると考えられる。実際に、CD および *g* factor スペクトルにおいても 310–350 nm の領域において、加圧に伴って負方向にシグナルの増大が観測され、コンフォメーションが変化していると考えられる。

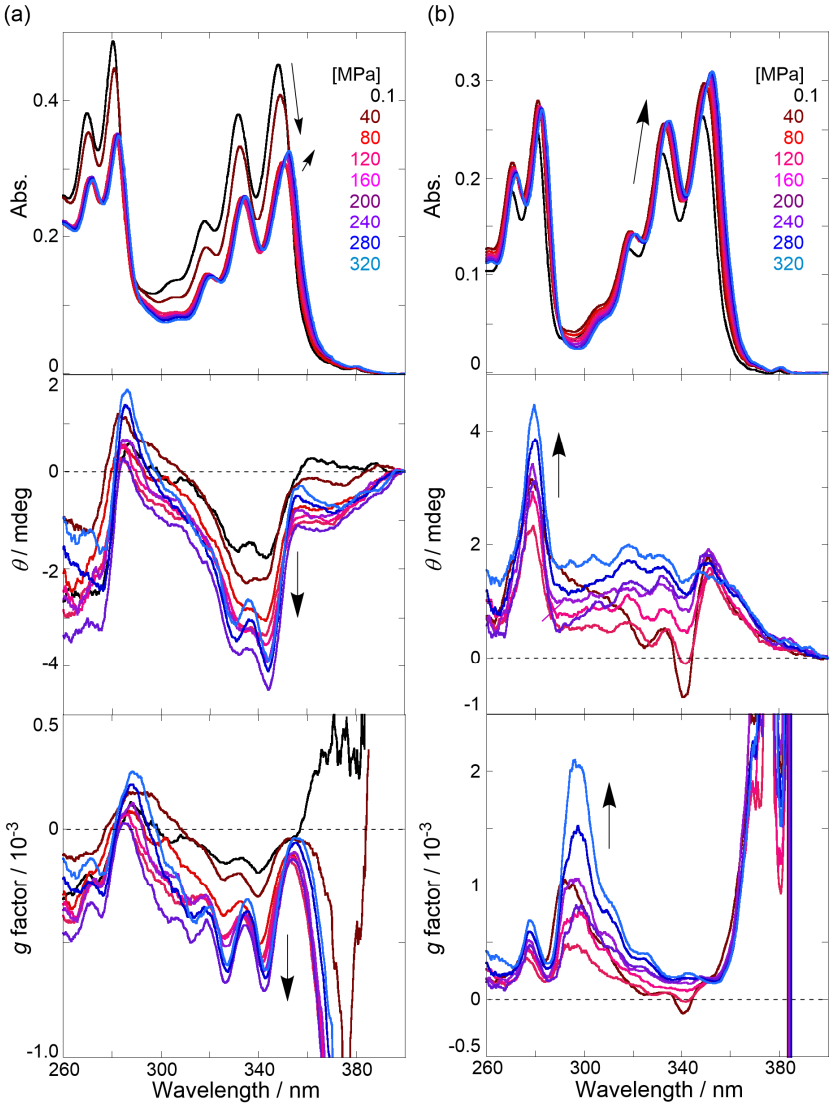


Figure 2-2. UV/vis (top), CD (middle), and anisotropy ($g = \Delta\varepsilon/\varepsilon$, bottom) spectra of (a) **L2C1** (57.0 μM) and (b) **L2C4** (38.2 μM) in $CHCl_3$ at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) at room temperature, measured in a high-pressure cell. CD and anisotropy spectra of **L2C4** at 0.1 and 80 MPa are not shown due to a baseline problem.

蛍光スペクトルにおいても、**L2C1** と **L2C4** で対照的な挙動を示した（**Figure 2-3**）。この解析においては、3 つの領域：350–420 nm の短波長領域、420–500 nm の領域、および 500–650 nm の長波長領域に分けてガウシアンによる波形分離を行い、解析した。**L2C1** の蛍光スペクトルでは、加圧に伴い短波長領域の蛍光強度が減少し、中央付近から長波長側の蛍光強度が大きく増大した（**Figure 2-3a,c**）。一方、**L2C4** の蛍光スペクトルにおいては、加圧に伴い短波長および長波長領域の蛍光強度は減少したが、中央帯の蛍光強度は微増という結果になった（**Figure 2-3b,d**）。

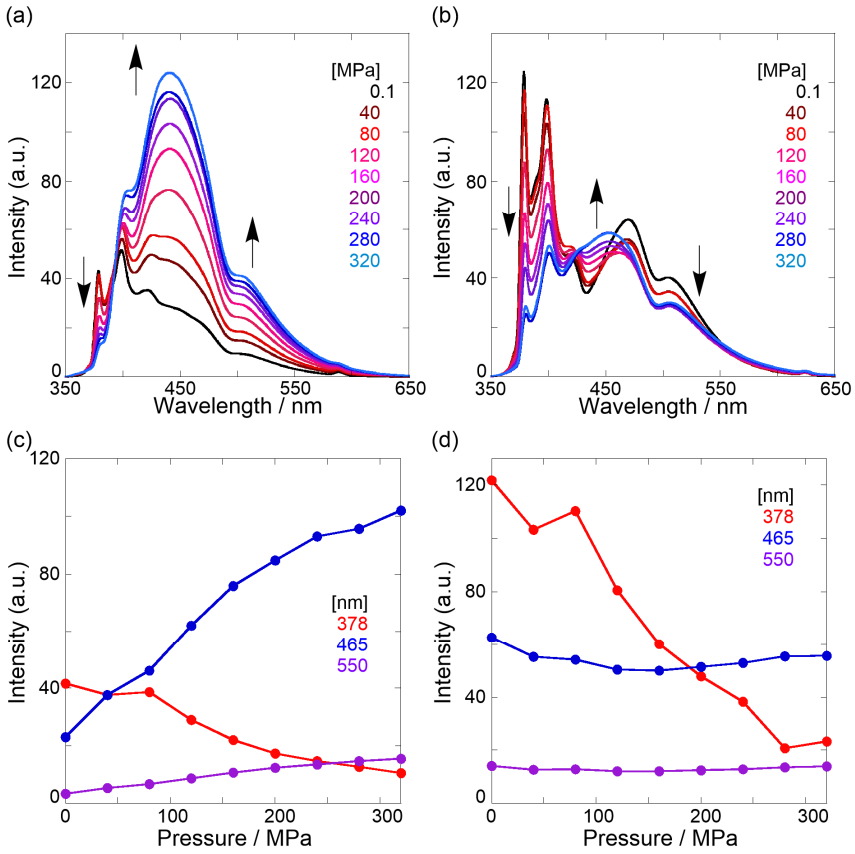


Figure 2-3. Fluorescence spectra of (a) **L2C1** (57.0 μM, excited at 295 nm) and (b) **L2C4** (38.2 μM, excited at 295 nm) in $CHCl_3$ at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) at room temperature, measured in a high-pressure cell. Pressure-dependent fluorescence intensity changes of (c) **L2C1** and (d) **L2C4**, monitored at 378 (red), 465 (blue), and 550 nm (purple).

L2C1 の大気圧下における励起スペクトル（**Figure 2-4**）および時間相関単一光子計測（**Figure 2-5**）より、365–394 nm の短波長側にはモノマーに由来する励起種、375–470 nm の領域に存在する基底状態で形成された二量体に由来する励起種、415–650 nm の長波長側にはエキシマーに由来する励起種が存在することが示唆された。大気圧下において 450 nm（青色）および 520 nm（紫色）で観測した励起スペクトルは 350 nm 付近において UV/vis スペクトルと重なっていることから、中波長から長波長側にサンドイッチエキシマーの形成が確認された（**Figure 2-4a**）。また、短波長側の蛍光はモノマーに由来すると考えられる。450 nm で観測した

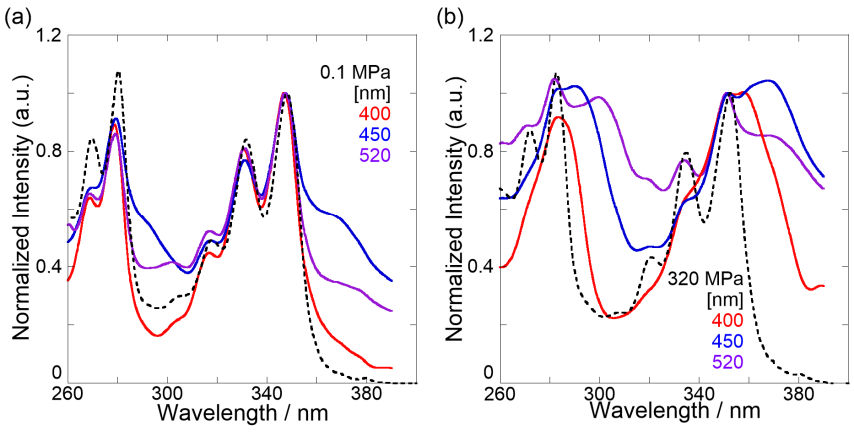


Figure 2-4. UV/vis (dotted line) and excitation spectra monitored at 400 (red), 450 (blue), and 520 nm (purple) of **L2C1** (57.0 μM) at (a) 0.1 and (b) 320 MPa in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell.

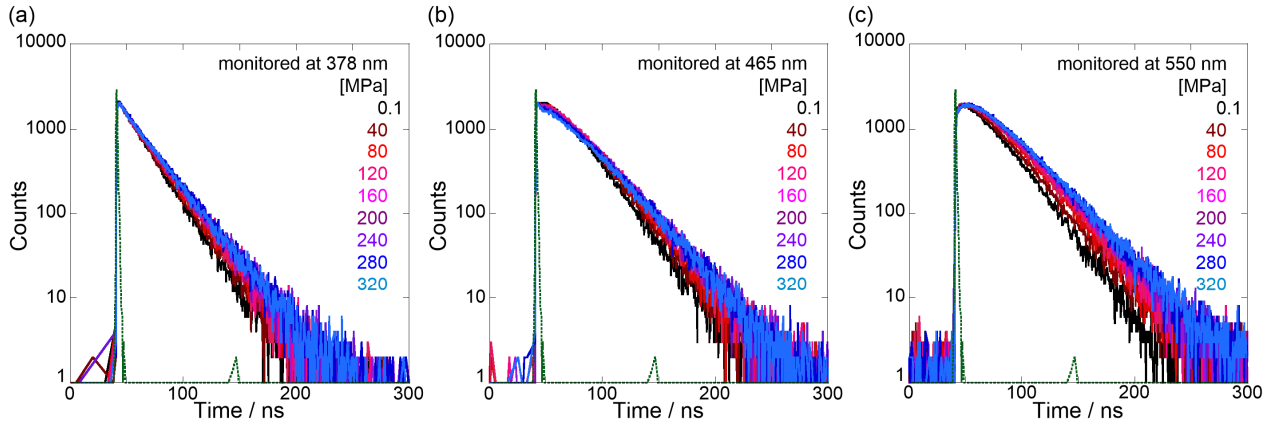


Figure 2-5. Time-correlated fluorescence decays excited at 280 nm of **L2C1** (57.0 μM) monitored at (a) 378 nm, (b) 465 nm, and (c) 550 nm at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell, where green dotted line represents the instrument response function (IRF).

励起スペクトルの 300–380 nm の領域においては、UV/vis スペクトルと重なっていないことから、基底状態で形成された二量体が蛍光スペクトルの中波長領域に存在すると考えられる。一方で、320 MPa に加圧した状態における励起スペクトルにおいては、300–380 nm の領域における吸収が増加していることから（**Figure 2-4b**）、加圧に伴い基底状態で形成された二量体の量が増加していることが示された。

L2C1 の大気圧下の蛍光寿命においては、短波長側に存在する 20 ns の励起種、短波長側から 465 nm 付近に存在する 0.9–1.0 ns の励起種、465 nm 付近から長波長側にかけて存在する 10–12 ns および 24 ns の励起種が観測された（**Table 2-1**）。このうち、20 ns の励起種に関しては既報 [5] の値（20 ns、脱気していないシクロヘキサン中の値）と一致しており、短波長側に存在することからピレンモノマーと帰属をした。また、0.9–1.0 ns の励起種に関しては、励起スペクトルにおいて基底状態で形成された二量体が観測され

Table 2-1. Fluorescence lifetimes of **L2C1**.[a]

P / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	(A_E) / (-A_F)	χ^2
0.1	378	2	20	0.99	1.0	0.01						1.0
	465	3			0.9	0.01	10	-0.32	24	1.31	4.1	1.4
	550	2					12	-0.41	24	1.41	3.4	1.3
160	378	2	24	0.98	1.9	0.02						1.2
	465	3			1.2	0.02	12	-0.27	29	1.25	4.7	1.3
	550	2					12	-0.34	30	1.34	3.9	1.5
320	378	2	25	0.97	3.6	0.03						1.1
	465	3			1.2	0.02	13	-0.23	30	1.21	5.1	1.4
	550	2					12	-0.33	32	1.33	4.0	1.4

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, G is ground-state dimer, F is frustrated excimer, and E is excimer, respectively.

ていること、および凝集起因消光（aggregation-caused quenching, ACQ）により無輻射失活（k_{nr}）が促進されていることから、基底状態で形成された二量体に由来する励起種と考えられる。さらに、長波長側で観測をした励起スペクトルにおいてエキシマーが存在しており、長寿命成分であることから、24 ns の励起種をエキシマーと帰属をした。興味深いことに、10–12 ns の励起種は *A* ファクター（各励起種の相対存在比率である。2.5 の実験項に定義式を示した。）が負となるライズが観測された。実際に、短波長側で観測をした **Figure 2-5a** においては一様な減衰が観測されているが、**Figure 2-5b,c** において若干光子数が増加する方向（上方向）に振れてから減衰しており、ライズ成分の存在が裏付けられる。この励起種は、サンドイッチエキシマーを形成する前駆体と考えられ、frustrated excimer[6] または second excimer[7] と考えられる。ここで、320 MPa までの静水圧を印加した際には大気圧下と比較して、ピレンモノマーに由来する励起種の *A* ファクターが 0.99 から 0.97 に減少した一方で、基底状態で形成された二量体の *A* ファクターは 0.01 から 0.03 へと増加した。さらに、サンドイッチエキシマーと frustrated excimer の *A* ファクターの比率（$(A_E)/(-A_F)$）は 3.4 から 5.1 へと増加した。

ここまでの各種分光測定より、**L2C1** は静水圧の印加に伴って、基底状態においてはピレンモノマー同士が分子内でスタックをして二量体の形成が促進されるとともに、励起状態においても 2 つのピレンユニットが完全には重ならない frustrated excimer の形成よりも完全に重なったサンドイッチエキシマーの形成が促進された。この結果より、柔軟なペプチドの足場に近接した 2 つの発色団を適切に配置することによって、加圧に伴うコンフォメーション変化に基づき、基底状態および励起状態の両方において発色団の二量体を形成できることが明らかとなった。

一方で、**L2C4** においても励起スペクトル（**Figure 2-6**）および蛍光寿命の解析（**Table 2-2**）から、**L2C1** と同様にピレンモノマーに由来する励起種（368–390 nm）、基底状態で形成された二量体に由来する励起種（372–475 nm）、frustrated excimer に由来する励起種、およびサンドイッチエキシマーに由来する励起種（両方のエキシマーとして 402–650 nm の領域）の 4 成分が観測された。しかし、320 MPa における短波長観測の励起スペクトル（**Figure 2-6b**、赤線）や **Table 2-2** の *A* ファクターの推移より、**L2C4** は加圧下における基底状態での二量体形成（A_G: 0.02→0.004）やエキシマーの形成（(A_E) / $(-A_F)$: 1.5→2.5）が **L2C1** と比較をして抑制された。実際に、他のペプチド-ピレン連結体（**L2Cn**; n = 2, 3, 5–7）に関しても発色団間の距離が長くなる（n が大きくなる）とともに基底状態での二量体とエキシマーに由来する励起種が減少した（**Table 2-S4,S5,S7–S9**）。なお、一部の連結体（**L2Cn**; n ≥ 3）においてはモノマーに由来する短波長側の蛍光において、蛍光強度が加圧に

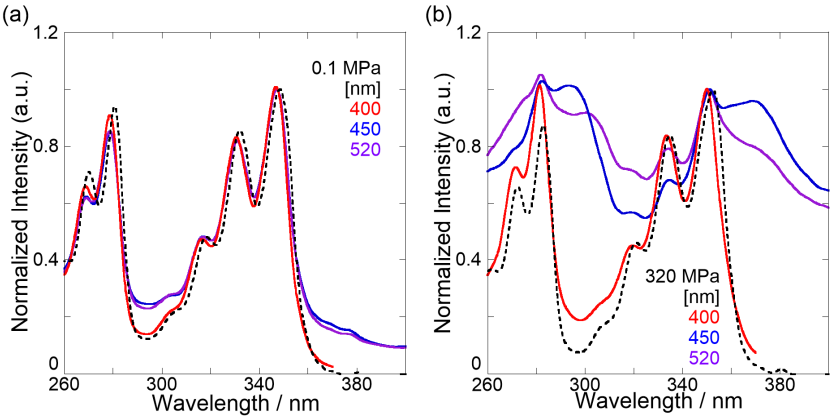


Figure 2-6. UV/vis (dotted line) and excitation spectra monitored at 400 (red), 450 (blue), and 520 nm (purple) of **L2C4** (38.2 μM) at (a) 0.1 and (b) 320 MPa in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell.

Table 2-2. Fluorescence lifetimes of **L2C4**.[a]

P / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	(A_E) / (-A_F)	χ^2
0.1	378	2	17	0.98	2.6	0.02						1.0
	465	2					16	-2.06	21	3.06	1.5	1.2
	550	2					14	-1.28	22	2.28	1.8	1.0
160	378	2	22	0.99	1.5	0.01						1.1
	465	2					19	-1.57	27	2.57	1.6	1.2
	550	2					17	-0.98	30	1.98	2.0	1.4
320	378	2	24	0.99	1.4	0.01						1.0
	465	3			1.2	0.004	18	-0.67	32	1.66	2.5	1.0
	550	2					16	-0.65	33	1.65	2.5	1.4

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, G is ground-state dimer, F is frustrated excimer, and E is excimer, respectively.

伴いジグザグに減少する現象が観測された（**Figure 2-S4**）。この現象は、400 nm 付近の基底状態で形成された二量体の蛍光バンドの端がモノマーバンドに重なっていることに由来するものであり、波形分離の結果からもこの領域に蛍光バンドの端が存在することが裏付けられた。このジグザグな挙動に関しては後述の **L2C4-pip-lr** を用いて 80 MPa と 120 MPa の中間である 100 MPa の蛍光スペクトルを測定し、この 2 つの圧力で観測されたスペクトルの間に 100 MPa の結果が観測された。この結果より、このジグザグな挙動は本連結体の本質的な蛍光挙動であると考えられる。

これまでの考察を踏まえて、**Figure 2-3a,b** の高圧蛍光スペクトルに立ち返り、見かけの体積差であるΔV_{obs}を算出することを試みた。ΔV_{obs}は既報[8]と同様にモノマーに対する各励起種の量子収率比（$\ln(\Phi_{excited\ species}/\Phi_{monomer})$）を圧力に対してプロットすることにより、モノマーとのΔV_{obs}を算出することができる（2-1 式）。また、量子収率比は各励起種に由来する蛍光の面積比と取ることで算出できる。**L2C1** および **L2C4** の高圧蛍光スペクトルを波形分離した結果、**L2C1** では 6 つ（**Figure 2-S6**）、**L2C4** では 7 つ（**Figure 2-S7**）のガウス関数の足し合わせで表現できることが明らかとなった。このガウス関数について、ピークトップが 350–400 nm に存在す

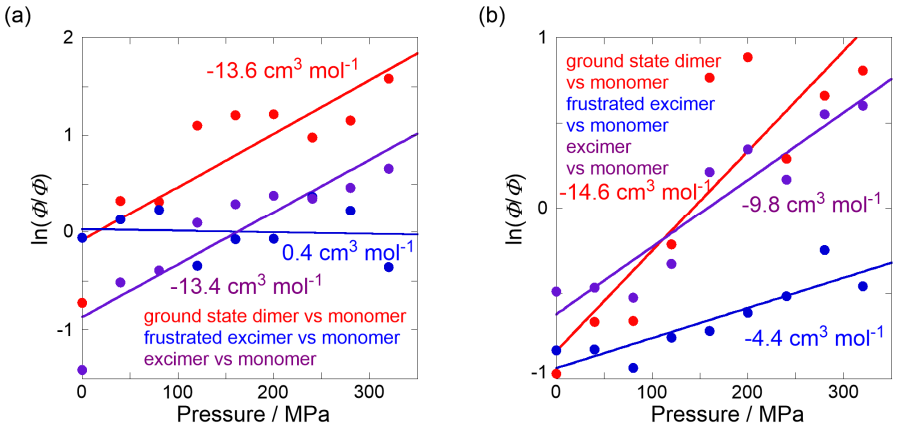


Figure 2-7. Plots of the natural logarithm of the quantum yield ratio (red; ground state dimer vs monomer, blue; frustrated excimer vs monomer, and purple; excimer vs monomer) of (a) **L2C1** and (b) **L2C4** as a function of pressure.

るものをモノマー、400–440 nm に存在するものを基底状態で形成する二量体、440–490 nm に存在するものを frustrated excimer、そして 490 nm より長波長側に存在するものをエキシマーに由来する蛍光と帰属をし、ガウス関数の積分を取ることで面積を算出した。

$$\frac{\partial \ln\left(\frac{\Phi_{excited\ species}}{\Phi_{monomer}}\right)}{\partial P} = -\frac{\Delta V_{obs}}{RT} \quad (2-1)$$

Table 2-3. Apparent differential volumes (ΔV_{obs}) of ground state dimer, frustrated excimer, and excimer relative to monomer for **L2C1** and **L2C4**.

compound	ΔV_{obs} /cm^3 mol^{-1}		
	ground state dimer	frustrated excimer	excimer
L2C1	-13.6 ± 3.2	0.4 ± 2.2	-13.4 ± 2.4
L2C4	-14.6 ± 3.0	-4.4 ± 0.9	-9.8 ± 1.4

この結果、**L2C1** のモノマーに対する各励起種のΔV_{obs} は基底状態で形成する二量体およびエキシマーで負の値を取った一方で、frustrated excimer に関しては誤差を考慮すると体積がほぼ変化していないことが判明した（**Figure 2-7a**、**Table 2-3**）。また、**L2C4** においては 3 つの励起種全てでΔV_{obs} が負の値を取った（**Figure 2-7b**、**Table 2-3**）。このようにペプチド-ピレン連結体は予想通りΔV が大きい系であり、化学センサーにこの構造を組み込むことで静水圧によりシグナルを増幅できる可能性が見いだされた。

2.3　ピペリジン置換基の導入に伴う静水圧効果

本項では、**L2C4** のペプチドの足場にピペリジン置換基を導入した **L2C4-pip-l**, **L2C4-pip-r** および **L2C4-pip-lr** の静水圧下における光学特性を調査するため、UV/vis、CD、蛍光・励起スペクトルならびに蛍光寿命を測定した。

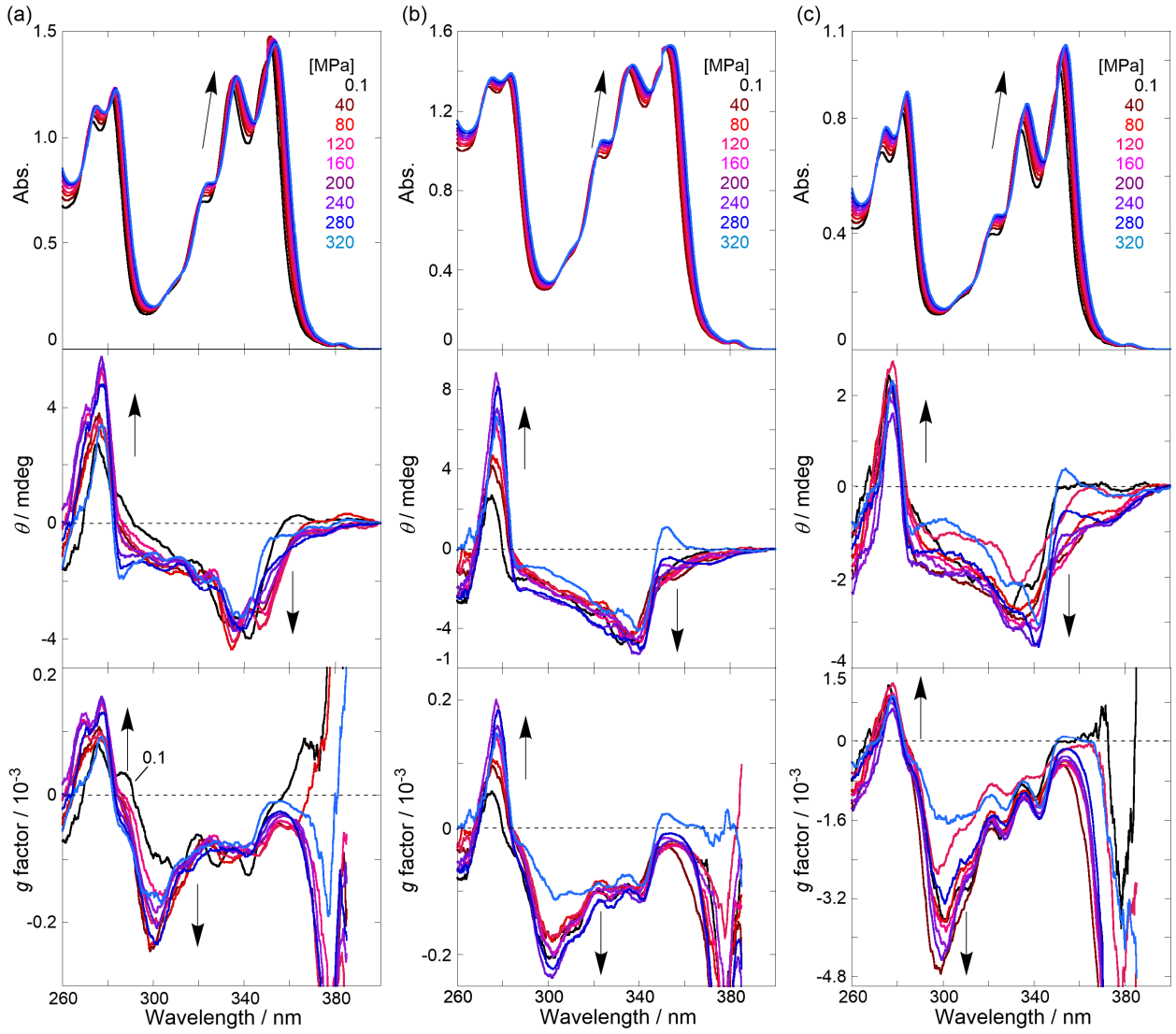


Figure 2-8. UV/vis (top), CD (middle), and anisotropy ($g = \Delta\varepsilon/\varepsilon$) (bottom) spectra of (a) **L2C4-pip-r** (205 μM), (b) **L2C4-pip-l** (227 μM), and (c) **L2C4-pip-lr** (128 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue lines) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell.

UV/vis スペクトル（**Figure 2-8** 上段）では、全ての **L2C4-pip** において加圧に伴う長波長シフトが観測され、**L2C4-pip-l**, **-r**, **-lr** でそれぞれ-0.801 cm^{-1}/MPa, -0.846 cm^{-1}/MPa, -0.771 cm^{-1}/MPa の程度であった。これらの値は、**L2C4** の値（-1.09 cm^{-1}/MPa）よりも若干小さいものの、UV/vis スペクトル自体は **L2C4** とほぼ同じ挙動であり、ピペリジン置換基の導入に伴う新たな吸収帯は観測されなかった。一方で、CD（**Figure 2-8** 中段）および g ファクタースペクトル（**Figure 2-8** 下段）では **L2C4** と異なった挙動が観測された。つまり、**L2C4** では 280–300 nm 付近のシグナルは正に誘起されていたが（**Figure 2-2**）、ピペリジンを導入した全ての **L2C4-pip** においては 280–360 nm の S_1 に由来する領域のシグナルが、加圧に伴い負に誘起

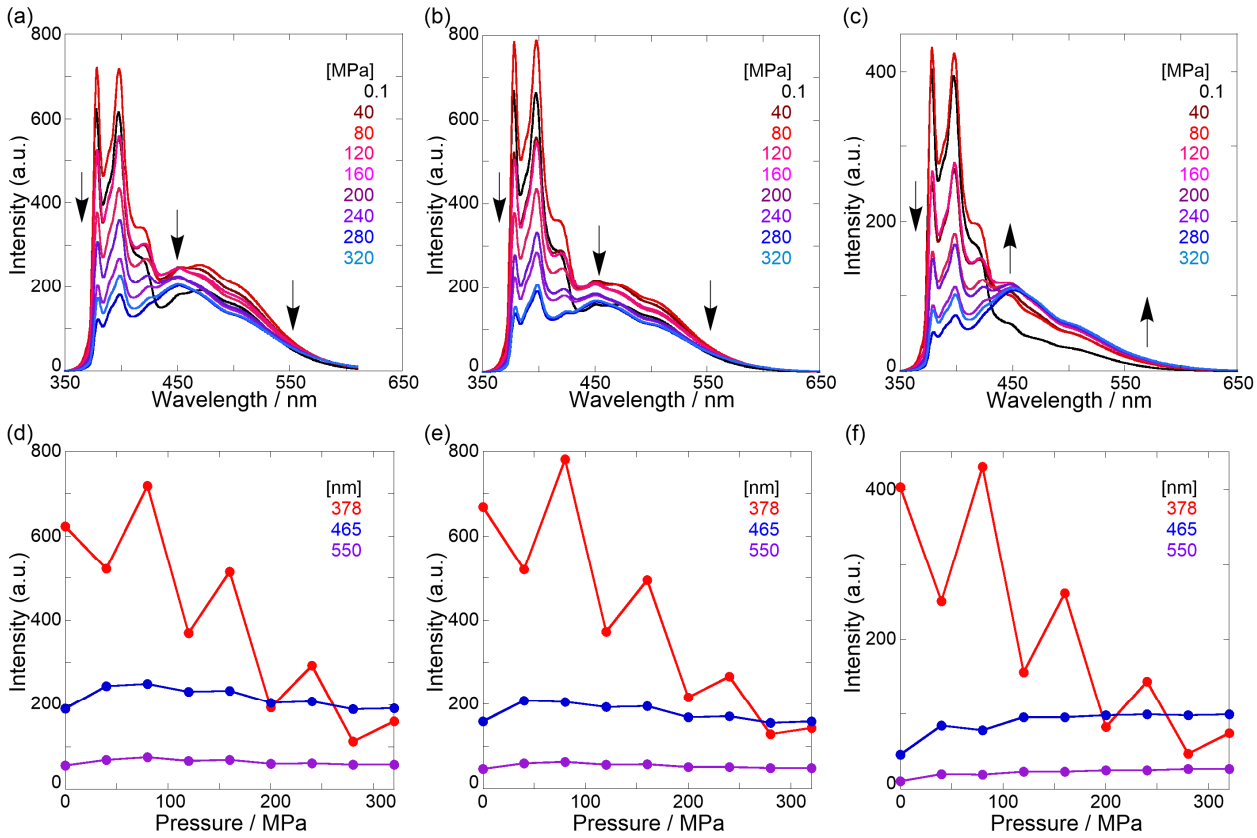


Figure 2-9. Fluorescence spectra excited at 310 nm of (a) **L2C4-pip-r** (205 μM), (b) **L2C4-pip-l** (227 μM), and (c) **L2C4-pip-lr** (128 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue lines) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell. Pressure-dependent fluorescence intensity changes of (d) **L2C4-pip-r**, (e) **L2C4-pip-l**, and (f) **L2C4-pip-lr** at 378 (red line), 465 (blue line), and 550 nm (purple line).

された。この結果より、ピペリジン置換基は **L2C4-pip** の圧力によって誘起されるキロプティカル特性に本質的な影響を与えていると考えられる。

L2C4-pip-l および**-r** の静水圧下における蛍光スペクトル（**Figure 2-9a**,**b**）においては、ピペリジンを導入していない **L2C4** の蛍光スペクトル（**Figure 2-3b**）と似たようなスペクトルが得られた。また、励起スペクトルおよび蛍光寿命の解析より、**L2C1** や **L2C4** と同様の 4 種の励起種（モノマー、基底状態の二量体、frustrated excimer、サンドイッチエキシマー）が観測された。この事実は、ピペリジンがペプチドの足場に 1 つのみ修飾された場合には、立体障害を乗り越えて発色団同士が相互作用できることを意味しており、1 つのみのピペリジン置換基は蛍光特性にほとんど影響を及ぼさないと考えられる。

一方で、**L2C4-pip-lr** の蛍光スペクトルでは **L2C4** や **L2C4-pip-l**,**r** と異なる挙動が観測された（**Figure 2-9c**）。大気圧下における蛍光スペクトル（黒線）は、450 nm より長波長側において **L2C4-pip-l**,**r** よりも蛍光強度が相対的に低くなった。この領域は基底状態で形成された二量体やエキシマーに由来する蛍光が観測されることから、ピペリジンがペプチドの足場に 2 つ修飾された場合には発色団間のスタッキングが基底状態および励起状態の両方で阻害されていると考えられる。圧力印加時の蛍光スペクトルに関しては、大気圧下と比較して 450 nm より長波長側における蛍光強度が回復していることから、加圧によりピレン間の相互作用が促進されていることを示唆している。

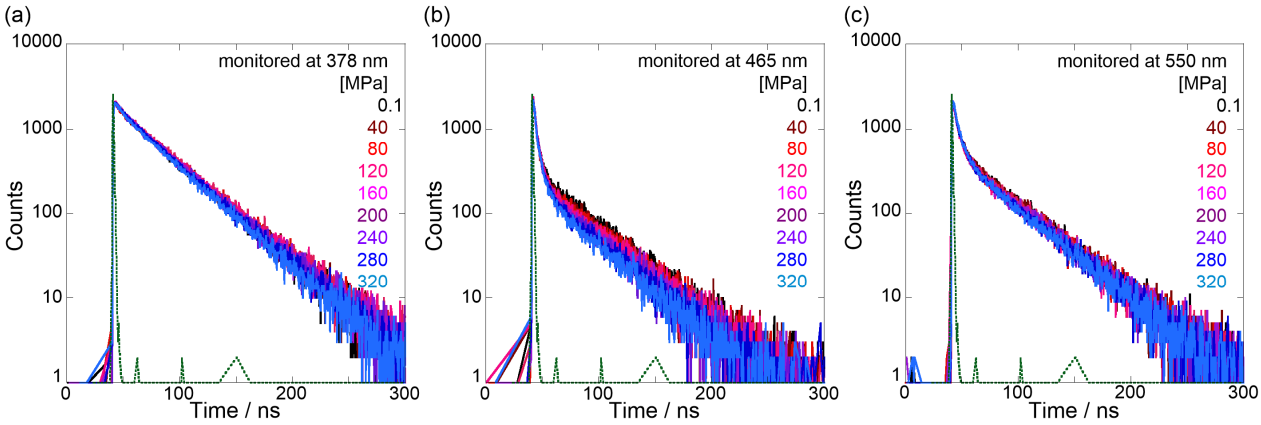


Figure 2-10. Time-correlated fluorescence decays excited at 280 nm of **L2C4-pip-lr** (128 μM) monitored at (a) 378 nm, (b) 465 nm, and (c) 550 nm at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell, where green dotted line represents the instrument response function (IRF).

L2C4-pip-lr の蛍光寿命の減衰曲線においても **L2C4** や **L2C4-pip** と異なる挙動が確認された（**Figure 2-10**）。短波長側で観測した減衰曲線では他の連結体と同様に一様な減衰が観測されているが（**Figure 2-10a**）、465 nm および 550 nm で観測をした減衰曲線においては、急激な減衰の後に緩やかな減衰を示す曲線となっており、光子数が増加する方向への振れは観測されなかった（**Figure 2-10b,c**）。この事実は、465 nm よりも長波長側に短寿命種が存在し、なおかつライズを示す励起種が存在しないことを意味している。実際に、蛍光寿命の解析では他の連結体とは異なる励起種の存在が確認された（**Table 2-4**）。つまり、短波長側に存在する 35–38 ns のピレンモノマーに由来する励起種、観測した全ての波長に存在する 0.7–3.8 ns および 465 nm より長波長側に存在する 3.7–7.6 ns の 2 種類の基底状態で形成された二量体に由来する励起種、および長波長側に存在する 35–46 ns のサンドイッチエキシマーに由来する励起種が観測された。また、最も重要な知見としてライズを引き起こしていた frustrated excimer は観測されなかった。静水圧下

Table 2-4. Fluorescence lifetimes of **L2C4-pip-lr**.[a]

P / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_{G1}[d] / ns	A_{G1}	τ_{G2}[d] / ns	A_{G2}	τ_E[d] / ns	A_E	χ^2
0.1	378	2	36	0.97	3.1	0.03					1.2
	465	3			0.8	0.10	3.7	0.26	44	0.64	1.4
	550	3			1.2	0.05	5.1	0.22	41	0.73	1.2
160	378	2	38	0.97	3.6	0.03					1.0
	465	3			0.7	0.11	3.7	0.35	39	0.54	1.2
	550	3			2.3	0.12	7.6	0.23	46	0.65	1.5
320	378	2	35	0.96	3.8	0.04					1.1
	465	3			1.0	0.16	4.1	0.37	35	0.47	1.3
	550	3			1.6	0.05	5.2	0.28	37	0.67	1.2

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, G_i is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

の蛍光スペクトルおよび *A* ファクターの推移より、モノマーおよびエキシマーに由来する蛍光が抑制された一方で、基底状態で形成された二量体に由来する蛍光が増加したと考えられる。

2.4　結言

本章では柔軟なペプチドの足場に発色団としてピレンを修飾したペプチド-ピレン連結体（**L2Cn**; n = 1–7, **L2C4-pip-l,r,lr**）の静水圧下における光学特性を調査した。ピレン間の距離の影響を調査した **L2Cn** において、ピレン間の距離が最も短い **L2C1** を用いた際には、加圧に伴い基底状態で形成された二量体およびサンドイッチエキシマーの形成が大きく促進された。一方で、ピレン間の距離が長くなることに伴って、これらの形成促進の度合いが減少した。興味深いことに、**L2Cn** においては蛍光寿命の *A* ファクターが負の値を取るライズが観測され、発色団同士がずれた形でエキシマーを形成する frustrated excimer の存在が確認された。モノマーに対する見かけ上の体積差（ΔV_{obs}）は、基底状態で形成する二量体（**L2C1**、**L2C4**）、frustrated excimer（**L2C4**）、およびエキシマー（**L2C1**、**L2C4**）で負の値（-14.6– -4.4 cm^3 mol^{-1}）を示したことからもこれらの励起種の静水圧下における形成促進が支持された。特にエキシマーの形成は拡散律速であるにもかかわらず、溶媒の粘度上昇に逆らって形成が促進された。この知見を化学センサーに応用し、エキシマーを形成する発色団を近接して配置した化学センサーを構築することで分子認識のシグナルを静水圧下で増幅できると考えられる。

また、ピペリジンをペプチドの足場に導入し、嵩高い置換基の影響を調査した **L2C4-pip-l,r,lr** において、ピペリジンが 1 つのみ導入された **L2C4-pip-l,r** を用いた際には、**L2C4** と類似した結果が得られた。一方で、ピペリジンが 2 つ導入された **L2C4-pip-lr** においては大気圧下において基底状態で形成された二量体およびサンドイッチエキシマーに由来する蛍光が抑制され、圧力を印加することにより蛍光は回復した。また、frustrated excimer に由来する励起種は観測されなかった。

このように、静水圧下において基底状態および励起状態で形成される化学種の蛍光を、発色団間の距離や嵩高い置換基を導入することによって制御することを達成した。本研究により得られた知見は、温度や pH などの一般的な外部刺激では光学特性を調節することが困難な発色団や発光材料に応用することによって、積極的なキロプティカル特性制御の可能性を示すものである。

2.5　実験項

実験装置: UV/vis スペクトルは日本分光（株）の V-560 で測定した。CD スペクトルは、日本分光（株）の J-820YH で測定した。蛍光・励起スペクトルは、日本分光（株）の FP-8500 で測定した。測定速度は 100 nm/min（UV/vis、蛍光・励起）または 50 nm/min（CD）、バンド幅は 10 nm（UV/vis、CD）または 5 nm（蛍光・励起）、測定間隔は 0.2–0.5 nm で測定を行った。蛍光寿命は LED 光源が内蔵された浜松ホトニクス（株）の Quantaurus-Tau で測定した。すべてのサンプル溶液は光路長が 2 mm の高圧セルを用いて測定した。UV/vis、CD、蛍光・励起スペクトルおよび蛍光寿命測定は、自作の高圧装置を用いて測定した。この高圧装置の詳細は既報 [9] および第 1 章に記した。

試薬およびサンプル: 分光測定グレードの $CHCl_3$ を精製せずにそのまま分光測定の溶媒として用いた。**L2Cn** (n = 1–7)、**L2C4-pip-l**、**-r** および**-lr** は既報 [1a,c]の通りに合成した。

波形分離: **L2C1** と **L2C4** の波形分離は MATLAB を用いてガウス関数により分離した。実験で得られたスペクトルは、6 つ（**L2C1**）または 7 つ（**L2C4**）のガウス関数の足し合わせでフィッティングされた。それぞれのガウス関数は、スペクトルの高さと幅を制限することにより、制限値で固定されずに制限値の範囲内でフリーフィッティングされた。

蛍光寿命の *A* ファクター: 相対存在比率である *A* ファクターは、次の 2-S1 式で定義される。

$$A_i = \frac{a_i \tau_i}{\sum a_j \tau_j} \quad (2-S1)$$

ここで、*A* は *A* ファクター、a はデコンボリューションされた指数関数の係数、τは蛍光寿命、添え字の i および j は任意の励起種である。

2.6　補遺

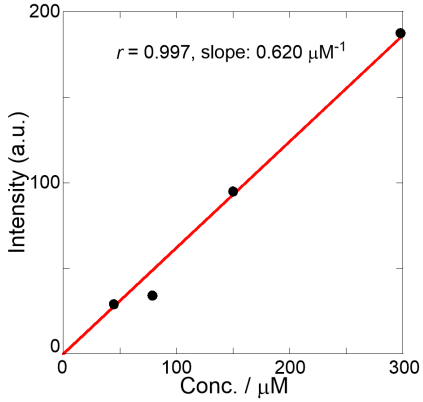


Figure 2-S1. Plots of the fluorescence maxima at 379 nm at 0.1 MPa in $CHCl_3$ for **L2C4** as a function of concentration.

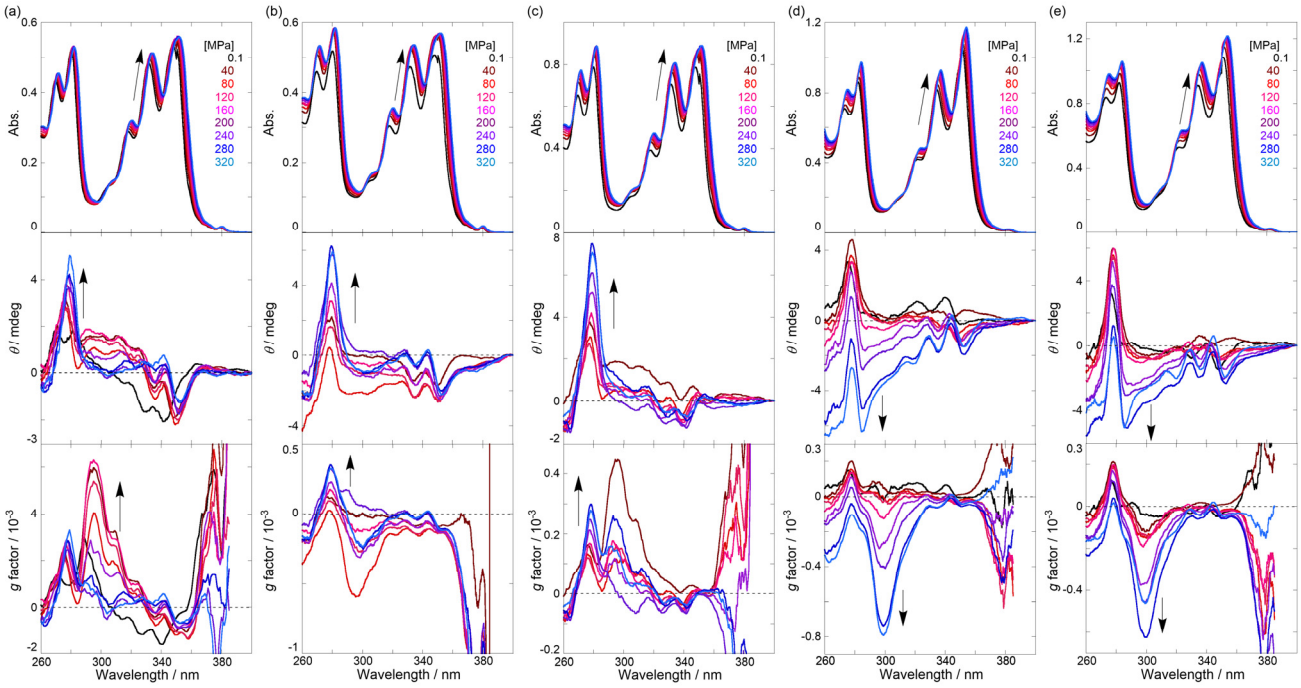


Figure 2-S2. UV/vis (top), CD (middle), and anisotropy ($g = \Delta\varepsilon/\varepsilon$) (bottom) spectra of (a) **L2C2** (72.4 μM), (b) **L2C3** (78.5 μM), (c) **L2C5** (108 μM), (d) **L2C6** (138 μM), and (e) **L2C7** (157 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue lines; CD and *g* factor spectra of **L2C3** and **L2C5** at 0.1 MPa are not shown due to a baseline problem) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell.

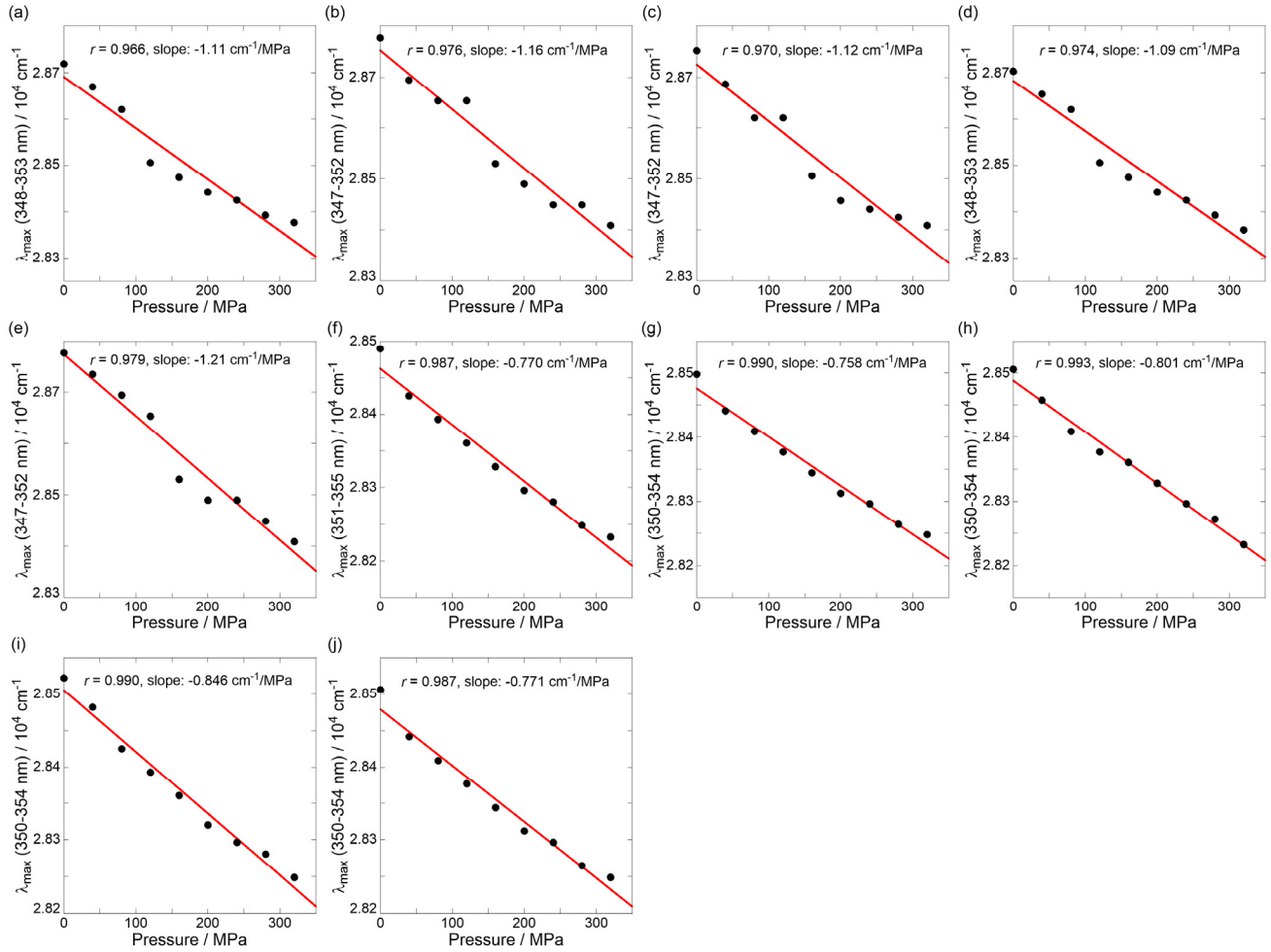


Figure 2-S3. Plots of the absorption maxima around 350 nm for (a) **L2C1**, (b) **L2C2**, (c) **L2C3**, (d) **L2C4**, (e) **L2C5**, (f) **L2C6**, (g) **L2C7**, (h) **L2C4-pip-r**, (i) **L2C4-pip-l**, and (j) **L2C4-pip-lr**.

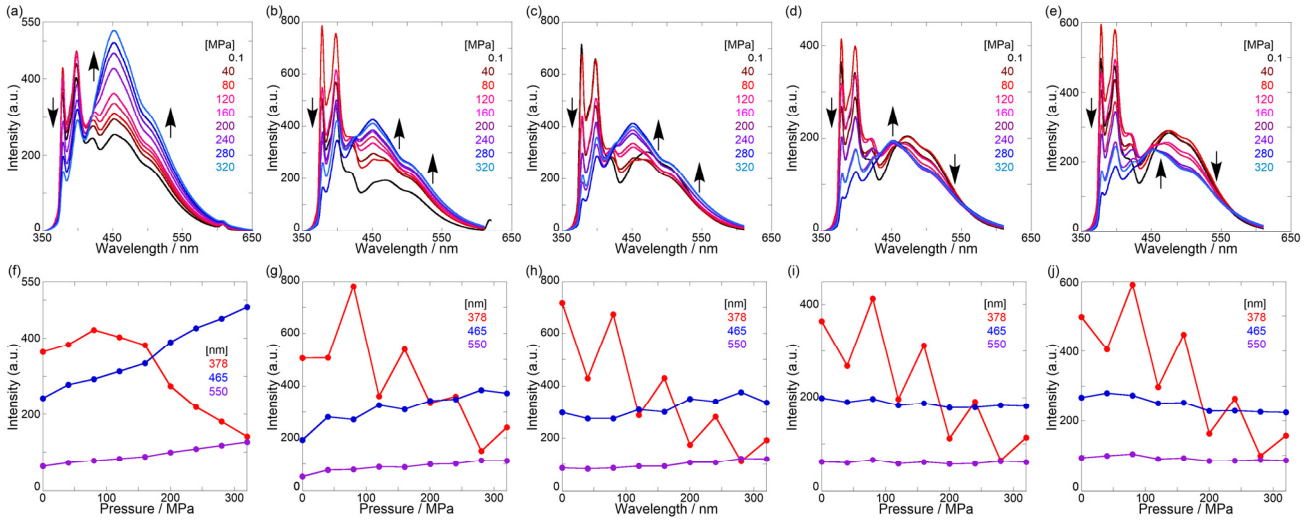


Figure 2-S4. Fluorescence spectra, excited at 310 nm, of (a) **L2C2** (72.4 μM), (b) **L2C3** (78.5 μM), (c) **L2C5** (108 μM), (d) **L2C6** (138 μM), and (e) **L2C7** (157 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue lines) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell. Pressure-dependent fluorescence intensity changes of (f) **L2C2**, (g) **L2C3**, (h) **L2C5**, (i) **L2C6**, and (j) **L2C7** at 378 (red line), 465 (blue line), and 550 nm (purple line).

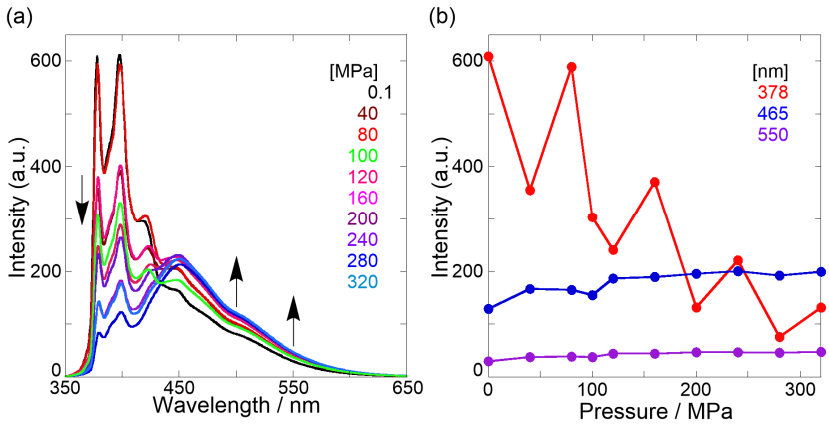


Figure 2-S5. (a) Fluorescence spectra (second run) excited at 310 nm of **L2C4-pip-lr** (122 μM) at 0.1, 40, 80, 100, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue lines) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell. (b) Pressure-dependent fluorescence intensity changes of **L2C4-pip-lr** (second run) at 378 (red line), 465 (blue line), and 550 nm (purple line).

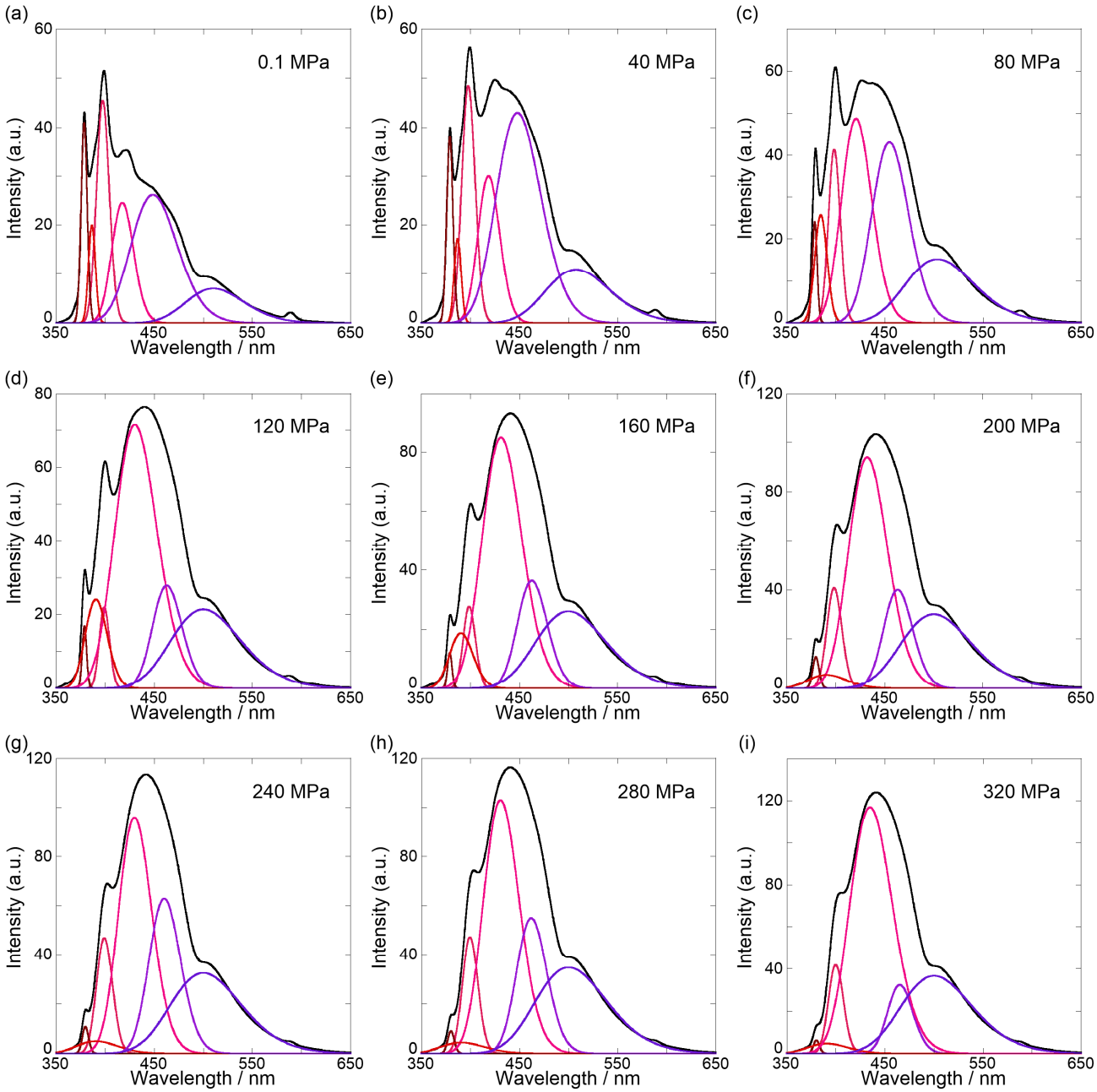


Figure 2-S6. Results of waveform separation spectra (colored lines) of **L2C1** at (a) 0.1, (b) 40, (c) 80, (d) 120, (e) 160, (f) 200, (g) 240, (h) 280, and (i) 320 MPa; black line, experimental spectrum.

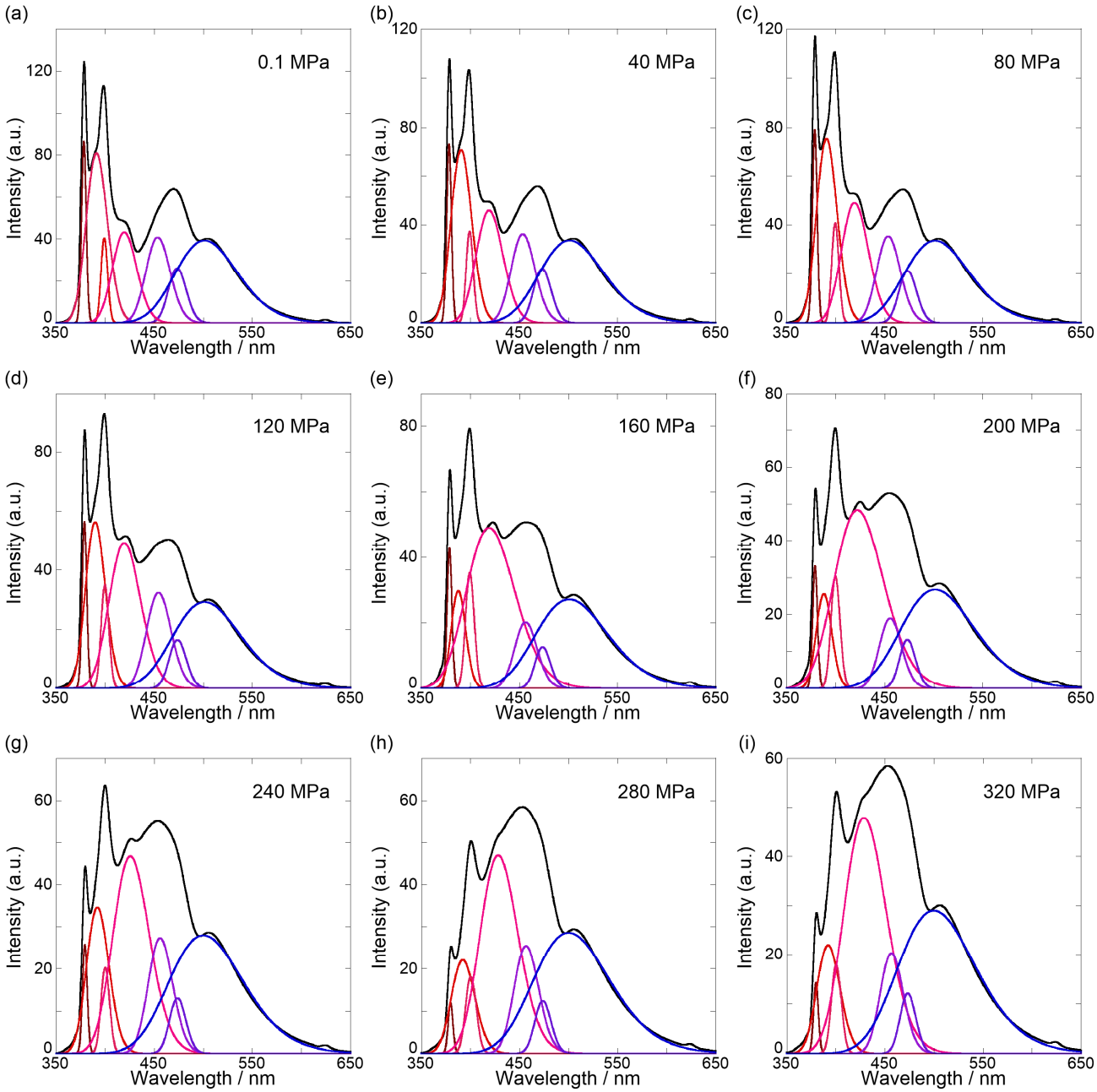


Figure 2-S7. Results of waveform separation spectra (colored lines) of **L2C4** at (a) 0.1, (b) 40, (c) 80, (d) 120, (e) 160, (f) 200, (g) 240, (h) 280, and (i) 320 MPa; black line, experimental spectrum.

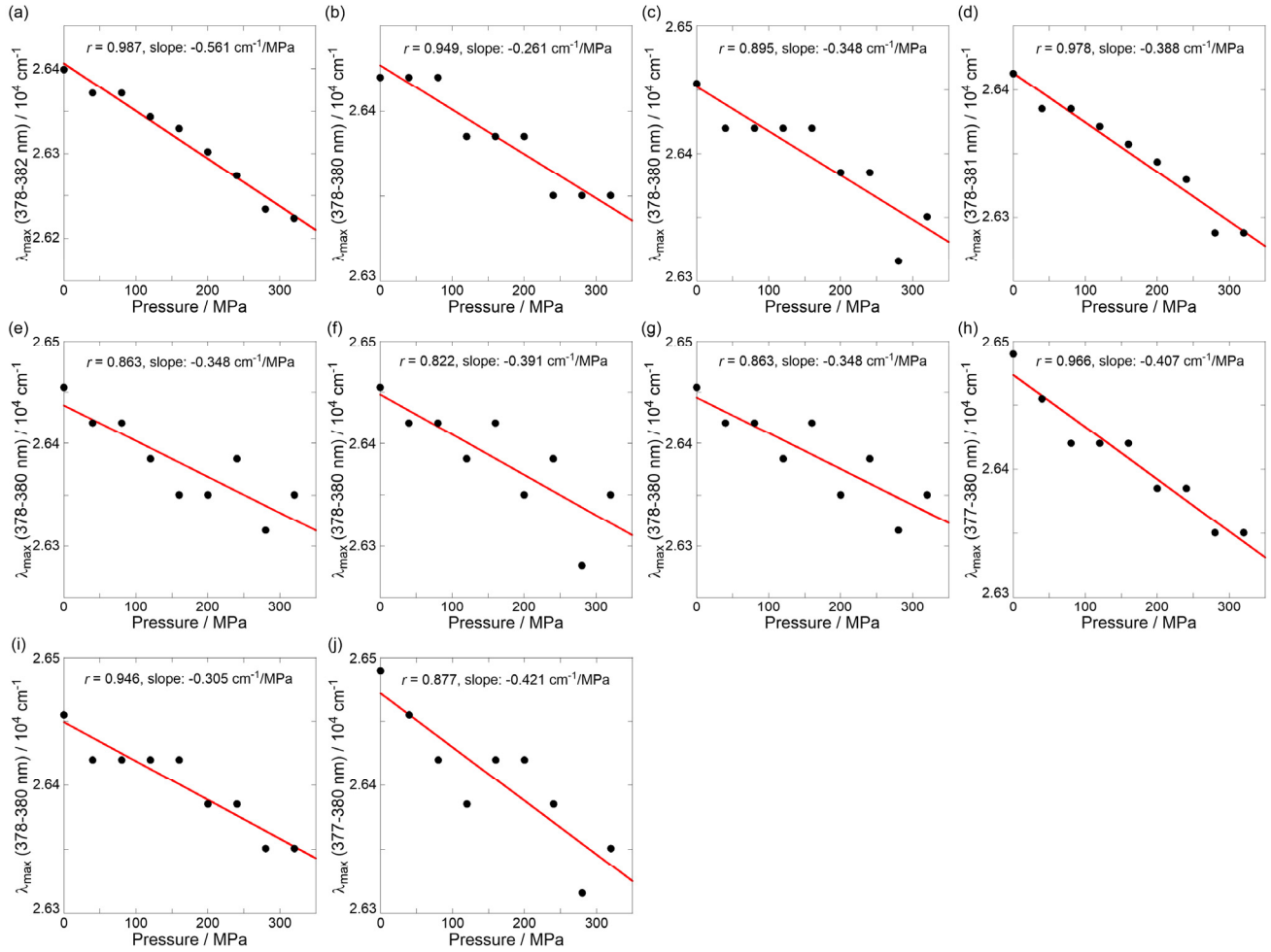


Figure 2-S8. Plots of the fluorescence maxima at the shortest wavelength for (a) **L2C1**, (b) **L2C2**, (c) **L2C3**, (d) **L2C4**, (e) **L2C5**, (f) **L2C6**, (g) **L2C7**, (h) **L2C4-pip-r**, (i) **L2C4-pip-l**, and (j) **L2C4-pip-lr**.

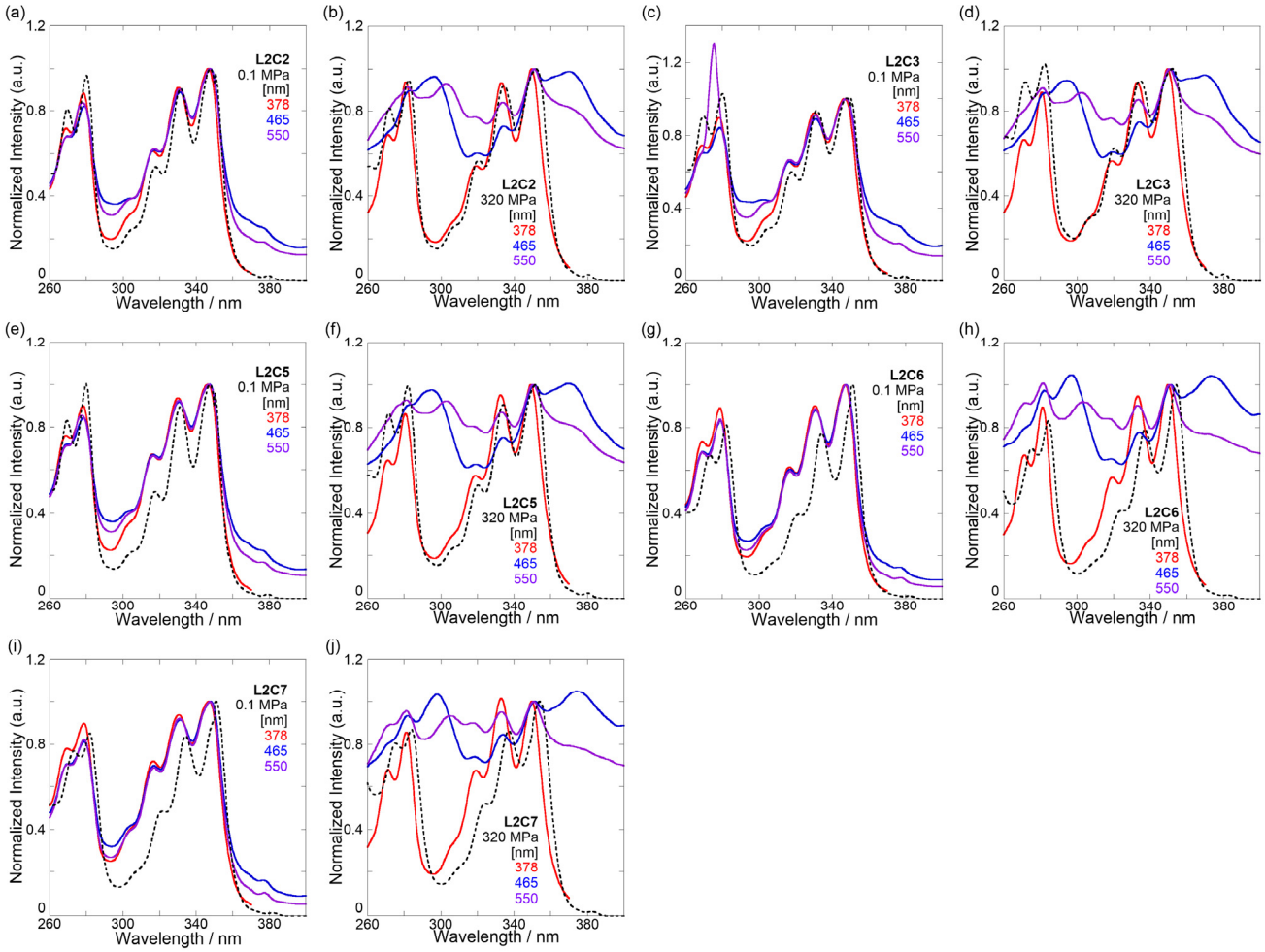


Figure 2-S9. UV/vis (dotted line) and excitation (solid line; monitored at 378 nm (red), 465 nm (blue), and 550 nm (purple)) spectra of (a,b) **L2C2** (72.4 μM), (c,d) **L2C3** (78.5 μM), (e,f) **L2C5** (108 μM), (g,h) **L2C6** (138 μM), and (i,j) **L2C7** (157 μM) at (a,c,e,g,i) 0.1 and (b,d,f,h,j) 320 MPa in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell.

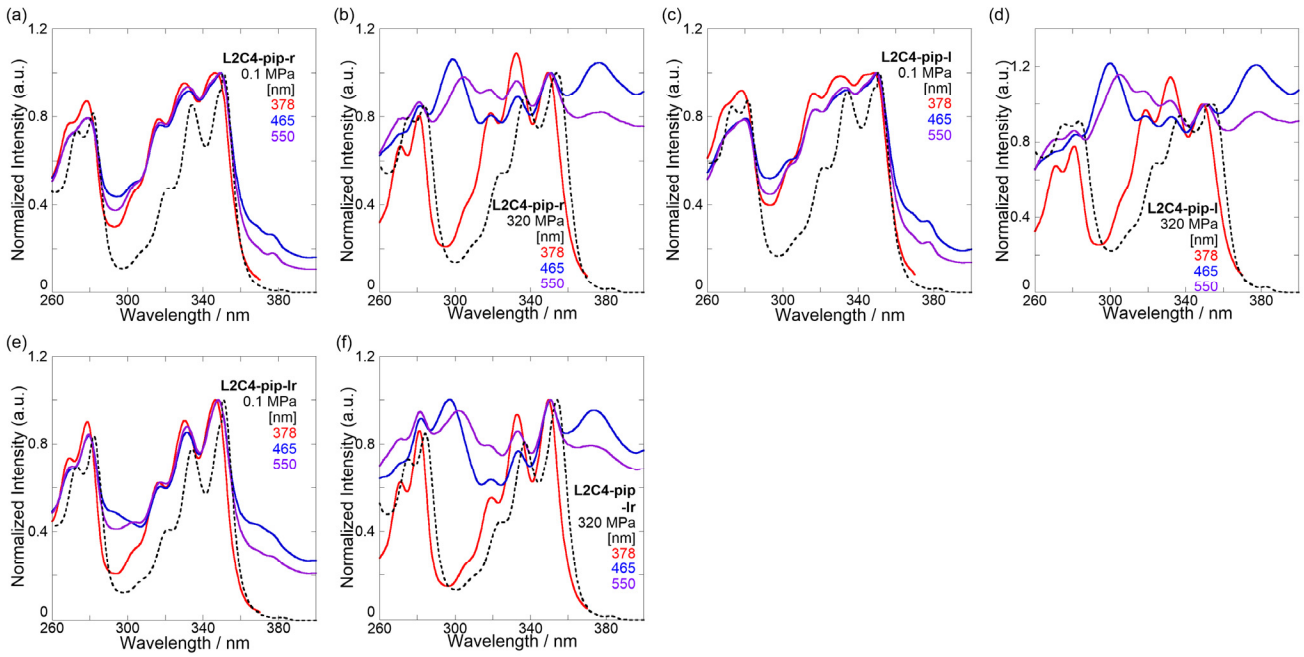


Figure 2-S10. UV/vis (dotted line) and excitation (solid line; monitored at 378 nm (red), 465 nm (blue), and 550 nm (purple)) spectra of (a,b) **L2C4-pip-r** (205 μM), (c,d) **L2C4-pip-l** (227 μM), and (e,f) **L2C4-pip-lr** (128 μM) at (a,c,e) 0.1 and (b,d,f) 320 MPa in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell.

Table 2-S3. Fluorescence lifetimes of **L2C1**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	20	0.99	1.0	0.01						1.0
	465	3			0.9	0.01	10	-0.32	24	1.31	4.1	1.4
	550	2					12	-0.41	24	1.41	3.4	1.3
40	378	2	22	0.97	4.2	0.03						1.3
	465	3			0.9	0.01	13	-0.45	25	1.44	3.2	1.2
	550	2					12	-0.38	26	1.38	3.6	1.3
80	378	2	23	0.97	3.8	0.03						1.2
	465	3			1.3	0.01	12	-0.34	27	1.33	3.9	1.3
	550	2					12	-0.39	28	1.39	3.6	1.4
120	378	2	24	0.97	3.2	0.03						1.1
	465	3			1.0	0.01	14	-0.48	27	1.47	3.1	1.2
	550	2					11	-0.33	30	1.33	4.0	1.5
160	378	2	24	0.98	1.9	0.02						1.2
	465	3			1.2	0.02	12	-0.27	29	1.25	4.7	1.3
	550	2					12	-0.34	30	1.34	3.9	1.5
200	378	2	24	0.98	2.2	0.02						1.0
	465	3			1.2	0.02	12	-0.24	30	1.22	5.1	1.3
	550	2					12	-0.36	31	1.36	3.8	1.4
240	378	2	25	0.97	3.5	0.03						1.2
	465	3			1.6	0.02	12	-0.25	30	1.23	4.8	1.2
	550	2					12	-0.33	31	1.33	4.0	1.4
280	378	2	25	0.98	2.3	0.02						1.1
	465	3			1.5	0.02	11	-0.21	31	1.19	5.6	1.2
	550	2					12	-0.36	32	1.36	3.8	1.3
320	378	2	25	0.97	3.6	0.03						1.1
	465	3			1.3	0.02	13	-0.23	30	1.21	5.1	1.4
	550	2					12	-0.33	32	1.33	4.0	1.4

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S4. Fluorescence lifetimes of **L2C2**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	17	0.98	1.5	0.02						1.2
	465	3					11	-0.60	22	1.60	2.7	1.1
	550	2					8.7	-0.44	24	1.44	3.3	1.5
40	378	2	19	0.98	1.3	0.02						1.2
	465	3					12	-0.64	24	1.64	2.6	1.1
	550	2					10	-0.25	26	1.25	5.0	1.4
80	378	2	20	0.98	3.2	0.02						1.0
	465	3					13	-0.59	26	1.59	2.7	1.1
	550	2					11	-0.52	27	1.52	2.9	1.4
120	378	2	22	0.97	4.6	0.03						1.3
	465	3					14	-0.60	26	1.60	2.7	1.0
	550	2					11	-0.42	29	1.42	3.4	1.6
160	378	2	22	0.98	2.1	0.02						1.3
	465	3					15	-0.65	27	1.65	2.5	1.1
	550	2					11	-0.44	29	1.44	3.2	1.7
200	378	2	23	0.98	1.8	0.02						0.9
	465	3					15	-0.55	28	1.55	2.8	1.1
	550	2					14	-0.61	29	1.61	2.6	1.9
240	378	2	24	0.97	4.0	0.03						0.8
	465	3					17	-0.79	28	1.79	2.3	1.1
	550	2					14	-0.58	29	1.58	2.7	1.9
280	378	2	24	0.97	3.6	0.03						1.2
	465	3					18	-0.78	28	1.78	2.3	1.3
	550	2					11	-0.36	32	1.36	3.8	1.8
320	378	1	23	1.00								1.4
	465	3					17	-0.58	29	1.58	2.7	1.3
	550	2					11	-0.32	33	1.32	4.2	1.1

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S5. Fluorescence lifetimes of **L2C3**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	17	0.97	2.7	0.03						1.2
	465	3			1.7	0.01	13	-0.92	22	1.91	2.1	1.0
	550	2					12	-0.82	23	1.82	2.2	1.5
40	378	2	19	0.98	2.3	0.02						1.1
	465	3			1.0	0.01	16	-1.71	22	2.70	1.6	1.2
	550	2					13	-0.9	25	1.90	2.1	1.1
80	378	2	20	0.98	1.7	0.02						0.8
	465	3			1.2	0.01	15	-0.91	26	1.90	2.1	1.1
	550	2					14	-0.85	27	1.85	2.2	1.0
120	378	2	21	0.98	1.9	0.02						1.2
	465	2			1.0	0.01	16	-0.91	27	1.90	2.1	1.0
	550	2					14	-0.78	28	1.78	2.3	1.4
160	378	2	22	0.98	2.9	0.02						1.1
	465	3			1.3	0.01	15	-0.68	29	1.67	2.5	1.0
	550	2					15	-0.74	29	1.74	2.4	1.5
200	378	2	22	0.98	2.0	0.02						1.0
	465	3			1.1	0.01	17	-0.83	29	1.82	2.2	1.0
	550	2					14	-0.62	31	1.62	2.6	1.5
240	378	2	23	0.98	3.1	0.02						1.2
	465	3			1.2	0.01	16	-0.62	30	1.61	2.6	0.9
	550	2					15	-0.63	32	1.63	2.6	1.6
280	378	2	23	0.99	1.8	0.01						1.0
	465	3			1.2	0.01	17	-0.72	30	1.71	2.4	1.0
	550	2					14	-0.56	33	1.56	2.8	1.7
320	378	1	23	1.00								1.6
	465	3			1.4	0.01	17	-0.63	31	1.62	2.6	1.1
	550	2					18	-0.91	31	1.91	2.1	1.8

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S6. Fluorescence lifetimes of **L2C4**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	16	0.98	1.5	0.02						1.2
	465	2					13	-1.27	21	2.27	1.8	1.3
	550	2					14	-1.62	20	2.62	1.6	1.2
40	378	2	17	0.99	0.8	0.01						1.3
	465	2					15	-1.42	22	2.42	1.7	1.4
	550	2					15	-1.63	22	2.63	1.6	1.0
80	378	2	18	0.98	1.7	0.02						1.3
	465	2					17	-2.42	22	3.42	1.4	1.3
	550	2					16	-1.37	24	2.37	1.7	1.1
120	378	2	20	0.98	2.8	0.02						1.2
	465	2					17	-1.63	25	2.63	1.6	1.3
	550	2					17	-1.70	25	2.70	1.6	1.0
160	378	2	21	0.98	2.8	0.02						1.2
	465	3			0.9	0.004	17	-1.30	26	2.30	1.8	1.1
	550	2					18	-1.64	26	2.64	1.6	1.2
200	378	2	22	0.97	4.9	0.03						1.1
	465	3			0.9	0.004	17	-1.07	28	2.07	1.9	1.0
	550	2					19	-1.69	27	2.69	1.6	1.0
240	378	2	22	0.99	2.0	0.01						1.1
	465	3			0.8	0.01	16	-0.69	30	1.68	2.5	1.1
	550	2					18	-1.26	28	2.26	1.8	1.3
280	378	2	23	0.98	3.5	0.02						1.3
	465	3			0.9	0.01	17	-0.81	30	1.80	2.2	1.1
	550	2					17	-0.91	30	1.91	2.1	1.3
320	378	2	23	0.98	2.2	0.02						1.1
	465	3			1.1	0.01	19	-1.12	29	2.11	1.9	1.1
	550	2					19	-1.27	29	2.27	1.8	1.1

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S7. Fluorescence lifetimes of **L2C5**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	17	0.98	2.6	0.02						1.0
	465	2					16	-2.06	21	3.06	1.5	1.2
	550	2					14	-1.28	22	2.28	1.8	1.0
40	378	2	19	0.99	1.2	0.01						1.1
	465	2					16	-1.45	24	2.45	1.7	1.0
	550	2					15	-1.35	25	2.35	1.7	1.2
80	378	2	21	0.97	5.2	0.03						1.2
	465	2					18	-1.80	25	2.80	1.6	1.1
	550	2					16	-1.30	26	2.30	1.8	1.2
120	378	2	21	0.98	3.0	0.02						1.3
	465	2					19	-2.07	25	3.07	1.5	1.2
	550	2					16	-1.01	28	2.01	2.0	1.2
160	378	2	22	0.99	1.5	0.01						1.1
	465	2					19	-1.57	27	2.57	1.6	1.2
	550	2					17	-0.98	30	1.98	2.0	1.4
200	378	2	23	0.99	2.0	0.01						1.0
	465	2					21	-1.98	27	2.98	1.5	1.2
	550	2					17	-0.89	31	1.89	2.1	1.2
240	378	2	24	0.97	6.6	0.03						1.1
	465	2					19	-1.07	30	2.07	1.9	1.2
	550	2					16	-0.72	32	1.72	2.4	1.2
280	378	2	24	0.98	3.0	0.02						1.0
	465	2					23	-2.55	28	3.55	1.4	1.1
	550	2					17	-0.84	32	1.84	2.2	1.1
320	378	2	24	0.99	1.4	0.01						1.0
	465	3			1.2	0.004	18	-0.67	32	1.66	2.5	1.0
	550	2					16	-0.65	33	1.65	2.5	1.4

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S8. Fluorescence lifetimes of **L2C6**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	18	0.98	1.3	0.02						1.4
	465	2					16	-1.49	24	2.49	1.7	1.5
	550	2					14	-1.04	26	2.04	2.0	1.2
40	378	2	20	0.98	1.7	0.02						1.2
	465	2					16	-1.29	26	2.29	1.8	1.7
	550	2					15	-1.14	27	2.14	1.9	1.2
80	378	2	22	0.98	2.1	0.02						0.9
	465	3			0.6	0.01	15	-0.80	29	1.79	2.3	1.0
	550	2					15	-0.92	29	1.92	2.1	1.0
120	378	2	23	0.99	1.7	0.01						1.2
	465	3			0.7	0.01	15	-0.66	31	1.65	2.5	1.1
	550	2					16	-0.91	31	1.91	2.1	1.1
160	378	2	23	0.98	2.6	0.02						1.2
	465	3			0.7	0.01	16	-0.79	31	1.78	2.3	1.0
	550	2					17	-1.01	31	2.01	2.0	1.0
200	378	2	24	0.99	2.2	0.01						1.0
	465	3			0.5	0.01	17	-0.72	32	1.71	2.4	1.1
	550	2					16	-0.79	33	1.79	2.3	1.0
240	378	2	25	0.98	3.2	0.02						1.2
	465	3			0.7	0.01	17	-0.71	32	1.70	2.4	1.1
	550	2					16	-0.82	33	1.82	2.2	1.2
280	378	2	25	0.99	1.7	0.01						1.3
	465	3			0.7	0.01	16	-0.58	33	1.57	2.7	1.2
	550	2					16	-0.67	34	1.67	2.5	1.0
320	378	2	25	0.97	4.9	0.03						1.0
	465	3			0.8	0.01	16	-0.52	34	1.51	2.9	1.0
	550	2					17	-0.79	34	1.79	2.3	1.0

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S9. Fluorescence lifetimes of **L2C7**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	18	0.99	1.2	0.01						1.5
	465	2					14	-1.12	24	2.12	1.9	1.1
	550	2					14	-1.19	24	2.19	1.8	1.2
40	378	2	20	0.97	3.9	0.03						1.2
	465	2					17	-1.62	24	2.62	1.6	1.2
	550	2					16	-1.27	26	2.27	1.8	1.1
80	378	2	21	0.99	2.0	0.01						1.1
	465	2					18	-1.59	26	2.59	1.6	1.1
	550	2					16	-1.13	28	2.13	1.9	1.3
120	378	2	22	0.99	2.0	0.01						1.4
	465	2			0.5	0.002	16	-0.86	29	1.86	2.1	1.1
	550	2					17	-1.09	29	2.09	1.9	1.2
160	378	2	23	0.99	3.2	0.01						1.3
	465	3			0.5	0.003	18	-1.21	28	2.21	1.8	1.2
	550	2					16	-0.93	30	1.93	2.1	1..2
200	378	2	24	0.99	1.2	0.01						1.3
	465	3			0.8	0.004	17	-0.81	31	1.81	2.2	1.0
	550	2					16	-0.82	32	1.82	2.2	1.2
240	378	2	24	0.99	1.1	0.01						1.2
	465	3			0.7	0.004	18	-0.87	31	1.87	2.1	1.0
	550	2					16	-0.80	32	1.80	2.3	1.2
280	378	2	24	0.99	2.1	0.01						1.2
	465	3			0.5	0.004	17	-0.65	32	1.64	2.5	1.0
	550	2					16	-0.66	34	1.66	2.5	1.3
320	378	2	25	0.96	6.3	0.04						1.1
	465	3			0.7	0.01	17	-0.59	32	1.58	2.7	1.0
	550	2					16	-0.67	34	1.67	2.5	1.2

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S10. Fluorescence lifetimes of **L2C4-pip-r**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	24	0.98	3.0	0.02						1.0
	465	3			0.9	0.01	14	-0.57	28	1.56	2.8	0.9
	550	2					13	-0.56	29	1.56	2.8	1.2
40	378	2	25	0.99	1.8	0.01						1.1
	465	3			0.9	0.01	15	-0.49	30	1.48	3.0	1.1
	550	2					14	-0.51	31	1.51	2.9	1.2
80	378	2	27	0.99	1.6	0.01						1.3
	465	3			0.8	0.01	17	-0.59	31	1.58	2.7	1.0
	550	2					14	-0.49	33	1.49	3.1	1.4
120	378	2	27	0.99	0.9	0.01						1.0
	465	3			1.0	0.01	17	-0.49	33	1.48	3.0	1.1
	550	2					15	-0.50	34	1.50	3.0	1.0
160	378	2	28	0.99	1.2	0.01						1.0
	465	3			1.3	0.01	17	-0.48	33	1.47	3.1	1.0
	550	2					15	-0.47	35	1.47	3.1	1.3
200	378	2	28	0.99	1.1	0.01						1.1
	465	3			1.0	0.01	20	-0.72	32	1.71	2.4	0.9
	550	2					15	-0.45	35	1.45	3.2	1.3
240	378	2	28	0.99	1.1	0.01						1.1
	465	3			1.1	0.01	19	-0.52	34	1.51	2.9	1.2
	550	2					15	-0.42	36	1.42	3.4	1.3
280	378	2	28	0.99	1.2	0.01						1.1
	465	3			1.0	0.01	18	-0.43	34	1.42	3.3	1.0
	550	2					15	-0.41	36	1.41	3.4	1.5
320	378	2	28	0.99	1.0	0.01						1.0
	465	3			1.2	0.02	20	-0.57	33	1.55	2.7	1.0
	550	2					14	-0.35	37	1.35	3.9	1.2

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S11. Fluorescence lifetimes of **L2C4-pip-l**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_G[d] / ns	A_G	τ_F[d] / ns	A_F	τ_E[d] / ns	A_E	$(A_E)/(-A_F)$	χ^2
0.1	378	2	25	0.99	0.8	0.01						1.2
	465	3			0.7	0.004	15	-0.71	30	1.71	2.4	0.9
	550	2					17	-1.09	29	2.09	1.9	1.0
40	378	2	27	0.99	0.9	0.01						0.9
	465	3			0.8	0.01	16	-0.76	31	1.75	2.3	1.0
	550	2					19	-1.31	29	2.31	1.8	1.1
80	378	2	29	0.98	5.1	0.02						1.1
	465	3			0.8	0.01	17	-0.71	32	1.70	2.4	1.4
	550	2					19	-1.09	31	2.09	1.9	1.1
120	378	2	29	0.99	1.2	0.01						1.0
	465	3			0.8	0.01	17	-0.68	33	1.67	2.6	1.1
	550	2					19	-1.08	32	2.08	2.1	1.1
160	378	2	30	0.99	3.1	0.01						1.2
	465	3			0.9	0.01	18	-0.62	34	1.61	2.6	1.0
	550	2					19	-0.94	34	1.94	2.0	1.1
200	378	2	29	0.99	0.9	0.01						1.0
	465	3			1.0	0.01	18	-0.63	34	1.62	2.6	1.0
	550	2					19	-1.00	33	2.00	2.0	1.1
240	378	2	30	0.99	1.3	0.01						1.1
	465	3			0.9	0.01	19	-0.63	34	1.62	2.6	1.2
	550	2					19	-0.89	34	1.89	2.1	1.2
280	378	2	30	0.99	2.8	0.01						1.1
	465	3			0.8	0.01	20	-0.71	33	1.70	2.4	1.0
	550	2					17	-0.64	36	1.64	2.6	1.0
320	378	2	29	0.99	2.0	0.01						1.4
	465	3			1.1	0.01	18	-0.43	34	1.42	3.3	1.1
	550	2					19	-0.75	35	1.75	2.3	1.2

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

Table 2-S12. Fluorescence lifetimes of **L2C4-pip-lr**.[a]

Pressure / MPa	λ_{em}[b] / nm	n[c]	τ_M[d] / ns	A_M	τ_{G1}[d] / ns	A_{G1}	τ_{G2}[d] / ns	A_{G2}	τ_E[d] / ns	A_E	χ^2
0.1	378	2	36	0.97	3.1	0.03					1.2
	465	3			0.8	0.10	3.7	0.26	44	0.64	1.4
	550	3			1.2	0.05	5.1	0.22	41	0.73	1.2
40	378	2	37	0.98	1.7	0.02					1.3
	465	3			0.7	0.10	3.4	0.30	43	0.60	2.1
	550	3			1.5	0.05	5.1	0.23	42	0.72	1.1
80	378	2	37	0.98	2.3	0.02					1.3
	465	3			0.6	0.09	3.3	0.33	39	0.58	1.5
	550	3			1.4	0.06	5.4	0.25	44	0.69	1.1
120	378	2	37	0.97	3.3	0.03					1.4
	465	3			0.8	0.12	3.7	0.33	39	0.55	1.4
	550	3			1.3	0.04	4.8	0.25	41	0.71	1.4
160	378	2	38	0.97	3.6	0.03					1.0
	465	3			0.7	0.11	3.7	0.35	39	0.54	1.2
	550	3			2.3	0.12	7.6	0.23	46	0.65	1.5
200	378	2	37	0.97	3.1	0.03					1.1
	465	3			0.7	0.11	3.8	0.36	37	0.53	1.3
	550	3			2.4	0.14	8.2	0.22	46	0.64	1.5
240	378	2	37	0.97	3.8	0.03					1.4
	465	3			0.8	0.11	3.5	0.38	36	0.51	1.4
	550	3			1.5	0.05	5.5	0.28	40	0.67	1.1
280	378	2	35	0.97	2.9	0.03					1.2
	465	3			0.8	0.12	3.5	0.37	31	0.51	1.2
	550	3			1.7	0.09	6.4	0.26	40	0.65	1.1
320	378	2	35	0.96	3.8	0.04					1.1
	465	3			1.0	0.16	4.1	0.37	35	0.47	1.3
	550	3			1.6	0.05	5.2	0.28	37	0.67	1.2

a: Fluorescence lifetime (τ_i) and relative abundance (A_i) of each excited species, measured in a high-pressure cell containing nondegassed solution at room temperature. *b*: Monitoring wavelength. *c*: Number of components. *d*: Subscript shows as follows: M represents monomer, Gi is ground-state dimer, and E is excimer, respectively.

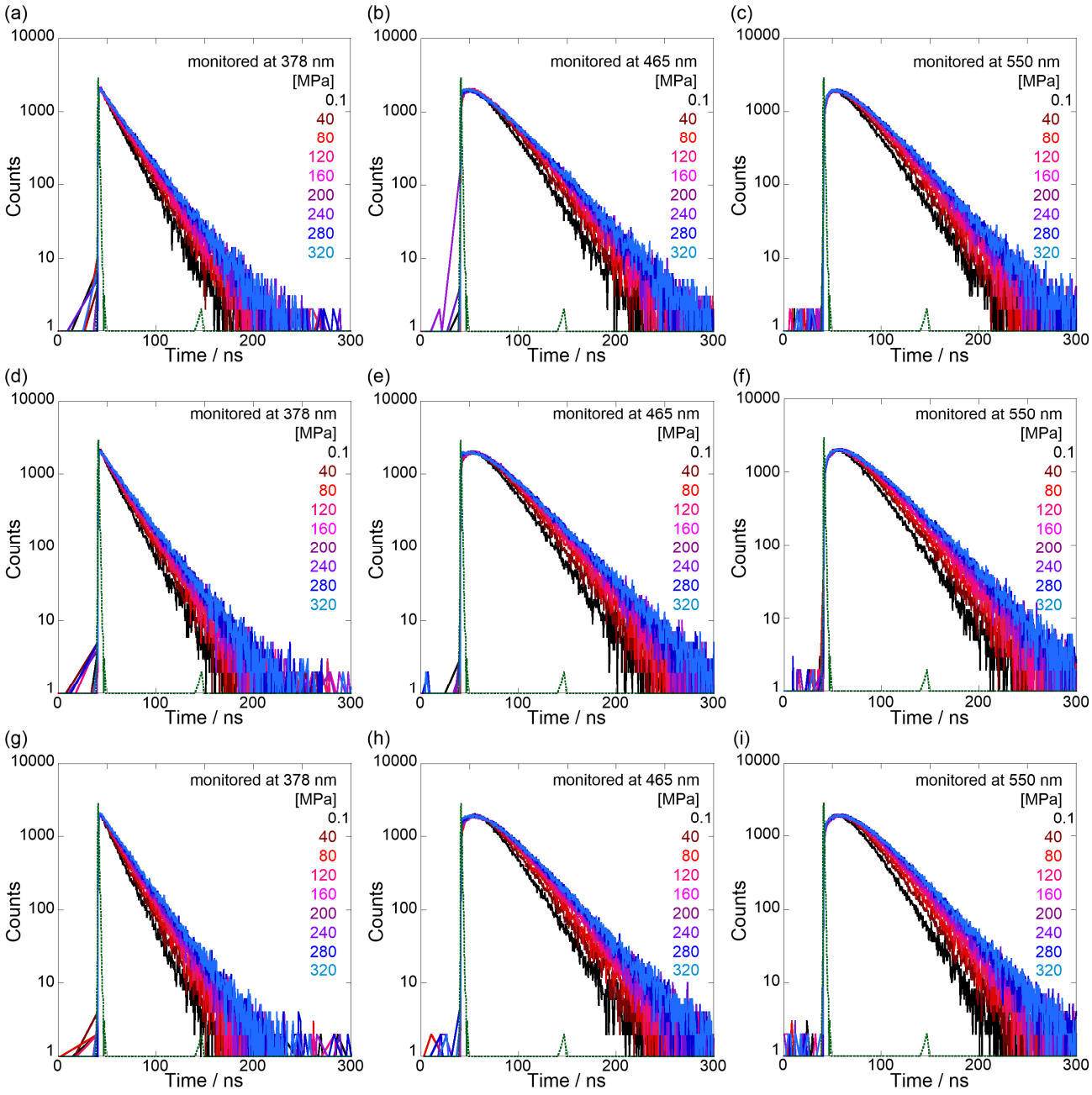


Figure 2-S11. Time-correlated fluorescence decays excited at 280 nm of (a–c) **L2C2** (72.4 μM), (d–f) **L2C3** (78.5 μM), and (g–i) **L2C4** (38.2 μM) monitored at (a,d,g) 378 nm, (b,e,h) 465 nm, and (c,f,i) 550 nm at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell, where green dotted line represents the instrument response function (IRF).

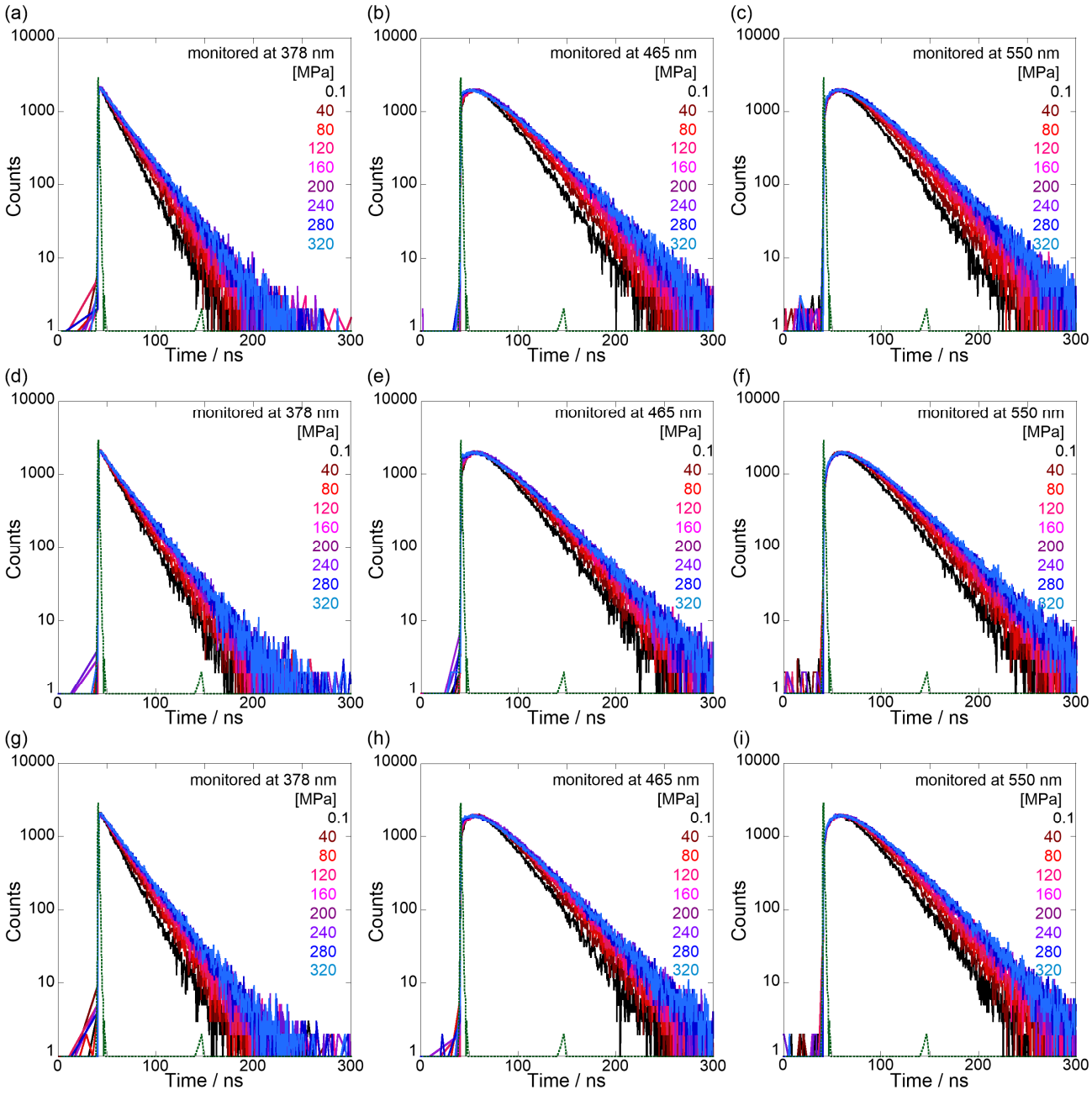


Figure 2-S12. Time-correlated fluorescence decays excited at 280 nm of (a–c) **L2C5** (108 μM), (d–f) **L2C6** (138 μM), and (g–i) **L2C7** (157 μM) monitored at (a,d,g) 378 nm, (b,e,h) 465 nm, and (c,f,i) 550 nm at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell, where green dotted line represents the instrument response function (IRF).

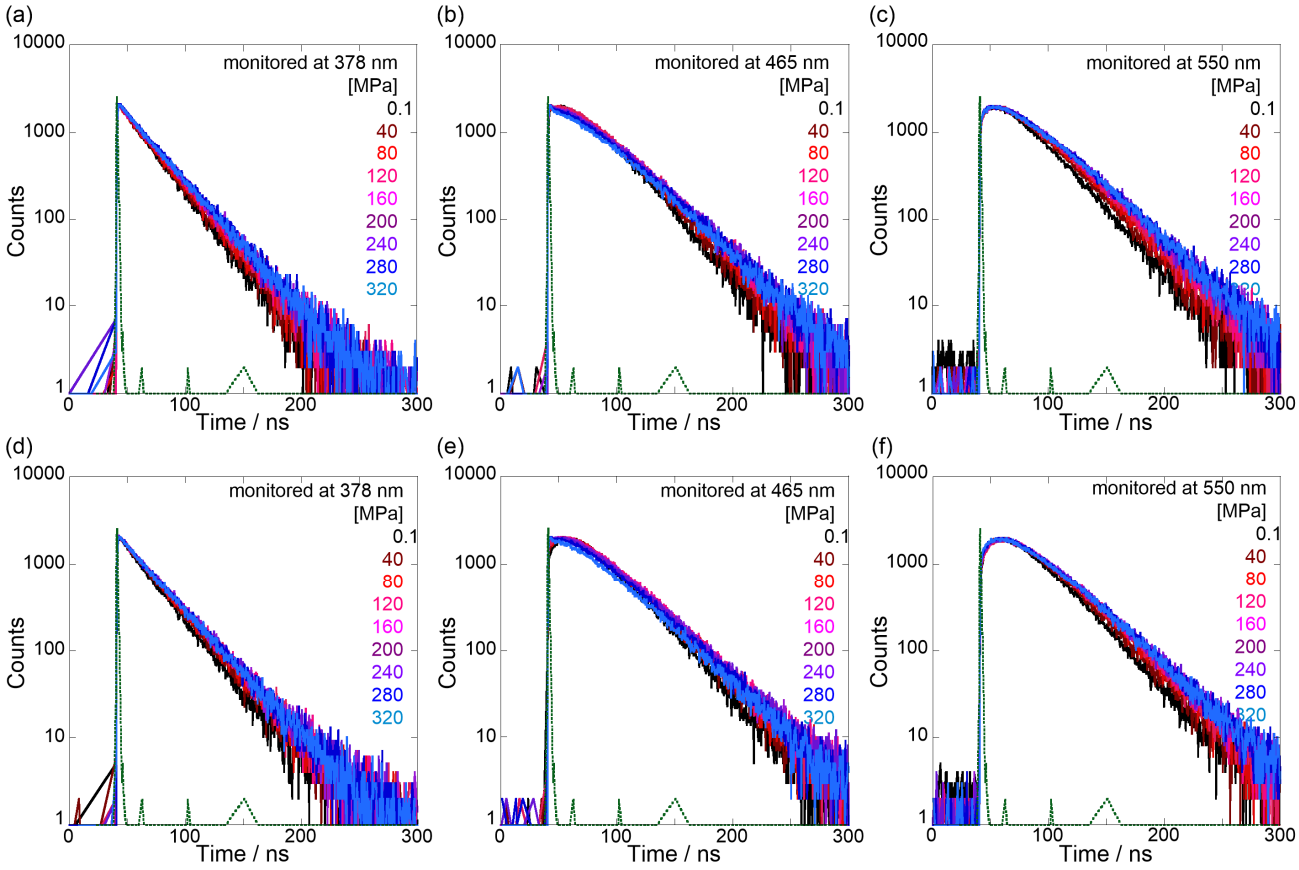


Figure 2-S13 Time-correlated fluorescence decays excited at 280 nm of (a–c) **L2C4-pip-r** (205 μM) and (d–f) **L2C4-pip-l** (227 μM) monitored at (a,d) 378 nm, (b,e) 465 nm, and (c,f) 550 nm at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in $CHCl_3$ at room temperature, measured in a high-pressure cell, where green dotted line represents the instrument response function (IRF).

2.6 参考文献

1) (a) Nishikawa, T.; Kitamura, S.; Kitamatsu, M.; Fujiki, M.; Imai, Y. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 831–835. (b) Mimura, Y.; Kitamura, S.; Shizuma, M.; Kitamatsu, M.; Fujiki, M.; Imai, Y. *ChemistrySelect* **2017**, *2*, 7759–7764. (c) Mimura, Y.; Kitamura, S.; Shizuma, M.; Kitamatsu, M.; Imai, Y. *Org. Biomol. Chem.* **2018**, *16*, 8273–8279.
2) **Mizuno, H.**; Kitamatsu, M.; Imai, Y.; Fukuhara, G. *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 502–507.
3) Robertson, W. W. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 362–365.
4) (a) Bovey, F. A.; Yanari, S. S. *Nature* **1960**, *186*, 1042–1044. (b) Takagi, T.; Teranishi, H. *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27*, 16–18.
5) Hautala, R. R.; Schore, N. E.; Turro, N. J.; *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 5508–5514.
6) Fukuhara, G.; Iida, K.; Kawanami, Y.; Tanaka, H.; Mori, T.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15007–15014.
7) Nakabayashi, T.; Morikawa, T.; Ohta, N. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *395*, 346–350.
8) (a) Hara, K.; Arase, T.; Osugi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1968–1972. (b) Hara, K.; Arase, T. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *2*, 178–180. (c) Hara, K. *Physica B+C* **1986**, *139 & 140B*, 705–708. (d) Hara, K.; Obara, K. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 96–98. (e) Rollinson, A. M.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5981–5996. (f) Hara, K.; Suzuki, H.; Rettig, W. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 269–272. (g) Hara, K.; Rettig, W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8307–8309. (h) Bulgarevich, D. S.; Kajimoto, O.; Hara, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13356–13361. (i) Hara, K.; Kometani, N.; Kajimoto, O. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1488–1493. (j) Takeda, Y.; **Mizuno, H.**; Okada, Y.; Okazaki, M.; Minakata, S.; Penfold, T.; Fukuhara, G. *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 1203–1211.
9) **Mizuno, H.** Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1748–1762.

第 3 章　熱活性化遅延蛍光の静水圧制御

3.1　緒言

熱活性化遅延蛍光（Thermally Activated Delayed Fluorescence, TADF）は、励起一重項（S_1）のエネルギー準位と励起三重項（T_1）のエネルギー準位が近いとき（ΔE_{ST} < 0.5 eV）に起こりうる現象であり、①基底状態（S_0）から S_n へ励起され、②S_1 へと緩和された励起子が、③S_1 から T_1 への項間交差の後に、④熱的に T_1 から S_1 への逆項間交差を引き起こし、⑤S_1 からあらためて蛍光を発するものである（**Figure 3-1**）[1]。初めての TADF の報告は 1930 年の Eosin Y によるものであり[2]、それ以降は Cu(I)錯体[3]、フラーレン[4]、ポルフィリン誘導体[5] などで TADF の報告がされている。2009 年には安達らにより Sn(IV)-ポルフィリン錯体を誘起発光ダイオード（Organic Light-Emitting Diode, OLED）として用いるコンセプトが立ち上がり[6]、2012 年には同じく安達らにより有機分子のみで内部量子収率が 96.5%に達する TADF 分子が報告され[7]、研究が盛んにおこなわれるようになった。

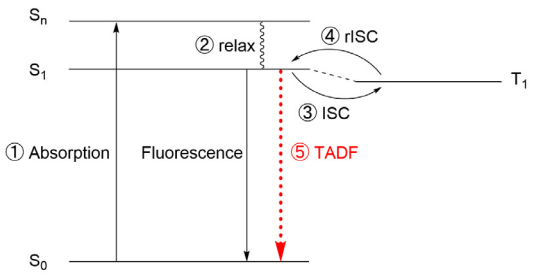


Figure 3-1. Schematic diagram of TADF.

TADF を示す分子の設計指針の 1 つとして、ドナー部位（D）とアクセプター部位（A）がねじれたコンフォメーションをとるような設計、つまりねじれ型分子内電荷移動（Twisted Intramolecular Charge Transfer, TICT）発光を示す分子がある[7,8]。この設計により、HOMO と LUMO が分離されることに伴いΔE_{ST} を小さくすることができる。ドナーであるフェノキサジン（**POZ**）とアクセプターである dibenzo[*a*,*j*]phenazine（**DBPHZ**）が D-A-D 型で連結された **POZ-DBPHZ**（**Figure 3-2**）もこのような設計の 1 つであり、外部量子収率が 16.8%と高い数値を記録している[9]。さらに、フェノキサジンをフェノチアジン（**PTZ**）とした **PTZ-DBPHZ**（**Figure 3-2**）においては、S 原子の導入によりフェノチアジンがねじれた構造をしていることから、少なくとも 4 つのコンフォーマー：擬 axial-擬 axial（*syn* と *anti* の 2 種類、*ax-ax*）、擬 equatorial-擬 axial（*eq-ax*）、擬 equatorial-擬 equatorial（*eq-eq*）を取ることが可能である。これらのコンフォメーションが基底状態と励起状態で変化することによって TADF と固体状態におけるメカノクロミック特性の両方を示すことが報告されている[10]。この知見は、溶液中において 4 つのコンフォメーションを外部刺激によって制御可能であることを意味している。このため、各コンフォメーション間にΔV が存在し、静水圧により蛍光が変化することが予想される。

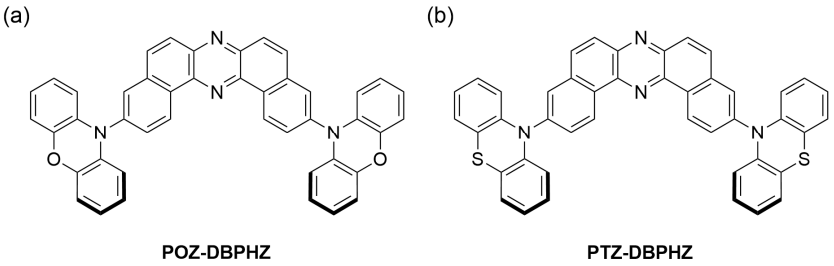


Figure 3-2. Chemical structures of (a) **POZ-DBPHZ** and (b) **PTZ-DBPHZ**.

そこで、本章においてはトルエンおよびメチルシクロヘキサン（MCH）溶液中において **PTZ-DBPHZ** に静水圧を印加することで TADF 特性の制御を試みた[11]。なお、すべての溶液において脱気は行わずに測定を行った。また、測定を行った濃度（toluene: 11–203 μM, MCH: 11–99 μM）においては分子間の相互作用は確認されなかった。

3.2　トルエン溶液中における **PTZ-DBPHZ** の静水圧効果

本項では、**PTZ-DBPHZ** のトルエン溶液に静水圧を印加した際の UV/vis および蛍光スペクトルを調査した。

UV/vis スペクトルでは、大気圧下において 300、340、400、425 nm の明確な振動バンドと 450 nm 付近のブロードな吸収帯が観測された（**Figure 3-3a**、黒線）。既報では、**POZ-DBPHZ** のブロードな吸収および 400 nm の吸収がそれぞれ電荷移動（Charge Transfer, CT）による吸収帯、**DBPHZ** コアのπ- π*遷移と帰属されている [12]。この報告に従い **PTZ-DBPHZ** においては、450 nm 付近のブロードな吸収帯を **PTZ** から **DBPHZ** への CT 帯、340 nm の吸収帯を **PTZ** の局所励起状態（Local Excited state, LE）の吸収帯、残りの吸収帯を **DBPHZ** の LE 帯と帰属をした。CT 帯の吸収極大は 0.1 MPa で 454 nm であったのに対し、350 MPa では 462 nm と-0.921 cm^{-1}/MPa の長波長シフトを示した。このシフトに関しては、*p*-(9-anthryl)-dimethylaniline (ADMA)や 6-propionyl-2-dimethylaminonaphthalene (PRODAN)などの D-A で連結された発色団と同様の挙動を示しており [13]、第二章で言及した加圧に伴う実効濃度の上昇 [14] ならびに溶媒極性の変化 [15] によるものと考えられる。

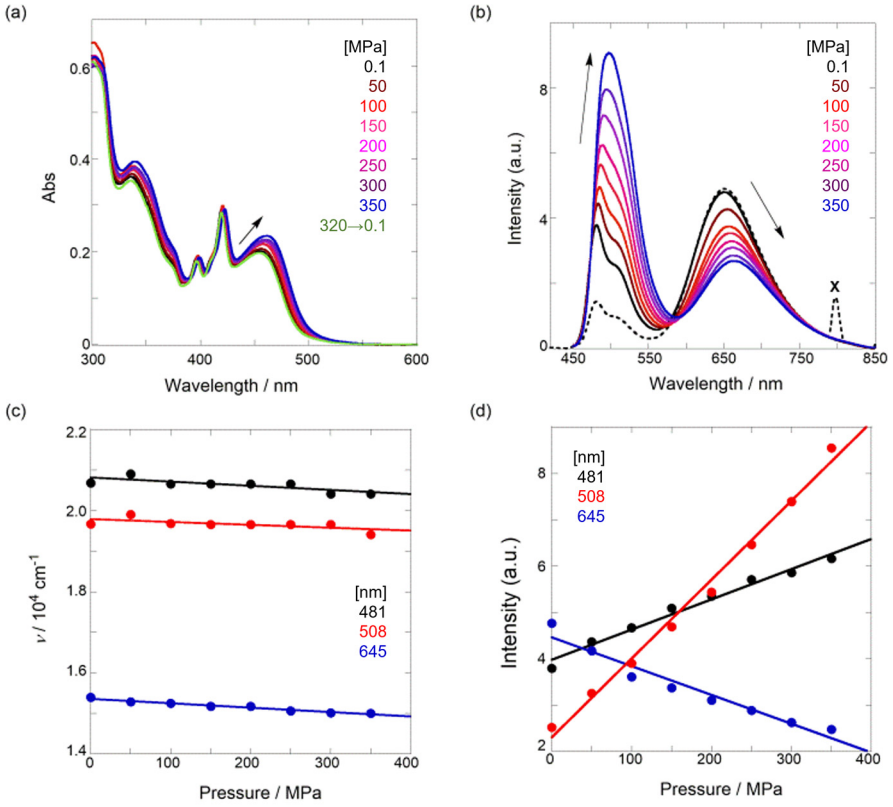


Figure 3-3. (a) UV/vis and (b) fluorescence (λ_{ex}: 430 nm) spectra of **PTZ-DBPHZ** (222 μM) in toluene at 0.1, 50, 100, 150, 200, 250, 300, and 350 MPa (from black to blue) at room temperature, measured in a high-pressure cell; the light green line in (a) represents the result of 0.1 MPa depressurized from 350 MPa, black dotted line in (b) 0.1 MPa (λ_{ex}: 400 nm). Plots of (c) fluorescence maxima at LE band (black), CT1 band (red), and CT2 band (blue) and (d) fluorescence intensity changes at 481 nm (black), 508 nm (red), and 645 nm (blue).

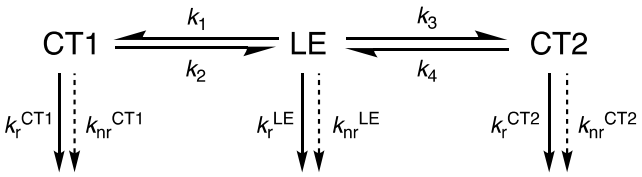
Syn ならびに *anti ax-ax*、*eq-ax*、および *eq-eq* コンフォーマーの割合を密度汎関数法（Density Functional Theory, DFT; M062X/Def2SVP）を用いて計算した。この結果、大気圧下、トルエン中の条件においてはそれぞれ 3%, 5%, 41%, 51%と算出された。実際に、測定を行った圧力範囲において UV/vis スペクトルの変化は比較的小さく、静水圧下の基底状態におけるコンフォメーション変化はほとんどないことを示唆している。この事実は、圧力印加時の励起スペクトルの変化が小さいことからも支持された。

大気圧下のトルエン中における **PTZ-DBPHZ** の蛍光スペクトルでは、481、508、および 650 nm にピークトップを持つスペクトルが得られた（**Figure 3-3b**、黒線）。後述の 3.4 項に記した無極性な溶媒である MCH 中においては、これらの発光帯がそれぞれ 453（Δν: 1290 cm^{-1}）、468（Δν: 1680 cm^{-1}）、571 nm（Δν: 2130 cm^{-1}）に短波長シフトした。この結果より、481 nm の蛍光を LE 帯からの、508 および 650 nm の蛍光を異なる 2 つの CT 帯（CT1、CT2）からの蛍光と帰属した。LE 帯の発光は **DBPHZ** または **PTZ** に由来するものであり、既報の蛍光スペクトルとよく一致している [9,16]。CT1 および CT2 体の発光は、それぞれ *eq-ax*、*eq-eq* コンフォーマーからの発光と考えられる。この帰属は、後述の蛍光寿命の解析や、TD-DFT 計算により支持されており、後者の TD-DFT 計算においては *eq-ax* で 452 nm、*eq-eq* で 692 nm に蛍光の 0-0 帯を示す結果を与えた。430 nm で励起をした蛍光スペクトルにおいては、DFT 計算により導かれたコンフォメーションの割合を反映しなかったが、興味深いことに、400 nm で励起をした蛍光スペクトルにおいては CT2 帯の蛍光強度が大きくなり、コンフォメーションの割合と合致するスペクトルとなった（**Figure 3-3b**、点線）。つまり、**PTZ-DBPHZ** においては 430 nm の低いエネルギーで励起をした際には 3 つの発光帯が等しく蛍光を発するが、400 nm の高いエネルギーで励起をした際には、エネルギーが過剰な状態となり CT 励起状態の形成を促進することを見出した。この現象は、既報と一致する結果であり [17]、過剰なエネルギーにより励起状態における分子の再配向が生じたと考えられる [18]。

静水圧下における 430 nm で励起をした蛍光スペクトルに関しては、圧力に対してレシオメトリックな変化を示した（**Figure 3-3b**）。CT2（*eq-eq* 様のコンフォメーション）帯の蛍光強度は圧力印加に伴って減少した一方で、LE（*ax-ax* 様のコンフォメーション）帯および CT1（*eq-ax* 様のコンフォメーション）帯の蛍光強度は増大した（**Figure 3-3b,d**）。また、蛍光のピークトップに関しても LE 帯、CT1 帯、CT2 帯でそれぞれ-1.05 cm^{-1}/MPa、-0.748 cm^{-1}/MPa、-1.10 cm^{-1}/MPa の長波長シフトが観測された。このシフトは、トルエンの比誘電率が静水圧によって上昇したことに起因すると考えられる [19]。

3.3　励起状態における速度論

励起状態における LE、CT1、CT2 状態間の速度論の平衡は **Scheme 3-1** のように表される。このモデルに従うと、CT および LE 発光の量子収率の比率（Φ_{CT}/Φ_{LE}）は 3-1、3-2 式で表される。ここで、k_1, k_3 は CT1 および CT2 の形成速度であり、k_2, k_4 は CT1 および CT2 からの LE 状態の形成速度である。また、LE、CT1、CT2 状態からの輻射過程および無輻射過程の速度は、それぞれ k_r^{LE}、k_r^{CT1}、k_r^{CT2}、k_{nr}^{LE}、k_{nr}^{CT1}、k_{nr}^{CT2} である。なお、単純化のため、速度論式においては LE に対して 1 つのみの CT 状態を考慮した。



Scheme 3-1. Kinetic processes of **PTZ-DBPHZ** in solution.

$$\frac{\Phi_{CT1}}{\Phi_{LE}} = \frac{k_r^{CT1} k_1}{k_r^{LE}[k_2 + k_r^{CT1} + k_{nr}^{CT1}]} \quad (3-1)$$

$$\frac{\Phi_{CT2}}{\Phi_{LE}} = \frac{k_r^{CT2} k_3}{k_r^{LE}[k_4 + k_r^{CT2} + k_{nr}^{CT2}]} \quad (3-2)$$

既報[13,20]と同様に、この量子収率比の自然対数（$\ln(\Phi_{CT}/\Phi_{LE})$）を圧力に対してプロットすることにより、トルエン中における **PTZ-DBPHZ** の励起状態における挙動を評価することを試みた（**Figure 3-4**）。興味深いことに、$\ln(\Phi_{CT1}/\Phi_{LE})$-$P$ プロットにおいては 200 MPa 付近に上に凸の変曲点が観測された。このような圧力に依存した挙動は、励起状態における平衡が熱力学支配（$k_2 >> k_r^{CT1} + k_{nr}^{CT1}$: $\Phi_{CT}/\Phi_{LE} = k_r^{CT1}/k_r^{LE} \bullet K$; $K = k_1/k_2$）から速度論支配（$k_2 << k_r^{CT1} + k_{nr}^{CT1}$: $\Phi_{CT}/\Phi_{LE} = (k_r^{CT1}/k_r^{LE}) \bullet k_1/(k_r^{CT1} + k_{nr}^{CT1}) = \beta k_1$）に変化したことを示している[13,20a–c,g]。一方で、$\ln(\Phi_{CT2}/\Phi_{LE})$-$P$ プロットにおいては単調な減少が観測されており、溶媒の粘度が上昇することに伴って **PTZ** ドナーユニットの再配向が抑制されたことによる速度論支配（$\Phi_{CT}/\Phi_{LE} = \beta' k_3$; $\beta' = (k_r^{CT2}/k_r^{LE})/(k_r^{CT2} + k_{nr}^{CT2})$）が優勢であった。**Figure 3-4a** の速度論支配領域において、励起状態における見かけ上の活性化体積（$\Delta V^{\ddagger}_{obs}$）を 3-3 式に基づいて算出した結果、CT1-LE では 2.9 $cm^3\ mol^{-1}$、CT2-LE では 9.3 $cm^3\ mol^{-1}$ となった。このような正の $\Delta V^{\ddagger}_{obs}$、つまり遷移状態理論（Transition-State Theory, TST）が無効となる領域においては、芳香族であるトルエン溶媒が **PTZ-DBPHZ** 分子の特に *eq-eq* 様のコンフォーマーを容易に溶解させてクラスターを形

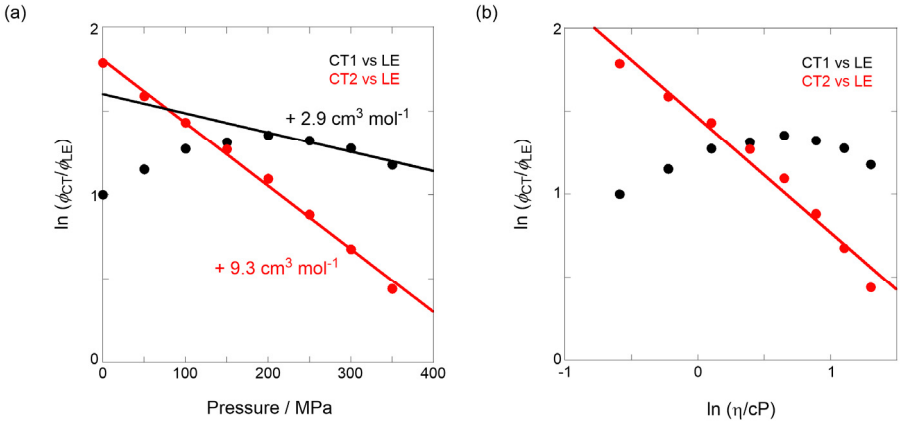


Figure 3-4. Plots of the natural logarithm of the quantum yield ratio (black; CT1 vs LE, red; CT2 vs LE) of **PTZ-DBPHZ** in toluene as a function of (a) pressure and (b) ln(η/cP); pressure-dependent viscosities (η) were estimated by the data described in ref. 21.（**Fig. 3-4a** に$\Delta V^{\ddagger}_{obs}$ の値を追加しました）

成していると考えられる。したがって、高圧下においてこのような溶媒効果により、ドナー部位の再配向を部分的に制限した[22]。高圧下においては自由体積制限モデルが適用されるため[23]、粘性溶媒中での運動に必要な臨界体積の割合としての power low parameter (α)は、3-4 式に基づいて ln(Φ_{CT}/Φ_{LE})を ln(η)に対してプロットすることにより算出することができる（**Figure 3-4b**）。CT2-LE のα は、α = 0.69 となり、励起状態におけるドナー部位の再配向の度合いを定量的に表すことができた。

$$\frac{\partial \ln\left(\frac{\Phi_{CT}}{\Phi_{LE}}\right)}{\partial P} = -\frac{\Delta V^{\ddagger}_{obs}}{RT} \quad (3-3)$$

$$\ln\left(\frac{\Phi_{CT}}{\Phi_{LE}}\right) = -\alpha \ln(\eta) + C \quad (3-4)$$

また、LE 帯の 481 nm および CT1 帯の 508 nm の蛍光強度は、3-5 式に示した Förster-Hoffmann 式に従った（**Figure 3-5**）。この事実は、D-A 型の分子ローターである **PTZ-DBPHZ** が粘度センサーとして機能していることを示している。感度の因子である B は CT1 帯で 0.636 と LE 帯の 0.248 の 2.6 倍の値を示した。この結果に関しては、CT 帯が励起状態において LE 帯よりも分極していることに起因すると考えられる。

$$\log(Int.) = B \log(\eta) + C \quad (3-5)$$

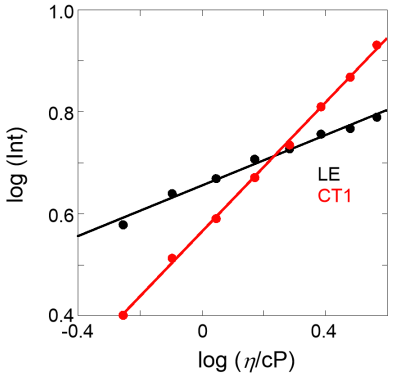


Figure 3-5. Plots of fluorescence intensities at 481 (black; LE; r = 0.994, B; 0.248, C; 0.656) and 508 nm (red; CT1; r = 0.999, B; 0.636, C; 0.565) according to the Förster-Hoffmann equation for **PTZ-DBPHZ** in toluene; pressure-dependent viscosities (η) were estimated by the data described in ref. 21.

3.4　メチルシクロヘキサン溶液中における **PTZ-DBPHZ** の静水圧効果

本項では溶媒効果を調査するため、MCH 中における **PTZ-DBPHZ** の静水圧効果を調査した。

UV/vis スペクトルおよび励起スペクトルにおいては、静水圧を印加してもわずかな変化しか示さなかったことから（**Figure 3-6a**）、基底状態のコンフォーマーに対して静水圧は大きな影響を与えないと考えられる。

大気圧下における蛍光スペクトルでは、3.2 項に記した励起波長依存性もあり、CT2 帯の発光が最も強く観測された（**Figure 3-6b**）。しかし、DFT 計算により求められたエネルギーを用いて、励起状態における各コンフォーマーの割合を算出した結果、*syn* ならびに *anti ax-ax*、*eq-ax*、*eq-eq* でそれぞれ 2%、3%、25%、70%と予想された。この結果は、CT2 帯の発光の優先度合いも各コンフォーマーの溶媒依存相対エネルギーによって部分的に制御されていることを示している。この現象は、*eq-ax* と *eq-eq* コンフォーマーの双極子モーメントの差（*eq-ax*: 5.77 D, *eq-eq*: 0.66 D）に起因すると考えられる。つまり、トルエンのように MCH よりも極性が高い溶媒においては、双極子-双極子相互作用によって *eq-ax* コンフォーマーをより安定化させることを意味している。

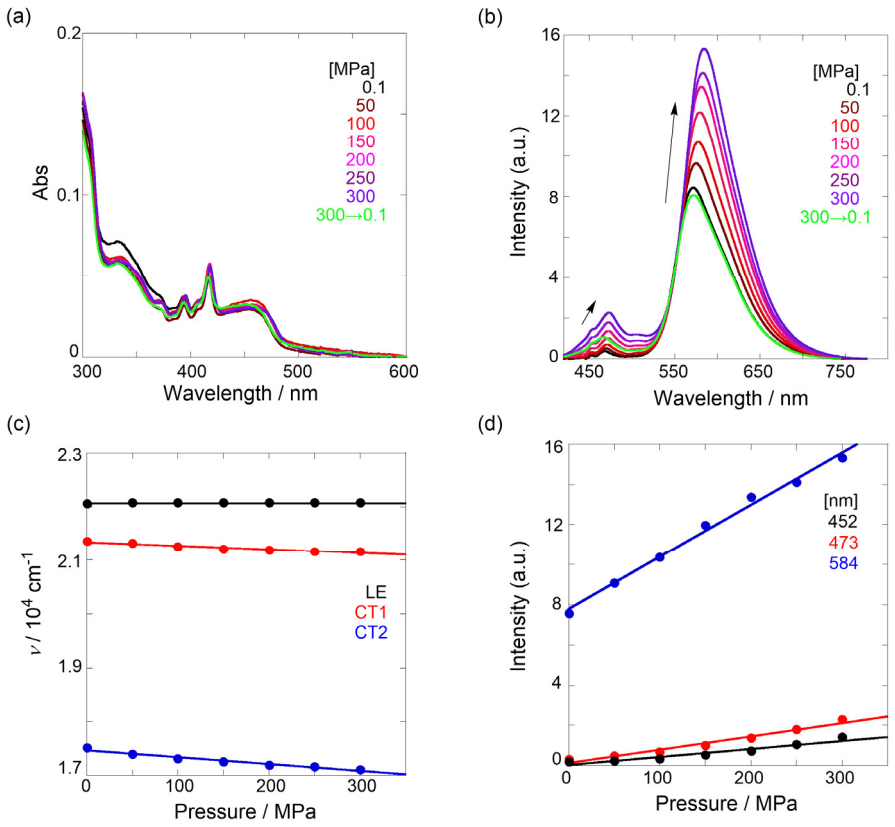


Figure 3-6. (a) UV/vis and (b) fluorescence (λ_{ex}: 400 nm) spectra of **PTZ-DBPHZ** (126 μM) in toluene at 0.1, 50, 100, 150, 200, 250, and 300 MPa (from black to purple) at room temperature, measured in a high-pressure cell; the light green line in (a) represents the result of 0.1 MPa depressurized from 300 MPa. Plots of (c) fluorescence maxima at LE band (black), CT1 band (red), and CT2 band (blue) and (d) fluorescence intensity changes at 452 nm (black), 473 nm (red), and 584 nm (blue).

3.2 項に記した通り、無極性の MCH 溶媒中において各ピークはトルエン中と比較すると短波長シフトした。また、圧力の印加に伴って CT1 帯および CT2 帯のピークに関してはそれぞれ-0.691 cm^{-1}/MPa、-1.29 cm^{-1}/MPa の長波長シフトを示したが、LE 帯に関しては 0.0313 cm^{-1}/MPa とほとんど変化を示さなかった。興味深いことに、全てのピークの蛍光強度は圧力の関数として直線的に増加し、トルエン中で観測されたレシオメトリックな挙動とは異なる挙動を示した（**Figure 3-6b,d**）。特に、CT2 帯の蛍光強度の増加は、高圧下における溶媒の粘度上昇に伴う分子振動の抑制によって、励起状態の無輻射失活が抑制されていることを示している可能性が考えられる。そこで、トルエン中と同様に $\ln(\Phi_{CT}/\Phi_{LE})$-P プロットを

作成し、3-1–3-3 式に基づいて$\Delta V^{\ddagger}_{obs}$を算出した結果、CT1-LE では 1.6 cm^3 mol^{-1}、CT2-LE では 13.1 cm^3 mol^{-1} となった（**Figure 3-7**）。また、MCH 中においては CT1-LE、CT2-LE において共に $\ln(\Phi_{CT}/\Phi_{LE})$-P プロットが直線となったことから、この圧力範囲においては単一のメカニズム、すなわち速度論支配となっていることを意味している。また、トルエン中と同様に$\Delta V^{\ddagger}_{obs}$が正の値をとり、TST が無効となる領域であった。したがって、高圧の条件下においては、3-4 式に基づいて算出された比較的大きなα 値（α = 0.79）に基づいて、溶媒和のしにくい溶媒である MCH であっても **PTZ-DBPTZ** 分子への溶媒和を促進したと考えられる。**Figure 3-8** に示した通り、全ての発光帯の蛍光強度は Förster-Hoffmann 式に従っており、LE 帯と CT1 帯における B 値（LE: 1.07、CT1: 1.03）がほぼ同じであることは、MCH 溶媒の弱い溶媒和効果に起因している。また、CT2 帯の B 値（0.359）が他の 2 つの発光帯と比較して小さくなった要因としては、溶媒分子との衝突脱活性による消光と分子振動の制限による蛍光増強が相殺されているためと考えられる。このように、トルエンおよび MCH 中における Förster-Hoffmann 式に基づいた分析結果より、**PTZ-DBPTZ** は複数の波長において 0.248 から 1.07 の広い範囲の B 値によって溶媒の粘性を検出可能であることを見出した。

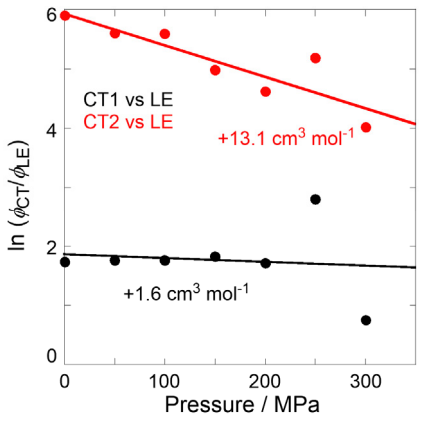


Figure 3-7. Plots of the natural logarithm of the quantum yield ratio (black; CT1 vs LE, red; CT2 vs LE) of **PTZ-DBPHZ** in MCH as a function of pressure.

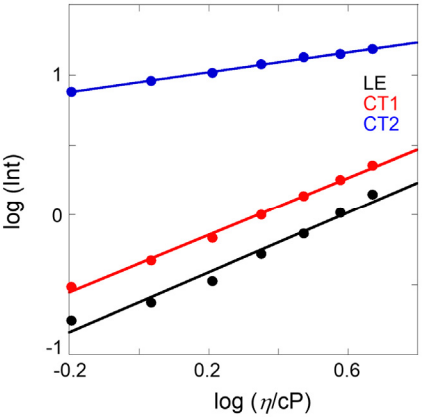


Figure 3-8. Plots of fluorescence intensities at 452 (black; LE; r = 0.986, B; 1.07, C; -0.625), 473 (red; CT1; r = 0.998, B; 1.03, C; -0.348), and 584 nm (blue; CT2; r = 0.999, B; 0.359, C; 0.947) according to the Förster-Hoffmann equation for **PTZ-DBPHZ** in MCH; pressure-dependent viscosities (η) were estimated by the data described in ref. 24.

3.5　静水圧下における蛍光寿命測定

本項では **PTZ-DBPHZ** に対する静水圧効果を詳細に調査するため、静水圧下における蛍光寿命を toluene および MCH 中で測定し、デコンボリューションフィッティングにより解析を行った（**Figure 3-9**）。

トルエン中において LE 帯と CT1 帯が含まれる 490 nm で観測をした蛍光寿命に関しては、350 MPa までの圧力範囲において 0.1–0.3 ns（τ_1）および 1.3–1.5 ns（τ_2）の短寿命な 2 成分でフィッティングを行うことができた（**Figure 3-9a**, **Table 3-1**）。大気圧下において、観測波長を 470 nm から 510 nm まで変化させると、τ_1 および τ_2 の相対存在比率である A ファクター（A_1、A_2）は、A_1 が 25%から 46%まで増加し A_2 は減少した。この結果は、τ_1 の励起種が τ_2 の励起種よりも長波長側に存在していることを意味しており、τ_1 を CT1 帯からの発光種、τ_2 を LE 帯からの発光種と帰属した。CT2 帯が含まれる 650 nm で観測した蛍光寿命に関しても 2 つの励起種が存在しており、10–11 ns（τ_3）および 89–108 ns（τ_4）の長寿命な励起種であった。この 2 つの励起種に関しては、τ_3 を CT2 帯からの発光種、より長寿命である τ_4 を CT2 帯に含まれる TADF 成分と帰属をした。なお、τ_4 に関しては既報 [10a] の蛍光寿命（Zeonex® フィルム中でμs オーダー）よりも短い値となっているが、この現象は溶液中の溶存酸素によって T_1 がクエンチされてしまったことに起因すると考えられる。最も顕著な静水圧効果は、A_4/A_3 の比率が徐々に低下し、300–350 MPa の領域においては A_4 が消失して A_3 のみとなったことである。つまり、静水圧の印加による粘度の上昇に伴い、TADF 成分が減少したことを意味している。この現象は、ドナー部位とアクセプター部位を連結している C-N 結合の回転が静水圧により抑制されたことにより、逆項間交差の効率が減少して TADF 過程が抑制され [25]、結果としてレシオメトリックな変化を示したと考えられる。

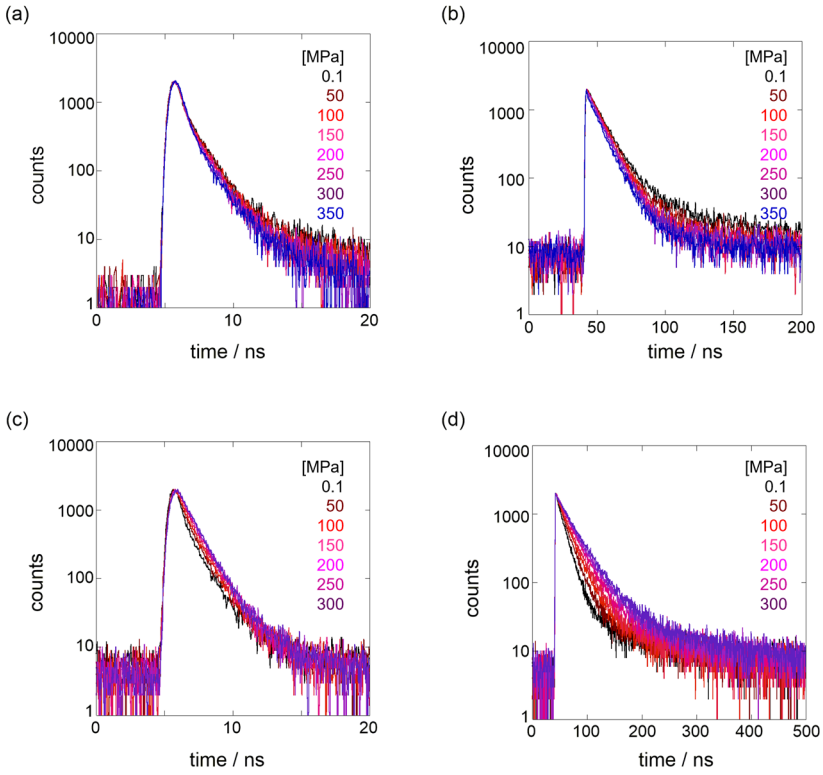


Figure 3-9. Time-correlated fluorescence decays excited at 405 nm of **PTZ-DBPHZ** in nondegassed toluene (203 μM) monitored at (a) 490 nm and (b) 650 nm at 0.1, 50, 100, 150, 200, 250, 300, and 350 MPa (from black to blue) and in nondegassed MCH (99 μM) monitored at (c) 460 nm and (d) 570 nm at 0.1, 50, 100, 150, 200, 250, and 300 MPa (from black to purple) at room temperature, measured in a high-pressure cell.

一方で、MCH 中における蛍光寿命の減衰はトルエン中とは異なる挙動を示した。大気圧下においてはトルエン中と同様に短波長側に存在する 0.1–0.2 ns（τ_1）および 1.2–1.3 ns（τ_2）の短寿命な成分をそれぞ

Table 3-1. Fluorescence lifetimes of **PTZ-DBPHZ** in toluene (203 μM) or MCH (99 μM) under hydrostatic pressure.

solv.	P / MPa	λ_{em} / nm	n^a	τ_1 / ns	A_1	τ_2 / ns	A_2	A_2/A_1	τ_3 / ns	A_3	τ_4 / ns	A_4	A_4/A_3	χ^2
toluene	0.1	470	2	0.2	0.25	1.3	0.75	3.00						1.0
		490	2	0.1	0.42	1.4	0.58	1.38						1.0
		510	2	0.1	0.46	1.5	0.54	1.17						0.9
		650	2						11	0.83	89	0.17	0.20	1.2
	150	490	2	0.2	0.48	1.4	0.52	1.08						1.0
		650	2						10	0.93	108	0.07	0.08	1.3
	350	490	2	0.2	0.55	1.3	0.45	0.82						1.3
		650	1						10					1.4
MCH	0.1	450	2	0.2	0.22	1.2	0.78	3.55						1.4
		460	2	0.2	0.50	1.3	0.50	1.00						1.3
		470	2	0.1	0.61	1.2	0.39	0.64						1.3
		570	2						14	0.87	90	0.13	0.15	1.1
	150	460	2	0.3	0.30	1.3	0.70	2.33						1.4
		570	2						22	0.87	96	0.13	0.15	1.1
	300	460	2	0.4	0.18	1.3	0.82	4.56						1.1
		570	2						30	0.86	131	0.14	0.16	1.2

a: Number of components.

れ CT1 帯および LE 帯からの発光種と帰属をした。これらの励起種は静水圧の印加とともに A_2/A_1 が上昇した。また、長波長側に存在する 14–30 ns（τ_3）および 90–131 ns（τ_4）もトルエン溶液と同様に、CT2 帯からの発光種および CT2 帯に含まれる TADF 成分と帰属をした。興味深いことに、加圧下においても A_4/A_3 はほぼ一定であった。なお、トルエン中と比較して τ_3 および τ_4 が高圧下で長寿命化した理由としては、項間交差/逆項間交差の過程が遅くなった可能性が考えられる。つまり、無極性溶媒中において CT を引き起こす励起一重項状態が不安定化されることに伴って、ΔE_{ST} が大きくなったと考えられる [25]。

このように、CT2 帯が含まれている長波長側で観測した蛍光寿命の減衰はトルエンと MCH でレシオメトリックと単調な増加という異なった挙動が観測された。

3.6　静水圧効果のメカニズム

これまでの定常スペクトル、時間相関蛍光寿命減衰測定および DFT 計算により得られた結果に基づいて、本項では **PTZ-DBPHZ** の圧力依存蛍光および基底状態と励起状態におけるコンフォメーション変化のメカニズムについて議論する（**Figure 3-10**）。

3.2 および 3.4 項に記した通り、DFT 計算により 4 つのコンフォメーション、*eq-ax*、*ax-ax* (*syn* と *anti*)、*eq-eq* が存在することを明らかにし、トルエン中では 0.41 : 0.03 : 0.05 : 0.51、MCH 中では 0.25 : 0.02 : 0.03 : 0.70 の比率で存在すると考えられる。このように、*eq-ax* および *eq-eq* が支配的に存在するため、*ax-ax* に関しては考慮せずに議論を行う。**Figure 3-3a** および **Figure 3-6a** の高圧 UV/vis スペクトルにおいて、高圧下においても大気圧下のスペクトルとほとんど変化がないことから、基底状態においては圧力によってコンフォメーション変化がほとんど生じないと考えられる。一方で、大気圧下の励起状態においては、これらのコンフォメーションは相互に変化することが可能である。このことは、トルエン中の蛍光スペクトル（**Figure 3-3b**）で最も顕著に観測されている。つまり、基底状態においては *eq-eq* コンフォーマーが半分程度の存在比率であったのにもかかわらず、650 nm 付近の *eq-eq* コンフォーマーに由来する蛍光が支配的となっている。このようなコンフォメーションの相互な変化は **PTZ-DBPHZ** に類似した発色団においても観測されており [26]、励起状態におけるコンフォーマー間のエネルギー障壁が小さいために生じる現象である。MCH 中の大気圧下における **PTZ-DBPHZ** の蛍光スペクトルにおいてもトルエン中と同様に *eq-eq* コンフォーマーに由来する蛍光が支配的となっている。励起波長がトルエン中よりも短波長（トルエン: 430 nm→MCH: 405 nm）となっていることも寄与しているが、基底状態における *eq-eq* コンフォーマーの安定性も関係していると考えられる。このようなトルエンと MCH 中における挙動の違いは、*eq-eq* コンフォーマー（0.66 D）と *eq-ax* コンフォーマー（5.77 D）の双極子モーメントの違いに起因する。つまり、極性が高い溶媒においては双極子-双極子相互作用によって *eq-ax* コンフォーマーが安定化されるということである。MCH（0 D）とトルエン（0.36 D）の双極子モーメントの差は小さいため、双極子-双極子相互作用による安定化はわずかではあるが、コンフォーマー間のエネルギー差は小さいため、*eq-ax* コンフォーマーを安定化させるには十分な双極子モーメントの差であるといえる。このため、双極子-双極子相互作用のない MCH においては *eq-eq* コンフォーマーが有利に存在し、双極子-双極子相互作用が作用するトルエンにおいては *eq-eq* コンフォーマーと *eq-ax* コンフォーマーがほぼ同じような割合で存在する。

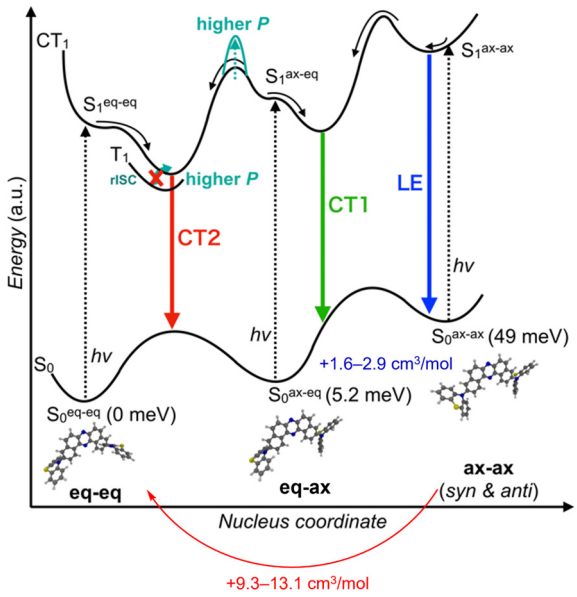


Figure 3-10. Illustrative diagram of the ground-state and excited-state species of **PTZ-DBPHZ** in toluene. The values in parentheses indicate the relative energies of the *ax-eq* and *ax-ax* conformers in the ground states, compared with the *eq-eq* conformer.

静水圧を印加した際のトルエン中の蛍光スペクトルは、コンフォメーション間の相互な変換を圧力によってどのように制御できるかを反映している。300 MPa 以上の高圧の領域、つまり、溶媒の粘度が高い状態においては、$\Delta V^{\ddagger}_{obs}$（CT1-LE: 2.9 cm^3 mol^{-1}, CT2-LE: 13.1 cm^3 mol^{-1}）に基づく動的な溶媒和が C-N 結合周辺のドナー部位の回転を制限し、Franck-Condon 状態からのコンフォメーション変化のエネルギー障壁を増大させる。この結果、*eq-ax* コンフォーマーからの蛍光が支配的になったと考えられる。一方で、MCH 中の蛍光スペクトルにおいては、より高い励起エネルギーが CT2 帯からの発光に有利であるため、全ての発光帯からの蛍光強度の増大のみが観測された。この場合の圧力による蛍光強度の増大は、主に無輻射失活の抑制に起因すると考えられる。

3.7　結言

本章では、メカノクロミック材料であり、TADF を示すことが報告されている **PTZ-DBPHZ** のトルエンおよび MCH 中における静水圧効果を調査した。この結果、トルエン溶液中においては静水圧によって TADF 過程が抑制されてレシオメトリックな蛍光の変化を示した一方で、MCH 溶液中においては TADF 過程が抑制されずに全体的な蛍光強度の増大という対照的な結果が得られた。この結果より、TADF 過程の静水圧による制御を初めて達成した。また、Förster-Hoffmann 式に基づいた分析結果からもトルエンと MCH 中において異なる挙動を示していることが判明した。重要な知見としては、他の D-A 型発色団とは大きく異なり、溶媒を変更するだけで静水圧下におけるメカノクロミック材料の特性を制御できることを示した。本章で得られた知見は、静水圧によるレシオメトリックな蛍光変化のメカニズムを解明しただけではなく、メカノクロミック特性を示す分子の新しい概念と従来のレシオメトリック型蛍光化学センサーに代わる材料を提供するものである。また、**PTZ-DBPHZ** をプローブとする化学センサーを構築し、分子認識時のみ **PTZ-DBPHZ** 部分のコンフォメーション変化が可能な構造とすることにより、1.6–13.1 cm^3 mol^{-1} の体積変化に基づき、静水圧下で微小な分子認識シグナルを増幅できると考えられる。

3.8　実験項

実験装置: UV スペクトルは、日本分光（株）の V-560 で測定した。蛍光・励起スペクトルは、日本分光（株）の FP-8500 で測定した。蛍光寿命は LED 光源が内蔵された浜松ホトニクス（株）の Quantaurus-Tau を用いた。すべてのサンプル溶液は光路長が 2 mm の高圧セルを用いて測定した。UV/vis、蛍光・励起スペクトルおよび蛍光寿命測定は、自作の高圧装置を用いて行った。この高圧装置の詳細は既報 [27] および第 1 章に記した。

試薬およびサンプル: 分光測定グレードの MCH および toluene を精製せずにそのまま分光測定の溶媒として用いた。**PTZ-DBPHZ** は既報 [10a]の通りに合成した。

計算化学: 基底状態および励起状態における 4 つのコンフォーマーは、それぞれ密度汎関数法（DFT）および時間依存密度汎関数法（TD-DFT）により計算された。基底状態の計算においては、polarizable continuum solvation model（PCM）を用いて MCH および toluene 溶媒中における計算を行った。励起状態においては、state-specific polarizable continuum solvation model（SS-PCM）[28,29] を用いて、発光エネルギーに対する溶媒和の効果を組み込んで計算を行った。すべての DFT および TD-DFT 計算には、汎関数に M062X[30]、基底関数に Def2SVP[31,32] を用い、Gaussian 09[33] によって計算を行った。

3.9　補遺

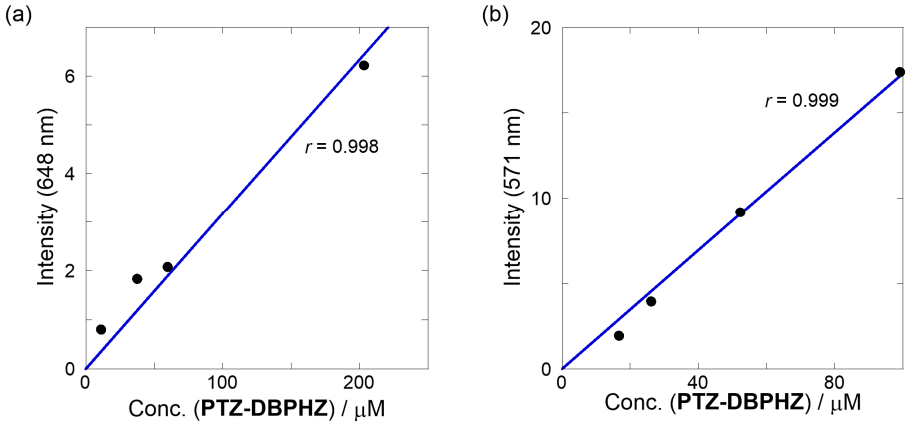


Figure 3-S1. Plots of the fluorescence maxima (a) at 648 nm in toluene and (b) at 571 nm in MCH for **PTZ-DBPHZ** as a function of concentration.

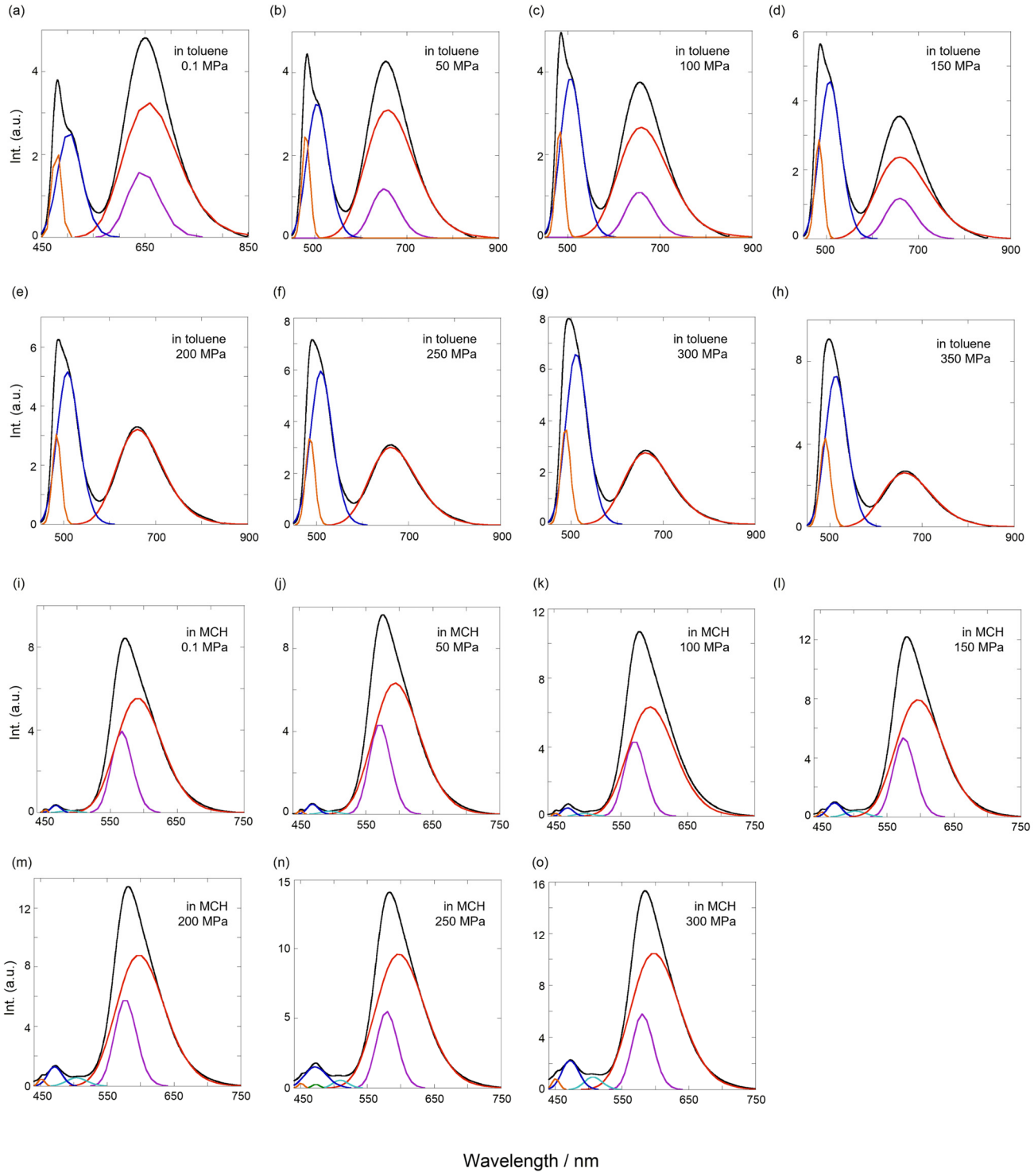


Figure 3-S2. Results of waveform separation spectra (colored lines) in toluene at (a) 0.1, (b) 50, (c) 100, (d) 150, (e) 200, (f) 250, (g) 300, and (h) 350 MPa and in MCH at (i) 0.1, (j) 50, (k) 100, (l) 150, (m) 200, (n) 250, and (o) 300 MPa; black, experimental spectrum.

Table 3-S1. Area values obtained from waveform separation of fluorescence spectra under high pressure.[a]

Solvent	Pressure/MPa	LE band	CT1 band	CT2 band
toluene	0.1	2140.036	5830.420	12794.879
		(1)	(2.72)	(5.98)
	50	2344.506	7423.057	11517.653
		(1)	(3.17)	(4.91)
	100	2453.466	8793.019	10275.465
		(1)	(3.58)	(4.19)
	150	2765.801	10309.618	9889.14
		(1)	(3.73)	(3.58)
	200	3046.193	11819.752	9115.705
		(1)	(3.88)	(2.99)
	250	3601.203	13564.400	8722.613
		(1)	(3.77)	(2.42)
	300	4160.196	14947.927	8195.210
		(1)	(3.59)	(1.97)
	350	5080.831	16518.607	7895.146
		(1)	(3.25)	(1.55)
MCH	0.1	50.472	287.718	18405.085
		(1)	(5.70)	(365)
	50	77.458	452.234	20989.31
		(1)	(5.84)	(271)
	100	77.589	451.389	20989.224
		(1)	(5.82)	(271)
	150	179.687	1114.364	26421.408
		(1)	(6.20)	(147)
	200	284.974	1579.447	29164.172
		(1)	(5.54)	(102)
	250	172.227	2850.740	30839.793
		(1)	(16.6)	(179)
	300	598.458	1274.397	33534.33
		(1)	(2.13)	(56.0)

a: Values in the parentheses are relative ratios.

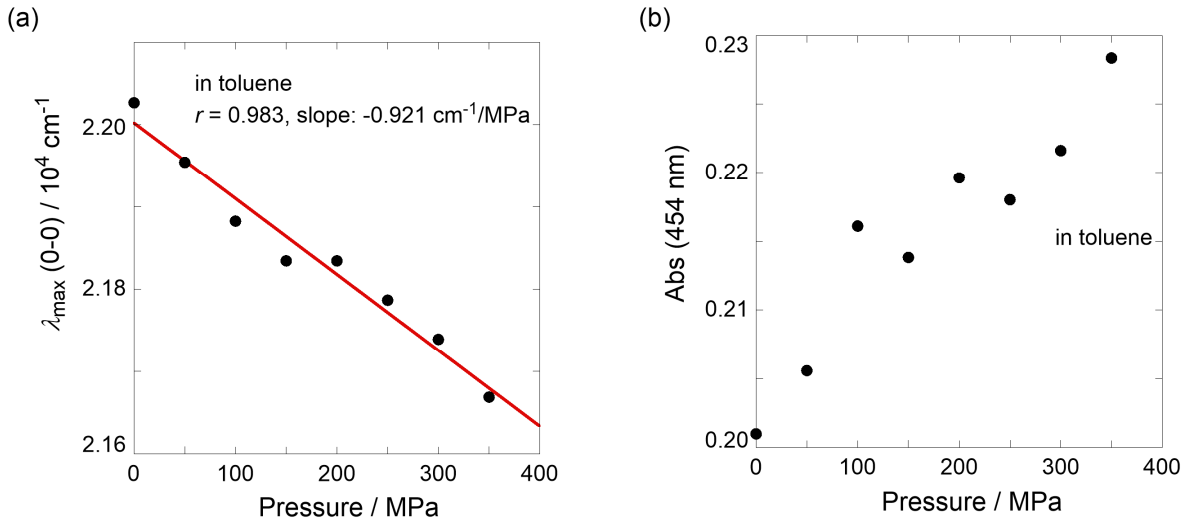


Figure 3-S3. Plots of (a) the first absorption maxima and (b) absorbance changes at 454 nm for **PTZ-DBPHZ** in toluene as a function of pressure.

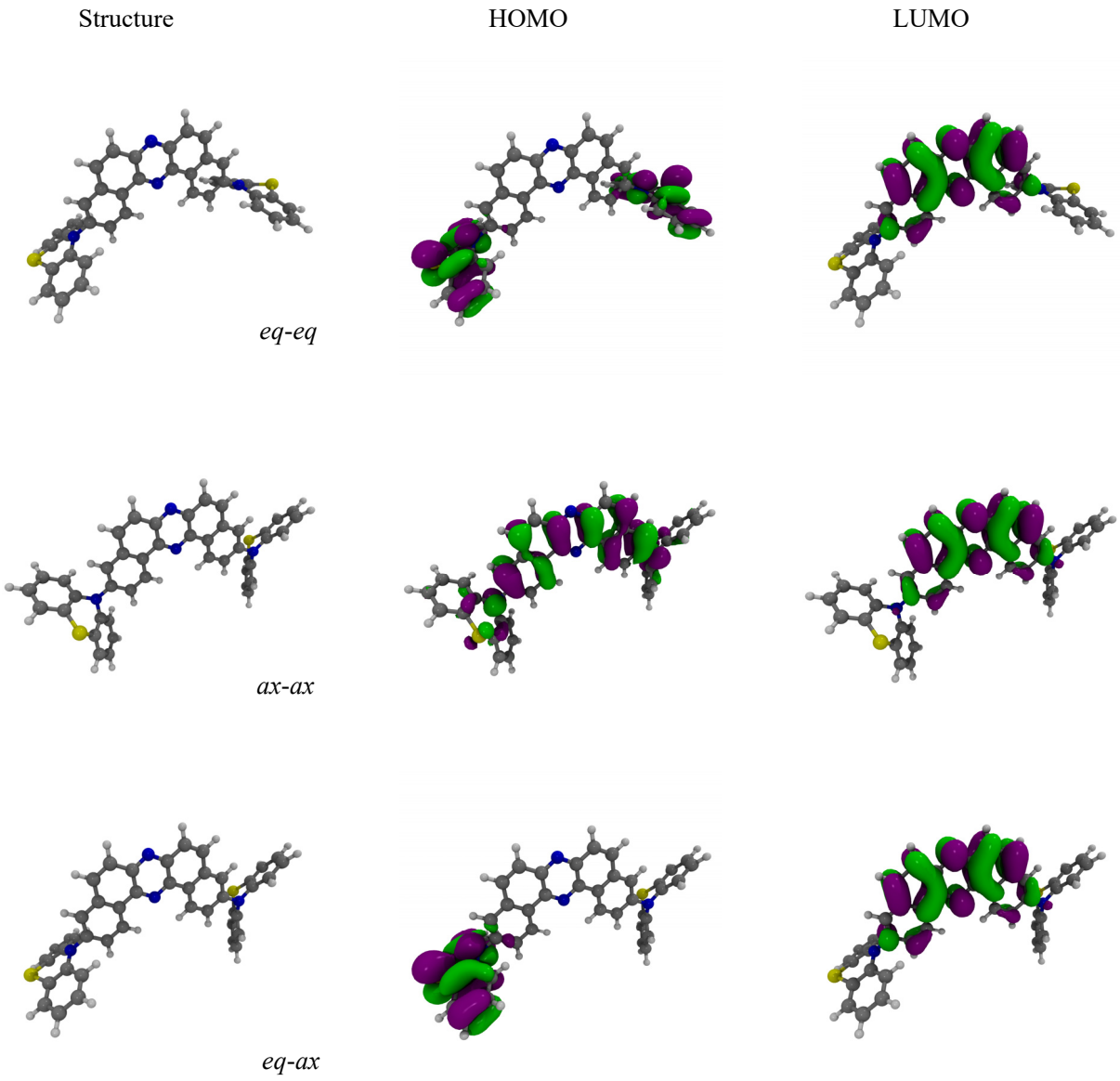


Figure 3-S4. The structure and HOMO and LUMO orbitals involved in the emissions from the S_1 states of the *eq-eq, ax-ax,* and *eq-ax* conformations.

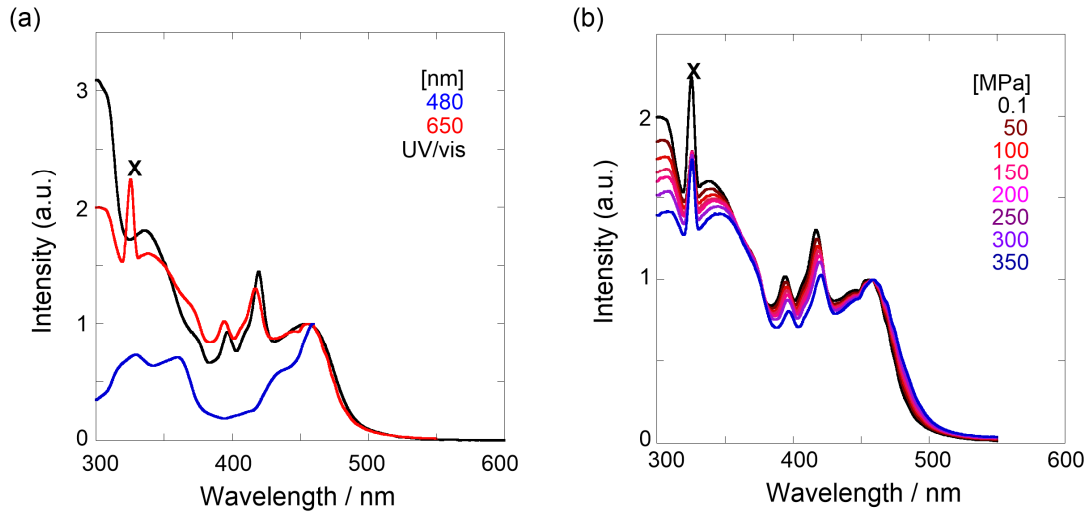


Figure 3-S5. (a) UV/vis (black) and excitation spectra monitored at 480 (blue) and 650 nm (red) of **PTZ-DBPHZ** (222 μM) at 0.1 MPa in toluene at room temperature, measured in high-pressure cell. (b) Excitation spectra monitored at 650 nm of **PTZ-DBPHZ** (222 μM) at 0.1, 50, 100, 150, 200, 250, and 350 MPa (from black to blue) in toluene at room temperature, measured in a high-pressure cell.

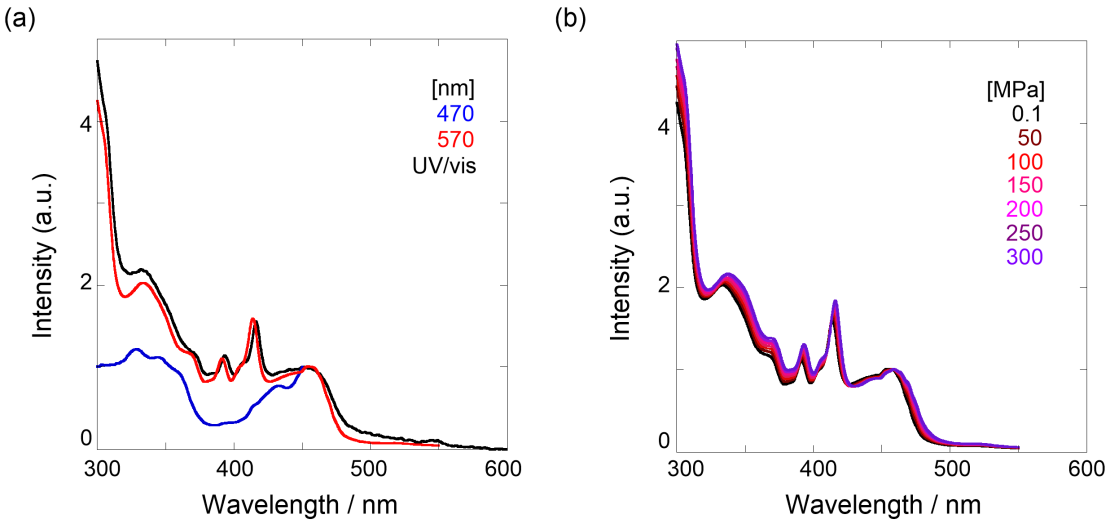


Figure 3-S6. (a) UV/vis (black) and excitation spectra monitored at 470 (blue) and 570 nm (red) of **PTZ-DBPHZ** (126 μM) at 0.1 MPa in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell. (b) Excitation spectra monitored at 570 nm of **PTZ-DBPHZ** (126 μM) at 0.1, 50, 100, 150, 200, 250, and 300 MPa (from black to purple) in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell.

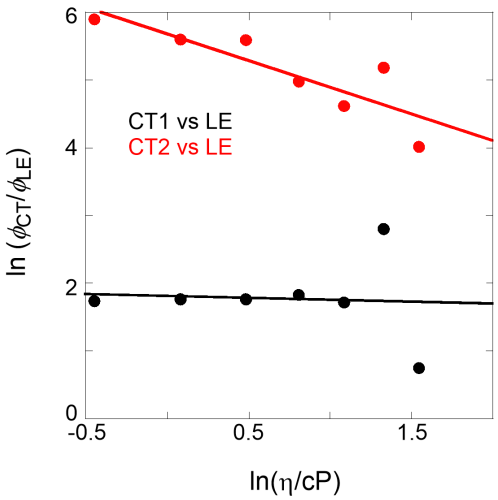


Figure 3-S7. Plot of the natural logarithms of the quantum yield ratios (black; CT1 vs LE, red; CT2 vs LE) against ln(η/cP) in MCH; pressure-dependent viscosities (η) were estimated by the equation: η = 640.35 + 7.9344P + 0.018398P^2, described in ref. 19. (black; r = 0.071, slope; 0.06, red; r = 0.862, slope; 0.79).

Table 3-S2. Fluorescence lifetimes of **PTZ-DBPHZ** in toluene (203 μM) or MCH (99 μM) under hydrostatic pressure.

solv.	*P* / MPa	λ_{em} / nm	*n*[a]	τ_1 / ns	A_1	τ_2 / ns	A_2	A_2/A_1	τ_3 / ns	A_3	τ_3 / ns	A_4	A_4/A_3	χ^2
toluene	0.1	470	2	0.2	0.25	1.3	0.75	3.00						1.0
		490	2	0.1	0.42	1.4	0.58	1.38						1.0
		510	2	0.1	0.46	1.5	0.54	1.17						0.9
		650	2						11	0.83	89	0.17	0.20	1.2
	50	490	2	0.2	0.45	1.5	0.55	1.22						1.1
		650	2						11	0.87	105	0.13	0.15	1.1
	100	490	2	0.2	0.47	1.4	0.53	1.13						1.
		650	2						11	0.91	86	0.09	0.10	1.1
	150	490	2	0.2	0.48	1.4	0.52	1.08						1.0
		650	2						10	0.93	108	0.07	0.08	1.3
	200	490	2	0.2	0.50	1.4	0.50	1.00						1.2
		650	2						10	0.95	79	0.05	0.05	1.2
	250	490	2	0.2	0.53	1.4	0.47	0.89						1.2
		650	2						10	0.93	81	0.07	0.08	1.3
	300	490	2	0.2	0.55	1.3	0.45	0.82						1.3
		650	1						10					1.4
	350	490	2	0.3	0.59	1.4	0.41	0.69						1.2
		650	1						10					1.5
MCH	0.1	450	2	0.2	0.22	1.2	0.78	3.55						1.4
		460	2	0.2	0.50	1.3	0.50	1.00						1.3
		470	2	0.1	0.61	1.2	0.39	0.64						1.3
		570	2						14	0.87	90	0.13	0.15	1.1
	50	460	2	0.2	0.40	1.3	0.60	1.50						1.3
		570	2						17	0.87	98	0.13	0.15	1.2
	100	460	2	0.3	0.36	1.3	0.64	1.78						1.2
		570	2						19	0.88	71	0.12	0.14	1.3
	150	460	2	0.3	0.30	1.3	0.70	2.33						1.4
		570	2						22	0.87	96	0.13	0.15	1.1
	200	460	2	0.4	0.30	1.3	0.70	2.33						1.4
		570	2						24	0.87	123	0.13	0.15	1.1
	250	460	2	0.5	0.30	1.3	0.70	2.33						1.3
		570	2						27	0.86	112	0.14	0.16	1.1
	300	460	2	0.4	0.18	1.3	0.82	4.56						1.1
		570	2						30	0.86	131	0.14	0.16	1.2

a: Number of components.

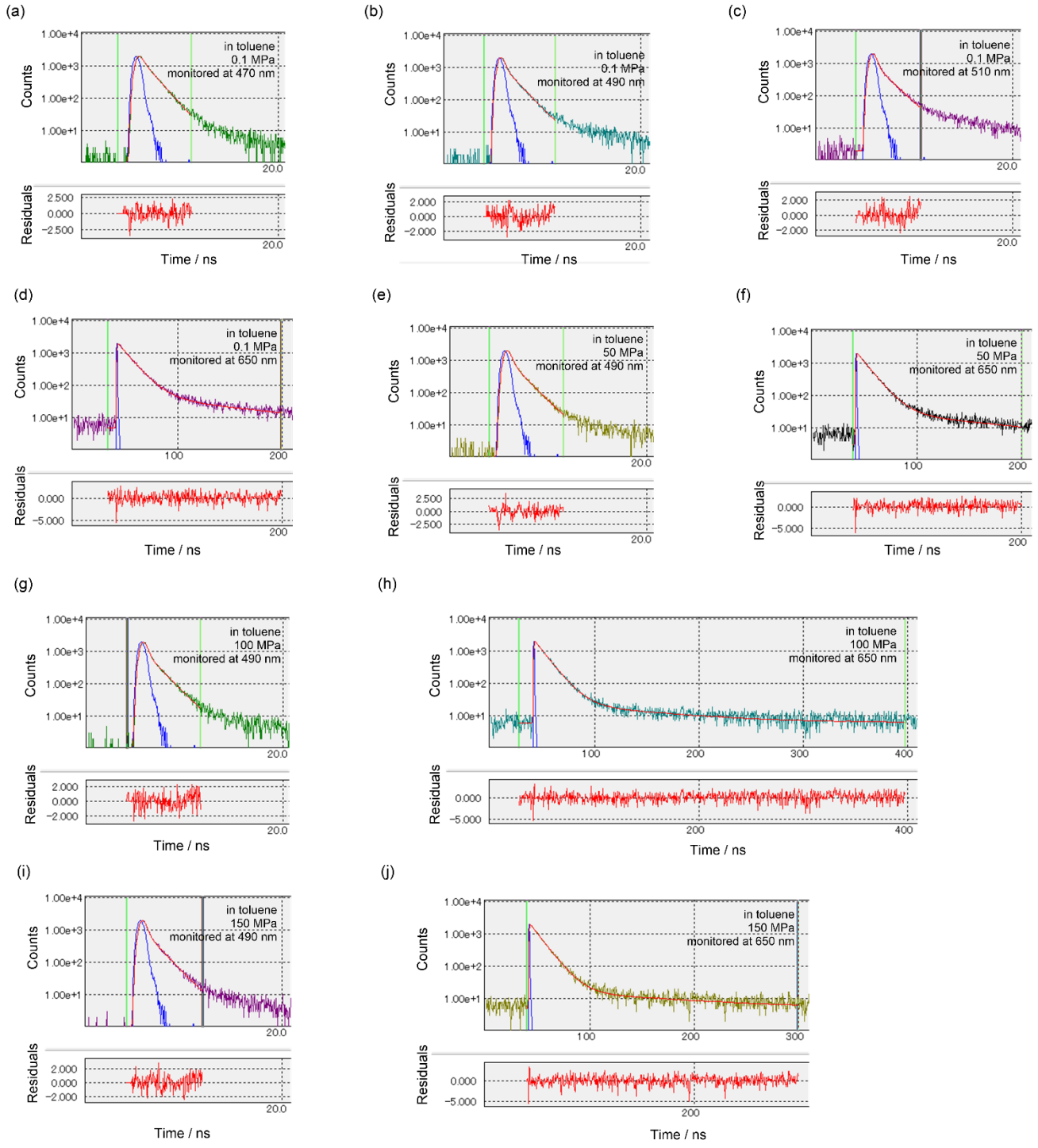


Figure 3-S8. Time-correlated fluorescence decays of a 203 μM **PTZ-DBPHZ** solution monitored at (a) 470, (b) 490, (c) 510, and (d) 650 nm at 0.1 MPa and (e) 490 and (f) 650 nm at 50 MPa and (g) 490 and (h) 650 nm at 100 MPa and (i) 490 and (j) 650 nm at 150 MPa in toluene at room temperature, measured in a high-pressure cell, where the colored, red, and blue lines represent the fluorescence decay, fitting result, and the instrument response function, respectively; the monitoring wavelengths at 470–510 nm do not overlap with the CT2 band estimated from the waveform separation spectra.

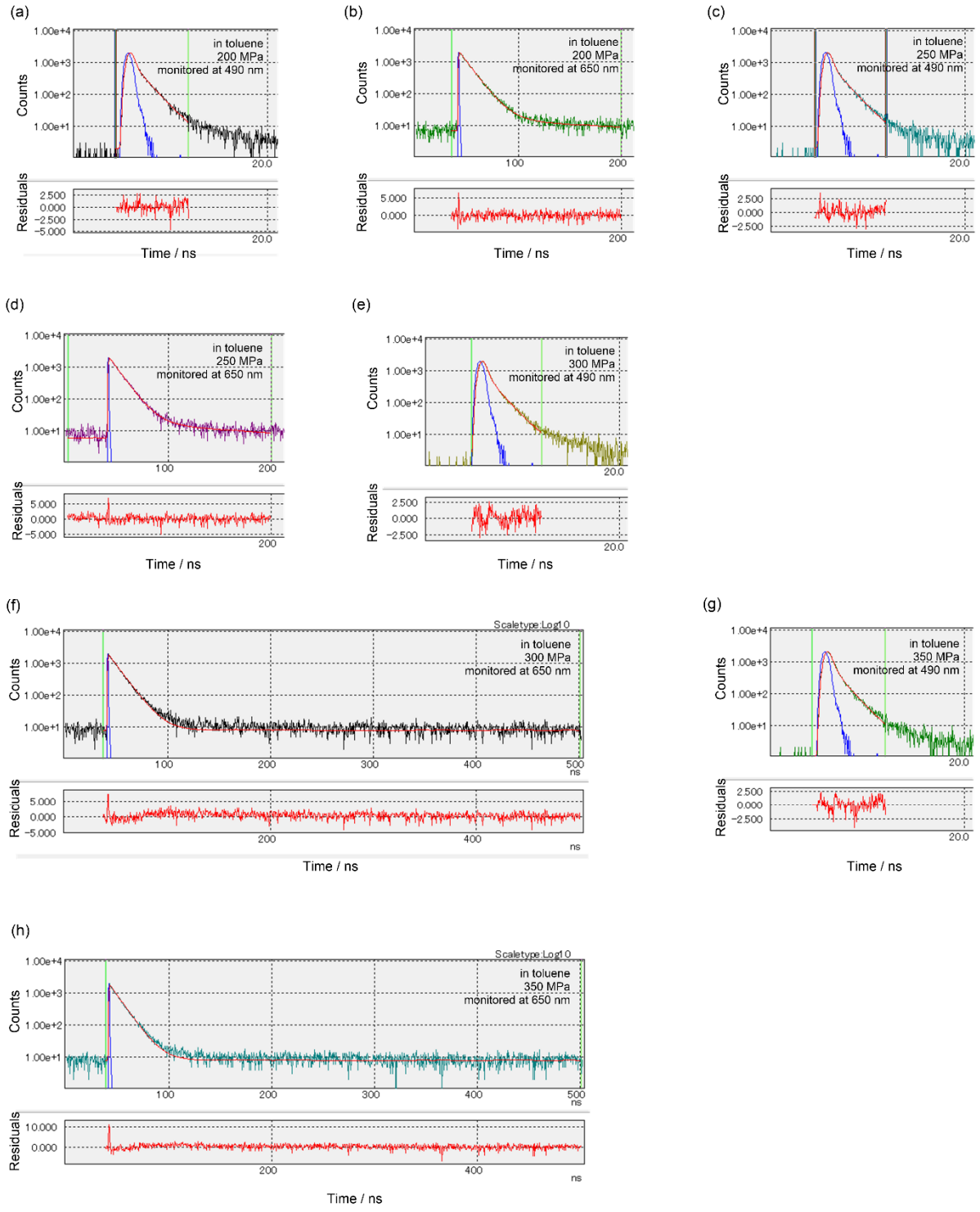


Figure 3-S9. Time-correlated fluorescence decays of a 203 μM **PTZ-DBPHZ** solution monitored at (a) 490 and (b) 650 nm at 200 MPa and (c) 490 and (d) 650 nm at 250 MPa and (e) 490 and (f) 650 nm at 300 MPa and (g) 490 and (h) 650 nm at 350 MPa in toluene at room temperature, measured in a high-pressure cell, where the colored, red, and blue lines represent the fluorescence decay, fitting result, and the instrument response function, respectively; the monitoring wavelength at 490 nm does not overlap with the CT2 band estimated from the waveform separation spectra.

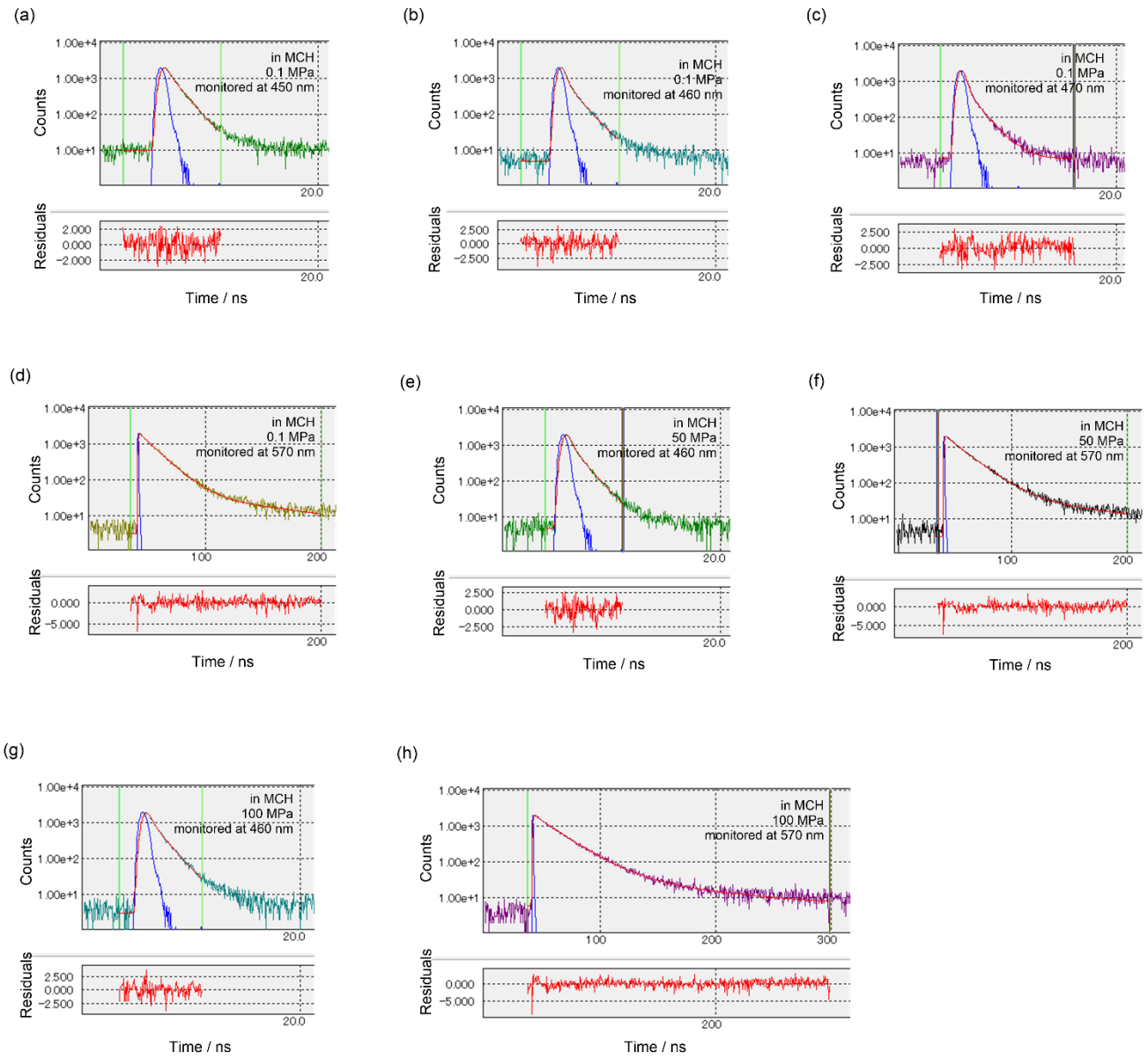


Figure 3-S10. Time-correlated fluorescence decays of a 99 μM **PTZ-DBPHZ** solution monitored at (a) 450, (b) 460, (c) 470, and (d) 570 nm at 0.1 MPa and (e) 460 and (f) 570 nm at 50 MPa and (g) 460 and (h) 570 nm at 100 MPa in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell, where the colored, red, and blue lines represent the fluorescence decay, fitting result, and the instrument response function, respectively; the monitoring wavelengths at 450–470 nm do not overlap with the CT2 band estimated from the waveform separation spectra.

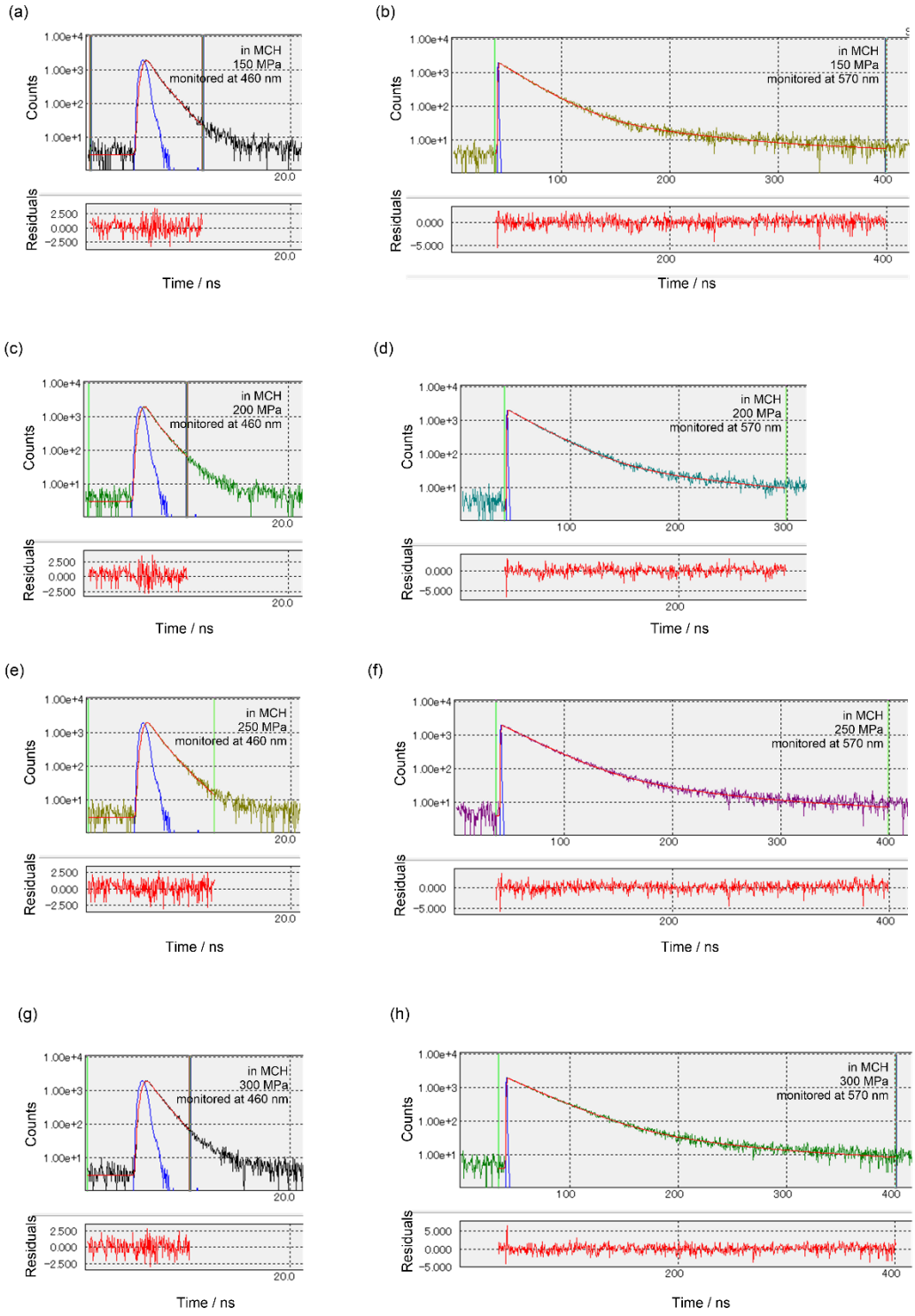


Figure 3-S11. Time-correlated fluorescence decays of a 99 μM **PTZ-DBPHZ** solution monitored at (a) 460 and (b) 570 nm at 150 MPa and (c) 460 and (d) 570 nm at 200 MPa and (e) 460 and (f) 570 nm at 250 MPa and (g) 460 and (h) 570 nm at 300 MPa in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell, where the colored, red, and blue lines represent the fluorescence decay, fitting result, and the instrument response function, respectively; the monitoring wavelength at 460 nm does not overlap with the CT2 band estimated from the waveform separation spectra.

3.10 参考文献

1) Yang, Z.; Mao, Z.; Xie, Z.; Zhang, Y.; Liu, S.; Zhao, J.; Xu, J.; Chi, Z.; Aldred, M. P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 915–1016.
2) (a) Boudin, S. *J. Chim. Phys.* **1930**, *27*, 285–290. (b) Parker, C. A.; Hatchard, C. G. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, *57*, 1894–1904.
3) (a) Kirchhoff, J. R.; Gameche, R. E.; Blaskie, M. W.; Del Paggio, A. A.; Lengel, R. K.; McMillin, D. R. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2380–2384.
4) (a) Berberan-Santos, M. N.; Garcia, J. M. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9391–9394. (b) Salazar, F. A.; Fedorov, A.; Berberan-Santos, M. N. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *271*, 361–366.
5) Nishikawa, Y. *BUNSEKI KAGAKU* **1984**, *33*, E413–E425.
6) Endo, A.; Ogasawara, M.; Takahashi, A.; Yokoyama, D.; Kato, Y.; Adachi, C. *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802–4806.
7) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
8) (a) Dias, F. B.; Bourdakos, K. N.; Jankus, V.; Moss, K. C.; Kamtekar, K. T.; Bhalla, V.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *Adv. Mater.* **2013**, *25*, 3707–3714. (b) Jankus, V.; Data, P.; Graves, D.; McGuinness, C.; Santos, J.; Bryce, M. R.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 6178–6186. (c) Kaji, H.; Suzuki, H.; Fukushima, T.; Shizu, K.; Suzuki, K.; Kubo, S.; Komino, T.; Oiwa, H.; Suzuki, F.; Wakamiya, A.; Murata, Y.; Adachi, C. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8476.
9) Data, P.; Pander, P.; Okazaki, M.; Takeda, Y.; Minakata, S.; Monkman, A. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 5739–5744.
10) (a) Okazaki, M.; Takeda, Y.; Data, P.; Pander, P.; Higginbotham, H.; Monkman, A. P.; Minakata, S. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 2677–2686. (b) Data, P.; Okazaki, M.; Minakata, S.; Takeda, Y. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 6616–6621.
11) Takeda, Y.; **Mizuno, H.**; Okada, Y.; Okazaki, M.; Minakata, S.; Penfold, T.; Fukuhara, G. *ChemPhotoChem* **2019**, *3*, 1203–1211.
12) de Sa Pereira, D.; Menelaou, C.; Danos, A.; Marian, C.; Monkman, A. P. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 3205–3211.
13) Hara, K.; Arase, T.; Osugi, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1968–1972.
14) Robertson, W. W. *J. Chem. Phys.* **1960**, *33*, 362–365.
15) (a) Bovey, F. A.; Yanari, S. S. *Nature* **1960**, *186*, 1042–1044. (b) Takagi, T.; Teranishi, H. *J. Chem. Eng. Data* **1982**, *27*, 16–18.
16) (a) Takeda, Y.; Okazaki, M.; Minakata, S. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 10291–10294. (b) Dias, F. B.; Santos, J.; Graves, D. R.; Data, P.; Nobuyasu, R. S.; Fox, M. A.; Batsanov, A. S.; Palmeira, T.; Berberan-Santos, M. N.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *Adv. Sci.* **2016**, *3*, 160080.
17) dos Santos, P. L.; Ward, J. S.; Batsanov, A. S.; Bryce, M. R.; Monkman, A. P. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 16462–16469.
18) Chen, D.-G.; Lin, T.-C.; Chen. Y.-A.; Chen. Y.-H.; Lin, T.-C.; Chen. Y.-T.; Chou, P.-T. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 12215–12221.
19) Vieira dos Santos, F. J.; de Castro, C. A. N. *Int. J. Thermophys.* **1997**, *18*, 367–378.

20) (a) Hara, K.; Arase, T. *Chem. Phys. Lett.* **1984**, *107*, 178–180. (b) Hara, K. *Physica B+C* **1986**, *139 & 140B*, 705–708. (c) Hara, K.; Obara, K. *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *117*, 96–98. (d) Rollinson, A. M.; Drickamer, H. G. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 5981–5996. (e) Hara, K.; Suzuki, H.; Rettig, W. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *145*, 269–272. (f) Hara, K.; Rettig, W. *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 8307–8309. (g) Bulgarevich, D. S.; Kajimoto, O.; Hara, K. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 13356–13361. (h) Hara, K.; Kometani, N.; Kajimoto, O. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 1488–1493.

21) Takagi, T.; Teranishi, H. *J. Chem. End. Data* **1982**, *27*, 16–18.

22) Ayitou, A. J.-L.; Fukuhara, G.; Kumarasamy, E.; Inoue, Y.; Sivaguru, J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 4327–4334.

23) (a) Johnson, G. E. *J. Chem. Phys.* **1975**, *63*, 4047–4053. (b) Asano, T.; Furuta, H.; Sumi, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5545–5550.

24) Baylaucq, A.; Boned, C.; Dauge, P.; Lagourette, B. *Int. J. Thermophys.* **1997**, *18*, 3–23.

25) (a) Gibson, J.; Monkman, A. P.; Penfold, T. J. *ChemPhysChem* **2016**, *17*, 2956–2961. (b) Etherington, M. K.; Gibson, J.; Higginbotham, H. F.; Penfold, T. J.; Monkman, A. P. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 13680. (c) Gibson, J.; Penfold, T. J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *19*, 8428–8434.

26) (a) Penfold, T. J.; Dias, F. B.; Monkman, A. P. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 3926–3935. (b) Ward, J. S.; Nobuyasu, R. S.; Fox, M. A.; Batsanov, A. S.; Santos, J.; Dias, F. B.; Bryce, M. R. *J. Org. Chem.* **2018**, *83*, 14431–14442.

27) **Mizuno, H.**; Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1748–1762.

28) Mewes, J.-M.; You, Z.-Q.; Wormit, M.; Kriesche, T.; Herbert, J. M.; Dreuw, A. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 5446–5464.

29) Mewes, J.-M.; Herbert, J. M.; Dreuw, A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 1644–1654.

30) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.

31) Weigend, F.; Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.

32) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057–1065.

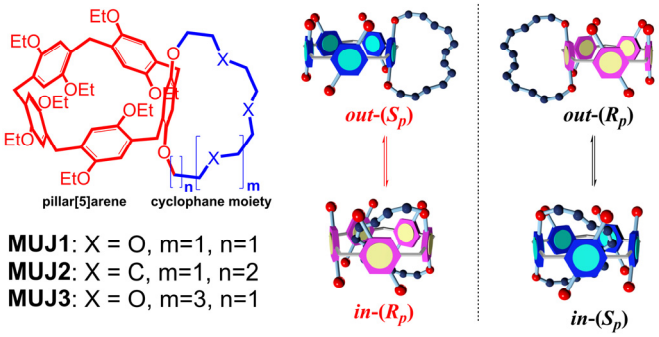
33) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

第 4 章　Pillar[5]arene の静水圧によるキラリティー制御

4.1　緒言

ホスト-ゲスト化学に用いられる大環状ホスト化合物として、cyclodextrin[1] や cucurbit[*n*]uril [2]、calix[*n*]arene [3] などが広く知られている。Pillar[*n*]arene[4] もこの大環状ホストの 1 つであり、2008 年に生越らによって 1,4-dimethoxypillar[5]arene が初めて合成されてから、この 15 年間で集中的に研究されている。

Pillar[*n*]arene の重要な性質として、側鎖の置換位置により面性キラリティーが発現する [5]。面内の側鎖を架橋することにより分子ユニバーサルジョイント（Molecular Universal Joint, **MUJ**）にした cyclophano-pillar[*n*]arene においても面性キラリティーは保持されており、実験と理論計算の両面から考察することにより絶対配置が決定されている [6]。この cyclophano-pillar[*n*]arene では、1 つの 1,4-ヒドロキノンをテトラオキシエチレン（**MUJ1**）、ドデカメチレン（**MUJ2**）、またはヘキサオキシエチレン（**MUJ3**）で架橋しており、1,4-dimethoxypillar[5]arene の対称性が破れる（symmetry-breaking）ために本質的にキラルな化合物である。**Scheme 4-1** に示した通り、架橋部位が pillar[5]arene の内側に入り込む“*in*”コンフォーマーと、外側にある“*out*”コンフォーマーの 2 種類を取ることが可能であるが、ラセミ化することはなく *in*-(R_p)/*out*-(S_p)および *in*-(S_p)/*out*-(R_p)の異性体間のみでコンフォメーション変化が可能である。この **MUJ** の *in*-(S_p)/*out*-(R_p)の異性体は固体中において負のコットン効果を示し、溶媒または温度によってキラリティー反転が可能であることが報告されている [6a]。さらに、キラリティー反転が不可能な溶媒中であっても、混合溶媒とすることにより溶媒和が変化し、キラリティー反転が可能になることも報告されている [6b]。この事実は、外部刺激によってコンフォメーションが大きく変化することを意味しており、溶媒和の影響を大きく受けてΔV°が大きいと予想されるため、静水圧効果が顕著に観測できる可能性が高いと考えられた。また、pillar[5]arene 内部への溶媒分子の包接に対してエンタルピー・エントロピー補償則 [7] が適用される系でもあるため [6b]、圧力による積極的な系の制御が有効な系であると考えられる。



Scheme 4-1. (Left) Chemical structures of **MUJ1**, **MUJ2**, and **MUJ3** (**MUJs**). (Right) Schematic illustration of in–out equilibrium of **MUJs**.

そこで、本章では *in*-(R_p)/*out*-(S_p)異性体を用いて **MUJ** の静水圧効果を観測した [8]。溶媒には、ヘキサン（*n*-H）、メチルシクロヘキサン（MCH）、四塩化炭素（CTC）、テトラヒドロフラン（THF）、酢酸エチル（EA）、クロロホルム（CHL）、ジクロロメタン（DCM）およびアセトニトリル（AN）の 8 つを用いており、CTC は溶媒自体の析出を防ぐために 0.1–160 MPa、それ以外の溶媒は 0.1–320 MPa の範囲で圧力を印加した。なお、本研究においては HPLC でキラル分離をした *in*-(R_p)/*out*-(S_p)異性体（**Scheme 4-1**、右側の赤文字で示した異性体）を用いており、エナンチオマー過剰率（enantiomeric excess, ee）は 95–99%であった。

4.2　Pillar[5]arene の静水圧による溶媒依存キラリティー反転

本項では、MUJ の静水圧下における UV および CD スペクトルを測定した。代表的な結果として、AN および EA 中の *in*-(R_p)/*out*-(S_p)-**MUJ2** の結果を **Figure 4-1** に示す。なお、全てのスペクトルにおいて除圧後のスペクトルが大気圧下のスペクトルと一致したため、化学反応やコンフォメーションの固定は生じていないと考えられる。

AN 中の *in*-(R_p)/*out*-(S_p)-**MUJ2** は大気圧下において負のコットン効果を示したが、静水圧を印加すると CD シグナルは抑制され、80–120 MPa を境にキラリティーが反転した。一方で、EA 溶液とした際には大気圧下において正のコットン効果を示し、静水圧の印加とともに CD シグナルが増大する結果が得られた。

濃度の影響を排除した *g* ファクターに変換した場合、AN 溶液は 0.1 MPa から 320 MPa までの加圧に伴い、258 nm の観測（g_{258}）で-0.0035 から+0.0039、310 nm の観測（g_{310}）で-0.0016 から+0.0034 まで変化した。この変化量（258 nm: 0.0074、310 nm: 0.0050）は圧力に依存した *g* 値として過去最高の変化量であり [9]、320 MPa の時点で飽和に達していないことを考慮するとより高い圧力においてはさらに高い *g* 値を示すことが予想される。対照的に、EA 溶液における g_{310} は 200 MPa まで緩やかに増大し、その後 320 MPa まで緩やかに減少した。*g* 値の変化量は 0.0007 であり、AN 溶液と比較して約 1/7 の変化量であった。

Figure 4-2 に測定を行った全ての **MUJ** および溶媒における g_{310} の変化を示す。CTC を除いて 3 つの **MUJ** は同じ溶媒でも異なる挙動（感圧応答性）を示しているが、どの組み合わせ

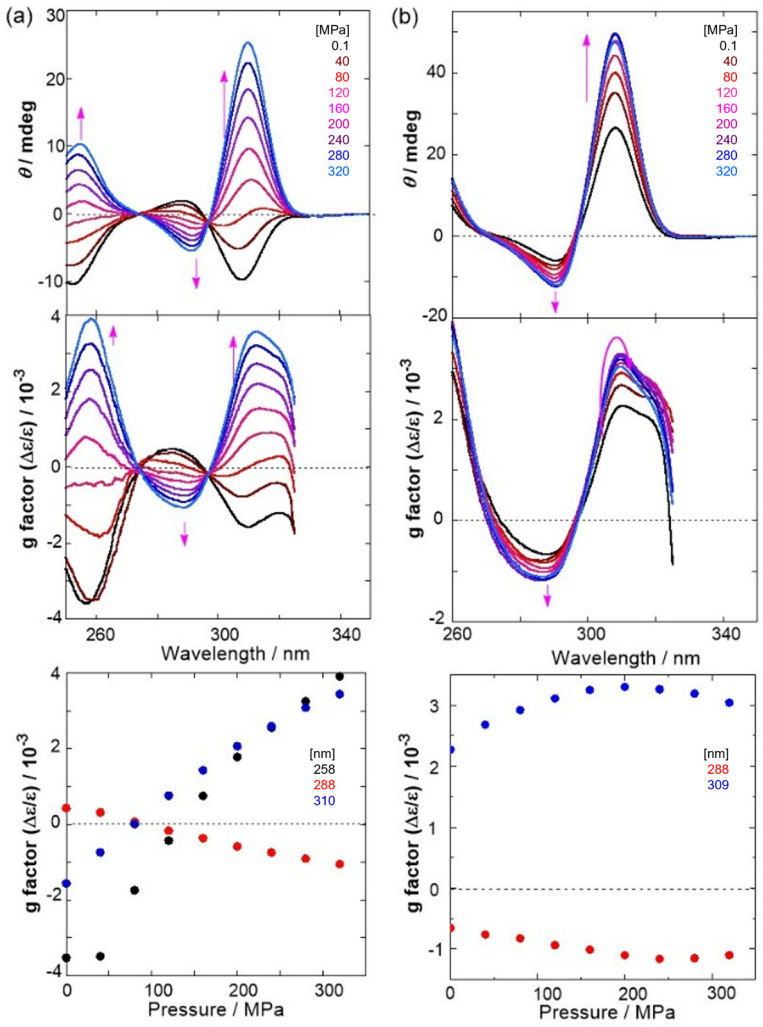


Figure 4-1. CD (top) and anisotropy ($g = \Delta\varepsilon/\varepsilon$) factor (middle) spectra and plots of pressure-dependent *g* factor (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in (a) AN and (b) EA at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) at room temperature, measured in a high-pressure cell. The colored plots of the *g* factor (bottom) represent monitoring wavelength of 258 (black), 288 (red), and 310 (blue) nm for AN and 288 (red) and 309 (blue) nm for EA solution, respectively.

であっても両極端である AN と EA の中間に位置する挙動と考えられる。興味深い現象としては、DCM と AN 中の **MUJ2** で観測されたキラリティー反転であり、同様の現象は CHL 中の **MUJ3** でも観測された。また、今回測定を行った圧力下ではキラリティー反転を生じなかった CTC、EA、DCM、AN 中の **MUJ1**、CTC、THF、CHL 中の **MUJ2**、*n*-H、CTC、THF、DCM、AN 中の **MUJ3** に関しては、より高い圧力においてキラリティー反転を引き起こす可能性もある。

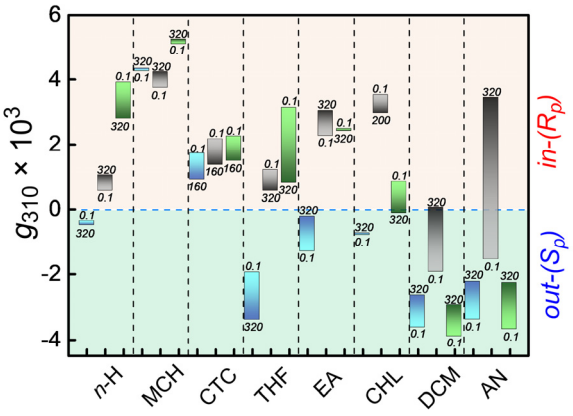


Figure 4-2. Pressure-induced changes of the *g* factor monitored at 310 (± 1) nm (g_{310}) for *in*-(S_p)/*out*-(R_p) enantiomer of **MUJ1** (blue), **MUJ2** (gray), and **MUJ3** (green) in hexane (*n*-H), methylcyclohexane (MCH), carbon tetrachloride (CTC), tetrahydrofuran (THF), ethyl acetate (EA), chloroform (CHL), dichloromethane (DCM), and acetonitrile (AN) at room temperature.

4.3　キラリティー反転のメカニズム

DCM および AN 中の **MUJ2** で観測されたキラリティー反転の起源を調査するため、*in*-(R_p)および *out*-(S_p)コンフォーマーの真空中の最適化構造を DFT により計算し、van der Waals 体積（V_{vdW}）を算出した（**Table 4-1**）。この結果、得られた V_{vdW} は *in*-(R_p)よりも *out*-(S_p)コンフォーマーの方が大きかったが、その差は 0.26–0.36 Å^3 であった。一方で、**MUJ** の全体の体積は 944–1030 Å^3 であり、コンフォーマー間の体積差は全体の体積と比較すると無視できるほど小さいものであった。このため、*in*-(R_p)と *out*-(S_p)コンフォーマー間のΔV_{vdW}は、キラリティー反転の主要な駆動力ではないことが明らかとなった。

Table 4-1. DFT-calculated changes in energy (ΔE) and van der Waals volume upon self-complexation of **MUJs**.

Host	E_{in}[a] / Hartree	$\Delta E_{in\text{-}out}$[b] / kJ mol^{-1}	V_{in}[c] / cm^3 mol^{-1}	$\Delta V_{in\text{-}out}$[d] / cm^3 mol^{-1}
MUJ1	-3271.87492083	0.59	598.88[e]	-0.2
MUJ2	-3203.50573109	3.89	594.26[e]	-0.2
MUJ3	-3579.54900355	-9.25	620.10[e]	-0.2

a: The energy of *in*-(S_p)-**MUJ** geometry-optimized *in vacuo* by the DFT method at the B3LYP/6-31G(d) level. *b*: The energy change upon self-complexation, evaluated by subtracting the energy of *out*-(S_p)-**MUJ** from that of *in*-(S_p)-**MUJ**. *c*: The van der Waals volume of *in*-(S_p)-**MUJ**. *d*: The volume change upon self-complexation, evaluated by subtracting the van der Waals volume of *out*-(S_p)-**MUJ** from that of the *in*-(S_p)-**MUJ**. *e*: The van der Waals volume calculated by Materials Studio 2017.

溶媒によって圧力印加時の *g* 値の挙動が異なることから、**MUJ** の *in*/*out* コンフォメーションの決定には溶媒が重要な役割を果たしていることが推測される。0.1 MPa における各溶媒中の **MUJ2** のコンフォメーションを既報[6a]に基づいて g_{310} の正負から解析した結果（**Table 4-2**）、**MUJ2** は *n*-H、MCH、CTC、THF、EA、CHL 中では *in*-(R_p)、DCM、AN 中では *out*-(S_p)コンフォーマーを優先することが判明した。また、溶媒分子と pillar[5]arene の内部空孔との相互作用を解明するために、MCH 中の 1,4-diethoxypillar[5]arene と今回用いた溶媒分子との平衡定数（K_a）を求めた。なお、MCH は分子自身の大きさが pillar[5]arene 空孔よりも大きく、pillar[5]arene 内部に包接できない溶媒であり、無極性かつ溶媒和をしない溶媒であるため平衡定数の算出に適する溶媒であった。また、1,4-diethoxypillar[5]arene は **MUJ** の内部空孔と同等の空孔を有するため、**MUJ** のモデル化合物に適する分子である。DCM と AN は pillar[5]arene と K_a = 50–550 M^{-1} で包接されるのに対して、他の溶媒では K_a = 4–18 M^{-1} と 1–2 桁低いオーダーであった。このため、DCM と AN に関しては大気圧下において **MUJ2** の架橋部位を押しのけて溶媒分子が包接されたために *out*-(S_p)コンフォーマーを優先したのに対して、pillar[5]arene 環に対して平衡定数の低い溶媒に関しては架橋部位を押しのけられずに *in*-(R_p)コンフォーマーを優先したと考えられる。

架橋部位にポリエーテル骨格を有する **MUJ1** と **MUJ3** に関しては、DCM と AN 中において $g_{310}^{0.1\,MPa}$ が -3.4×10^{-3} – -3.9×10^{-3} であり、**MUJ2** と比較して 2 倍の $g_{310}^{0.1\,MPa}$ 値を示した。この結果は、**MUJ1** と **MUJ3** は **MUJ2** よりも *out*-(S_p)コンフォーマーを優先することを意味している。この現象は、pillar[5]arene 環への溶媒分子の包接と同様に、ポリエーテル環への溶媒の包接によって *out*-(S_p)コンフォーマーがより安定化されていると考えられる。pillar[5]arene 環に対する平衡定数が低い溶媒においては、**MUJ3** の $g_{310}^{0.1\,MPa}$ 値の絶対値は異なるものの **MUJ2** と同じ符号となっている一方で、**MUJ1** の $g_{310}^{0.1\,MPa}$ 値は **MUJ2**、**MUJ3**

とは異なる挙動を示した。つまり、*n*-H、THF、EA、CHL 中においては**MUJ2**、**MUJ3** とは反対の符号の $g_{310}^{0.1\ MPa}$ 値を示した。この結果は、ポリエーテル環の大きさが **MUJ1** の *in*/*out* 平衡に影響を及ぼしていることを示唆している。ここまでの解析により、DCM と AN で観測された **MUJ2** の圧力印加に伴う *out*-(S_p)から *in*-(R_p)へのキラリティー反転は、pillar[5]arene 空孔に包接されていた溶媒分子が圧力によって排除され、ドデカメチレン環が pillar[5]arene 空孔に自己包接したことにより生じた現象であるという仮説が立てられた。

Table 4-2. The *g* factors at 310 (± 1) nm under atmosphere ($g_{310}^{0.1\ MPa}$) and overall pressure susceptivities of g_{310} ($\Delta g/\Delta P$) for **MUJ1**, **MUJ2**, and **MUJ3** in various solvents.

		$g_{310}^{0.1\ MPa\ b}$ / 10^{-3}			$\Delta g/\Delta P^{c}$ / TPa^{-1}		
Solvent	$E_T(30)^a$	**MUJ1**	**MUJ2**	**MUJ3**	**MUJ1**	**MUJ2**	**MUJ3**
n-H	30.9	-0.2	+0.6	+3.4	-0.7	+1.4	-2.6
MCH[d]	~31	+4.1	+3.7	+4.9	+0.6	+1.5	+0.9
CTC[d]	32.5	+1.7	+2.0	+2.2	-5.1[e]	-4.8[e]	-4.7[e]
THF[d]	37.4	-1.9	+1.2	+3.1	-4.9	-2.0	-7.1
EA	38.1	-1.2	+2.3	+2.4	+3.4	+2.4	-0.2
CHL[d]	39.1	-0.8	+3.4	+0.8	-0.0	-2.8[f]	-2.9
DCM	41.1	-3.6	-1.9	-3.9	+3.0	+5.9	+3.0
AN	46.0	-3.4	-1.6	-3.7	+3.5	+15.6	+4.2

a: Empirical solvent polarity parameter using Reichardt's dye (betaine 30)[10]. *b*: Positive (negative) $g_{310}^{0.1\ MPa}$ value indicates preference for the in (out) conformer at atmosphere. *c*: $\Delta g/\Delta P = (g_{310}^{P max} - g_{310}^{0.1\ MPa})/(P_{max} - 0.1\ MPa)$; the pressure range applied (ΔP): 0.1-320 MPa, unless noted otherwise. Positive (negative) $\Delta g/\Delta P$ value represents equilibrium shift to the *in*-(R_p) (*out*-(S_p)) conformer upon pressurization. *d*: Too bulky to be fully accommodated in the pillar[5]arene cavity (4.7 Å i.d.)[11]. *e*: ΔP; 0.1-160 MPa. *f*: ΔP; 0.1-200 MPa.

この仮説を実証し *in*/*out* 平衡に対する圧力の影響を定量的に議論するために、観測された g_{310} 値から *in*/*out* 比または平衡定数（$K_{in/out} = [in]/[out]$）を推定することを試みた。この推定を行うために、真の **MUJ** の g_{310} 値（g_{310}^{in} または g_{310}^{out}）を求める必要がある。この真値を求めるために、pillar[5]arene 空孔に対する平衡定数が最も高いゲスト分子の 1 つである 1,4-dicyanobutane（DCB, **Figure 4-3**）[12] を用いて、**MUJ** の溶液に DCB を大過剰に添加し、**MUJ** の架橋部位を pillar[5]arene 空孔から完全に追い出すことにより求めた。**MUJ** に対して 2000 等量まで DCB を加えることにより g_{310} 値は徐々に増加し、すべての溶液で平坦値に達した。この時に得られた臨界値は、**MUJ** の純粋な *out*-(S_p)コンフォーマーの g_{310} 値を g_{310}^{out} とみなすことができる。しかし、架橋部位に取り込まれた溶媒分子の影響により **MUJ1**、**MUJ2**、**MUJ3** において g_{310}^{out} 値は近しい値ではなく、**MUJ1** では **MUJ3** から 20–30%減少した値となり、溶媒極性の上昇に伴って 15–37%減少した値となった。なお、CTC に関しては 46–47%減少した値を示し、その理由は不明である。これらの結果は、g_{310}^{in} 値を適切に見積もることが可能であっても、値が内的・外的要因に大きく左右されることを意味しており、$g_{310}^{in} = -g_{310}^{out}$ とすることは不適切と考えられる。また、**MUJ** の純粋な *in*-(R_p)コンフォーマーの g_{310} 値（g_{310}^{in}）を実験的に見積もることは、架橋部位を pillar[5]arene 空孔に完全に包接させる適切な方法がないために不可能であった。

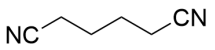


Figure 4-3. Chemical structure of 1,4-dicyanobutane.

定量的に議論することが不可能であるため、半定量的な値として 310 nm におけるキロプティカル特性（g_{310}）の圧力応答性として$\Delta g/\Delta P = (g_{310}^{P max} - g_{310}^{0.1\ MPa})/(P_{max} - 0.1\ MPa)$を定義する（**Table 4-2**）。なお、圧

力応答性は測定を行った全圧力範囲において均一ではないことに注意が必要である。この$\Delta g/\Delta P$ により **MUJ2** を評価すると、DCM（+5.9 TPa^{-1}）および AN（+15.6 TPa^{-1}）では大きな正の値を示したが、他の溶媒では+2.4 – -4.8 TPa^{-1} の範囲で正または負の値を示した。これらの解析の結果、**MUJ2** の圧力によるキラリティー反転は次のように説明できる。DCM と AN は大気圧下において小さな負の $g_{310}^{0.1\ MPa}$ 値を示しており、加圧すると大きな正の圧力応答性（$\Delta g/\Delta P$ = +5.9、+15.6 TPa^{-1}）によって負の $g_{310}^{0.1\ MPa}$ 値を容易に相殺し、結果として 320 MPa までの圧力印加により g_{310} 値の符号が逆転する。一方で、*n*-H、MCH、EA の$\Delta g/\Delta P$ は $g_{310}^{0.1\ MPa}$ 値と同じ符号を示しており、加圧による正負の反転は起こりえないと予想される。また、CTC と THF においては$\Delta g/\Delta P$ と $g_{310}^{0.1\ MPa}$ 値は逆の符号を有しているが、$\Delta g/\Delta P$ の絶対値が小さいため、$g_{310}^{0.1\ MPa}$ 値を相殺することができなかった。

極性溶媒である DCM と AN に対して、**MUJ1** と **MUJ3** は **MUJ2** よりも圧力応答性が低く、$\Delta g/\Delta P$ は +3.0 – +4.2 TPa^{-1} であった。この値は、*out*-(S_p)コンフォーマーのポリエーテル環が溶媒和されることにより安定化され、結果として *out*⇀*in* の平衡が妨げられる方向へ平衡が移動してしまったと考えられる。極性の低い溶媒の中で、CTC、THF および CHL に関しては全ての MUJ において負の$\Delta g/\Delta P$ 値を示した。溶媒和を考慮すると *out*-(S_p)コンフォーマーの体積は *in*-(R_p)コンフォーマーよりも大きいと考えられるため、負の$\Delta g/\Delta P$ 値は体積差ではない他のメカニズムによって駆動していると考えられる。CTC、THF および CHL 分子は pillar[5]arene 空孔に完全に入り込むには大きすぎるが、pillar[5]arene の縁に修飾されており大きく開口しているエトキシ基部分にとどまっている可能性が挙げられる。実際に、等温滴定型カロリーメトリー（Isothermal Titration Calorimetry, ITC）により THF は大気圧下において MCH 中の 1,4-diethoxypillar[5]arene に対して K_a = 4.12 M^{-1} で弱く結合していることが判明した。THF の実験を行った 1 mM の 1,4-diethoxypillar[5]arene に対する CTC および CHL の滴定においては、検出可能な熱は生じなかったため、ITC により平衡定数を算出することはできなかった。そこで、MCH-d_{14} 溶媒を用いた 1,4-diethoxypillar[5]arene の ^{1}H-NMR を測定し、2.8 M の CHL 存在下において芳香族領域およびエトキシ基に由来するプロトンの低磁場シフト（0.10–0.13 ppm）が観測された。このプロトンのシフトを 1:1 の錯形成比で解析を行った結果、$K_a = 0.63 \pm 0.02\ M^{-1}$ と算出された。CHL とは対照的に 5.18 M の CTC が共存した MCH-d_{14} 中の 1,4-diethoxypillar[5]arene の ^{1}H-NMR においては、プロトンの高磁場シフト（0.005–0.045 ppm）が観測されたが、CHL や AN が共存した場合とはシフト幅が小さく、シフトの方向も逆方向であった。したがって、CTC 添加時のプロトンのシフトは錯形成とは無関係であり、溶媒の極性が変化したことに起因すると結論付けた。この結論は、CTC 中の 3 つの **MUJ** で観測された圧力依存性の挙動が似通っていることと一致している。これらの結果より、1,4-diethoxypillar[5]arene は THF および CHL をエトキシ基により大きく開口された pillar[5]arene の縁の部分と弱く相互作用していることが明らかとなった。この相互作用の結果と CHL 溶媒中における高圧下の **MUJ** の CD スペクトルの変化を考慮すると、高圧下においては pillar[5]arene の縁の部分と巨大溶媒分子との相互作用が促進されていると推測される。

4.4　キラリティー反転の可逆性および応答の迅速性

AN 中の **MUJ2** に対して 40 MPa および 200 MPa の加圧–減圧サイクルを繰り返して測定した結果、**Figure 4-4** に示すように同程度の正負の CD シグナルが交互に再現よく現れた。また、加圧、減圧すると直ちに CD シグナルが変化しており、*in/out* 平衡が速い速度で生じていることが明らかとなった。この結果より、AN 中の **MUJ2** は圧力によって駆動される超分子キロプティカルスイッチングデバイスとしての応用が期待される [13]。

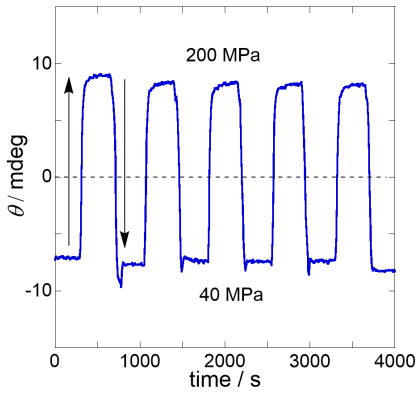


Figure 4-4. The ellipticity changes monitored at 309 nm of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in AN upon repeated pressurization-depressurization cycles between 40 and 200 MPa.

4.5　結言

本章では、シクロファン型 pillar[5]arene である **MUJ** を用いて静水圧効果を調査した。この結果、pillar[5]arene の内部空孔に溶媒分子が強く包接される極性溶媒中（DCM や AN）においては、静水圧下で包接されていた溶媒分子が放出され、架橋部位が自己包接されて *in*-(R_p)/*out*-(S_p)の平衡が移動することに伴い、キラリティーの反転を引き起こした。また、このキラリティーの反転は過去最高の異方性因子（*g* factor）の変化を伴った。

このように、外部刺激によって容易にコンフォメーション変化を引き起こす **MUJ** は、圧力・温度・溶媒などの外部因子によって制御可能な分子機械やピエゾ応答性材料への応用が期待される。また、天然に存在する超分子系や人工的に作られた超分子系への圧力効果の解明の一助になると考えられる [14]。また、本章で得られた知見を用いて **MUJ** 骨格を有する化学センサーを構築することで、UV/vis スペクトルでは変化が小さい系においても 0.2 cm^3 mol^{-1} の体積変化に基づき、静水圧下では CD シグナルの反転によってシグナルを増幅できると考えられる。

4.6　実験項

実験装置: UV スペクトルは日本分光（株）の V-560 で測定した。CD スペクトルは、日本分光（株）の J-820YH で測定した。すべてのサンプル溶液は光路長が 2 mm の高圧セルを用いて測定した。UV および CD スペクトルは、自作の高圧装置を用いて行った。この高圧装置の詳細は既報 [7e] および第 1 章に記した。^{1}H および ^{13}C NMR は Bruker Corp.の AV II-400 で測定した。等温滴定型カロリーメトリーは、Malvern Panalytical Ltd.の VP-ITC で測定した。

試薬およびサンプル: 分光測定グレードの *n*-H、MCH、CTC、THF、EA、CHL、DCM および AN を精製せずにそのまま分光測定の溶媒として用いた。**MUJ1**、**MUJ2** および **MUJ3** は既報 [6a] の通りに合成した。

計算化学: 密度汎関数法による構造最適化は、基底状態における B3LYP/6-31G(d)の汎関数/基底関数を用いて行った。また、全ての計算は Gaussian 09W[15] により導出された。van dar Waals 体積は、構造最適化された **MUJ** の *in*-(R_p)/*out*-(S_p)コンフォーマーに基づいて、Materials Studio 2017 により算出された。

ITC 測定: ゲストとなる溶媒の MCH 溶液（300–350 mM）を大気圧下、25 °C の条件下で ITC 用キュベットに含まれる 1,4-diethoxypillar[5]arene の MCH 溶液（1.0 mM）に対して撹拌しながら加えた。等温滴定曲線は 1:1 の錯形成比の仮定の基、平衡定数（K_a）および熱力学パラメータ（ΔH^o、ΔS^o）を算出した。なお、検出可能な発熱を示さなかった CTC と CHL、MCH と混合しない AN に関しては、滴定に伴う ^{1}H NMR（室温）のスペクトル変化により K_a の値のみを算出した。

4.7　補遺

in-(R_p)/*out*-(S_p)-MUJ の圧力依存 UV および CD スペクトル

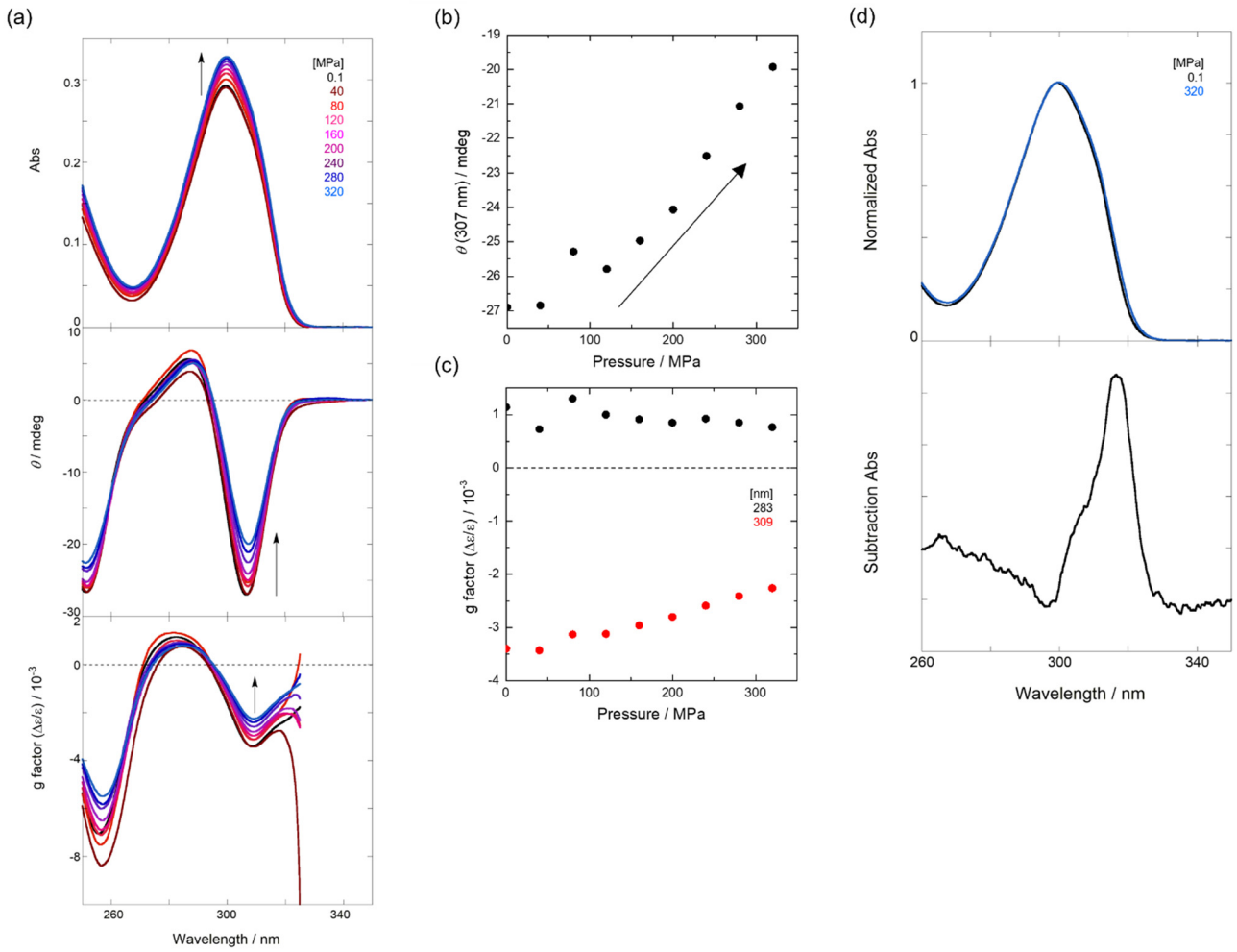


Figure 4-S1. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (104 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in AN at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 307 nm and (c) anisotropy changes at 283 (black) and 309 nm (red) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** in AN as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (104 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in AN at room temperature, measured in a high-pressure cell.

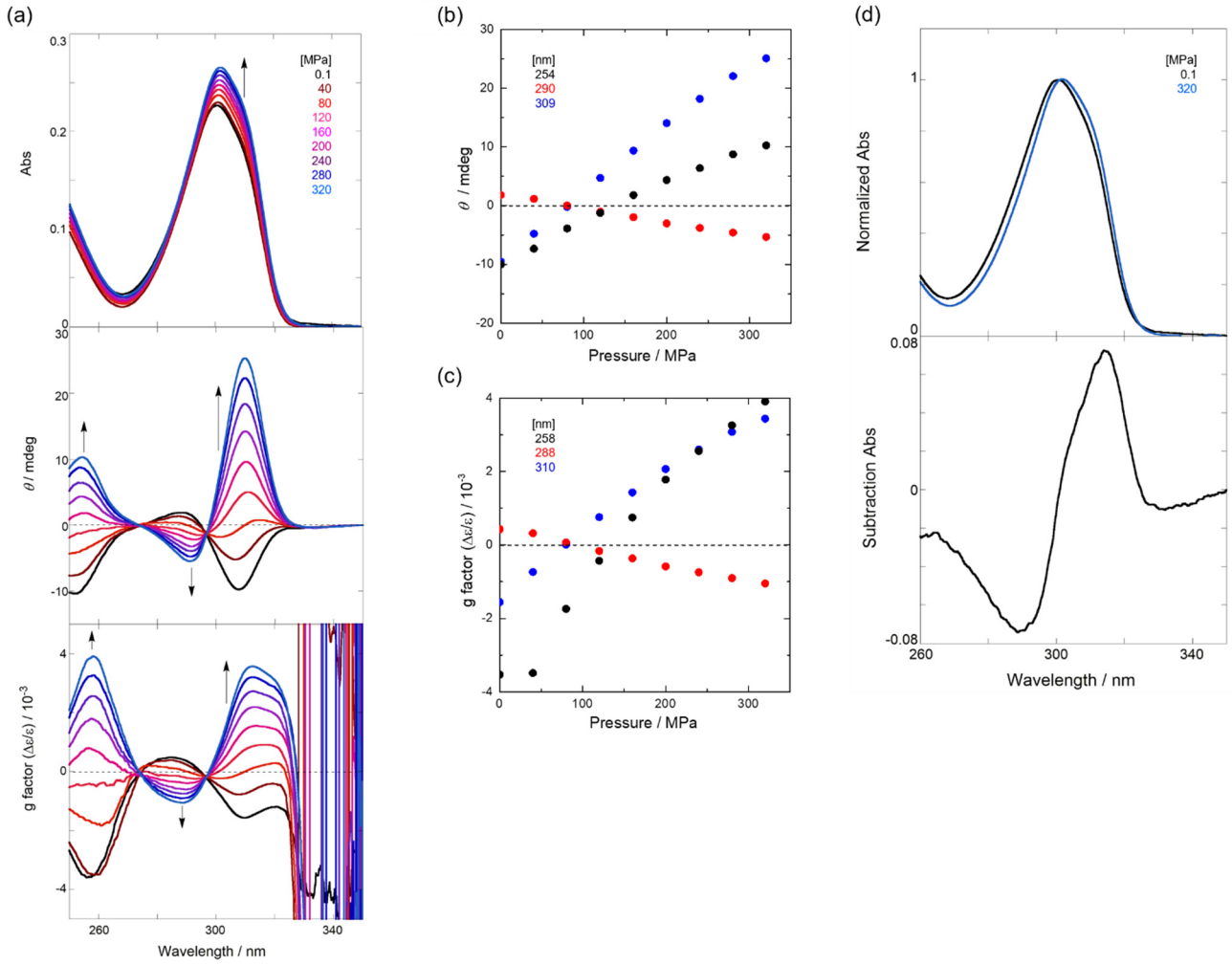


Figure 4-S2. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (92 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in AN at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 254 (black), 290 (red), and 309 nm (blue) and (c) anisotropy changes at 258 (black), 288 (red), and 310 nm (blue) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in AN as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (92 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in AN at room temperature, measured in a high-pressure cell.

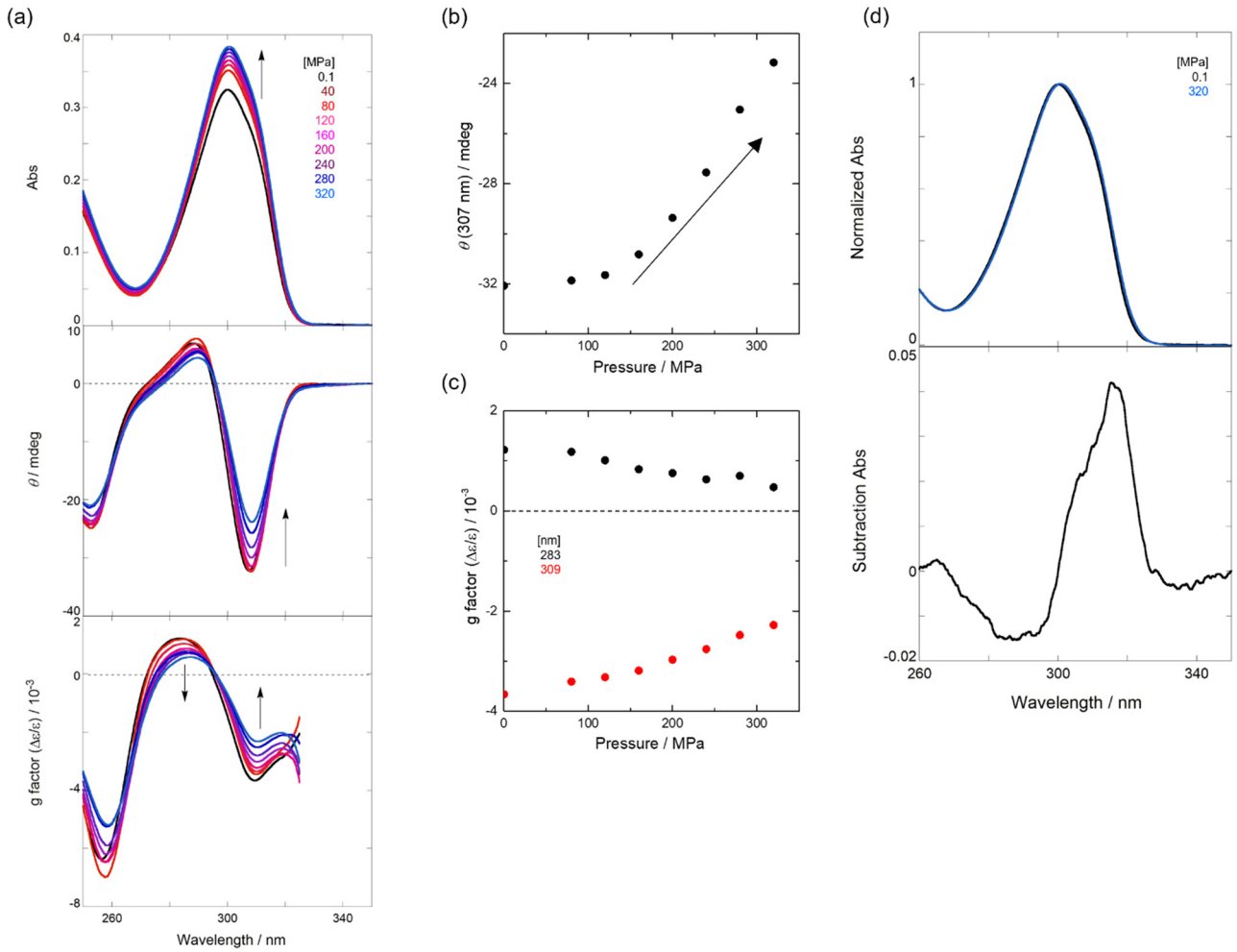


Figure 4-S3. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (98 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in AN at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 307 nm and (c) anisotropy changes at 283 (black) and 309 nm (red) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** in AN as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (98 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in AN at room temperature, measured in a high-pressure cell.

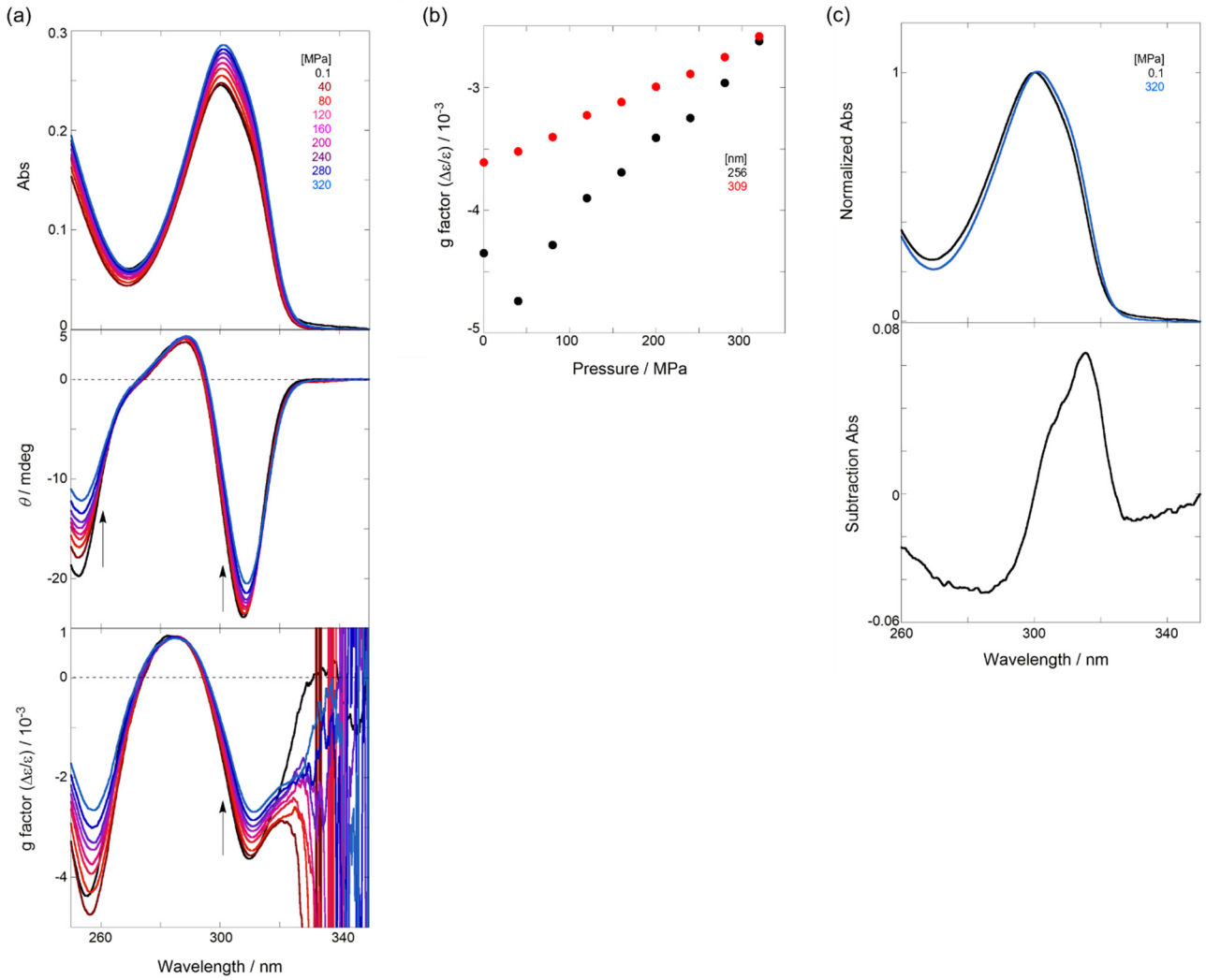


Figure 4-S4. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (84 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in DCM at room temperature, measured in a high-pressure cell. (b) Plots of anisotropy changes at 256 (black) and 309 nm (red) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** in DCM as a function of pressure. (c) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (84 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in DCM at room temperature, measured in a high-pressure cell.

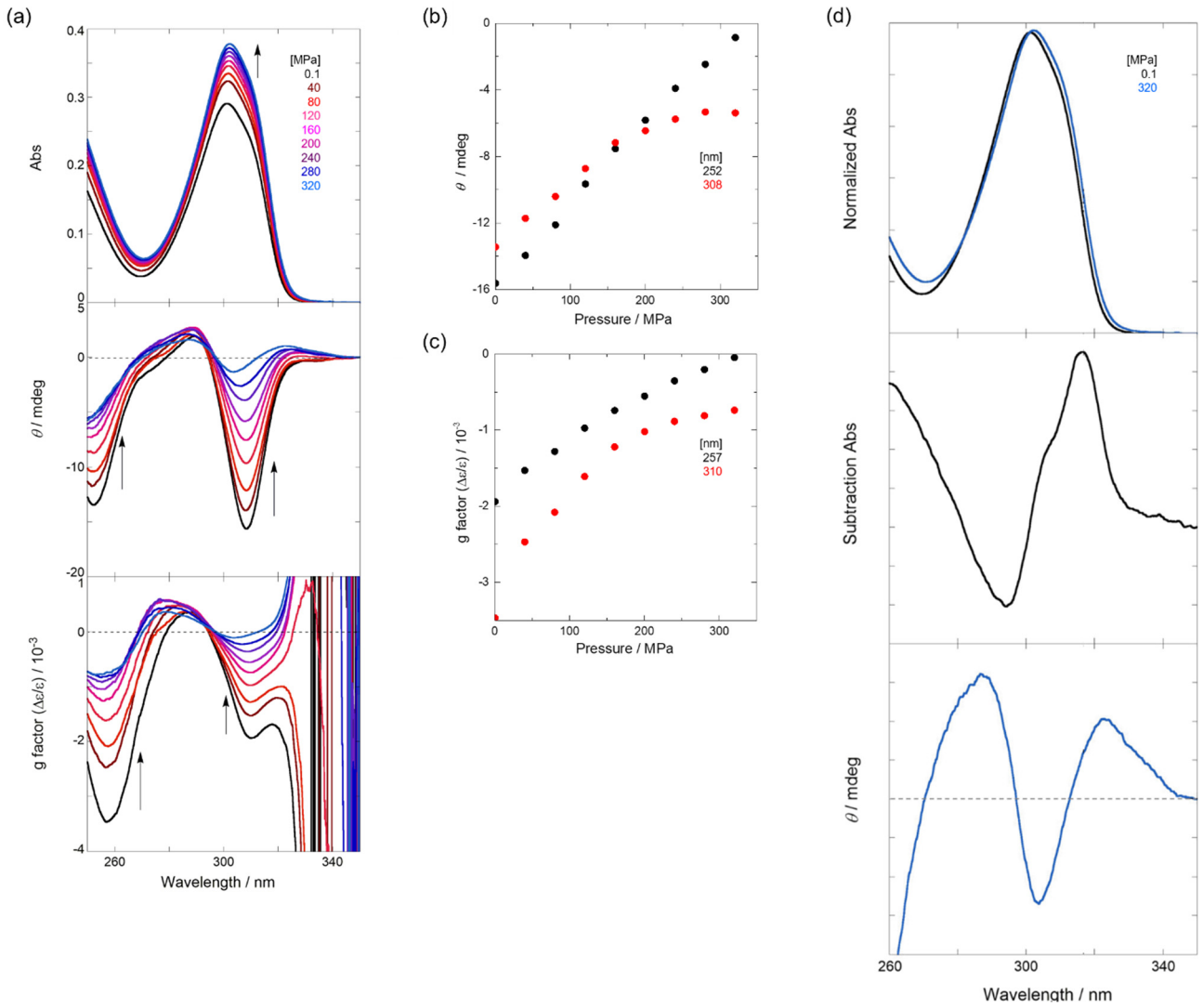


Figure 4-S5. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (90 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in DCM at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 252 (red) and 308 nm (black) and (c) anisotropy changes at 257 (black) and 310 nm (red) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in DCM as a function of pressure. (d) Normalized UV (top), subtraction UV (middle), and CD spectra (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (90 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in DCM at room temperature, measured in a high-pressure cell.

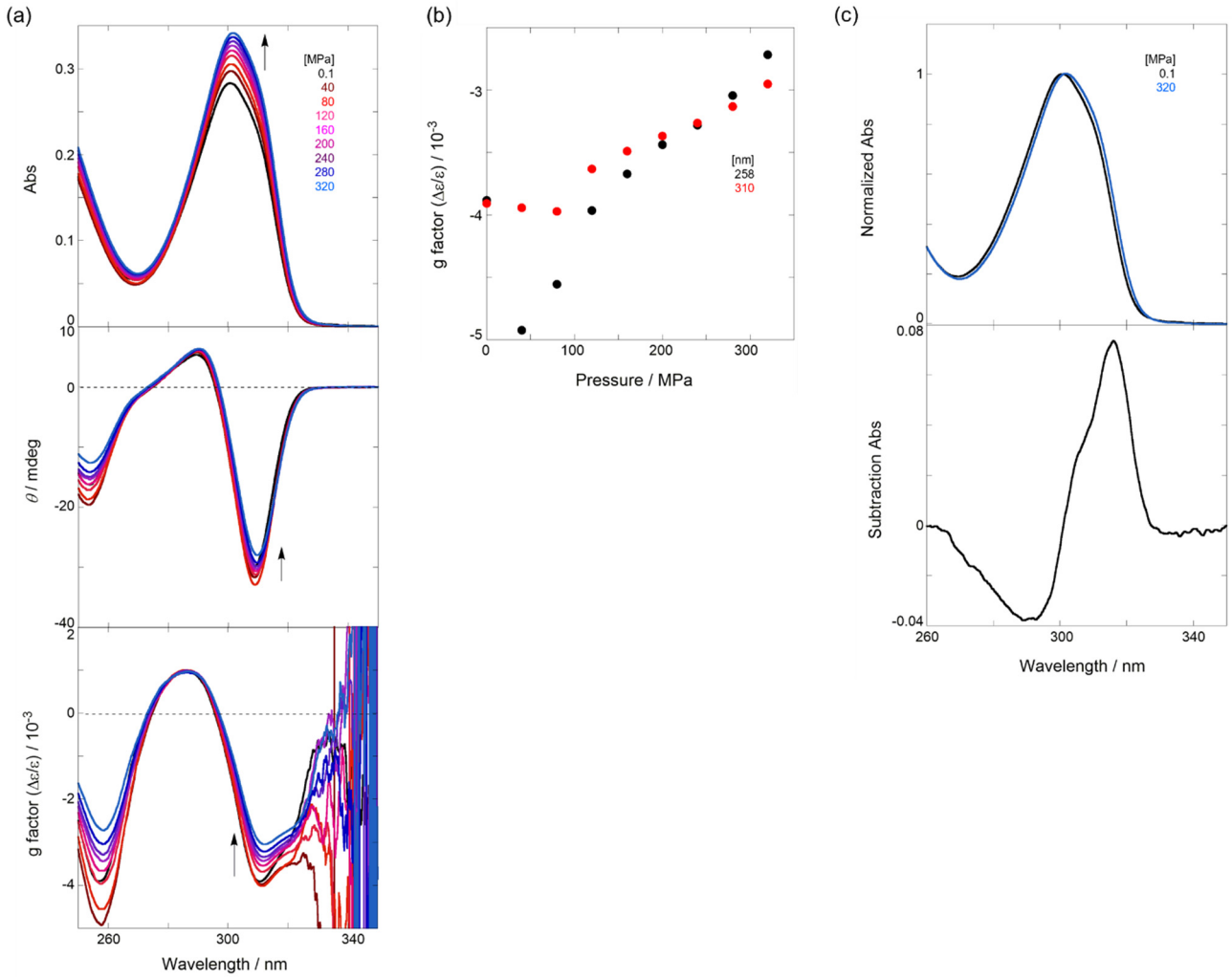


Figure 4-S6. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (89 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in DCM at room temperature, measured in a high-pressure cell. (b) Plots of anisotropy changes at 258 (black) and 310 nm (red) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** in DCM as a function of pressure. (c) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (90 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in DCM at room temperature, measured in a high-pressure cell.

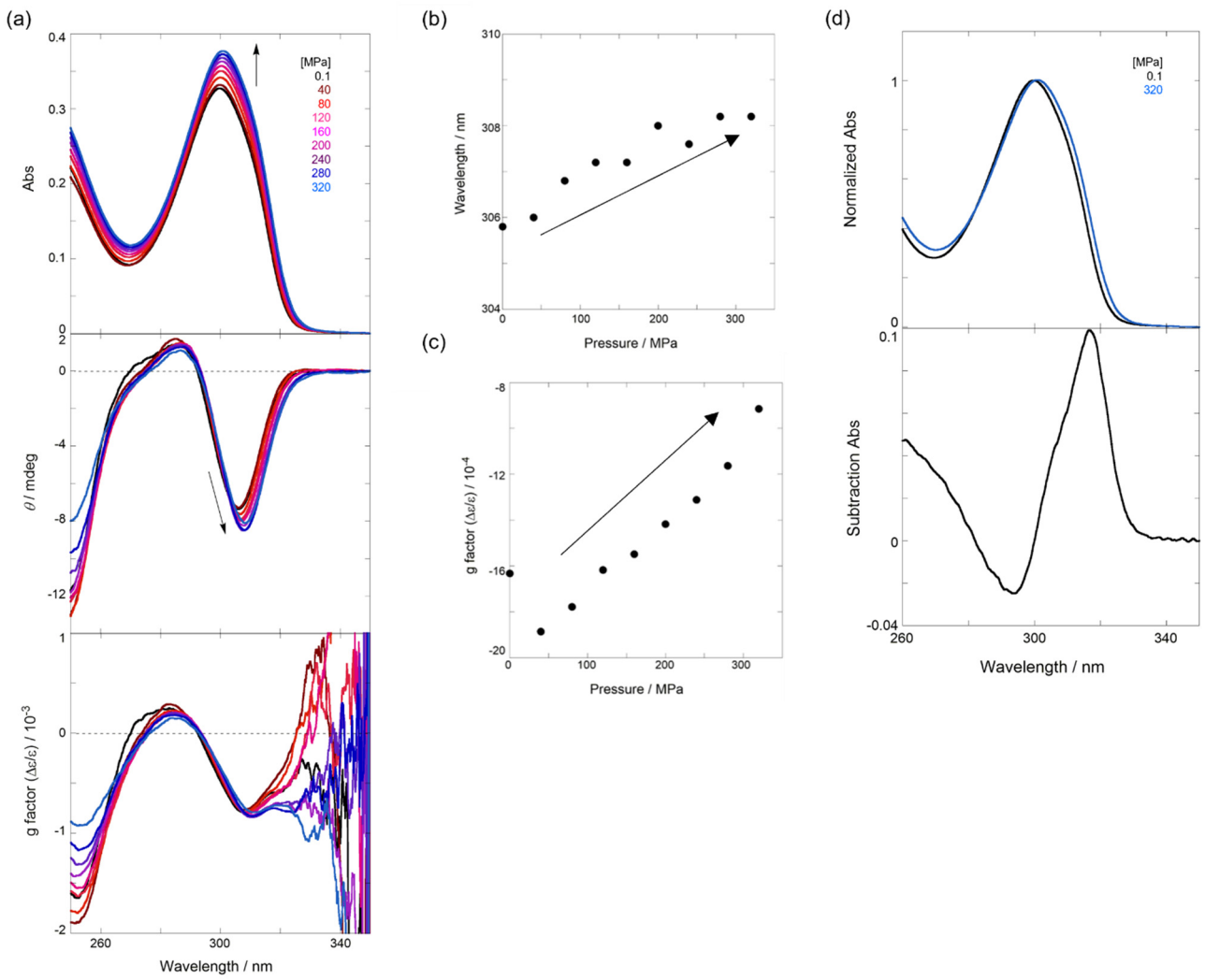


Figure 4-S7. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (111 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in CHL at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity maxima and (c) anisotropy changes at 253 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** in CHL as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (111 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in CHL at room temperature, measured in a high-pressure cell.

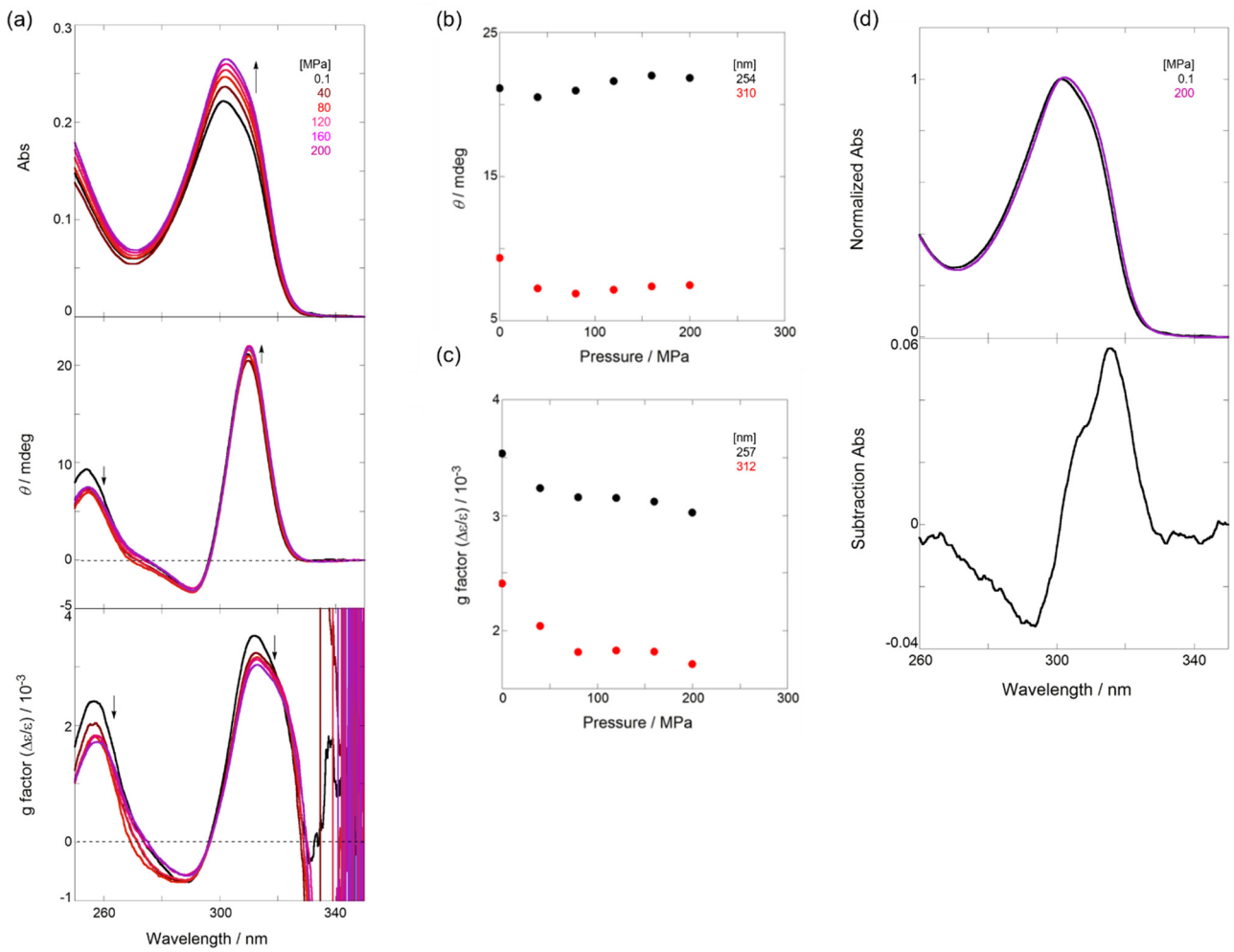


Figure 4-S8. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (83 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, and 200 MPa (from black to purple) in CHL at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 254 (red) and 310 nm (black) and (c) anisotropy changes at 257 (red) and 312 nm (black) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in CHL as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (83 μM) at 0.1 (black) and 200 MPa (purple) in CHL at room temperature, measured in a high-pressure cell.

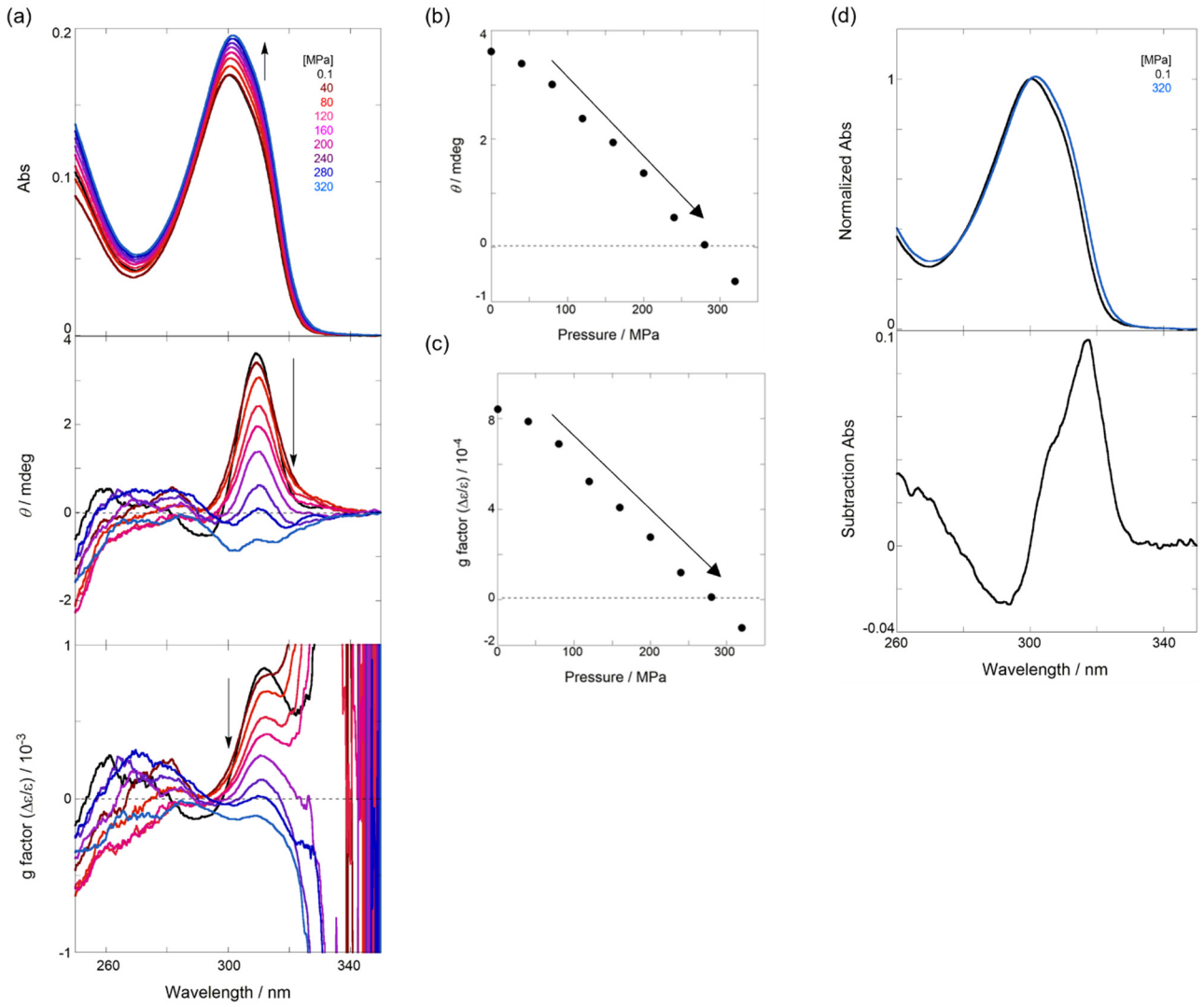


Figure 4-S9. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (71 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in CHL at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 309 nm and (c) anisotropy changes at 311 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** in CHL as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (111 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in CHL at room temperature, measured in a high-pressure cell.

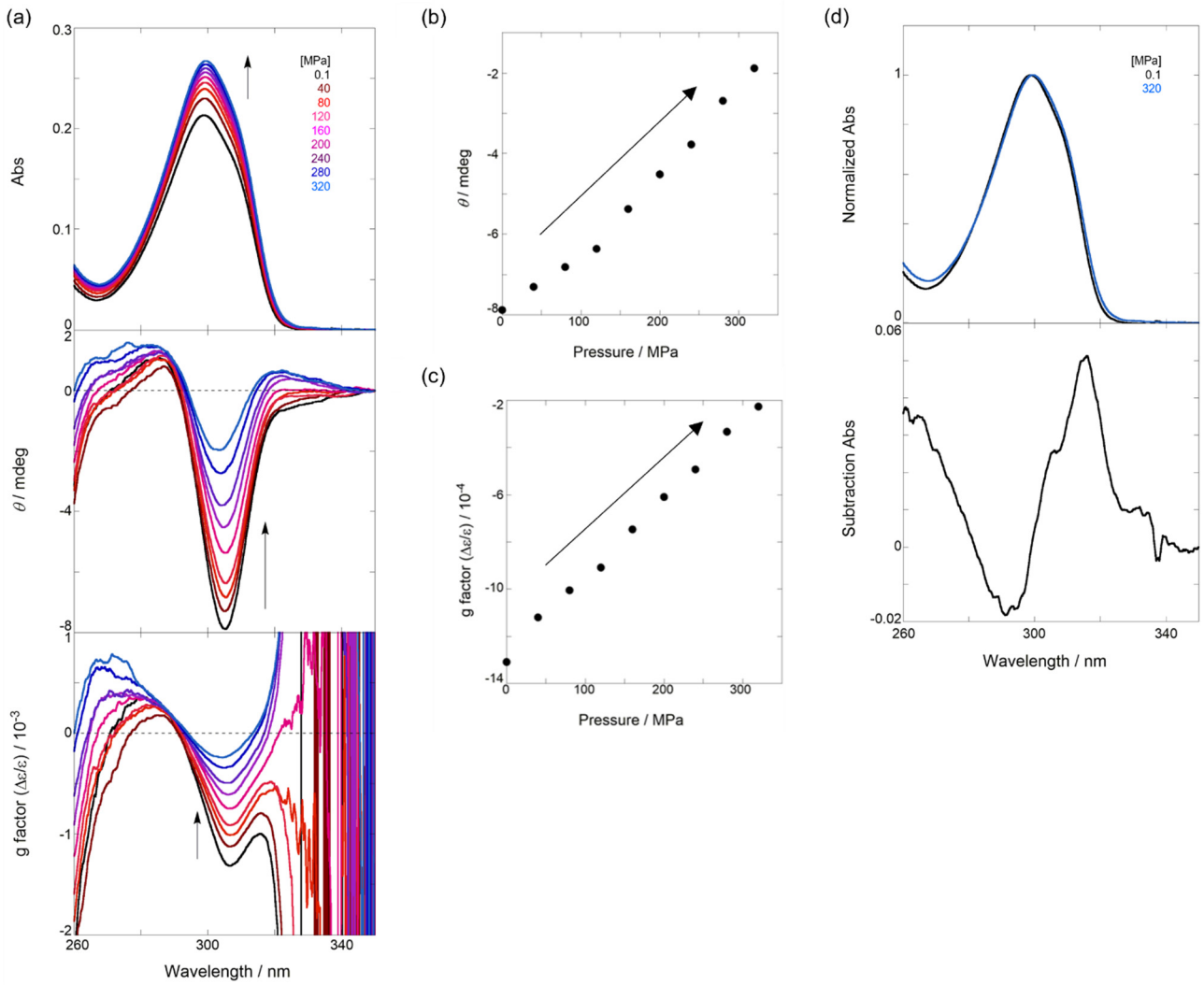


Figure 4-S10. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (94 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in EA at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 305 nm and (c) anisotropy changes at 306 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** in EA as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (111 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in EA at room temperature, measured in a high-pressure cell.

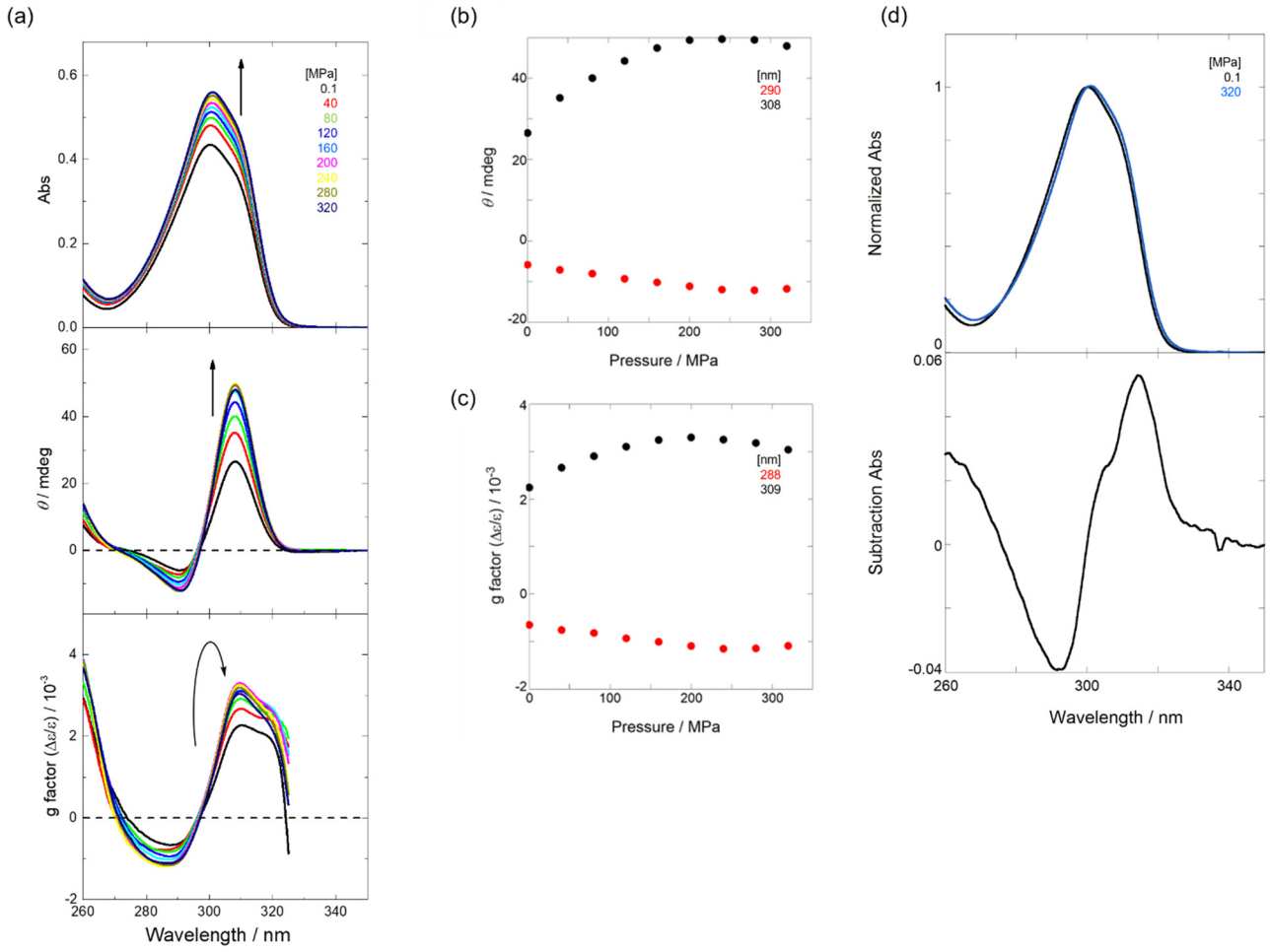


Figure 4-S11. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (136 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to blue) in EA at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 290 (red) and 308 nm (black) and (c) anisotropy changes at 288 (red) and 309 nm (black) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in EA as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (136 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in EA at room temperature, measured in a high-pressure cell.

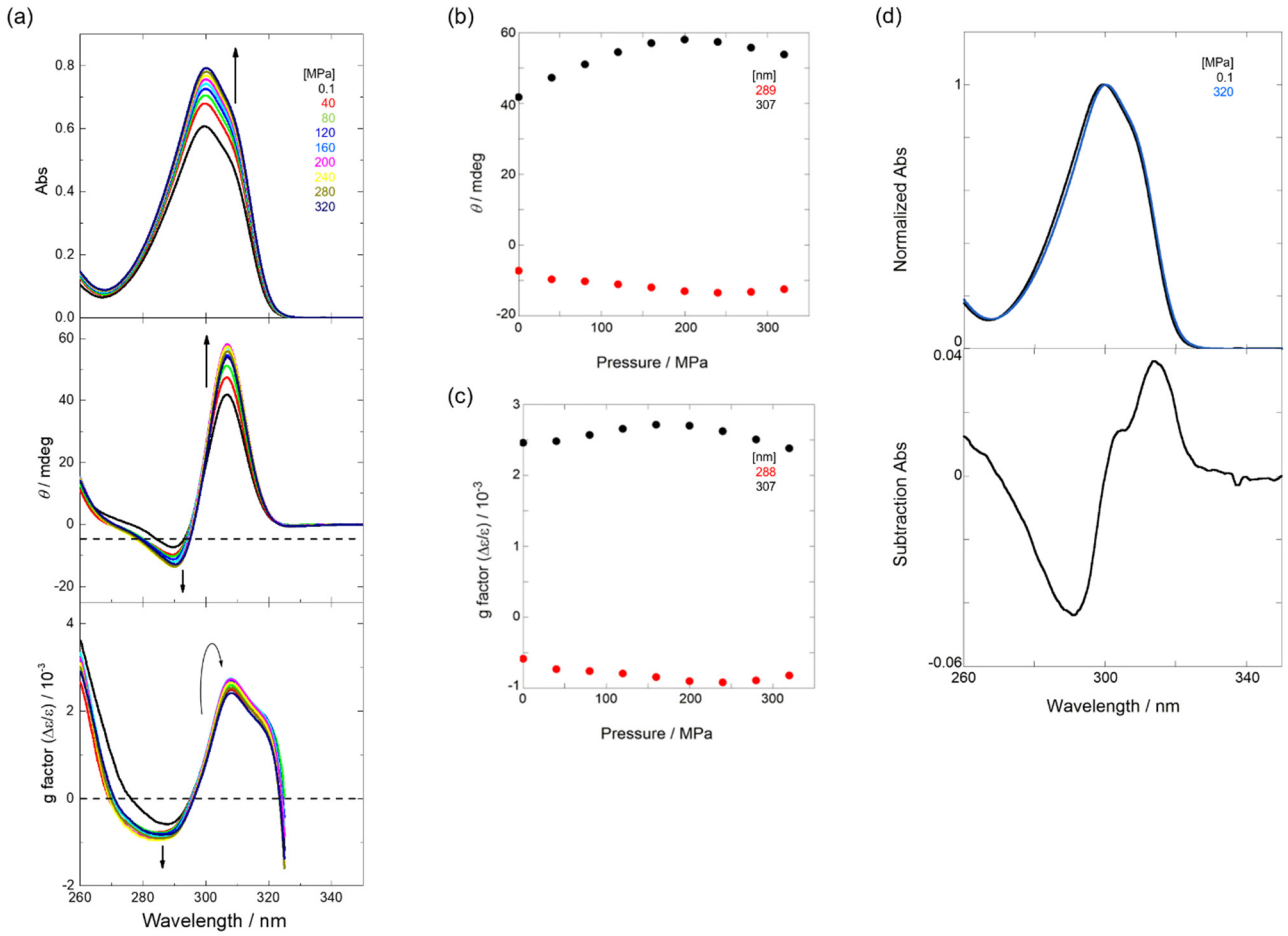


Figure 4-S12. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (179 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to blue) in EA at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 289 (red) and 307 nm (black) and (c) anisotropy changes at 288 (red) and 307 nm (black) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** in EA as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (179 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in EA at room temperature, measured in a high-pressure cell.

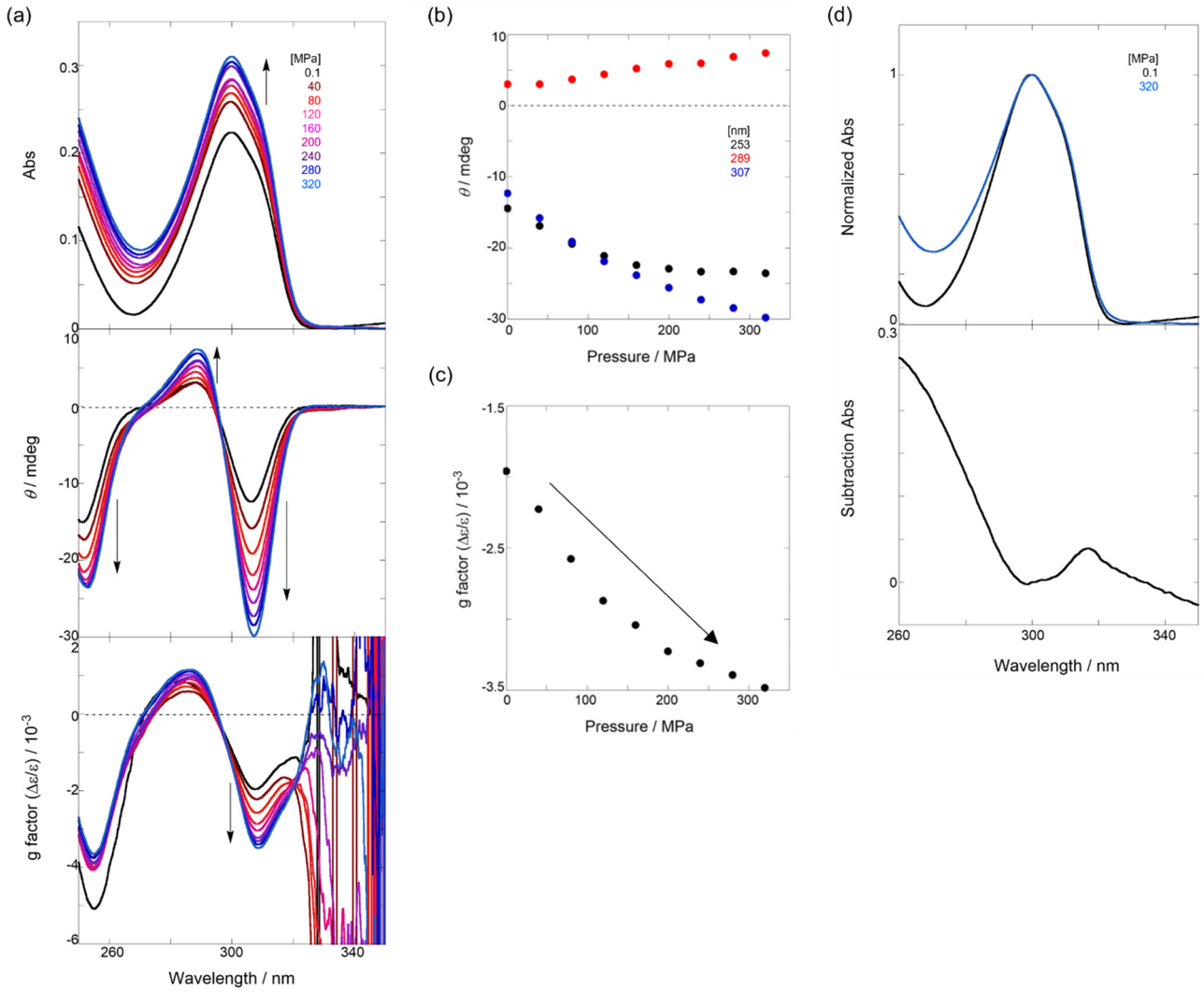


Figure 4-S13. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (97 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in THF at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 253 (black), 289 (red), and 307 nm (blue) and (c) anisotropy changes at 308 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** in THF as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (97 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in THF at room temperature, measured in a high-pressure cell.

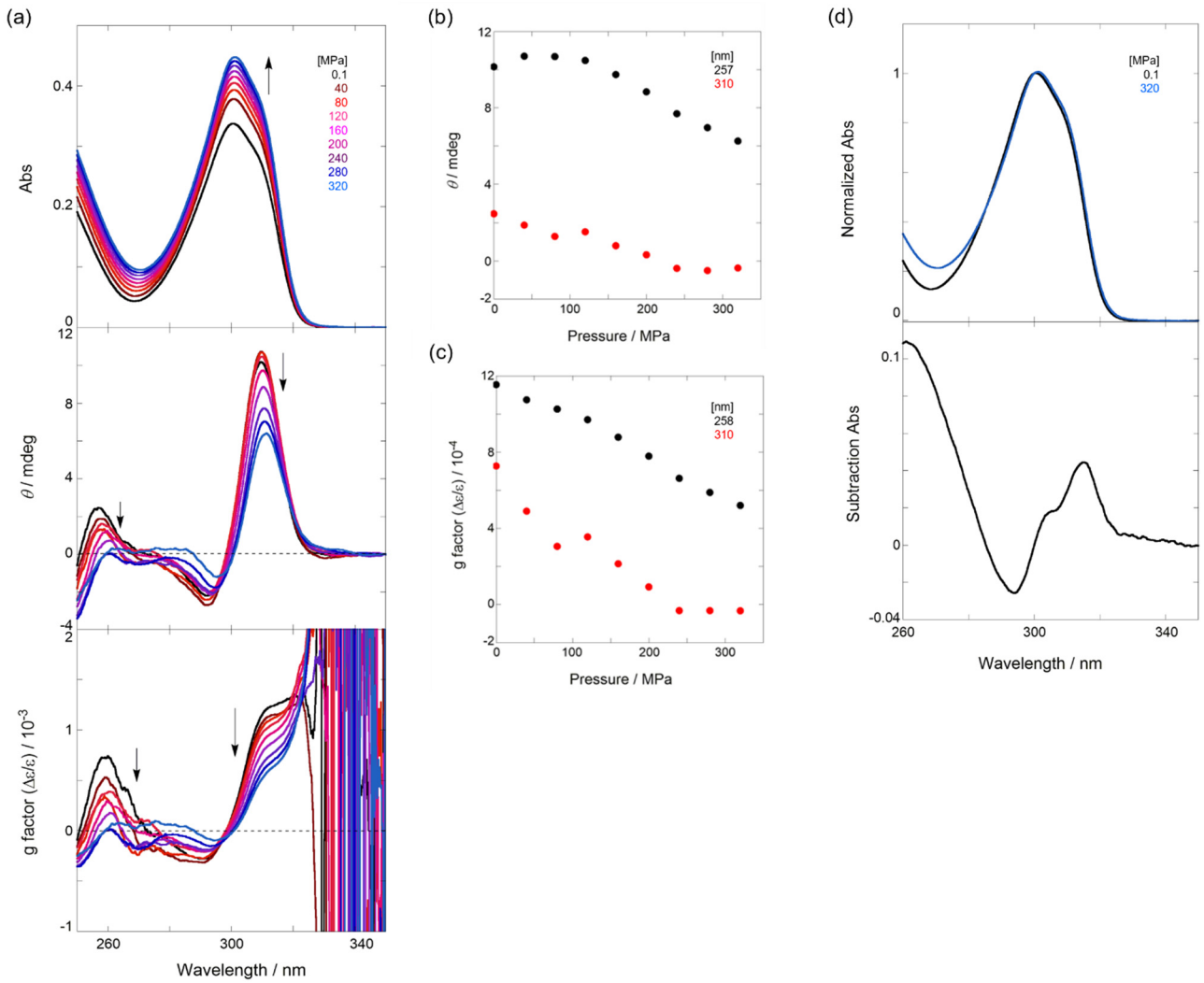


Figure 4-S14. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (93 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in THF at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 257 (red) and 310 nm (black) and (c) anisotropy changes at 258 (red) and 310 nm (black) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in THF as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (93 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in THF at room temperature, measured in a high-pressure cell.

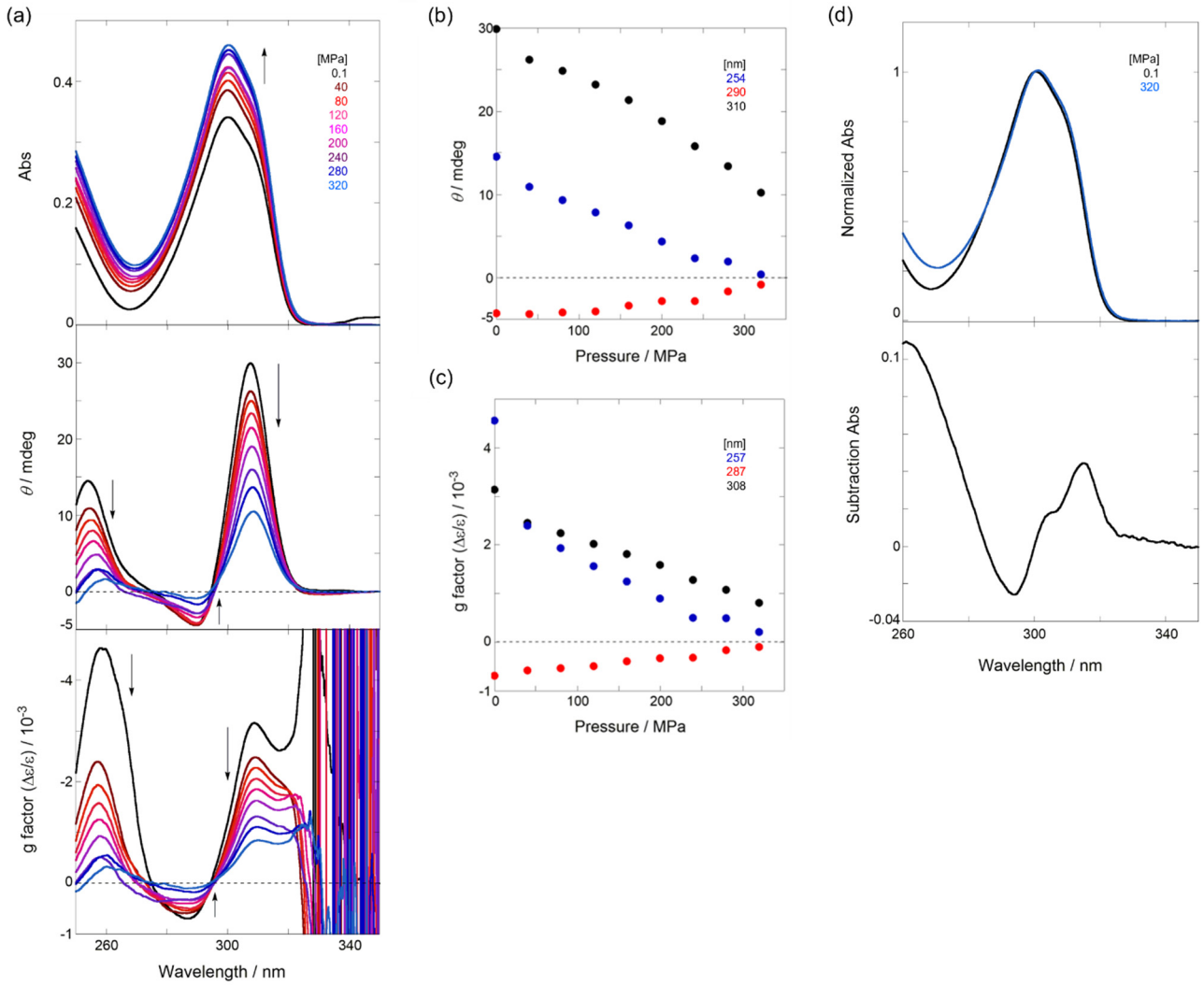


Figure 4-S15. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (60 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in THF at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 254 (blue), 290 (red), and 310 nm (black) and (c) anisotropy changes at 257 (blue), 287 (red), and 308 nm (black) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** in THF as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (60 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in THF at room temperature, measured in a high-pressure cell.

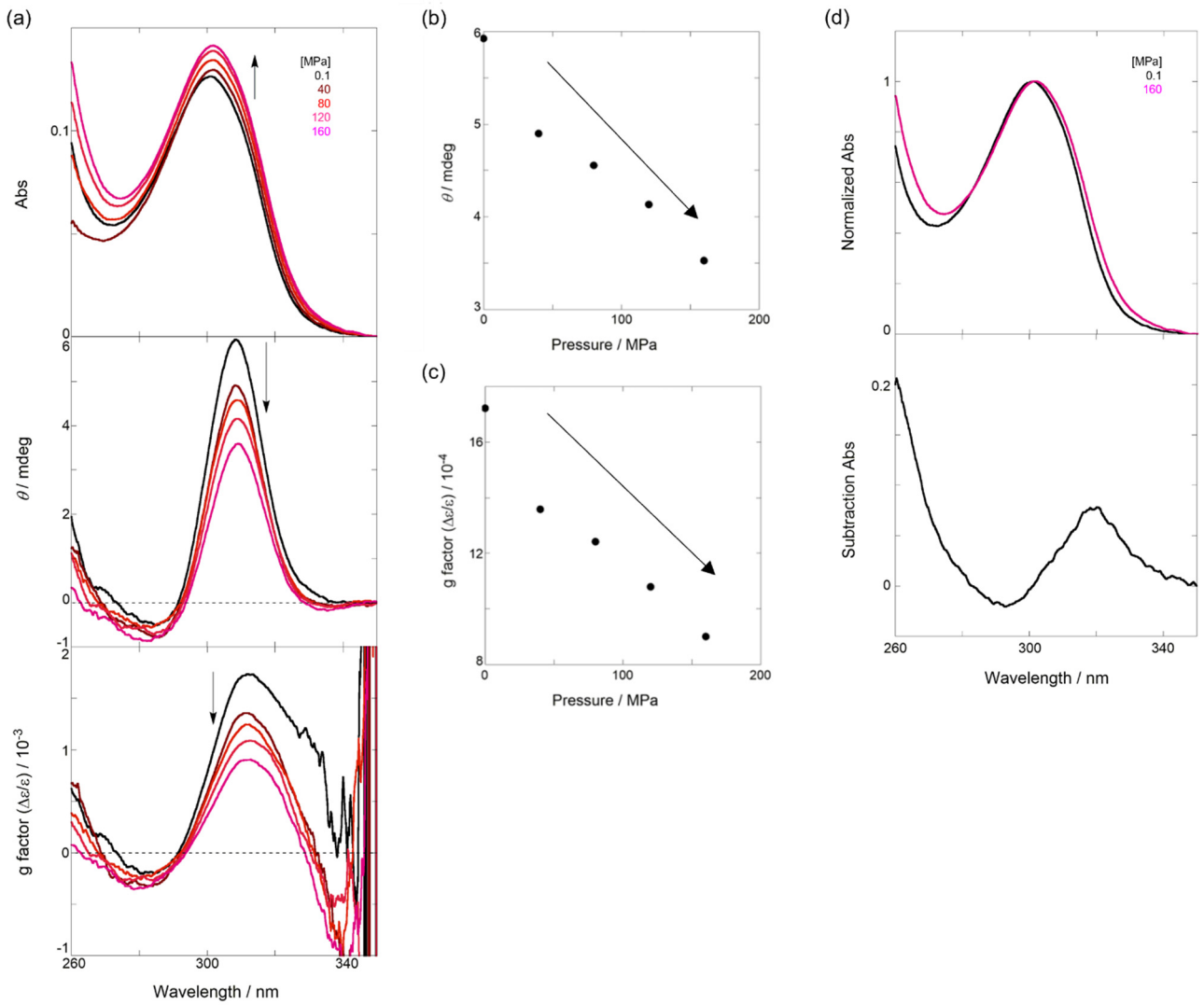


Figure 4-S16. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (91 μM) at 0.1, 40, 80, 120, and 160 MPa (from black to pink) in CTC at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 308 nm and (c) anisotropy changes at 311 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** in CTC as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (60 μM) at 0.1 (black) and 160 MPa (pink) in CTC at room temperature, measured in a high-pressure cell.

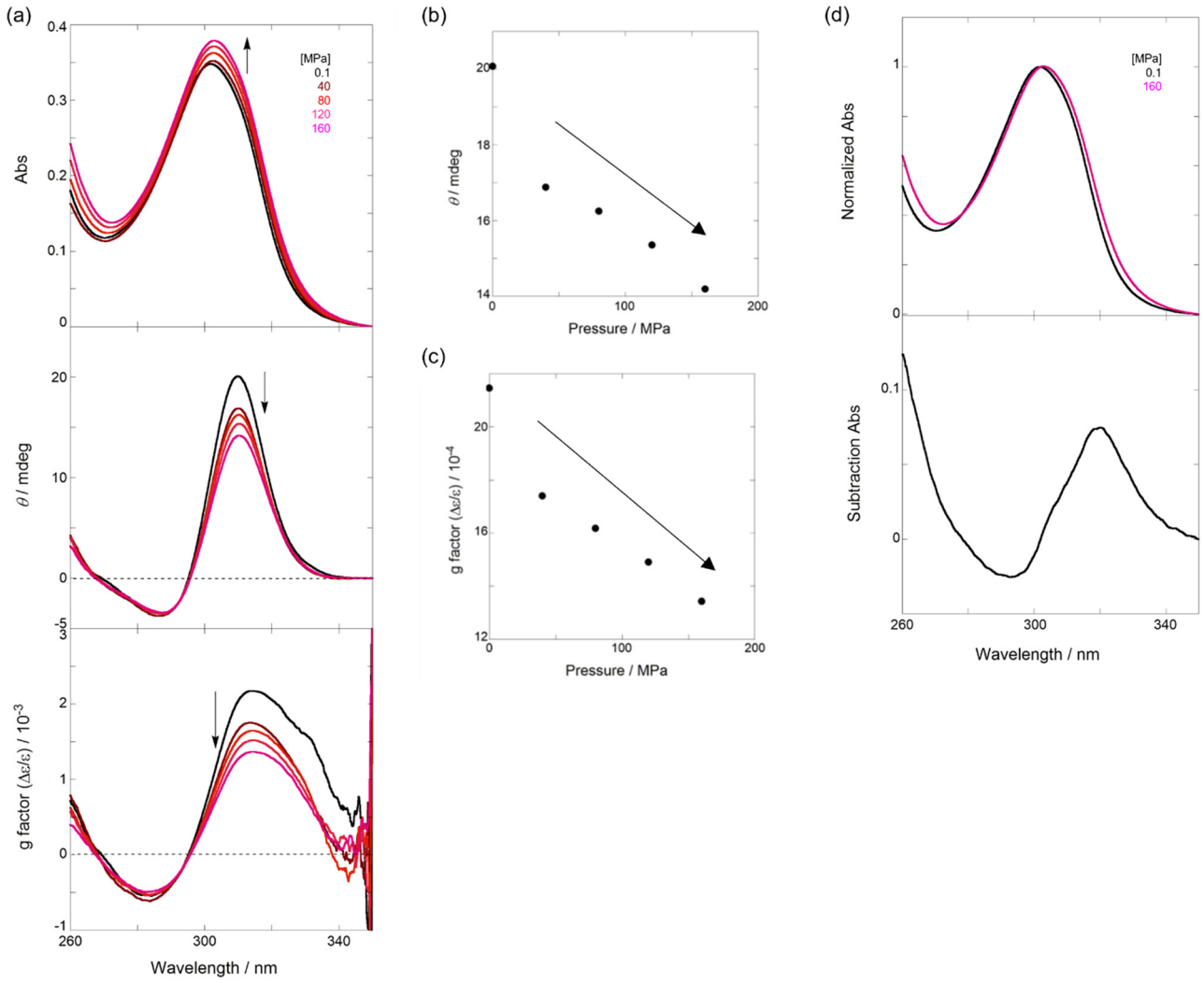


Figure 4-S17. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (120 μM) at 0.1, 40, 80, 120, and 160 MPa (from black to pink) in CTC at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 310 nm and (c) anisotropy changes at 312 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in CTC as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (120 μM) at 0.1 (black) and 160 MPa (pink) in CTC at room temperature, measured in a high-pressure cell.

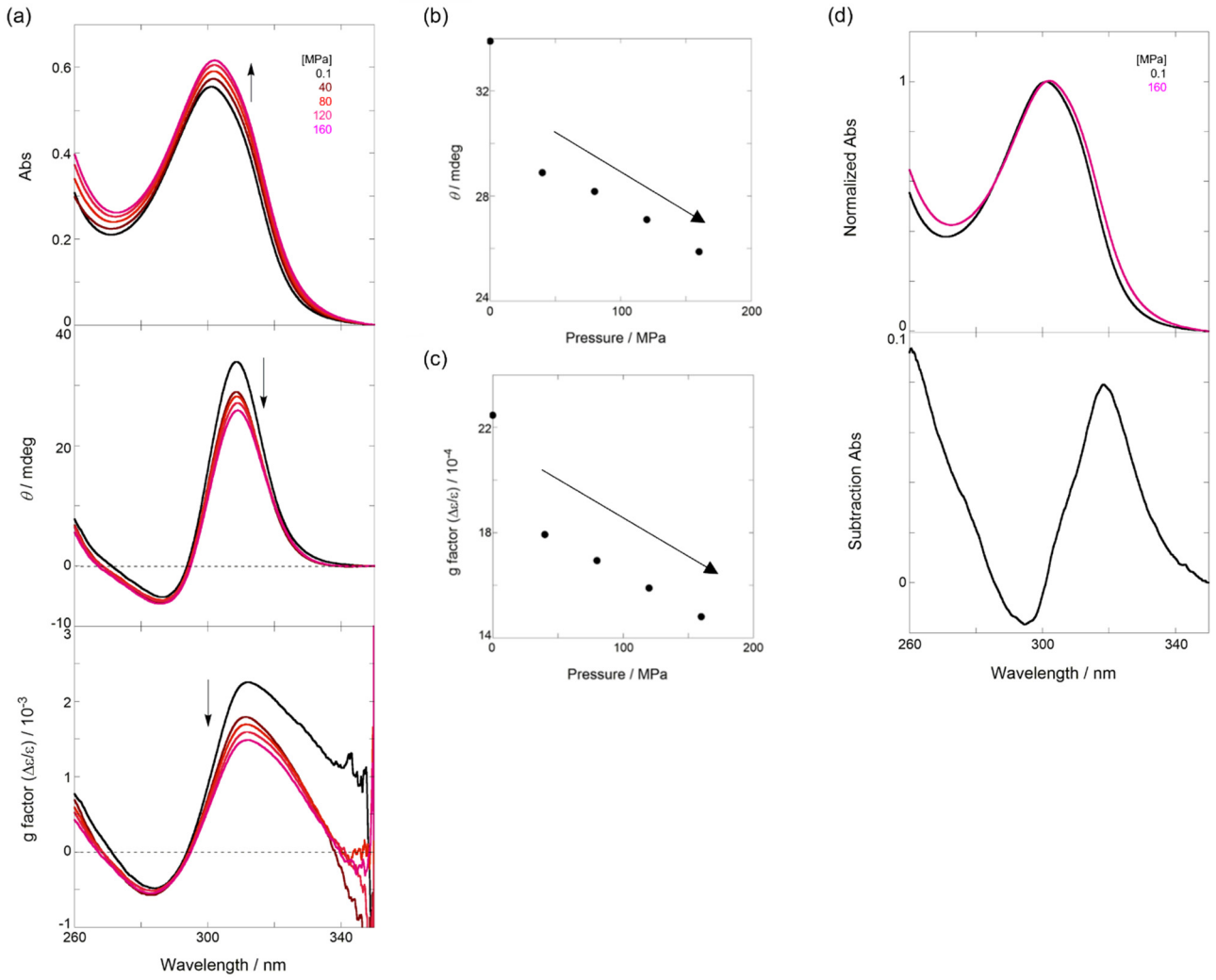


Figure 4-S18. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (166 μM) at 0.1, 40, 80, 120, and 160 MPa (from black to pink) in CTC at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 309 nm and (c) anisotropy changes at 311 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** in CTC as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (166 μM) at 0.1 (black) and 160 MPa (pink) in CTC at room temperature, measured in a high-pressure cell.

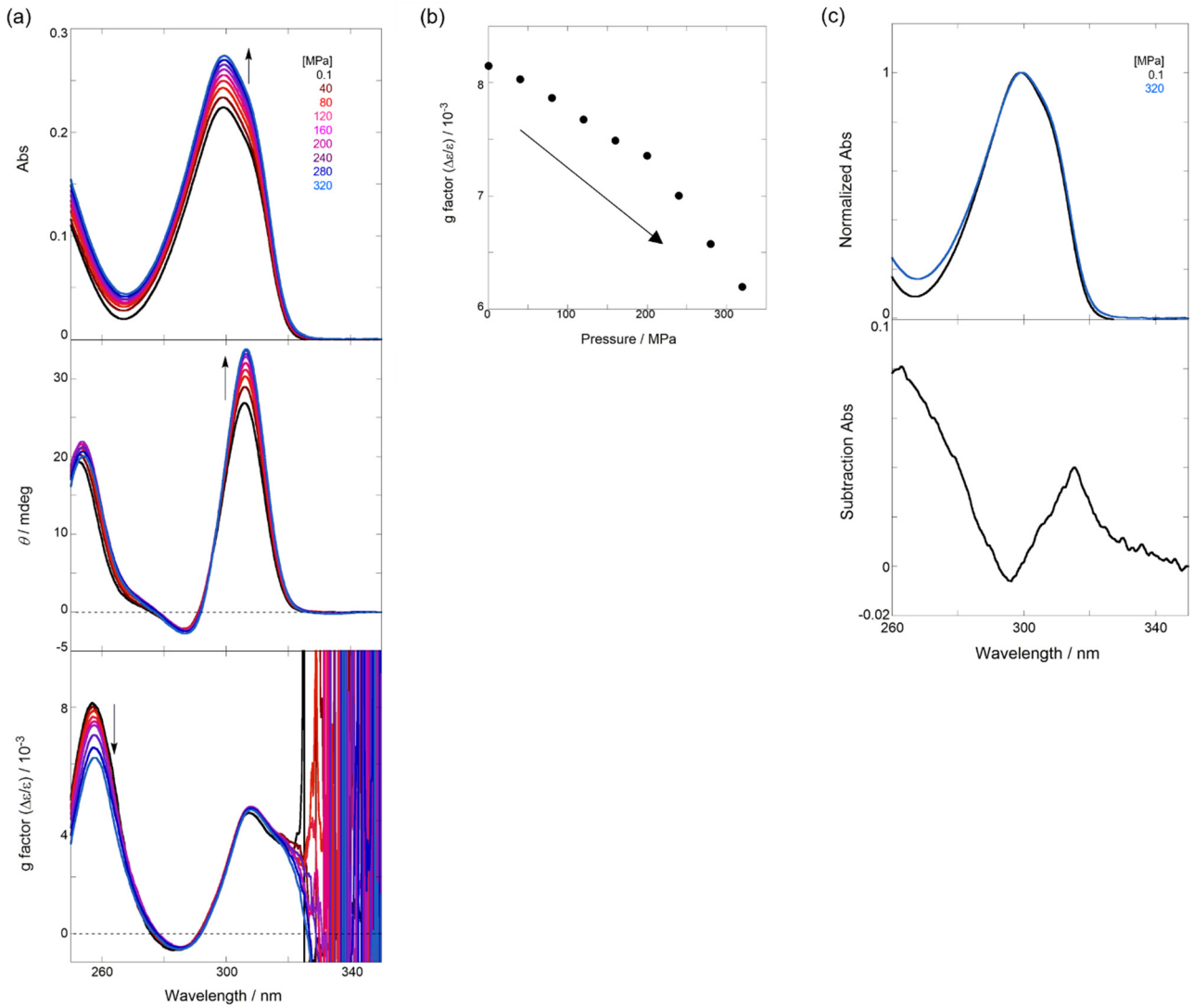


Figure 4-S19. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (91 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell. (b) Plots of anisotropy changes at 257 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** in MCH as a function of pressure. (c) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (91 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell.

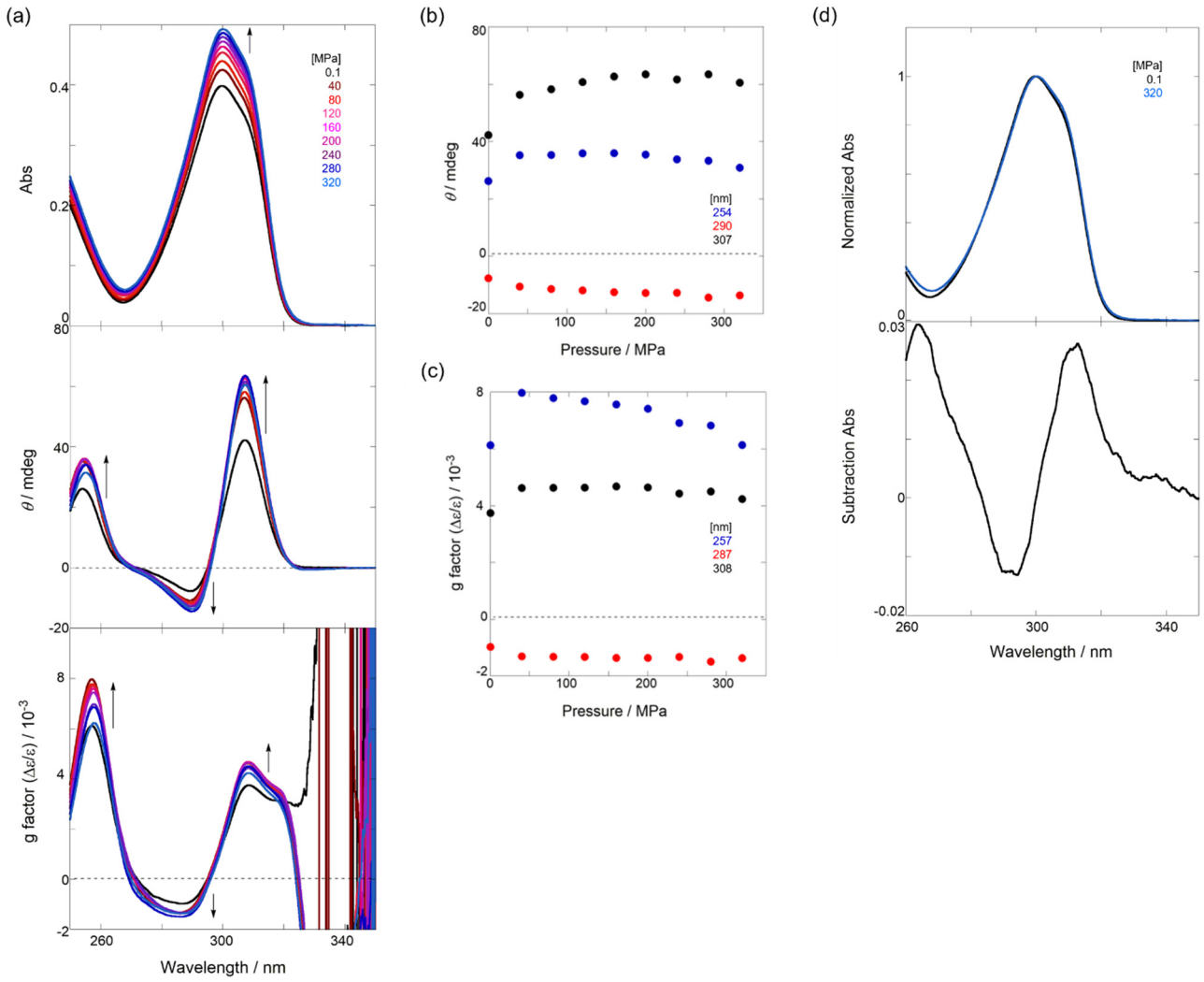


Figure 4-S20. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (120 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 254 (blue), 290 (red), and 307 nm (black) and (c) anisotropy changes at 257 (blue), 287 (red), and 308 nm (black) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in MCH as a function of pressure. (d) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (120 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell.

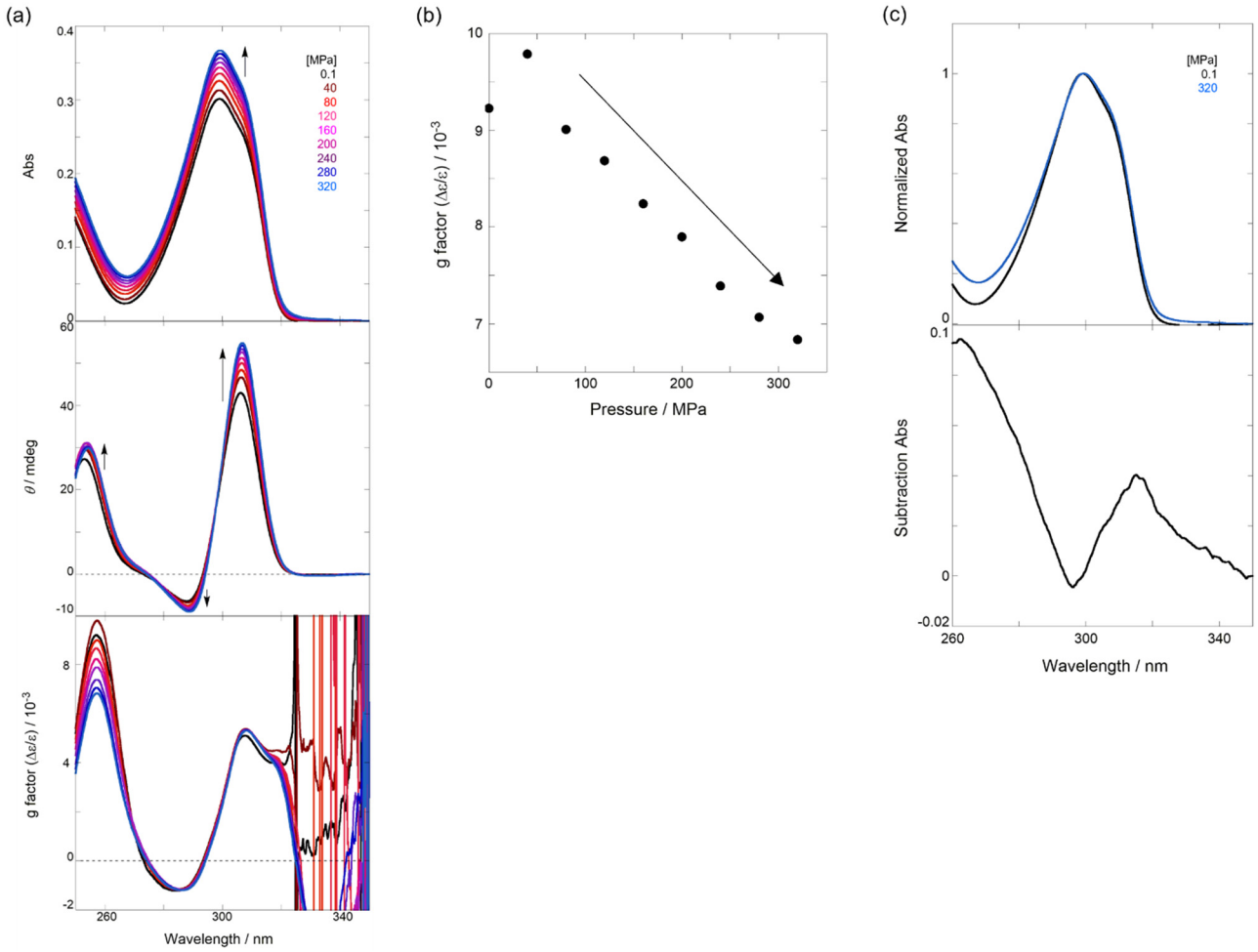


Figure 4-S21. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (94 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell. (b) Plots of anisotropy changes at 257 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** in MCH as a function of pressure. (c) Normalized UV (top) and subtraction UV (bottom) of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (94 μM) at 0.1 (black) and 320 MPa (sky blue) in MCH at room temperature, measured in a high-pressure cell.

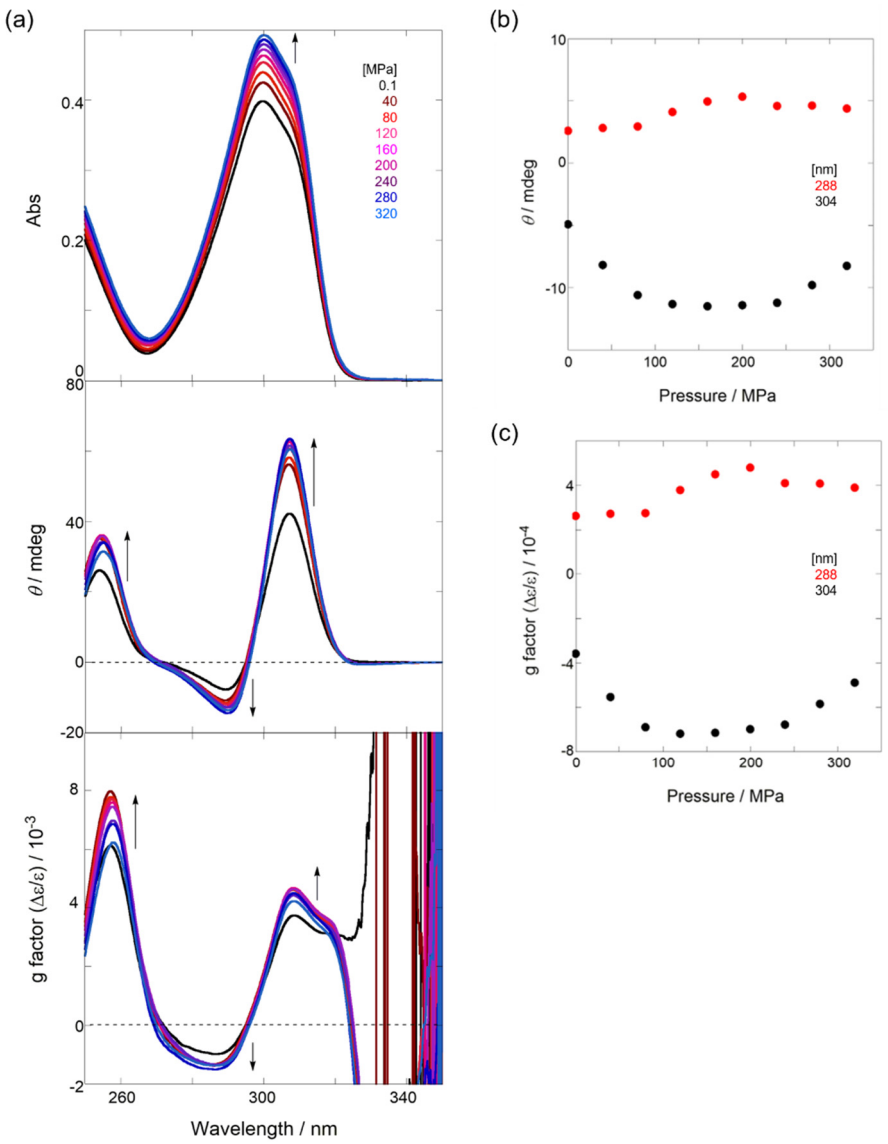


Figure 4-S22. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** (191 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in *n*-H at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 288 (red) and 304 nm (black) and (c) anisotropy changes at 288 (red) and 304 nm (black) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ1** in *n*-H as a function of pressure.

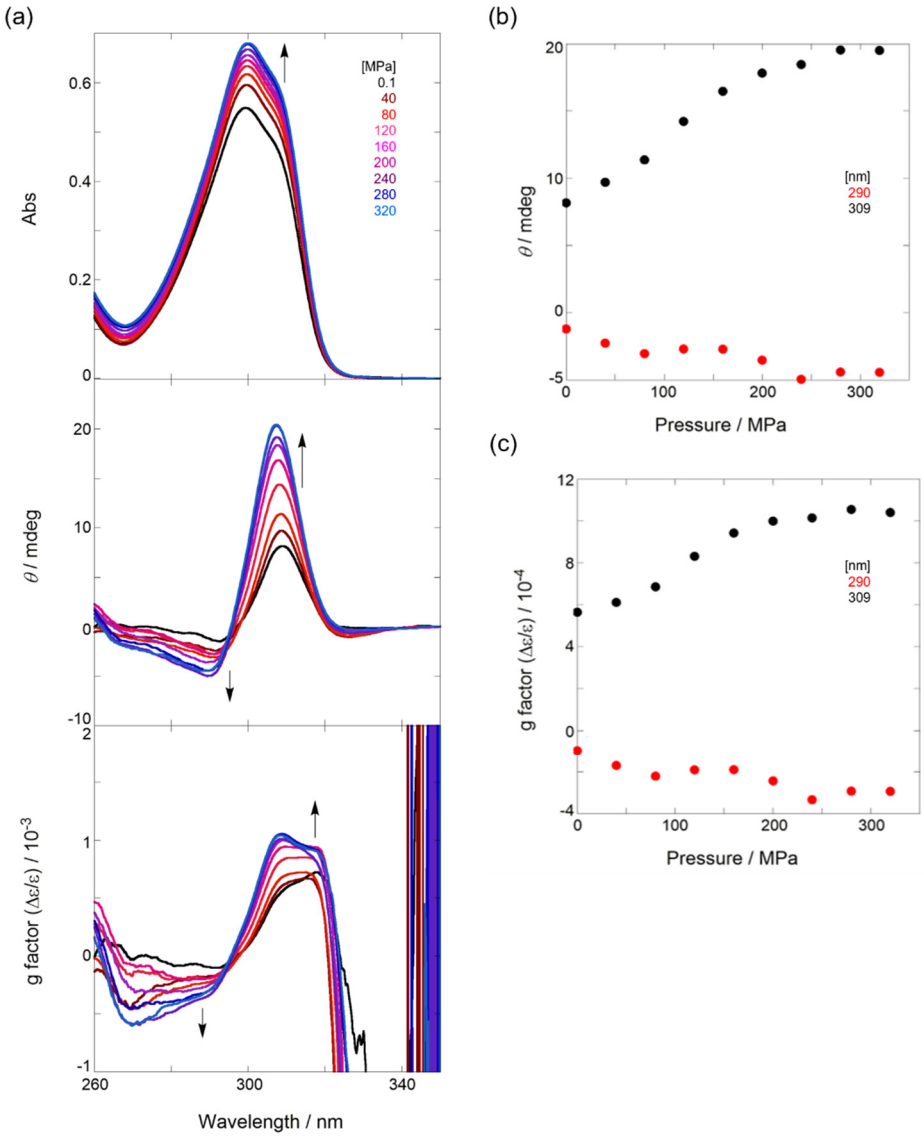


Figure 4-S23. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** (142 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in *n*-H at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 290 (red) and 309 nm (black) and (c) anisotropy changes at 290 (red) and 309 nm (black) for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ2** in *n*-H as a function of pressure.

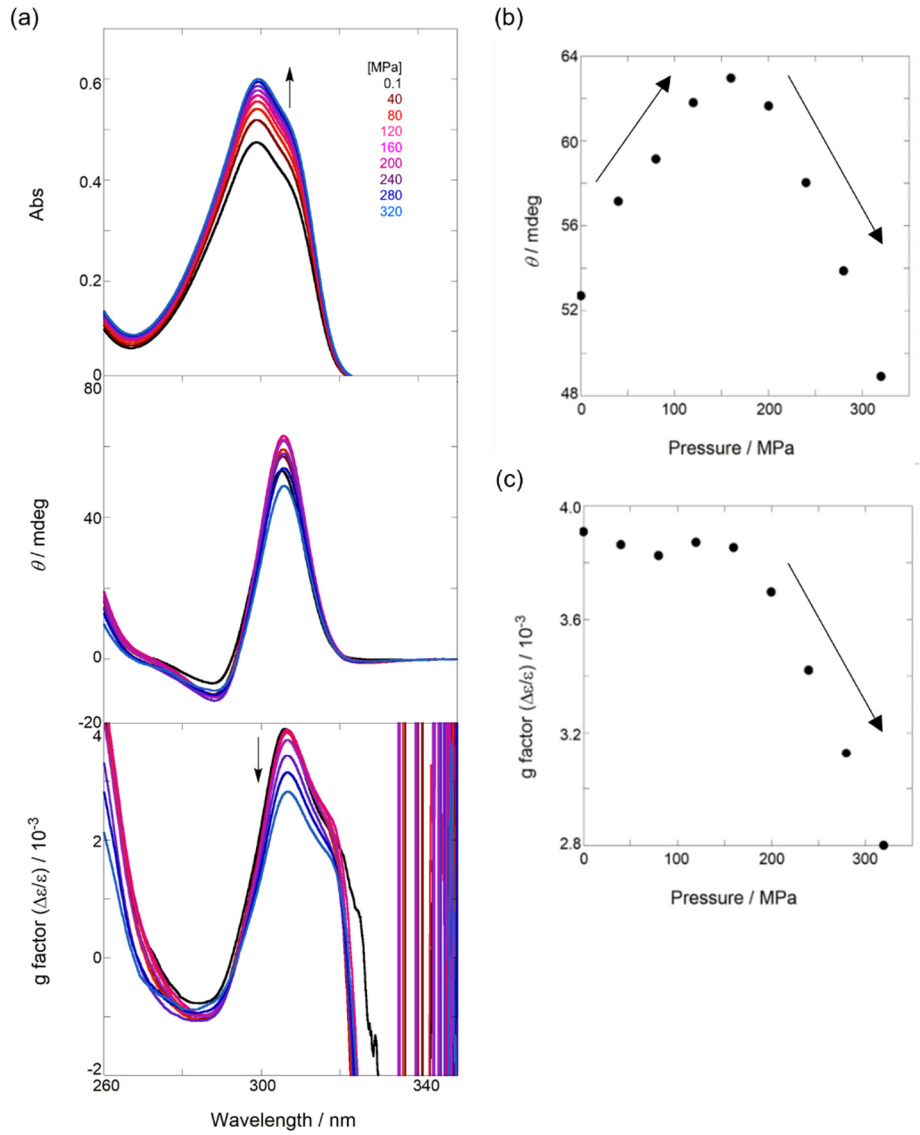


Figure 4-S24. (a) UV, CD, and anisotropy spectra of *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** (133 μM) at 0.1, 40, 80, 120, 160, 200, 240, 280, and 320 MPa (from black to sky blue) in *n*-H at room temperature, measured in a high-pressure cell. Plots of (b) ellipticity changes at 306 nm and (c) anisotropy changes at 306 nm for *in*-(R_p)/*out*-(S_p) enantiomer of **MUJ3** in *n*-H as a function of pressure.

MUJ の *in*-(R_p)/*out*-(S_p)エナンチオマーの異方性因子に対する静水圧効果

Table 4-S1. Pressure effects on the anisotropy (g) factor of **MUJ**s at 310 (± 1) nm.

		MUJ1			**MUJ2**			**MUJ3**		
Solv.	$E_T(30)$[a]	$g_{310}^{0.1MPa}$ / 10^{-3} [b]	g_{310}^{Pmax} / 10^{-3} [c]	Δg_{310} / 10^{-3} [d]	$g_{310}^{0.1MPa}$ / 10^{-3} [b]	g_{310}^{Pmax} / 10^{-3} [c]	Δg_{310} / 10^{-3} [d]	$g_{310}^{0.1MPa}$ / 10^{-3} [b]	g_{310}^{Pmax} / 10^{-3} [c]	Δg_{310} / 10^{-3} [d]
n-H	30.9	-0.4	-0.5	-0.1	+0.6	+1.0	+0.5	+3.9	+2.8	-1.1
MCH	~31	+4.3	+4.3	+0.1	+3.7	+4.2	+0.5	+5.1	+5.3	+0.2
CTC	32.5	+1.7	+0.9[e]	-0.8[f]	+2.2	+1.4 [e]	-0.8[f]	+2.3	+1.5 [e]	-0.8[f]
THF	37.4	-2.0	-3.4	-1.4	+1.2	+0.6	-0.6	+3.1	+0.8	-2.3
EA	38.1	-1.3	-0.2	+1.1	+2.3	+3.0	+0.8	+2.5	+2.4	-0.1
CHL	39.1	-0.8	-0.7	+0.1	+3.5	+3.0 [g]	-0.6 [h]	+0.8	-0.1	-1.0
DCM	41.1	-3.6	-2.7	+1.0	-1.9	+0.05	+2.0	-3.9	-3.0	+1.0
AN	46.0	-3.4	-2.2	+1.2	-1.6	+3.4	+5.0	-3.7	-2.3	+1.4

a: Empirical solvent polarity parameter using Reichardt's dye (betaine 30). *b*: Anisotropy factor at 0.1 MPa. *c*: Anisotropy factor at 320 MPa, unless otherwise noted. *d*: $\Delta g = g_{310}^{320\ MPa} - g_{310}^{0.1\ MPa}$, unless otherwise noted. *e*: Anisotropy factor at 160 MPa. *f*: $\Delta g = g_{310}^{160\ MPa} - g_{310}^{0.1\ MPa}$, *g*: Anisotropy factor at 200 MPa. *h*: $\Delta g = g_{310}^{200\ MPa} - g_{310}^{0.1\ MPa}$.

溶媒分子と MCH 中の 1,4-diethoxypillar[5]arene との錯形成実験

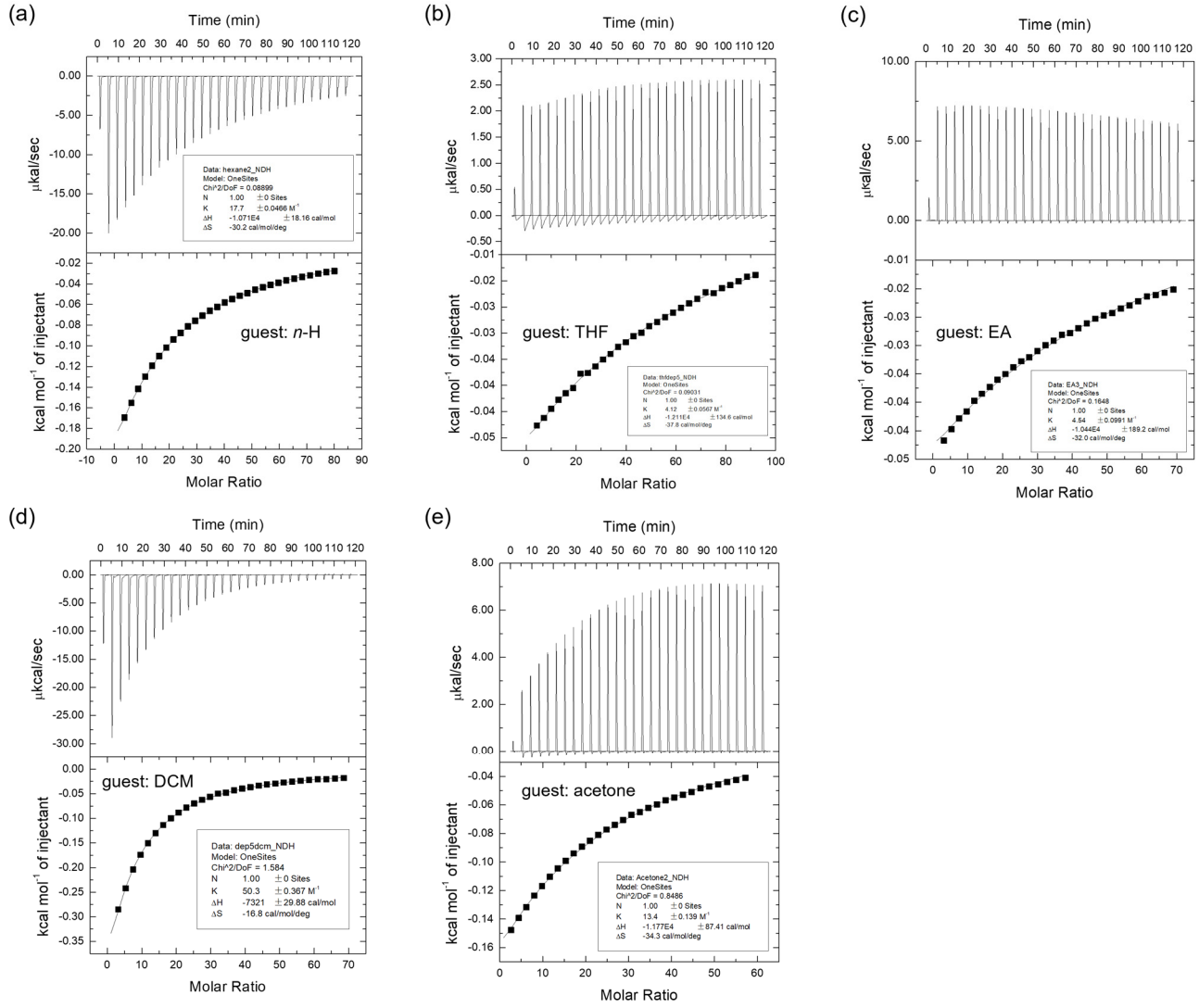


Figure 4-S25. Calorimetric titration data for the complexation of 1,4-diethoxypillar[5]arene (1.0 mM) with (a) *n*-H (350 mM), (b) THF (400 mM), (c) EA (300 mM), (d) DCM (300 mM), and (e) acetone (250 mM) in MCH at 25 °C.

Table 4-S2. Association constants (K_a) and thermodynamic parameters for the 1:1 complexation of some solvent molecules with 1,4-diethoxypillar[5]arene determined by isothermal titration calorimetry in MCH or by ^{1}H NMR spectral titration in MCH-d_{14} at 25 °C under ambient pressure.

Guest	K_a / M^{-1}	$\Delta H°$ / kcal mol^{-1}	$\Delta S°$ / cal mol^{-1} K^{-1}
n-H	17.80 ± 0.05	-10.71 ± 0.02	-30.2
CTC	~0[a]	~0	
THF	4.12 ± 0.06	-12.1 ± 0.1	-37.8
EA	4.54 ± 0.10	-10.4 ± 0.2	-32.0
CHL	0.63 ± 0.02[b]	~0	
acetone	13.4 ± 0.1	-11.77 ± 0.09	-34.3
DCM	50.3 ± 0.4	-7.32 ± 0.03	-16.8
AN	550 ± 30[c]		

a: The heat effect observed was too small to determine the parameters by ITC under the condition employed, which means that K_a is very small or the $\Delta H°$ value is incidentally close to zero. Further examinations by NMR spectral titration at much higher host/guest concentrations also showed only extremely small chemical shift changes (see **Figures 4-S28**, **Table 4-S5**, and relevant discussion in the main text) to reveal that no complexation or perching takes place between 1,4-diethoxypillar[5]arene and CTC, i.e., K_a ~0. *b*: The heat effect observed was too small to determine the parameters by ITC under the condition employed, which means that K_a is very small or the $\Delta H°$ value is incidentally close to zero. Further examinations by NMR spectral titration showed small, yet appreciable chemical shift changes (see **Figures 4-S27,4-S30a**) to give the K_a value. *c*: The low solubility of AN in MCH did not allow us to obtain reliable data by ITC, and hence only the K_a value was determined by NMR spectral titration in MCH-d_{14} (**Figures 4-S29,4-S30b**) with sonication after each addition of AN to make the solution homogeneous.

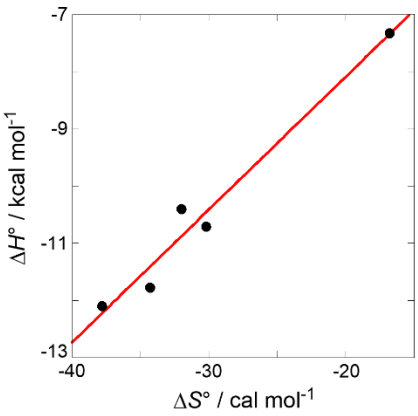


Figure 4-S26. Enthalpy-entropy compensation plot obtained from the thermodynamic parameters for the complexation of 1,4-diethoxypillar[5]arene with *n*-H, THF, EA, DCM, and acetone in MCH (**Table 4-S3**); the regression line: y = 0.232x - 3.44 (r = 0.985).

考察

Table 4-S2 に示した熱力学パラメータから、MCH 溶媒中における 1,4-diethoxypillar[5]arene とゲスト溶媒の錯形成は明らかにエンタルピー駆動（-7 – -12 kcal mol^{-1}）であり、このエンタルピー利得は-17 – -38 kcal mol^{-1}（$T\Delta S°$ = -5 – -11 kcal mol^{-1}）のエントロピー損失によってある程度相殺されることが判明した。興味深いことに、熱力学パラメータを算出した 5 つのゲスト分子に関しては **Figure 4-S26** より r = 0.985 の補償関係が成り立ち、錯形成の機構が同じであることを示唆している [7b)]。

純粋な *out*-MUJs に由来する異方性因子（*g* factor）

Table 4-S3. Anisotropy (g_{310}^{out}) factors of pure *out*-(R_p) conformers of **MUJs** estimated by adding a >2000-fold excess of strong binder 1,4-dicyanobutane.[a]

Solvent (E_T)	g_{310}^{out}			average	Std. dev.	g_{310}^{MUJ1} / g_{310}^{MUJ3}
	MUJ1	**MUJ2**	**MUJ3**			
n-H	0.013	0.016	0.016	0.015	0.002	0.81
MCH	0.013	0.015	0.016	0.015	0.002	0.79
CTC	0.007	0.008	0.009	0.008	0.001	0.81
THF	0.013	0.015	0.016	0.015	0.001	0.82
EA	0.012	0.015	0.016	0.014	0.002	0.77
CHL	[b]	0.013	0.014	0.014	0.001	[b]
DCM	0.011	0.013	0.015	0.013	0.002	0.77
AN	0.010	0.010	0.014	0.011	0.002	0.75
Average	0.011	0.013	0.015			
Std. dev.	0.002	0.003	0.003			
Average[c]	0.012	0.014	0.015			
Std. dev.[c]	0.001	0.002	0.001			
g_{310}^{min} / g_{310}^{max}	0.53	0.54	0.53			
g_{310}^{min} / g_{310}^{max} [c]	0.79	0.63	0.85			

a: Note that, only in this experiment, the antipodal *in*-(S_p)/*out*-(R_p)-conformers (the first-eluting enantiomers on chiral HPLC) were used and hence all the g_{310}^{out} factors shown here are positive. Logically, the g_{310}^{out} factors of the *out*-(S_P)-conformers used in all the other experiments should be negative. *b*: Not determined. *c*: Calculated without including the data obtained in CTC, which show significant deviations from those in other solvents, irrespective of the subring type incorporated in **MUJ**.

溶媒分子の滴定に伴う **MCH-d_{14}** 中の **1,4-diethoxypillar[5]arene** の **^{1}H NMR** の変化

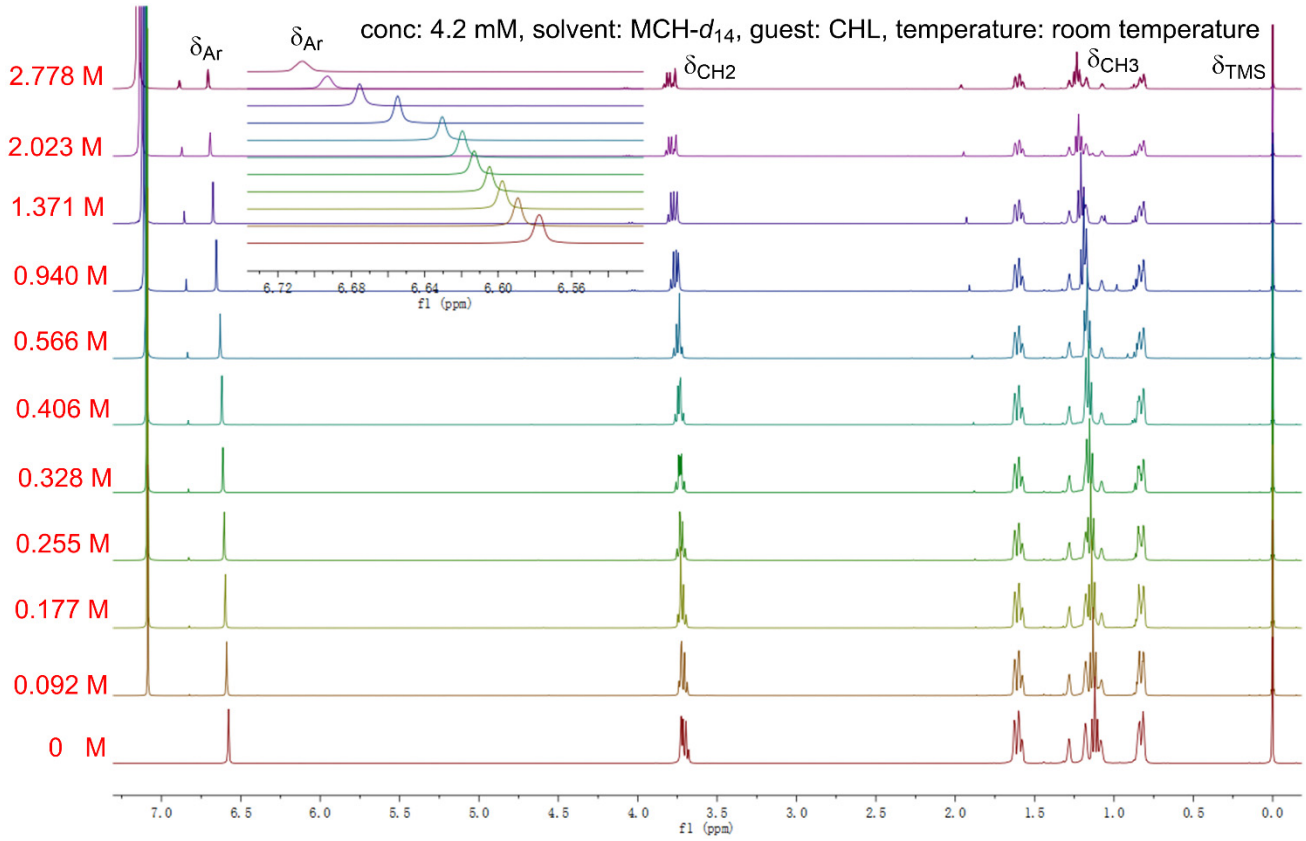


Figure 4-S27. ^{1}H NMR spectra (400 MHz) of 1,4-diethoxypillar[5]arene (4.2 mM) upon titration with CHL (0–2.78 M) in MCH-d_{14} at room temperature.

Table 4-S4. Chemical shifts of the aromatic and ethoxy protons of 1,4-diethoxypillar[5]arene (4.2 mM) in the presence of 0–2.78 M CHL.

Conc. (CHL) / M	δ_{Ar}/ppm	δ_{CH2}/ppm	δ_{CH3}/ppm
0	6.578	3.697	1.121
0.092	6.589	3.705	1.132
0.177	6.598	3.712	1.139
0.255	6.605	3.718	1.146
0.328	6.613	3.724	1.154
0.406	6.619	3.730	1.159
0.566	6.630	3.738	1.169
0.940	6.655	3.757	1.190
1.371	6.675	3.773	1.208
2.023	6.693	3.787	1.223
2.778	6.706	3.796	1.234
$\Delta\delta^a$	*0.128*	*0.099*	*0.113*

a: $\Delta\delta = \delta$(2.778 M) - δ(0 M).

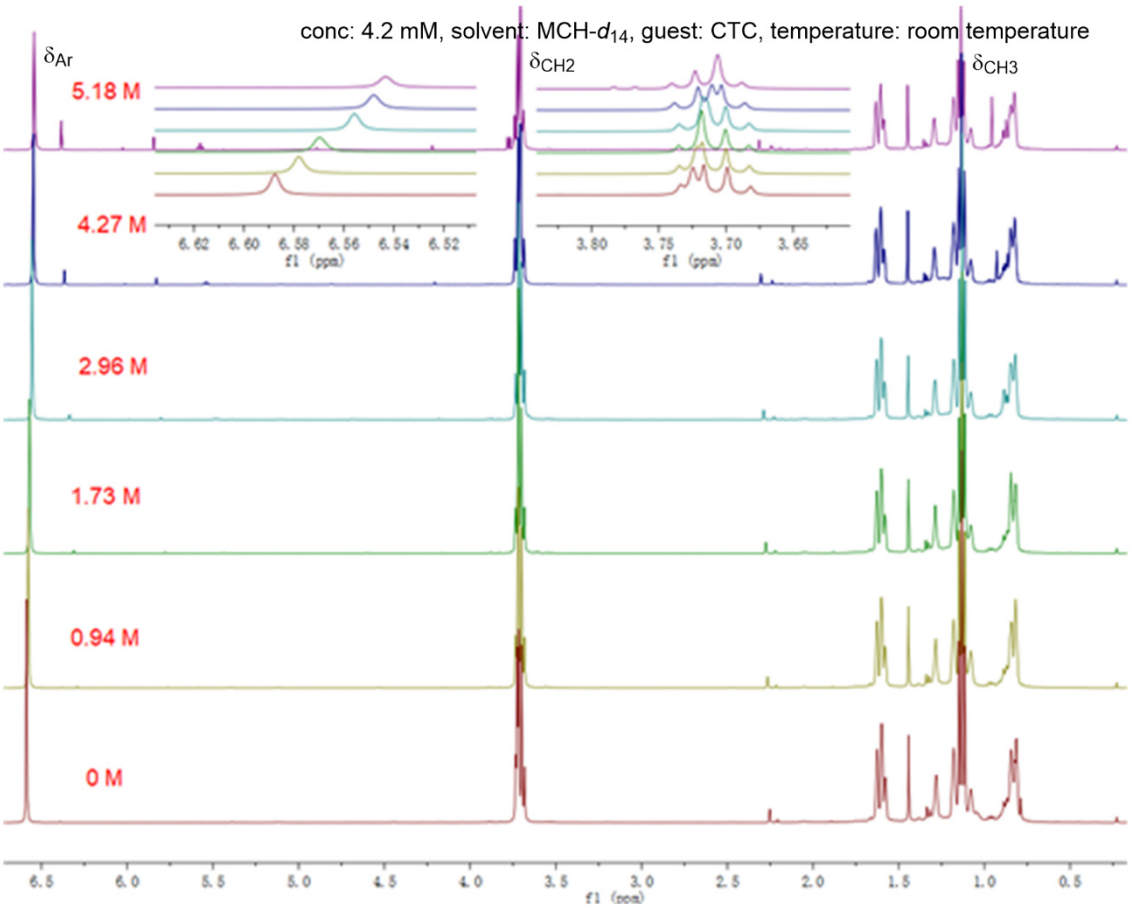


Figure 4-S28. ^{1}H NMR spectra (400 MHz) of 1,4-diethoxypillar[5]arene (4.2 mM) upon titration with CHC (0–5.18 M) in MCH-d_{14} at room temperature.

Table 4-S5. Chemical shifts of the aromatic and ethoxy protons of 1,4-diethoxypillar[5]arene (4.2 mM) in the presence of 0–5.18 M CTC.

Conc. (CTC) / M	δ_{Ar}/ppm	δ_{CH2}/ppm	δ_{CH3}/ppm
0.0	6.588	3.699	1.131
0.94	6.578	3.700	1.131
1.73	6.570	3.700	1.130
2.96	6.556	3.700	1.129
4.27	6.548	3.703	1.133
5.18	6.543	3.706	1.136
$\Delta\delta^a$	*-0.045*	*-0.007*	*-0.005*

a: $\Delta\delta = \delta$(5.18 M) - δ(0 M).

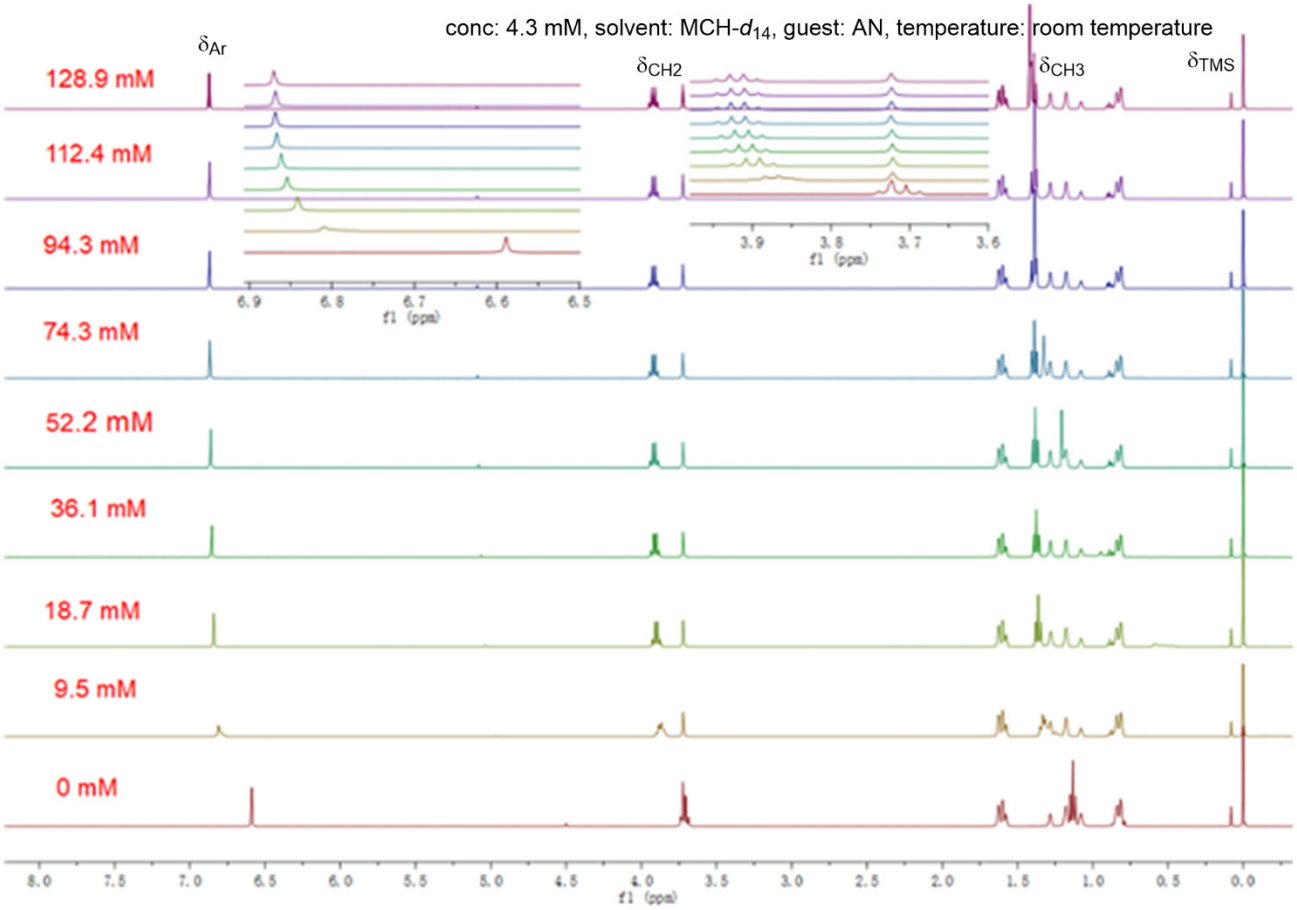


Figure 4-S29. ^{1}H NMR spectra (400 MHz) of 1,4-diethoxypillar[5]arene (4.3 mM) upon titration with AN (0–128.9 mM) in MCH-d_{14} at room temperature.

Table 4-S6. Chemical shifts of the aromatic and ethoxy protons of 1,4-diethoxypillar[5]arene (4.3 mM) in the presence of 0–128.9 mM AN.

Conc. (AN) / mM	δ_{Ar}/ppm	δ_{CH2}/ppm	δ_{CH3}/ppm
0.0	6.589	3.704	1.132
9.5	6.810	3.850	1.333
18.7	6.842	3.891	1.362
36.1	6.854	3.900	1.375
52.2	6.861	3.905	1.382
74.3	6.867	3.909	1.388
94.3	6.869	3.910	1.390
112.4	6.869	3.910	1.390
128.9	6.871	3.911	1.393
$\Delta\delta^a$	*0.282*	*0.207*	*0.261*

a: $\Delta\delta = \delta$(128.9 mM) - δ(0 mM).

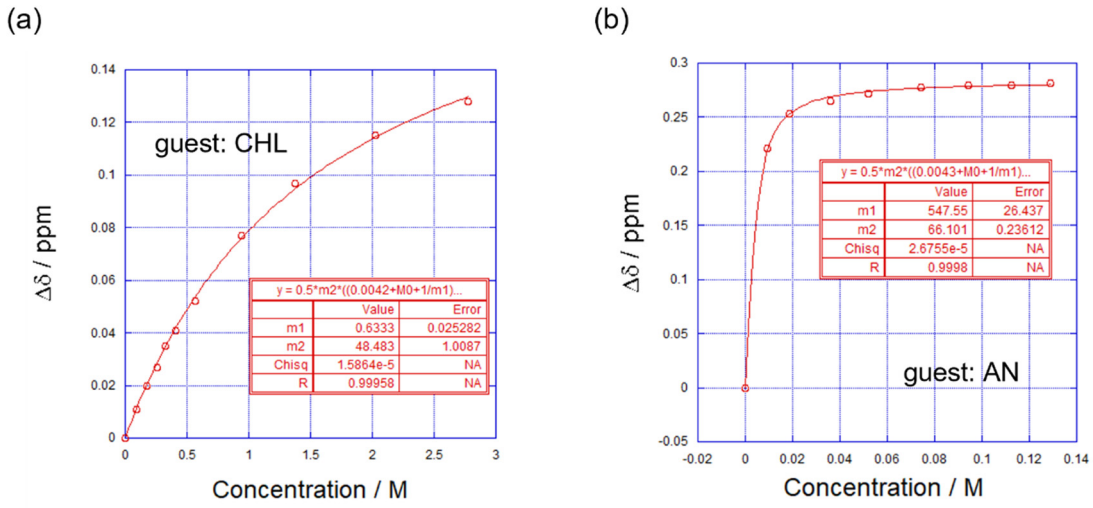


Figure 4-S30. Chemical shift changes of the aromatic proton plotted against the (a) CHL and (b) AN concentration and the least-square-means fit to the 1:1 complexation model to determine the K_a value.

最適化構造の座標

in-(S_p)-**MUJ1**

Symbol	X	Y	Z
C	-1.10711700	3.46444900	-2.15496300
C	0.28648300	3.56097300	-2.18410100
C	0.98685900	4.03711200	-1.06222000
C	0.24364100	4.43729800	0.05299700
C	-1.15330500	4.35008000	0.07605100
C	-1.84933300	3.84232200	-1.03321600
C	-3.36424600	3.67550500	-1.02906400
C	-4.37881200	-0.02172500	-1.09436800
C	-3.98583700	1.24485700	-1.53040200
C	-3.80530900	2.28178600	-0.60168000
C	-3.99128400	1.98926300	0.75162500
C	-4.24212900	0.68880600	1.19417100
C	-4.46141900	-0.33855200	0.26349900
C	-4.72302500	-1.77503800	0.69620900
O	-4.31430200	0.33060800	2.52368700
O	-3.77733300	1.56975600	-2.85366700
C	-3.58061400	0.56230100	-3.83431000
C	-2.50814300	-0.49225200	-3.52219000
O	-1.40969600	0.10627300	-2.87235800
C	-0.55009200	-0.84250500	-2.24905000
C	0.28080500	-0.20423500	-1.15459600
O	-0.51668200	0.07597000	-0.01095000
C	-3.76251700	1.15583300	3.53817100
C	-2.31201800	1.61432400	3.33022100
O	-1.54466000	0.57464700	2.76588600
C	-0.32197600	1.03691100	2.20251600
C	0.23521900	0.05148300	1.19487700
C	3.55277000	1.89660800	-1.75971000
C	4.12130900	0.64769500	-1.48837500
C	4.34034400	0.23667200	-0.16998500
C	3.99931800	1.12912200	0.85930800
C	3.43783700	2.37965100	0.58555500
C	3.18446200	2.77809500	-0.74475100
C	2.50884700	4.10668000	-1.06011800
C	4.86724400	-1.15435900	0.15349600
C	3.09975500	-2.79427800	-0.63238200
C	2.01696100	-3.65394200	-0.41690400
C	1.54459100	-3.88340800	0.88807500
C	2.21472500	-3.26248300	1.94708400
C	3.29976500	-2.40492900	1.73219000
C	3.74585000	-2.14729600	0.42687600
C	0.33023400	-4.76661200	1.14699200
C	-1.75604200	-4.07189900	-0.13216400
C	-2.96438400	-3.37678800	-0.25672200
C	-3.44663400	-2.59956800	0.80889500
C	-2.70483900	-2.58114200	1.99222200
C	-1.50660700	-3.28773400	2.12442500
C	-1.00039400	-4.03114400	1.04456900
O	-1.91445200	4.73044300	1.16733900
C	-2.41203800	6.04313100	3.08829700
C	-1.31348100	5.56016200	2.15545400
O	1.04834300	3.21202900	-3.27466000
C	1.44803100	2.45007000	-5.49280300
C	0.38303200	2.74785000	-4.45039600
O	3.09592100	3.28533600	1.56113400
C	3.04138300	4.19862600	3.75580100
C	3.43163100	2.99525100	2.91425500
O	4.41482600	-0.21561500	-2.53807800
C	5.71769700	-0.86296800	-4.43496700
C	5.56208700	0.15055600	-3.31465300
O	3.97689600	-1.76330200	2.74822700
C	4.64711200	-1.36455700	4.99412000
C	3.67525300	-2.11018000	4.09483900
O	1.35585300	-4.30849700	-1.43142100
C	1.05927700	-5.14672200	-3.63761300
C	1.89313400	-4.23939800	-2.74871200
O	-0.76541200	-3.30617500	3.28523300
C	-0.36637600	-2.92217100	5.60198800
C	-1.29757100	-2.64530300	4.43362900
O	-3.72971600	-3.39529500	-1.40940000
C	-4.61620400	-4.38384800	-3.38360600
C	-3.48694000	-4.42075200	-2.36695800
H	-1.64750700	3.05488300	-2.99748600
H	0.78550200	4.80399700	0.91712500
H	-3.80315600	4.41105000	-0.34878900
H	-3.74399400	3.88406300	-2.03316600
H	-4.58427700	-0.81116800	-1.80637100
H	-3.88865900	2.80203200	1.45990800
H	-5.23013000	-1.77659700	1.66501100
H	-5.39151200	-2.24804500	-0.02908700
H	-3.29975800	1.12906700	-4.72695000
H	-4.52331600	0.03757500	-4.05897300
H	-2.21338100	-0.95415700	-4.48368200
H	-2.91224000	-1.29346600	-2.89385300
H	0.12869200	-1.28029500	-3.00223900
H	-1.13984700	-1.65583500	-1.80618100
H	0.76091900	0.71335900	-1.52382500
H	1.07579100	-0.91965200	-0.90393500
H	-4.38402000	2.05084600	3.70372800
H	-3.83406100	0.53588500	4.43683000
H	-2.26638900	2.49674500	2.68230900
H	-1.92050300	1.92101900	4.31895400
H	-0.47785600	1.99850000	1.69567200
H	0.42342000	1.18792900	3.00440200
H	1.27629900	0.34801700	1.00591800
H	0.24875500	-0.96280100	1.61887700
H	3.35545900	2.17229400	-2.79018300
H	4.16241300	0.80749900	1.88128300
H	2.82658700	4.85273700	-0.32580200
H	2.85040200	4.44402100	-2.04390300
H	5.52180300	-1.10113600	1.02748100
H	5.46192400	-1.51587400	-0.68985300
H	3.44816300	-2.58277100	-1.63693600
H	1.84419500	-3.44095600	2.94867200
H	0.42190900	-5.19940800	2.14825000
H	0.33063000	-5.59171000	0.42839200
H	-1.36615000	-4.64760800	-0.96334600
H	-3.07160700	-1.96532900	2.80191500
H	-1.99059500	6.68866600	3.86681000
H	-3.16566700	6.61134200	2.53417200
H	-2.90936000	5.19739400	3.57494200
H	-0.80785100	6.40815800	1.67180300
H	-0.55302000	4.99599500	2.71660000
H	2.04408400	3.34350500	-5.70656700
H	0.97859400	2.11651800	-6.42509400
H	2.12106600	1.65895900	-5.14534500
H	-0.30779900	3.52318000	-4.81386400
H	-0.20173300	1.85083700	-4.21328900
H	3.57291600	5.09416300	3.41883600
H	3.29110500	4.02079500	4.80755000
H	1.96526700	4.38833100	3.68396900
H	4.50936200	2.79339600	2.99649400
H	2.89638400	2.09540900	3.25115900
H	6.58531400	-0.61312000	-5.05554600
H	5.86122200	-1.87005000	-4.02944000
H	4.82660000	-0.87235800	-5.07131500
H	6.45388900	0.16691700	-2.67035900
H	5.43121700	1.16339600	-3.72076400
H	5.67977400	-1.64269000	4.76101700
H	4.45022700	-1.60539000	6.04450300
H	4.54480900	-0.28207100	4.86341200
H	3.77067300	-3.19687800	4.23216200
H	2.63713600	-1.83454900	4.33141800
H	1.44395600	-5.12711000	-4.66318800
H	1.08989300	-6.17882000	-3.27416100
H	0.01488700	-4.81761000	-3.65509700
H	2.94488400	-4.56021000	-2.73993900
H	1.86464900	-3.20346600	-3.11625200
H	-0.75267900	-2.44834500	6.51133500
H	-0.27903400	-3.99861600	5.78227400
H	0.63483900	-2.52331300	5.40753000
H	-2.30453000	-3.03163400	4.64854300
H	-1.37996700	-1.56937200	4.23390900
H	-5.58047100	-4.55526600	-2.89498600
H	-4.46715000	-5.15902700	-4.14341300
H	-4.65508200	-3.41190200	-3.88686600
H	-3.44310900	-5.39680100	-1.86312700
H	-2.51767300	-4.25860800	-2.86231500

out-(R_p)-**MUJ1**

Symbol	X	Y	Z
C	-3.76175600	2.87888900	2.87888900
C	-3.43697600	3.53447200	3.53447200
C	-3.94172600	3.01808300	3.01808300
C	-4.73586400	1.86717900	1.86717900
C	-5.05132700	1.20327300	1.20327300
C	-4.56106200	1.73256600	1.73256600
C	1.00733400	3.72675400	3.72675400
C	1.64030700	3.47325300	3.47325300
C	0.90406100	3.69897200	3.69897200
C	-0.42057700	4.13555600	4.13555600
C	-1.05420600	4.37503800	4.37503800
C	-0.31290400	4.18281700	4.18281700
C	-2.52772300	4.75440500	4.75440500
C	3.06076000	2.93080100	2.93080100
C	-0.32306100	-4.21219600	-4.21219600
C	-0.97672000	-4.41101400	-4.41101400
C	-0.26140000	-4.16945400	-4.16945400
C	1.06303100	-3.72595200	-3.72595200
C	1.70898500	-3.50686900	-3.50686900
C	0.99946500	-3.76477500	-3.76477500
C	-2.43970900	-4.82928700	-4.82928700
C	3.12948500	-0.69190700	-0.69190700
C	3.14247700	-1.42897800	-1.42897800
C	3.15797500	-0.71872700	-0.71872700
C	3.09273500	0.67605000	0.67605000
C	3.10919800	1.41224700	1.41224700
C	3.16898400	0.70285000	0.70285000
O	3.25121900	1.45845600	1.45845600
O	3.22867000	-1.45555600	-1.45555600
C	3.12305700	-2.94846600	-2.94846600
C	-4.64924800	-1.99367400	-1.99367400
C	-5.04011000	-1.33501700	-1.33501700
C	-4.61283100	-1.86070600	-1.86070600
C	-3.79328000	-2.99270900	-2.99270900
C	-3.38404500	-3.63777100	-3.63777100
C	-3.83706000	-3.13089800	-3.13089800
C	-5.88388900	-0.07055100	-0.07055100
C	4.02195000	0.99452000	0.99452000
C	5.38514200	0.38941800	0.38941800
O	6.06524900	1.19741400	1.19741400
C	4.03871800	-0.95184500	-0.95184500
C	5.45746600	-0.57515400	-0.57515400
O	6.10903000	-1.72862500	-1.72862500
C	7.43804000	-1.50436000	-1.50436000
C	7.57392200	-0.97285700	-0.97285700
C	7.37033500	0.72677800	0.72677800
C	7.79416400	1.12662900	1.12662900
O	7.19560000	0.39455500	0.39455500
O	-4.91841800	1.06865400	1.06865400
C	-5.11367700	0.75574900	0.75574900
C	-4.52220900	1.62188900	1.62188900
O	-3.60678600	3.70156900	3.70156900
C	-3.71007100	4.24089900	4.24089900
C	-4.17320400	3.27642500	3.27642500
O	-0.90842600	4.37733500	4.37733500
C	0.55946400	5.95720400	5.95720400
C	-0.78758300	5.69928800	5.69928800
O	1.56521200	3.45804800	3.45804800
C	1.85314800	3.40789200	3.40789200
C	0.88517200	3.70359400	3.70359400
O	1.67800400	-3.54778700	-3.54778700
C	1.99486700	-3.55742400	-3.55742400
C	1.01785300	-3.83767700	-3.83767700
O	-0.93552500	-4.38995800	-4.38995800
C	-1.17110600	-4.59165000	-4.59165000
C	-0.22660000	-4.22934000	-4.22934000
O	-3.43497300	-3.81064100	-3.81064100
C	-3.43768100	-4.37150700	-4.37150700
C	-3.95168300	-3.40072700	-3.40072700
O	-5.04699700	-1.20459500	-1.20459500
C	-5.42087100	-0.92143100	-0.92143100
C	-4.74077300	-1.76878300	-1.76878300
H	-3.34652600	3.27493600	3.27493600
H	-5.10818400	1.44301800	1.44301800
H	1.54055700	3.53046200	3.53046200
H	-1.00404500	4.26748600	4.26748600
H	-2.74184600	5.33211800	5.33211800
H	-2.75478700	5.39056200	5.39056200
H	3.62091900	3.31026200	3.31026200
H	3.55240400	3.29185200	3.29185200
H	-0.89031600	-4.38748400	-4.38748400
H	1.61522800	-3.50625300	-3.50625300

H	-2.63887100	-5.49279100	-5.49279100
H	-2.63608300	-5.39115200	-5.39115200
H	3.09414300	-1.23271800	-1.23271800
H	3.04731400	1.21703900	1.21703900
H	3.63029900	-3.30382400	-3.30382400
H	3.67976900	-3.31476400	-3.31476400
H	-4.97654100	-1.57523000	-1.57523000
H	-3.43008600	-3.38649500	-3.38649500
H	-6.50487300	-0.11013600	-0.11013600
H	-6.55354800	-0.03745100	-0.03745100
H	3.46130200	0.25605700	0.25605700
H	4.15731000	1.88602600	1.88602600
H	5.28027900	-0.62935700	-0.62935700
H	5.94362600	0.31437000	0.31437000
H	4.06643300	-1.76584100	-1.76584100
H	3.56617600	-0.08171700	-0.08171700
H	5.97821400	-0.20879200	-0.20879200
H	5.45953100	0.23184600	0.23184600
H	7.93131900	-2.48369400	-2.48369400
H	7.96902700	-0.83013000	-0.83013000
H	8.62947900	-1.09084100	-1.09084100
H	6.95727100	-1.58969200	-1.58969200
H	7.42020500	-0.36755000	-0.36755000
H	8.09268800	1.15298500	1.15298500
H	8.89322700	1.03756400	1.03756400
H	7.52487800	2.17332300	2.17332300
H	-4.84770000	1.16078200	1.16078200
H	-4.73248400	-0.26886900	-0.26886900
H	-6.20510700	0.72293800	0.72293800
H	-3.42568000	1.64933400	1.64933400
H	-4.88773900	2.65582800	2.65582800
H	-4.03274900	5.26128300	5.26128300
H	-2.61801800	4.23597900	4.23597900
H	-4.13052400	3.95334000	3.95334000
H	-3.84975900	2.25030400	2.25030400
H	-5.27065600	3.27124500	3.27124500
H	1.37688000	5.91503800	5.91503800
H	0.56451000	6.95234000	6.95234000
H	0.75062700	5.21273700	5.21273700
H	-0.97677900	6.44569200	6.44569200
H	-1.59451100	5.77348000	5.77348000
H	1.37325300	3.59963900	3.59963900
H	2.17101700	2.36020800	2.36020800
H	2.74308000	4.04058100	4.04058100
H	-0.00613800	3.06353400	3.06353400
H	0.54924800	4.75014800	4.75014800
H	1.53171500	-3.78584300	-3.78584300
H	2.29337300	-2.50366700	-2.50366700
H	2.89489000	-4.17132600	-4.17132600
H	0.11719400	-3.21442600	-3.21442600
H	0.69853600	-4.89031600	-4.89031600
H	-1.52428100	-5.62239800	-5.62239800
H	-2.04277900	-3.92852500	-3.92852500
H	-0.65798300	-4.49703500	-4.49703500
H	0.12508600	-3.19233600	-3.19233600
H	0.65841500	-4.88234300	-4.88234300
H	-3.76184100	-5.39214700	-5.39214700
H	-2.34329500	-4.35884400	-4.35884400
H	-3.82058300	-4.09613900	-4.09613900
H	-3.62562800	-2.37444600	-2.37444600
H	-5.05114000	-3.40255300	-3.40255300
H	-5.22239400	-1.33346100	-1.33346100
H	-5.04909100	0.10833900	0.10833900
H	-6.50387000	-0.90077500	-0.90077500
H	-3.65161700	-1.78535700	-1.78535700
H	-5.09922800	-2.80760800	-2.80760800

in-(S_p)-**MUJ2**

Symbol	X	Y	Z
C	-2.20725200	-3.51181200	-0.57866100
C	-3.15522600	-2.53471100	-0.90750100
C	-3.81116100	-1.81103300	0.09872600
C	-3.51366900	-2.13837500	1.43025400
C	-2.58332200	-3.13189400	1.75418000
C	-1.89401800	-3.83315200	0.74301800
C	-0.84635100	-4.89559900	1.07121400
C	2.70933200	-3.79075700	0.13917600
C	1.46683400	-4.43073600	0.06443200
C	0.57076800	-4.33619400	1.14662000
C	0.98644600	-3.64666600	2.28599300
C	2.20397200	-2.96395800	2.33997900
C	3.08852400	-3.02710900	1.25143100
C	4.40919000	-2.25881900	1.24601600
O	2.58460400	-2.19395100	3.42511100
O	1.02617600	-5.17927200	-1.00685200
C	1.57559500	-1.49749200	4.17172900
C	1.03654400	-0.24108600	3.47351200
C	0.41148900	-0.48161800	2.09411100
C	1.77442200	-5.28594700	-2.21982800
C	1.22890800	-4.35840400	-3.30751200
C	1.22135300	-2.87531400	-2.92210000
C	-0.03061400	0.78455200	1.36380400
C	0.66888400	-1.96488900	-4.02277600
C	-0.61079200	0.49630500	-0.03075000
C	0.64036100	-0.46962500	-3.66095400
C	0.37826600	-0.00220500	-1.09618300
C	-0.28636900	-0.08344000	-2.48431500
C	-3.82108400	1.15165300	-1.65878900
C	-3.21545200	2.40010100	-1.83989900
C	-2.93587400	3.22184000	-0.73946900
C	-3.36220200	2.78474300	0.52374200
C	-3.99009300	1.54714300	0.69816500
C	-4.19994700	0.68718100	-0.39931500
C	-4.81049300	-0.69964200	-0.22117600
C	-2.11456200	4.50138800	-0.87332000
C	0.15645000	3.89272200	-1.83648600
C	1.52480200	3.61903800	-1.72647000
C	2.16743800	3.71631600	-0.47936900
C	1.40523000	4.12478900	0.62003700
C	0.03625000	4.39631800	0.51057600
C	-0.61229100	4.26799700	-0.72915000
C	3.64646400	3.37652700	-0.31731500
C	4.09382400	0.93356000	-0.87217000
C	4.29277500	-0.40739600	-0.52265500
C	4.28560400	-0.79664000	0.82906300
C	4.16701000	0.21109000	1.79124500
C	3.98958700	1.55451800	1.44300800
C	3.91456300	1.93197400	0.09204700
O	-2.27910000	-3.48265900	3.04977600
C	-2.60602100	-3.60054700	5.40240000
C	-3.05617300	-2.93717300	4.11155100
O	-3.39891600	-2.23849000	-2.24280300
C	-3.91500000	-4.37974300	-3.37761500
C	-4.41423500	-3.02465000	-2.88878800
O	-4.42360000	1.08638400	1.91873000
C	-4.94719100	1.23175800	4.23489200
C	-4.30519800	1.93915700	3.05341900
O	-2.79973100	2.77467400	-3.11287100
C	-4.83849400	2.69656400	-4.51398900
C	-3.74381200	3.54408200	-3.87554200
O	-0.74774800	4.78711900	1.57490800
C	-1.19028400	5.50850700	3.79635800
C	-0.12401200	5.01156000	2.83430300
O	2.31034400	3.24133700	-2.79221200
C	2.86225300	2.96461500	-5.08789300
C	1.75439300	3.29833700	-4.10328100
O	3.86020100	2.56350800	2.37726700
C	4.33157200	3.66079500	4.43453800
C	4.33638000	2.33006800	3.70066000
O	4.50534500	-1.40273200	-1.45242400
C	5.41312700	-2.26858300	-3.47860100
C	4.92249400	-1.02137000	-2.76226700
H	-1.69094500	-4.02696000	-1.38247400
H	-4.01204300	-1.57924100	2.21267000
H	-0.88546400	-5.67587300	0.30790800
H	-1.10112500	-5.35616800	2.03031500
H	3.39821800	-3.81698500	-0.69533100
H	0.28976700	-3.58977200	3.11288300
H	5.10006100	-2.76416900	0.56398500
H	4.84854600	-2.29699300	2.24743200
H	2.07844600	-1.22183500	5.10494200
H	0.75559300	-2.17530200	4.43914900
H	1.85032400	0.48689100	3.37510000
H	0.29609500	0.21178600	4.15238500
H	1.14111400	-0.99024000	1.46257700
H	-0.44174500	-1.16596200	2.18805500
H	2.84006900	-5.10831300	-2.04403300
H	1.66855400	-6.33139600	-2.53195700
H	1.82987500	-4.51792500	-4.21605000
H	0.20604500	-4.67586900	-3.55480300
H	2.23551100	-2.55226200	-2.65125800
H	0.61578200	-2.75537600	-2.01904100
H	0.81942300	1.47247800	1.27371900
H	-0.79300500	1.31294000	1.95734800
H	1.26380000	-2.10134900	-4.93917200
H	-0.35410400	-2.28431500	-4.27253300
H	-1.06748500	1.41568300	-0.40344700
H	-1.42570200	-0.23131500	0.06925500
H	1.66354800	-0.12250300	-3.45071300
H	0.31737200	0.07563200	-4.55916000
H	1.22986400	0.68817700	-1.15135200
H	0.79297500	-0.97628400	-0.81066300
H	-1.13487800	-0.78086100	-2.45104500
H	-0.72646900	0.89861600	-2.69844700
H	-3.94902500	0.50720200	-2.52220900
H	-3.14294700	3.41487300	1.37722200
H	-5.34550800	-0.95347000	-1.14067300
H	-5.55113500	-0.65903400	0.58340500
H	-2.30103100	4.95751200	-1.84961200
H	-2.43920500	5.21481800	-0.11089800
H	-0.35227400	3.78093100	-2.78663400
H	1.90520400	4.19124200	1.57879800
H	4.15806400	3.57478100	-1.26314000
H	4.07613500	4.03997400	0.43905400
H	4.04792200	1.22659100	-1.91469200
H	4.19200400	-0.08431100	2.83303700
H	-3.18760600	-3.21487000	6.24692000
H	-2.74727000	-4.68452500	5.34847100
H	-1.54647900	-3.40132700	5.59393000
H	-4.12329100	-3.12511000	3.92571200
H	-2.91253600	-1.84785700	4.16296900
H	-3.62373200	-5.02451500	-2.54294300
H	-3.05025800	-4.25345400	-4.03789200
H	-4.70763400	-4.88897200	-3.93938800
H	-4.74291300	-2.41558200	-3.73766000
H	-5.26991400	-3.15133800	-2.21091600
H	-6.00029700	1.01501300	4.02941100
H	-4.89001600	1.86292600	5.12845600
H	-4.43559000	0.28718300	4.44761500
H	-4.80752700	2.89663600	2.85412200
H	-3.24517100	2.15207300	3.25391000
H	-5.48419600	3.32689200	-5.13749800
H	-4.40073900	1.91673800	-5.14613800
H	-5.46351800	2.21683900	-3.75439000
H	-3.14498900	4.03625500	-4.64925800
H	-4.18369000	4.32533500	-3.23993700
H	-0.74903000	5.70818200	4.77904300
H	-1.64464700	6.43262800	3.42511700
H	-1.98142400	4.76121000	3.91953000
H	0.67918200	5.75527600	2.72744200
H	0.32975200	4.07994000	3.20182000
H	3.69066300	3.67410300	-4.99367000
H	2.48061900	3.00813800	-6.11387000
H	3.24794700	1.95592100	-4.90721700
H	1.35306500	4.30474200	-4.29225600
H	0.92640500	2.58263000	-4.19382300
H	4.68969300	3.52774500	5.46135500
H	4.98029500	4.38357400	3.92967200
H	3.31892800	4.07604100	4.47429600
H	5.34904200	1.90425900	3.66056300
H	3.69063600	1.60639500	4.21782300
H	6.25033000	-2.72071600	-2.93725000
H	5.74892800	-2.01385600	-4.48994900
H	4.61328200	-3.01169800	-3.56022700
H	5.72275400	-0.27143100	-2.68979000
H	4.08462000	-0.56652200	-3.30940500

out-(R_p)-**MUJ2**

Symbol	X	Y	Z
C	-0.31720300	-4.25225500	-0.96747200
C	-1.56942200	-3.64091600	-0.85370700
C	-2.05828400	-3.19807000	0.37808900
C	-1.26508800	-3.39416400	1.52119000
C	-0.01867300	-4.01681600	1.40868000
C	0.47622200	-4.44814000	0.17381000
C	1.86419600	-5.06310700	0.07762600

C	-3.29794300	-0.38072800	-0.97016200
C	-3.08173600	0.99293600	-1.09820800
C	-2.95639900	1.82781000	0.02214400
C	-3.08766700	1.24365400	1.29121400
C	-3.19183300	-0.14481400	1.41330200
C	-3.28988800	-0.98457500	0.30337700
C	-3.40280500	-2.49202000	0.46718800
O	-3.08628500	1.99851700	2.45668000
O	-3.52795900	-1.21133400	-2.04468400
C	-4.22142000	2.86005400	2.67468500
C	-5.07577600	2.42692200	3.87070400
C	-5.85884700	1.10268300	3.78178700
C	-7.08612200	1.04274200	2.84565400
C	-6.76115600	1.05482600	1.34084000
C	-7.78740900	0.37066200	0.42340300
C	-7.23358500	0.26089900	-1.00456600
C	-8.07566700	-0.53264900	-2.01294400
C	-7.28943700	-0.81244100	-3.31052100
C	4.19455300	-2.31859900	-1.22140000
C	3.24171000	-3.33821700	-1.16147500
C	2.95586900	-4.00483800	0.03406300
C	3.66620000	-3.63753200	1.18698900
C	4.62211700	-2.61747400	1.12666200
C	4.89356600	-1.93650300	-0.06280900
C	4.42187400	2.52192800	-1.32527600
C	5.06317900	1.28007900	-1.28885000
C	5.25385100	0.57970900	-0.09954800
C	4.80085700	1.18051000	1.09367300
C	4.14523500	2.41308400	1.06012000
C	3.93684000	3.09759100	-0.14600600
C	5.90157100	-0.79671800	-0.09557200
C	-0.39244100	3.59712100	-1.36253000
C	0.97730500	3.86938100	-1.33391600
C	1.64109800	4.15223700	-0.13252600
C	0.89728600	4.15343900	1.05399800
C	-0.47067600	3.86718100	1.02457100
C	-1.14105200	3.59696400	-0.16817700
C	-2.63463200	3.30348900	-0.17283500
C	3.14293200	4.39483900	-0.14394800
C	-4.01059800	-0.65583100	-3.27152200
C	-4.92053700	-1.68767300	-3.93904000
C	-6.23031300	-1.93332300	-3.16687300
O	-1.79197900	-2.94809400	2.71162300
C	-1.82252900	-2.51300900	5.04798700
C	-1.02253300	-3.10306700	3.89871400
O	0.21240600	-4.68244600	-2.16679900
C	0.19570900	-5.20241200	-4.48527200
C	-0.59240000	-4.59559600	-3.33629000
O	3.35460900	-4.32223300	2.34390200
C	3.68835000	-5.08532300	4.56901000
C	4.15534400	-4.11169500	3.49955500
O	4.51411500	-1.64360900	-2.37593500
C	4.19372600	-0.90406000	-4.61441300
C	3.72826900	-1.87402500	-3.54048100
O	5.04748400	0.48738500	2.25187700
C	5.12124500	0.15312600	4.60743200
C	4.66074900	1.07535300	3.49166700
O	4.20067900	3.13784100	-2.55481400
C	6.44915700	3.39003300	-3.56325900
C	5.21342500	4.06517500	-2.97871100
O	1.52713900	4.37627100	2.27318600
C	0.26735800	6.21559200	3.35345400
C	1.56976700	5.74176000	2.71797800
O	-1.09680600	3.30677800	-2.50723700
C	-0.27565500	4.71736300	-4.34699900
C	-0.43784600	3.31227500	-3.77482700
H	-2.18187600	-3.46616100	-1.72983800
H	0.60996600	-4.16191700	2.27973400
H	1.92198700	-5.67922900	-0.82356700
H	2.03077500	-5.71519500	0.93874900
H	-2.98240400	1.43998800	-2.08088800
H	-3.21619400	-0.57586700	2.40874000
H	-3.85981500	-2.70994800	1.43628700
H	-4.06237500	-2.89026600	-0.30973900
H	-4.81928200	2.92292800	1.76195500
H	-3.82195900	3.86150100	2.88229300
H	-5.77907800	3.24984300	4.07322400
H	-4.40930300	2.37560200	4.74202600
H	-6.20715300	0.87402800	4.79844900
H	-5.16794900	0.29340800	3.51464400
H	-7.78521200	1.85426800	3.09606100
H	-7.61863600	0.10900600	3.07740500
H	-6.61406600	2.08587700	0.99156500
H	-5.80098900	0.54814600	1.19014700
H	-8.74450800	0.91264300	0.42954000
H	-8.00084300	-0.63789800	0.80783100
H	-7.06322700	1.27122500	-1.40609300
H	-6.23881500	-0.19837100	-0.93590400
H	-8.99600500	0.02030500	-2.24573400
H	-8.39540400	-1.48666300	-1.56831400
H	-6.80792700	0.12440200	-3.62723600
H	-7.98238800	-1.07526200	-4.12014200
H	2.68461300	-3.62890500	-2.04430900
H	5.15557200	-2.30947100	2.01770600
H	5.39093400	0.83509100	-2.22101200
H	3.74826400	2.85461800	1.96678100
H	6.55933000	-0.88568200	0.77477500
H	6.52484700	-0.88999300	-0.99098500
H	1.56990400	3.84668800	-2.24141300
H	-1.01568200	3.82215500	1.96226800
H	-3.10105800	3.90217000	0.61297400
H	-3.05976000	3.63668400	-1.12374000
H	3.39662400	4.98552800	-1.02813800
H	3.42684900	4.98116900	0.73379700
H	-4.56284100	0.26981400	-3.06911400
H	-3.15896900	-0.40398600	-3.91941400
H	-5.13782600	-1.34513400	-4.96062300
H	-4.35954300	-2.62592500	-4.03632100
H	-6.66842200	-2.88348000	-3.49689800
H	-5.97242400	-2.07595700	-2.11078500
H	-2.78591900	-3.02307800	5.14980900
H	-2.01053500	-1.44760500	4.88084100
H	-1.27047000	-2.62381000	5.98789200
H	-0.05741300	-2.58794800	3.78989300
H	-0.81499400	-4.16908500	4.07484100
H	-0.39157900	-5.16285100	-5.40933200
H	1.13062600	-4.65548500	-4.64641300
H	0.44204100	-6.24782800	-4.27414700
H	-0.84300700	-3.54530800	-3.54613200
H	-1.53678900	-5.13818100	-3.18252000
H	4.27712400	-4.95404800	5.48353600
H	2.63329300	-4.91868500	4.80991300
H	3.80299700	-6.11852000	4.22627700
H	4.05114400	-3.07342400	3.84876100
H	5.21550300	-4.27534200	3.25711100
H	5.25745700	-1.04943400	-4.83016600
H	4.04220300	0.13142700	-4.29295700
H	3.62901700	-1.06759200	-5.53918500
H	2.66491100	-1.71997400	-3.30927200
H	3.85014800	-2.91465000	-3.87712500
H	4.64329900	-0.82815500	4.52175600
H	4.85790800	0.58059100	5.58112100
H	6.20652400	0.01363700	4.57100400
H	3.57072600	1.21091300	3.51973300
H	5.12411400	2.06731500	3.59340900
H	7.15175700	4.14894800	-3.92851500
H	6.96432100	2.78417400	-2.81165500
H	6.17411800	2.74171100	-4.40208900
H	5.49442600	4.71597800	-2.13887400
H	4.72547900	4.68605800	-3.73789900
H	0.38987900	7.23477000	3.73993100
H	-0.55038300	6.22473500	2.62631500
H	-0.01517900	5.56162700	4.18528200
H	1.84800700	6.39640400	1.88000000
H	2.38158100	5.77157600	3.45267000
H	-1.25113700	5.20779400	-4.42938500
H	0.17179400	4.66656700	-5.34663300
H	0.36677100	5.33808800	-3.71564500
H	-1.09035200	2.71625500	-4.42068100
H	0.52370600	2.78908500	-3.70719900
O	5.75668600	-1.74027100	-0.22691000
O	3.95327800	-0.44933100	-3.10798000
O	1.24808300	4.32206000	-2.40194300
O	4.10499600	2.11795200	1.81452700
O	-0.76136000	4.42136200	2.48386700
O	0.68884400	-0.48125700	4.64795400
O	-4.25161300	0.60047700	2.81158700
O	-1.62227900	-4.22145900	2.00881100
O	-4.55529800	-1.67160800	-1.73867900
O	0.32296000	-4.06740600	-2.86227300
C	-1.76487500	2.00872600	-4.73537500
C	-2.05378800	2.58484800	-3.35622600
C	-3.31283300	2.13653600	-1.38073500
C	-2.46286600	1.25604100	-0.47560100
C	-0.19467200	0.83812600	0.18236900
C	0.17235100	-0.44617200	-0.56873600
C	1.15414700	-1.87422000	1.10074000
C	2.33414500	-2.81803300	1.24167100
C	4.69027400	-2.87296200	1.60005500
C	5.31337200	-3.01492300	0.21334100
C	5.51576200	-1.42763300	-1.59303500
C	4.03384800	-1.16883600	-1.87162700
C	2.66118400	-0.12967600	-3.50183600
C	1.78018600	-1.14590200	-3.88893300
C	0.46746300	-0.88257700	-4.27661600
C	0.06123300	0.46777300	-4.32521000
C	0.95558900	1.48565000	-3.98713500
C	2.25552600	1.21009000	-3.53564400
C	3.16318900	2.34725000	-3.07523400
C	2.90123100	2.80106300	-1.64247300
C	1.91408300	3.75276000	-1.33529500
C	1.64361500	4.08174100	-0.00264500
C	2.35393300	3.50941700	1.05652000
C	3.39050500	2.60988100	0.75034500
C	3.64237700	2.26520400	-0.58297900
C	5.20852900	1.24673500	1.55837200
C	5.86744200	0.93640200	2.89130700
C	0.43581000	5.46600900	-2.15720900
C	0.05768900	6.06801900	-3.50060800
C	1.98526700	3.82411700	2.50042900
C	0.93187200	2.87802500	3.06559800
C	-0.43692500	3.19470500	3.01892100
C	-1.38567700	2.28626900	3.50204600
C	-1.01471200	1.04614500	4.03553600
C	0.35573100	0.73964300	4.10013400
C	1.30399000	1.64906600	3.61876100
C	-2.12595900	4.81967400	2.46348300
C	-2.19053100	6.21696000	1.86935500
C	2.06561700	-0.76167400	4.90703900
C	2.12903800	-2.05986200	5.69459200
C	-2.07208800	0.05921500	4.51771000
C	-2.53736300	-0.90988200	3.43789100
C	-3.60681200	-0.59732700	2.58133100
C	-3.95827100	-1.46540600	1.54261900
C	-3.28082200	-2.67043100	1.32717600
C	-2.25472500	-3.01273300	2.22322100
C	-1.89266600	-2.13696100	3.25206900
C	-5.53062100	0.80781400	2.21740400
C	-6.12436800	2.06911200	2.82220900
C	-0.88155200	-4.79718800	3.08186600
C	-0.52678900	-6.22148700	2.68856500
C	-3.63035800	-3.55812100	0.13867200
C	-2.85418700	-3.20279700	-1.12412900
C	-3.33057700	-2.23488300	-2.02447700
C	-2.56597000	-1.87416900	-3.13998700
C	-1.33032400	-2.46769700	-3.41064500
C	-0.87633300	-3.47334700	-2.53828900
C	-1.63067300	-3.82096800	-1.41175600
C	-5.22440300	-0.94636800	-2.77572400
C	-6.62839800	-0.63555800	-2.28434700
C	0.75315300	-5.19309800	-2.10859600
C	2.02400900	-5.72233200	-2.75257500
C	-0.49824900	-2.01471600	-4.60511400
H	-2.70097400	1.92744100	-5.29589100
H	-1.09705600	2.68706100	-5.28461500
H	-1.17473700	2.53218100	-2.71061000
H	-2.32517400	3.64868000	-3.48634800
H	-4.36913700	1.93268700	-1.16555800
H	-3.12151800	3.19843400	-1.15868300
H	-2.82182600	1.36469100	0.56179100

in-(S_p)-**MUJ3**

Symbol	X	Y	Z
O	-1.23700100	0.68660800	-4.72701400
O	-3.14163800	1.87980000	-2.76957800
O	-1.10354300	1.64941500	-0.56701300
O	1.34449100	-1.07128100	-0.04708200
O	3.50202800	-2.09762800	1.61011000

H	-2.60396100	0.20865100	-0.76977100
H	-0.60982100	0.62852200	1.17671400
H	0.70775300	1.43751600	0.30775800
H	0.41479800	-0.18178700	-1.59809100
H	-0.65880200	-1.16378000	-0.58331800
H	0.24507600	-2.48536700	0.99804300
H	1.05007800	-1.26929400	2.01225400
H	2.10727400	-3.57636200	2.01184600
H	2.47618400	-3.34267300	0.28505400
H	4.51052300	-3.87493600	2.02541200
H	5.39934600	-2.35061400	2.25058600
H	6.16767300	-3.70963700	0.27448300
H	4.58849600	-3.44985100	-0.48631700
H	5.91366100	-2.20924100	-2.25830300
H	6.07704500	-0.50908400	-1.79018600
H	3.46581200	-2.10509300	-1.94387500
H	3.59091200	-0.58931500	-1.05645800
H	2.11984600	-2.17648600	-3.85867400
H	0.65188600	2.52344000	-4.01505100
H	3.02932200	3.20008200	-3.74872400
H	4.20259800	2.01933300	-3.15612400
H	0.84145500	4.76783800	0.24192900
H	4.42695300	1.55733300	-0.82064200
H	5.92165800	1.74331000	0.88423300
H	4.86201800	0.32657500	1.07585000
H	6.73328300	0.28414800	2.73313500
H	6.20713500	1.85342000	3.38410300
H	5.16676900	0.42390000	3.55913000
H	0.99300500	6.19427800	-1.55126500
H	-0.46148400	5.17521200	-1.59139400
H	-0.56474500	6.95752200	-3.35282700
H	0.95366700	6.35880100	-4.05803100
H	-0.50653900	5.35203100	-4.10731900
H	1.61041200	4.84943000	2.55798900
H	2.88495100	3.76259700	3.11907900
H	-2.44312300	2.51703200	3.45462000
H	2.35897900	1.40404100	3.63437400
H	-2.53541200	4.81213500	3.48445700
H	-2.71606100	4.11289000	1.86154600
H	-3.22693600	6.57158900	1.84812600
H	-1.59584400	6.91682900	2.46492400
H	-1.80296600	6.22046200	0.84521300
H	2.50817600	0.06317000	5.48302400
H	2.61656400	-0.85549100	3.96130800
H	3.17077100	-2.30960600	5.92401600
H	1.57652500	-1.97156600	6.63557800
H	1.69808700	-2.88604600	5.11861500
H	-1.66506600	-0.51512300	5.35493800
H	-2.93533700	0.62036000	4.88690100
H	-4.75091100	-1.20405900	0.85192900
H	-1.07219200	-2.38061500	3.91652100
H	-5.43131400	0.91334800	1.12707400
H	-6.17376400	-0.06253700	2.40977700
H	-7.11279400	2.26455900	2.39218300
H	-6.23056800	1.96421400	3.90651300
H	-5.48427200	2.93465500	2.62118600
H	-1.48500500	-4.77865900	4.00027600
H	0.03096700	-4.21331600	3.27260400
H	0.05100000	-6.70122400	3.48618400
H	-1.43219900	-6.81044500	2.51163600
H	0.07441200	-6.23202300	1.77312500
H	-3.42569700	-4.60007400	0.40021300
H	-4.70100600	-3.46818000	-0.06679600
H	-2.90542900	-1.08814100	-3.80256100
H	-1.27121800	-4.57221200	-0.71829100
H	-5.25812600	-1.56123400	-3.68651200
H	-4.67614600	-0.02525900	-3.00627500
H	-7.18162200	-0.08346400	-3.05203600
H	-7.17464900	-1.55642000	-2.05551900
H	-6.59702700	-0.02097800	-1.37775500
H	-0.03204600	-5.96322500	-2.10251300
H	0.94019500	-4.90081100	-1.06431600
H	2.38997400	-6.59783300	-2.20490400
H	1.83722800	-6.01463700	-3.79064000
H	2.80802100	-4.95763300	-2.74830700
H	-1.17522100	-1.69046800	-5.40088400
H	0.07552100	-2.86555300	-4.98324800

out-(R_p)-**MUJ3**

Symbol	X	Y	Z
C	1.31627200	4.19303800	-0.92497300
C	-0.00881100	3.83153500	-1.18388900
C	-0.36311000	3.12313200	-2.33560800
C	0.64809700	2.78439600	-3.24788100
C	1.97352800	3.14645100	-2.98911100
C	2.33149500	3.84390300	-1.83169300
C	3.78936100	4.18209900	-1.55532400
C	-2.60040600	1.29809300	-0.58327200
C	-2.79546200	0.06624700	0.04180700
C	-2.57513900	-1.14056500	-0.62861800
C	-2.15603600	-1.06801300	-1.96835900
C	-1.92071300	0.16506100	-2.57977300
C	-2.13405400	1.37178300	-1.90357000
C	-1.80761700	2.70312600	-2.56237900
O	-1.92362400	-2.25805800	-2.63853000
O	-2.85188700	2.46275800	0.13870000
C	-4.22672100	2.85737000	0.13059700
C	-4.41603100	3.94157200	1.19115000
O	-5.71686100	4.50716000	1.11037400
C	-2.58572100	-2.44944400	-3.88965600
C	-4.09759500	-2.56330300	-3.77482300
O	-4.41503000	-3.73850900	-3.03976400
C	-5.80080000	-4.00335700	-2.89378000
C	-6.44211800	-3.30368800	-1.70189100
O	-6.58920700	-1.91693100	-1.98073900
C	-6.57973200	-1.06334800	-0.84958700
C	-7.91845200	-1.01887000	-0.11009900
O	-7.72514600	-0.16009500	0.99881600
C	-8.89100400	0.10831900	1.75778900
C	-8.52101300	1.01453500	2.92782800
O	-8.27847200	2.36704000	2.58887700
C	-7.11334100	2.60172300	1.80754500
C	-6.66921700	4.04421800	2.05656900
C	5.14061000	2.07133700	1.34321800
C	4.52709500	3.09174700	0.61087800
C	4.51348900	3.08645500	-0.78705500
C	5.15760300	2.03066400	-1.45240300
C	5.76608500	1.00722100	-0.72007700
C	5.76015600	1.00063600	0.67791700
C	3.62889200	-2.22508400	3.13964500
C	4.59756600	-1.24958200	2.88683500
C	5.37530900	-1.27087100	1.72536300
C	5.17791900	-2.32078800	0.81352600
C	4.20442100	-3.29249600	1.06307400
C	3.41110400	-3.25833500	2.21367400
C	6.37618000	-0.15895700	1.44716500
C	-1.11727700	-2.64844800	2.02074000
C	0.09075900	-3.09340200	2.56482400
C	0.98528800	-3.87300400	1.82515400
C	0.63431900	-4.22082300	0.51040600
C	-0.57701300	-3.78113500	-0.03178300
C	-1.46235100	-2.98711300	0.70246900
C	-2.74904000	-2.48081600	0.06850200
C	2.31787300	-4.29480200	2.42739700
O	0.25122200	2.09481100	-4.37374100
C	0.51699800	1.07868500	-6.50545900
C	1.22659000	1.78379800	-5.36138500
O	1.70679300	4.89311100	0.19571000
C	1.38928200	6.12886900	2.20258400
C	0.70327800	5.33441600	1.10374200
O	5.14501000	2.07476900	-2.83092100
C	5.80741200	1.44782600	-5.02677700
C	5.89680500	1.10411500	-3.54899300
O	5.17940600	2.04338600	2.72146800
C	4.91386200	2.91668300	4.91730900
C	4.66428400	3.15885000	3.43785000
O	5.98362000	-2.32165100	-0.30547900
C	6.95490800	-3.22839300	-2.27748600
C	5.90208800	-3.42493300	-1.19919600
O	2.84375000	-2.24072200	4.27375600
C	2.19870600	-1.60628600	6.47268700
C	3.11780700	-1.29769600	5.30221900
O	1.53690500	-4.99960100	-0.18154500
C	2.31713500	-6.32569700	-1.99352200
C	1.18961600	-5.43995900	-1.48979800
O	-2.02601700	-1.87574400	2.71149700
C	-2.88639200	-0.67595000	4.57356200
C	-1.73122000	-1.51689800	4.05560200
H	-0.79563700	4.06818900	-0.47755100
H	2.76655300	2.86976200	-3.67274200
H	4.30065600	4.35160800	-2.50725600
H	3.83908200	5.11143700	-0.98084100
H	-3.11230000	0.05005500	1.08022600
H	-1.53555700	0.19813700	-3.59413800
H	-1.99892400	2.63013400	-3.63636100
H	-2.46540500	3.47946000	-2.16110200
H	-4.86546600	1.98961700	0.33627000
H	-4.51139300	3.25849200	-0.85296100
H	-4.21221700	3.53598000	2.19280000
H	-3.69636800	4.74800400	1.00546300
H	-2.34515400	-1.63928100	-4.59198100
H	-2.17333100	-3.38174000	-4.28605600
H	-4.51777500	-1.67208700	-3.29663200
H	-4.51783500	-2.62725400	-4.79388500
H	-6.34911300	-3.74339900	-3.81267400
H	-5.88777600	-5.08625300	-2.74214700
H	-5.80741800	-3.45395100	-0.81639200
H	-7.42183000	-3.76898700	-1.50063500
H	-5.78732700	-1.35303500	-0.14505300
H	-6.34488900	-0.06119300	-1.22090400
H	-8.22080400	-2.02452000	0.22796800
H	-8.70806000	-0.64010900	-0.77843200
H	-9.66105600	0.59312400	1.13612700
H	-9.31679100	-0.83105300	2.15255000
H	-9.35931900	1.03610400	3.63295000
H	-7.64837800	0.57967400	3.44214800
H	-6.32188800	1.89194300	2.08553300
H	-7.31947600	2.46380800	0.73824300
H	-7.53665500	4.70328800	1.95217300
H	-6.28661100	4.14957500	3.08372700
H	4.01922900	3.90552900	1.11345300
H	6.23730700	0.17228200	-1.22364900
H	4.75120100	-0.42861400	3.57645900
H	4.01995300	-4.08824800	0.35161100
H	6.77240500	0.20957400	2.39766200
H	7.21354500	-0.56324100	0.87148800
H	0.37909400	-2.82078300	3.57239900
H	-0.84745100	-4.02061900	-1.05267700
H	-3.09886400	-3.21296900	-0.66476700
H	-3.51454200	-2.38148400	0.84411600
H	2.18647800	-4.46248400	3.50021200
H	2.63115200	-5.24129700	1.97833600
H	1.23150600	0.83116800	-7.29819900
H	0.05114200	0.15031900	-6.15876900
H	-0.26317600	1.71954100	-6.92849800
H	1.71127400	2.70618200	-5.71358100
H	2.00716200	1.13969800	-4.93064600
H	0.64759700	6.50227400	2.91721500
H	2.10596600	5.50329100	2.74518100
H	1.92803100	6.98397400	1.78199400
H	-0.03122100	5.95941000	0.57493300
H	0.16647900	4.47098000	1.52204500
H	6.38347200	0.72726400	-5.61777200
H	4.76764400	1.42149500	-5.36956800
H	6.20637100	2.44971000	-5.21462900
H	6.94304600	1.11421400	-3.21025900
H	5.49504600	0.09757200	-3.35943300
H	4.54258100	3.76258800	5.50630600
H	4.40009600	2.01022200	5.25456100
H	5.98423800	2.79909500	5.11398000
H	5.16328900	4.08084600	3.10552100
H	3.58826200	3.27184500	3.23864800
H	6.93329800	-4.06599700	-2.98336100
H	6.77236800	-2.30342900	-2.83473200
H	7.95457800	-3.17203500	-1.83506500
H	6.07613800	-4.36345900	-0.65288400
H	4.89677700	-3.47920600	-1.64264600
H	2.38586400	-0.90654300	7.29469500
H	1.14822500	-1.51661200	6.17638400
H	2.36737300	-2.62448300	6.83736900
H	4.17227700	-1.37023900	5.60611200
H	2.94736100	-0.27524500	4.93343700
H	2.08292800	-6.70221900	-2.99537000
H	3.25694700	-5.76584200	-2.04687100
H	2.46368500	-7.18077600	-1.32592500
H	0.24224000	-5.99761000	-1.45826000
H	1.04467900	-4.57571900	-2.15376000

H	-2.70804600	-0.38966300	5.61600200
H	-2.99720500	0.23652200	3.97863300
H	-3.82492300	-1.23746800	4.52352300
H	-1.60417400	-2.42217300	4.66776800
H	-0.78877600	-0.95156600	4.09659700

4.8 参考文献

1) (a) Chen, G.; Jiang, M. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2254–2266. (b) Schmidt, B. V. K. J.; Barner-Kowollik, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 8350–8369. (c) Harada, A.; Takashima, Y.; Nakahata, M. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 2128–2140. (d) Wenz, G. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 803–822.

2) (a) Barrow, S. J.; Kasera, S.; Rowland, M. J.; del Barrio, J.; Scherman, O. A. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 12320–12406. (b) Ni, X.-L.; Xiao, X.; Cong, H.; Liang, L.-L.; Cheng, K.; Cheng, X.-J.; Ji, N.-N.; Zhu, Q.-J.; Xue, S.-F.; Tao, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 9480–9508. (c) Lü, J.; Lin, J.-X.; Cao, M.-N.; Cao, R. *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 1334–1356. (d) Liu, Y.; Yang, H.; Wang, Z.; Zhang, X. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 1626–1632. (e) Lagona, J.; Mukhopadhyay, P.; Chakrabarti, S.; Isaacs, L. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4844–4870. (f) Park, K. M.; Hur, M. Y.; Ghosh, S. K.; Boraste, D. R.; Kim, S.; Kim, K. *Chem. Commun.* **2019**, *55*, 10654–10664.

3) (a) Guo, D.-S.; Liu, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 5907–5921. (b) Pan, Y.-C.; Hu, X.-Y.; Guo, D.-S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2021**, *60*, 2768–2794. (c) Sameni, S.; Jeunesse, C.; Matt, D.; Harrowfield, J. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 2117–2146. (d) Tian, H.-W.; Liu, Y.-C.; Guo, D.-S. *Mater. Chem. Front.* **2020**, *4*, 46–98. (e) Hirao, T.; Haino, T. *Chem. Asian J.* **2022**, *17*, e202200344.

4) (a) Ogoshi, T.; Kanai, S.; Fujinami, S.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5022–5023. (b) Cao, D.; Kou, Y.; Liang, J.; Chen, Z.; Wang, L.; Meier, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9721–9723. (c) Ma, Zhang, Z.; Ji, X.; Han, C.; He, J.; Abliz, Z.; Chen, W.; Huang, F. *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5331–5335. (d) Hu, X.-B.; Chen, Z.; Chen, l.; Zhang, L.; Hou, J.-L.; Li, Z.-T. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 10999–11001. (e) Ogoshi, T.; Yamagishi, T.; Nakamoto, Y. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7937–8002. (f) Jie, K.; Zhou, Y.; Li, E.; Zhao, R.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 12845–12849. (g) Zhang, H.; Liu, Z.; Zhao, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 5491–5528. (h) Li, E.; Zhou, R.; Zhao, R.; Jie, K.; Huang, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 3981–3985. (i) Xin, P.; Kong, H.; Sun, Y.; Zhao, L.; Fang, H.; Zhu, H.; Jiang, T.; Guo, J.; Zhang, Q.; Dong, W.; Chen, C.-P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, *58*, 2779–2784. (j) Yang, W.; Samanta, K.; Wan, X.; Thikekar, T. U.; Chao, Y.; Li, S.; Du, K.; Xu, J.; Gao, Y.; Zuilhof, H.; Sue, A. C.-H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 3994–3999.

5) (a) Ogoshi, T.; Masaki, K.; Shiga, R.; Kitajima, K.; Yamagishi, T. *Org. Lett.* **2011**, *13*, 1264–1266. (b) Ogoshi, T.; Akutsu, T.; Yamafuji, D.; Aoki, T.; Yamagishi, T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 8111–8115. (c) Li, S.-H.; Zhang, H.-Y.; Xu, X.; Liu, Y. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 7590.

6) (a) Yao, J.; Wu, W.; Liang, Y.; Feng, Y.; Zhou, D.; Chruma, J. J.; Fukuhara, G.; Mori, T.; Inoue, Y.; Yang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2017**, *56*, 6869–6873. (b) Fan, C.; Yao, J.; Li, G.; Guo, C.; Wu, W.; Su, D.; Zhong, Z.; Zhou, D.; Wang, Y.; Chruma, J. J.; Yang, C. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 12526–12537. (c) Xiao, C.; Wu, W.; Liang, W.; Zhou, D.; Kanagaraj, K.; Cheng, G.; Su, D.; Zhong, Z.; Chruma, J. J.; Yang, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2020**, *59*, 8094–8098.

7) (a) Leffler, J. E. *J. Org. Chem.* **1955**, *20*, 1202–1231. (b) Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 1875–1917. (c) Ford, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16167–16170. (d) Fukuhara, G. *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* **2020**, *42*, 100340. (e) **Mizuno, H.**; Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1748–1762.

8) Yao, J.; **Mizuno, H.**; Xiao, C.; Wu, W.; Inoue, Y.; Yang, C.; Fukuhara, G. *Chem. Sci.* **2021**, *12*, 4361–4366.

9) (a) Kosaka, T.; Iwai, S.; Fukuhara, G.; Imai, Y.; Mori, T. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2011–2018. (b) Nagata, Y.; Takeda, R.; Suginome, M. *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 11182–11185.

10) Reichardt, C. "Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry" VCH, Weinheim (1990).

11) (a) Guo, F.; Sun, Y.; Xi, B.; Diao, G. *Supramol. Chem.* **2018**, *30*, 81–92. (b) Jie, K.; Zhou, Y.; Li, E.; Huang, F. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2064–2072. (c) Panneerselvam, M.; Kumar, M. D.; Jaccob, M.; Solomon, R. V. *ChemistrySelect* **2018**, *3*, 1321–1334. (d) Schönbeck, C.; Li, H.; Han, B.-H.; Laursen, B. W. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 6711–6720.

12) Wang, Y.; Ping, G.; Li, C. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 9858–9872.

13) (a) Hubert, C.; Fichou, D.; Garnier, F. *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 914–917. (b) Onida, B.; Borello, L.; Fiorilli, S.; Bonelli, B.; Arean, C. O.; Garrone, E. *Chem. Commun.* **2004**, 2496–2497. (c) Kosaka, T.; Inoue, Y.; Mori, T. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 783–788. (d) Kosaka, T.; Iwai, S.; Inoue, Y.; Moriuchi, T.; Mori, T. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 7455–7463.

14) (a) Bartlett, D.; Wright, M.; Yayanos, A. A.; Silverman, M. *Nature* **1989**, *342*, 572–574. (b) Fromy, B.; Lingueglia, E.; Sigaudo-Roussel, D.; Saumet, J. L.; Lazdunski, M. *Nat. Med.* **2012**, *18*, 1205–1207. (c) Zeng, W.-Z.; Marshall, K. L.; Min, S.; Daou, I.; Chapleau, M. W.; Abboud, F. M.; Liberles, S. D.; Patapoutian, *Science* **2018**, *362*, 464–467.

15) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Caricato, M.; Li, X.; Hratchian, H. P.; Izmaylov, A. F.; Bloino, J.; Zheng, G.; Sonnenberg, J. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Montgomery, J. A., Jr.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M.; Heyd, J. J.; Brothers, E.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Rega, N.; Millam, J. M.; Klene, M.; Knox, J. E.; Cross, J. B.; Bakken, V.; Adamo, C.; Jaramillo, J.; Gomperts, R.; Stratmann, R. E.; Yazyev, O.; Austin, A. J.; Cammi, R.; Pomelli, C.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Zakrzewski, V. G.; Voth, G. A.; Salvador, P.; Dannenberg, J. J.; Dapprich, S.; Daniels, A. D.; Farkas, Ö.; Foresman, J. B.; Ortiz, J. V.; Cioslowski, J.; Fox, D. J. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

第 5 章　スマネン超分子ポリマーの形成とその制御

5.1　緒言

第 1 章～第 4 章では、外部因子として静水圧を用いたシグナル増幅について述べてきた。ここからは、内部因子によるシグナル増幅、つまり、アロステリズム機構に基づくシグナル増幅について述べる。アロステリズムとは、特に酵素反応において観測される現象であり、エフェクターによって酵素の協同性を変化させる機構である[1)]。この機構を化学センサーに取り入れた系は新海らの例が特に優れているだろう[2)]。

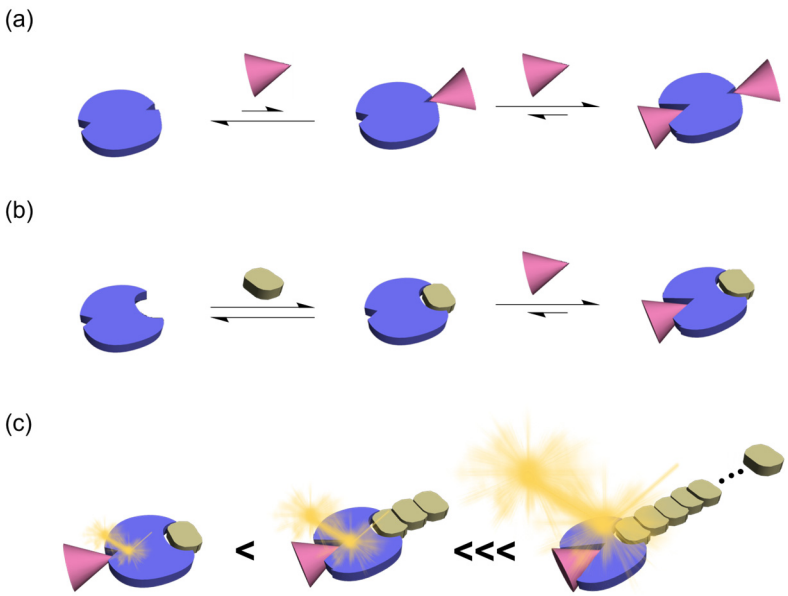


Figure 5-1. Schematic illustration of positive (a) homotropic and (b) heterotopic allosterisms and (c) positive heterotopic allosterism using a dynamic allosteric effector.

アロステリズムには、ヘモグロビンにおける酸素分子の結合のようにエフェクターと基質が同じであるホモトロピックアロステリズム（**Figure 5-1a**）[3)] と、エフェクターと基質が異なるヘテロトロピックアロステリズム（**Figure 5-1b**）[4)] があり、どちらのモデルにおいてもエフェクターの性質によってアロステリック効果が一義的に決定される。そこで、ヘテロトロピックアロステリズムにおいてアロステリック効果を調節可能な動的なエフェクター（ダイナミックアロステリックエフェクター）によってシグナル増幅を誘起できる新たな高感度センシング手法を提唱したい（**Figure 5-1c**）。

このような動的なエフェクターの候補として、超分子ポリマーに着目した。超分子ポリマーは共有結合で連結した高分子とは異なり、モノマーが水素結合やπ-π相互作用のような可逆的な相互作用により分子集合体を形成した動的なポリマーである[5)]。超分子ポリマーを形成するコア（モノマー）分子としては benzene-1,3,5-tricarboxamide[6)] や perylene bisimide[7)]、ポルフィリン[8)] などが報告されている。

この超分子ポリマーが形成する過程においては、すべての過程の K が等しいとする isodesmic model では、5-1 式に基づいて数平均重合度（number-average degree of polymerization, DP）が算出され[9)]、**Figure 5-2** に示すように適切な K を有する分子や溶媒、温度を選択することで濃度により DP を容易に制御可能になる。このため、超分子ポリマーはダイナミックアロステリックエフェクターに成りうると考えられる。

$$\mathrm{DP} = \frac{\sqrt{4KC_t + 1} + 1}{2} \quad (5-1)$$

ここで、DP は数平均重合度、K は平衡定数、C_t はモノマーの仕込み濃度である。

超分子ポリマーを動的なアロステリックエフェクターとして用いるための化学センサーの設計指針としては、①超分子ポリマーの形成可能なスタック部位が存在すること、②分子認識部位が存在すること、そして③超分子ポリマーを形成する相互作用と標的分子を認識する際の相互作用が異なることが必要である。このような条件を満たす分子として、前述の超分子ポリマーを形成するモノマーのように、分子の両面が同じ性質を有する平面のπ分子では、分子の両面から超分子ポリマー形成が起こってしまうため、①と②の条件を同時に満たすことが不可能である。このため、動的なエフェクターによるシグナル増幅を達成するためには、湾曲したπ平面を有する分子を用いることが必要不可欠である。

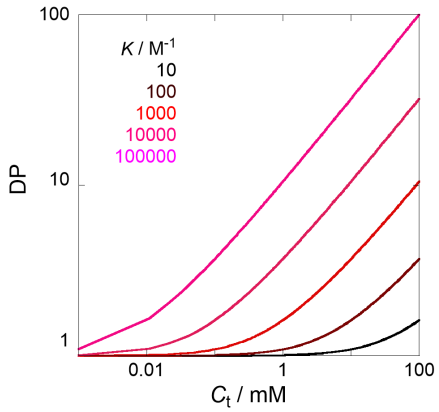


Figure 5-2. Plots of number-average degree of polymerization (DP) as a function of total concentration (C_t) based on isodesmic model. Changes of association constants from 10 to 100000 M^{-1} (from black to pink).

このような湾曲したπ平面を有する分子を探索した結果、本目的のためには **sumanene**（**Figure 5-3**）[10] が最も適切であると結論づけられた。**Sumanene** はバッキーボウル（buckybowl）と呼ばれるフラーレンのフラグメントの一部であり、結晶中においては CH-π相互作用によりカラム状に積層する。**Sumanene** と同様のバッキーボウルとしては **corannulene**（**Figure 5-3**）が知られており、未修飾 **corannulene** のボウル深さは 0.87 Å である [11]。この浅さは溶液中で bowl-to-bowl inversion を容易に起こすことができ、**corannulene** 誘導体（**1**; **Figure 5-3**）では 1 秒間に 20 万回もの bowl-to-bowl inversion を引き起こすことが報告されている [12]。このため、溶液中における未修飾 **corannulene** の超分子ポリマーは報告されておらず、側鎖の修飾によってはじめて **corannulene** 超分子ポリマーを形成することが可能になる（**2**–**6**; **Figure 5-3**）[13]。一方で、**sumanene** のボウルの深さは 1.11 Å であり、**corannulene** よりも bowl-to-bowl inversion が起こりにくいため、高濃度溶液の条件下においては超分子ポリマーの形成が期待される。

以上より、**sumanene** を動的なアロステリックエフェクターとして用いるため、本章では **sumanene** の溶液中における超分子ポリマー形成の調査・解析と **sumanene** 超分子ポリマーの外部刺激による形成制御を試みた [14]。

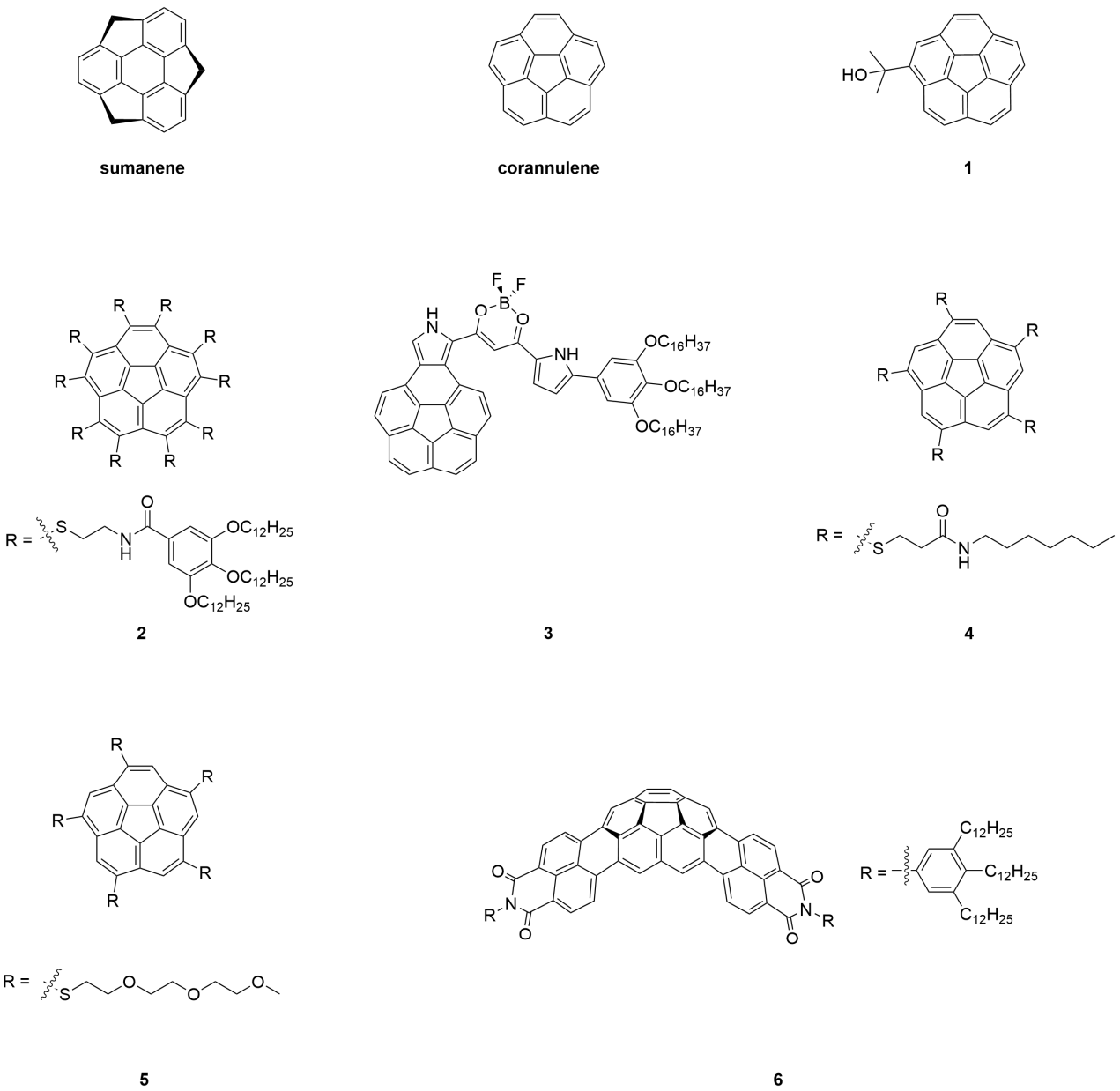


Figure 5-3. Chemical structures of **sumanene**, **corannulene**, and **corannulene** derivative (**1**) and corannulene derivatives that can form supramolecular polymers (**2**–**6**).

5.2　原子間力顕微鏡（AFM）によるスマネン超分子ポリマーの観察

Sumanene の MCH 飽和溶液（1.95 mM）を高配向性熱分解グラファイト（highly oriented pyrolytic graphite, HOPG）基板に滴下した結果、**Figure 5-4a** に示すようなバンドル状の超分子ポリマーが観測された。この超分子ポリマーの平均の幅および高さはそれぞれ 74.0 ± 28.6 nm、2.7 ± 1.6 nm であった（**Figure 5-S2**）。X 線結晶構造解析から算出された **sumanene** 1 分子の直径は 8.2 Å であることから、観察された超分子ポリマーは、複数の **sumanene** 超分子ポリマーのカラムが 1 つのバンドルとなっていると考えられる。**Sumanene** の濃度を低下させて同様に HOPG 基板を調製した際には、1.29 mM の溶液でバンドル状の超分子ポリマーが観測されたが（**Figure 5-4b**）、凝集体も観測された（**Figure 5-S1**）。340 μM の溶液ではバンドル状の超分子ポリマーと凝集体の両方が観測され、1.29 mM の条件よりも大きな凝集体となっていた（**Figure 5-4c**）。さらに濃度を低下させた 95.3 μM の MCH 溶液ではバンドル状の超分子ポリマーは観測されず、凝集体のみが観測された（**Figure 5-4d**）。この結果より、**sumanene** の濃度によりモルフォロジーを変化させることを達成し、超分子ポリマー形成の閾値は 100–340 μM の間に存在すると考えられる。

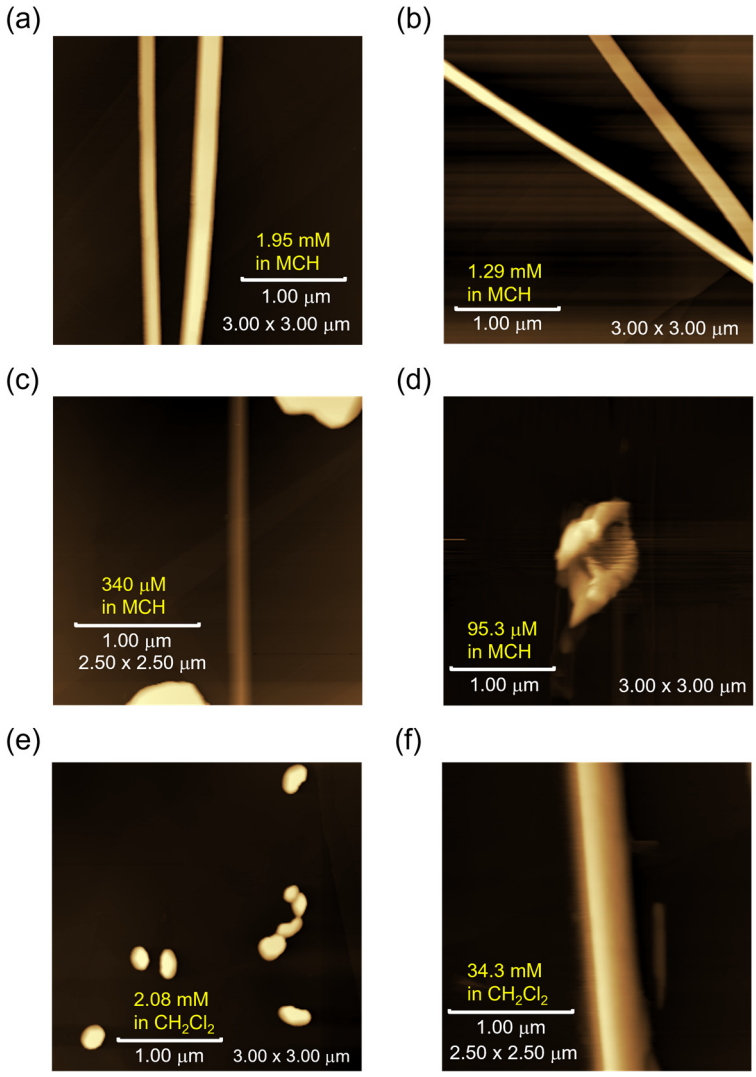


Figure 5-4. AFM images of **sumanene** prepared from (a-d) an MCH ((a) 1.95 mM, (b) 1.29 mM, (c) 340 μM, and (d) 95.3 μM) or (e,f) a CH_2Cl_2 solution ((e) 2.08 mM and (f) 34.3 mM) on an HOPG surface. (a) width, 74.0 ± 28.6 nm; height, 2.7 ± 1.6 nm. (f) width, 286.7 ± 68.4 nm; height, 43.7 ± 30.7 nm.

次に、溶媒によるモルフォロジーの制御として、良溶媒の CH_2Cl_2 を用いて同様の実験を行った。この結果、2.08 mM の溶液では凝集体となった一方で（**Figure 5-4e**）、34.3 mM の飽和溶液ではバンドル状の超分子ポリマーが再び観測された（**Figure 5-4f**, **Figure 5-S3**）。

このように、**sumanene** 超分子ポリマーは溶媒と濃度により超分子ポリマー形成の制御が可能であることを見出した。この結果は、未修飾の buckybowl による超分子ポリマーを AFM によってはじめて観察した例である。なお、AFM 画像はあくまでも固体を観察したものであり、溶液中における **sumanene** の超

分子ポリマーの形成度合いが反映されたものではない。AFM 画像における **sumanene** の凝集状態と溶液中における **sumanene** の凝集状態は異なることに注意が必要である。

5.3　溶液中におけるスマネン超分子ポリマー形成の評価

5.2 節において **sumanene** の HOPG 基板上のモルフォロジーを濃度と溶媒で達成した。この結果は、溶液中においてもこの 2 つの因子により超分子ポリマーの形成制御を達成できる可能性を示唆している。そこで、本節では溶液中における **sumanene** の超分子ポリマー形成を調査した。本節では溶媒に貧溶媒の MCH を用いた。なお、濃度依存 NMR による解析では化学シフトの変化を観測できなかったため（**Figure 5-S7**）、UV スペクトルの変化により解析を行った。

濃度依存 UV スペクトル（4.1 μM–2.09 mM）を 25 °C で測定した結果、356 nm の 0-0 バンドのモル吸光係数（ε）の減少が観測された（**Figure 5-5a**）。このεの変化から 5-2 式に基づいてα_{agg}を算出し、全濃度（仕込み濃度: C_t）に対してプロットした。そして、核形成段階の平衡定数（K_n）と伸長段階の平衡定数（K_e）が等しいとする isodesmic model[1]、または、$K_n < K_e$（$K_n > K_e$）となる(anti-)cooperative model[1]の式（isodesmic: 5-3、(anti-)cooperative: 5-4, 5-5 式）に基づいて **sumanene** 超分子ポリマーの形成機構を推定した。なお、これらの式の導出に関しては補遺（pp. 138–139）に記した。

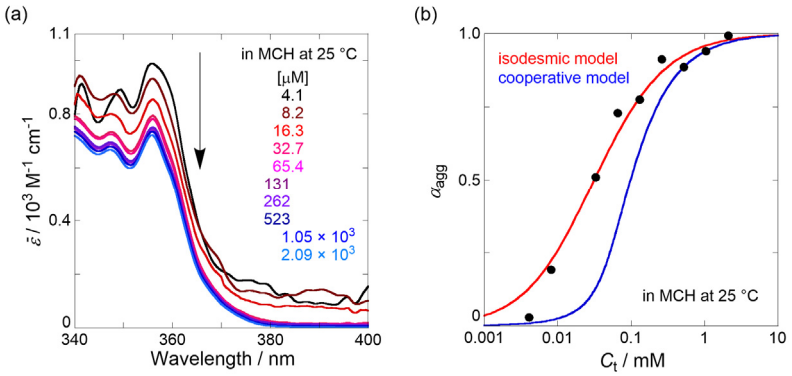


Figure 5-5. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (4.1–2.09 × 10^3 μM) in MCH at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 1 cm cell. (b) Plots of α_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red and blue line represents the fitting results based on the isodesmic and cooperative model, respectively.

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{\bar{\varepsilon}_{Ct} - \varepsilon_{agg}}{\varepsilon_{mon} - \varepsilon_{agg}} \quad (5-2)$$

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{2KC_t + 1 - \sqrt{4KC_t + 1}}{2K^2C_t^2} \quad (5-3)$$

$$K_eC_t = (1-\sigma)K_e[A] + \frac{\sigma K_e[A]}{(1-K_e[A])^2} \quad (5-4)$$

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{K_e[A]}{K_eC_t} \quad (5-5)$$

ここで、$\bar{\varepsilon}_{Ct}$はある任意の濃度における見かけ上のモル吸光係数、ε_{agg} は超分子ポリマーのモル吸光係数、ε_{mon} はモノマーのモル吸光係数である。ε_{agg} と ε_{mon} は濃度依存 UV 測定により決定した。また、[A]は化合物 A の濃度、K_n は 2 つのモノマー間の平衡定数、K_e は超分子ポリマーとモノマーの平衡定数、σ (= K_n/K_e) は協同性因子である。σ < 1 の時には cooperative model、σ > 1 の時には anti-cooperative model を意味し、σ = 1 の時には isodesmic model を意味する。

Table 5-1. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in MCH at 25 °C at 0.1 MPa based on the isodesmic and cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	18600 ± 2200	1	0.990
cooperative	15200 ± 200	0.07 ± 0.02	0.994

この結果、isodesmic model でフィッティングを行うことができ、平衡定数（K）は 18600 M^{-1} と算出された（**Figure 5-5b**）。なお、**Figure 5-5b** において cooperative model のフィッティングがプロットと大きくずれているが、これは高濃度領域における寄与が大きいフィッティングになっているためである（重みづけは行っていない）。他の方法によるフィッティングに関しては補遺に記したが（**Figure 5-S5b**,**c**）、この方法を用いても isodesmic model のフィッティングが良い一致を示した。一般的に(anti-)cooperative model で超分子ポリマーを形成する分子においては、単量体と超分子ポリマーで電子状態や双極子モーメントが大きく変化することが知られている [5,15]。一方で、DFT による分子軌道計算では **sumanene** の単量体および七量体で 1 分子当たりの双極子モーメントはそれぞれ 2.7 D および 3.1 D と大きくは変化しなかった（**Figure 5-6b, d**）。また、溶媒効果を加味した場合についても計算を行い、MCH の代替としてシクロヘキサンのパラメータを用いた場合には、**sumanene** の単量体および七量体で 1 分子当たりの双極子モーメントはそれぞれ 3.0 D および 3.3 D と大きくは変化しなかった。

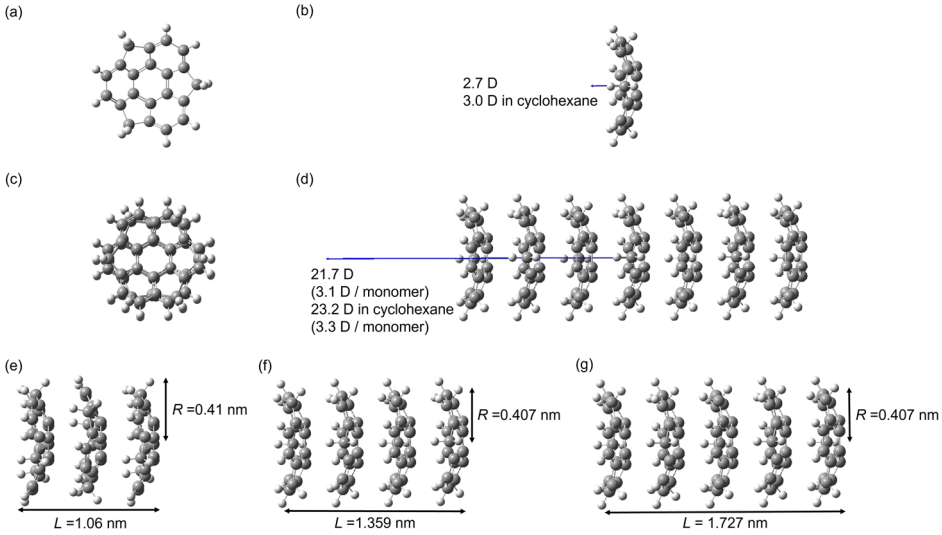


Figure 5-6. Optimized structures and dipole moments of **sumanene**: (a,b) monomer, (c,d) heptamer, (e) trimer, (f) tetramer, and (g) pentamer. Dipole moment: monomer, 2.7 D; octamer, 21.7 D (3.1 D per monomer). Due to H atoms are not observed in SAXS experiment, the radius and the length in (f) and (g) are not considered H atom.

さらに、DOSY 測定による拡散係数からも **sumanene** 超分子ポリマーの大きさを見積もった。拡散係数 D は、Stejskal-Tanner 式に基づいて 5-6 式より算出される [16]。

$$I = I_0 exp\left\{-\gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3}) D\right\} \quad (5-6)$$

ここで、I および I_0 は G および 0 T/m におけるシグナル強度、γは磁気回転比、G はパルス磁場勾配の強度、δはパルス磁場勾配の印加時間、Δはパルス磁場勾配の間隔、D は拡散係数である。

このとき、5-6 式から 5-7 式を導いたうえで複数の G におけるシグナルの強度を測定することにより、ln(I/I_0)-b プロットの傾きから拡散係数を算出できる。

$$ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -bD \quad (5-7)$$

ここで $b = \gamma^2 G^2 \delta^2 (\Delta - \frac{\delta}{3})$とおいた。

CD_2Cl_2 中の **sumanene**（9.16 mM）のベンジル位の exo プロトンの拡散係数 D は 9.95×10^{-10} m^2/s であった（**Figure 5-S8**, **S9**）。この値を 5-8 式の楕円体近似により、超分子ポリマーの大きさを見積もった。

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta b} f(\rho) \quad (5-8)$$

$$f(\rho) = \frac{\ln(\rho + \sqrt{\rho^2 - 1})}{\sqrt{\rho^2 - 1}} \quad (5-9)$$

ここで、k_b はボルツマン定数、T は温度、ηは溶媒の粘度、a は楕円体の長軸、b は楕円体の短軸、ρ(= a/b) はアスペクト比である。

なお、η には CH_2Cl_2 の 0.482 mPa、b には **sumanene** のお椀部分の半径である 0.41 nm を代入してρを求めた。この結果、ρ= 1.32 となり、超分子ポリマーの大きさとなる 2a は 2a = 1.08 nm となった。この大きさは **sumanene** の三量体の大きさ（1.06 nm, **Figure 5-6e**）と一致した。後述の 5.4 節で算出された CH_2Cl_2 中における平衡定数（K = 630 ± 70 M^{-1}）から求められる 9.16 mM の数平均分子量は DP = 2.9 であり（**Table 5-2**）、DOSY 測定の結果は isodesmic model による超分子ポリマー形成を支持する結果となった。

Table 5-2. Sumanene supramolecular polymerization in CD_2Cl_2 (9.16 mM) analyzed by DOSY and UV measurements.

DOSY		UV
2a / nm	DP	DP
1.08	3	2.9

超分子ポリマー解析のフィッティング曲線および双極子モーメントの変化、ならびに DOSY 測定の結果を考慮すると、**sumanene** 超分子ポリマーの形成機構は isodesmic model が最も適当であると考えられる。また、isodesmic model より 5-1 式に基づいて算出される 2.09 mM の MCH 溶液における DP は 6.7 であった。なお、濃度依存 ^{1}H NMR による **sumanene** 超分子ポリマーの形成解析も試みたが、濃度上昇に伴うピークのシフトが観測されなかったため、解析を行うことはできなかった（**Figure 5-S7**）。

一般的なπ平面分子では、発色団のスタックにより吸収帯のシフトを引き起こし、短波長（H 会合体）、長波長側（J 会合体）、または両方（Davydov 分裂）に吸収帯がシフトする [7a)]。一方で、**sumanene** では **Figure 5-5a** に示した通り、モル吸光係数の減少のみが観測され、吸収帯のシフトは観測されなかった。

この現象を Kasha の二量体モデルを用いて考察する[17]。Kasha の二量体モデルでは、2 つの発色団の遷移双極子モーメントの角度により、5-10 式に基づいて吸収帯がシフトする（**Figure 5-7**）。しかし、遷移双極子モーメントの角度が magic angle と呼ばれる θ_M = 54.7 °においては、J_C^{pd} = 0 となり発色団同士が相互作用しているのにもかかわらず、吸収帯のシフトを引き起こさない。ここで、固体の **sumanene** 超分子ポリマーの構造を考えると、結晶中では CH-π相互作用により 60°ずつ回転をしてスタックをしていることが報告されている[10b]。このため、溶液中においては溶媒和の影響により 54.7°に近い角度でスタックをしている可能性があり、吸収帯のシフトを引き起こさずにモル吸光係数の減少のみが観測されたと推測される。

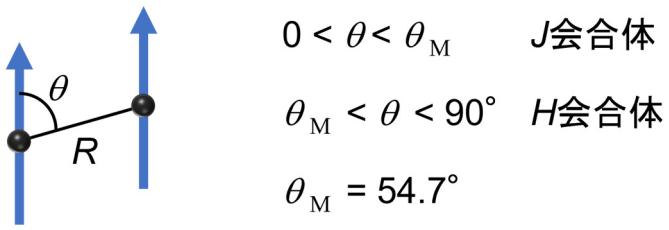


Figure 5-7. Schematic illustration of Kasha's dimer model.

$$J_C^{pd} = \frac{\mu^2(1-3\cos^2\theta)}{4\pi\varepsilon R^3} \quad (5-10)$$

ここで、J_C^{pd} は励起子相互作用エネルギー、μは遷移双極子モーメント、θは 2 つの遷移双極子モーメントの角度（**Figure 5-7**）、εは溶媒の誘電率、R は 2 つの遷移双極子モーメント間の距離である。

次に、MCH 溶液中の超分子ポリマーの構造を調査するため、小角 X 線散乱（SAXS）測定を行った。この結果、q = 4–7 nm^{-1} にブロードなピークが観測された（**Figure 5-8a**）。円筒形のモデル式（5-11, 5-12 式）[18]および DFT 計算により算出された **sumanene** 超分子ポリマーの大きさ（**Figure 5-6f,g**）を用いて、このブロードなピークをフィッティングした結果、四量体と五量体の和スペクトルで表現できることが明らかとなった（**Figure 5-8b**）。なお、他のモデルとしては回転楕円体が挙げられるが、このモデルによるフィッティングは、実測の SAXS パターンと全く合わない結果を示したため、採用しなかった。回転楕円体モデルによるフィッティングは補遺に記した（**Figure 5-S10**）。

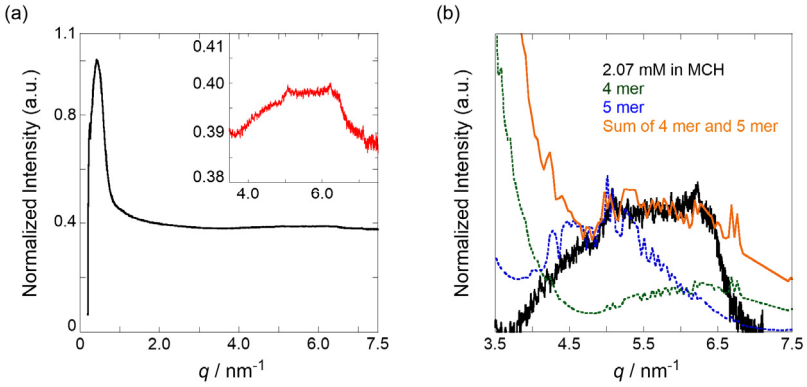


Figure 5-8. (a) Original and (b) enlarged small-angle X-ray scattering (SAXS) patterns of **sumanene** in MCH (2.07 mM); the black, green, blue, and orange lines represent the experimental pattern, fitting results based on the cylinder model, and sum pattern, respectively.

$$I(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} \frac{\sin^2(q\frac{L}{2}cos\theta)}{q^2(\frac{L}{2})^2\cos^2\theta} \frac{4J_1^2(qR\sin\theta)}{q^2R^2\sin^2\theta} \sin\theta\, d\theta \quad (5-11)$$

$$J_1 = 3\frac{\sin qR - qR\cos qR}{(qR)^3} \quad (5-12)$$

ここで、L は円筒の長さ、R は円筒の半径、J_1 は一次元の Bessel 関数である。L（tetramer: 1.359 nm、pentamer: 1.727 nm）および R の値（0.407 nm）は **Figure 5-6f,g** に示した DFT 計算の結果を用いた。なお、SAXS 中では H 原子が観測されないことから、C 原子の骨格のみの長さを用いている。

これらの UV スペクトルおよび SAXS パターンより、**sumanene** は溶液中において isodesmic model により円筒形の超分子ポリマーを形成していると考えられる。

5.4　スマネン超分子ポリマーの外部刺激に対する応答性の評価

5.3 節では、溶液中で **sumanene** が超分子ポリマーを形成していることが実証された。そこで、本節では、外部刺激である温度、静水圧および溶媒により **sumanene** 超分子ポリマー形成の制御を試みた。

0–60 °C における温度可変 UV スペクトルを-1 K min^{-1} で温度を変化させ、356 nm の固定波長において測定した。温度によって溶媒の密度は変化するため、得られた吸光度を 5-13, 5-14 式で補正した結果、吸光度はほとんど変化しなかった（**Figure 5-9**）。この結果は、**sumanene** 超分子ポリマーが MCH 溶液中において熱力学的に安定な構造であると考えられる。なお、5-8 式は各温度において報告されている MCH の密度 [19] を二次式でフィッティングして得られたものである。

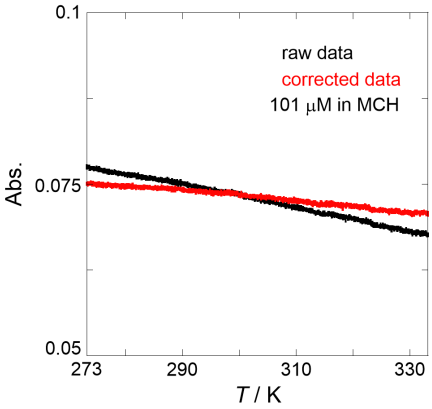


Figure 5-9. Temperature-dependent absorbance changes of **sumanene** (101 μM) in MCH monitored at 356 nm (black: raw data and red: corrected data).

$$\rho(T) = -7.38 \times 10^{-7}T^2 - 4.85 \times 10^{-4}T + 0.975 \quad (5-13)$$

ここで、$\rho(T)$はある温度 T における MCH の密度である。ここで得られた$\rho(T)$を 5-9 式に代入する。

$$A_{corrected} = A(T) \times \frac{\rho(T)}{\rho(298.15)} = A(T) \times \frac{\rho(T)}{0.76482} \quad (5-14)$$

次に、**sumanene** 超分子ポリマーの静水圧による形成制御を試みた。用いたセルの光路長の制限により、7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 溶液の濃度依存 UV スペクトルを 100–250 MPa の 4 つの圧力で測定を行った。この結果、どの圧力においても isodesmic model で超分子ポリマーを形成していることが判明し（**Table 5-3**）、圧力の上昇とともに K は減少した（**Table 5-4**）。**Figure 5-10** には代表例として 250 MPa で測定した結果を示した。他の圧力の結果は補遺（**Figure 5-S11–S13**, **Table 5-S5–S7**）に記した。

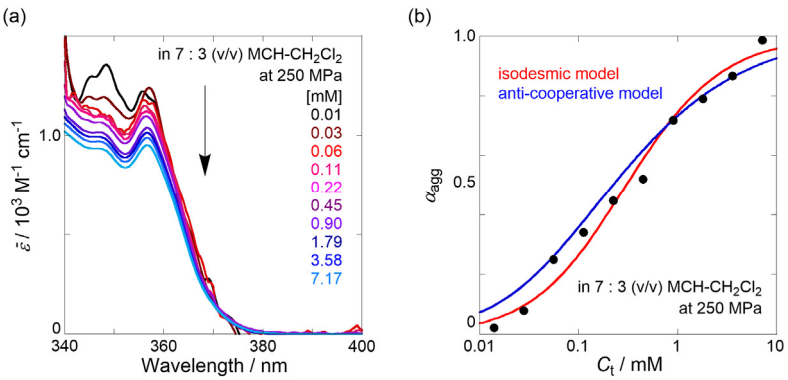


Figure 5-10. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.01–7.17 mM, from black to sky blue) in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 at room temperature at 250 MPa, measured in a high-pressure cell. (b) Plots of α_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the anti-cooperative model, respectively.

Table 5-3. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 at room temperature at 250 MPa based on isodesmic and anti-cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	1940 ± 190	1	0.990
anti-cooperative	490 ± 280	8.39 ± 6.82	0.993

Table 5-4. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution based on the isodesmic model under high pressure.

Pressure / MPa	K / M^{-1}	correlation coefficient	DP[a]
100	2300 ± 260	0.987	5.2
150	2060 ± 220	0.989	4.8
200	1990 ± 170	0.993	4.6
250	1940 ± 190	0.993	4.3

a: Maximum number-average degree of polymerization under the measured concentration.

この K より 5-15 式に基づいて$\Delta V°$を算出すると 2.7 ± 0.7 cm^3 となった（**Figure 5-11**）。

$$\frac{\partial lnK}{\partial P} = -\frac{\Delta V°}{RT} \quad (5-15)$$

この値は誤差を考慮すると、**sumanene** 超分子ポリマーが静水圧にほとんど応答しないということを意味しており、大気圧下において既に密な超分子ポリマーを形成していることが推察される。

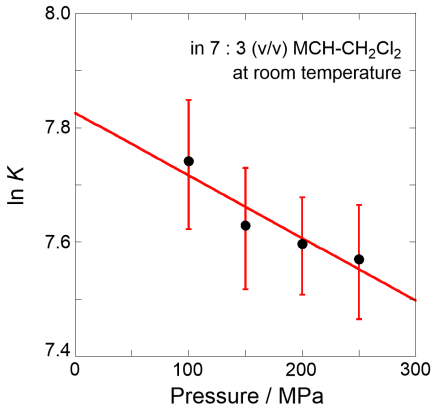


Figure 5-11. Natural logarithm plot of the association constants upon the **sumanene** supramolecular polymerization in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 as a function of pressure.

最後に、溶媒による超分子ポリマー形成の制御を試みた。良溶媒である CH_2Cl_2 を用いた際にも isodesmic model で超分子ポリマーを形成し、$K = 630\ M^{-1}$ と算出された（**Table 5-5**）。この値は、MCH での K (= 18600 M^{-1}）と比較して約 1/30 となっており、溶媒によって K を制御できることを見出した。さらなる K の制御のため、MCH-CH_2Cl_2 の混合溶媒を用いることで同様の実験を行った。この結果、全ての混合比において isodesmic model で超分子ポリマーを形成していることが明らかとなった（**Figure 5-S14–S19**, **Table 5-S8–S13**）。また、興味深いことに K を MCH の体積分率（V_{MCH}/V_{total}）に対してプロットをすると、$V_{MCH}/V_{total} = 0.25$ の点に K の閾値が存在することが明らかとなった（**Figure 5-12**）。この閾値の存在は、**sumanene** に対する MCH と CH_2Cl_2 の溶媒和の違いに起因すると推測される。つまり、CH_2Cl_2-rich の領域においては、**sumanene** の単量体が良溶媒である CH_2Cl_2 によって強く溶媒和されることにより、超分子ポリマーの形成があまり促進されない。一方で、MCH-rich の領域においては **sumanene** の単量体が MCH による安定化を受けるよりも、超分子ポリマーを形成した方が溶媒和的に有利になると考えられ、このような閾値を生じたといえる。

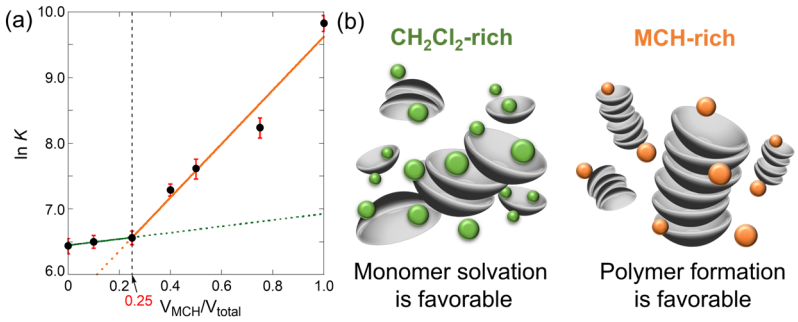


Figure 5-12. (a) Natural logarithm plot of the association constants upon the **sumanene** supramolecular polymerization as a function of volume ratio (v/v) of MCH in MCH+CH_2Cl_2. (b) Plausible mechanism of solvation-directed control upon the supramolecular polymerization in a "good" or "poor" solvent.

Table 5-5. Association constants of **sumanene** in various ratios (v/v) of MCH/(MCH+CH_2Cl_2).

MCH ratio (v/v) in MCH+CH_2Cl_2	K / M^{-1}	correlation coefficient	DP[a]
0	630 ± 70	0.991	5.1
0.10	670 ± 60	0.991	5.1
0.25	710 ± 70	0.994	4.8
0.40	1470 ± 140	0.992	6.1
0.50	2030 ± 300	0.979	6.6
0.75	3800 ± 570	0.985	6.7
1.00	18600 ± 2200	0.990	6.8

a: Maximum number-average degree of polymerization under the measured concentration.

このように、有機溶媒による超分子ポリマー形成の制御を達成したため、有機溶媒/水の混合溶媒で **sumanene** 超分子ポリマー形成の制御を試みた。有機溶媒には、**sumanene** の溶解度が高く、水と混和するテトラヒドロフラン（THF）を用いた。この結果、濃度依存 UV スペクトルを測定した際には THF 単体、3 : 2 (v/v) THF-H_2O 混合溶媒の両方において、他の有機溶媒と同様に新たな吸収帯は観測されず、モ

ル吸光係数の減少のみが観測された（**Figure 5-S20a,21a**）。α_{agg}-C_tプロットによる超分子ポリマー形成解析においては、THF 単体で測定を行った際には他の有機溶媒と同様に isodesmic model による超分子ポリマー形成であった（**Figure 5-13a**, **Table 5-6**, **Figure 5-S20**, **Table S-14**）。一方で、3 : 2 (v/v) THF-H_2O 混合溶媒で測定を行った際には、anti-cooperative model による超分子ポリマー形成が示唆された（**Figure 5-13b**, **Table 5-6**, **Figure 5-S21**, **Table 5-S15**）。なお、5-3 式によるフィッティングでは、5-3 式が成り立つ条件（K[A]＜1）を満たさなかったため、採用しなかった。また、anti-cooperative model によるフィッティングでは、5-4 式によるフィッティングよりも補遺の 5-S8 式によるフィッティングの方が小さい誤差を示したため、後者を採用した（**Figure 5-S21b**, **Table 5-S15**）。前述の通り新たな吸収帯が観測されなかったことから、3 : 2 (v/v) THF-H_2O 混合溶媒においても 5.3 節に記したように 60°ずつ回転しながらスタックをしていると考えられる。このため、3 : 2 (v/v) THF-H_2O 混合溶媒においては疎水効果により **sumanene** 超分子ポリマーのお椀の深さが浅くなった可能性が考えられる。しかし、**Table 5-6** に示すように誤差を考慮すると isodesmic model も十二分に考えられる測定結果であったため、現時点で超分子ポリマー形成のモデルを決定することはできない。測定点を増やしたり、他の混合比にて同様の実験を行ったりすることで THF/H_2O 混合溶媒系における超分子ポリマー形成のモデルを決定する必要がある。

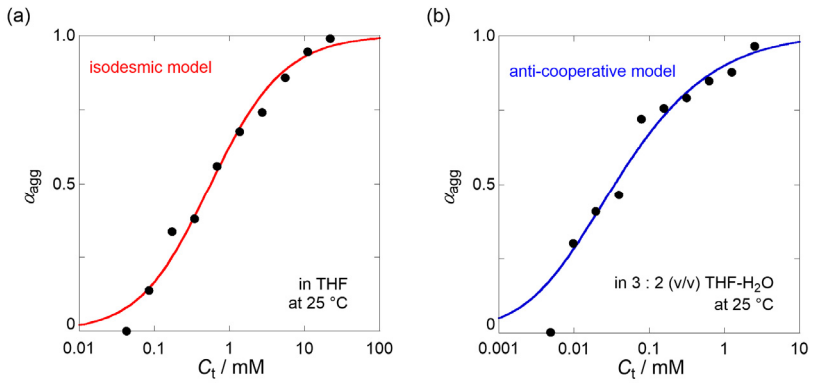


Figure 5-13. Plots of α_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) **Figure 5-S20a** (in THF) and (b) **Figure 5-S20b** (in 3 : 2 (v/v) THF-H_2O solution) as a function of C_t; the red and blue line represents the fitting results based on the isodesmic and cooperative model, respectively.

Table 5-6. Association constants of **sumanene** in various ratios (v/v) of THF/(THF+H_2O).

THF ratio (v/v) in THF+H_2O	fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ
0.60	isodesmic	1040 ± 100	1
1.00	anti-cooperative	2870 ± 3370	9.3 ± 12.5

5.5　結言

本章では、**sumanene** の溶液中における超分子ポリマー形成の調査・解析と **sumanene** 超分子ポリマーの形成制御を試みた。具体的には、AFM での **sumanene** 超分子ポリマーの観測、UV・SAXS 測定による溶液中の **sumanene** 超分子ポリマー形成の解析、超分子ポリマー形成に対する温度・圧力・溶媒の影響を調査した。この結果、AFM 測定においては高濃度の溶液を HOPG 基板にキャストした場合にはバンドル状の超分子ポリマーが観測され、濃度や溶媒によってモルフォロジーを制御できることを見出した。また、UV・SAXS 測定により **sumanene** が溶液中で超分子ポリマーを形成することを明らかにし、isodesmic model によって超分子ポリマーを形成していることを解明した。そして、外部刺激の中でも特に溶媒に対して大きく応答することが判明し、MCH と CH_2Cl_2 では K が 30 倍も変化した。さらに、MCH と CH_2Cl_2 の混合溶媒中における実験では、MCH の割合が 0.25 の点に K の閾値が存在することを明らかにし、**sumanene** 超分子ポリマーの形成制御を達成した。

本研究は、未修飾の buckybowl を用いて初めて溶液中の超分子ポリマー形成を達成した例であり、超分子ポリマーを構成する際の新しい指針を示すだけではなく、外部因子による超分子ポリマーの形成制御に関する新たな知見を提供した。

5.6　実験項

実験装置: UV スペクトルは、日本分光（株）の V-560 または V-650 で測定した。この UV 装置には温度制御装置が装備されている。すべてのサンプル溶液は、光路長が 1、2、5、または 10 mm の石英セルまたは光路長が 2 mm の高圧セルを用いて測定を行った。原子間力顕微鏡は、(株) 島津製作所の SPM-9700HT で測定した。高圧下での UV スペクトルは、自作の高圧装置を用いて測定した。この高圧装置の詳細は既報 [20] および第 1 章に記した。温度可変 UV スペクトルはユニソク（株）の CoolSpek で測定した。

試薬およびサンプル: 分光測定グレードの MCH、CH_2Cl_2 および THF を精製せずにそのまま分光測定の溶媒として用いた。また、水は MilliQ で精製したものをそのまま分光測定の溶媒として用いた。市販の HOPG 基板は、処理せずにそのまま測定に用いた。**Sumanene** は既報の通りに合成した [10a]。

AFM 測定: **Sumanene** の MCH または CH_2Cl_2 溶液を HOPG 基板に滴下し、N_2 ガスである程度乾燥させた後に真空下で溶媒を除去させて、基板を調製した。

分光測定: 一部の UV スペクトルに関しては、MATLAB によりスムージングを行った。具体的には、340–400 nm の吸光度のデータをモル吸光係数に変換し、“smoothing spline”（smoothing parameter: $5.614035861113226 \times 10^{-6}$）によってスムージングを行った。

計算化学: DFT による計算は、長距離および分散が補正されたωB97X-D [21] の汎関数に 6-311G(d,p) [22] の基底関数を用いた。すべての計算は Gaussian 16 [23] を用いて行った。

SAXS 測定: 小角 X 線散乱（SAXS）測定は日本の茨城県つくば市にある高エネルギー加速器研究機構（KEK）に設置されたフォトンファクトリー内の BL-6A ビームライン [24] にて行った。SAXS 測定用の自作のアルミニウムセル（光路長: 18 mm）の中に **sumanene** の MCH 溶液を入れ、ポリプロピレンフィルムで密封した。なお、CH_2Cl_2 溶媒は X 線を強く吸収してしまうため、用いることができなかった。X 線の波長は 1.5 Å、検出器までの距離は 523 nm の条件で測定を行った。この測定では、ベヘン酸銀で校正を行い、検出可能な q 値の範囲は 0.2–9.7 nm^{-1} であった。すべてのデータは SAngler [25] を用いて解析を行った。

温度可変測定: 60 °C から-50 °C まで-1 °C min^{-1} の条件で測定を行った。温度可変装置内のセル受けの中を Ar で置換してから **sumanene** 溶液が入ったセルを入れ、測定中は乾燥空気を送り続けることによって霜の発生を防ぐことを試みた。しかし、このような措置を講じても 0 °C 以下の領域においての霜の発生を防ぐことはできず、この領域のデータを使って議論することはできなかった。

高圧測定: 高圧セルの光路長が 2 mm に固定されているため、測定可能な吸光度の観点より 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 の混合溶媒を用いて測定を行った。

5.7 補遺

AFM 測定

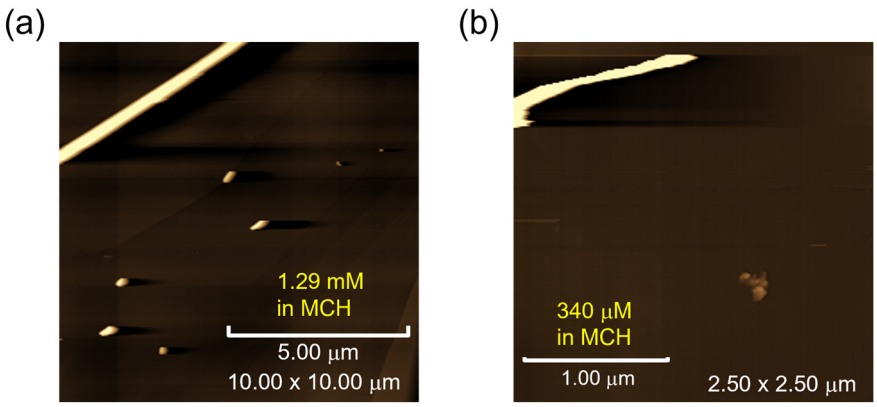


Figure 5-S1. AFM images of **sumanene** prepared from an MCH ((a) 1.29 mM and (b) 340 μM) on an HOPG surface.

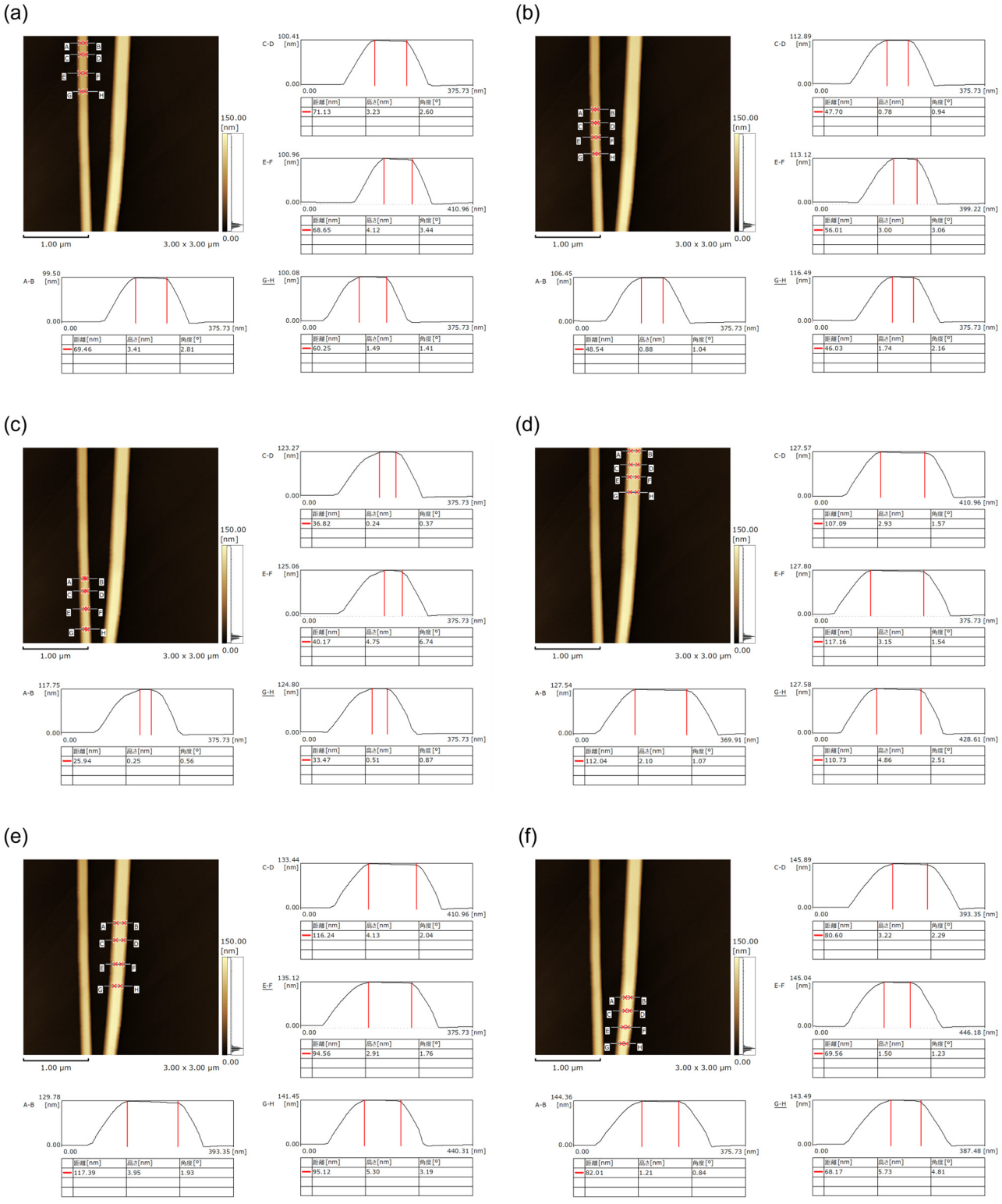


Figure 5-S2. (a)–(f) AFM images and line profiles of **sumanene** (1.95 mM) prepared from the MCH solution on an HOPG surface.

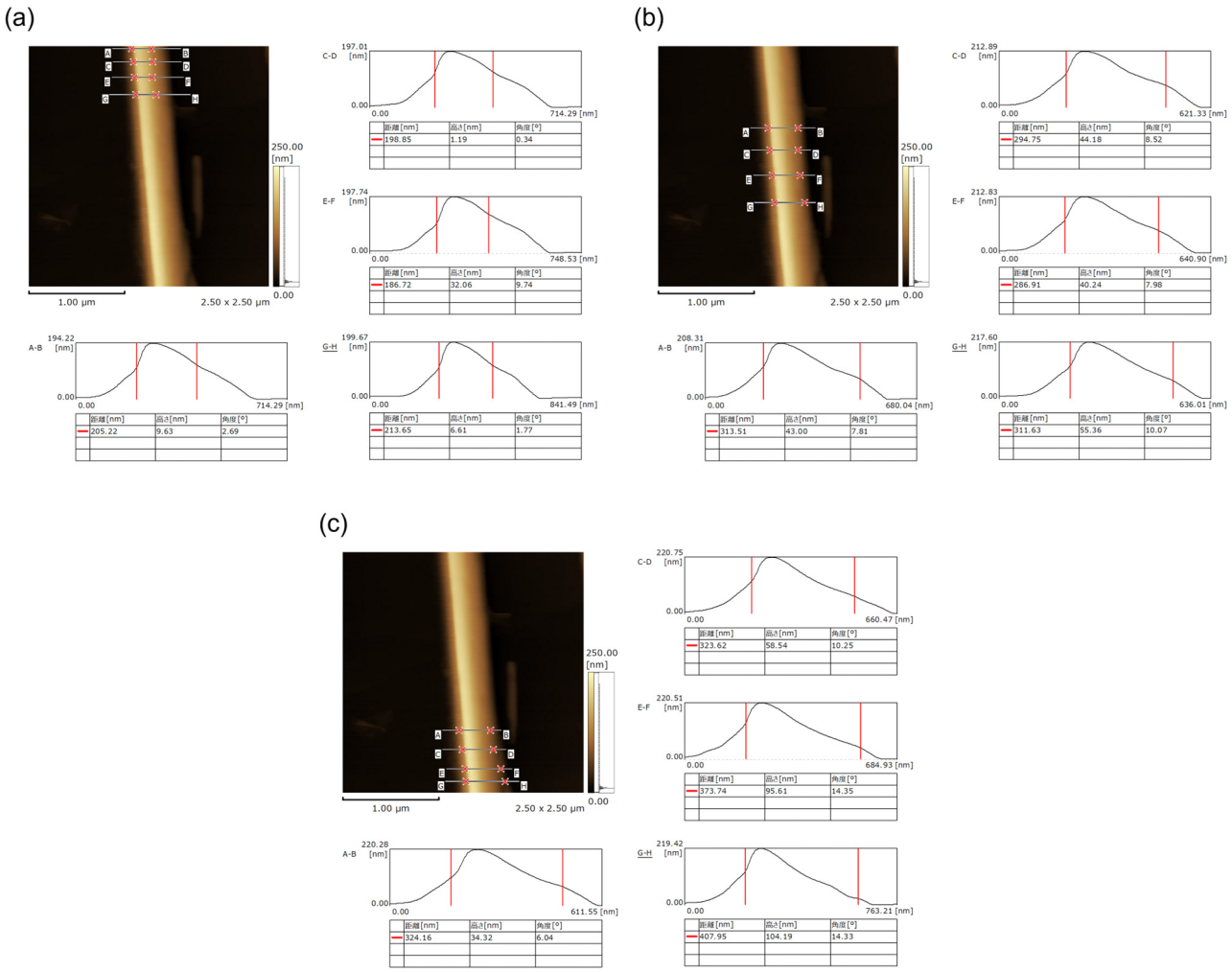


Figure 5-S3. (a)–(c) AFM images and line profiles of **sumanene** (34.3 mM) prepared from the CH_2Cl_2 solution on an HOPG surface.

Sumanene の UV スペクトル

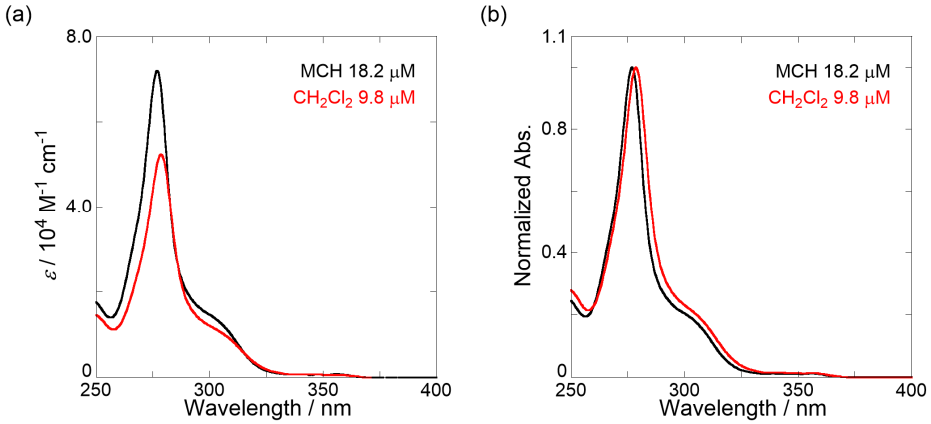


Figure 5-S4. (a) UV and (b) normalized UV spectra of **sumanene** in MCH (18.2 μM, black) and CH_2Cl_2 (9.8 μM, red), measured in a 1 cm cell.

超分子ポリマー形成の解析 [7)]

(Anti-)cooperative model に基づく化学平衡と逐次方程式

(Anti-)cooperative model は核形成段階（二量体の形成）と伸長段階の平衡定数が異なると仮定したモデルであり、ある化学種“A”の超分子ポリマー形成における化学平衡と逐次方程式は次のとおりである。

$$A + A \rightleftarrows A_2, [A_2] = K_n[A]^2 \quad (5-S1)$$

$$A_2 + A \rightleftarrows A_3, [A_3] = K_n K_e[A]^3 \quad (5-S2)$$

$$A_{N-1} + A \rightleftarrows A_N, [A_N] = \sigma K_e^{-1}(K_e[A])^N, \sigma = \frac{K_n}{K_e} \quad (5-S3)$$

ここで、A_X は A の X 量体、K_n は二つの単量体間の平衡定数（二量体形成時の平衡定数）、K_e は二量体以上の超分子ポリマーとモノマー間の平衡定数（三量体以上を形成する場合の平衡定数）、σは協同性因子である。σ < 1 の時には cooperative model を意味し、σ > 1 の時には anti-cooperative model を意味する。

物質収支

逐次方程式より、物質収支は次のように表される。

$$K_e C_t = (1-\sigma)K_e[A] + \frac{\sigma K_e[A]}{(1-K_e[A])^2} \quad (5-S4)$$

ここで、C_t は“A”の全濃度である。つまり、次の 5-S5 式で定義される。

$$C_t = [A] + \sum_{i=2}^{\infty} i[A_i] \quad (5-S5)$$

超分子ポリマーの形成度合い（α_{agg}）

超分子ポリマーの形成度合い（α_{agg}）は次の 5-S6 式で表される。

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{K_e[A]}{K_e C_t} \quad (5-S6)$$

一方、α_{agg} はモル吸光係数より次のように表される。

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{\bar{\varepsilon}_{Ct} - \varepsilon_{agg}}{\varepsilon_{mon} - \varepsilon_{agg}} \quad (5-S7)$$

ここで、$\bar{\varepsilon}_{Ct}$ はある任意の濃度における見かけ上のモル吸光係数、ε_{agg} は超分子ポリマーのモル吸光係数、ε_{mon} はモノマーのモル吸光係数である。ε_{agg} と ε_{mon} は濃度依存 UV 測定により決定した。

(anti-)cooperative model

(Anti-)cooperative model による超分子ポリマー形成の解析は、5-S4 式、5-S6 式、および 5-S7 式を用いて α_{agg} を Ct に対してプロットし、フィッティングを行った。なお、第 5 章、第 6 章を通じて 5-S4 式により C_t と[A]の関係から K_e とσを算出している。他の解析方法としては、5-S6 式に 5-S4 式を代入して 5-S8 式とし、α_{agg} と[A]の関係から K_e とσを算出する方法がある（後述の **Figure 5-S5**）。この方法においては、高濃度側におけるフィッティングの寄与は抑制されたが、誤差が大きく算出された。

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{1}{(1-\sigma) + \frac{\sigma}{(1-K_e[A])^2}} \quad (5-\mathrm{S8})$$

isodesmic model

Isodesmic model は核形成段階と伸長段階の平衡定数が等しいと仮定したモデルである。つまり、5-S9 式のようにσ = 1 となる。

$$K_n = K_e = K, \sigma = 1 \quad (5-S9)$$

この 5-S8 式を 5-S4 式と 5-S6 式にそれぞれ代入することで、5-S10 式と 5-S11 式を得る。

$$KC_t = \frac{K[A]}{(1-K[A])^2} \quad (5-S10)$$

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{K[A]}{KC_t} \quad (5-S11)$$

さらに、5-S10 式を 5-S11 式に代入することで、5-S12 式を得る。

$$\alpha_{agg} = 1 - \frac{2KC_t + 1 - \sqrt{4KC_t + 1}}{2K^2C_t^2} \quad (5-S12)$$

最後に、isodesmic model による超分子ポリマー形成の解析は、α_{agg} を Ct に対してプロットし 5-S12 式を用いてフィッティングを行った。なお、isodesmic model における数平均重合度（DP）は 5-S13 式で表される。

$$\mathrm{DP} = \frac{C_t}{[A] + \sum_{i=2}^{\infty}[A_i]} = \frac{\sqrt{4KC_t + 1} + 1}{2} \quad (5-S13)$$

(Anti-)cooperative model による超分子ポリマー形成の解析

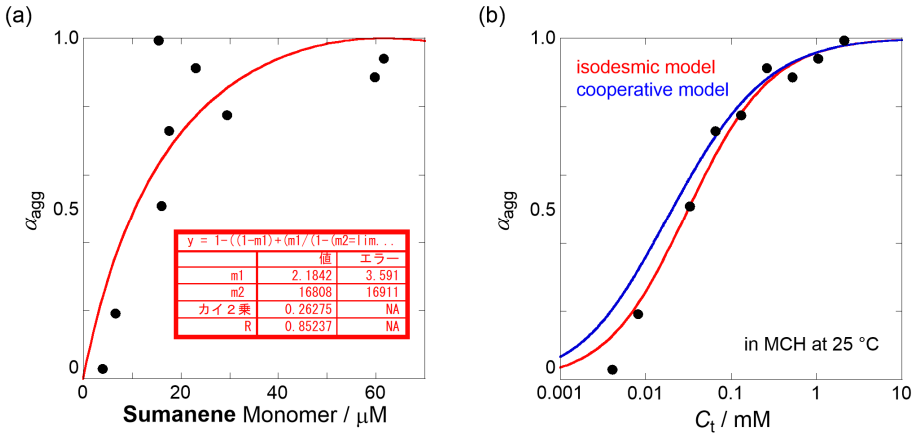


Figure 5-S5. Plots of α_{agg} of **sumanene** in MCH as a function of (a) **sumanene** monomer and (b) C_t.

Table 5-S3. Association constants of **sumanene** in MCH based on isodesmic or (anti-)cooperative model.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ
isodesmic	18600 ± 2200	1
cooperative	16800 ± 16900	2.18 ± 3.59

Sumanene の拡散反射スペクトル

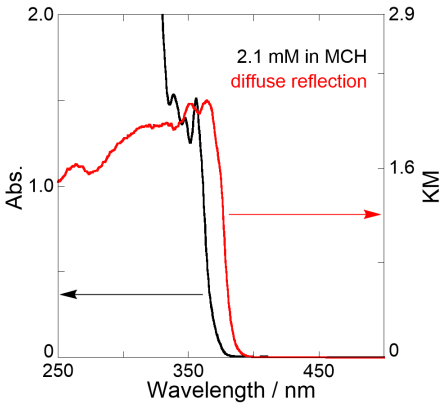


Figure 5-S6. UV spectrum of **sumanene** in MCH (2.1 mM, black) at 25 °C, measured in 1 cm cell and diffuse reflection spectrum of solid **sumanene** (red) at room temperature.

考察

Sumanene の拡散反射スペクトルでは、MCH の飽和溶液中と比較して 0-0 バンドが長波長側にシフトするスペクトルが得られた。この現象は、一般的なπ分子と同様の結果であり、固体中で様々な配向の **sumanene** が存在するため、長波長シフトしたと考えられる。

濃度依存 ^{1}H NMR による sumanene の超分子ポリマー形成解析

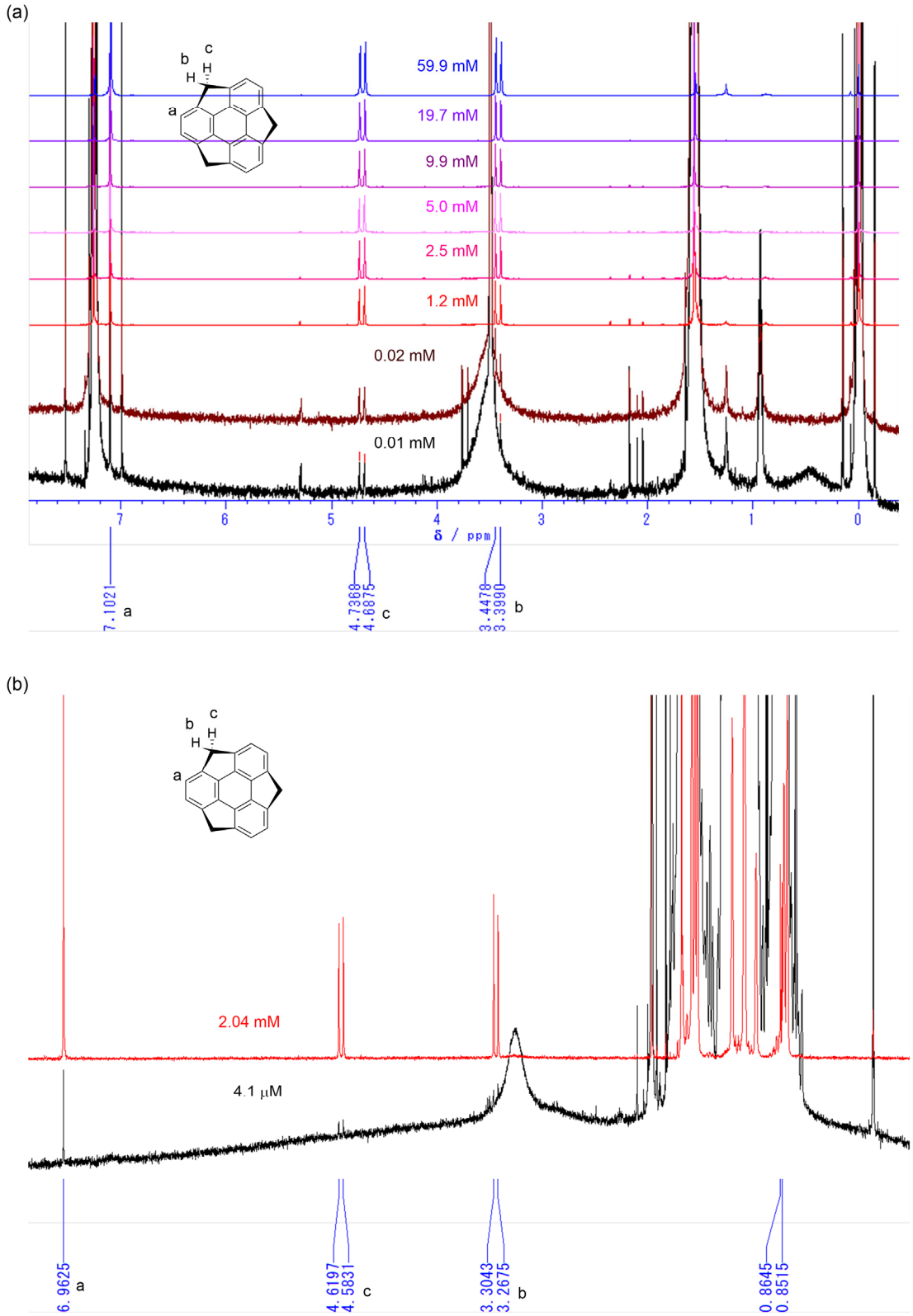


Figure 5-S7. Concentration-dependent ^{1}H NMR spectra of **sumanene** in (a) $CDCl_3$ (0.01–59.9 mM, from black to blue) and (b) MCH (4.1 μM; black and 2.04 mM; red) at room temperature.

Table 5-S1. Concentration-dependent chemical shifts of **sumanene** in $CDCl_3$ at room temperature.

Conc./ mM	δ_1/ppm	δ_2/ppm	J_{23}/Hz	δ_3/ppm	J_{32}/Hz
0.01	7.10	4.71	19.7	3.42	19.5
0.02	7.10	4.71	19.0	3.42	19.6
1.2	7.10	4.71	19.0	3.42	19.1
2.5	7.10	4.71	19.5	3.42	19.7
5.0	7.10	4.71	19.2	3.42	19.3
9.9	7.10	4.71	19.0	3.42	18.9
19.8	7.10	4.71	19.2	3.42	19.4
59.9	7.10	4.70	19.6	3.41	19.7

Table 5-S2. Concentration-dependent chemical shifts of **sumanene** in MCH at room temperature.

Conc./ mM	δ_1/ppm	δ_2/ppm	J_{23}/Hz	δ_3/ppm	J_{32}/Hz
0.004[a]	6.96	4.60	18.3	3.29	18.4
2.04[b]	6.96	4.60	17.8	3.28	18.3

a: DP = 1.1, *b*: DP = 6.7.

考察

Figure 5-S7、**Table 5-S1** および **Table 5-S2** より、**sumanene** の濃度依存 ^{1}H NMR ではどの濃度においてもδ値および *J* 値が同じであった。このため、^{1}H NMR の変化からは超分子ポリマー形成の解析を行うことはできなかった。しかし、本文中に記した通り UV スペクトルの変化、SAXS 測定および DOSY 測定により超分子ポリマーの形成が確認されているため、**sumanene** の構造が ^{1}H NMR のδ値のシフトに対して鈍感な構造をしている可能性が考えられる。

参考値（K = 630 M^{-1}、CH_2Cl_2 と $CDCl_3$ では溶解度が異なるため、実際の $CDCl_3$ 中における DP は高濃度側で参考値よりも低くなる。）

CH_2Cl_2: DP: 5.1（C_T: 34.3 mM, α_{agg}: 0.96）、1.0（C_T: 0.07 mM, α_{agg}: 0.08）

$CDCl_3$: DP: 6.7（C_T: 59.9 mM, α_{agg}: 0.98）、1.0（C_T: 0.01 mM, α_{agg}: 0.01）

DOSY による sumanene の超分子ポリマー形成解析

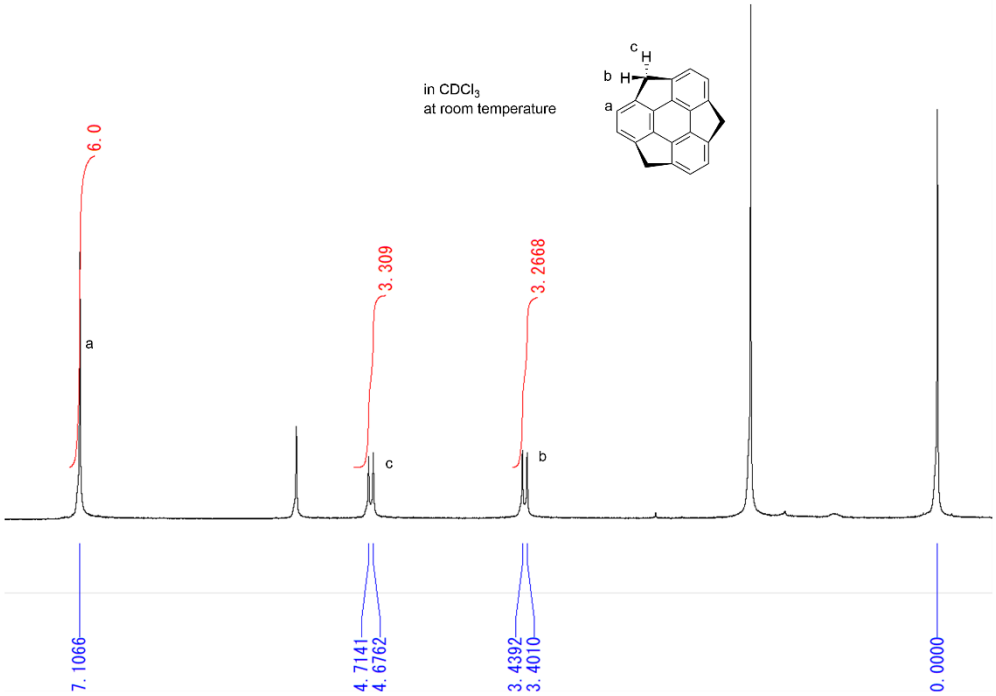


Figure 5-S8. ^{1}H NMR of **sumanene** in CD_2Cl_2 (9.16 mM) at room temperature for DOSY measurement.

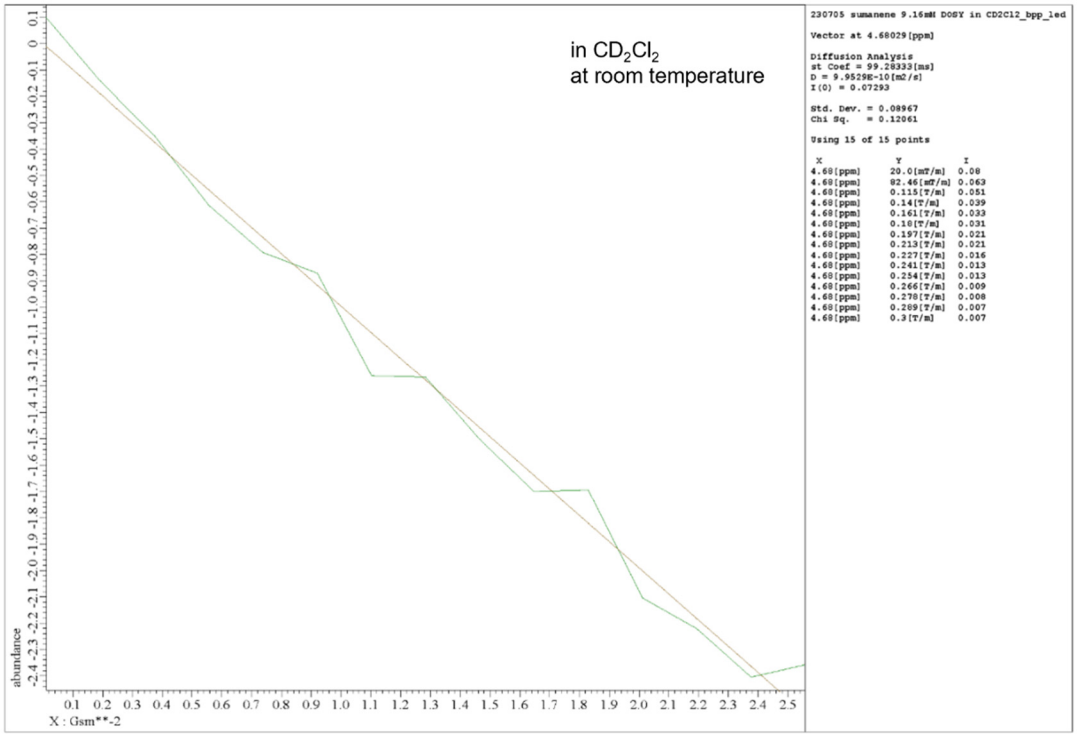


Figure 5-S9. Diffusion analysis at 4.68 ppm of **sumanene** in CD_2Cl_2 (9.16 mM) at room temperature (23.7 °C).

回転楕円体モデルによる SAXS パターンのフィッティング

回転楕円体モデルは、5-S14 式で表されるモデルである。

$$I(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} J_1^2(qa\sqrt{cos^2\theta + v^2 sin^2\theta}) cos\theta d\theta \quad (5-S14)$$

$$J_1(x) = 3\frac{sin\,x - x\cos x}{x^3} \quad (5-S15)$$

ここで、a は楕円体の短軸、v は短軸と長軸のアスペクト比であり、長軸の長さは av で表される。また、J_1 は一次元の Bessel 関数であり、本文中の 5-7 式と同じ式である。なお、モノマー、五量体、および七量体の a と v は DFT 計算より求めた **sumanene** の半径と長さより算出し、**Table 5-S2** に示した値を用いた。

Table 5-S4. Short and long axis of **sumanene** supramolecular polymer calculated from DFT calculation based on ellipsoid model.

sumanene	a / nm	av / nm	v
monomer	0.255	0.407	1.592
5 mer	0.407	1.727	4.248
7 mer	0.407	2.462	6.055

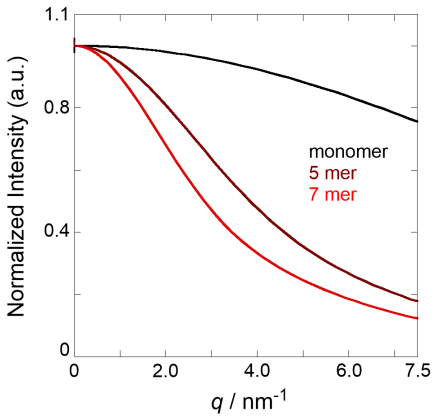


Figure 5-S10. SAXS pattern fittings of **sumanene** monomer (black) and **sumanene** supramolecular polymer (5 mer; brown and 7 mer; red) based on ellipsoid model.

高圧 UV 測定

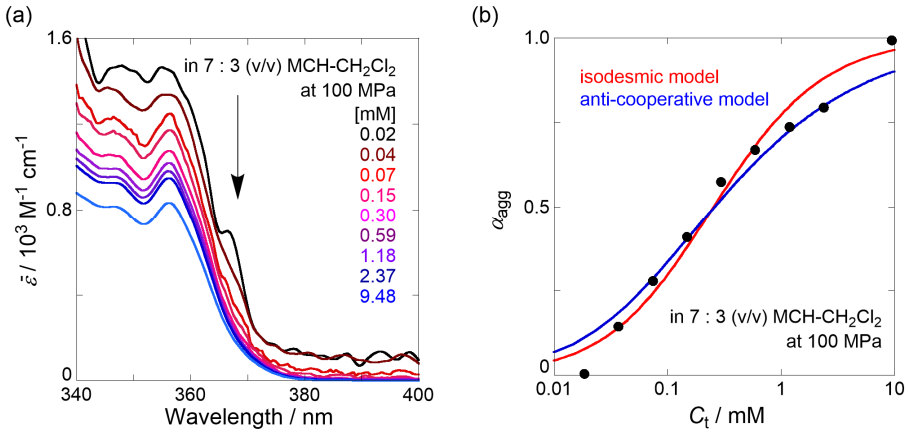


Figure 5-S11. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.02–9.48 mM, from black to blue) in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 at room temperature at 100 MPa, measured in a high-pressure cell. (b) Plots of α_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the anti-cooperative model, respectively.

Table 5-S5. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 at room temperature at 100 MPa based on the isodesmic and anti-cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	2300 ± 260	1	0.987
anti-cooperative	150 ± 90	25.4 ± 17.7	0.999

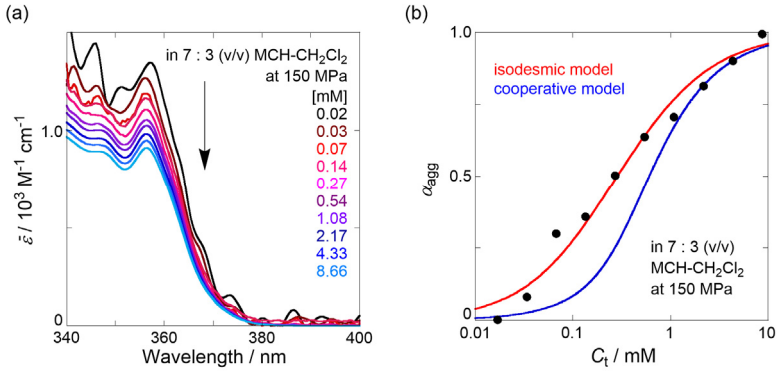


Figure 5-S12. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.02–8.66 mM, from black to sky blue) in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 at room temperature at 150 MPa, measured in a high-pressure cell. (b) Plots of α_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the cooperative model, respectively.

Table 5-S6. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 at room temperature at 150 MPa based on the isodesmic and cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	2060 ± 220	1	0.989
cooperative	2000 ± 60	0.18 ± 0.06	0.991

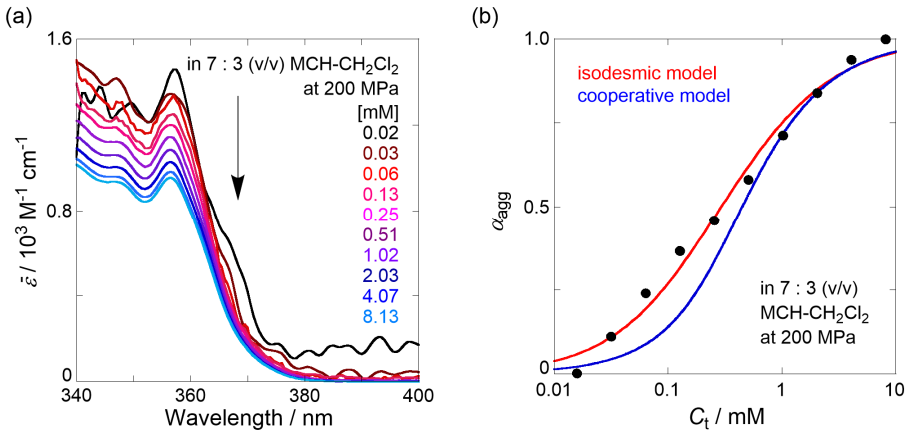


Figure 5-S13. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.02–8.13 mM, from black to sky blue) in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 at room temperature at 200 MPa, measured in a high-pressure cell. (b) Plots of α_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the cooperative model, respectively.

Table 5-S7. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 7:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 at room temperature at 200 MPa based on isodesmic and cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	1990 ± 170	1	0.993
cooperative	2370 ± 80	0.28 ± 0.07	0.997

Sumanene の超分子ポリマー形成に対する溶媒効果

MCH-CH_2Cl_2 混合溶媒の効果

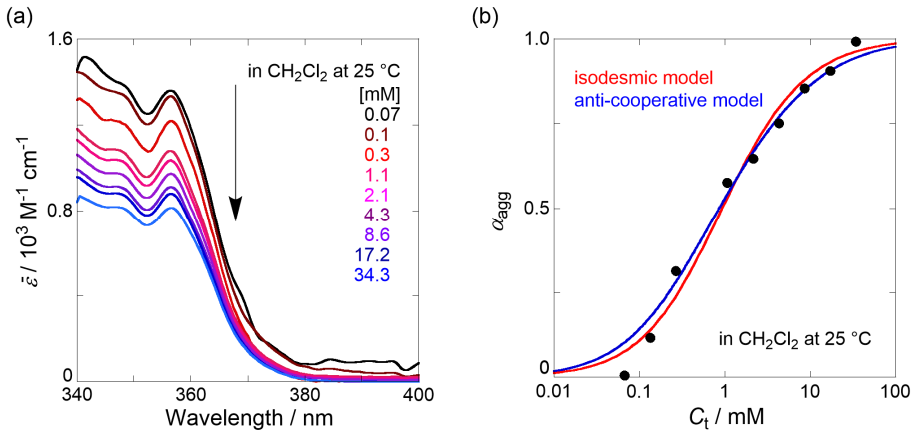


Figure 5-S14. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.07–34.3 mM, from black to sky blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 1 mm cell. (b) Plots of a_{agg} of **sumanene** monitored at 360 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the anti-cooperative model, respectively.

Table 5-S8. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in CH_2Cl_2 at 25 °C at 0.1 MPa based on isodesmic and anti-cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	630 ± 70	1	0.991
anti-cooperative	320 ± 20	2.85 ± 0.59	0.997

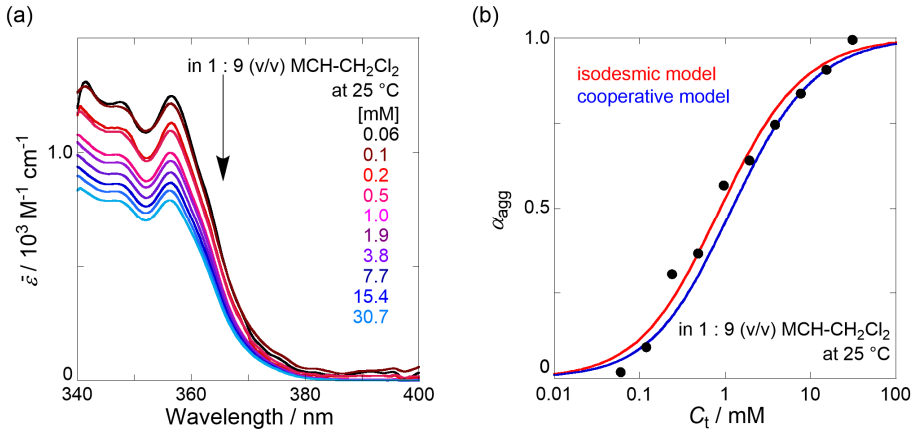


Figure 5-S15. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.06–30.7 mM, from black to sky blue) in 1:9 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 1 mm cell. (b) Plots of a_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the cooperative model, respectively.

Table 5-S9. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 1:9 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa based on isodesmic and cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	670 ± 60	1	0.991
cooperative	490 ± 10	0.99 ± 0.11	0.999

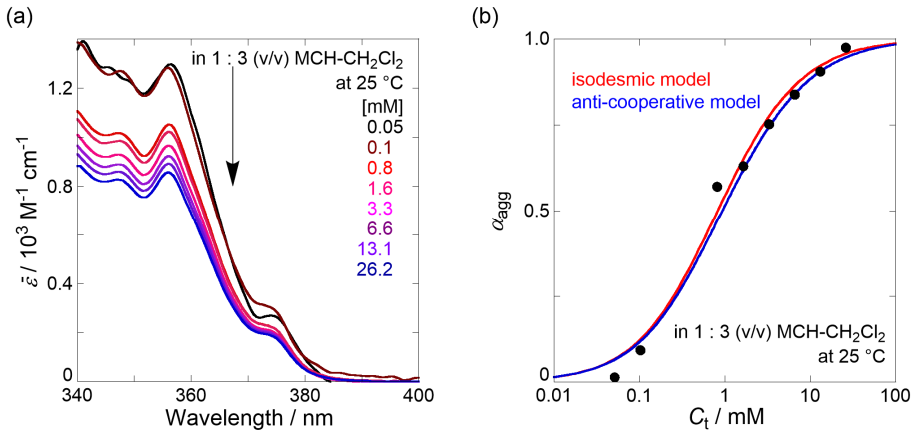


Figure 5-S16. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.05–26.2 mM, from black to navy) in 1:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 1 mm cell. (b) Plots of a_{agg} of **sumanene** monitored at 360 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the anti-cooperative model, respectively.

Table 5-S10. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 1:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa based on the isodesmic and anti-cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	710 ± 70	1	0.994
anti-cooperative	530 ± 10	1.30 ± 0.13	0.999

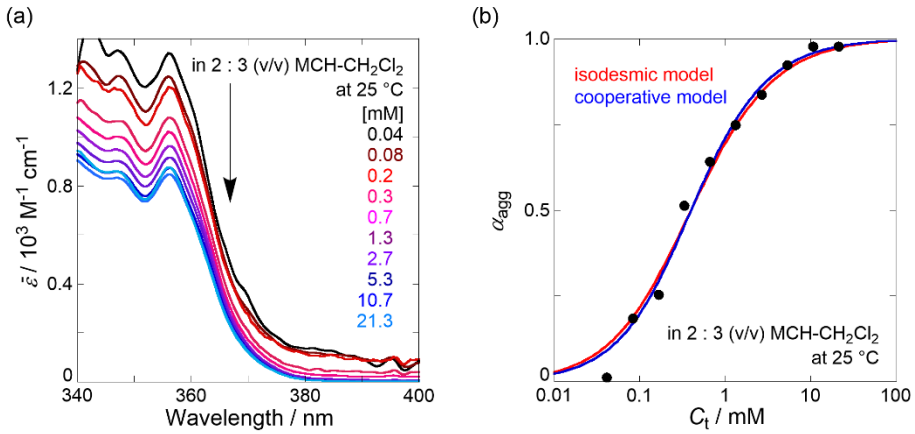


Figure 5-S17. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.04–21.3 mM, from black to sky blue) in 2:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 1 mm cell. (b) Plots of a_{agg} of **sumanene** monitored at 360 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the cooperative model, respectively.

Table 5-S11. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 2:3 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa based on the isodesmic and cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	1470 ± 140	1	0.992
cooperative	1880 ± 10	0.64 ± 0.04	0.999

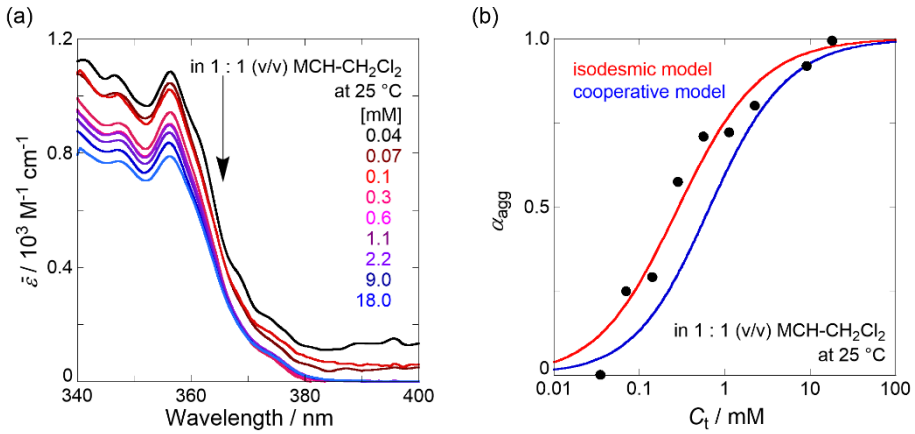


Figure 5-S18. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.04–18.0 mM, from black to blue) in 1:1 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 2 mm cell. (b) Plots of a_{agg} of **sumanene** monitored at 360 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the cooperative model, respectively.

Table 5-S12. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 1:1 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa based on isodesmic and cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	2030 ± 300	1	0.979
cooperative	1050 ± 40	0.73 ± 0.18	0.997

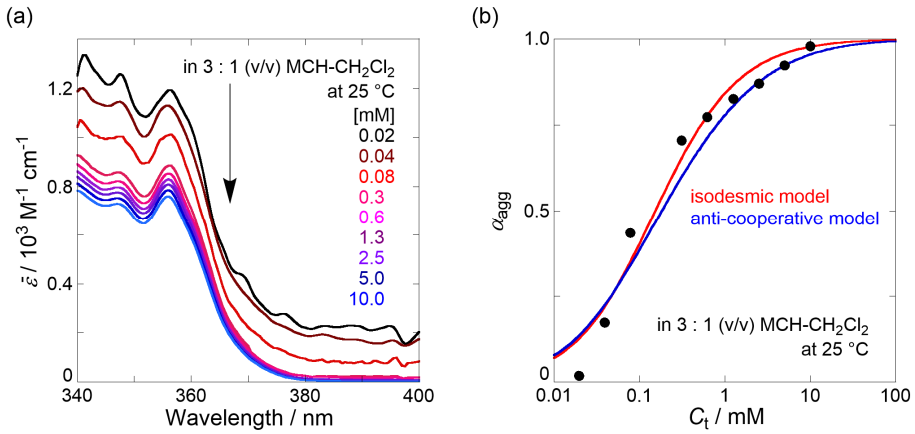


Figure 5-S19. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.02–10.0 mM, from black to blue) in 3:1 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 5 mm cell. (b) Plots of a_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the anti-cooperative model, respectively.

Table 5-S13. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 3:1 (v/v) MCH-CH_2Cl_2 solution at 25 °C at 0.1 MPa based on the isodesmic and anti-cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	3800 ± 570	1	0.985
anti-cooperative	1420 ± 170	3.10 ± 1.04	0.994

水-THF 混合溶媒の効果

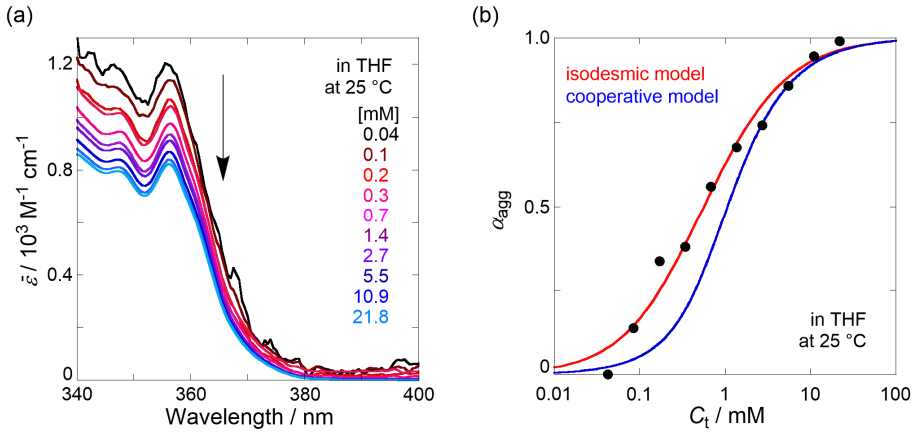


Figure 5-S20. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (0.04–21.8 mM, from black to sky blue) in THF at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 1 mm cell. (b) Plots of a_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue line represents the anti-cooperative model, respectively.

Table 5-S14. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in THF at 25 °C at 0.1 MPa based on the isodesmic and anti-cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	1040 ± 100	1	0.990
cooperative	1040 ± 60	0.24 ± 0.11	0.988

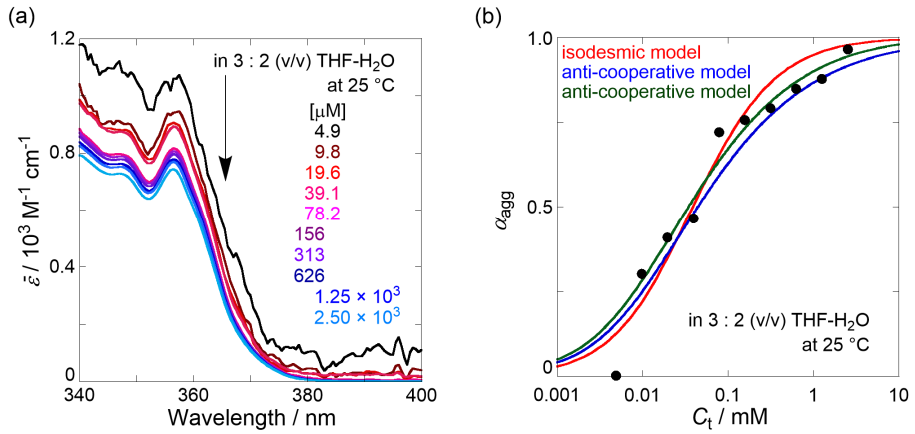


Figure 5-S21. (a) Concentration-dependent UV spectra of **sumanene** (4.9–2.50 × 10^3 μM, from black to sky blue) in 3:2 (v/v) THF-H_2O at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 1 mm cell. (b) Plots of a_{agg} of **sumanene** monitored at 356 nm in (a) as a function of C_t; the red line represents the fitting result based on the isodesmic model and the blue and green line represents the anti-cooperative model based on eq. 5-4 and eq. 5-S8, respectively.

Table 5-S15. Association constants of **sumanene** supramolecular polymerization in 3:2 (v/v) THF-H_2O solution at 25 °C at 0.1 MPa based on the isodesmic and anti-cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	15100 ± 2410	1	0.970
anti-cooperative based on eq. 5-4	450 ± 1110	49.0 ± 133	0.993
anti-cooperative based on eq. 5-S8	2870 ± 3360	9.3 ± 12.5	0.942

最適化構造の座標

sumanene (function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	1.4053125	0.0159229	-0.7013613
C	-1.4053125	0.0159229	-0.7013613
C	0.7164459	1.2090749	-0.7013613
C	0.6888666	-1.2249978	-0.7013613
C	-0.6888666	-1.2249978	-0.7013613
C	-0.7164459	1.2090749	-0.7013613
C	1.2057868	2.3481307	-0.0691930
C	2.4939784	2.2613631	0.4521217
H	2.9320307	3.0964874	0.9893603
C	2.6364343	-0.1298234	-0.0691930
C	3.2053871	1.0291671	0.4521217
H	4.1476521	0.9909694	0.9893603
C	-1.2057868	2.3481307	-0.0691930
C	-2.4939784	2.2613631	0.4521217
H	-2.9320307	3.0964874	0.9893603
C	-3.2053871	1.0291671	0.4521217
H	-4.1476521	0.9909694	0.9893603
C	-2.6364343	-0.1298234	-0.0691930
C	-1.4306475	-2.2183074	-0.0691930
C	-0.7114087	-3.2905302	0.4521217
H	-1.2156214	-4.0874568	0.9893603
C	0.7114087	-3.2905302	0.4521217
H	1.2156214	-4.0874568	0.9893603
C	1.4306475	-2.2183074	-0.0691930
C	-2.8409447	-1.6402202	0.1867129
H	-3.5886715	-2.0719205	-0.4874684
H	-3.1726400	-1.8317246	1.2096614
C	0.0000000	3.2804404	0.1867129
H	0.0000000	4.1438410	-0.4874684
H	0.0000000	3.6634492	1.2096614
C	2.8409447	-1.6402202	0.1867129
H	3.5886715	-2.0719205	-0.4874684
H	3.1726400	-1.8317246	1.2096614

Total energy: -807.330745 Hartree

sumanene (function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p), solvent: cyclohexane)

Symbol	X	Y	Z
C	1.405523	0.015919	-0.701441
C	-1.405523	0.015919	-0.701441
C	0.716548	1.209260	-0.701441
C	0.688976	-1.225178	-0.701441
C	-0.688976	-1.225178	-0.701441
C	-0.716548	1.209260	-0.701441
C	1.205592	2.348683	-0.069222
C	2.494346	2.261783	0.451891
H	2.932197	3.096707	0.989530
C	2.636815	-0.130269	-0.069222
C	3.205934	1.029275	0.451891
H	4.147925	0.991004	0.989530
C	-1.205592	2.348683	-0.069222
C	-2.494346	2.261783	0.451891
H	-2.932197	3.096707	0.989530
C	-3.205934	1.029275	0.451891
H	-4.147925	0.991004	0.989530
C	-2.636815	-0.130269	-0.069222
C	-1.431224	-2.218415	-0.069222
C	-0.711589	-3.291058	0.451891
H	-1.215728	-4.087711	0.989530
C	0.711589	-3.291058	0.451891
H	1.215728	-4.087711	0.989530
C	1.431224	-2.218415	-0.069222
C	-2.841463	-1.640520	0.187087
H	-3.589627	-2.072472	-0.486248
H	-3.173013	-1.831940	1.209925
C	0.000000	3.281039	0.187087
H	0.000000	4.144944	-0.486248
H	0.000000	3.663880	1.209925
C	2.841463	-1.640520	0.187087
H	3.589627	-2.072472	-0.486248
H	3.173013	-1.831940	1.209925

Total energy: -807.333188 Hartree

(**sumanene**)$_3$ (function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.66225	1.3131	0.48771
C	0.66350	-1.3030	-0.51342
C	0.66249	1.0966	-0.87020
C	0.66269	0.20584	1.3863
C	0.66327	-1.0785	0.89489
C	0.66308	-0.23528	-1.3799
C	0.067133	1.9718	-1.7668
C	-0.39212	3.1731	-1.2265
H	-0.88956	3.9073	-1.8525
C	0.066616	2.4237	1.0675
C	-0.39218	3.3974	0.18013
H	-0.88971	4.2899	0.54666
C	0.068158	-0.28872	-2.6319
C	-0.38996	-1.5442	-3.0317
H	-0.88711	-1.6733	-3.9881
C	-0.38959	-2.6504	-2.1341
H	-0.88634	-3.5599	-2.4572
C	0.068930	-2.5174	-0.82338
C	0.068492	-2.1364	1.5669
C	-0.39067	-1.8551	2.8537
H	-0.88812	-2.6191	3.4432
C	-0.39160	-0.52455	3.3627
H	-0.88925	-0.34985	4.3115
C	0.067098	0.54436	2.5926
C	-0.21217	-3.2376	0.51687
H	0.42491	-4.1168	0.65726
H	-1.2534	-3.5679	0.56932
C	-0.21299	1.1711	-3.0608
H	0.42533	1.4892	-3.8914
H	-1.2539	1.2905	-3.3742
C	-0.21422	2.0652	2.5462
H	0.42357	2.6261	3.2369
H	-1.2553	2.2760	2.8063
C	4.3614	0.23727	1.3836
C	4.3620	-0.20460	-1.3895
C	4.3611	1.3074	0.51541
C	4.3621	-1.0983	0.87236
C	4.3624	-1.3152	-0.48851
C	4.3613	1.0824	-0.89690
C	3.7557	2.5170	0.82379
C	3.2811	2.6452	2.1303
H	2.7708	3.5498	2.4459
C	3.7563	0.28943	2.6309
C	3.2816	1.5413	3.0259
H	2.7721	1.6636	3.9766
C	3.7559	2.1362	-1.5660
C	3.2815	1.8520	-2.8477
H	2.7709	2.6137	-3.4287
C	3.2823	0.52439	-3.3560
H	2.7723	0.34489	-4.2973
C	3.7573	-0.54270	-2.5915
C	3.7580	-2.4219	-1.0669
C	3.2840	-3.3902	-0.18008
H	2.7745	-4.2747	-0.54947
C	3.2833	-3.1664	1.2235
H	2.7739	-3.8926	1.8492
C	3.7572	-1.9706	1.7657
C	3.4731	-2.0630	-2.5447
H	4.1034	-2.6272	-3.2403
H	2.4298	-2.2699	-2.7991
C	3.4707	3.2364	-0.51609
H	4.1001	4.1214	-0.65706
H	2.4271	3.5594	-0.56760
C	3.4720	-1.1701	3.0588
H	4.1018	-1.4902	3.8955
H	2.4285	-1.2876	3.3644
C	-3.0061	1.0782	-0.89669
C	-3.0025	-1.0980	0.87135
C	-3.0051	-0.20617	-1.3874
C	-3.0054	1.3040	0.51421
C	-3.0037	0.23680	1.3812
C	-3.0032	-1.3152	-0.48648
C	-3.6285	-0.54560	-2.5841
C	-4.1354	0.51034	-3.3356
H	-4.6633	0.32737	-4.2661
C	-3.6304	2.1285	-1.5625
C	-4.1359	1.8422	-2.8270
H	-4.6645	2.5984	-3.3987
C	-3.6253	-2.4182	-1.0629
C	-4.1286	-3.3713	-0.18256
H	-4.6556	-4.2455	-0.55145
C	-4.1277	-3.1461	1.2253
H	-4.6538	-3.8617	1.8492
C	-3.6237	-1.9661	1.7639
C	-3.6258	0.28774	2.6248
C	-4.1319	1.5255	3.0098
H	-4.6587	1.6422	3.9516
C	-4.1335	2.6322	2.1109
H	-4.6615	3.5291	2.4187
C	-3.6291	2.5097	0.81978
C	-3.8804	-1.1718	3.0644
H	-3.2033	-1.4784	3.8685
H	-4.9029	-1.3097	3.4230
C	-3.8843	-2.0692	-2.5459
H	-3.2097	-2.6125	-3.2159
H	-4.9077	-2.3108	-2.8413
C	-3.8883	3.2380	-0.51821
H	-3.2153	4.0909	-0.65518
H	-4.9124	3.6133	-0.57768

Total energy: -2422.0774 Hartree

(**sumanene**)$_4$ (function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	4.8421800	1.2957290	-0.5337610
C	4.8406430	-1.2855680	0.5616440
C	4.8418650	1.1280030	0.8310180
C	4.8419070	0.1545930	-1.3937490
C	4.8410800	-1.1111710	-0.8566070
C	4.8415630	-0.1874440	1.3891360
C	5.4650270	2.0269380	1.6909840
C	5.9702520	3.1860120	1.1096150
H	6.4979890	3.9228990	1.7066790
C	5.4654650	2.3761290	-1.1503090
C	5.9703340	3.3599730	-0.3054530
H	6.4982490	4.2194690	-0.7061360
C	5.4643880	-0.1940450	2.6332860
C	5.9684040	-1.4179410	3.0629970
H	6.4959960	-1.5009950	4.0078480
C	5.9673650	-2.5566420	2.2050610
H	6.4942060	-3.4425710	2.5449490
C	5.4623480	-2.4804290	0.9104690
C	5.4631780	-2.1859630	-1.4840110
C	5.9687950	-1.9466260	-2.7582540
H	6.4959070	-2.7239530	-3.3022050
C	5.9699030	-0.6341240	-3.3151710
H	6.4978040	-0.4859010	-4.2518280
C	5.4651630	0.4492980	-2.6022690
C	5.7189470	-3.2575860	-0.4003690
H	5.0429110	-4.1126390	-0.5057280
H	6.7418290	-3.6379280	-0.4468340
C	5.7231670	1.2798780	3.0188300
H	5.0501700	1.6172420	3.8140230
H	6.7472300	1.4280930	3.3687720
C	5.7233240	1.9729440	-2.6197650
H	5.0490980	2.4926380	-3.3085670
H	6.7469510	2.2022320	-2.9242550
C	1.1770420	0.1875620	-1.3876900
C	1.1772080	-0.1538370	1.3922480
C	1.1779300	1.2857470	-0.5602780
C	1.1760180	-1.1250380	-0.8305150
C	1.1762210	-1.2926660	0.5342420
C	1.1782970	1.1117690	0.8549740

C	1.7730750	2.4879710	-0.9136060
C	2.2311460	2.5732700	-2.2285740
H	2.7284940	3.4700820	-2.5845330
C	1.7716810	0.1952690	-2.6409850
C	2.2303650	1.4352740	-3.0859140
H	2.7267060	1.5296000	-4.0466960
C	1.7733650	2.1927240	1.4888180
C	2.2310060	1.9577430	2.7854820
H	2.7288030	2.7419320	3.3473840
C	2.2300750	0.6461350	3.3422230
H	2.7275700	0.5050810	4.2967360
C	1.7713910	-0.4494020	2.6104280
C	1.7698940	-2.3826480	1.1539120
C	2.2277550	-3.3880400	0.3021340
H	2.7249650	-4.2670140	0.7003250
C	2.2279910	-3.2142520	-1.1120530
H	2.7249940	-3.9708040	-1.7112670
C	1.7698550	-2.0327760	-1.6953300
C	2.0507540	-1.9712880	2.6189600
H	1.4113790	-2.5055000	3.3291320
H	3.0912650	-2.1743400	2.8873830
C	2.0540130	3.2558160	0.4001280
H	1.4150450	4.1381900	0.5088600
H	3.0948430	3.5890210	0.4409190
C	2.0515430	-1.2792430	-3.0170440
H	1.4143590	-1.6262950	-3.8367960
H	3.0926230	-1.4108640	-3.3248620
C	-2.4993900	1.2934720	-0.5336540
C	-2.5015690	-1.2860210	0.5592510
C	-2.4991320	1.1248370	0.8311060
C	-2.5007440	0.1551730	-1.3926740
C	-2.5016740	-1.1109340	-0.8561820
C	-2.4999590	-0.1883590	1.3875700
C	-1.9017720	2.0305010	1.6957140
C	-1.4402400	3.2109340	1.1131590
H	-0.9381350	3.9640920	1.7122860
C	-1.9027540	2.3823100	-1.1525680
C	-1.4406980	3.3856080	-0.3006240
H	-0.9386840	4.2617410	-0.6990300
C	-1.9028610	-0.1978920	2.6398590
C	-1.4426480	-1.4380480	3.0825330
H	-0.9411030	-1.5326120	4.0406340
C	-1.4446930	-2.5753130	2.2244740
H	-0.9443030	-3.4716740	2.5772230
C	-1.9067260	-2.4889530	0.9110900
C	-1.9068000	-2.1917520	-1.4905760
C	-1.4466490	-1.9563450	-2.7861710
H	-0.9464860	-2.7399000	-3.3466790
C	-1.4456760	-0.6446830	-3.3420000
H	-0.9453260	-0.5032440	-4.2949010
C	-1.9053080	0.4505590	-2.6103780
C	-1.6271410	-3.2558960	-0.4031050
H	-2.2672500	-4.1375240	-0.5126710
H	-0.5868430	-3.5904060	-0.4443640
C	-1.6192220	1.2756810	3.0160680
H	-2.2539830	1.6241500	3.8372620
H	-0.5772310	1.4045590	3.3218220
C	-1.6222450	1.9715220	-2.6175960
H	-2.2590830	2.5087530	-3.3279870
H	-0.5807590	2.1713870	-2.8843730
C	-6.1998550	0.1889400	-1.3905260
C	-6.1985900	-0.1539920	1.3967580
C	-6.1987030	1.2894370	-0.5609420
C	-6.2007580	-1.1277430	-0.8320010
C	-6.1998680	-1.2959780	0.5358660
C	-6.1980460	1.1147380	0.8585560
C	-5.5924370	2.4867880	-0.9123270
C	-5.1174870	2.5678490	-2.2225680
H	-4.6047730	3.4595010	-2.5694440
C	-5.5944200	0.1963960	-2.6387840
C	-5.1183260	1.4329630	-3.0779010
H	-4.6068320	1.5204570	-4.0313430
C	-5.5914210	2.1911990	1.4892810
C	-5.1160570	1.9528130	2.7799460
H	-4.6045320	2.7344110	3.3328700
C	-5.1161730	0.6444160	3.3347700
H	-4.6042070	0.4982450	4.2807400
C	-5.5922540	-0.4490200	2.6091630
C	-5.5945410	-2.3812110	1.1526860
C	-5.1206000	-3.3802120	0.3007110
H	-4.6097770	-4.2502980	0.7010600
C	-5.1212880	-3.2067310	-1.1099150
H	-4.6102110	-3.9536640	-1.7092430
C	-5.5961200	-2.0311700	-1.6939880
C	-5.3065940	-1.9696310	2.6161190
H	-5.9336060	-2.5096190	3.3334980
H	-4.2617960	-2.1651110	2.8736750
C	-5.3049780	3.2528960	0.4008880
H	-5.9316980	4.1441540	0.5108300
H	-4.2602410	3.5741400	0.4400190
C	-5.3100270	-1.2773410	-3.0144270
H	-5.9391940	-1.6268410	-3.8398310
H	-4.2661920	-1.4055150	-3.3145860

Total energy: -3229.451937 Hartree

(**sumanene**)$_5$ (function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	6.6803520	0.3129290	-1.3674630
C	6.6793670	-0.2835070	1.3723530
C	6.6811730	1.3302880	-0.4424100
C	6.6792670	-1.0482830	-0.9326590
C	6.6787490	-1.3406940	0.4109720
C	6.6805960	1.0263240	0.9538660
C	7.3050870	2.5510160	-0.6797890
C	7.8101710	2.7453420	-1.9619550
H	8.3385590	3.6579040	-2.2188390
C	7.3031330	0.4331400	-2.6058210
C	7.8091820	1.6905850	-2.9211660
H	8.3368370	1.8593600	-3.8544710
C	7.3042400	2.0377940	1.6776620
C	7.8086100	1.6815120	2.9248220
H	8.3368310	2.4046370	3.5380320
C	7.8073180	0.3234170	3.3587270
H	8.3345450	0.0889020	4.2779670
C	7.3016230	-0.6891130	2.5489140
C	7.3005330	-2.4739220	0.9256370
C	7.8050320	-3.3763530	-0.0059620
H	8.3318270	-4.2695970	0.3142890
C	7.8055840	-3.0731290	-1.3990460
H	8.3327210	-3.7525500	-2.0612220
C	7.3015550	-1.8650040	-1.8715300
C	7.5582790	-2.2081010	2.4259120
H	6.8840600	-2.7884840	3.0645190
H	8.5818480	-2.4650150	2.7077520
C	7.5635040	3.2036280	0.6969160
H	6.8905060	4.0476780	0.8806270
H	8.5875770	3.5748060	0.7780710
C	7.5600680	-0.9994740	-3.1252660
H	6.8865960	-1.2620490	-3.9478540
H	8.5839370	-1.1159510	-3.4875540
C	3.0138260	-1.0263410	-0.9525680
C	3.0140220	1.0458320	0.9322920
C	3.0138050	0.2835770	-1.3708420
C	3.0138990	-1.3298900	0.4407580
C	3.0140100	-0.3126350	1.3659530
C	3.0138100	1.3384450	-0.4113110
C	3.6087610	0.6899130	-2.5564240
C	4.0673320	-0.3337110	-3.3858410
H	4.5646850	-0.1055050	-4.3233580
C	3.6087510	-2.0445110	-1.6832810
C	4.0672300	-1.6909910	-2.9524630
H	4.5645270	-2.4202830	-3.5842870
C	3.6087230	2.4803390	-0.9276760
C	4.0675800	3.4026380	0.0129510
H	4.5652890	4.3141770	-0.3029870
C	4.0677660	3.0994380	1.4051170
H	4.5658690	3.7969950	2.0712650
C	3.6090230	1.8693780	1.8769250
C	3.6087690	-0.4363980	2.6131770
C	4.0672920	-1.7122400	2.9416250
H	4.5652720	-1.8946050	3.8888040
C	4.0672070	-2.7662330	1.9829370
H	4.5647510	-3.6921470	2.2541030
C	3.6087450	-2.5597960	0.6816970
C	3.8903320	0.9969890	3.1233910
H	3.2532190	1.2676960	3.9716420
H	4.9317900	1.0984750	3.4413800
C	3.8903820	2.2056420	-2.4239970
H	3.2539270	2.8050080	-3.0829530
H	4.9319510	2.4300180	-2.6705360
C	3.8901160	-3.2031370	-0.6970230
H	3.2529070	-4.0729140	-0.8868340
H	4.9313260	-3.5298770	-0.7681320
C	-0.6618550	0.3146090	-1.3649010
C	-0.6619840	-0.2806770	1.3723450
C	-0.6618250	1.3322380	-0.4400050
C	-0.6622580	-1.0437970	-0.9307130
C	-0.6624000	-1.3359530	0.4130870
C	-0.6619660	1.0291760	0.9535790
C	-0.0655360	2.5614510	-0.6812630
C	0.3957540	2.7666040	-1.9816170
H	0.8975440	3.6905460	-2.2514880
C	-0.0659400	0.4376680	-2.6117190
C	0.3955340	1.7124260	-2.9398750
H	0.8971590	1.8930130	-3.8854400
C	-0.0656800	2.0471840	1.6835340
C	0.3960770	1.6937510	2.9514190
H	0.8982110	2.4222130	3.5802690
C	0.3962640	0.3367650	3.3851970
H	0.8984510	0.1083480	4.3200420
C	-0.0655910	-0.6866170	2.5574530
C	-0.0666830	-2.4774190	0.9295660
C	0.3938350	-3.3993480	-0.0104790
H	0.8951020	-4.3086990	0.3058900
C	0.3938280	-3.0967200	-1.4025790
H	0.8950720	-3.7927310	-2.0678700
C	-0.0666180	-1.8675640	-1.8747930
C	0.2159690	-2.2021480	2.4253530
H	-0.4203730	-2.8014520	3.0846530
H	1.2577790	-2.4261310	2.6710030
C	0.2160560	3.2050700	0.6969820
H	-0.4204560	4.0756160	0.8864070
H	1.2575660	3.5306270	0.7678640
C	0.2156730	-0.9957350	-3.1210890
H	-0.4206650	-1.2670530	-3.9698310
H	1.2574420	-1.0973650	-3.4377520
C	-4.3377050	-1.0269180	-0.9520240
C	-4.3398960	1.0463350	0.9322020
C	-4.3384380	0.2829430	-1.3708850
C	-4.3381330	-1.3299390	0.4416990
C	-4.3392510	-0.3121830	1.3665330
C	-4.3396340	1.3384110	-0.4116580
C	-3.7415080	0.6890390	-2.5556450
C	-3.2786960	-0.3340220	-3.3832330
H	-2.7753540	-0.1050440	-4.3172840
C	-3.7398010	-2.0443200	-1.6815120
C	-3.2778400	-1.6907660	-2.9493160
H	-2.7738800	-2.4186770	-3.5773580
C	-3.7435550	2.4797750	-0.9279670
C	-3.2826560	3.4015640	0.0120630
H	-2.7802260	4.3102080	-0.3045020
C	-3.2829430	3.0990250	1.4039900
H	-2.7805740	3.7942080	2.0692910
C	-3.7441490	1.8701300	1.8762010
C	-3.7432310	-0.4348240	2.6133400
C	-3.2809020	-1.7091870	2.9418030
H	-2.7781620	-1.8888140	3.8869380
C	-3.2796500	-2.7633300	1.9837990
H	-2.7758690	-3.6862450	2.2534990
C	-3.7405180	-2.5584690	0.6832560
C	-3.4610380	0.9984900	3.1223060
H	-4.0961960	1.2699200	3.9719670
H	-2.4186440	1.0997700	3.4371760
C	-3.4594820	2.2043480	-2.4233530
H	-4.0941910	2.8040920	-3.0839390
H	-2.4169760	2.4272610	-2.6671640
C	-3.4560170	-3.2013560	-0.6946490
H	-4.0901250	-4.0735510	-0.8845720
H	-2.4134120	-3.5238260	-0.7644600
C	-8.0375220	0.3110690	-1.3710930
C	-8.0386290	-0.2852760	1.3733910
C	-8.0386920	1.3311830	-0.4442990
C	-8.0369970	-1.0513280	-0.9353400
C	-8.0376580	-1.3439000	0.4115290
C	-8.0392480	1.0274250	0.9534340

C	-7.4324520	2.5560040	-0.6840600
C	-6.9555090	2.7570040	-1.9803450
H	-6.4420030	3.6765800	-2.2430120
C	-7.4300090	0.4335050	-2.6125340
C	-6.9542570	1.7051670	-2.9359980
H	-6.4400330	1.8793180	-3.8759620
C	-7.4335510	2.0422150	1.6804350
C	-6.9577020	1.6870910	2.9436210
H	-6.4446180	2.4147020	3.5645730
C	-6.9570030	0.3334980	3.3766360
H	-6.4438080	0.1018890	4.3046680
C	-7.4321030	-0.6892480	2.5541830
C	-7.4305520	-2.4800300	0.9269910
C	-6.9531480	-3.3958480	-0.0119120
H	-6.4391200	-4.2967740	0.3080770
C	-6.9522210	-3.0940710	-1.4006240
H	-6.4373080	-3.7810040	-2.0649180
C	-7.4290240	-1.8710950	-1.8752910
C	-7.1436290	-2.2035830	2.4218820
H	-7.7698480	-2.8080360	3.0865730
H	-6.0986180	-2.4202040	2.6611050
C	-7.1461930	3.1987960	0.6937580
H	-7.7732890	4.0762170	0.8841320
H	-6.1015100	3.5150600	0.7629710
C	-7.1408780	-0.9990890	-3.1202510
H	-7.7657190	-1.2733930	-3.9767790
H	-6.0953260	-1.0966780	-3.4260910

Total energy: -4036.826565 Hartree

(**sumanene**)$_7$ (function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	10.3564810	-1.0274870	-0.9518800
C	10.3559440	1.0500800	0.9311800
C	10.3539550	0.2816240	-1.3724980
C	10.3586210	-1.3292580	0.4447830
C	10.3582430	-0.3104220	1.3682280
C	10.3537260	1.3403750	-0.4128740
C	10.9744710	0.6855910	-2.5504620
C	11.4796280	-0.3279790	-3.3592890
H	12.0055330	-0.0947220	-4.2795910
C	10.9794770	-2.0399200	-1.6748470
C	11.4821240	-1.6853810	-2.9231980
H	12.0098810	-2.4091980	-3.5359750
C	10.9740040	2.4732010	-0.9302790
C	11.4790320	3.3774740	-0.0007360
H	12.0048750	4.2705370	-0.3230100
C	11.4815060	3.0764170	1.3928710
H	12.0091980	3.7571600	2.0532330
C	10.9788270	1.8687410	1.8680120
C	10.9825880	-0.4283590	2.6059580
C	11.4893310	-1.6852190	2.9227900
H	12.0181990	-1.8522550	3.8557120
C	11.4895550	-2.7415970	1.9653680
H	12.0185340	-3.6535590	2.2231660
C	10.9830910	-2.5494460	0.6834030
C	11.2399070	1.0051140	3.1226720
H	10.5684180	1.2685580	3.9465820
H	12.2645080	1.1224530	3.4826210
C	11.2291680	2.2051580	-2.4307320
H	10.5511190	2.7824470	-3.0680730
H	12.2512230	2.4640130	-2.7160520
C	11.2406700	-3.2040790	-0.6925500
H	10.5692310	-4.0499260	-0.8740690
H	12.2653170	-3.5736660	-0.7739320
C	6.6917070	-1.3385200	0.4136260
C	6.6888140	1.3289030	-0.4416330
C	6.6911850	-1.0474010	-0.9303170
C	6.6908540	-0.2824990	1.3718760
C	6.6893020	1.0269130	0.9520110
C	6.6897780	0.3105900	-1.3656760
C	7.2871810	-1.8713970	-1.8739190
C	7.7471170	-3.1005150	-1.4007200
H	8.2460480	-3.7981020	-2.0661390
C	7.2877330	-2.4792300	0.9313960
C	7.7473480	-3.4022350	-0.0082620
H	8.2462600	-4.3127560	0.3085850
C	7.2846030	0.4334740	-2.6129290
C	7.7417800	1.7095310	-2.9428110
H	8.2390220	1.8913850	-3.8905010
C	7.7404430	2.7647360	-1.9854170
H	8.2368410	3.6909730	-2.2576490
C	7.2820760	2.5593180	-0.6839750
C	7.2830710	2.0466530	1.6814710
C	7.7426010	1.6951830	2.9508020
H	8.2395840	2.4257690	3.5813940
C	7.7444040	0.3384220	3.3857820
H	8.2427090	0.1119530	4.3232150
C	7.2864860	-0.6866890	2.5578220
C	7.5629350	3.2045450	0.6939780
H	6.9255240	4.0743680	0.8831560
H	8.6039100	3.5320970	0.7645270
C	7.5681020	-1.0001220	-3.1212840
H	6.9327120	-1.2731020	-3.9700010
H	8.6099590	-1.1006700	-3.4381300
C	7.5690160	-2.2023910	2.4275230
H	6.9326390	-2.8012350	3.0871170
H	8.6105260	-2.4260780	2.6748260
C	3.0137530	-1.0290470	-0.9520070
C	3.0128130	1.0456660	0.9303080
C	3.0130180	0.2804330	-1.3719940
C	3.0142930	-1.3308960	0.4418120
C	3.0138560	-0.3124100	1.3658240
C	3.0124250	1.3366520	-0.4137380
C	3.6089580	0.6853880	-2.5576020
C	4.0708820	-0.3385150	-3.3846080
H	4.5728340	-0.1106610	-4.3196790
C	3.6102780	-2.0474720	-1.6812340
C	4.0716010	-1.6950660	-2.9495510
H	4.5743470	-2.4236020	-3.5778320
C	3.6075990	2.4778610	-0.9315770
C	4.0680160	3.4008660	0.0074930
H	4.5695470	4.3096770	-0.3099190
C	4.0684640	3.0994570	1.3998650
H	4.5701310	3.7959190	2.0643370
C	3.6086580	1.8705250	1.8733830
C	3.6105230	-0.4340640	2.6123820
C	4.0727630	-1.7083760	2.9414500
H	4.5753190	-1.8876380	3.8867250
C	4.0731300	-2.7634810	1.9842240
H	4.5760220	-3.6866720	2.2545520
C	3.6111170	-2.5596970	0.6839300
C	3.8926710	0.9997550	3.1200780
H	3.2585990	1.2718720	3.9701790
H	4.9350220	1.1015110	3.4346490
C	3.8905250	2.2009480	-2.4270910
H	3.2548510	2.7997780	-3.0875470
H	4.9323630	2.4245470	-2.6728290
C	3.8929470	-3.2043420	-0.6937850
H	3.2573410	-4.0757550	-0.8822940
H	4.9347000	-3.5291220	-0.7645080
C	-0.6621430	-1.3396950	0.4133230
C	-0.6627980	1.3277150	-0.4429900
C	-0.6622580	-1.0490460	-0.9308710
C	-0.6625620	-0.2831790	1.3713330
C	-0.6630010	1.0262320	0.9509470
C	-0.6625860	0.3089750	-1.3667740
C	-0.0651670	-1.8733540	-1.8736430
C	0.3967530	-3.1013630	-1.3998190
H	0.9008440	-3.7964730	-2.0638400
C	-0.0652100	-2.4799290	0.9313210
C	0.3967560	-3.4024330	-0.0074920
H	0.9006660	-4.3098650	0.3101100
C	-0.0659090	0.4308540	-2.6133150
C	0.3955740	1.7053330	-2.9427080
H	0.8989770	1.8841970	-3.8876020
C	0.3952340	2.7605970	-1.9858130
H	0.8985770	3.6836050	-2.2558730
C	-0.0665840	2.5567640	-0.6854770
C	-0.0669630	2.0452220	1.6797710
C	0.3947580	1.6936640	2.9481640
H	0.8978820	2.4227200	3.5754990
C	0.3953070	0.3373550	3.3835860
H	0.8985160	0.1099950	4.3181100
C	-0.0658560	-0.6871410	2.5568950
C	0.2163870	3.2014690	0.6919080
H	-0.4179910	4.0737770	0.8804870
H	1.2587870	3.5244340	0.7619760
C	0.2182580	-1.0026600	-3.1204560
H	-0.4150430	-1.2759400	-3.9708130
H	1.2610760	-1.1030020	-3.4340150
C	0.2185580	-2.2021040	2.4264590
H	-0.4145740	-2.8022970	3.0881330
H	1.2614670	-2.4227920	2.6704720
C	-4.3381440	-1.0275940	-0.9514250
C	-4.3380510	1.0477050	0.9304290
C	-4.3381430	0.2818320	-1.3718160
C	-4.3378660	-1.3290910	0.4425470
C	-4.3379800	-0.3103430	1.3663470
C	-4.3380350	1.3383640	-0.4137780
C	-3.7412270	0.6859490	-2.5572430
C	-3.2792550	-0.3382950	-3.3837360
H	-2.7749100	-0.1106540	-4.3175670
C	-3.7414550	-2.0462920	-1.6801660
C	-3.2793800	-1.6945670	-2.9483420
H	-2.7750530	-2.4232200	-3.5751860
C	-3.7412370	2.4787050	-0.9317260
C	-3.2794520	3.4013140	0.0070370
H	-2.7752690	4.3085680	-0.3106370
C	-3.2793460	3.1002510	1.3993410
H	-2.7751850	3.7952700	2.0634220
C	-3.7410050	1.8721480	1.8731230
C	-3.7409690	-0.4320200	2.6127670
C	-3.2787560	-1.7062370	2.9420770
H	-2.7744900	-1.8846950	3.8865790
C	-3.2786860	-2.7614390	1.9851790
H	-2.7742230	-3.6839240	2.2549250
C	-3.7409070	-2.5578050	0.6849980
C	-3.4567550	1.0015110	3.1197620
H	-4.0895950	1.2747860	3.9704580
H	-2.4136600	1.1019200	3.4324450
C	-3.4568480	2.2008450	-2.4267020
H	-4.0896140	2.8011200	-3.0886950
H	-2.4137420	2.4213020	-2.6701000
C	-3.4573610	-3.2022750	-0.6923130
H	-4.0910850	-4.0751030	-0.8808780
H	-2.4146270	-3.5243150	-0.7622780
C	-8.0144950	-1.3391720	0.4132380
C	-8.0145000	1.3285050	-0.4428470
C	-8.0147380	-1.0483740	-0.9309510
C	-8.0145360	-0.2826450	1.3714440
C	-8.0146220	1.0268470	0.9511840
C	-8.0147580	0.3098310	-1.3667610
C	-7.4171250	-1.8724550	-1.8736110
C	-6.9544240	-3.1002470	-1.4000060
H	-6.4493890	-3.7945140	-2.0642330
C	-7.4169060	-2.4792290	0.9309160
C	-6.9543430	-3.4014340	-0.0078630
H	-6.4492210	-4.3081500	0.3098950
C	-7.4173570	0.4315820	-2.6129950
C	-6.9546570	1.7056730	-2.9421080
H	-6.4498010	1.8839760	-3.8863230
C	-6.9545600	2.7607230	-1.9852060
H	-6.4495880	3.6830150	-2.2546660
C	-7.4171300	2.5570560	-0.6851560
C	-7.4174540	2.0453280	1.6798260
C	-6.9550210	1.6935210	2.9478730
H	-6.4504720	2.4221190	3.5746030
C	-6.9547080	0.3373130	3.3830420
H	-6.4500160	0.1094740	4.3166370
C	-7.4170150	-0.6867940	2.5565370
C	-7.1330110	3.2012700	0.6920850
H	-7.7660730	4.0744980	0.8810630
H	-6.0900150	3.5225130	0.7617880
C	-7.1331310	-1.0017840	-3.1201810
H	-7.7661270	-1.2749580	-3.9708140
H	-6.0900250	-1.1020690	-3.4329350
C	-7.1324280	-2.2015950	2.4258610
H	-7.7653360	-2.8018740	3.0877490
H	-6.0892760	-2.4219880	2.6691830
C	-11.7152970	-1.0289690	-0.9532180
C	-11.7146210	1.0514460	0.9335640
C	-11.7150980	0.2833530	-1.3744030
C	-11.7151370	-1.3315000	0.4447580
C	-11.7148310	-0.3105600	1.3706090
C	-11.7147940	1.3428890	-0.4135430

C	-11.1081520	0.6863250	-2.5551650
C	-10.6316940	-0.3369010	-3.3763540
H	-10.1176980	-0.1056550	-4.3040470
C	-11.1086970	-2.0440510	-1.6789140
C	-10.6320270	-1.6899970	-2.9421340
H	-10.1182810	-2.4180610	-3.5620340
C	-11.1076340	2.4785500	-0.9298900
C	-10.6303920	3.3952380	0.0083840
H	-10.1158490	4.2956110	-0.3122370
C	-10.6301050	3.0947270	1.3973720
H	-10.1155820	3.7822100	2.0613950
C	-11.1071100	1.8721180	1.8729700
C	-11.1076720	-0.4315800	2.6122500
C	-10.6312230	-1.7027670	2.9370010
H	-10.1171080	-1.8756180	3.8772560
C	-10.6314750	-2.7554260	1.9822780
H	-10.1173640	-3.6744240	2.2457000
C	-11.1083520	-2.5557550	0.6857340
C	-10.8195690	1.0014160	3.1189880
H	-11.4451280	1.2762070	3.9748550
H	-9.7743120	1.0995780	3.4255350
C	-10.8203400	2.2007460	-2.4244670
H	-11.4463520	2.8044840	-3.0900400
H	-9.7752590	2.4170490	-2.6635750
C	-10.8211310	-3.1996220	-0.6912880
H	-11.4476470	-4.0775950	-0.8811960
H	-9.7762340	-3.5152850	-0.7598320

Total energy: -5651.576032 Hartree

(**sumanene**)$_7$ (function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p), solvent: cyclohexane)

Symbol	X	Y	Z
C	-10.363493	-1.266815	-0.600989
C	-10.363904	1.250904	0.634110
C	-10.360243	-1.173945	0.771110
C	-10.367149	-0.080227	-1.397393
C	-10.367356	1.154460	-0.791740
C	-10.360487	0.109097	1.400540
C	-10.979835	-2.119542	1.582450
C	-11.484982	-3.246136	0.939586
H	-12.010889	-4.014924	1.496712
C	-10.986586	-2.312974	-1.274560
C	-11.488386	-3.342454	-0.483302
H	-12.016684	-4.179160	-0.929213
C	-10.980283	0.046151	2.644891
C	-11.486001	1.244004	3.142016
H	-12.012115	1.274000	4.090865
C	-11.489359	2.428202	2.347221
H	-12.017924	3.292848	2.735821
C	-10.987146	2.423933	1.048964
C	-10.992945	2.261060	-1.357824
C	-11.501193	2.090654	-2.642529
H	-12.031833	2.895249	-3.141571
C	-11.501030	0.810248	-3.270591
H	-12.031615	0.712282	-4.212333
C	-10.992635	-0.309931	-2.619008
C	-11.248627	3.271259	-0.216685
H	-10.575789	4.133037	-0.276846
H	-12.272207	3.651448	-0.239960
C	-11.234305	-1.447263	2.950458
H	-10.555946	-1.825927	3.722030
H	-12.255630	-1.617726	3.297678
C	-11.248565	-1.830773	-2.719236
H	-10.576223	-2.310851	-3.437848
H	-12.272335	-2.044960	-3.033628
C	-6.696757	-0.108671	-1.396838
C	-6.692082	0.080071	1.398125
C	-6.694868	-1.250546	-0.630568
C	-6.696357	1.171630	-0.768566
C	-6.694065	1.264315	0.603500
C	-6.692514	-1.154511	0.792355
C	-7.290545	-2.432026	-1.048097
C	-7.752278	-2.445854	-2.364537
H	-8.252427	-3.321284	-2.766804
C	-7.294436	-0.048591	-2.647524
C	-7.754237	-1.262631	-3.158561
H	-8.256096	-1.304447	-4.120201
C	-7.286735	-2.268916	1.366774
C	-7.744051	-2.105581	2.674710
H	-8.242539	-2.918808	3.192931
C	-7.743643	-0.826361	3.302391
H	-8.241755	-0.738149	4.262862
C	-7.285853	0.307857	2.631192
C	-7.289469	2.317654	1.282461
C	-7.751382	3.367348	0.487951
H	-8.251811	4.221028	0.934314
C	-7.753124	3.271477	-0.933769
H	-8.255386	4.057439	-1.489073
C	-7.293828	2.124247	-1.581243
C	-7.569096	1.826239	2.722641
H	-6.932959	2.323403	3.461947
H	-8.610844	2.010334	2.999739
C	-7.570466	-3.270232	0.221909
H	-6.935049	-4.159789	0.280880
H	-8.612381	-3.601511	0.246007
C	-7.577373	1.443829	-2.941573
H	-6.942573	1.836856	-3.742267
H	-8.619498	1.589999	-3.238974
C	-3.016052	-1.262757	-0.606457
C	-3.016131	1.251922	0.628527
C	-3.014852	-1.170480	0.765738
C	-3.017678	-0.078162	-1.400800
C	-3.017808	1.156323	-0.794571
C	-3.014839	0.109711	1.394481
C	-3.610280	-2.123601	1.579369
C	-4.072129	-3.270250	0.932872
H	-4.575230	-4.054991	1.489078
C	-3.612974	-2.316246	-1.283917
C	-4.073773	-3.365789	-0.488666
H	-4.578278	-4.217694	-0.933645
C	-3.610294	0.048612	2.646227
C	-4.071970	1.261406	3.158283
H	-4.574884	1.301404	4.119422
C	-4.073287	2.444748	2.364771
H	-4.577133	3.318019	2.767028
C	-3.612805	2.432282	1.047932
C	-3.615978	2.269852	-1.366677
C	-4.079980	2.105896	-2.672114
H	-4.585088	2.917466	-3.186463
C	-4.079945	0.827020	-3.300085
H	-4.585912	0.737778	-4.256261
C	-3.615846	-0.306232	-2.631747
C	-3.897930	3.270133	-0.220843
H	-3.264750	4.161370	-0.281445
H	-4.940899	3.598189	-0.241593
C	-3.892274	-1.443779	2.939993
H	-3.256338	-1.836784	3.739915
H	-4.934186	-1.590119	3.237914
C	-3.897619	-1.824658	-2.722773
H	-3.263699	-2.321214	-3.464661
H	-4.940391	-2.009152	-2.995550
C	0.662087	-0.106545	-1.402286
C	0.663567	0.080171	1.393178
C	0.662557	-1.249128	-0.636746
C	0.662618	1.173484	-0.773004
C	0.663226	1.265158	0.599309
C	0.663357	-1.154109	0.786458
C	0.065093	-2.429370	-1.055445
C	-0.398774	-2.441314	-2.371075
H	-0.904309	-3.314222	-2.772020
C	0.063905	-0.045200	-2.652753
C	-0.399512	-1.257678	-3.164003
H	-0.905915	-1.296896	-4.123341
C	0.066584	-2.268111	1.359137
C	-0.395201	-2.105118	2.665461
H	-0.900054	-2.916860	3.179736
C	-0.395131	-0.826565	3.293879
H	-0.899734	-0.737738	4.250851
C	0.066808	0.307239	2.625013
C	0.066036	2.317743	1.277989
C	-0.397115	3.367144	0.483946
H	-0.902623	4.217846	0.930137
C	-0.397270	3.272295	-0.937518
H	-0.903805	4.055791	-1.492280
C	0.065042	2.126512	-1.585212
C	-0.217696	1.825058	2.716594
H	0.415074	2.322440	3.458914
H	-1.261067	2.007187	2.988847
C	-0.217957	-3.267655	0.213401
H	0.414687	-4.159398	0.272556
H	-1.261240	-3.594639	0.235872
C	-0.219703	1.447019	-2.945328
H	0.412755	1.841348	-3.747422
H	-1.262938	1.592055	-3.239331
C	4.342375	-1.262127	-0.606759
C	4.341768	1.252025	0.629734
C	4.341552	-1.170648	0.765614
C	4.342486	-0.076969	-1.400497
C	4.342126	1.157237	-0.793543
C	4.341231	0.109291	1.395104
C	3.743558	-2.123632	1.577585
C	3.281081	-3.269269	0.929762
H	2.774729	-4.052857	1.484609
C	3.745065	-2.314611	-1.285521
C	3.281602	-3.364012	-0.491682
H	2.775502	-4.214264	-0.937998
C	3.743002	0.047854	2.645545
C	3.280211	1.260349	3.157276
H	2.773723	1.299421	4.116563
C	3.280915	2.444049	2.364560
H	2.775046	3.316741	2.765519
C	3.744331	2.432171	1.048783
C	3.744543	2.271109	-1.365714
C	3.281355	2.108035	-2.671509
H	2.775458	2.919567	-3.185098
C	3.281512	0.829609	-3.300100
H	2.774845	0.740659	-4.255924
C	3.745094	-0.303992	-2.632074
C	3.460341	3.270478	-0.219799
H	4.092528	4.162584	-0.279054
H	2.416872	3.596946	-0.241720
C	3.458171	-1.444206	2.937570
H	4.089672	-1.838827	3.740258
H	2.414502	-1.588513	3.230451
C	3.461435	-1.821895	-2.724070
H	4.094268	-2.319125	-3.466517
H	2.418102	-2.004271	-2.996262
C	8.022055	-0.108242	-1.397494
C	8.020072	0.078207	1.398213
C	8.020960	-1.250931	-0.631999
C	8.022366	1.171826	-0.768038
C	8.021337	1.263364	0.604361
C	8.019940	-1.156040	0.791345
C	7.423150	-2.430681	-1.051478
C	6.960647	-2.442275	-2.367659
H	6.454578	-3.314662	-2.768996
C	7.425081	-0.046499	-2.648486
C	6.961429	-1.258700	-3.160374
H	6.455606	-1.297375	-4.120012
C	7.421418	-2.269593	1.363000
C	6.957490	-2.106399	2.668598
H	6.450890	-2.917739	3.181741
C	6.957510	-0.828054	3.297104
H	6.450857	-0.738898	4.252931
C	7.421544	0.305500	2.629125
C	7.423484	2.315999	1.282321
C	6.961330	3.365567	0.487808
H	6.455000	4.216041	0.933433
C	6.962755	3.270818	-0.933504
H	6.456729	4.054229	-1.488818
C	7.425792	2.125002	-1.580770
C	7.137514	1.823383	2.720443
H	7.768823	2.320905	3.464005
H	6.093657	2.005583	2.990772
C	7.137493	-3.268752	0.216859
H	7.768849	-4.161401	0.276868
H	6.093707	-3.594260	0.237824
C	7.141629	1.445686	-2.941034
H	7.773756	1.840247	-3.743306
H	6.098286	1.590441	-3.234826
C	11.725556	-1.269150	-0.600748
C	11.724847	1.252001	0.638427
C	11.723677	-1.177135	0.774760
C	11.727013	-0.080660	-1.397120

C	11.726604	1.156580	-0.789059
C	11.723312	0.106808	1.405829
C	11.114240	-2.125640	1.583745
C	10.637190	-3.265928	0.934461
H	10.120509	-4.042122	1.490080
C	11.118020	-2.317102	-1.277744
C	10.638971	-3.360785	-0.483563
H	10.123579	-4.204158	-0.932174
C	11.113644	0.045470	2.650907
C	10.636248	1.256004	3.157030
H	10.119344	1.290195	4.110874
C	10.637880	2.436673	2.365896
H	10.122296	3.306943	2.759543
C	11.116904	2.428038	1.054432
C	11.119756	2.266550	-1.359392
C	10.643994	2.100333	-2.661540
H	10.129773	2.910352	-3.169108
C	10.644367	0.824841	-3.288364
H	10.129628	0.731584	-4.239385
C	11.120593	-0.307405	-2.624471
C	10.829141	3.265080	-0.214237
H	11.450611	4.164741	-0.273667
H	9.782581	3.581702	-0.236688
C	10.822886	-1.445664	2.942279
H	11.442468	-1.843815	3.752666
H	9.775635	-1.584887	3.225001
C	10.830800	-1.824291	-2.715645
H	11.452838	-2.326556	-3.463922
H	9.784442	-2.000484	-2.980464

Total energy: -5651.583824 Hartree

5.8 参考文献

1) Monod. J.; Changeux, J. P.; Jacob, F. *J. Mol. Biol.* **1963**, *6*, 306–329.

2) (a) Shinkai, S.; Ikeda, M.; Sugasaki, A.; Takeuchi, M. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 494–503. (b) Takeuchi, M.; Ikeda, M.; Sugasaki, A.; Shinkai, S. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 865–873. (c) Kovbasyuk, L.; Krämer, R. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3161–3187. (d) von Krbek, L. K. S.; Schalley, C. A.; Thordarson, P. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 2622–2637.

3) (a) Tsuchiya, T.; Fukuhara, G. *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 13239–13245. (b) Tsuchiya, T.; **Mizuno, H.**; Fukuhara, G. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 30472–30478.

4) Suzuki, S.; Homma, A.; Nishi, R.; **Mizuno, H.**; Kawauchi, S.; Fukuhara, G. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2022**, *95*, 1183–1189.

5) De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.

6) (a) Kulkarni, C.; Meijer, E. W.; Palmans, A. R. A. *Acc. Chem. Res.* **2017**, *50*, 1928–1936. (b) Cantekin, S.; de Greef, T. F. A.; Palmans, A. R. A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 6125–6137. (c) Bochicchico, D.; Pavan, G. M. *Adv. Phys.: X* **2018**, *3*, 1436408.

7) (a) Hecht, M.; Würthner, F. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 642–653. (b) Chen, S.; Slattum, P.; Wang, C.; Zang, L. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 11967–11998. (c) Kreig, E.; Niazov-Elkan, A.; Cohen, E.; Tsarfati, Y.; Rybtchinski, B. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 2634–2646.

8) (a) Lee, H.; Park, H.; Ryu, D. Y.; Jang, W.-D. *Chem. Soc. Rev.* **2023**, *52*, 1947–1974. (b) Beletskaya, I.; Tyurin, V. S.; Tsivadze, A. Y.; Guilard, R.; Stern, C. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 1659–1713. (c) Tian, J.; Huang, B.; Nawaz, M. H.; Zhang, W. *Coord. Chem. Rev.* **2020**, *420*, 213410. (d) Park, J. M.; Hong, K.-I.; Lee, H.; Jang, W.-D. *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2249–2260.

9) (a) Zhao, D.; Moore, J. S. *Org. Biomol. Chem.* **2003**, *1*, 3471–3491. (b) Syamala, P. P. N.; Würthner, F. *Chem. Eur. J.* **2020**, *26*, 8426–8434.

10) (a) Sakurai, H.; Daiko, T.; Hirao, T. *Science* **2003**, *301*, 1878. (b) Sakurai, H.; Daiko, T.; Sakane, H.; Amaya, T.; Hirao, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11580–11581.

11) Hanson, J. C.; Nordman, C. E. *Acta Cryst.* **1976**, *B32*, 1147–1153.

12) (a) Scott, L. T.; Hashemi, M. M.; Bratcher, M. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1920–1921. (b) Borchardt, A.; Fuchicello, A.; Kilway, K. V.; Baldridge, K. K.; Siegel, J. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1921–1923.

13) (a) Miyajima, D.; Tashiro, K.; Araoka, F.; Takezoe, H.; Kim, J.; Kato, K.; Takata, M.; Aida, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 44–45. (b) Bando, Y.; Sakurai, T.; Seki, S.; Maeda, H. *Chem. Asian J.* **2013**, *8*, 2088–2095. (c) Kang, J.; Miyajima, D.; Mori, T.; Inoue, Y.; Itoh, Y.; Aida, T. *Science* **2015**, *347*, 646–651. (d) Mahadevegowda, S. H.; Stuparu, M. C. *Eur. J. Org. Chem.* **2017**, 570–576. (e) Renner, R.; Stolte, M.; Würthner, F. *ChemistryOpen* **2020**, *9*, 32–39.

14) **Mizuno, H.**; Nakazawa, H.; Harada, M.; Yakiyama, Y.; Sakurai, H.; Fukuhara, G. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 9595–9598.

15) Simic, V.; Bouteiller, L.; Jalabert, M. *J. Am. Chem. Soc*. **2003**, *125*, 13148–13154.

16) Avram, L.; Cohen, Y. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, *44*, 586–602.

17) Hestand, N. J.; Spano, F. C. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 7069–7163.
18) Guinier, A.; Fournet, G. *Small-Angle Scattering of X-rays* John Wiley & Sons, 1955.
19) (a) Jonas, J.; Hasha, D.; Huang, S. G. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 3996–4000. (b) Usman, M. R.; Shahid, Z.; Akram, M. S.; Aslam, R. *Int. J. Thermophys*. **2020**, *41*, 44.
20) **Mizuno, H.** Fukuhara, G. *Acc. Chem. Res.* **2022**, *55*, 1748–1762.
21) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2008**, *10*, 6615–6620.
22) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys*. **1980**, *72*, 650–654.
23) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J. Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc. **2016**, Wallingford CT.
24) (a) Shimizu, N.; Mori, T.; Igarashi, N.; Ohta, H.; Nagatani, Y.; Kosuge, T.; Ito, K. *J. Phys.: Conf. Ser.* **2013**, *425*, 202008. (b) Takagi, H.; Igarashi, N.; Mori, T.; Saijo, S.; Ohta, H.; Nagatani, Y.; Kosuge, T.; Shimizu, N. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1741*, 030018.
25) Shimizu, N.; Yatabe, K.; Nagatani, Y.; Saijyo, S.; Kosuge, T.; Igarashi, N. *AIP Conf. Proc.* **2016**, *1741*, 050017.

第 6 章　スマネンのヘテロ超分子ポリマーによるシグナル増幅センシング

6.1　緒言

第 5 章において、溶液中における **sumanene** 超分子ポリマーの形成とその形成制御を達成したため、**sumanene** は動的なアロステリックエフェクターの第一候補となった。本章では、この **sumanene** 超分子ポリマーを動的なアロステリックエフェクターとして用いたシグナル増幅センシングへと展開した。

この目的を達成するために、分子認識部位を修飾した **sumanene** 化学センサー（**SC**, **Figure 6-1a**）を設計した。**SC** の設計指針はシグナル増幅リポーターの **sumanene** 骨格に分子認識部位としてインドール骨格を縮合している。また、溶解度の向上を目的としてトリエチレングリコール鎖をインドール骨格に導入した。

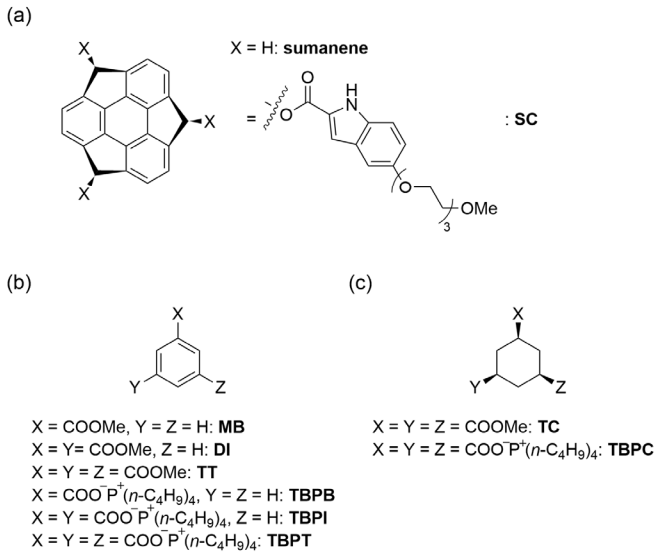


Figure 6-1. Chemical structures of (a) **sumanene** and **SC**, (b) benzene derivatives, and (c) cyclohexane derivatives.

この **SC** と **sumanene** を用いたシグナル増幅センシング機構は次の通りである。まず、**SC** 単体でセンシングを行う際には、**SC** と標的分子が超分子錯体を形成し、この超分子錯体自身からのシグナルを得る（**Figure 6-2**、上段）。一方で、**sumanene** と **SC** が共存した系においては、**SC** に **sumanene** がスタックをしてヘテロ超分子ポリマーを形成する。この時に、標的分子がこのヘテロ超分子ポリマーに分子認識された際に、**sumanene** 超分子ポリマーが動的なアロステリックエフェクターとして機能し、**SC** 単体でセンシングをした際と比較して分光シグナルが増幅されると考えられる（**Figure 6-2**、下段）。標的分子にはモデルゲストとして、エステルの methyl benzoate（**MB**）、dimethyl isophthalate（**DI**）、trimethyl trimesate（**TT**）、trimethyl cyclohexanetricarboxylate（**TC**）およびアニオンとして各カルボン酸のテトラブチルホスホニウム塩（**TBPB**, **TBPI**, **TBPT**, **TBPC**）を用いた（**Figure 6-1b,c**）。

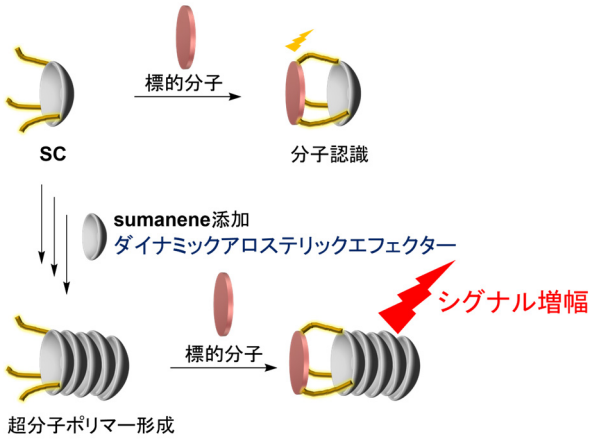
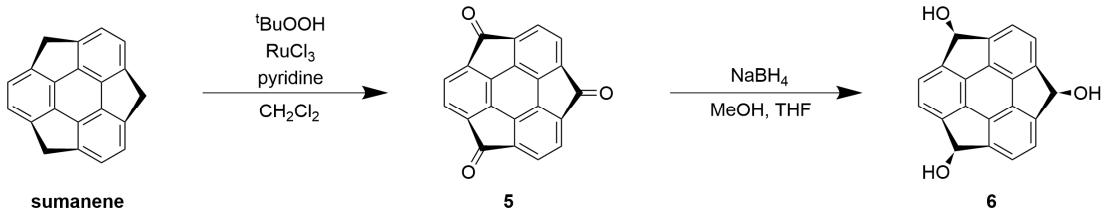


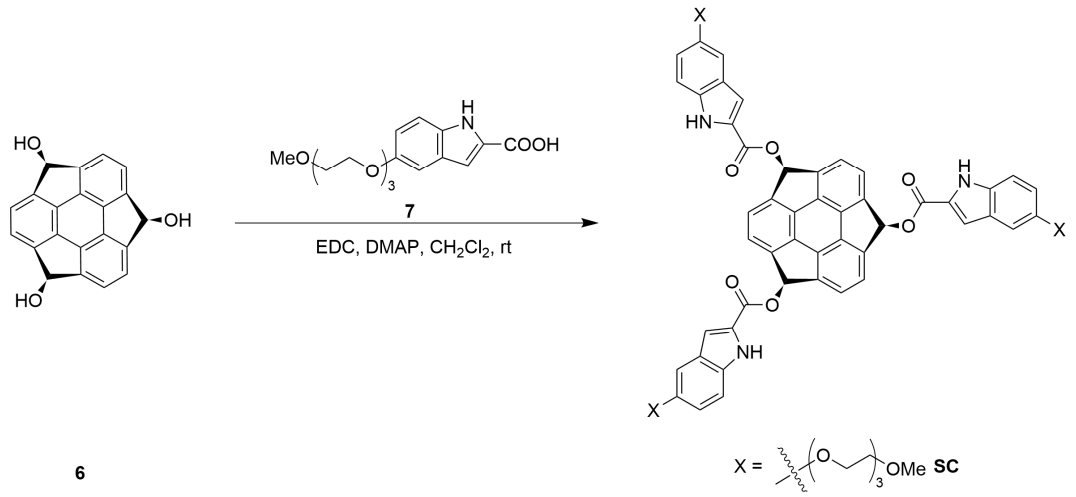
Figure 6-2. Concept of signal-amplification sensing using **sumanene**-based hetero-supramolecular polymer as a dynamic allosteric effector.

6.2　スマネン化学センサーの合成

SC は **Scheme 6-1**～**6-2** に示したルートで合成した。合成の詳細については、実験項に記した。また、スマネン化学センサーの構造を **SC** とした経緯については実験項に記した。



Scheme 6-1. Synthetic scheme of **6**.



Scheme 6-2. Synthetic scheme of **SC**.

SC の側鎖は全て endo 方向に向いていると考えられる。**SC** の原料である trihydroxysumanene（**6**）の結晶構造において、OH 基が全て endo 方向を向いている（**Figure 6-3**）。この理由は、**6** のベンジル位の exo 方向を向いている H が **sumanene** 環と超共役をしており、endo-OH 体の方が exo-OH 体よりも安定となるためである [1]。実際に、1 つのベンジル位に OH 基が導入された hydroxysumanene においては、endo-OH 体と exo-OH 体が 296 K において 9：1 の存在比であることが報告されている。また、既報と同様の DFT 計算（M06-2X/6-311++G(d,p)）により **7** の endo-OH 体と exo-OH 体のエネルギー差を算出すると、-18.4 kJ mol^{-1} となった。Hydroxysumanene では-9.6 kJ mol^{-1}（-2.3 kcal mol^{-1}）と算出されてるため、**6** における endo-OH 体と exo-OH 体の存在比は 9：1 よりも endo-OH 体に平衡が傾いていると考えられる。なお、**6** で算出された値はゼロ点エネルギーを補正していない値であることに注意が必要である。

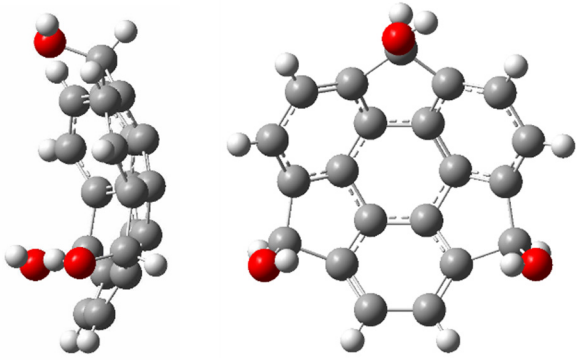


Figure 6-3. The molecular structure of trihydroxysumanene by X-ray crystal structure analysis. A H_2O molecule was omitted for clarity.

6.3　スマネン化学センサーの分光特性

本節以降の実験では、**SC** が溶解する CH_2Cl_2 を用いて実験を行った。**SC** の UV スペクトルは 287 nm をピークトップとするスペクトルが得られた（**Figure 6-4b**）。**SC** は **sumanene** に 3 つのインドール側鎖を修飾しているため、**sumanene** のモル吸光係数（ε）および分子認識部位であるインドール側鎖の参照化合物（**ref**, **Figure 6-4a**）のεの 3 倍の値を **SC** のεと比較すると、280 nm 付近のεは **SC** の値の方が小さいのに対して、310 nm および 360 nm 付近には **SC** のεの方が大きい領域が存在することが判明した。このことから、**sumanene** と **ref** を縮合することにより共役が伸びて新しい吸収帯を形成している可能性が示唆された。

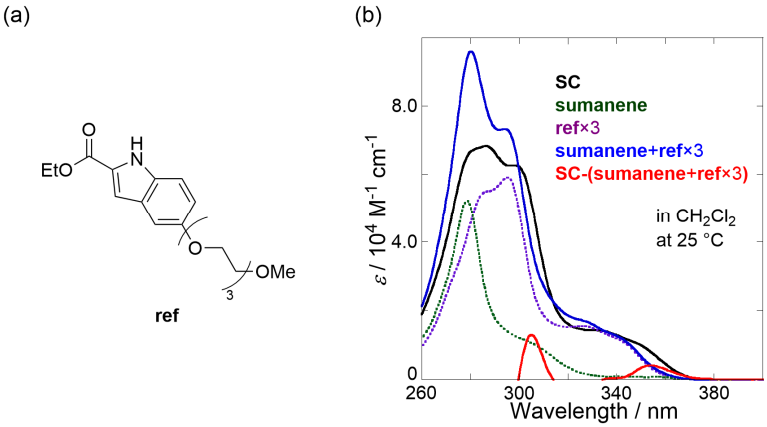


Figure 6-4. (a) Chemical structure of **ref**. (b) UV spectra of **SC** (8.3 μM, black), **sumanene** (9.8 μM, green), **ref** (15.6 μM, purple), sum of **sumanene** and **ref** (blue), and subtracted spectrum (red) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1cm cell.

SC の蛍光スペクトルでは、412 nm をピークトップとするスペクトルが得られた（**Figure 6-5a**）。また、**sumanene** および **ref** の蛍光スペクトルではそれぞれ 376 nm および 391 nm をピークトップとするスペクトルが得られた（**Figure 6-5b**）。**SC** の 0-0 バンドの波長は、**sumanene** およびインドールよりも長波長にシフトしている。このシフトは、UV スペクトルで観測されていた長波長側の吸収バンドに対応した現象と考えられる。

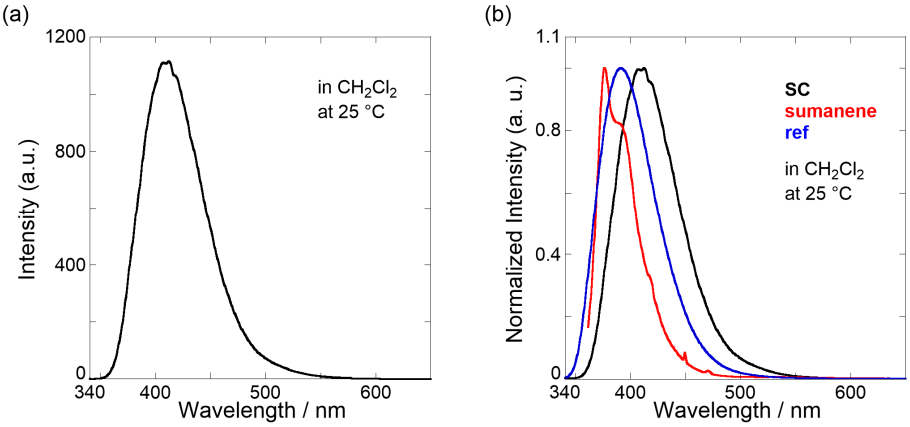


Figure 6-5. (a) Fluorescence spectrum excited at 330 nm of **SC** (8.3 μM) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 cm cell. (b) Normalized fluorescence spectra of **SC** (8.3 μM, λ_{ex}: 330 nm, black), **sumanene** (9.8 μM, λ_{ex}: 351 nm, red), and **ref** (15.6 μM, λ_{ex}: 330 nm, blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 cm cell.

最後に、**SC** の蛍光寿命では興味深い結果が得られた。340 nm で励起をした時間相関単一光子計測では、3 つの成分が観測された（**Figure 6-6a,b**, **Table 6-1**）。すなわち、短波長側に存在する 0.4 ns の励起種、全領域において存在する主成分である 2.6 ns の励起種および長波長側に存在する 0.3–0.4 ns の励起種の 3 つが観測された。このうち、全ての観測波長において観測された 2.6 ns の励起種に関しては、**SC** のモノマーと帰属をした。長波長側に存在する 0.3–0.4 ns に関してはライズが観測されており、このライズの割合は長波長になるにつれて大きくなった。

Table 6-1. Fluorescence lifetimes of **SC** (8.3 μM) excited at 340 nm, measured in a 1 cm cell.

λ_{em} / nm	n^a	τ_1 / ns	A_1	τ_2 / ns	A_2	τ_3 / ns	A_3	χ^2
372	2	0.4	0.15	2.6	0.85			1.0
392	2	0.4	0.03	2.6	0.97			1.0
406	1			2.6				1.0
413	2			2.6	1.02	0.4	-0.02	0.9
422	2			2.6	1.03	0.4	-0.03	1.0
431	2			2.6	1.05	0.4	-0.05	1.2
450	2			2.6	1.07	0.3	-0.07	1.0
464	2			2.6	1.08	0.3	-0.08	1.0
500	2			2.6	1.09	0.3	-0.09	1.0

a: Number of components.

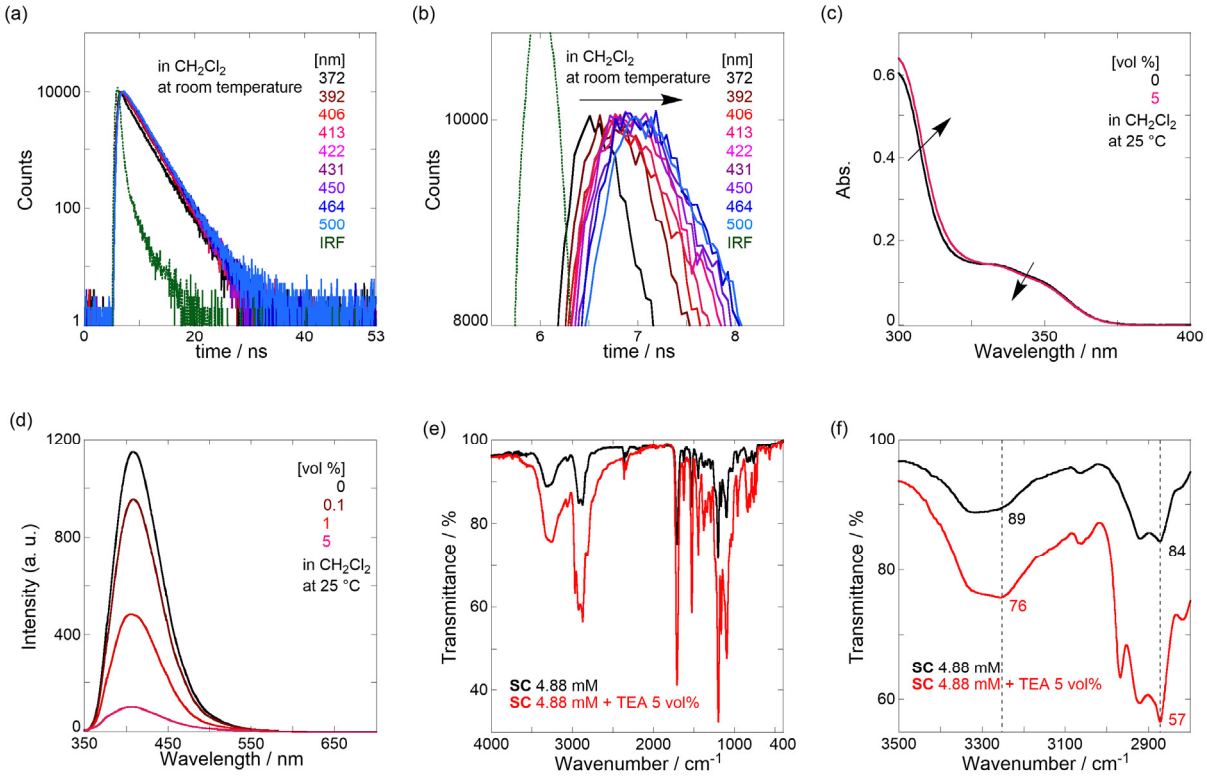


Figure 6-6. (a) Time-correlated fluorescence decays excited at 340 nm of **SC** (8.3 μM) in CH_2Cl_2 monitored at 372, 392, 406, 413, 422, 431, 450, 464, and 500 nm (from black to sky blue line) at room temperature, measured in a 1 cm cell, where the green dotted line shows the instrument response function (IRF). (b) Enlarged profiles of (a). (c) UV and (d) fluorescence spectra of **SC** (8.9 μM, black) in CH_2Cl_2 upon gradual addition of triethylamine (0.1–5 vol%, brown to magenta) at 25 °C, measured in 1 cm cell. (e) IR spectra of **SC** (4.88 mM, black) in CH_2Cl_2 upon addition of triethylamine (5 vol%, red) at room temperature. (f) Enlarged spectra of (e).

まず、短波長側に存在する短寿命の励起種を同定するため、**SC** にトリエチルアミンを添加して UV、蛍光および蛍光寿命、IR を測定した。UV 測定においては、320 nm よりも長波長側において淡色効果が観測された（**Figure 6-6c**）。IR スペクトルにおいてもオリゴエチレン鎖に由来する CH 伸縮振動に由来するピーク（2873 cm^{-1}）の透過率を基準として、indole の NH 伸縮振動に由来するピーク（3256 cm^{-1}）の透過率比はトリエチルアミンを加えると 1.1 倍から 1.3 倍となり、大きくなった（**Figure 6-6e**,**f**, **Table 6-2**）。この透過率比が大きくなるということは、NH 伸縮振動に由来するピークが消失していることを意味している。

Table 6-2. IR spectra of **SC** upon addition of triethylamine.

compound	transmittance / %		$\%T_{3256}$ / $\%T_{2873}$
	3256 cm^{-1}	2873 cm^{-1}	
SC	89	84	1.1
SC + TEA	76	57	1.3

蛍光測定においては、トリエチルアミンを加えるごとに **SC** の蛍光のクエンチが観測された（**Figure 6-6d**）。この結果より、**SC** のインドールの NH プロトンが解離したアニオン種はほとんど蛍光を示さないことが明らかとなった。さらに、蛍光寿命測定においてはトリエチルアミンを加えるとモノマーおよびライズ成分が消失し、τ_1、1.0–1.8 ns の τ_4 および長寿命の τ_5 が増加・観測された（**Table 6-3**）。この結果より、τ_1、τ_4、τ_5 はそれぞれ 3 つの indole のうち 1 つ、2 つ、3 つがアニオンとなった励起種と考えられる。また、**ref** にも短波長側に 0.8–1.4 ns の短寿命成分が存在していることから（**Figure 6-S23**, **Table 6-S1**）、**Table 6-1** の τ_1 は **SC** のインドール骨格がアニオンになった励起種と同定した。

Table 6-3. Fluorescence lifetimes of **SC** (8.9 μM) in CH_2Cl_2 upon gradual addition of triethylamine (0.1–5 vol%).

λ_{em}/nm	TEA/vol%	τ_1/ns	A_1	τ_2/ns	A_2	τ_3/ns	A_3	τ_4/ns	A_4	τ_5/ns	A_5	χ^2
392	0	0.3	0.04	2.6	0.96							1.0
406				2.6								1.3
431				2.6	1.04	0.5	-0.04					1.3
392	0.1	0.3	0.05	2.5	0.95							1.7
406		0.2	0.01	2.5	0.99							2.0
431				2.5	1.02	0.4	-0.02					1.7
392	1	0.1	0.07	2.1	0.24			1.3	0.69			1.9
406		0.1	0.04	3.7	0.88			1.8	0.08			1.8
431								1.8	0.95	6.6	0.05	1.7
392	5	0.3	0.23					1.2	0.69	6.1	0.08	1.5
406		0.2	0.17					1.1	0.69	7.2	0.14	1.4
431		0.3	0.15					1.0	0.59	8.8	0.26	1.5

χ^2 を見ると複数の励起種が混在していることにより、フィッティング精度が悪くなっているため、トリエチルアミンを加えた溶液に関しては平均寿命と分散度で評価を行う 6-1 式の Kohlrausch decay[2] による解析も行った。

$$I(t) = I_0 \exp\left\{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right\} \quad (6-1)$$

ここで、I(t)は t 秒で観測された光子数、t は時間、τは励起種の平均蛍光寿命、βは分散度である。

Kohlrausch decay による解析においてはトリエチルアミンを加えるごとに短寿命成分の増加およびβの減少が観測された（**Table 6-4**）。βの減少は多分散であることを意味しており、励起種の多さを反映しているといえる。この解析からも、複数あるアニオン種の蛍光寿命が短いことが明らかとなった。

Table 6-4. Fluorescence lifetimes of **SC** (8.9 μM) in CH_2Cl_2 upon gradual addition of triethylamine (0.1–5 vol%).

λ_{em}/nm	TEA/vol%	β	τ/ns	R
392	0.1	1	2.7	0.999
406		1	2.7	0.999
431		1	2.7	0.999
392	1	0.98	2.0	0.999
406		1	2.3	0.997
431		1	2.3	0.997
392	5	1	1.4	0.996
406		0.99	1.3	0.998
431		0.96	1.4	0.994

次に、ライズ成分を特定するため、DFT 計算（汎関数/基底関数: ωB97X-D/6-311G(d,p)）を行った（**Figure 6-7**）。この結果、インドール同士が T 字型に重なることが明らかとなり、インドール間の距離は 6.7 Å となった。この距離は、励起状態で分子間相互作用を形成することのできる距離であることから、分子内 frustrated excimer[3] を形成している可能性が示唆された。このように、**sumanene** 足場にインドール側鎖が縮合されて動きが制限されることによってはじめて興味深い光学特性を示した。

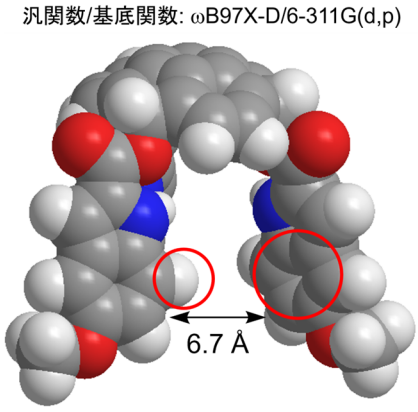


Figure 6-7. Optimized structure of **SC**.

6.4　スマネン化学センサーによるセンシング

初めに、中性分子の **MB** をセンシングした結果を示す。**SC**（421 μM）に **MB**（18.0–575 mM）を滴定し、UV/vis スペクトルを測定した結果、350 nm より長波長側にブロードなピークが観測された（**Figure 6-8a,b**）。しかし、この UV スペクトルでは変化が小さいため *K* を算出することは困難である。一方で、UV/vis スペクトルの変化が少ない 351 nm で励起をした蛍光スペクトルを測定した結果、クエンチのみが観測され、ピークのシフトや新しい発光帯は観測されなかった（**Figure 6-8c,d**）。この結果より、**SC@MB** 超分子錯体が形成されていると考えられる。**SC** のピークトップである 407 nm における蛍光強度の変化について 1:1 フィッティングを行ったところ、R = 0.997 の滴定曲線が得られ、K = 7 ± 1 M^{-1} となった（**Figure 6-8e**）。**SC** と **MB** の相互作用部位を同定するため、IR 測定を行った。錯形成率が 0, 21, 74, 85, 90%となる条件で測定を行った結果、3300 cm^{-1} 付近のインドールの N-H 伸縮振動に由来するピークが **MB** を加えるごとに消失した。この結果はインドールの NH プロト

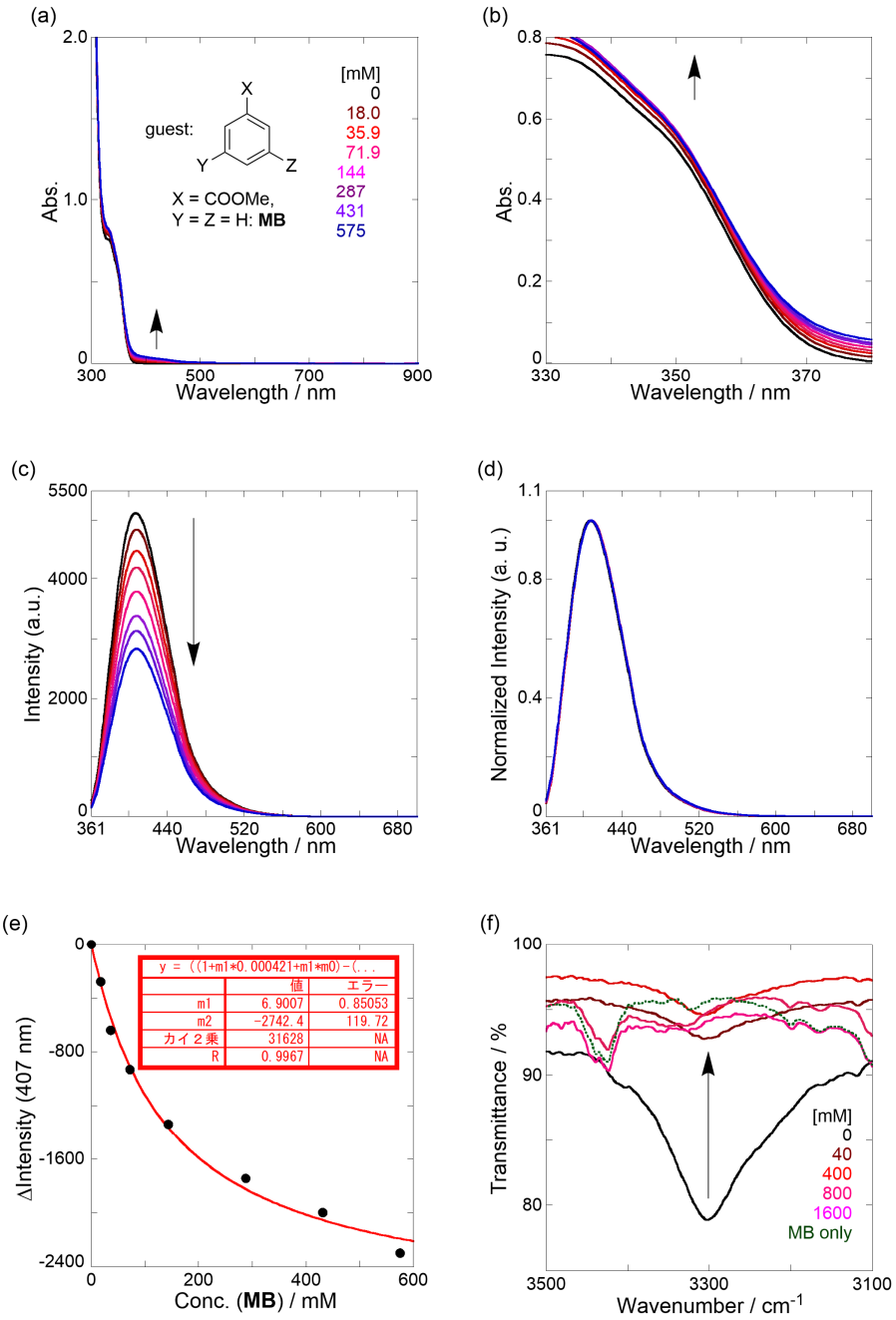


Figure 6-8. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (421 μM; black) upon addition of **MB** (18.0–575 mM; from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **MB** monitored at 407 nm, to determine the association constant at 25 °C. (f) IR spectra of **SC** (4.2 mM, black) upon gradual addition of **MB** (40 mM–1.6 M, brown to pink) in CH_2Cl_2 at room temperature, where the green dotted line represents the spectrum of **MB** (1.6 M) in CH_2Cl_2.

ンが解離していることを意味しており、インドールの NH プロトンと **MB** のカルボニル基が水素結合を形成し、インドールがアニオン様になったことを示している。このため、**SC** にトリエチルアミンを加えた時と同様に蛍光のクエンチが観測されたと考えられる（**Figure 6-8f**）。より詳細な **SC@MB** 超分子錯体の構造を得るため、DFT 計算を行った。この結果、複数の indole 側鎖が **MB** に対して同時に配位する構造よりも 1 つの indole 側鎖が **MB** に対して 1 箇所で配位する構造の方が安定であることが判明した（**Figure 6-9**）。錯形成に伴うエネルギーの安定化は、1 配位構造で-137 kJ mol^{-1}、3 配位構造で-134 kJ mol^{-1} と算出された。なお、これらの値は、ゼロ点エネルギーが補正されていない値であること、および真空中の値であるため溶媒中の結果よりも値が大きく見積もられていることに注意が必要であり、溶液中においてはどちらの構造も存在すると考えられる。

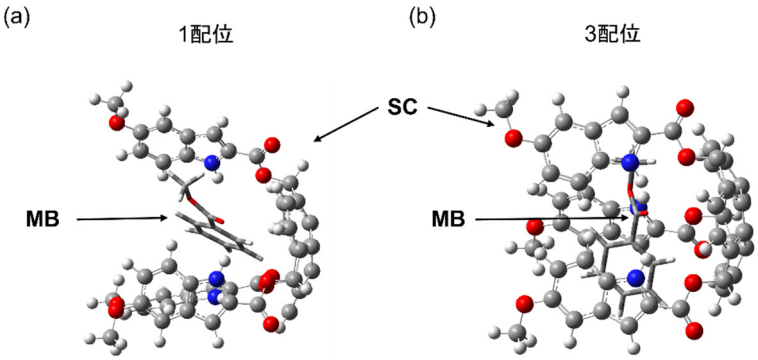


Figure 6-9. Optimized structures of **SC@MB** (coordination number: (a) 1 and (b) 3).

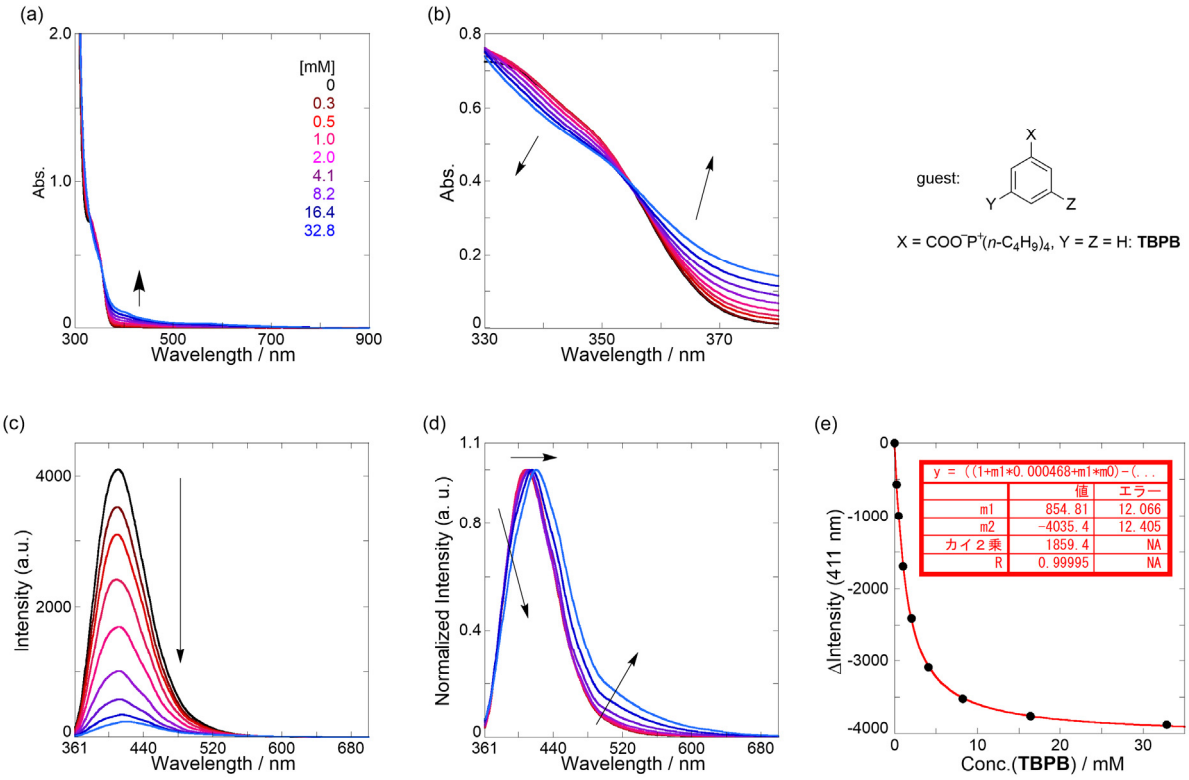


Figure 6-10. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (468 μM; black) upon addition of **TBPB** (0.3–32.8 mM; from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TBPB** monitored at 411 nm, to determine the association constant at 25 °C.

次に、アニオンの **TBPB** をセンシングした結果を示す。**SC**（468 μM）に **TBPB**（0.3–32.8 mM）を滴定し、UV/vis スペクトルを測定した結果、230–320 nm では吸光度が増加し、**MB** を滴定した際と同様に 350 nm よりも長波長側ではブロードなピークが観測された。また、320–350 nm の領域では淡色効果が観測された（**Figure 6-10a,b**）。一方で、UV/vis スペクトルの変化が小さい 351 nm で励起をした蛍光スペクトル測定した結果、**TBPB** 濃度の上昇とともに蛍光強度が大きくクエンチをした（**Figure 6-10c**）。また、蛍光スペクトルのピークトップでノーマライズをすると **TBPB** 濃度の上昇とともにピークトップが長波長シフトし、**MB** を滴定した際とは異なる挙動を示した（**Figure 6-10d**）。この結果より、**SC** @**TBPB** 錯体が形成されていると考えられる。**SC** のピークトップである 411 nm における蛍光強度の変化について 1:1 フィッティングを行ったところ、$R = 1.00$ の滴定曲線が得られ、$K = 850 \pm 10\ M^{-1}$ となった（**Figure 6-10e**）。ここで、**SC** とゲスト分子の錯形成比率は、**SC** に **TBPT** を滴定しモル比法により算出した（**Figure 6-S36**）。滴定初期の傾き（オレンジ色）と滴定終期の傾き（緑色）の交点は 1.35 mM であり、**SC** の濃度の約 3 倍（2.93 倍）であった。この結果より、**SC** のインドール部位 3 点の分子認識部位が独立にゲスト分子を認識していることが明らかとなり、つまり **SC** を 3 点の認識部位を持つ 1 ホスト分子と見なすと **TBPT** ゲスト分子とは 1:1 で錯形成をしているとみなせる。

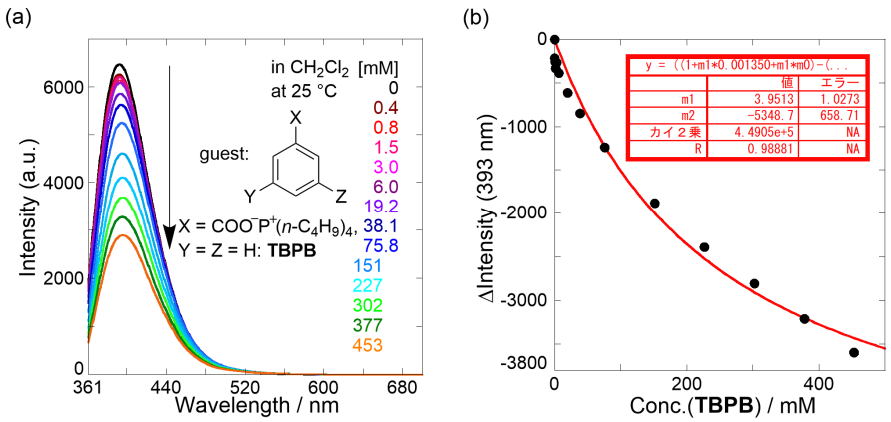


Figure 6-11. (a) Fluorescence spectra excited at 351 nm of **ref** (1.35 mM; black) upon addition of **TBPB** (0.4–453 mM; from brown to orange) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **ref** and **TBPB** monitored at 409 nm, to determine the association constant at 25 °C.

続いて、参照化合物である **ref** を用いて同様に **MB** および **TBPB** をセンシングした。ここでは、代表例として **TBPB** をセンシングした際の蛍光スペクトルの変化を示し（**Figure 6-11**）、その他の結果は補遺に記した（**Figure 6-S26,S27**）。351 nm で励起をした蛍光スペクトルを測定した結果、**TBPB** の濃度上昇に伴ってクエンチが観測され、おおむね **SC** と同様の結果が得られた。**ref** のピークトップである 393 nm における蛍光強度の変化について 1:1 フィッティングを行ったところ、$R = 0.989$ の滴定曲線が得られ、$K = 4 \pm 1\ M^{-1}$ となった。この結果より、**SC** で **TBPB** をセンシングした際の K（$= 850\ M^{-1}$）は **ref** と比較して 200 倍以上も増大していることが明らかとなった。この現象は、**sumanene** を足場として分子認識部位を 3 つ修飾したことにより、協同的に

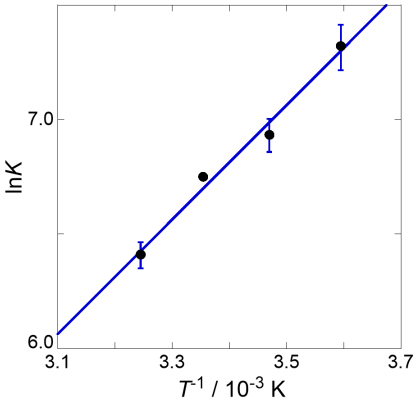


Figure 6-12. The van't Hoff plot of the association constants obtained from complexation of **TBPB** with **SC** in CH_2Cl_2 (r: 0.992).

ベンゾエートを認識したことが推測される。そこで、**SC** による **TBPB** のセンシングを 5–35 °C の 4 つの温度で観測することにより熱力学パラメータを算出した。なお、スペクトルの詳細は補遺に記した（**Figure 6-S28**–**S30**）。van't Hoff プロットを作成した結果、$r = 0.992$ の良い線形性が得られた（**Figure 6-12**）。このプロットより、5–35 °C までの温度範囲においては同一の機構（比熱が等しい）で **SC** が **TBPB** を分子認識していることが明らかとなった。van't Hoff プロットより熱力学パラメータを算出した結果、$\Delta H°$が-20.8 kJ mol^{-1}、298 K における $T\Delta S°$が-4.2 kJ mol^{-1} となった。特に、エントロピー変化では 3 つの分子認識部位があるにもかかわらず比較的小さなエントロピー損失しか生じていない結果となった（**Table 6-5**）。また、$\Delta H°$と 298 K における $T\Delta S°$を比較し、この系はエンタルピー駆動で **TBPB** を分子認識していることが明らかとなった。このように、**sumanene** の足場にインドール側鎖を縮合したことにより、キレート効果 [4] によって小さなエントロピー損失しか生じず、協同的な分子認識を引き起こしたと考えられる。

Table 6-5. Association constant and thermodynamic parameters for the 1:1 complexation of **TBPB** with **SC** in CH_2Cl_2 at 25 °C.[a]

K / M^{-1}	$\Delta H°$ / kJ mol^{-1}	$T\Delta S°$ / kJ mol^{-1}	$\Delta G°$ / kJ mol^{-1}
850 ± 10	-20.8	-4.2	-16.6

a: The entropy and Gibbs energy changes at 298 K are listed.

Table 6-6. Association constants of **SC** and **ref** at 25 °C.

Compound	K / M^{-1}	
	SC	**ref**
MB	7 ± 1	4 ± 1
DI	16 ± 2	-
TT	20 ± 2	-
TC	28 ± 8	-
TBPB	850 ± 10	4 ± 1
TBPI	1940 ± 140	-
TBPT	1400 ± 90	-
TBPC	1240 ± 80	-

最後に、**MB** および **TBPB** のカルボニル基の数を 2 つ、3 つとした **DI**、**TT**、**TBPI**、**TBPT**、またはベンゼン環をシクロヘキサン環とした **TC**、**TBPC**（**Figure 6-1b,c**）を **SC** でセンシングした結果を示す（**Table 6-6**, **Figure 6-S31–35**,**S37**）。まず、**SC** とメチルエステルの K は $K = 7$–28 M^{-1} であり、カルボキシ基の数が増えることにより若干の K の増大が確認された。この K の増大は、カルボニル基がベンゼンの足場に固定されたことによるキレート効果 [3] によって説明できる。また、**TT** と **TC** では K がほぼ同じ値となり、ベンゼン環の寄与はほぼないと考えられる。次に、**SC** と TBP アニオンの K は $K = 1240$–1940 M^{-1} であり、メチルエステルと比較して 44–121 倍増大した。また、カルボキシ基の数が 2 個から 3 個に増えた際に、K の減少が観測された。この事実は、TBP カチオンが嵩高いため、結果として K が減少した可能性があ

げられる。さらに、**TBPT** と **TBPC** においてもメチルエステルと同様に K がほぼ同じ値であり、ベンゼン環の寄与はほぼないと考えられる。

6.5　スマネン化学センサーとスマネンのヘテロ超分子ポリマー形成の評価

本節では、**SC** と **sumanene** が共存した溶液の UV スペクトルおよび NMR による DOSY（自己拡散係数配列スペクトル）を測定することにより、**SC•(sumanene)**$_n$ ヘテロ超分子ポリマー形成の評価を試みた。

濃度の異なる **sumanene** の溶液（0–34.0 mM）に **SC**（128 μM）を加えて UV スペクトルを測定し、第 5 章に記した 5-2～5-5 式に基づいて解析を行った。なお、**SC** と **sumanene** のεは **SC** にインドール側鎖を縮合しているため異なる。このため、6-2 式に基づいて **SC** のεから **sumanene** に由来するεを算出した。つまり、モノマー状態で存在する希薄溶液から算出したε_{SC}（**Figure 6-3b**、黒）、$\varepsilon_{sumanene,(exp.)}$（**Figure 6-3b**、緑）、$\varepsilon_{ref}$（**Figure 6-3b**、紫）から$\varepsilon_{sumanene\text{-}ref}$（**Figure 6-3b**、赤）を算出し、混合系で用いた **SC** の濃度の$\varepsilon_{sumanene,(calcd.)}$を$\varepsilon_{SC}$、$\varepsilon_{ref}$、$\varepsilon_{sumanene\text{-}ref}$から逆算して、全ての化学種が **sumanene** であるという仮定の基に解析を行った。

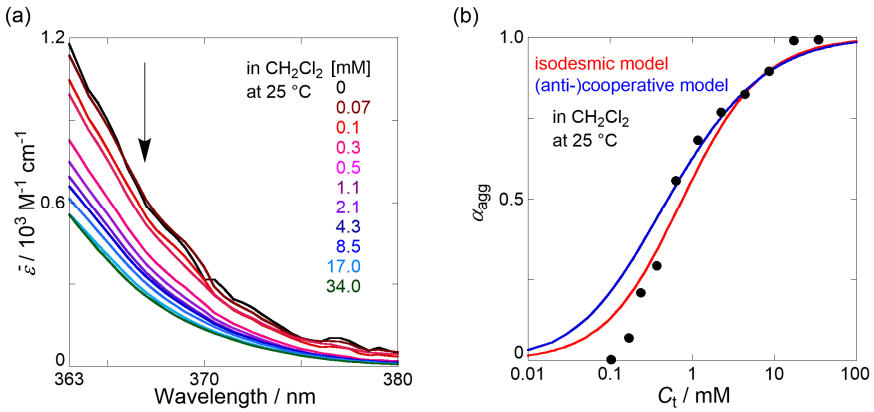


Figure 6-13. (a) Extinction coefficients spectra of **SC** (128 μM; black) upon addition of **sumanene** (0.07–34.0 mM; from brown to green) in CH_2Cl_2 at 25 °C at 0.1 MPa, measured in a 1 mm cell. (b) Plots of α_{agg} of **SC•(sumanene)**$_n$ hetero-supramolecular polymer monitored at 363 nm in (a) as a function of C_t; the red and blue lines represent the fitting results based on the isodesmic and (anti-)cooperative model, respectively.

$$\varepsilon_{SC} = \varepsilon_{Sumanene} + 3\varepsilon_{ref} + \varepsilon_{sumanene-ref} \quad (6-2)$$

ここで、ε_{SC} は **SC** のモル吸光係数、$\varepsilon_{sumanene}$ は **sumanene** のモル吸光係数、ε_{ref} は **ref** のモル吸光係数、$\varepsilon_{sumanene\text{-}ref}$ は **sumanene** と **ref** が縮合したことに伴う新たな吸収帯のモル吸光係数である。

この結果、UV スペクトルでは **SC** と **sumanene** を混合したことによる新しい吸収帯は観測されなかったが、**sumanene** の濃度上昇とともにεが減少し、**sumanene** 単体の濃度依存 UV スペクトルと同様の傾向が観測された（**Figure 6-13a**）。ここで、363 nm のεを用いて 5-2～5-5 式に基づき超分子ポリマーの形成を解析した結果、**sumanene** 単体と同様に isodesmic model で **SC•(sumanene)**$_n$ ヘテロ超分子ポリマーを形成していることが明らかとなり、$K = 770 \pm 120$ M^{-1} と算出された（**Figure 6-13b**, **Table 6-7**）。このように、**SC** と **sumanene** はヘテロ超分子ポリマーを形成している可能性が示唆された。

Table 6-7. Association constants of **SC•(sumanene)**$_n$ hetero-supramolecular polymerization in CH_2Cl_2 at 25 °C based on the isodesmic and anti-cooperative models.

fitting model	K or K_e / M^{-1}	σ	correlation coefficient
isodesmic	770 ± 120	1	0.978
anti-cooperative	540 ± 100	2.92 ± 1.26	0.993

また、第 5 章と同様に下記の 5-8、5-9 式に基づいて DOSY 測定による拡散係数からヘテロ超分子ポリマーの大きさを見積もった。

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta b} f(\rho) \quad (5-8)$$

$$f(\rho) = \frac{\ln(\rho + \sqrt{\rho^2 - 1})}{\sqrt{\rho^2 - 1}} \quad (5-9)$$

ここで、k_b はボルツマン定数、T は温度、ηは溶媒の粘度、a は楕円体の長軸、b は楕円体の短軸、ρ(= a/b) はアスペクト比である。

SC（447 μM）と **sumanene**（9.09 mM）が共存した CD_2Cl_2 溶液を用いて DOSY 測定を行った結果、最もフィッティングのよいオリゴエチレン鎖の末端のメチルプロトンの拡散係数は 7.37×10^{-10} m^2/s であった。系中には 95%以上 **sumanene** が存在していることを考慮して、**sumanene** 単体の時と同様に b = 4.1 Å として楕円体近似を行った。この結果、ρ = 2.60 となり、2a = 21.3 Å と算出された。**SC** に **sumanene** が 3、4 個スタックした大きさがそれぞれ 20.4、24.1 Å であることから、この濃度においては **SC** に **sumanene** が 3〜4 個スタックしていると考えられる。一方で、UV スペクトルの変化から isodesmic model の仮定の基に算出された平衡定数は K = 770 ± 120 M^{-1} であり、この平衡定数から算出される数平均分子量は DP = 3.3 である（**Figure 6-14**, **Table 6-8**）。なお、**Figure 6-14** および **Table 6-8** には参照物質として第 5 章の **sumanene** の結果も併記している。これらの結果より、DOSY 測定の結果は

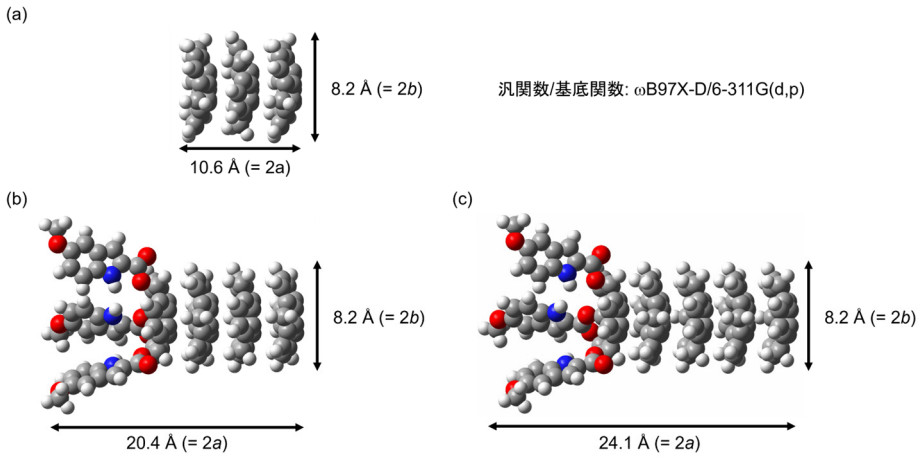


Figure 6-14. Optimized structures of (a) (**sumanene**)$_3$, (b) **SC**•(**sumanene**)$_3$, and (c) **SC**•(**sumanene**)$_4$.

Table 6-8. SC•(**sumanene**)$_n$ hetero-supramolecular polymerization analyzed by DOSY and UV measurements.

system	concentration / mM			DOSY		UV
	SC	**sumanene**	total	2a / Å	DP	DP
sumanene	0	9.16	9.16	10.8	3	2.9
SC•(**sumanene**)$_n$	0.45	9.09	9.54	21.3	4–5[a,b]	3.3[a]

a: DP in **SC**•(**sumanene**)$_n$ system means 1 × **SC** + *n* × **sumanene**; DP = 5 means 1 × **SC** + 4 × **sumanene**. *b*: A long axis of the ellipsoid was calculated without containing the triethylene glycol chains in **SC** due to the flexible moiety.

SC•(sumanene)$_n$ ヘテロ超分子ポリマーにおいても isodesmic model による超分子ポリマー形成を支持する結果となった。

以上より、**SC** と **sumanene** は isodesmic model によりヘテロ超分子ポリマーを形成すると考えられ、**SC** が約 400 μM と **sumanene** が約 9 mM で共存する溶液においては、**SC** に対して **sumanene** が 3〜4 個連なっていると考えられる。なお、UV 測定および DOSY 測定以外の測定手法として、^{1}H NMR、IR スペクトル、蛍光寿命においてもヘテロ超分子ポリマー形成の解析を試みたが、これらの手法では変化を観測できなかった（**Figure 6-S44–S46**, **Table 6-S2**）。

6.6　スマネンのヘテロ超分子ポリマー形成によるシグナル増幅センシング

本節では、**SC•(sumanene)**$_n$ ヘテロ超分子ポリマーによるセンシングを行い、超分子ポリマーによるシグナル増幅を調査した。なお、濃度は **SC** が 396–480 μM、**sumanene** が 8.64–9.29 mM であり、この合計の濃度と $K = 770\ M^{-1}$ から算出される DP は 3.2–3.3 である。つまり、**SC** に対して **sumanene** が平均で 2 つスタックした系においてセンシングを行っている。

SC 単体でセンシングをした 8 つのゲスト分子（**MB**、**DI**、**TT**、**TC**、**TBPB**、**TBPI**、**TBPT**、**TBPC**）を用いてヘテロ超分子ポリマーによるセンシングを行った。ここでは、代表例として中性分子の **MB** ならびにアニオンの **TBPT** の結果を示し、その他のゲスト分子の結果は補遺に記した（**Figure 6-S51–S62**）。

まず、**MB** をヘテロ超分子ポリマーに対して滴定した UV/vis スペクトルでは、**SC** 単体に滴定をした時と同様に長波長側にブロードなピークが観測された（**Figure 6-15a**）。また、320–380 nm の領域においては淡色効果が観測されなかった（**Figure 6-15b**）。このため、

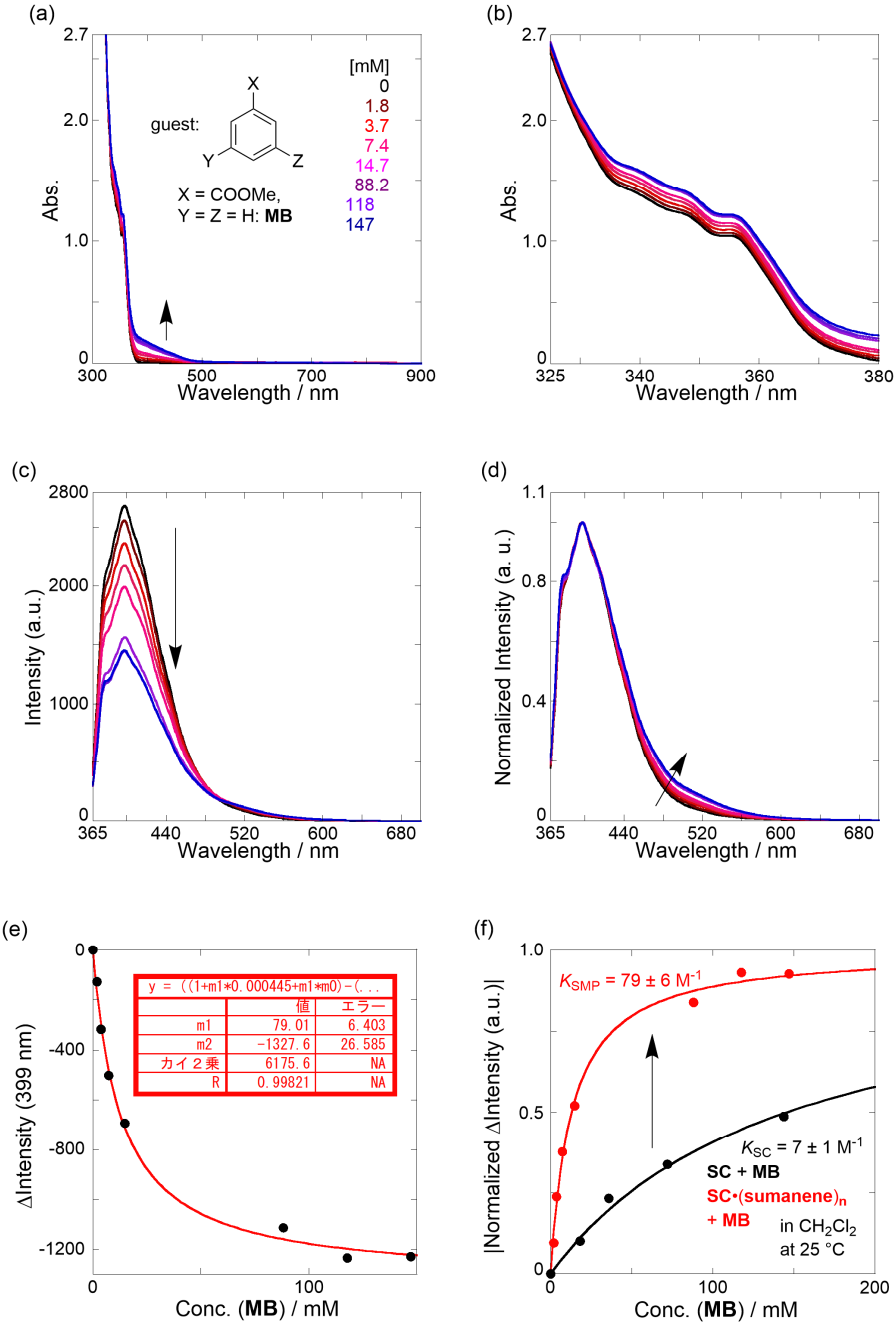


Figure 6-15. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 355 nm) spectra of **SC** (445 μM) with **sumanene** (8.87 mM, DP: 3.2, black) upon addition of **MB** (1.8–147 mM, from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e,f) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with the hetero-supramolecular polymer and **MB** monitored at 399 (red) or 411 (black) nm to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer and black line is **SC**, respectively in (f).

超分子ポリマーによるセンシングにおいては、UV/vis スペクトルの変化が小さい複数の励起波長で蛍光スペクトルを測定し、誤差を考慮して最も大きい K を採用した。355 nm で励起をした蛍光スペクトル測定した結果、**SC** 単体でセンシングした際と同様に蛍光のクエンチが観測された。また、ピークトップでノーマライズをした蛍光スペクトルでは 500 nm 付近の長波長側に新たな発光種が観測された（**Figure 6-15d**）。さらに、対照実験として **sumanene** に **MB** を加えた実験を行い、**sumanene** の吸収・蛍光に変化は生じないことを確認した（**Figure 6-S63**）。この結果より、**SC•(sumanene)$_n$@MB** 超分子錯体が形成されていると考えられ、**MB** は **SC•(sumanene)$_n$** の **SC** 部位で認識されていると考えられる。また、399 nm における蛍光強度の変化について 1:1 フィッティングを行ったところ、見かけの平衡定数（K_{SMP}）は $K_{SMP} = 79 \pm 6\ M^{-1}$ となり（**Figure 6-15e**）、**SC** 単体でセンシングした場合（$K_{SC} = 7 \pm 1\ M^{-1}$）と比較して 11.3 倍増幅された（**Figure 6-15f**）。

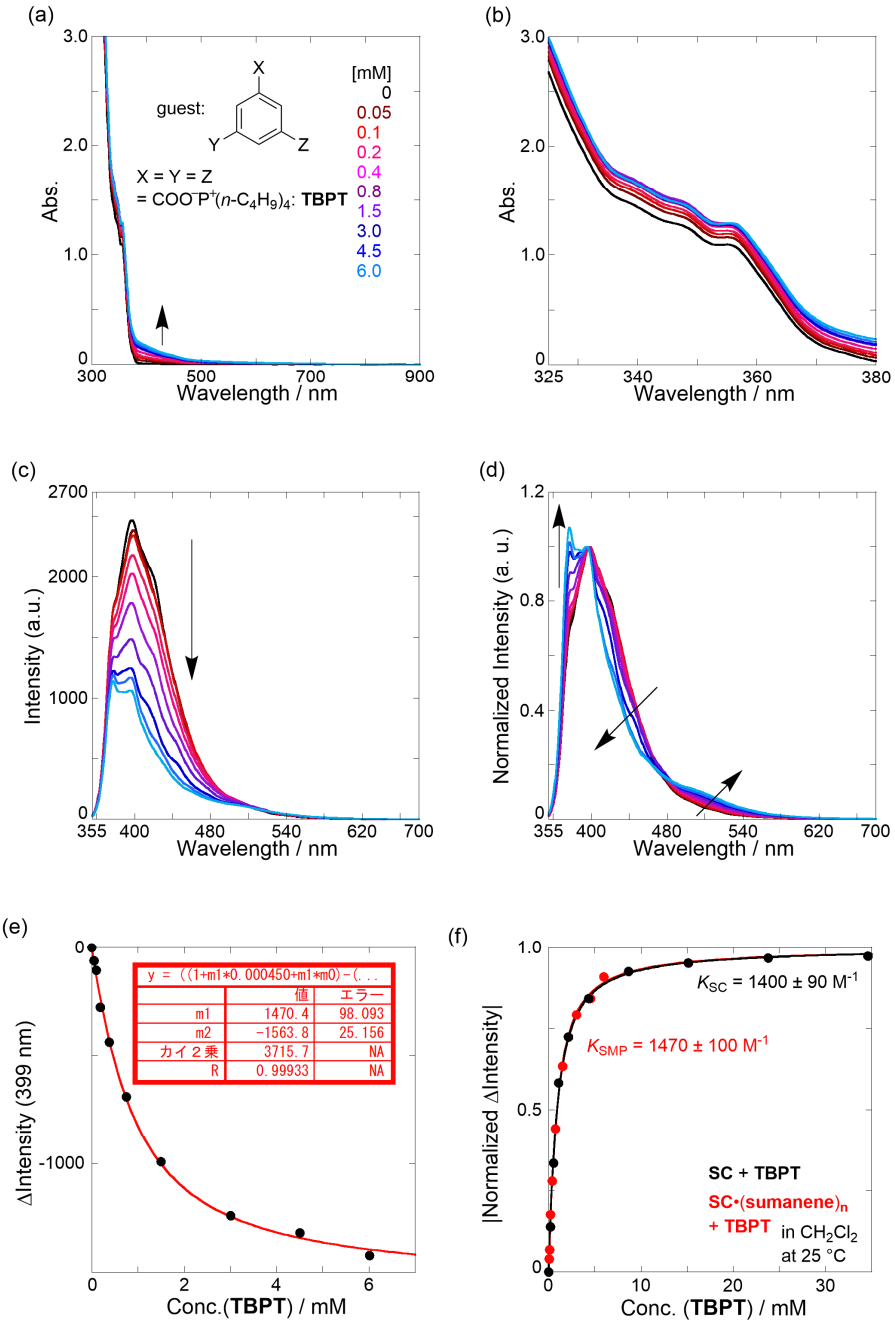


Figure 6-16. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 345 nm) spectra of **SC** (450 μM) with **sumanene** (9.29 mM, DP: 3.3, black) upon addition of **TBPT** (0.05–6.0 mM; from brown to sky blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e,f) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with the hetero-supramolecular polymer and **TBPT** monitored at 399 (red) or 411 (black) nm to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer and black line is **SC**, respectively in (f).

次に、**TBPT** をヘテロ超分子ポリマーに対して滴定した UV/vis スペクトルでは、**SC** 単体に滴定をした時と同様に長波長側にブロ

ードなピークが観測された（**Figure 6-16a**）。しかし、**SC** 単体で **TBPT** をセンシングした際に観測されていた 320–380 nm の領域における淡色効果はヘテロ超分子ポリマーによるセンシングでは観測されなかった（**Figure 6-16b**）。この UV/vis スペクトルの変化からも基底状態において **SC** と **sumanene** はヘテロ超分子ポリマーを形成しているといえる。一方で、UV/vis スペクトルの変化が少ない 345 nm で励起をした蛍光スペクトル測定した結果、おおむね **SC** 単体でセンシングした際と同様の結果が得られた（**Figure 6-16c,d**）。この結果より、**SC•(sumanene)$_n$@TBPT** 錯体が形成されていると考えられる。また、399 nm の蛍光強度の変化について 1:1 フィッティングを行ったところ、K_{SMP} = 1470 ± 100 M^{-1} となり（**Figure 6-16e**）、**SC** 単体でセンシングした場合（K_{SC} = 1400 ± 90 M^{-1}）と比較して K は増幅されなかった（**Figure 6-16f**）。

8 つのゲスト分子を超分子ポリマーおよび **SC** 単体でセンシングした際の K を **Table 6-9** に示す。

Table 6-9. Association constants between guest molecules and **SC•(sumanene)$_n$** hetero-supramolecular polymer or **SC** at 25 °C.

Guest	**SC•(sumanene)$_n$** K_{SMP} / M^{-1}	**SC** K_{SC} / M^{-1}	K_{SMP} / K_{SC}
MB	79 ± 6	7 ± 1	11.3
DI	46 ± 16	16 ± 2	2.9
TT	78 ± 32	20 ± 2	3.9
TC	102 ± 28	28 ± 8	3.6
TBPB	2120 ± 310	850 ± 10	2.5
TBPI	3140 ± 680	1940 ± 140	1.6
TBPT	1470 ± 100	1400 ± 90	1.1
TBPC	1310 ± 110	1240 ± 80	1.1

SC 単体でセンシングした際の K が小さいエステルに関しては増幅比率が大きくなり、アニオンに関しては大きくても 2 倍の増幅にとどまった。この結果より、本スマネン系の超分子ポリマーによる増幅センシングは **SC** 単体での K が小さい系に対して強力な手段となる可能性が示唆された。

このようなシグナル増幅を生じた原因を調査するため、**SC**、**sumanene** および **SC•(sumanene)$_n$** ヘテロ超分子ポリマー、**(sumanene)$_5$** の DFT 計算（汎関数/基底関数: ωB97X-D/6-311G(d,p)）を行った（**Figure 6-15**）。なお、**(sumanene)$_5$** に関しては第 5 章の最適化構造を用いた。この結果、**SC** の LUMO の準位は 0.02 eV であり、**sumanene** を 1 つスタックさせても変化はなかった。一方で、**SC** に **sumanene** を 2 つ以上スタックさせると LUMO の準位が低下した。一方、**(sumanene)$_5$** の LUMO の準位は **SC** よりも高い準位に存在した。LUMO の準位が低下するということは、より電子を受け取りやすい状態になる、つまりアクセプター性が向上しているといえる [5]。また、**SC** および **SC•(sumanene)$_n$** の LUMO は **sumanene** の骨格から分子認識部位であるインドール骨格にまで伸びていることから（**Figure 6-17**）、**SC•(sumanene)$_n$** ヘテロ超分子ポリマーを形成することで分子認識部位であるインドール骨格の電子状態に影響を及ぼし、アクセプター性が向上してシグナルが増幅したと考えられる。この LUMO の準位の低下は他の汎関数（B3LYP-D3BJ、M06-2X、PBE0-D3BJ）を用いた際にも観測されたことから、有意な差であると考えられる（**Table 6-10**）。この LUMO の準位の低下は、**sumanene** 骨格と indole 骨格の二面角の変化に起因すると

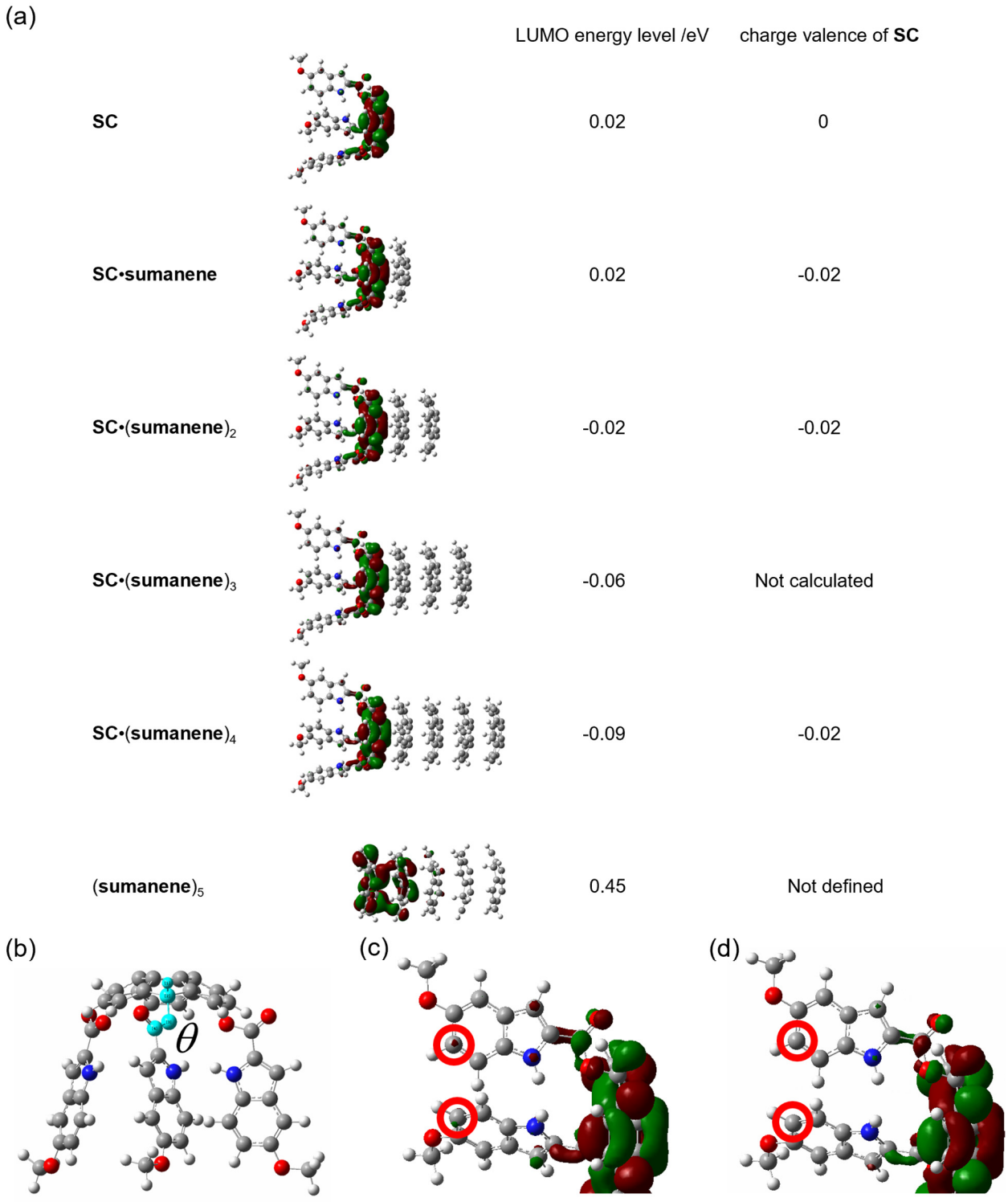


Figure 6-17. (a) LUMO, LUMO energy levels, and charge valences in **SC**, **SC•(sumanene)**$_n$, and **(sumanene)**$_5$ at ωB97X-D/6-311G(d,p) level. (b) Schematic illustration of the definition of dihedral angle (θ, highlighted in sky blue). Enlarged LUMO of (c) **SC** and (d) **SC•(sumanene)**$_4$. Differences of LUMO in (c) and (d) showed in red circles.

考えられる。 **Figure 6-17b** の水色で示した四つの原子（**sumanene** の exo-H–**sumanene** のベンジル C–エステル O–カルボニル C）を **sumanene** 骨格と indole 骨格の平均二面角$\bar{\theta}$と定義すると、この$\bar{\theta}$は **sumanene**

のスタックに伴いすべての汎関数においてわずかながら小さくなっている（**Table 6-10**）。最も大きく$\bar{\theta}$が変化した PBE0-D3BJ の汎関数における **SC** と **SC•(sumanene)**$_4$ の LUMO は、**SC** では indole のベンゼン環まで共役が伸びているのに対して、**SC•(sumanene)**$_4$ では indole のピロール環までしか共役が伸びていない（**Figure 6-17b,c**）。この結果より、indole 部位に縮合されているオリゴエチレン鎖からの電子供与性の寄与が小さくなったため、indole 部位が電子不足となり、結果として LUMO の準位が低下したと考えられる。この LUMO の準位の低下について、ωB97X-D/6-311G(d,p)の汎関数を用い、**SC** の 3 つのθをすべて同じ値とし、θを 0–60°で変化させて LUMO の準位を算出した結果、35°付近に極値をもつプロットが得られ、三次曲線でよい一致を示した（**Figure 6-18a**）。極値の前後となる 30°と 39°における LUMO の軌道では、前者が indole 骨格にほとんど共役が伸びていないのに対して（**Figure 6-18b**）、後者は indole 骨格

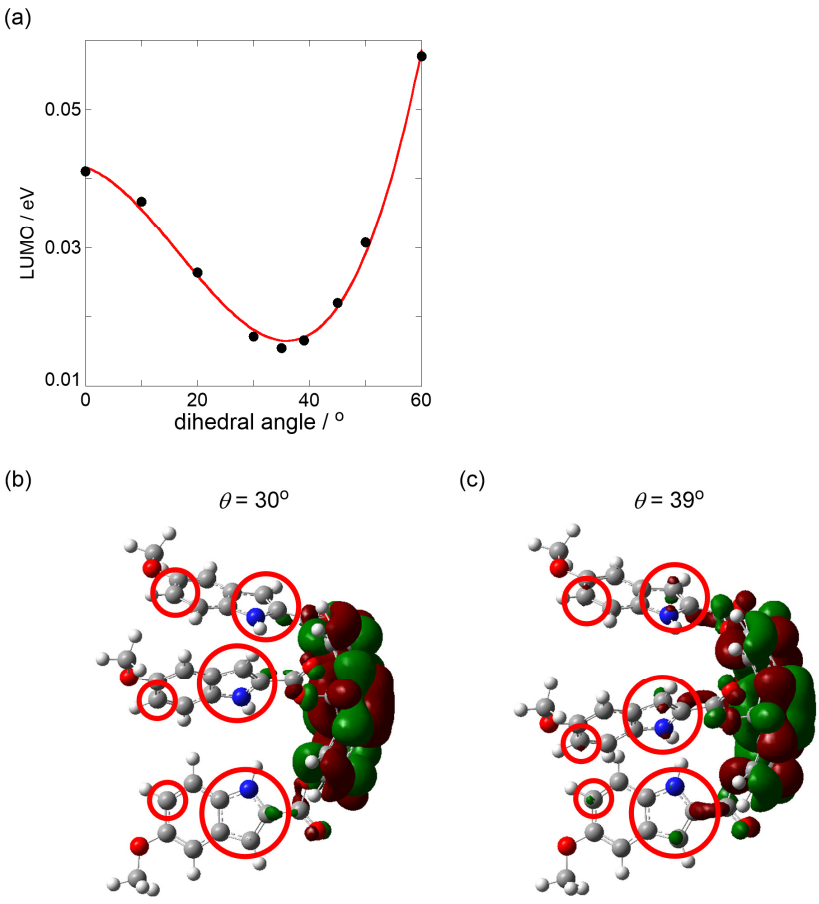


Figure 6-18. (a) Plots of LUMO energy level of **SC** at ωB97X-D/6-311G(d,p) level as a function of θ ($y = 8.83 \times 10^{-7}x^3$-$4.40 \times 10^{-5}x^2$-$2.60 \times 10^{-4}x$+$4.17 \times 10^{-2}$, $r = 0.997$). LUMO of **SC** ((b) $\theta = 30°$, (c) $\theta = 39°$).

Table 6-10. LUMO energy levels and the average dihedral angles of **SC** and **SC•(sumanene)**$_n$.[a]

function	solvent		**SC**	**SC •sumanene**	**SC •(sumanene)$_2$**	**SC •(sumanene)$_4$**
ωB97X-D	none	LUMO / eV	0.02	0.02	-0.02	-0.09
		$\bar{\theta}$ / °	40.6	40.4	40.3	40.3
ωB97X-D	CH_2Cl_2	LUMO / eV	0.02	0.04	0.05	0.05
		$\bar{\theta}$ / °	38.9	38.9	38.7	38.7
B3LYP -D3BJ	none	LUMO / eV	-1.81	-1.80	-1.85	-1.91
		$\bar{\theta}$ / °	40.7	40.3	40.3	40.2
M06-2X	none	LUMO / eV	-0.90	-0.94	-0.99	-1.07
		$\bar{\theta}$ / °	44.3	44.0	44.0	44.0
PBE0-D3BJ	none	LUMO / eV	-1.66	-1.65	-1.70	-1.77
		$\bar{\theta}$ / °	39.6	39.0	39.0	38.8

Table 6-11. The average dihedral angles of **SC** upon complexation with **TT** or trimesate.[a]

Host	Guest	$\bar{\theta}$ / °
SC	none	40.6
SC•(sumanene)$_4$		40.3
SC	**TT**	46.8
SC•(sumanene)$_4$		46.7
SC	trimesate	34.1
SC•(sumanene)$_4$		34.8

a: function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p).

すべてに共役が伸びていた（**Figure 6-18c**）。この結果より、LUMO の準位の低下には **sumanene** 骨格から indole 骨格まで共役が伸びていることが必須であると考えられる。なお、ωB97X-D の汎関数に CH_2Cl_2 の溶媒効果を加味した場合に関しては、LUMO の準位の低下が観測されなかった。この原因としては、溶媒効果を分極連続体モデルで考慮しており、誘電率の効果のみを計算していることから、ハロゲン結合などの効果を反映できていない可能性が挙げられる。

次に、エステルとアニオンのシグナル増幅の違いについて考察する。このシグナル増幅の違いについては二面角および natural population analysis により説明できる。まず、超分子錯体形成に伴う$\bar{\theta}$の変化は、3 座のエステルである **TT** を認識した際にはゲストを包接していない場合と比較して超分子ポリマーの形成にかかわらず大きくなった。このため、**SC** の共役が伸び、淡色効果を示さなかったと考えられる。ヘテロ超分子ポリマーの有無に関しては、ヘテロ超分子ポリマー形成時に$\bar{\theta}$がごくわずかに減少していることから、共役が切れてシグナルが増幅されたと推測される。一方で、3 座のアニオン（trimesate）を包接した際には、$\bar{\theta}$がゲストを包接していない場合と比較して超分子ポリマーの形成にかかわらず小さくなり、極値付近の二面角となった。このため、**SC** の共役が切れ、淡色効果を示したと考えられる。ヘテロ超分子ポリマーの有無に関しては、ヘテロ超分子ポリマー形成時に$\bar{\theta}$が増大し、LUMO の準位が低下していると考えられる（**Table 6-11**）。しかし、natural population analysis より、**SC•(sumanene)**$_n$ ヘテロ超分子ポリマーを形成することで **sumanene** から **SC** への電子移動が生じ、**SC** がアニオン様となる CT 錯体となることが判明した。このため、アニオンのセンシングでは静電反発とアクセプター性の向上が相殺されてシグナル増幅が 2 倍程度となった一方で、静電反発の無いエステルに関してはアクセプター性の向上の効果が反映されて最大 11.3 倍のシグナル増幅を引き起こしたと考えられる。

これらの DFT 計算により、**sumanene** のスタック数によって **SC** のアクセプター性が変化することが明らかになり、**sumanene** がダイナミックなアロステリックエフェクターとして機能する可能性が見いだされた。実際に、DP を変化させて **MB** をセンシングした結果、DP に対して ln*K* (= -Δ*G*°/*RT*)は指数関数的に増加した（**Figure 6-19**, **Table 6-**

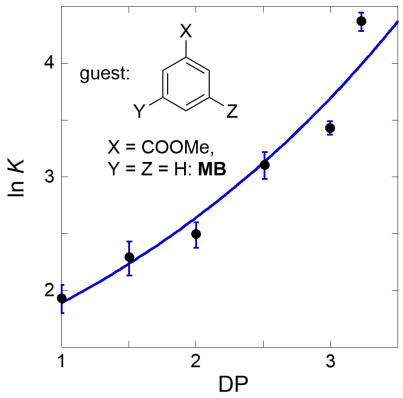


Figure 6-19. Plots of natural logarithm of association constants between **MB** and **SC** or **SC•(sumanene)**$_n$ at 25 °C as a function of DP (y = 1.3498 $e^{0.33547x}$, r = 0.970).

12, **Figure 6-S46–49**）。この結果より、**sumanene** は動的なアロステリックエフェクターとしてふるまうことが証明され、「ダイナミックアロステリックエフェクター」によるシグナル増幅を達成した。

Table 6-12. Association constants between **MB** and **SC** or **SC•(sumanene)**$_n$ at 25 °C.

DP[a]	K_{SC} or K_{SMP} / M^{-1}
1.0	7 ± 1
1.5	10 ± 1
2.0	12 ± 1
2.5	22 ± 3
3.0	31 ± 2
3.2	79 ± 7

a: DP in **SC•(sumanene)**$_n$ system means 1 × **SC** + *n* × **sumanene**. When DP = 5, 5 means 1 × **SC** + 4 × **sumanene**.

最後に、本手法の普遍性を調査するため生理活性物質であるステロイドのセンシングを試みた。ステロイドには、副腎皮質ホルモンの corticosterone、男性ホルモンの testosterone および前立腺肥大症の治療薬である allylestrenol（**Figure 6-20**）を用いた。ここでは、代表例として allylestrenol の結果を記し、その他のステロイドの結果に関しては補遺に記した（**Figure 6-S38–S40**, **S64–S68**）。

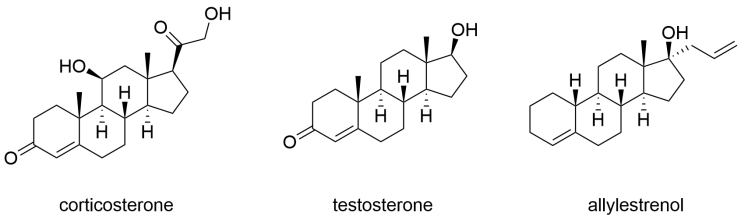


Figure 6-20. Chemical structures of corticosterone, testosterone, and allylestrenol.

SC•(sumanene)$_n$ に allylestrenol を滴定した際の蛍光スペクトル測定した結果、他のゲスト分子をセンシングした際と同様に蛍光のクエンチが観測された（**Figure 6-21a**）。この結果より、**SC•(sumanene)**$_n$@allylstrenol 錯体が形成されていると考えられる。また、410 nm の蛍光強度の変化について 1:1 フィッティングを行ったところ、K_{SMP} = 250 ± 20 M^{-1} となり、**SC** 単体でセンシングした場合（K_{SC} = 4 ± 0.3 M^{-1}）と比較して 62.5 倍のシグナル増幅を達成した（**Figure 6-21b**）。

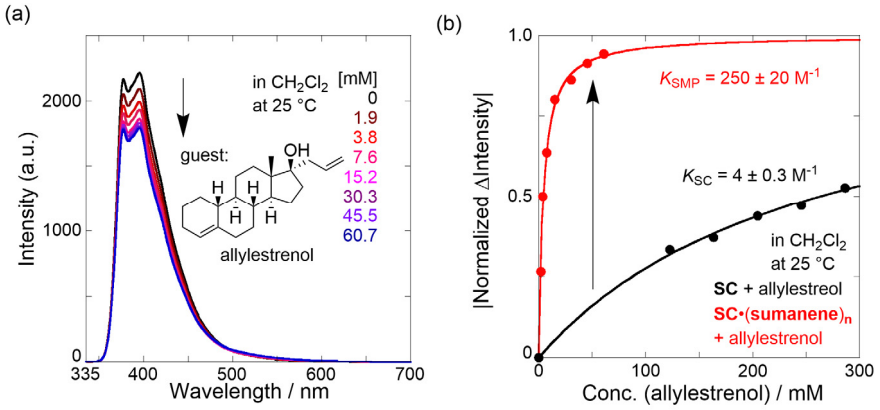


Figure 6-21. (a) Fluorescence spectra excited at 325 nm of **SC** (437 μM) with **sumanene** (9.09 mM, DP: 3.3, black) upon addition of allylestrenol (1.9–60.7 mM; from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in 1 mm cell. (b) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with the hetero-supramolecular polymer and allylestrenol monitored at 410 nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer and black line is **SC**, respectively.

3 つのステロイドを超分子ポリマーおよび **SC** 単体でセンシングした際の *K* を **Table 6-13** に示す。ステロイドをセンシングした結果からも、**SC** 単体でセンシングした際の *K* が低いほど超分子ポリマーでセンシングした際の *K* の増幅度合いが高いことが明らかとなった。この結果より、**sumanene** 超分子ポリマーによるシグナル増幅の現状での最大値は 62.5 倍となった。

Table 6-13. Association constants between steroids and **SC•(sumanene)**$_n$ hetero-supramolecular polymer or **SC** at 25 °C.

steroid	K_{SMP} / M^{-1} **SC• (sumanene)**$_n$	K_{SC} / M^{-1} **SC**	K_{SMP} / K_{SC}
corticosterone	530 ± 50	440 ± 10	1.2
testosterone	170 ± 17	34 ± 3	5.0
allylestrenol	250 ± 20	4 ± 0.3	62.5

ステロイドの選択性に関しては、**SC** 単体の場合には corticosterone > testosterone > allylestrenol の順となった。Corticosterone においては 17 位の炭素における側鎖にケトンおよび OH 基を有しており、**SC** の 3 つの側鎖がケトンおよび OH 基を同時に配位可能であるため、キレート効果により最も選択的に認識可能と考えられる。また、testosterone および allylestrenol では、相互作用部位（ケトンまたはアルコール）のドナー性を考慮するとケトンをより認識しやすく、testosterone に対する *K* が増大した。一方、ヘテロ超分子ポリマーを形成した際には LUMO の準位の低下による *K* の増幅と **SC** 部位（ヘテロ超分子ポリマーでは負の電荷を有する）とゲスト分子との静電反発による *K* の減衰が同時に生じる。*K* の増幅においては、モデルゲスト分子で観測されていた二面角の変化が allylestrenol を **SC** および **SC•(sumanene)**$_4$ で包接させた際にも観測されており（**Figure 6-22**）、モデルゲスト分子と同様の理由により *K* が増幅されたと考えられる。なお、**SC** または **SC•(sumanene)**$_4$ と allylestrenol の超分子錯体に関しては allylestrenol の酸素原子に 1 つまたは 2 つの indole 環が配位する構造が考えられるが、最適化構造では 1 配位の構造のみが得られた。このことから、二面角に関しては 3 つの平均ではなく配位している側鎖のみで算出している。また、ステロイドの natural population analysis を行った結果、分子認識される部位の平均の電荷は allylestrenol > testosterone > corticosterone の順に中性に近くなった（**Table 6-14**）。このため、シグナル増幅度合いは allylestrenol > testosterone > corticosterone となり、*K*

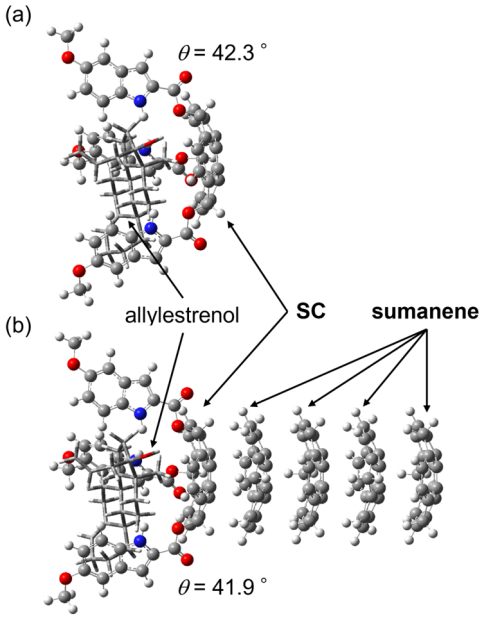


Figure 6-22. Optimized structure of (a) **SC**@allylestrenol and (b) **SC•(sumanene)**$_4$@allylestrenol (function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p)).

においては testosterone と allylestrenol の選択性が逆転し、corticosterone > allylestrenol > testosterone となった。

Table 6-14. Average charge valences of steroid at the molecular recognition site.

steroid	charge valence
corticosterone	-0.58
testosterone	-0.56
allylestrenol	-0.31

最後に、検出限界（LOD）の算出を試みた。LOD は CH_2Cl_2 溶媒をブランクとして 20 回測定し、ブランクの標準偏差（σ）を算出することで、3 σ法 [6]（6-3 式）により算出した。なお、滴定曲線の初期濃度範囲における直線近似（感度、a、**Table 6-S3**）は、r = 0.98 以上となる点までを含めて算出した。この結果、LOD はヘテロ超分子ポリマーを形成することにより、モデルゲスト分子の **MB** で 6.8 倍、allylestrenol で 9.3 倍向上した（**Table 6-15**）。一方で、testosterone では LOD の向上が観測されなかった。感度自体は 1.6 倍向上しているため（**SC**: 7.67×10^4 M^{-1}, **SC•(sumanene)**$_n$: 1.20×10^5 M^{-1}, **Figure 6-S69**）、この現象はブランクの標準偏差が大きく検出されたことに起因する（**Table 6-S3**）。

$$LOD = \frac{3\sigma}{a} \quad (6-3)$$

Table 6-15. LOD of **MB**, testosterone, and allylestrenol detected by **SC** or **SC•(sumanene)**$_n$ in CH_2Cl_2.

Guest	LOD / μM		LOD_{SC}/LOD_{SMP}
	SC	**SC•(sumanene)**$_n$	
MB	2.7	0.4	6.8
testosterone	0.5	0.5	1.0
allylestrenol	10.3	1.1	9.4

Testosterone 値が低下することに伴い発症する LOH 症候群（加齢男性・性腺機能低下症）では、日本における診断基準が総 testosterone 濃度で 8.7 nM、遊離 testosterone 濃度で 26 pM とされている [7]。このため、本手法を臨床現場で用いる際には最低でも 2–3 桁のオーダーで LOD を向上させる必要がある。

6.7　結言

本章では、**sumanene** 超分子ポリマーをダイナミックアロステリックエフェクターとして用いた新規シグナル増幅センシング手法の提唱を目論んだ。まず、分子認識部位であるインドール骨格を **sumanene** に修飾した **SC** を合成し、**SC** の光学特性を調査した。この結果、**SC** は主にインドールに由来する蛍光を示し、蛍光寿命では frustrated excimer に由来するライズ成分が観測された。次に、**SC** によるベンゼンおよびシクロヘキサン誘導体のセンシングでは、分子認識に伴い **SC** の蛍光のクエンチが観測された。また、**TBPB** をセンシングした際にはインドール側鎖の参照化合物と比較して 200 倍以上の K の増大が観測された。この K の増大は **sumanene** の足場にインドール側鎖を縮合したことでキレート効果に基づいてエントロピー損失を小さく抑えられたことにより協同性が働いたと考えられる。

SC と **sumanene** のヘテロ超分子ポリマー形成は UV スペクトルの変化ならびに DOSY により評価し、UV スペクトルでは **sumanene** 単体と同様に全濃度の上昇に伴ってεが低下した。Isodesmic model によって超分子ポリマーを形成していると仮定した場合、CH_2Cl_2 溶媒中における K は K = 770 M^{-1} と算出された。また、DOSY 測定においても UV スペクトルと同様にヘテロ超分子ポリマーの形成が示唆された。そして、**SC** に **sumanene** が 2 つスタックをした濃度でベンゼンおよびシクロヘキサン誘導体をセンシングした結果、**MB** をセンシングした際に **SC** 単体のセンシング時と比較して 11 倍のシグナル増幅を達成した。このシグナル増幅は、**SC** に **sumanene** が 2 つ以上スタックすることにより **sumanene** 骨格と indole 骨格の二面角の変化に伴い LUMO のエネルギーが低下し、分子認識部位であるインドールのアクセプター性が向上したことに起因すると考えられる。最も重要な結果として、**SC** に対する **sumanene** のスタック数を変化させることで、**MB** に対する K が指数関数的に増加した。この結果より、ダイナミックアロステリックエフェクターの概念を実証・提唱できたといえる。さらに、ステロイドの一種である allylestrenol を **SC•(sumanene)**$_n$ でセンシングした結果、62.5 倍のシグナル増幅を達成し、本手法の普遍性を実証した。

本研究は、超分子ポリマーをシグナル増幅のツールとして利用した初めての例であり、従来のカギと鍵穴モデルに基づいたセンシングでは認識困難な標的分子に対するセンシング手法の設計指針を示した。

6.8　実験項

実験装置: 融点測定は日本ビュッヒ（株）の製品で測定した。精密質量分析は Bruker Corp.の micrOTOF IIで測定した。^{1}H（400 MHz または 500 MHz）および ^{13}C NMR（100 MHz または 125 MHz）は日本電子（株）の ECX400、ECX500、ECZ400S で測定した。UV/vis スペクトルは日本分光（株）の V-650（温度制御装置: USP-203）で測定した。蛍光・励起スペクトルは日本分光（株）の FP-8500（温度制御装置: ETC-815）で測定した。UV/vis および蛍光・励起スペクトル測定時の走査速度、バンド幅、測定間隔はそれぞれ 100 nm/min、1 nm、0.5 nm である。蛍光寿命測定は浜松ホトニクス（株）の Quantaurus-Tau で測定した。UV/vis、蛍光・励起スペクトルおよび蛍光寿命測定は光路長が 1 mm または 1 cm の石英セルで測定を行った。IR スペクトルは日本分光（株）の FT/IR-4700 で測定した。IR スペクトルは検出部に直接サンプル溶液を数滴滴下し、溶媒の CH_2Cl_2 が揮発してから測定を行った。

試薬およびサンプル: 全ての市販されている試薬は精製せずにそのまま反応に用いた。また、蛍光測定グレードの CH_2Cl_2 を精製せずにそのまま分光溶媒として用いた。

計算化学: DFT による計算は、汎関数にωB97X-D[8]、B3LYP-D3BJ[9]、M06-2X[10]、PBE0-D3BJ[11] を用いた。また、基底関数には 6-311G(d,p)[12] を用いた。なお、trihydroxysumanene の計算のみ、既報[1] と比較するため、6-311++G(d,p)の基底関数を用いた。すべての計算は Gaussian 16[13] を用いて行った。

蛍光・励起スペクトル測定: 自己吸収を防ぐため、1 mm セルを励起光に対して 55°傾けて測定した。測定の詳細図に関しては **Figure 6-S1** に示した。

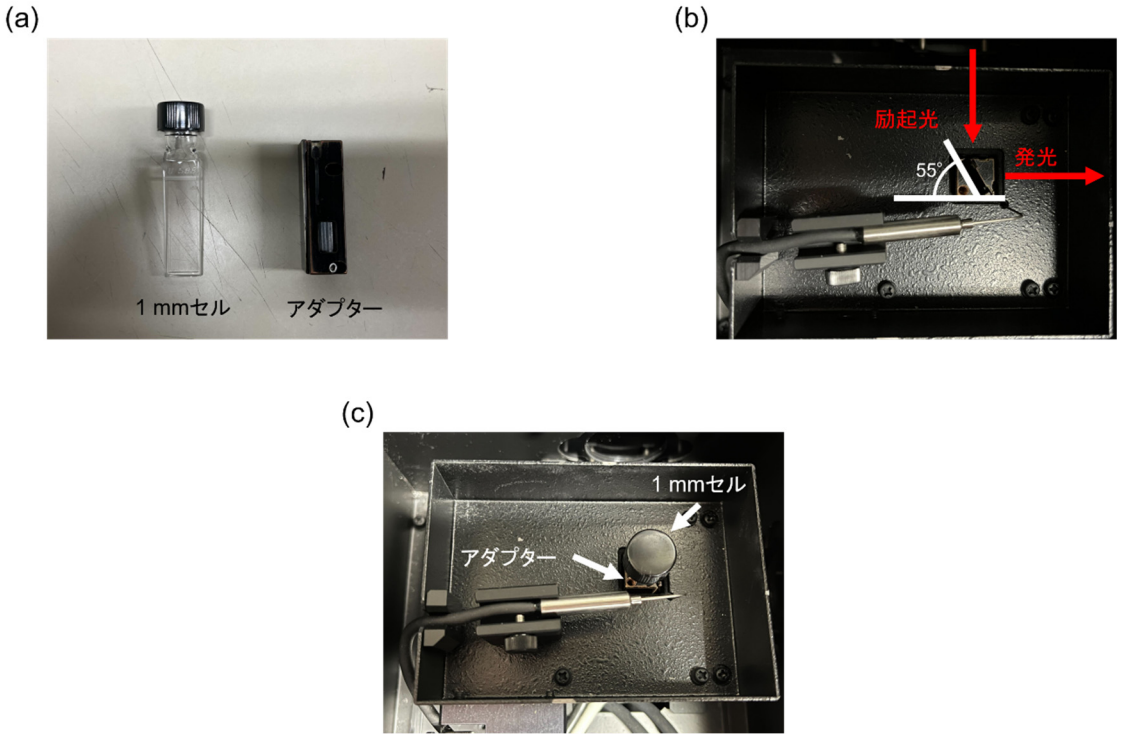
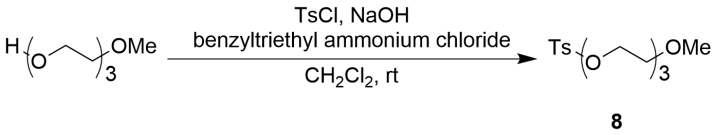


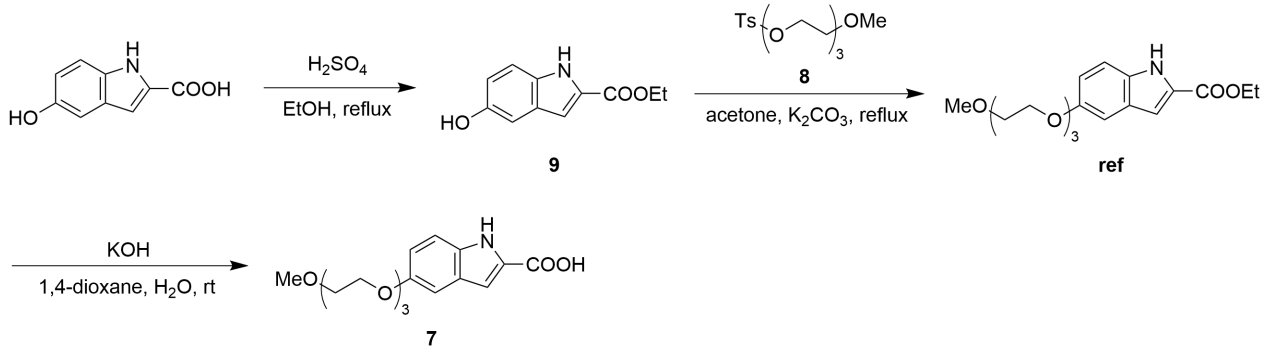
Figure 6-S1. Photographs of (a) a 1 mm cell and an adopter for the quartz cell and (b,c) set up for the fluorescence measurements using a 1 mm cell adopter.

SC およびゲスト分子の合成ならびに同定



8

Scheme 6-S1. Synthetic scheme of **8**.



Scheme 6-S2. Synthetic scheme of **7**.

SC の構造とした経緯

SC を合成するまでには、**Figure 6-S2** に示した 3 つの構造のスマネン化学センサー（**10**–**12**）を設計し、合成を試みた。しかし、**10** では側鎖のイソシアネートと trihydroxysumanene（**6**）を縮合する際に側鎖同士が縮合してウレア構造となり、合成をすることができなかった。また、**11** と **12** では TLC 上で目的物と推測されるスポットが観測されたことから合成は可能であったが、各種有機溶媒に対する溶解度が不足しており単離することができなかった。最終的に、**12** の側鎖にオリゴエチレン鎖を導入し、溶解度を向上させることで **SC** の構造とし、合成・単離を達成した。

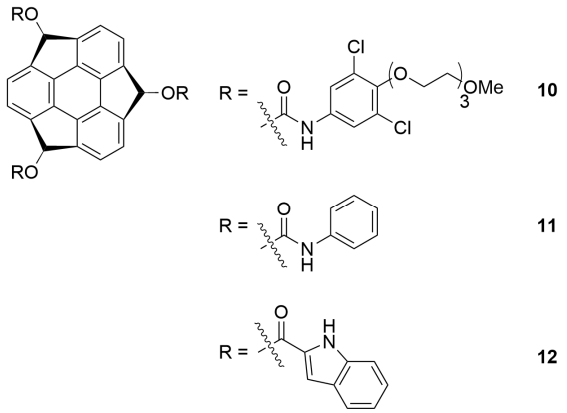
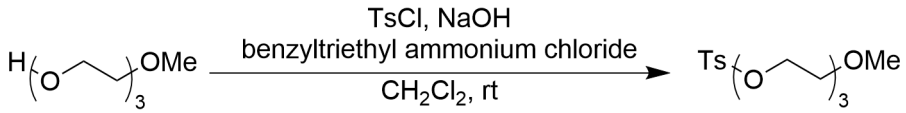


Figure 6-S2. Chemical structures of **10**, **11**, and **12**.



3,6,9-Trioxadecyl-4-toluenesulfate[14]**. (8)** Benzyltriethyl ammonium chloride（312 mg, 1.37 mmol, 0.05 eq.）、TsCl (5.98 g, 31.4 mmol, 1.09 eq.)、triethyleneglycol monomethyl ether（4.5 mL, 28.8 mmol）および NaOH 水溶液（23 wt%, 30 mL）を CH_2Cl_2（72 mL）に入れ室温で 44 時間撹拌をした。反応終了後に反応溶液を H_2O/CH_2Cl_2 で分液をして有機層を抽出した。この有機層を $MgSO_4$ で脱水したのちに $MgSO_4$ をろ過した。最後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（CH_2Cl_2/MeOH, 40:1, v/v）で精製し、**8** を無色の液体として収率 90%（8.22 g, 25.8 mmol）で得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ_H 7.80 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 7.34 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 4.16 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 3.69 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 3.62-3.59 (m, 6H), 3.53 (t, J = 4.5 Hz, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

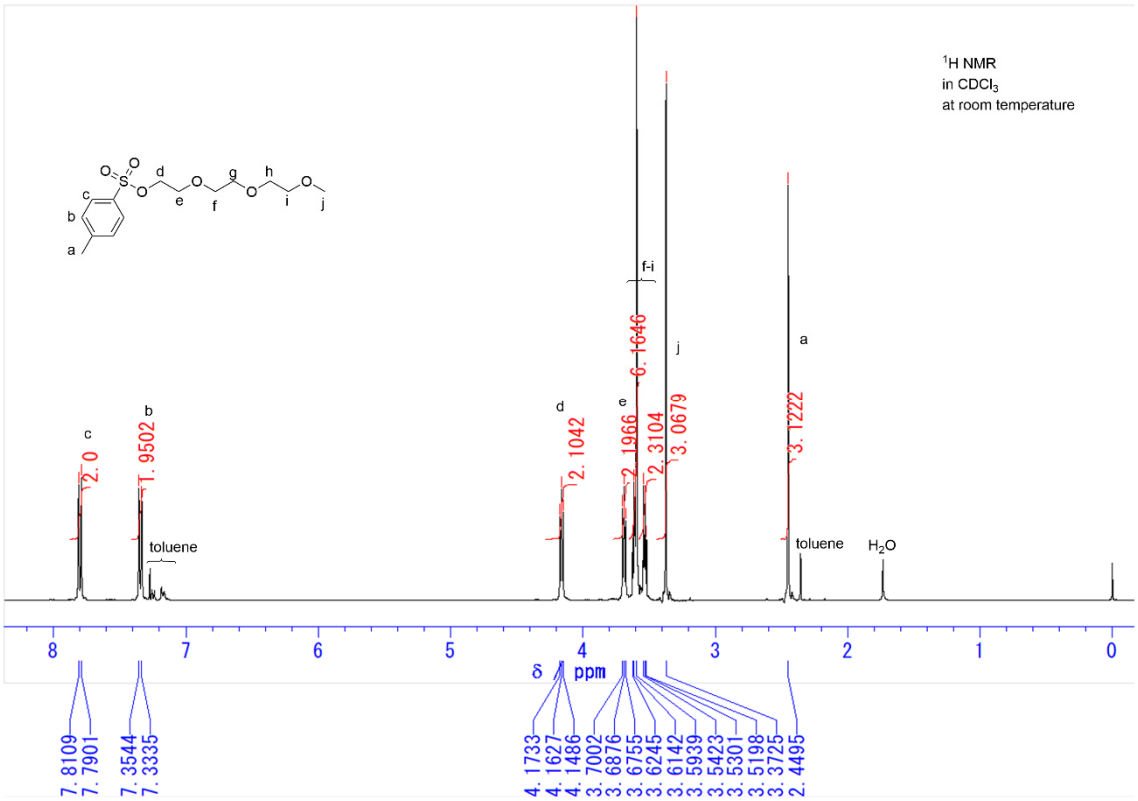
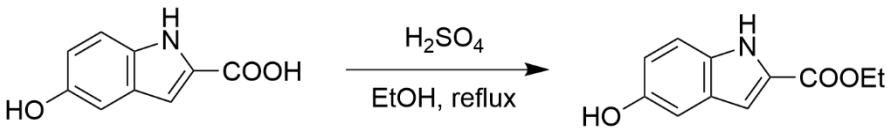


Figure 6-S3. ^{1}H NMR spectrum of **8** in $CDCl_3$ at room temperature.



Ethyl 5-hydroxy-1*H*-indole-2-carboxylate[15]**.** (**9**) 1*H*-Indole-2-carboxylic acid (324 mg, 1.83 mmol)を窒素雰囲気下で EtOH（10 mL）に溶解させ、濃硫酸（0.5 mL）を加えた後に 19.5 時間還流をした。反応終了後に反応溶液を H_2O/EtOAc で分液をして有機層を抽出した。この有機層を Na_2SO_4 で脱水したのちに Na_2SO_4 をろ過した。最後に、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（EtOAc/ hexane, 3:7, v/v）で精製し、**9** を乳白色の固体として収率 93%（348 mg, 1.69 mmol）で得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ_H 8.77 (br, 1H), 7.29 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.10 (s, 1H), 7.06 (d, J = 2.0 Hz, 1H), 6.93 (dd, J = 2.5, 9.0 Hz, 2H), 4.65 (s, 1H), 4.40 (q, J = 7.3 Hz, 2H), 1.41 (t, J = 7.2 Hz, 3H).

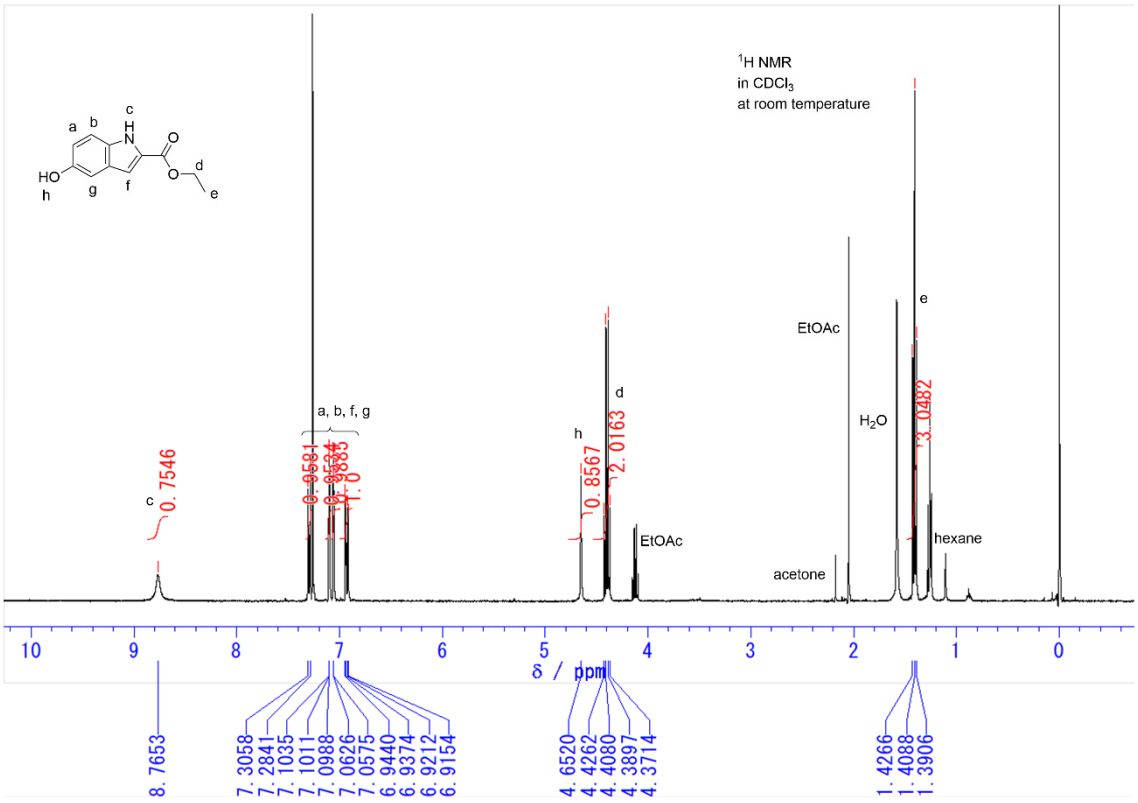
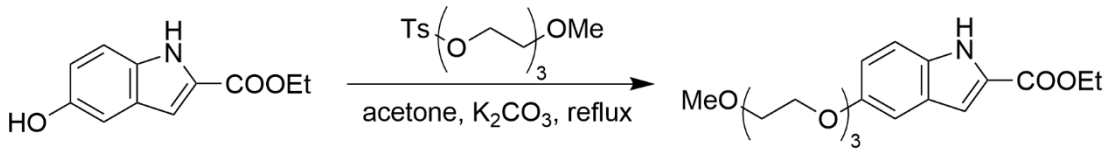


Figure 6-S4. ^{1}H NMR spectrum of **9** in $CDCl_3$ at room temperature.



Ethyl 5-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-1*H*-indole-2-carboxylate. (ref) 8（210 mg, 661 μmol）、**9**（200 mg, 973 μmol, 1.5 eq.）および K_2CO_3（886 mg, 6.41 mmol, 9.70 eq.）を N_2 雰囲気下で acetone（25 mL）に溶解させ、4 日間還流した。反応終了後に反応溶液を飽和食塩水/EtOAc で分液をして有機層を抽出した。この有機層を Na_2SO_4 で脱水し、Na_2SO_4 をろ過した。最後に、シリカゲルクロマトグラフィー（EtOAc/hexane, 2:3, v/v）で精製し、**ref** を薄い黄色の液体として収率 94%（218 mg, 621 μmol）で得た。なお、融点はオイル状のため測定してない。

HR-MS (ESI, TOF) *m*/*z* $[M+Na]^+$ calcd for $C_{18}H_{25}NNaO_6$ 374.1574, found 374.1583. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 8.99 (s, 1H), 7.31 (d, *J* = 0.9 Hz, 1H), 7.13 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.08 (d, *J* = 2.3 Hz, 1H), 7.02 (dd, *J* = 2.2, 9.2 Hz, 1H), 4.40 (q, *J* = 7.3 Hz, 2H), 4.16 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.88 (t, *J* = 4.8 Hz, 2H), 3.77-3.75 (m, 2H), 3.71-3.65 (m, 4H), 3.57-3.54 (m, 2H), 3.38 (s, 3H), 1.41 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, rt) δ_c 161.89, 153.85, 132.25, 127.92, 127.81, 117.48, 112.68, 108.21, 103.88, 71.95, 70.83, 70.69, 70.59, 69.89, 68.03, 60.95, 59.06, 14.42.

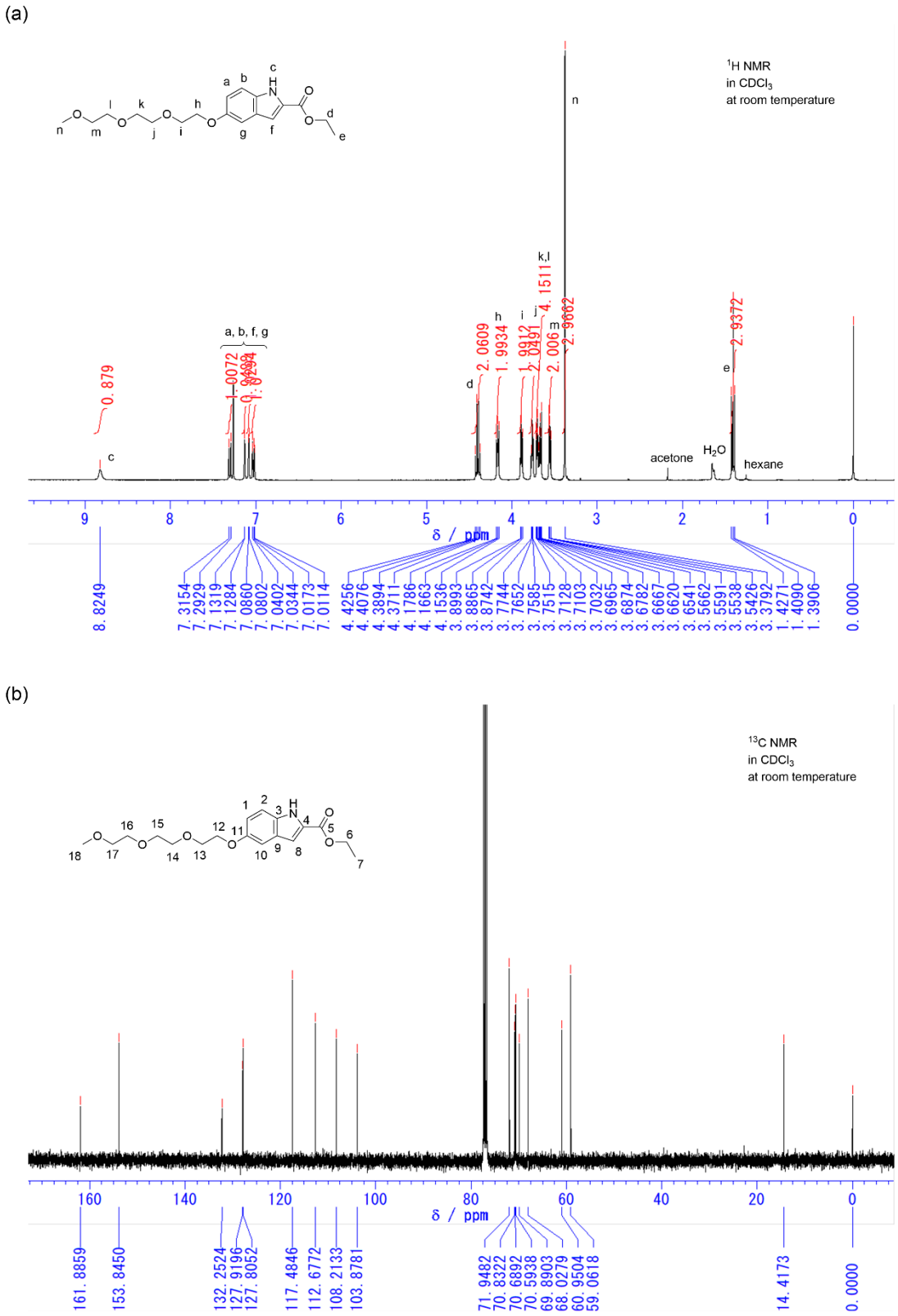
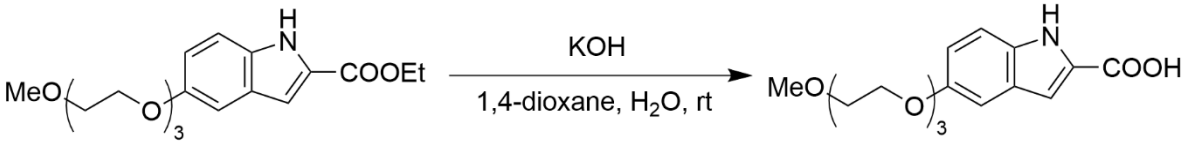


Figure 6-S5. (a) ^{1}H and (b) ^{13}C NMR spectra of **ref** in $CDCl_3$ at room temperature.



Ethyl 5-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-1*H*-indole-2-carboxylic acid. (7) ref（218 mg, 621 μmol）を1,4-dioxane（7 mL）に溶解させ、KOH 水溶液（1.1 M, 7 mL）を加えてから室温で 46.5 時間撹拌した。反応終了後、塩酸（1 M, 4 mL）を加えて酸性にし、2.5 時間撹拌した。反応溶液を飽和食塩水/CH_2Cl_2 で分液をして有機層を抽出した。この有機層を $MgSO_4$ で脱水し、$MgSO_4$ をろ過した。最後に濃縮し、**7** を薄い黄色の固体として定量的な収率（215 mg, 664 μmol）で得た。

HR-MS (ESI, TOF) *m*/*z* $[M+Na]^+$ calcd for $C_{16}H_{21}NNaO_6$ 346.1261, found 374.1270. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 8.99 (br, 1H), 7.30 (d, J = 8.9 Hz, 1H), 7.22 (s, 1H), 7.06-7.02 (m, 2H), 4.16 (t, J = 5.0 Hz, 2H), 3.90 (t, J = 4.9 Hz, 2H), 3.79-3.77 (m, 2H), 3.73-3.67 (m, 4H), 3.58-3.56 (m, 2H), 3.39 (s, 3H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, rt) δ_c 165.82, 153.91, 132.82, 127.75, 126.77, 118.26, 112.88, 110.03, 103.70, 71.92, 70.78, 70.68, 70.53, 69.89, 67.93, 59.02. m.p. 73 °C (dec.).

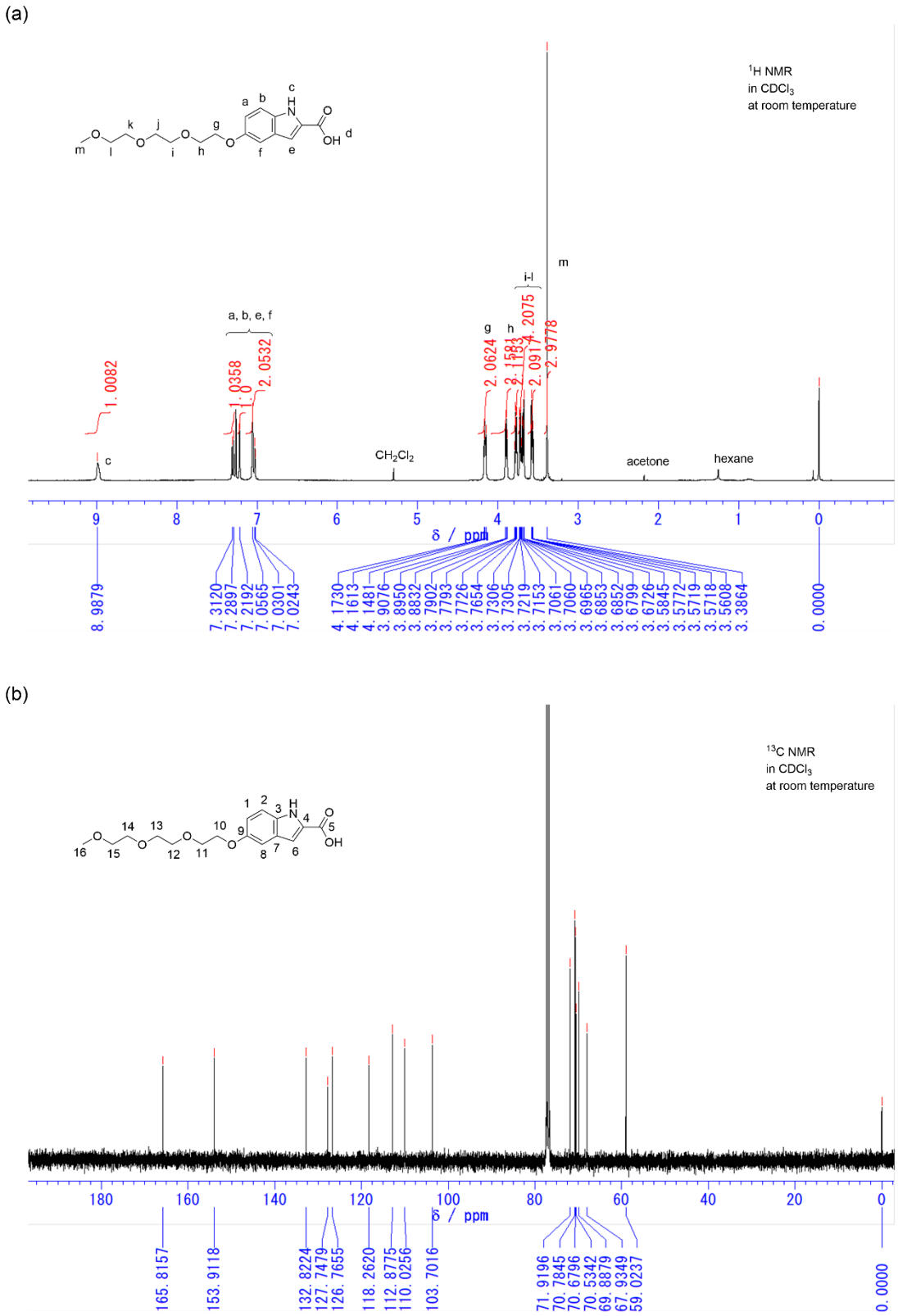
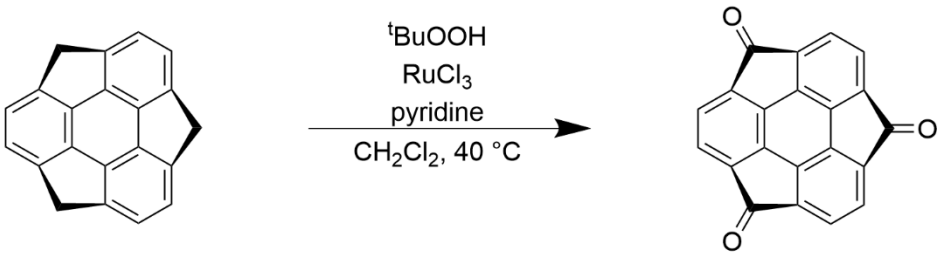


Figure 6-S6. (a) ^{1}H and (b) ^{13}C NMR spectra of **7** in $CDCl_3$ at room temperature.



Sumanenetrione[16]**. (5) Sumanene**（102 mg, 387 μmol）と $RuCl_3$（80.9 mg, 390 μmol, 1.01 eq.）を CH_2Cl_2（40 mL）に入れ、pyridine（4 mL）と ^tBuOOH（70 wt%, 1 mL, 7.29 mmol, 18.8 eq.）を加え 40 °C で 22 時間撹拌をした。次に、反応物をシリカゲルのショートカラム（CH_2Cl_2 に少量の toluene を加える）で粗精製した。最後に粗生成物をシリカゲルの中圧カラムクロマトグラフィー（hexane/CH_2Cl_2, 0–6 min.; 0:100, 6–12 min.; 50:50, after 12 min.; 80:20, v/v）で精製し、**5** を黄色の固体として 26%（30.4 mg, 99.2 μmol）の収率で得た。

^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) δ 7.42 (s, 6H).

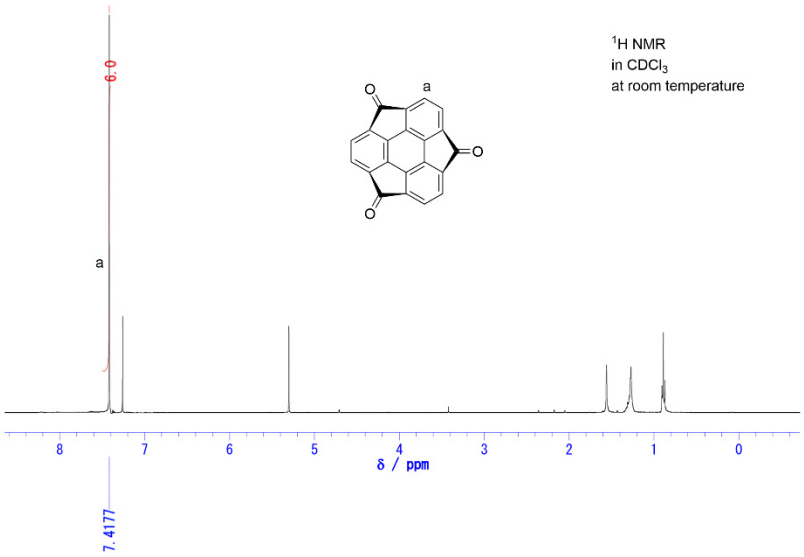
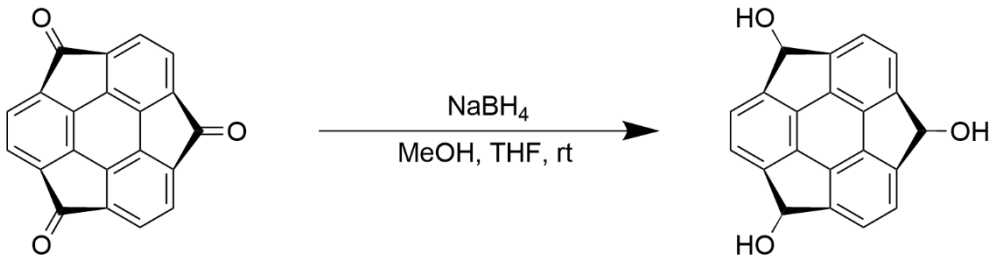


Figure 6-S7. ^1H NMR spectrum of **5** in $CDCl_3$ at room temperature.



Trihydroxysumanene. (6) 5（30.4 mg, 99.3 μmol）を N_2 雰囲気下で MeOH（11 mL）と THF（11 mL）の混合溶媒に溶解させ、$NaBH_4$（76 mg, 2.04 mmol, 20.5 eq.）を加えてから室温で 5 分間撹拌をした。反応終了後に H_2O、$CHCl_3$、塩酸（1 M）を加えて分液をして有機層を抽出した。最後にシリカゲルの分取薄層クロマトグラフィー（EtOAc/$CHCl_3$, 1:1, v/v）で精製し、**6** をオレンジ色の固体として 22%（6.9 mg, 22.1 μmol）の収率で得た。

HR-MS (EI) *m*/*z* $[M]^+$ $C_{21}H_{12}O_3$ calcd for 312.0786; Found 312.0784. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 40 °C) δ_H 7.15 (s, 6H), 6.80 (d, *J* = 10.3 Hz, 3H), 1.45 (d, *J* = 10.2 Hz, 3H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, 40 °C) δ_c 157.0, 148.8, 121.7, 82.7. m.p. 286 °C (dec.).

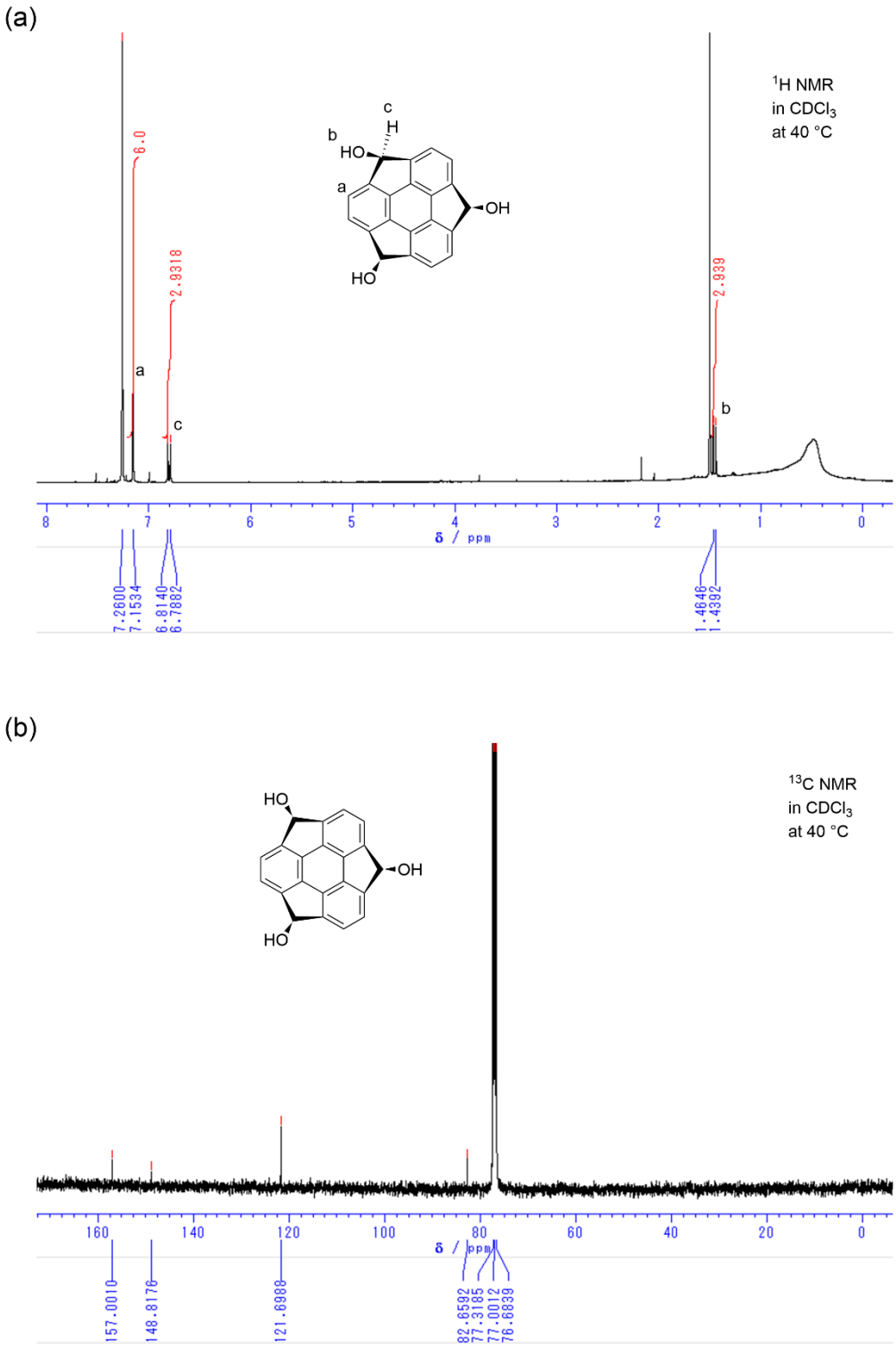
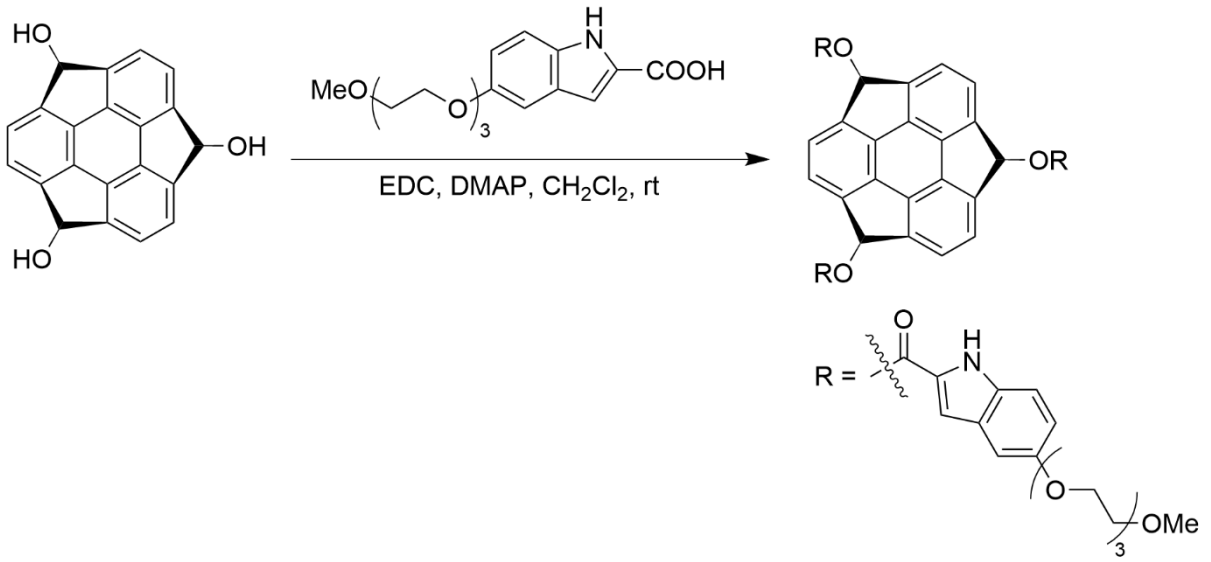


Figure 6-S8. (a) ^{1}H and (b) ^{13}C NMR spectra of **6** in $CDCl_3$ at 40 °C.



4,7-Dihydro-1*H*-tricyclopenta[def,jkl,pqr]triphenylene-1,4,7-triyl tris(5-(2-(2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)ethoxy)-1*H*-indole-2-carboxylate). (SC) 6（11.0 mg, 35.2 μmol）、**7**（171 mg, 528 μmol, 15.0 eq.）、1-ethyl-3-(3-(dimethylamino)propyl)carbodiimide hydrochloride（EDC）（111 mg, 577 μmol, 16.4 eq.）*N*,*N*-dimethyl-4-aminopyridine（DMAP）（7.4 mg, 66.3 μmol, 1.88 eq.）を N_2 雰囲気下で CH_2Cl_2（2 mL）に溶解させ、室温で 2 日間撹拌をした。反応終了後に反応溶液を飽和食塩水/CH_2Cl_2 で分液をして有機層を抽出した。この有機層を Na_2SO_4 で脱水し、Na_2SO_4 をろ過した。そして、シリカゲルカラムクロマトグラフィー（CH_2Cl_2/MeOH, 200:3, v/v）で粗精製した。最後に再結晶（acetone/hexane または acetone/cyclohexane）で精製し、**SC** を白色の固体として 14%（5.94 mg, 52.6 μmol）の収率で得た。

HR-MS (ESI, TOF) *m*/*z* $[M+Na]^+$ calcd for $C_{69}H_{69}N_3NaO_{18}$ 1250.4468, found 1250.4489. ^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 8.74 (br, 3H), 8.02 (s, 3H), 7.26-7.24 (m, 3H), 7.13 (s, 6H), 7.07 (s, 3H), 7.02-6.99 (m, 6H), 4.11 (t, *J* = 4.8 Hz, 6H), 3.84 (t, *J* = 4.7 Hz, 6H), 3.74-3.71 (m, 6H), 3.68-3.62 (m, 12H), 3.53-3.51 (m, 6H), 3.34 (s, 9H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, rt) δ_c 161.49, 153.98, 152.81, 149.15, 132.62, 127.63, 126.36, 122.85, 118.27, 112.78, 109.57, 103.65, 82.87, 71.91, 70.78, 70.63, 70.55, 69.83, 67.94, 59.02. m.p. 166 °C (dec.).

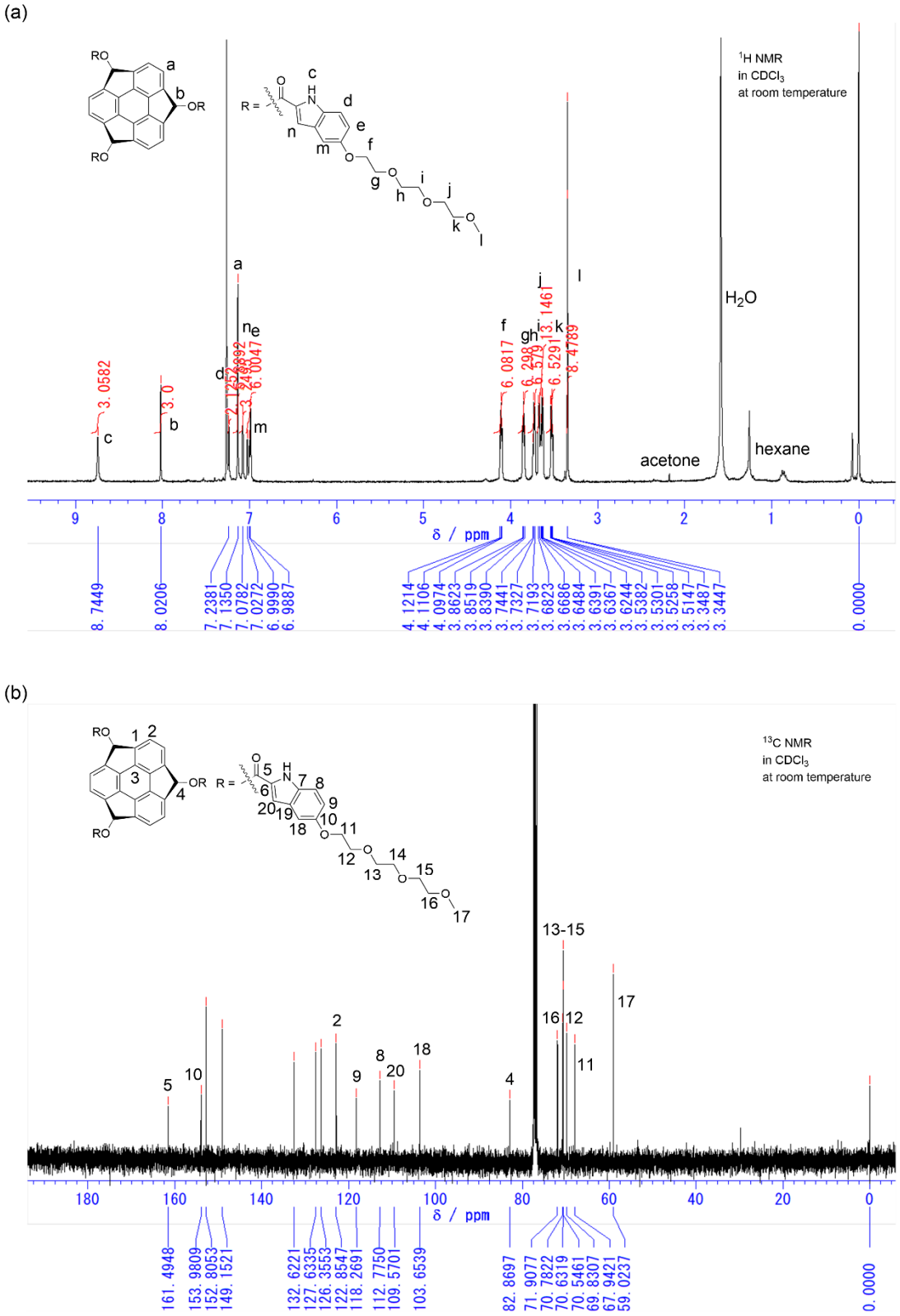


Figure 6-S9. (a) ^{1}H and (b) ^{13}C NMR spectra of **SC** in $CDCl_3$ at room temperature.

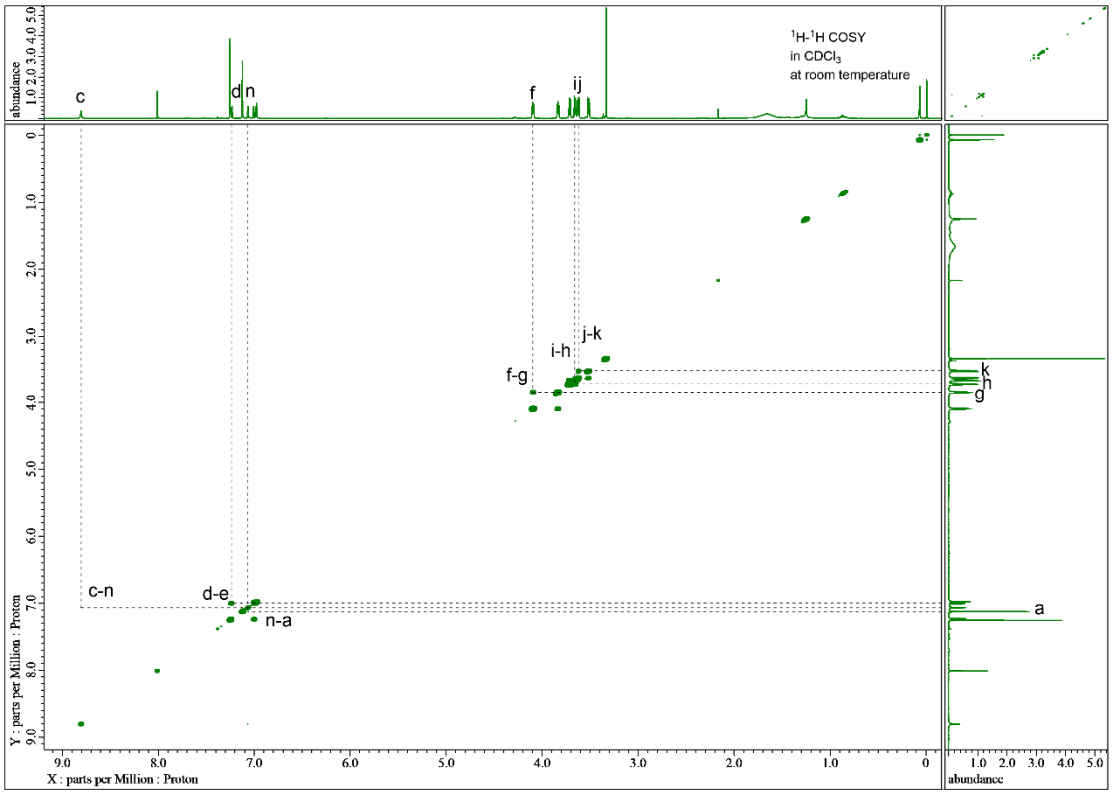


Figure 6-S10. ^{1}H-^{1}H COSY spectrum of **SC** in $CDCl_3$ at room temperature.

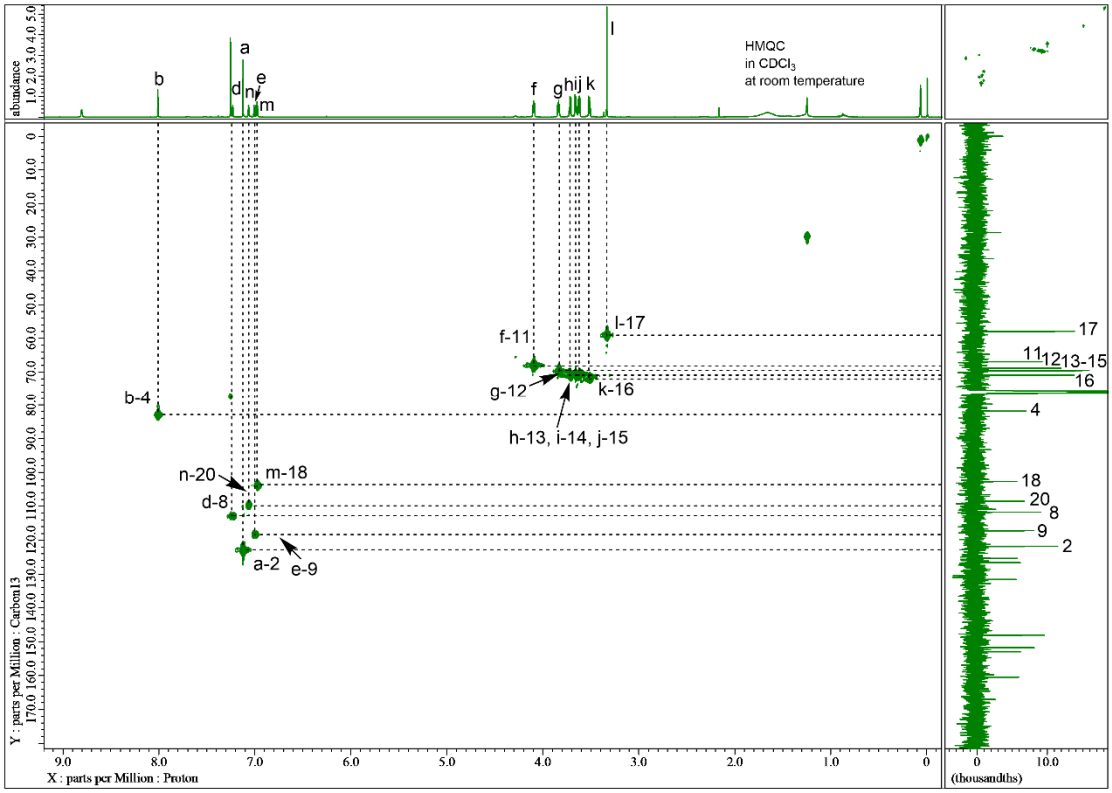


Figure 6-S11. HMQC spectrum of **SC** in $CDCl_3$ at room temperature.

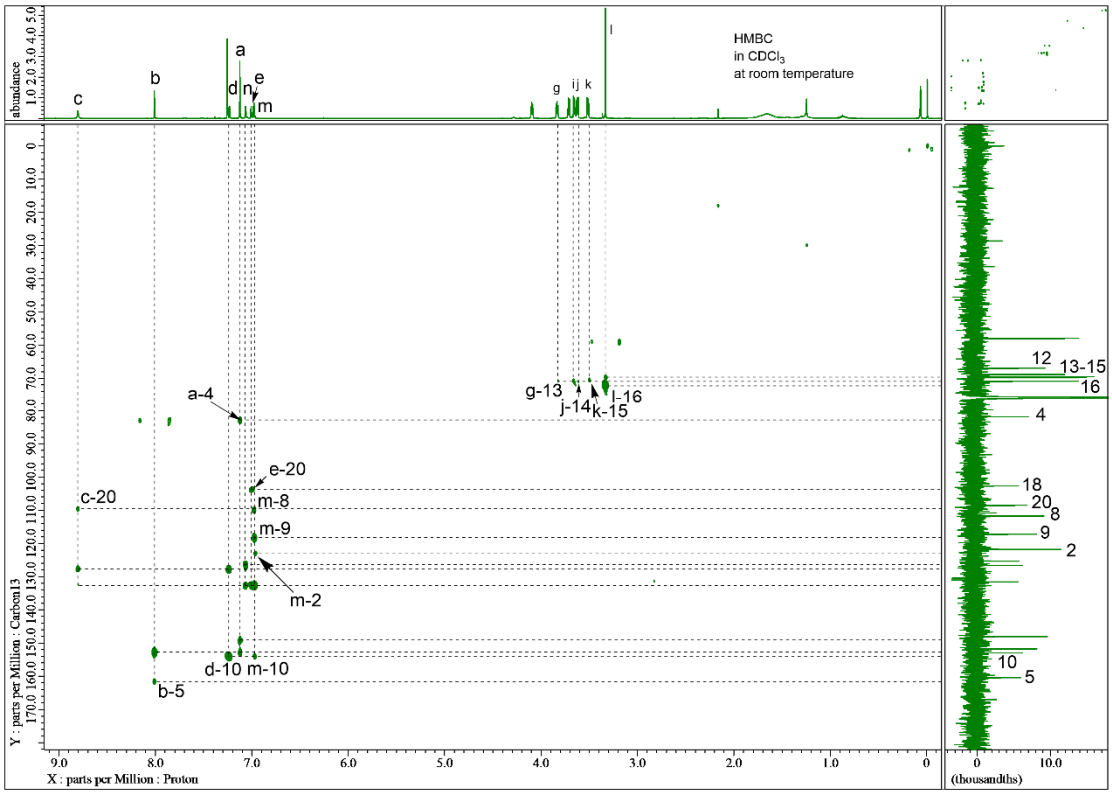
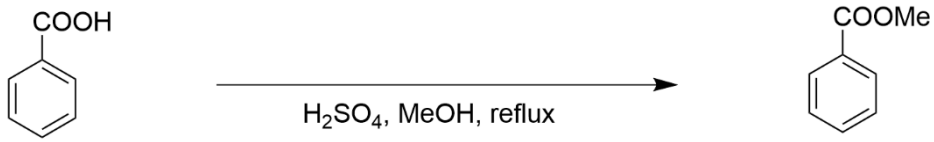


Figure 6-S12. HMBC spectrum of **SC** in $CDCl_3$ at room temperature.



Methyl benzoate (MB)[17]**.** Benzoic acid（2.04 g, 6.16 mmol）を N_2 雰囲気下で MeOH（15 mL）に溶解させた。濃硫酸（0.25 mL）を加えてから 16.5 時間還流した。反応終了後に反応溶液を H_2O/CH_2Cl_2、飽和食塩水/CH_2Cl_2、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液/CH_2Cl_2 で分液をして有機層を抽出した。この有機層を Na_2SO_4 で脱水し、Na_2SO_4 をろ過した。最後に、濃縮することで **MB** を無色の液体として 91% (2.08 g, 15.3 mmol) の収率で得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 8.04 (d, J = 7.3 Hz, 2H), 7.56 (t, J = 7.6 Hz, 1H), 7.44 (t, J = 7.9 Hz, 2H), 3.92 (s, 3H).

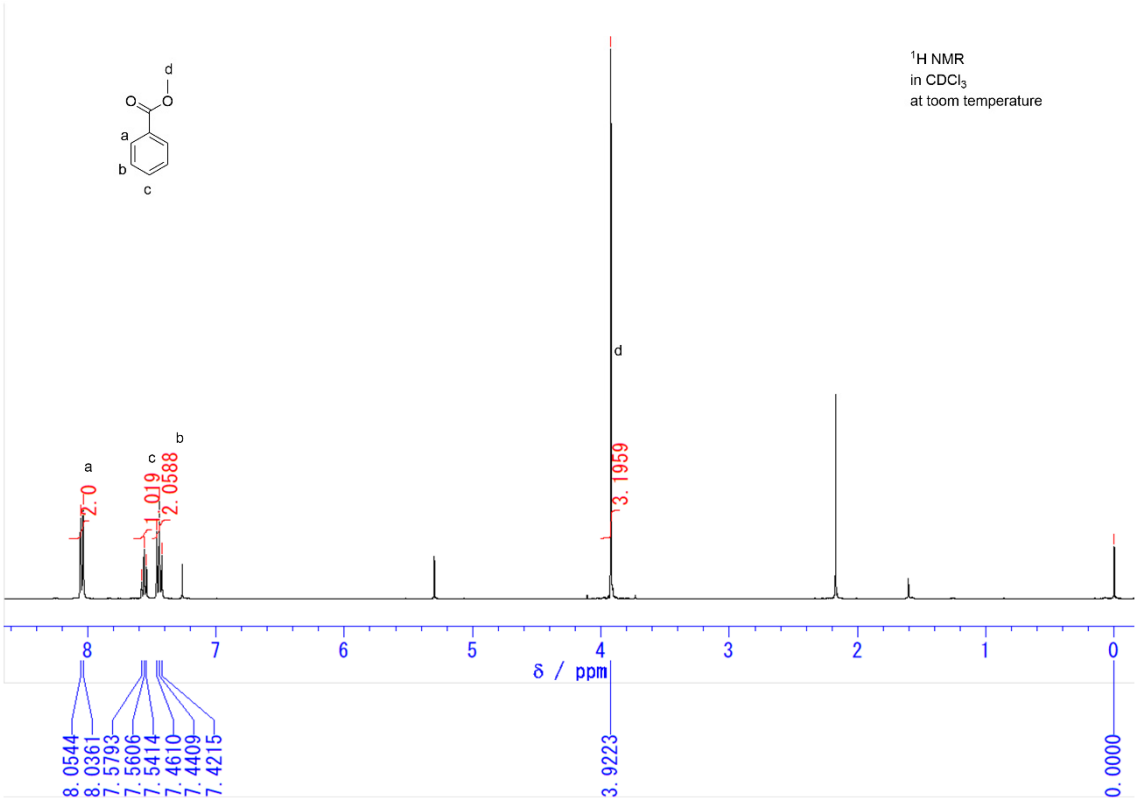
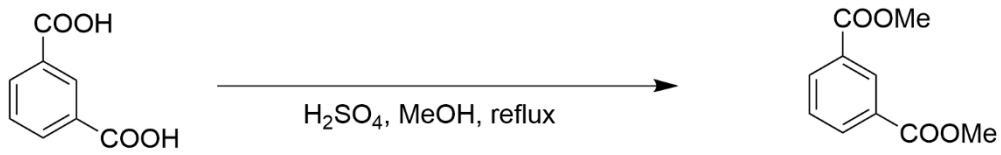


Figure 6-S13. ^{1}H NMR spectrum of **MB** in $CDCl_3$ at room temperature.



Dimethyl isophthalate (DI)[18]**.** Isophthalic acid（1.02 g, 6.16 mmol）を N_2 雰囲気下で MeOH（8 mL）に溶解させた。濃硫酸（0.25 mL）を加えてから 24 時間還流した。反応終了後に反応溶液を H_2O/CH_2Cl_2、飽和食塩水/CH_2Cl_2、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液/CH_2Cl_2 で分液をして有機層を抽出した。この有機層を Na_2SO_4 で脱水し、Na_2SO_4 をろ過した。最後に、濃縮することで **DI** を白色の固体として 92%（1.10 g, 5.67 mmol）の収率で得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 8.70 (t, J = 1.6 Hz, 1H), 8.24 (dd, J = 1.8, 7.9 Hz, 2H), 7.54 (t, J = 7.9 Hz, 1H), 3.96 (s, 6H).

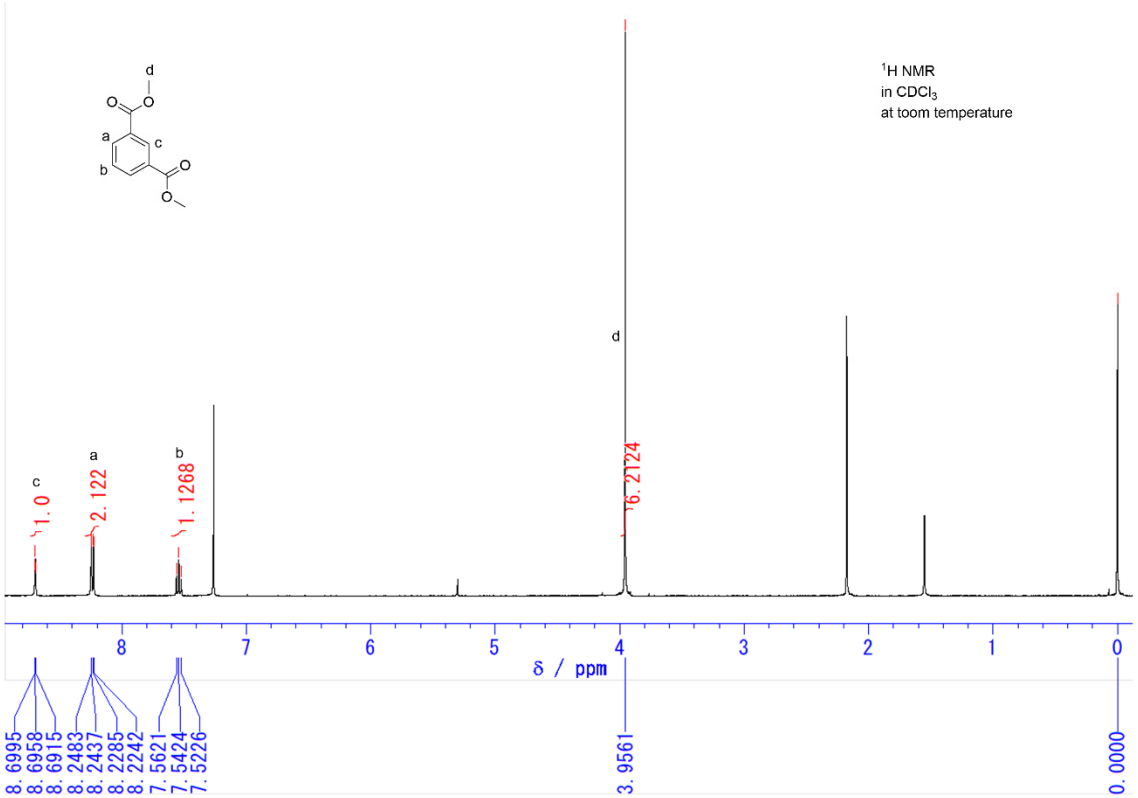
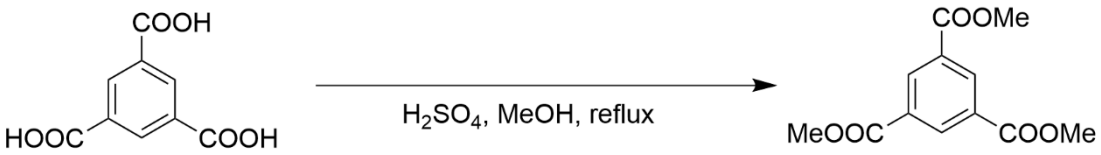


Figure 6-S14. ^{1}H NMR spectrum of **DI** in $CDCl_3$ at room temperature.



Trimethyl trimesate (TT)[19]**.** Trimesic acid（998 mg, 4.75 mmol）を N_2 雰囲気下で MeOH（8 mL）に溶解させた。濃硫酸（0.25 mL）を加えてから 24 時間還流した。反応終了後に反応溶液を H_2O/CH_2Cl_2、飽和食塩水/CH_2Cl_2、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液/CH_2Cl_2 で分液をして有機層を抽出した。この有機層を Na_2SO_4 で脱水し、Na_2SO_4 をろ過した。最後に、濃縮することで **TT** を白色の固体として 91%（1.09 g, 4.33 mmol）の収率で得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 8.87 (s, 3H), 3.98 (s, 9H).

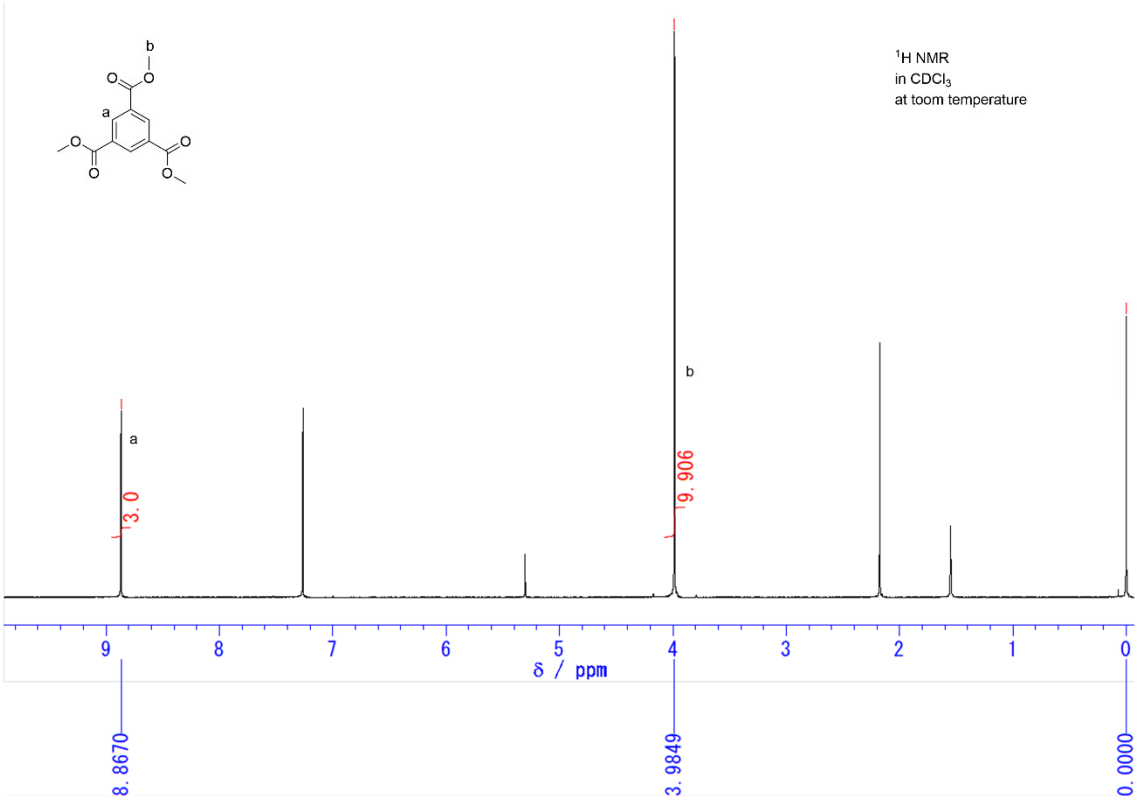
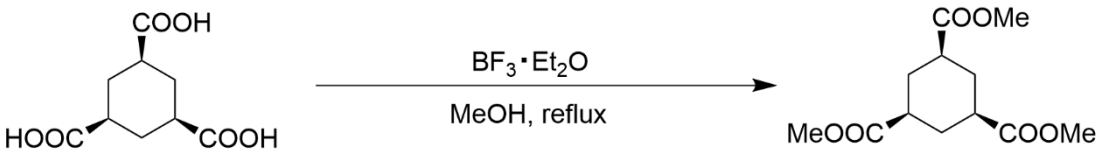


Figure 6-S15. ^{1}H NMR spectrum of **TT** in $CDCl_3$ at room temperature.



Trimethyl *cis*,*cis*-cyclohexane-1,3,5-tricarboxylate (TC)[20]**.** *cis*,*cis*-Cyclohexane-1,3,5-tricarboxylic acid（225 mg, 1.18 mmol）を N_2 雰囲気下で MeOH（20 mL）に溶解させた。BF_3•Et_2O（0.9 mL, 7.16 mmol, 6.08 eq.）を加えてから 22 時間還流した。反応終了後に反応溶液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液でクエンチした。この溶液を H_2O/Et_2O および飽和食塩水/Et_2O で分液をし、有機層を抽出した。この有機層を Na_2SO_4 で脱水し、Na_2SO_4 をろ過した。最後に濃縮することで **TC** を白色の固体として 96%（293 mg, 1.13 mmol）の収率で得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 3.69 (s, 9H), 2.42-2.36 (m, 3H), 2.28 (d, J = 13.4 Hz, 3H), 1.59-1.49 (m, 3H).

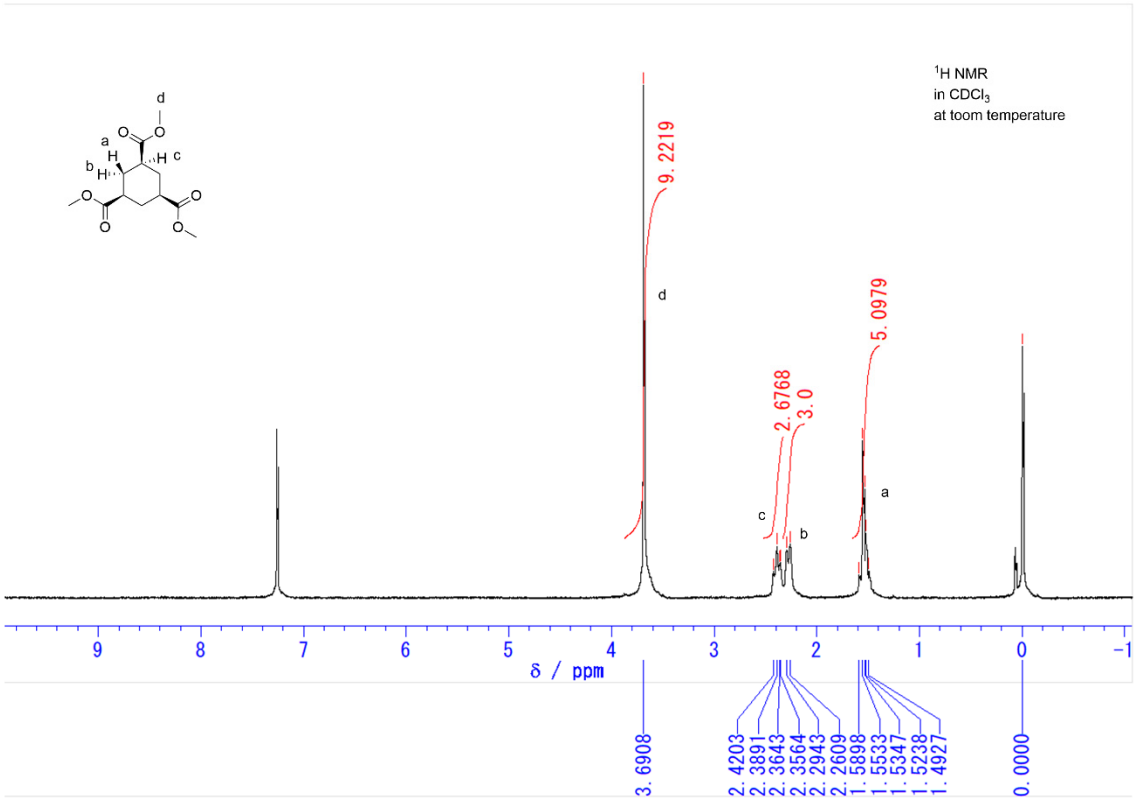
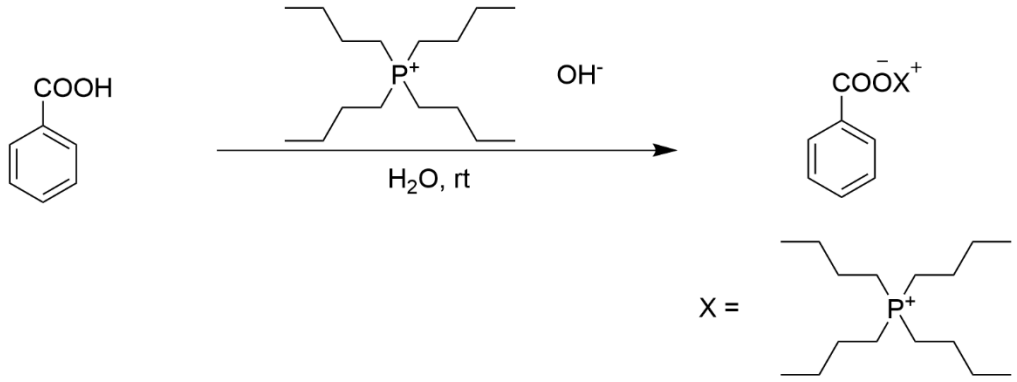


Figure 6-S16. ^{1}H NMR spectrum of **TC** in $CDCl_3$ at room temperature.



Tetrabutylphosphonium benzoate (TBPB)[21]**.** Benzoic acid（200 mg, 1.64 mmol）を tetrabutylphosphonium hydroxide 水溶液（40 wt%, 1.1 mL, 1.68 mmol, 1.02 eq.）に入れ、室温で 15 時間撹拌をした。反応終了後、凍結乾燥をすることで **TBPB** を定量的な収率（664 mg, 1.75 mmol）で得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 8.09-8.06 (m, 2H), 7.30-7.28 (m, 3H), 2.46-2.39 (m, 8H), 1.50-1.48 (m, 6H), 0.94 (t, J = 6.5 Hz, 12H).

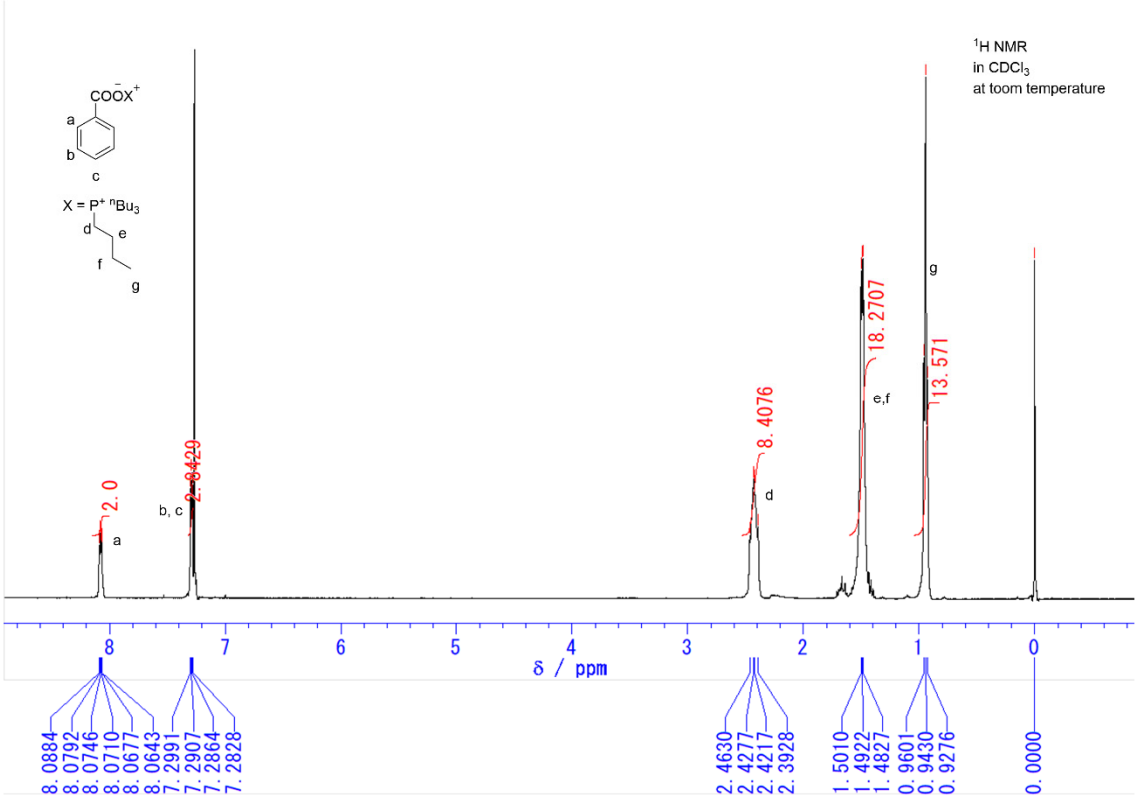
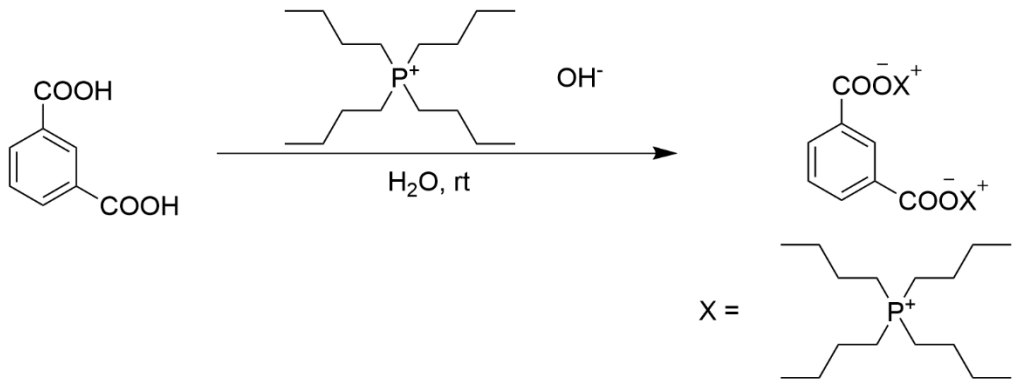


Figure 6-S17. ^{1}H NMR spectrum of **TBPB** in $CDCl_3$ at room temperature.



Tetrabutylphosphonium isophthalate (TBPI)[21]**.** Isophthalic acid（212 mg, 1.28 mmol）を tetrabutylphosphonium hydroxide 水溶液（40 wt%, 1.7 mL, 2.59 mmol, 2.03 eq.）に入れ、室温で 20 時間撹拌をした。反応終了後、凍結乾燥をすることで **TBPI** を定量的な収率（884 mg, 1.29 mmol）で得た。

^{1}H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 8.59 (s, 1H), 8.05 (d, J = 7.6 Hz), 7.21 (d, J = 7.3 Hz, 1H), 2.19 (quin, J = 7.3 Hz, 16H), 1.42-1.40 (m, 32H), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 24H).

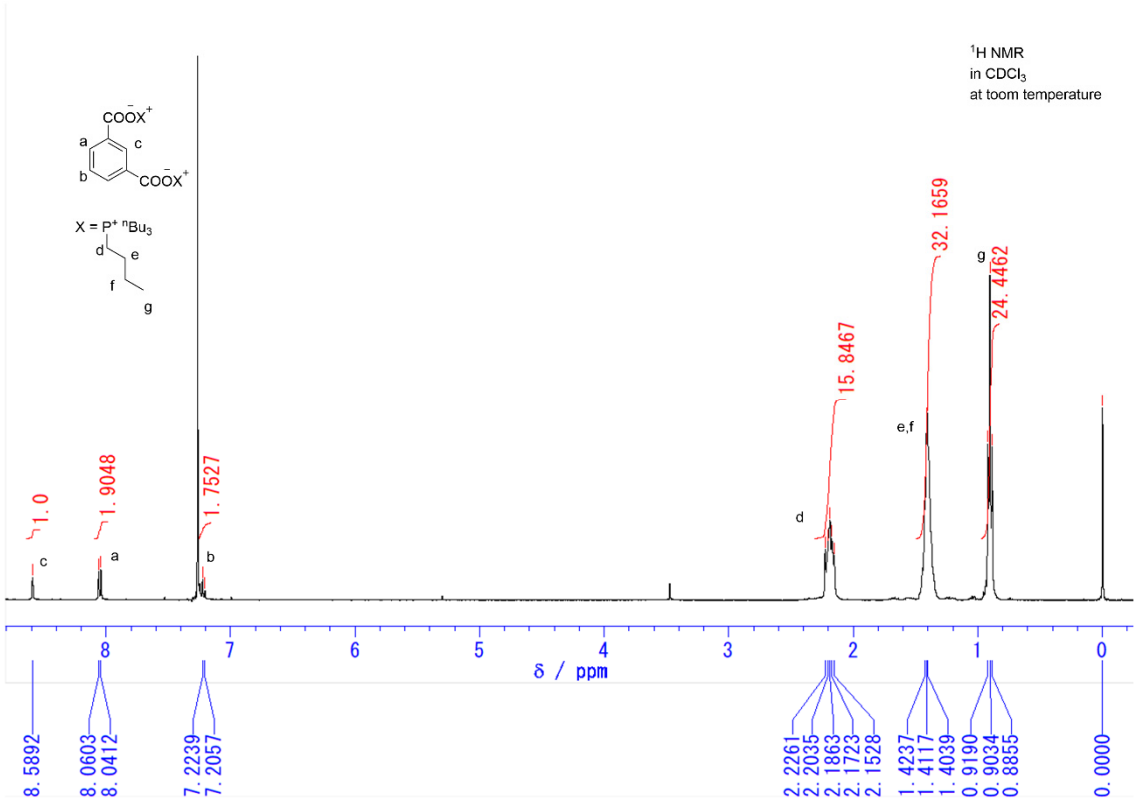
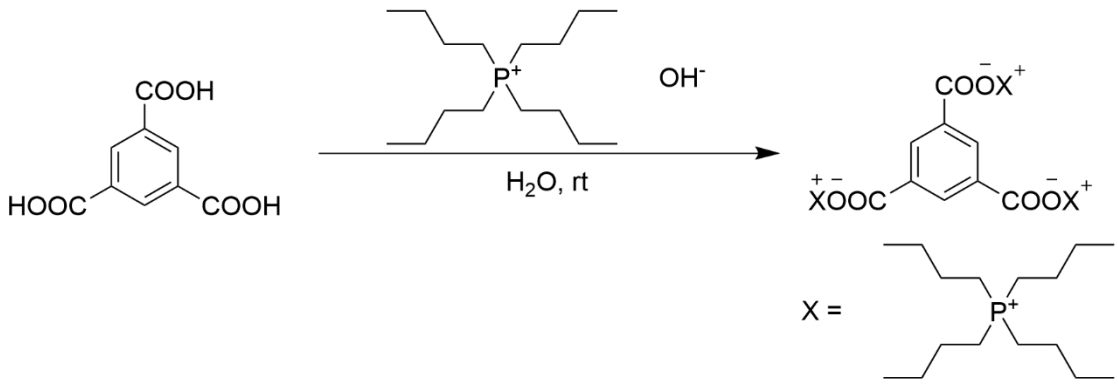


Figure 6-S18. ^{1}H NMR spectrum of **TBPI** in $CDCl_3$ at room temperature.



Tetrabutylphosphonium trimesate (TBPT). Trimesic acid（201 mg, 955 μmol）を tetrabutylphosphonium hydroxide 水溶液（40 wt%, 1.9 mL, 2.90 mmol, 3.04 eq.）に入れ、室温で 20.5 時間撹拌をした。反応終了後、凍結乾燥をすることで **TBPT** を 92%（862 mg, 875 μmol）の収率で得た。なお、融点は高い潮解性のため測定することができなかった。

HR-MS (ESI, TOF) *m*/*z* $[TBP]^+$ calcd for $C_{16}H_{36}P$ 259.2549, found 259.2544. $[C_6H_3(COO)_3 + 2H]^-$ calcd for $C_9H_5O_6$ 209.0092, found 209.0086. ^{1}H NMR (DMSO-d_6, 400 MHz, rt) δ_H 8.11 (s, 3H), 2.22-2.14 (m, 24H), 1.47-1.37 (m, 48H), 0.93-0.86 (m, 36H). ^{13}C NMR (DMSO-d_6, 100 MHz, rt) δ_C 170.18, 139.11, 130.24, 23.48, 23.40, 23.32, 22.74, 22.70, 17.60, 17.11, 13.33.

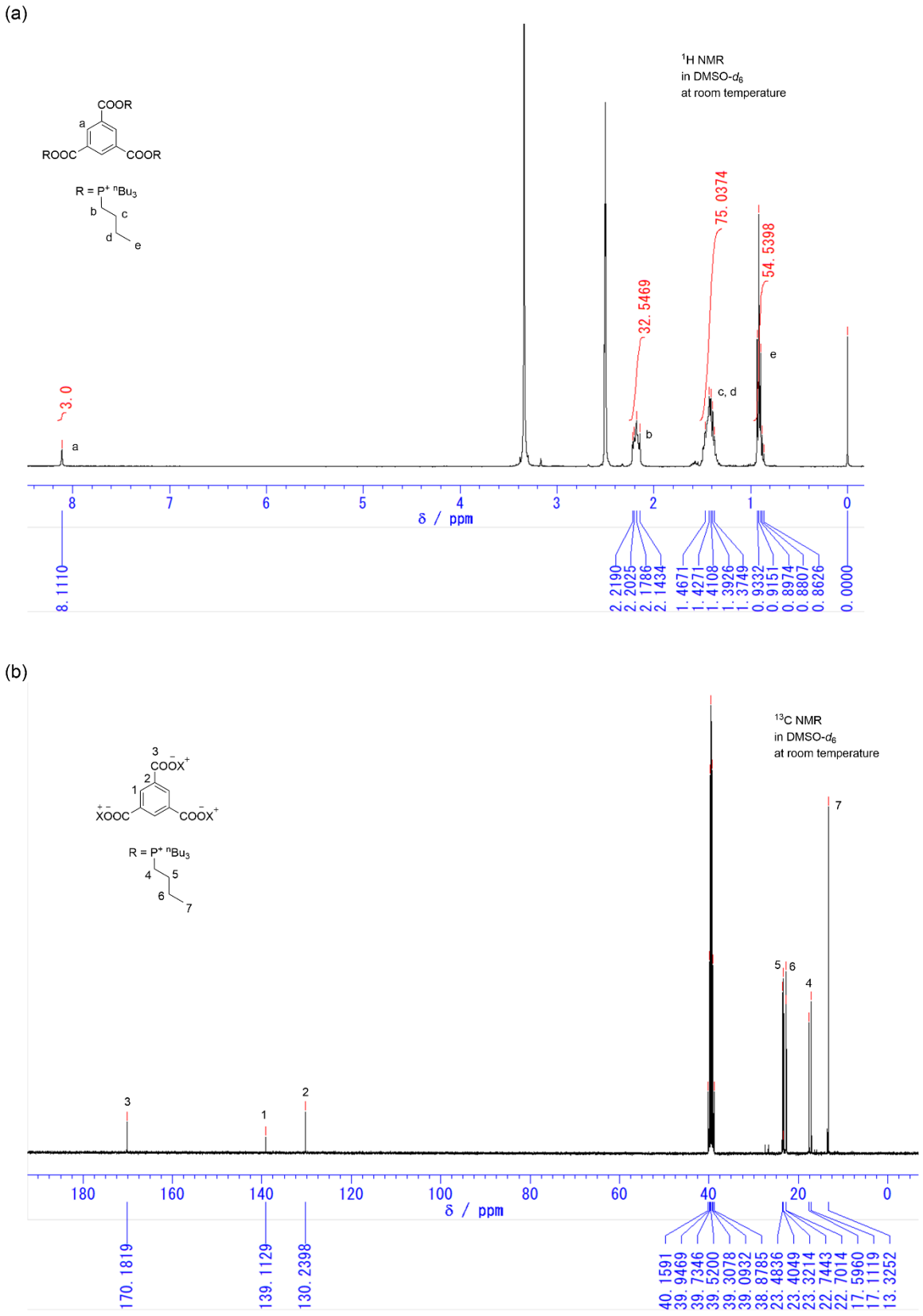
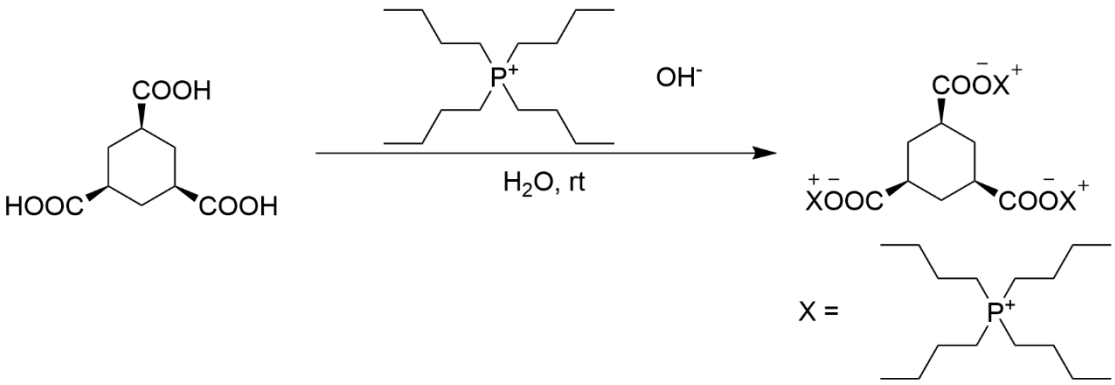


Figure 6-S19. (a) ^{1}H and (b) ^{13}C NMR spectrum of **TBPT** in DMSO-d_6 at room temperature.



Tetrabutylphosphonium *cis*,*cis*-cyclohexane-1,3,5-tricarboxylate (TBPC). *cis*,*cis*-Cyclohexane-1,3,5-tricarboxylic acid（201 mg, 932 μmol）を tetrabutylphosphonium hydroxide 水溶液（40 wt%, 1.9 mL, 2.90 mmol, 3.11 eq.）に入れ、室温で 24 時間撹拌をした。反応終了後、凍結乾燥をすることで **TBPC** を定量的な収率（1.00 g, 1.01 mmol）で得た。

HR-MS (ESI, TOF) *m*/*z* $[TBP]^+$ calcd for $C_{16}H_{36}P$ 259.2549, found 259.2552. $[C_6H_9(COO)_3 + 2H]^-$ calcd for $C_9H_{11}O_6$ 215.0561, found 215.0560. ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz, rt) δ_H 2.41 (quint, J = 7.5 Hz, 24H), 2.13-2.10 (m, 6H), 1.71-1.64 (m, 3H), 0.95 (t, J = 6.1 Hz, 36H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz, rt) δ_c 181.96, 47.48, 35.04, 24.08, 23.93, 18.91, 18.43, 13.61.

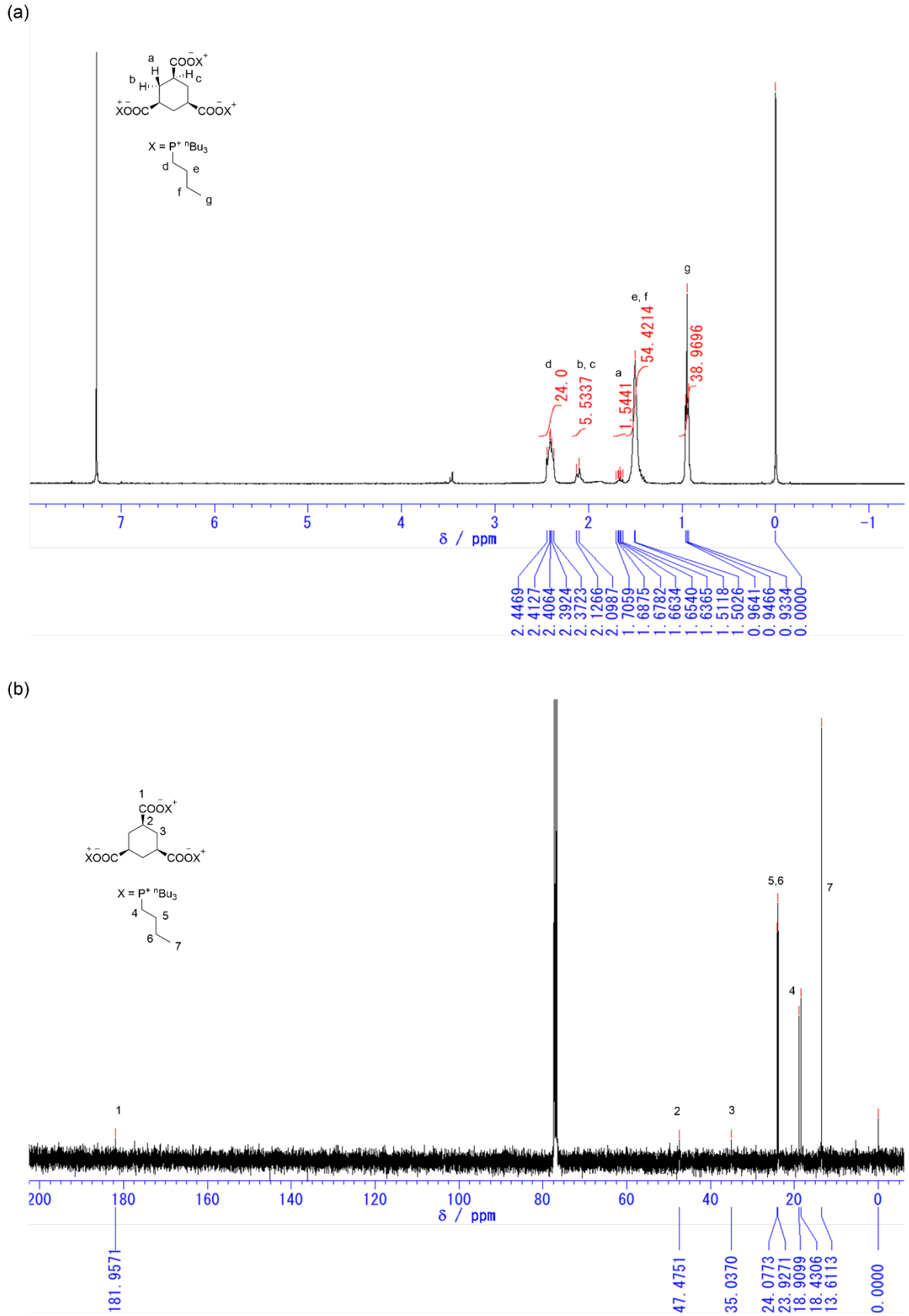


Figure 6-S20. (a) ^{1}H and (b) ^{13}C NMR spectrum of **TBPC** in $CDCl_3$ at room temperature.

6.9　補遺

SC の光学特性

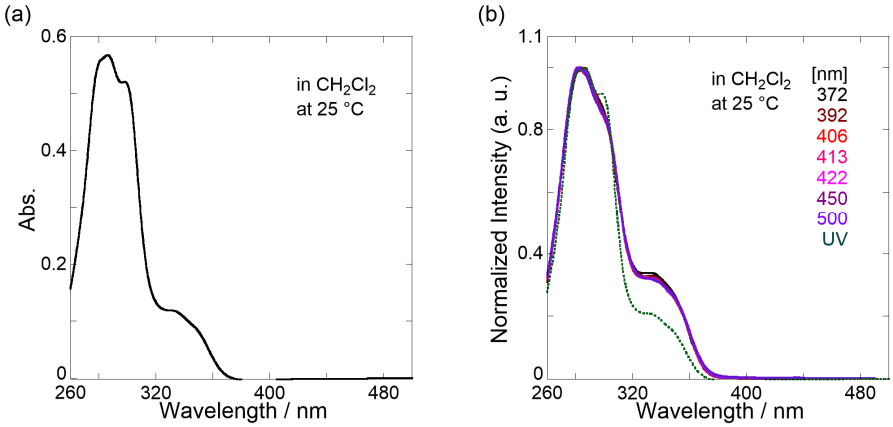


Figure 6-S21. (a) UV and (b) excitation spectra of **SC** (8.3 μM) monitored at 372, 392, 406, 413, 422, 450, and 500 nm (from black to violet) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1cm cell. The green dotted line in (b) represents a normalized UV spectrum of (a).

ref の光学特性

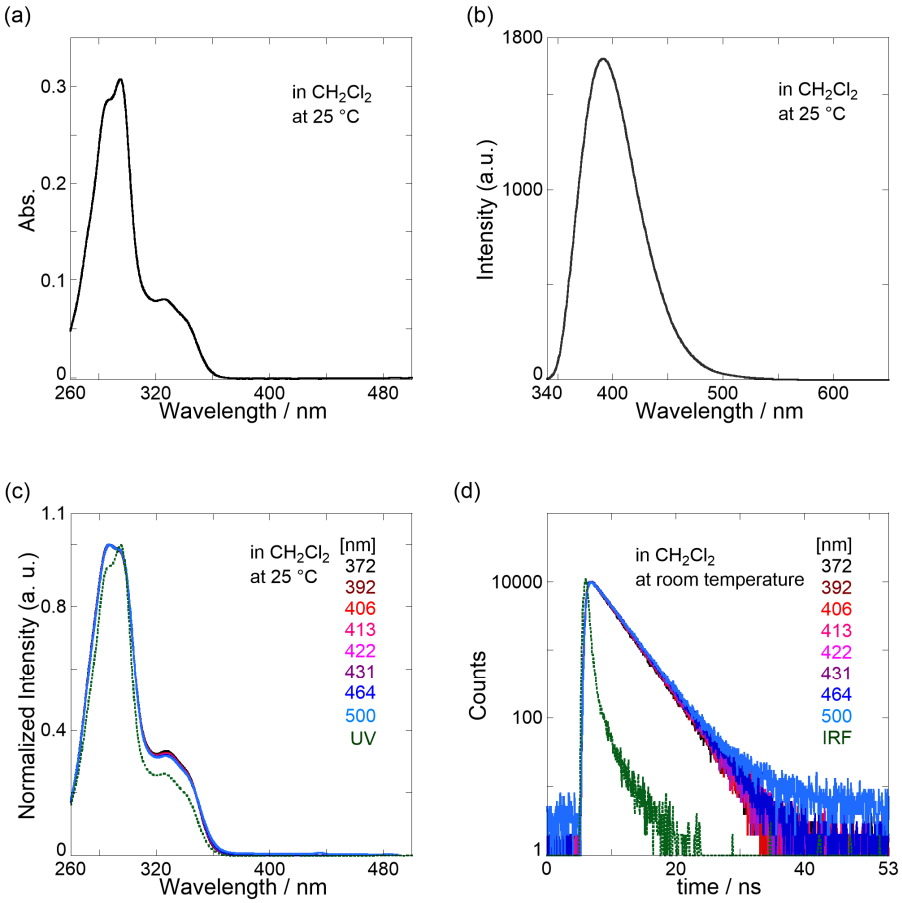


Figure 6-S22. (a) UV and (b) fluorescence spectra (λ_{ex}: 330 nm) of **ref** (15.6 μM) in CH_2Cl_2, measured in a 1cm cell. (c) Excitation spectra and (d) fluorescence lifetime decays (λ_{ex}: 340 nm) of **ref** (15.6 μM) monitored at 372, 392, 406, 413, 422, 431, 464, and 500 nm (from black to sky blue) in CH_2Cl_2 at (a–c) 25 °C and (d) room temperature, measured in a 1cm cell. The green dotted line in (c) and (d) represent a normalized UV spectrum of (a) and instrument response function (IRF), respectively.

Table 6-S1. Fluorescence lifetimes of **ref** (15.6 μM) excited at 340 nm in CH_2Cl_2 at room temperature, measured in a 1 cm cell.

λ_{em} / nm	n^a	τ_1 / ns	A_1	τ_2 / ns	A_2	τ_3 / ns	A_3	χ^2
372	2	1.4	0.04	3.2	0.96			1.1
392	2	0.8	0.02	3.2	0.98			1.1
406	1			3.2				1.2
413	1			3.2				1.1
422	1			3.2				1.2
431	1			3.3				1.1
464	1			3.3				1.4
500	2			3.4	0.99	0.1	0.01	1.2

a: Number of components.

SC に triethylamine を加えた際の光学特性

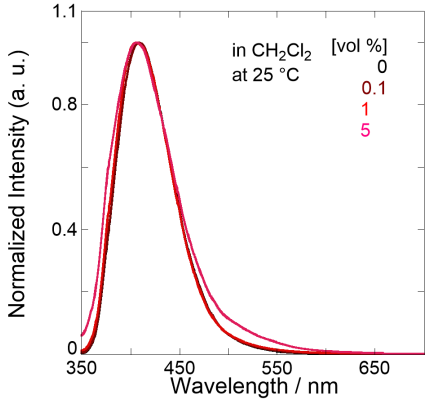


Figure 6-S23. Normalized fluorescence spectra excited at 340 nm of **SC** (8.9 μM, black) in CH_2Cl_2 upon gradual addition of triethylamine (0.1–5 vol%, brown to magenta) at 25 °C, measured in a 1 cm cell.

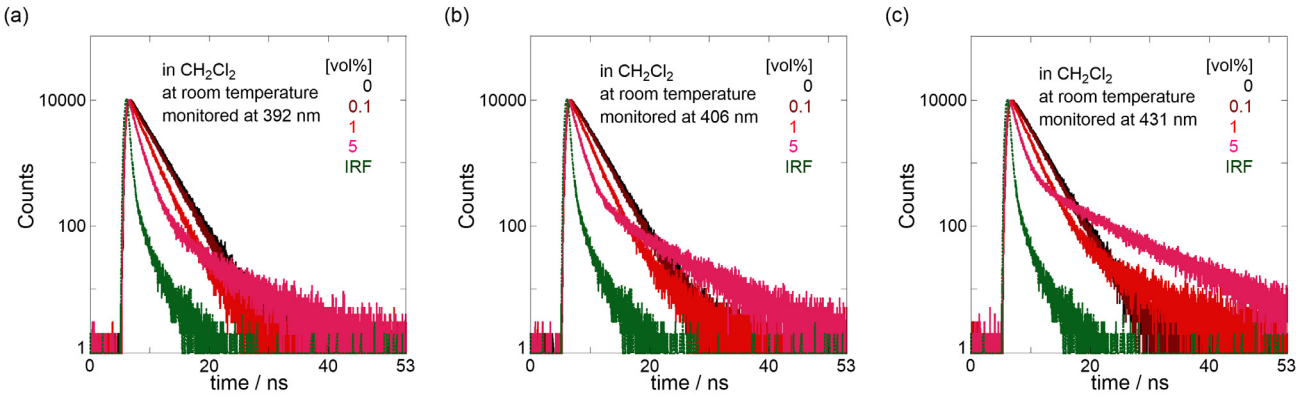


Figure 6-S24. Fluorescence lifetime decays of **SC** (8.9 μM, black) in CH_2Cl_2 upon gradual addition of triethylamine (0.1–5 vol%, brown to magenta) at room temperature, monitored at (a) 392, (b) 406, and (c) 431 nm, measured in 1 cm cell, where the green dotted lines represent instrument response function (IRF).

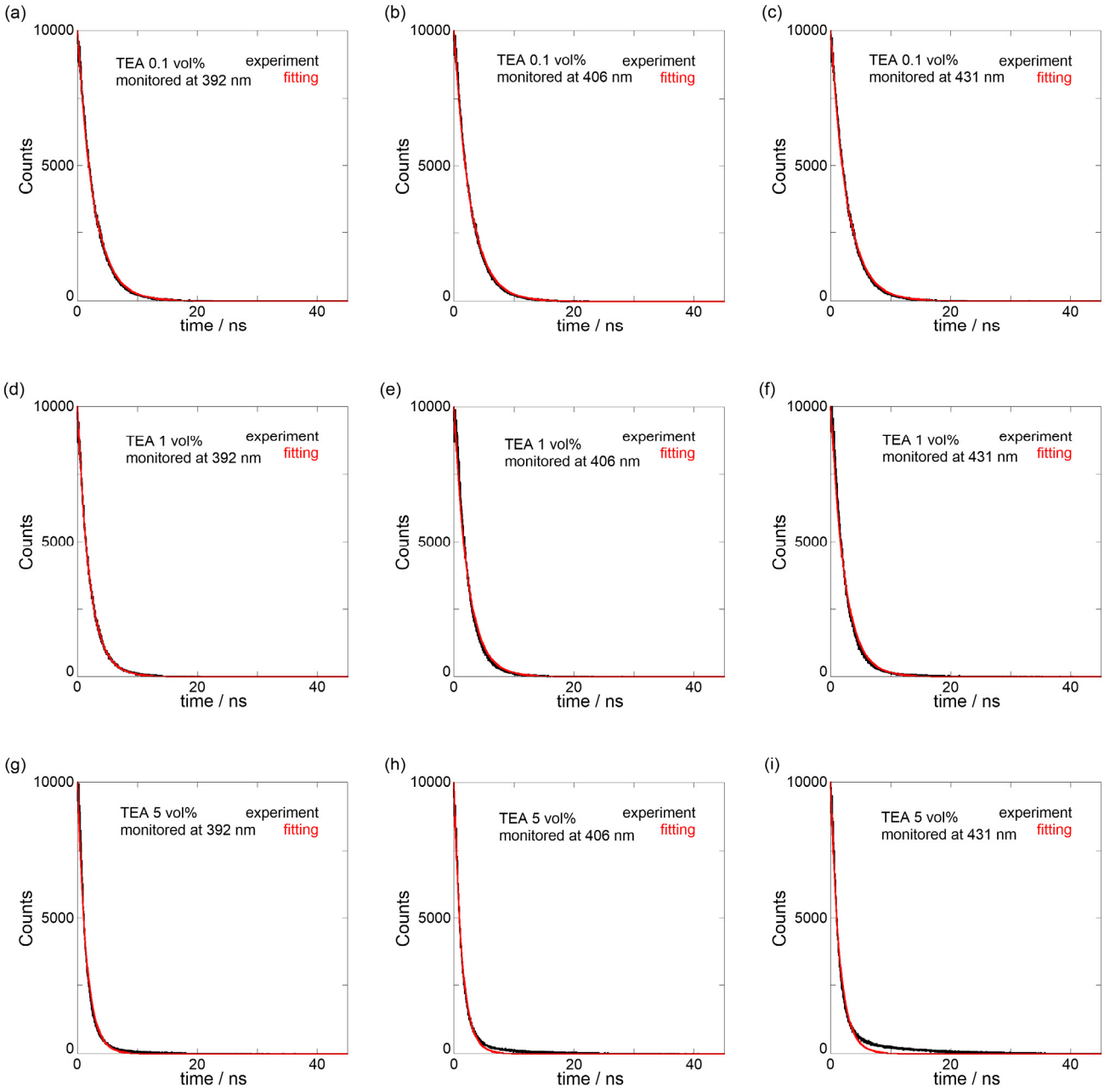


Figure 6-S25. Fluorescence lifetime decays of **SC** (8.9 μM) in CH_2Cl_2 with triethylamine (a–c: 0.1, d–f: 1, and g–i: 5 vol%) at room temperature monitored at (a,d,g) 392, (b,e,h) 406, and (c,f,i) 431 nm, measured in a 1 cm cell, where the black lines represent the experimental decays and the red is the corresponding fitting lines.

ref のセンシングデータ

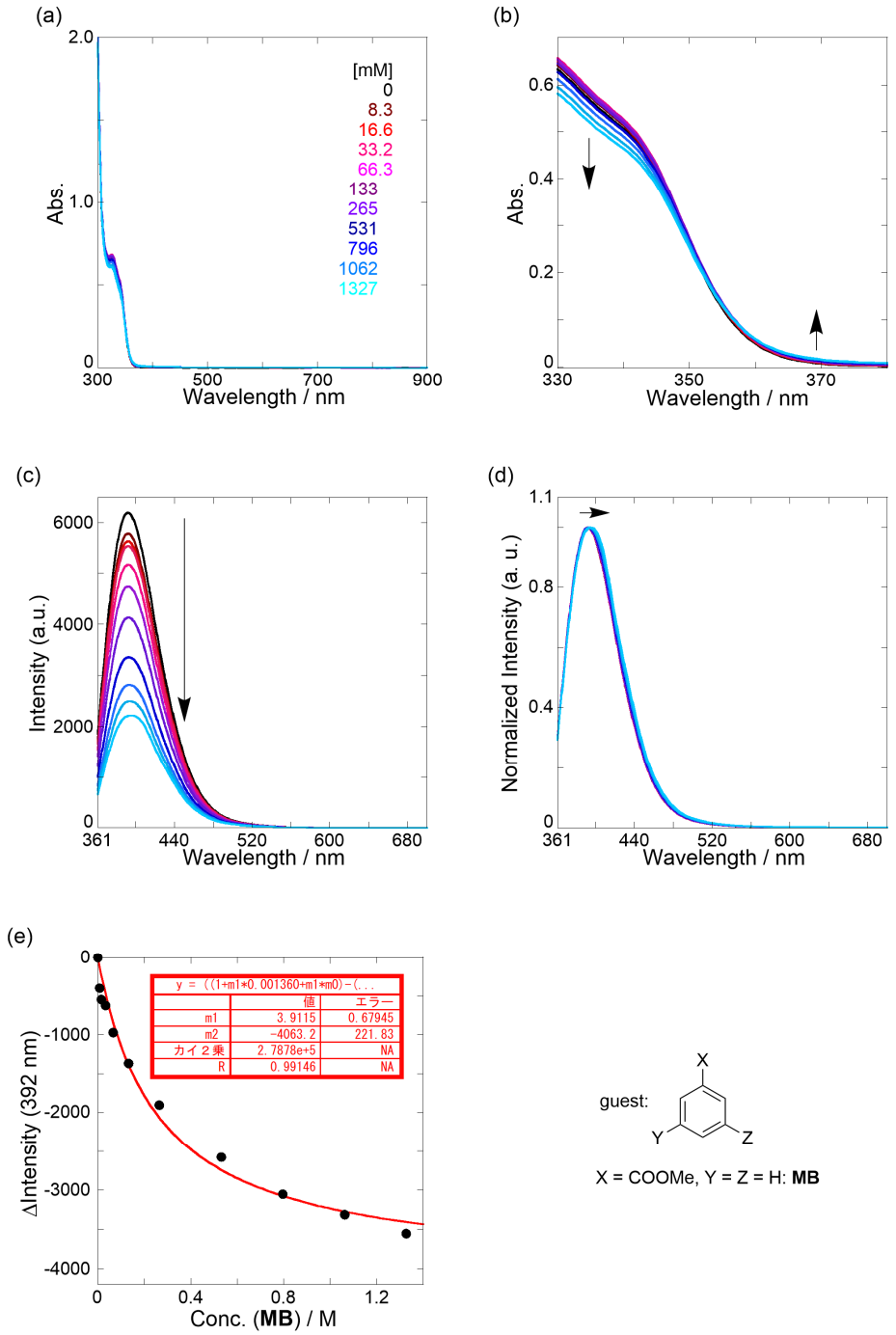


Figure 6-S26. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **ref** (1.36 mM; black) upon addition of **MB** (8.3–1327 mM; from brown to light blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **ref** and **MB** monitored at 392 nm, to determine the association constant at 25 °C.

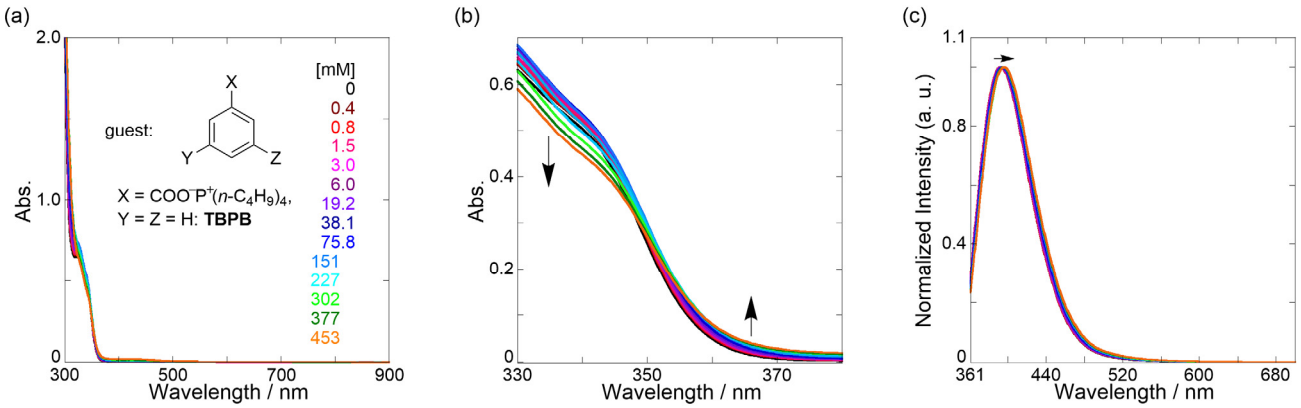


Figure 6-S27. (a) UV/vis spectra of **ref** (1.35 mM; black) upon addition of **TBPB** (0.4–453 mM; from brown to orange) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (c) Normalized spectra of **Figure 6-11a**.

SC のセンシングデータ

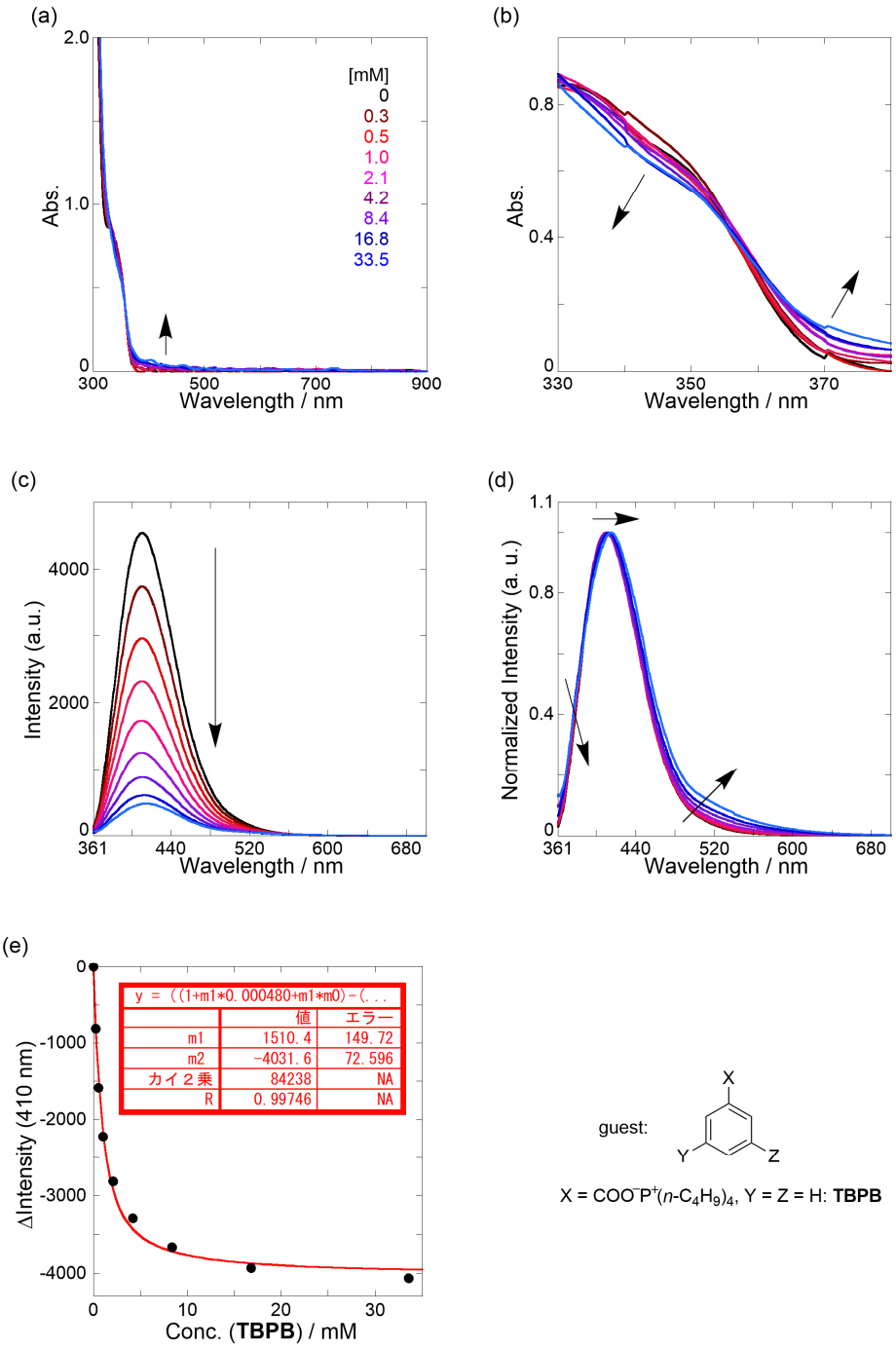


Figure 6-S28. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (480 μM; black) upon addition of **TBPB** (0.3–33.5 mM; from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 5 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TBPB** monitored at 410 nm, to determine the association constant at 5 °C as 1510 ± 150 M^{-1}.

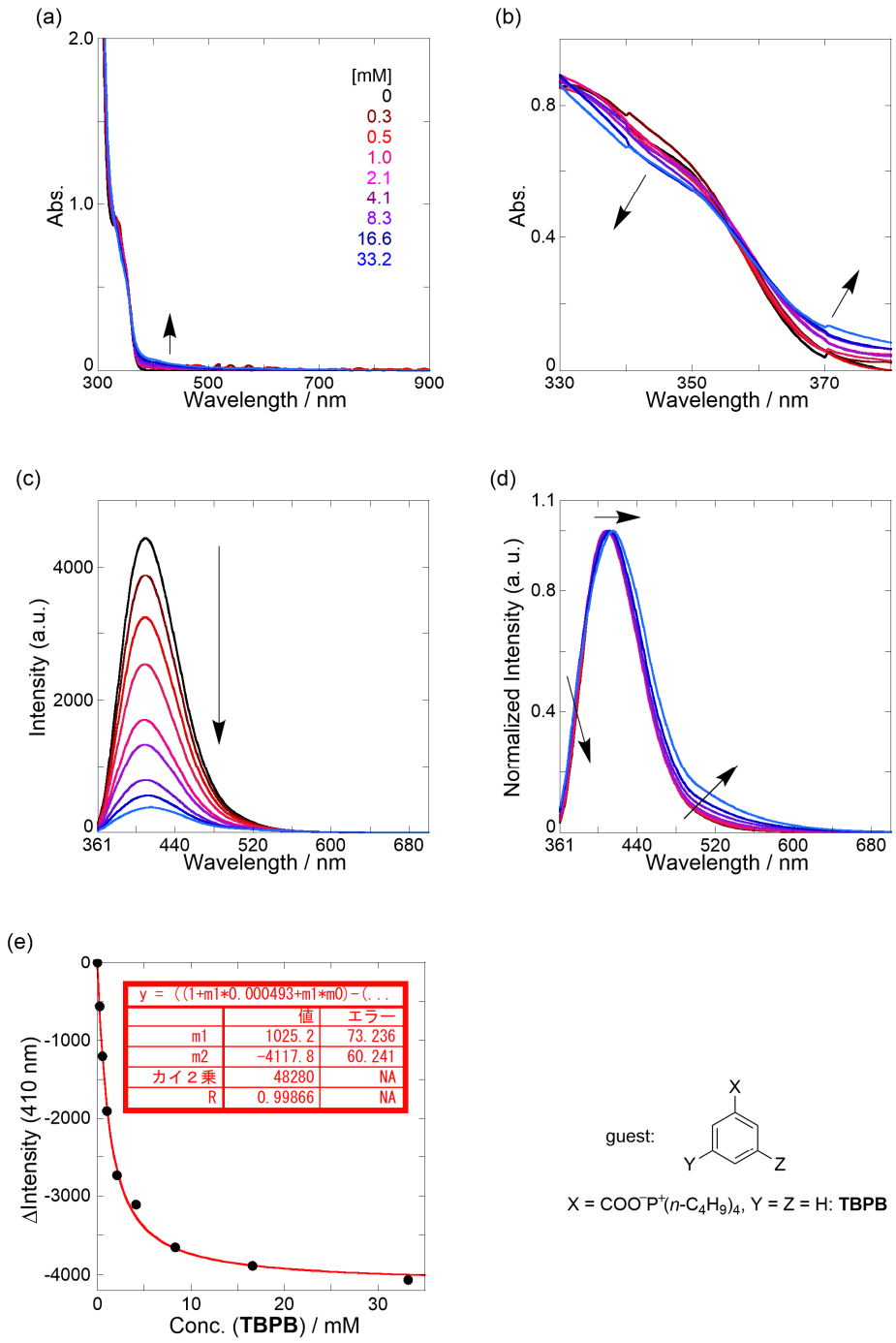


Figure 6-S29. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (493 μM; black) upon addition of **TBPB** (0.3–33.2 mM; from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 15 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TBPB** monitored at 410 nm, to determine the association constant at 15 °C as 1030 ± 70 M^{-1}.

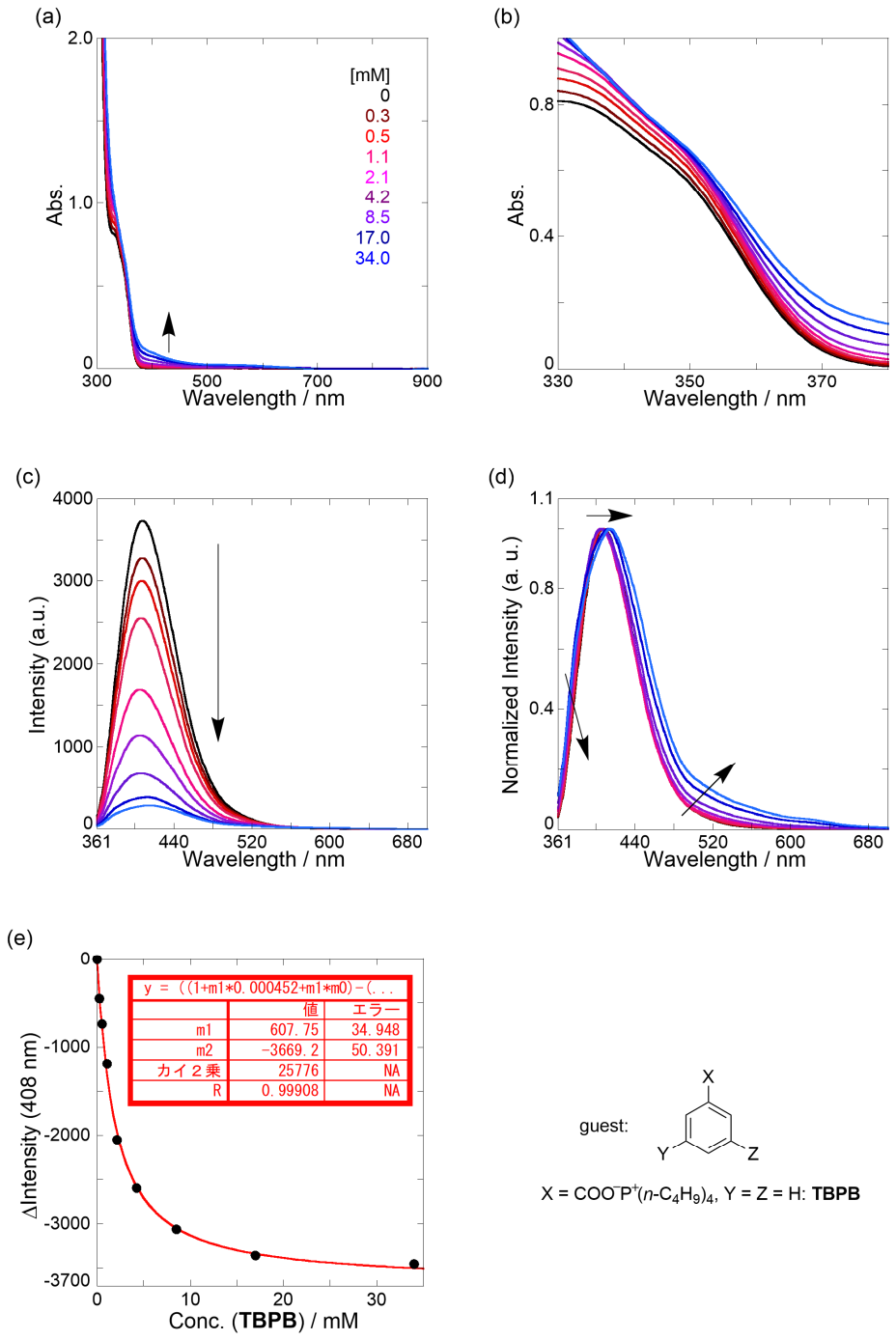


Figure 6-S30. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (452 μM; black) upon addition of **TBPB** (0.3–34.0 mM; from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 35 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TBPB** monitored at 408 nm, to determine the association constant at 35 °C as 610 ± 30 M^{-1}.

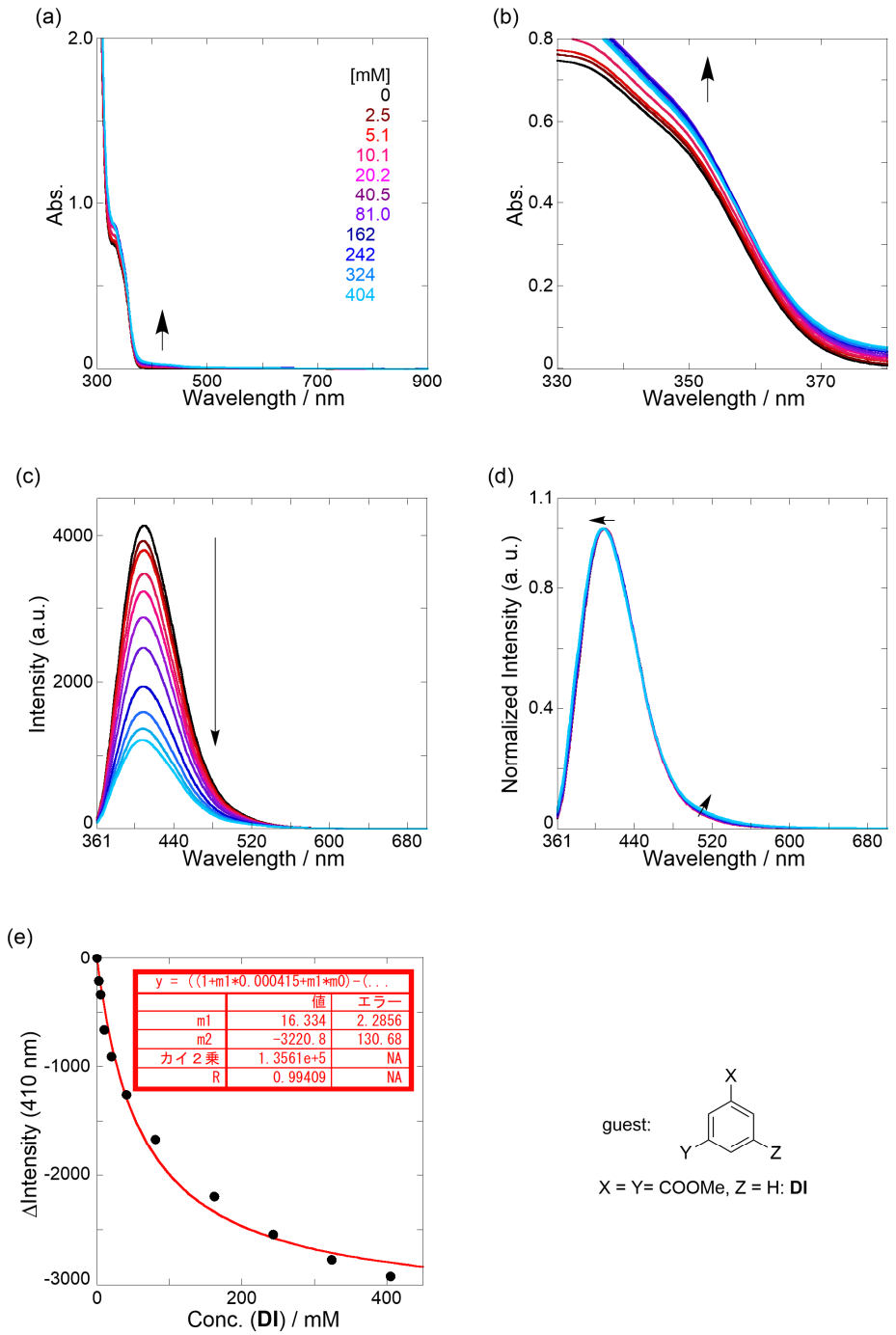


Figure 6-S31. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (415 μM; black) upon addition of **DI** (2.5–404 mM; from brown to light blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **DI** monitored at 410 nm, to determine the association constant at 25 °C as 16 ± 2 M^{-1}.

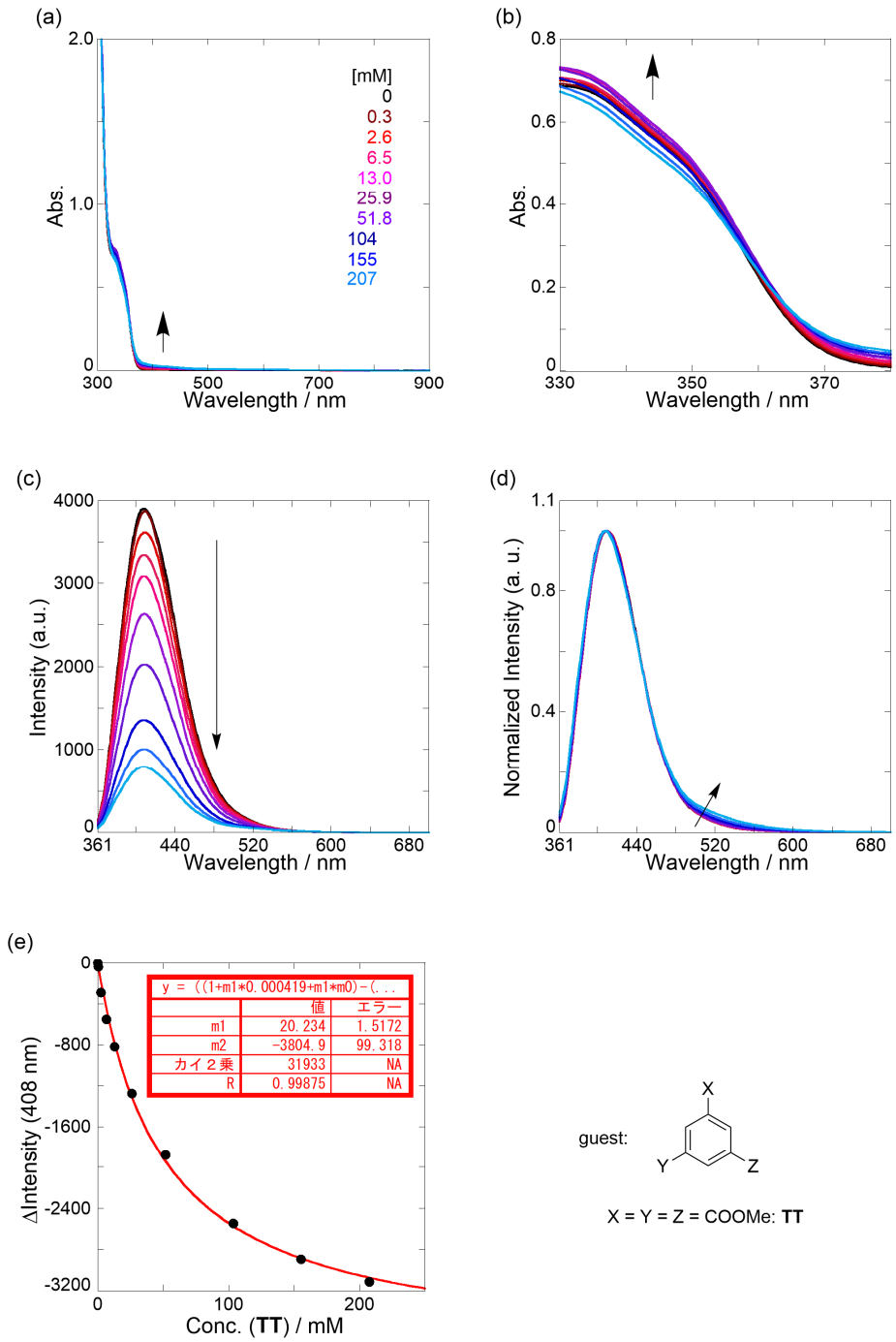


Figure 6-S32. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (419 μM; black) upon addition of **TT** (0.3–207 mM; from brown to sky blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TT** monitored at 408 nm, to determine the association constant at 25 °C as 20 ± 2 M^{-1}.

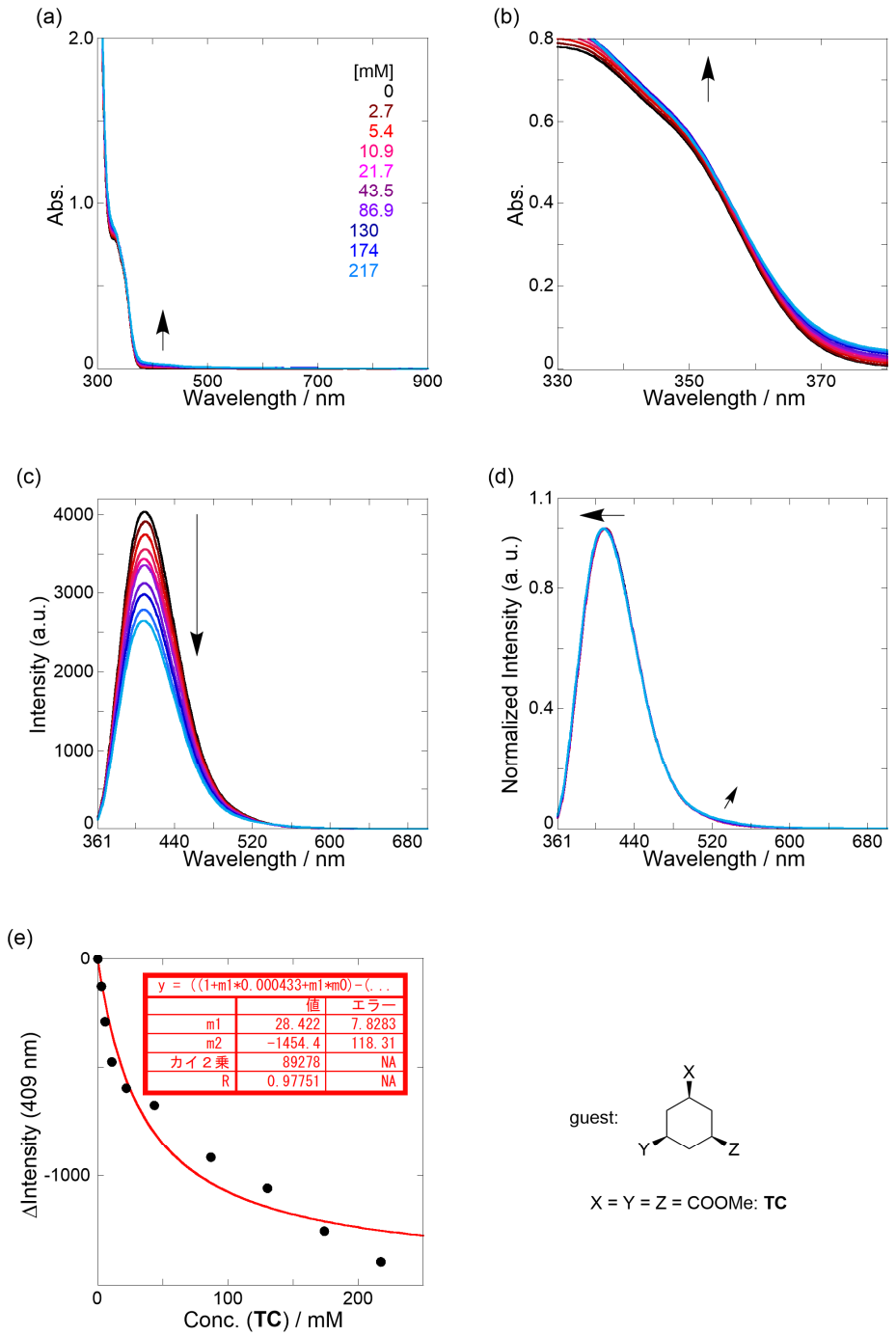


Figure 6-S33. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (433 μM; black) upon addition of **TC** (2.7–217 mM; from brown to sky blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TC** monitored at 408 nm, to determine the association constant at 25 °C as 28 ± 8 M^{-1}.

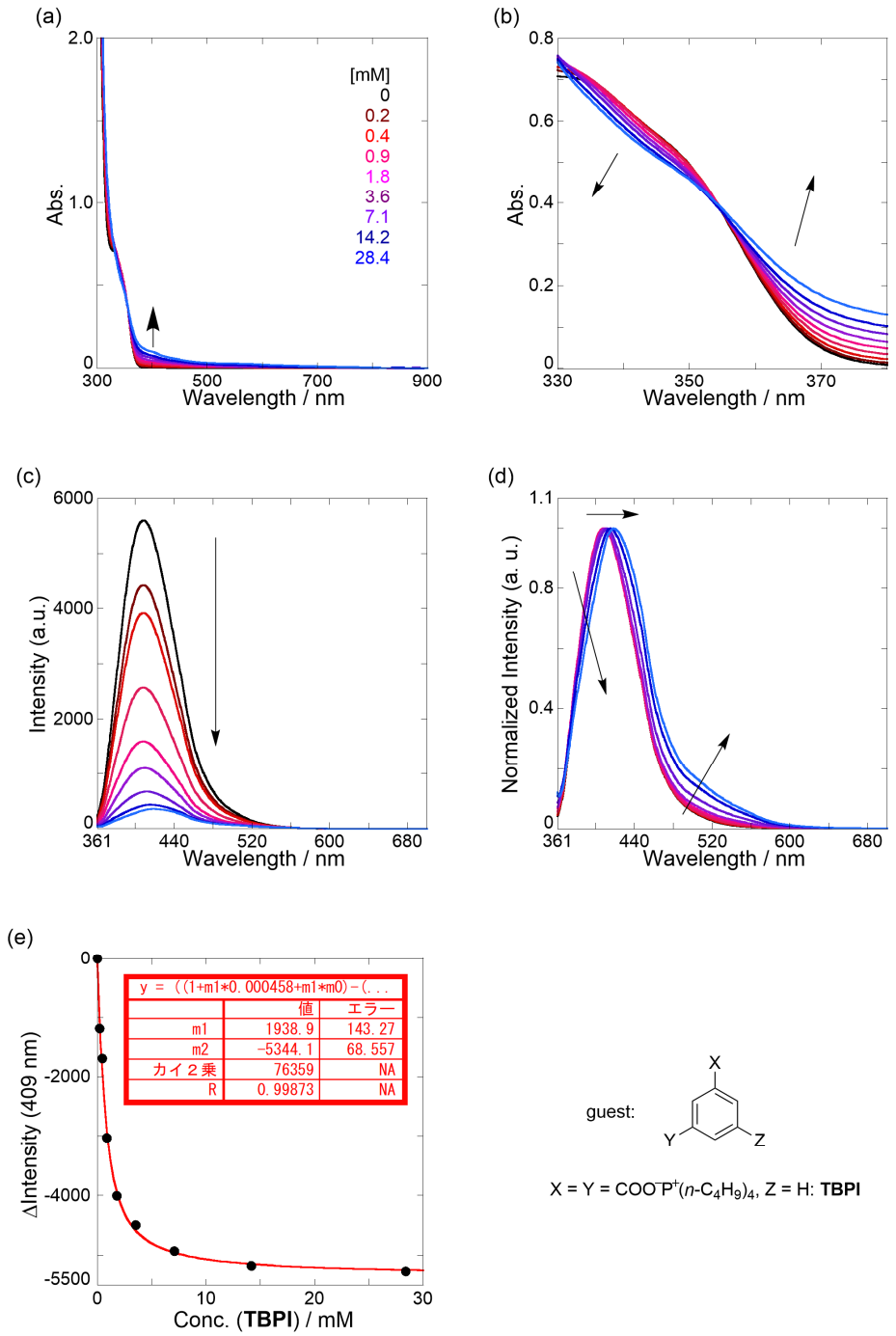


Figure 6-S34. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (458 μM; black) upon addition of **TBPI** (0.2–28.4 mM; from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TBPI** monitored at 409 nm, to determine the association constant at 25 °C as 1940 ± 140 M^{-1}.

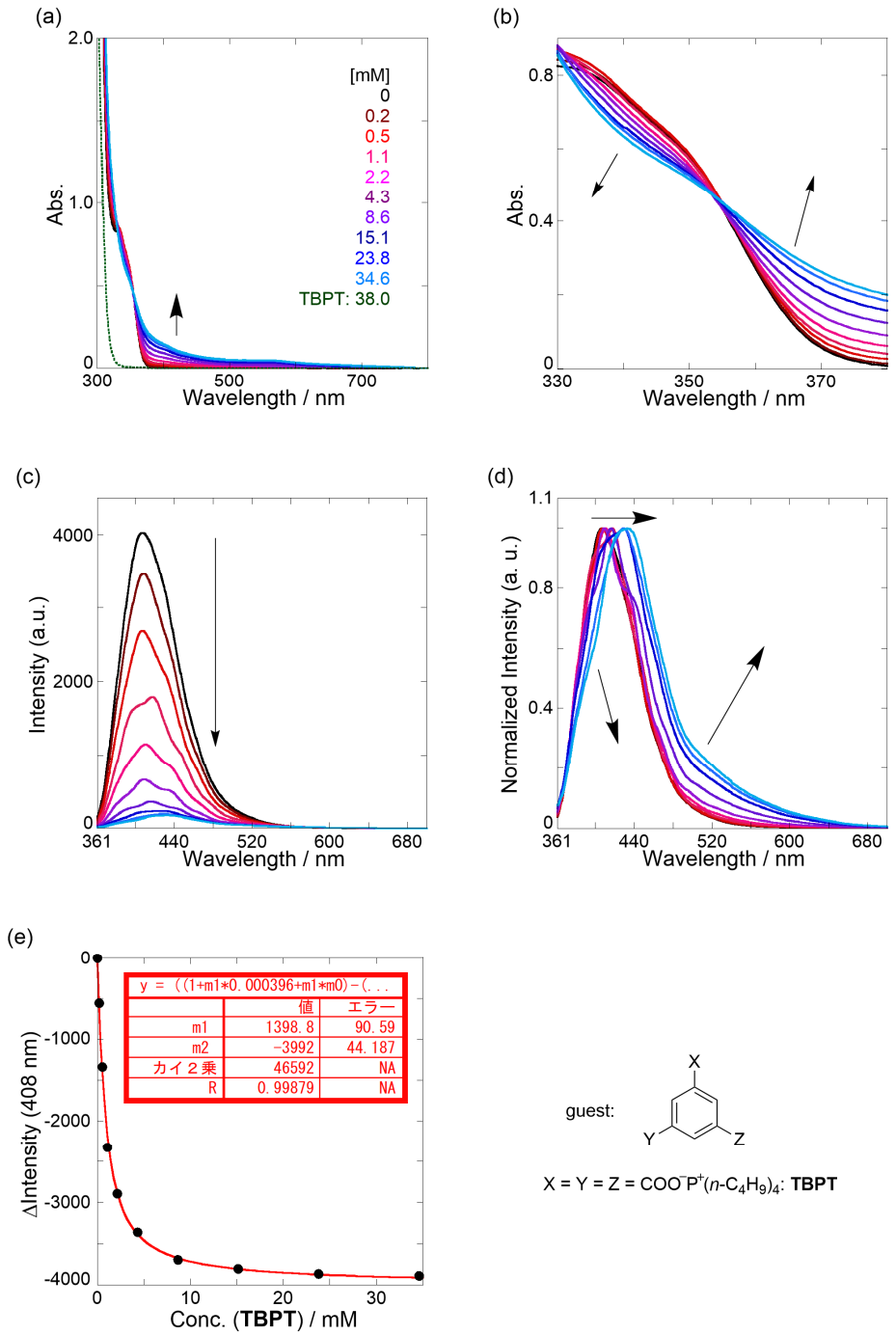


Figure 6-S35. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (396 μM; black) upon addition of **TBPT** (0.2–34.6 mM; from brown to sky blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TBPT** monitored at 408 nm, to determine the association constant at 25 °C. The green dotted line in (a) represents UV spectra of **TBPT** (38.0 mM) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell as 1400 ± 90 M^{-1}.

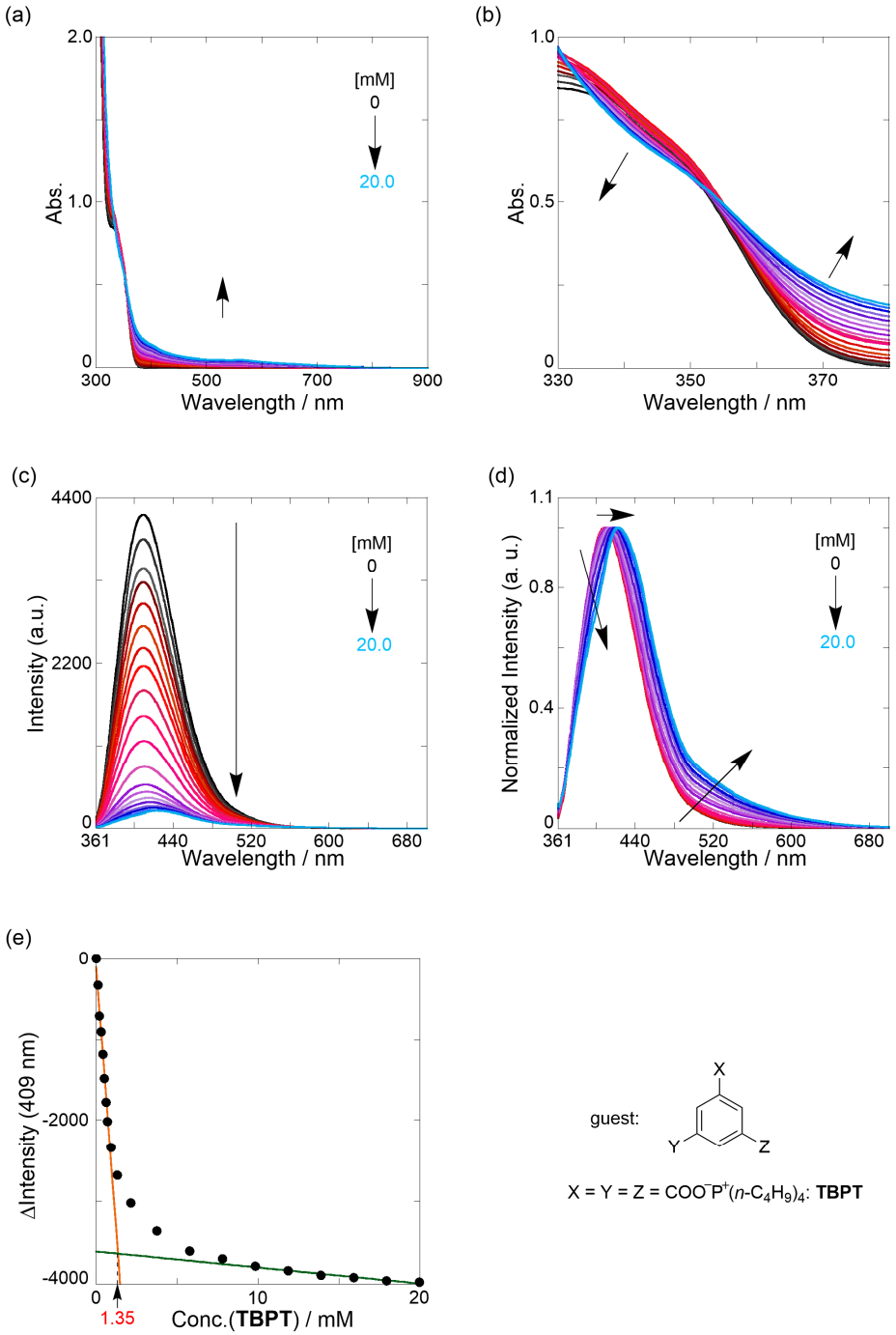


Figure 6-S36. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (460 μM; black) upon addition of **TBPT** (0.1–20.0 mM; from brown to sky blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Fluorescence intensity changes at 409 nm of **SC** (460 μM) as a function of the **TBPT** concentration (orange; r = 0.994, green; r = 0.985).

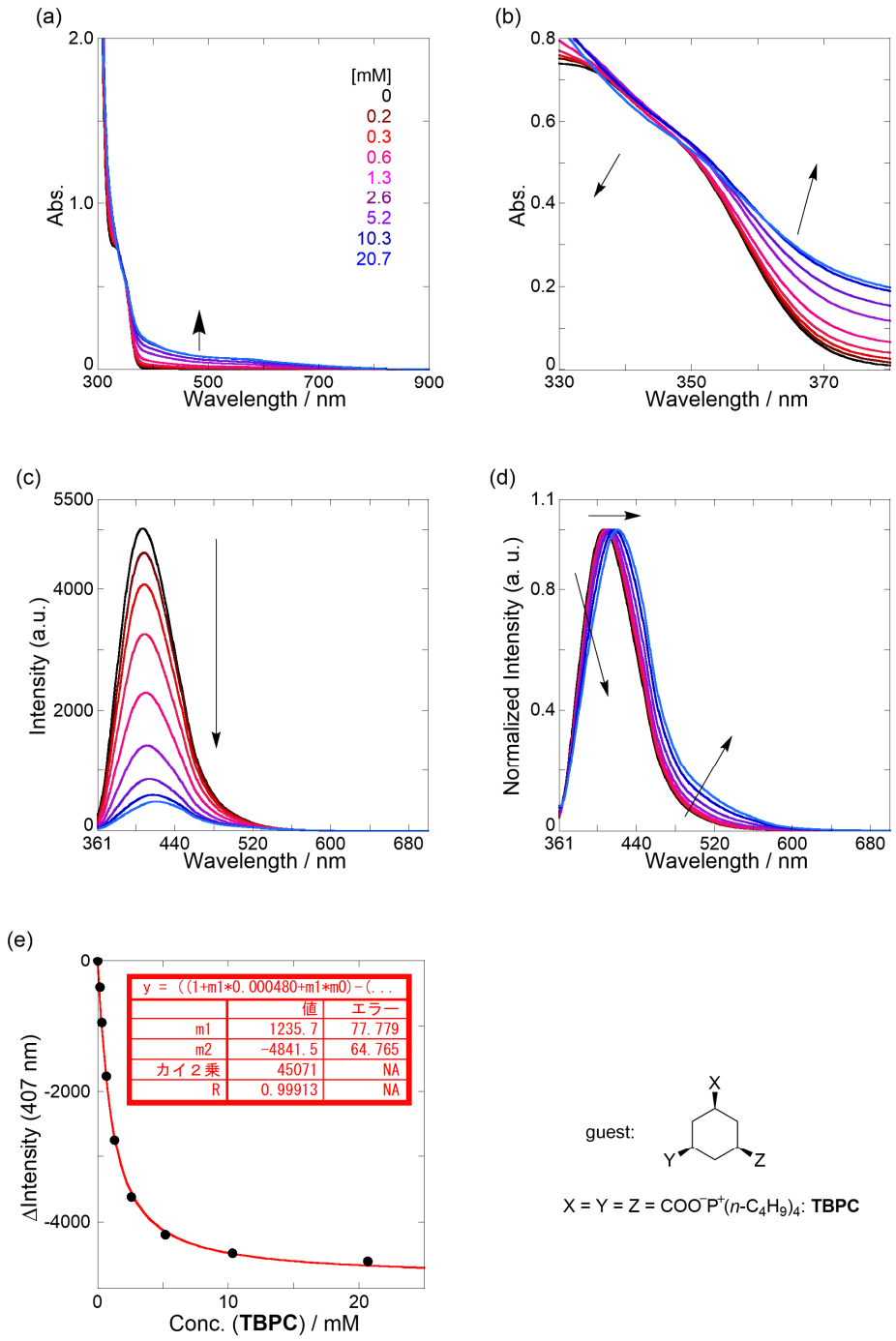


Figure 6-S37. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (480 μM; black) upon addition of **TBPC** (0.2–20.7 mM; from brown to blue) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and **TBPC** monitored at 407 nm, to determine the association constant at 25 °C as 1240 ± 80 M^{-1}.

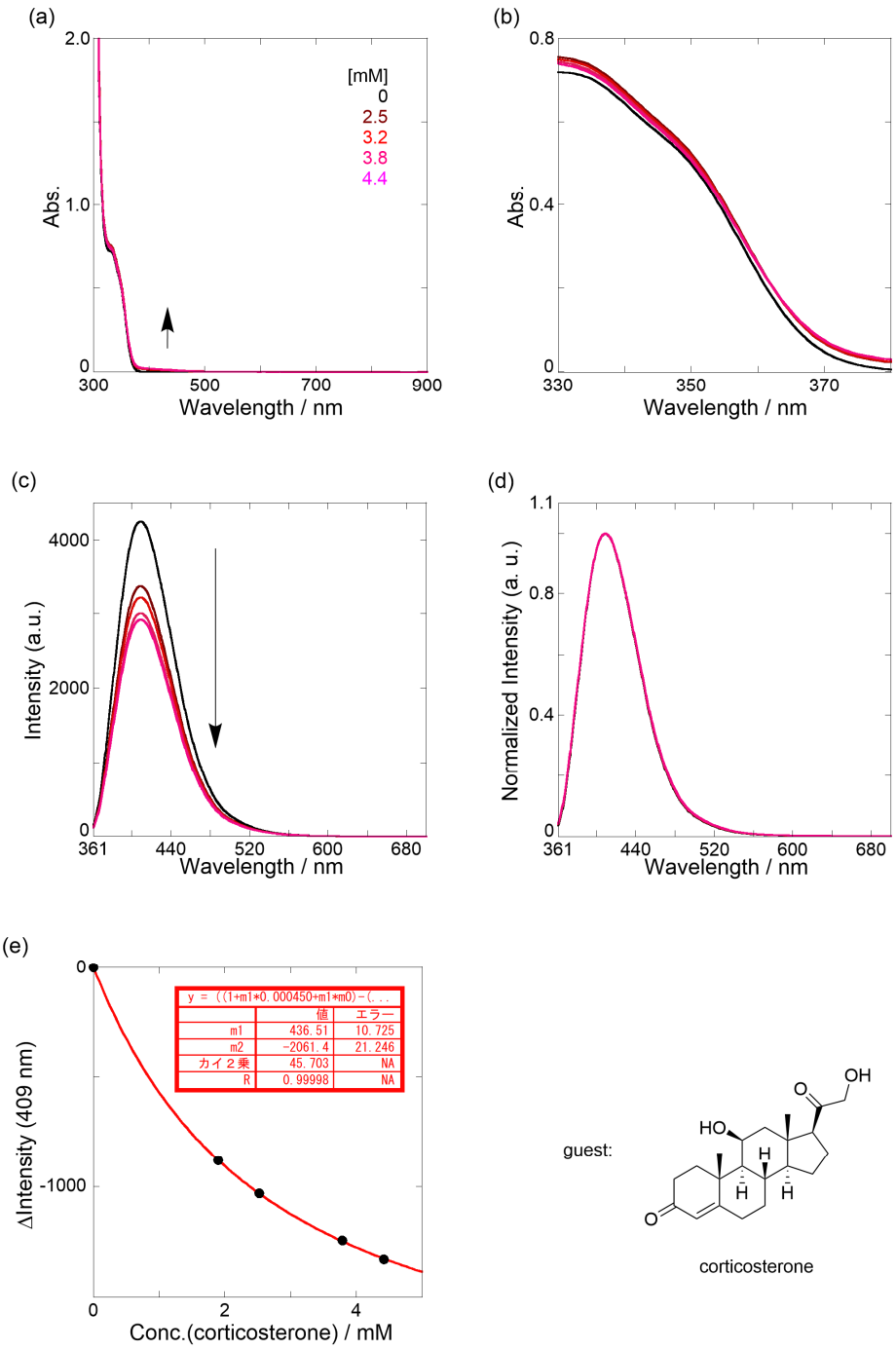


Figure 6-S38. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (420 μM; black) upon addition of corticosterone (2.5–4.4 mM; from brown to pink) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and corticosterone monitored at 409 nm, to determine the association constant at 25 °C as 440 ± 10 M^{-1}.

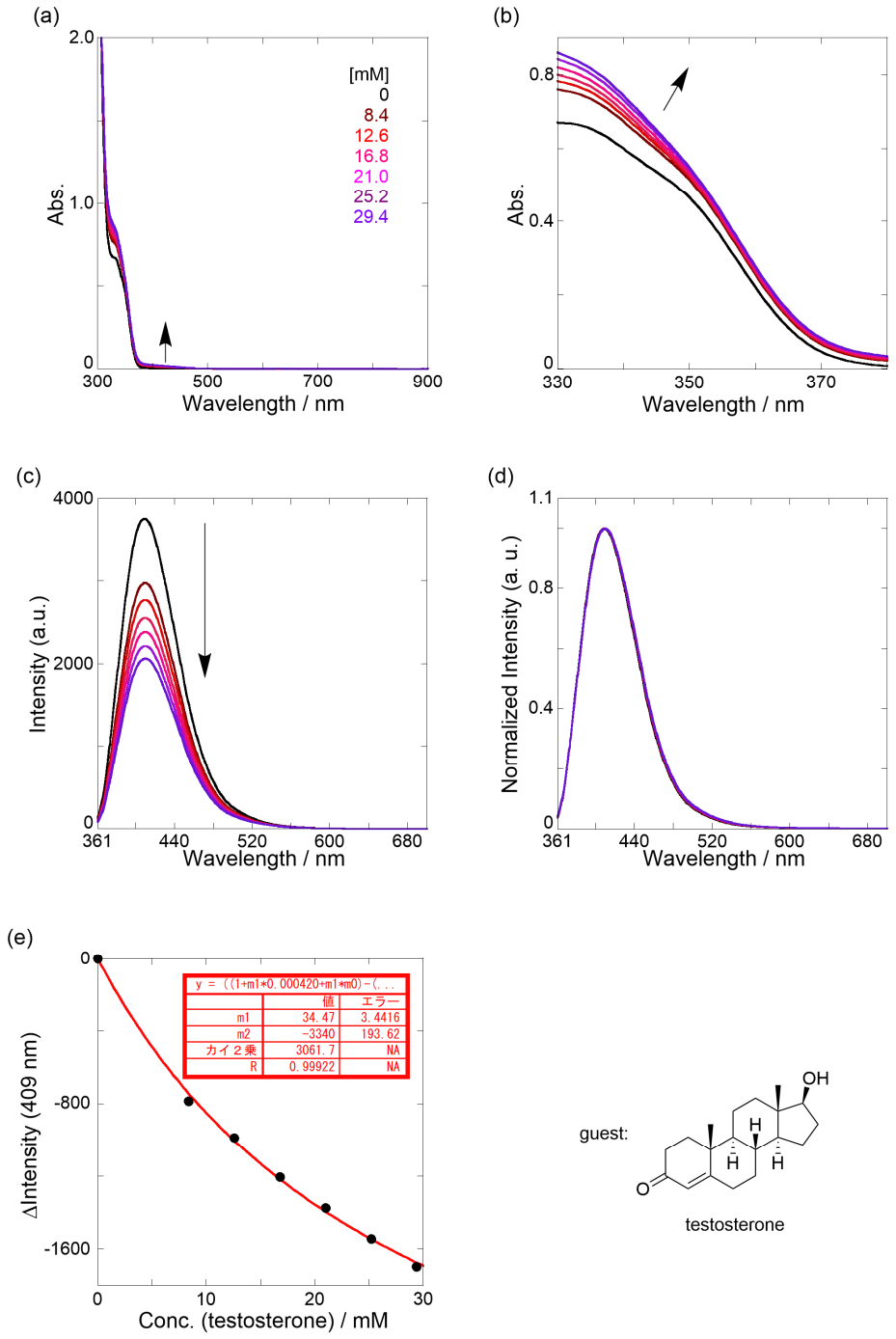


Figure 6-S39. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (420 μM; black) upon addition of testosterone (8.4–29.4 mM; from brown to violet) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and testosterone monitored at 409 nm, to determine the association constant at 25 °C as 34 ± 3 M^{-1}.

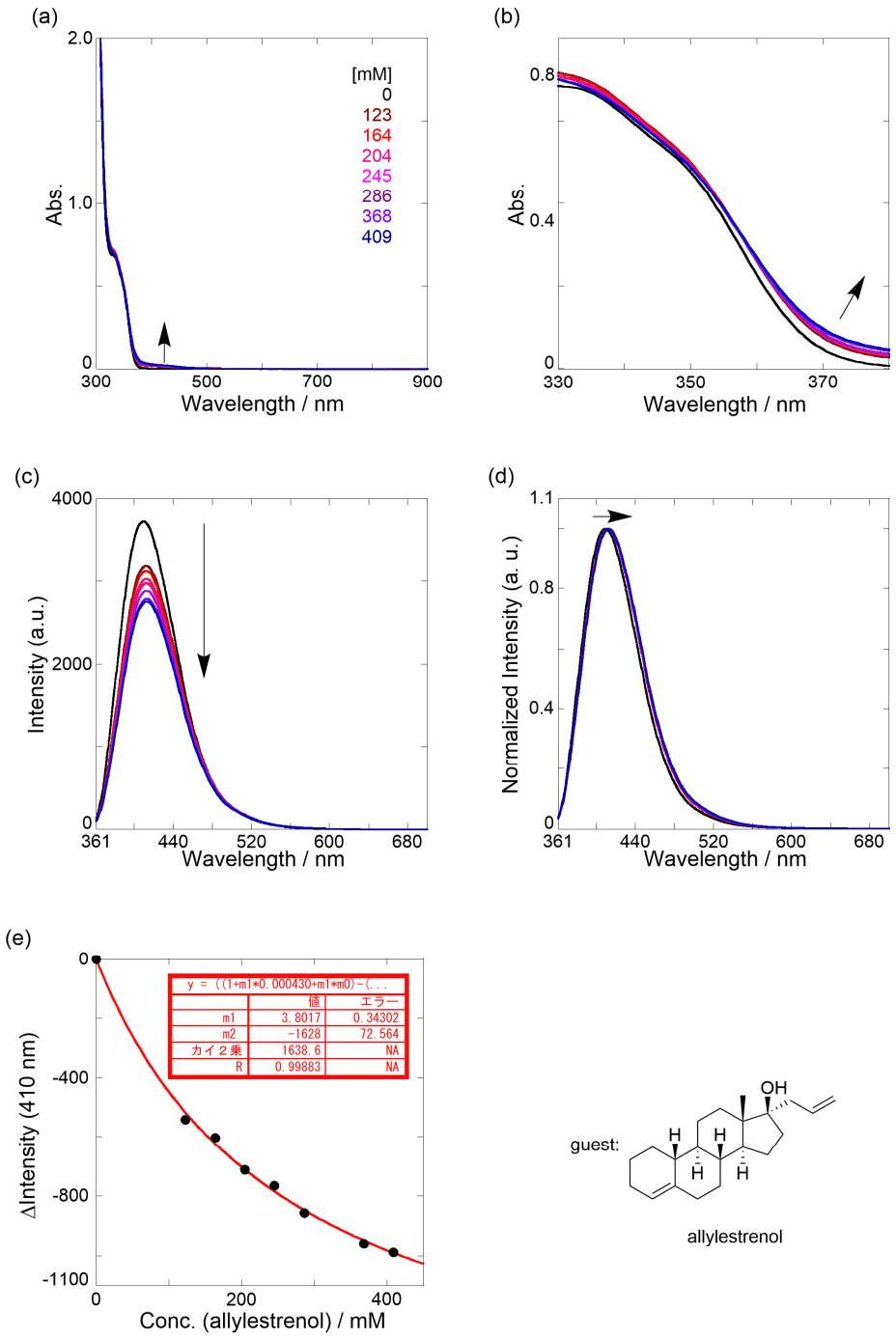


Figure 6-S40. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 351 nm) spectra of **SC** (420 μM; black) upon addition of allylestrenol (123–409 mM; from brown to navy) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC** and allylestrenol monitored at 410 nm, to determine the association constant at 25 °C as 4 ± 0.3 M^{-1}.

ヘテロ超分子ポリマー形成の解析

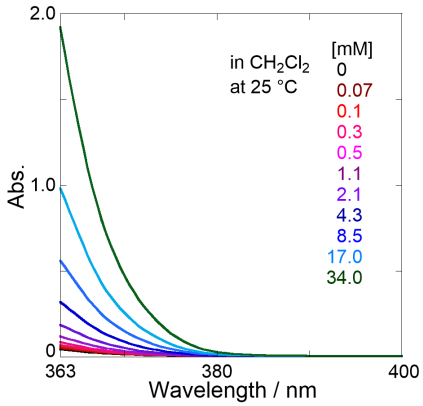


Figure 6-S41. (a) UV spectra of **SC** (128 μM; black) upon addition of **sumanene** (0.07–34.0 mM; from brown to green) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell.

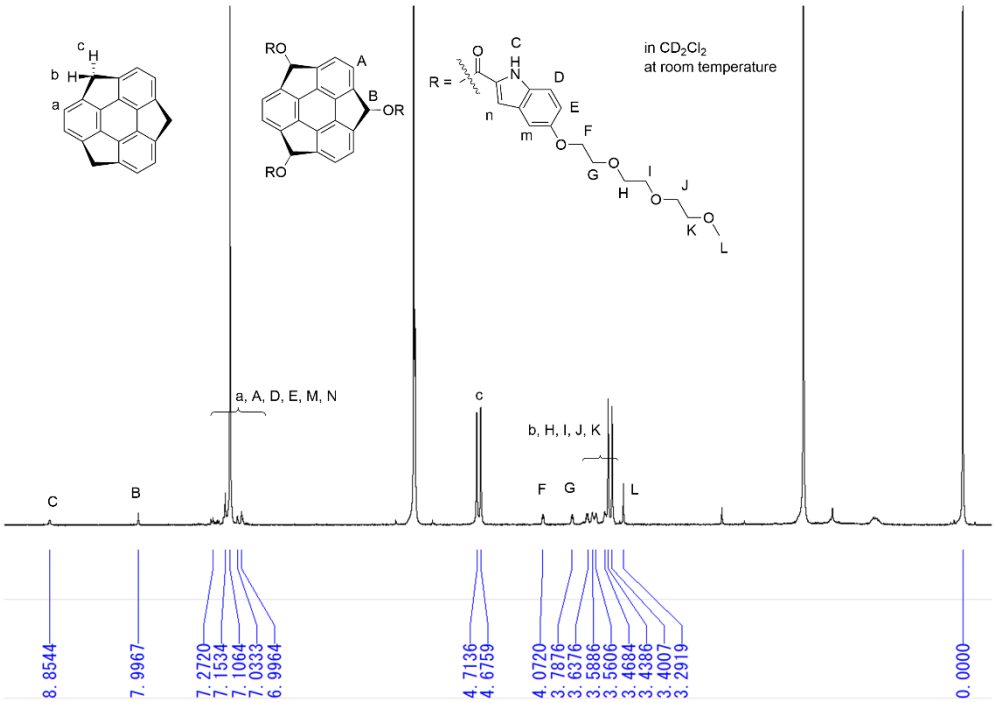


Figure 6-S42. ^{1}H NMR of **SC** (447 μM) and **sumanene** (9.09 mM) in CD_2Cl_2 at room temperature for DOSY measurement.

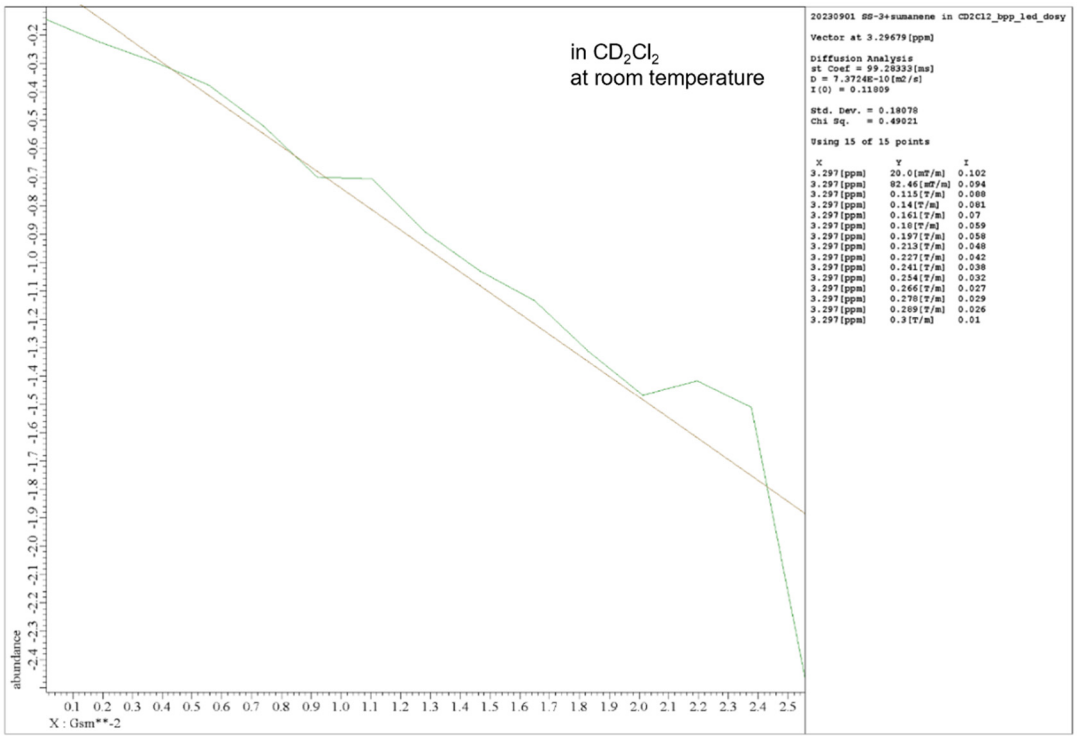


Figure 6-S43. Diffusion analysis at 3.30 ppm of **SC** (447 µM) and **sumanene** (9.09 mM) in CD_2Cl_2 at room temperature (23.7 °C).

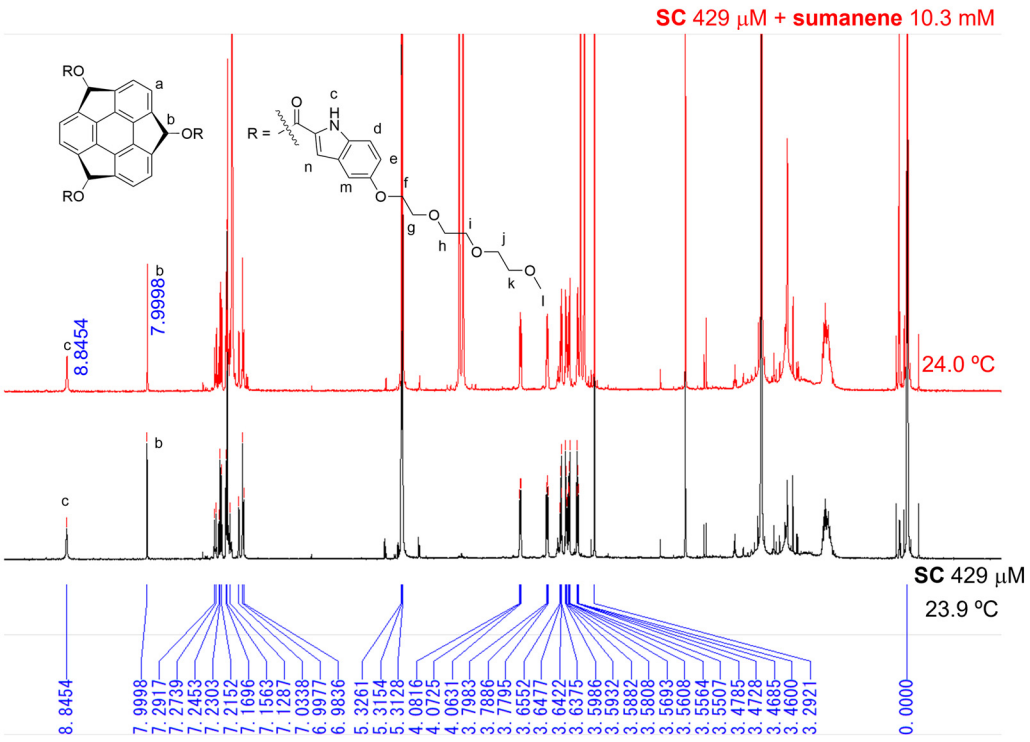


Figure 6-S44. ^{1}H NMR spectra of **SC** (429 µM, black) with **sumanene** (10.3 mM, red) in CD_2Cl_2 at room temperature.

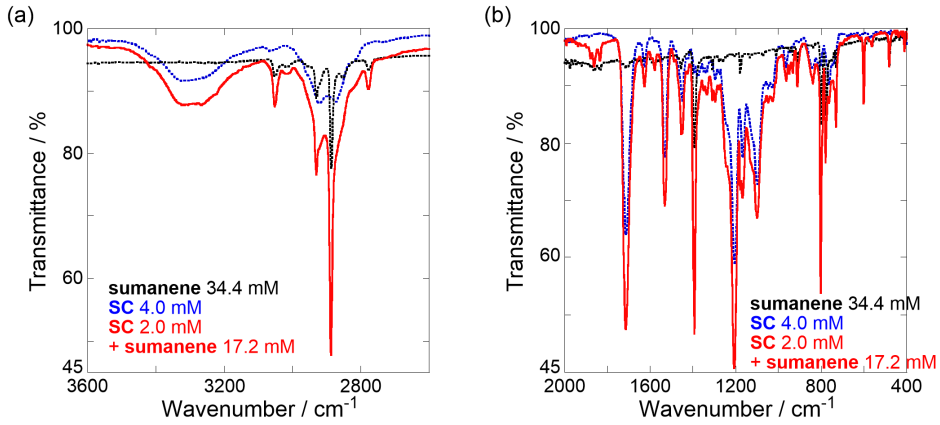


Figure 6-S45. (a,b) IR spectra of **sumanene** (34.4 mM, black), **SC** (4.0 mM, blue), and **SC** (2.0 mM) with **sumanene** (17.2 mM, red).

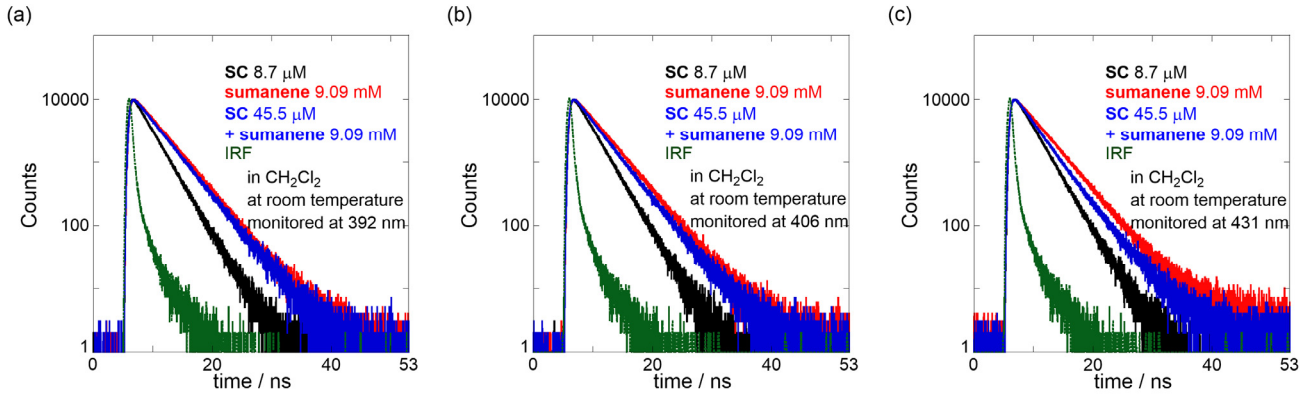


Figure 6-S46. Fluorescence lifetime decays of **SC** (8.7 μM, black), **sumanene** (9.09 mM, red), and **SC** (45.5 μM) with **sumanene** (9.09 mM, blue) in CH_2Cl_2 at room temperature, monitored at (a) 392, (b) 406, and (c) 431 nm, measured in 1 cm cell, where the green dotted lines represent instrument response function (IRF).

Table 6-S2. Fluorescence lifetimes of **SC**, **sumanene**, and SC with **sumanene** in CH_2Cl_2 at room temperature.

SC / μM	**sumanene** / mM	λ_{em} / nm	τ_1 / nm	A_1	τ_2 / nm	A_2	τ_3 / nm	A_3	τ_4 / nm	A_4	χ^2
0	9.09	392							3.7		1.1
		406							3.8		1.2
		431							3.8		1.1
8.7	0	392	0.4	0.03	2.5	0.97					1.0
		406			2.6						1.3
		431			2.5	1.05	0.3	-0.05			1.1
45.5	9.09	392			2.7	0.16			3.7[a]	0.84	1.1
		406			2.8	0.30			3.7[a]	0.70	1.1
		431			2.5	0.44	0.4	-0.03	3.7	0.59	1.0

a: fixed.

SC•(sumanene)$_n$ によるモデルゲスト分子のセンシング

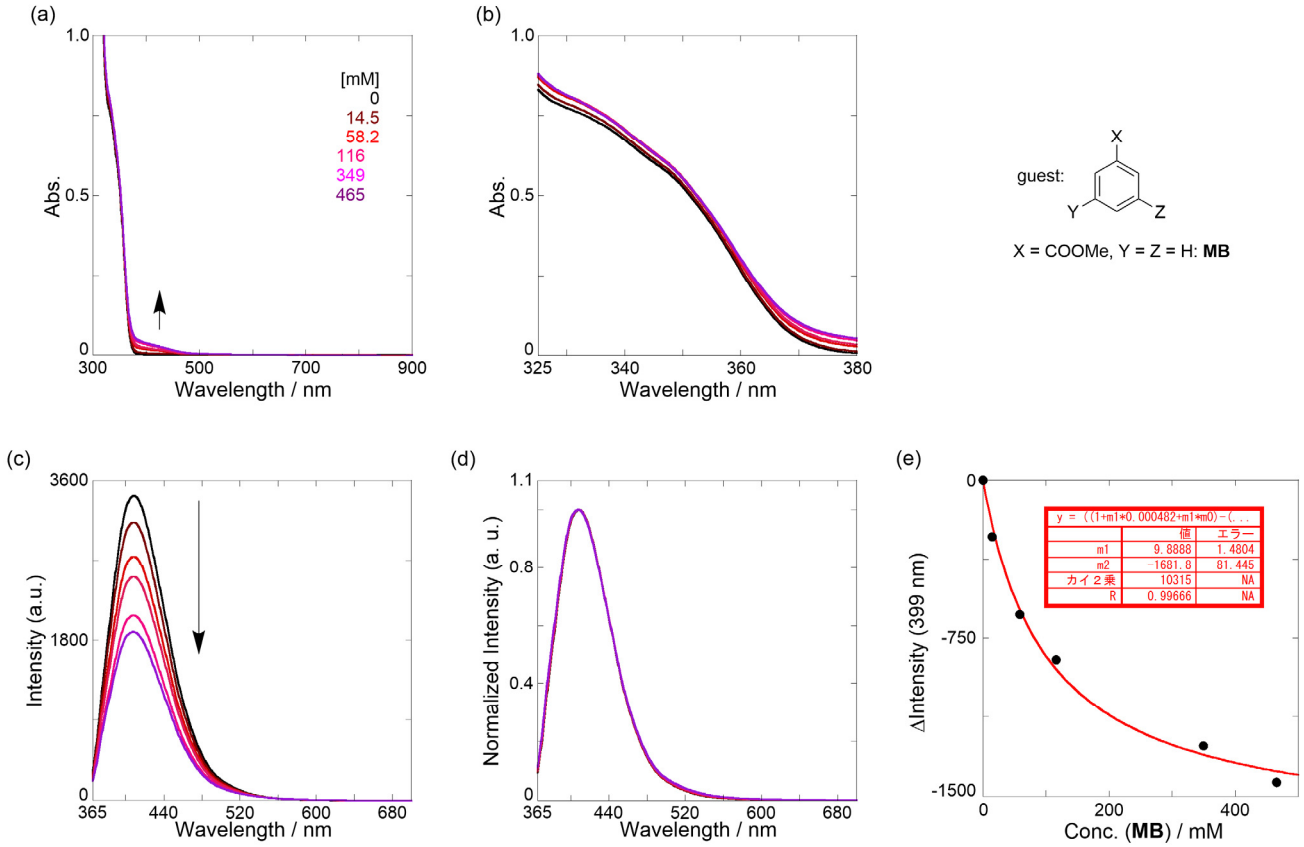


Figure 6-S47. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 355 nm) of **SC** (432 μM) with **sumanene** (552 μM, DP: 1.5, black) upon addition of **MB** (14.5–465 mM; from brown to purple) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)$_n$** and **MB** monitored at 399 nm, to determine the association constant at 25 °C as 10 ± 1 M^{-1}.

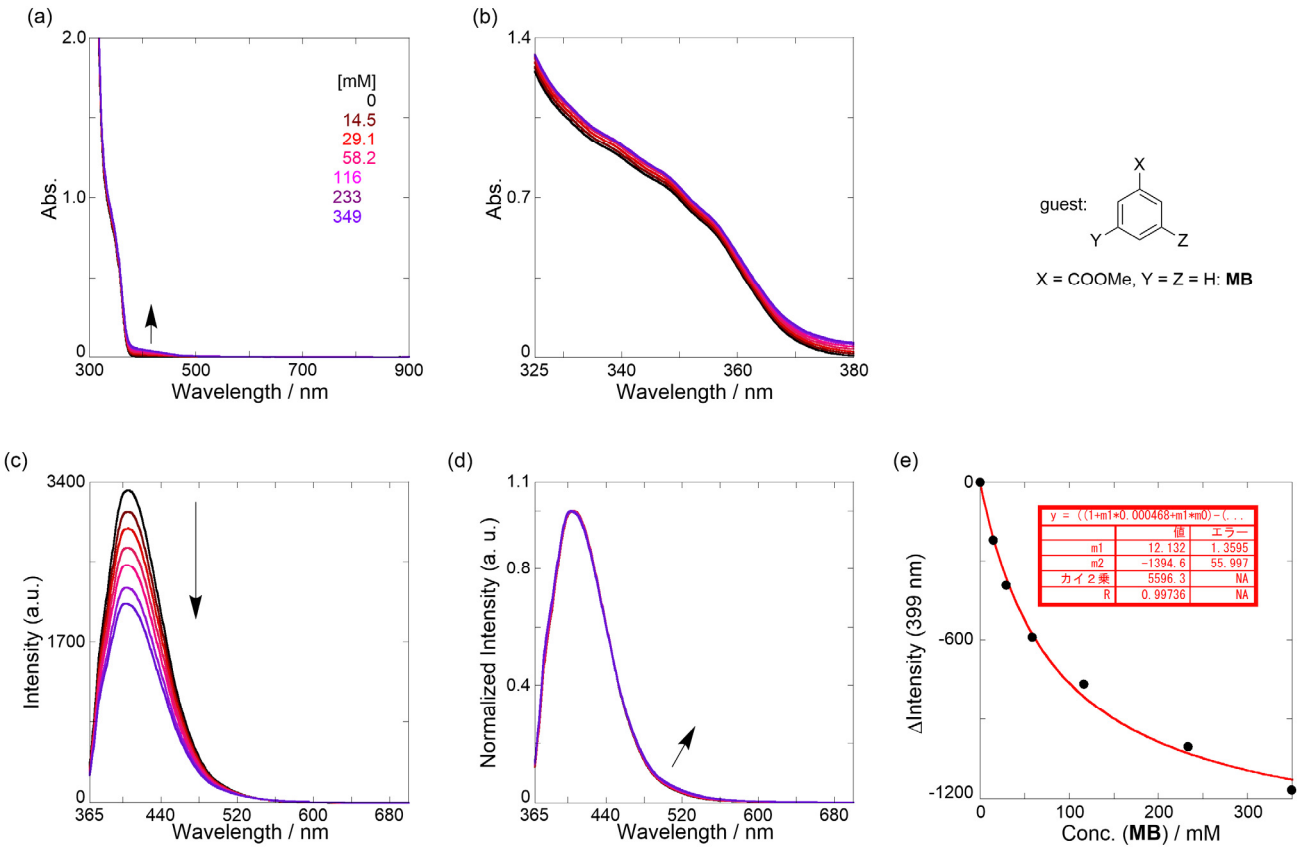


Figure 6-S48. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 355 nm) of **SC** (468 μM) with **sumanene** (2.06 mM, DP: 2.0, black) upon addition of **MB** (14.5–349 mM; from brown to violet) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC**•(**sumanene**)$_n$ and **MB** monitored at 399 nm, to determine the association constant at 25 °C as 12 ± 1 M^{-1}.

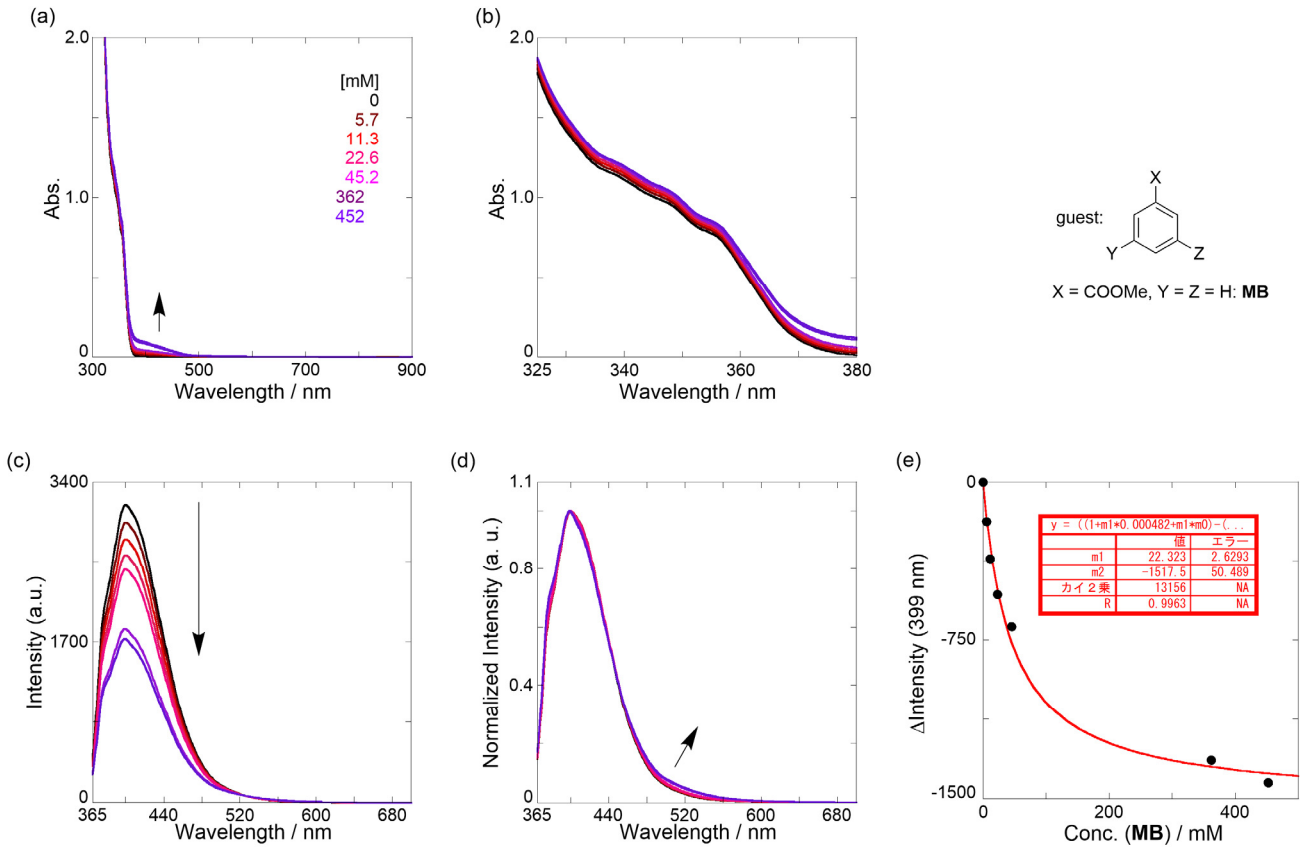


Figure 6-S49. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 355 nm) of **SC** (482 μM) with **sumanene** (4.43 mM, DP: 2.5, black) upon addition of **MB** (5.7–452 mM; from brown to violet) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC**•(**sumanene**)$_n$ and **MB** monitored at 399 nm, to determine the association constant at 25 °C as 22 ± 3 M^{-1}.

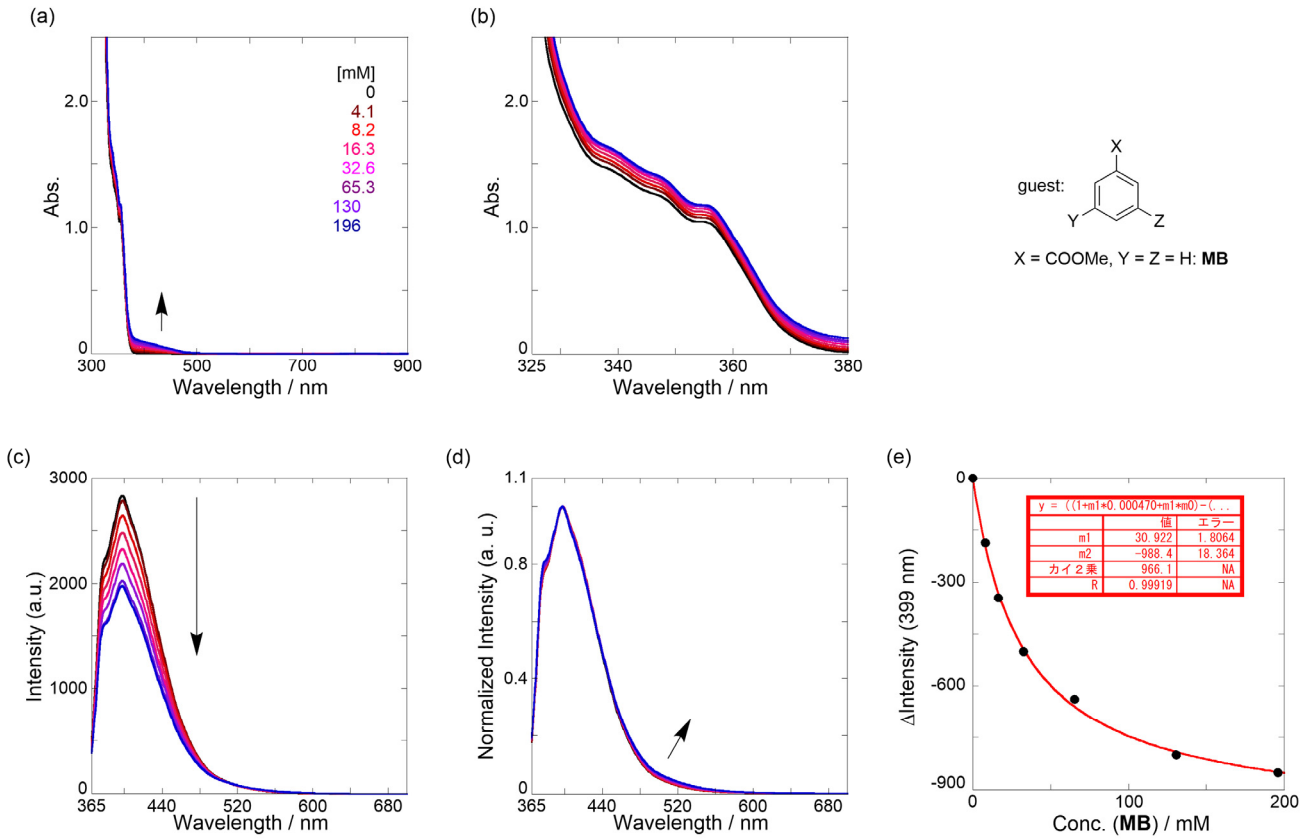


Figure 6-S50. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 355 nm) of **SC** (470 μM) with **sumanene** (7.28 mM, DP: 3.0, black) upon addition of **MB** (4.1–196 mM; from brown to navy) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC**•(**sumanene**)$_n$ and **MB** monitored at 399 nm, to determine the association constant at 25 °C as 30 ± 2 M^{-1}.

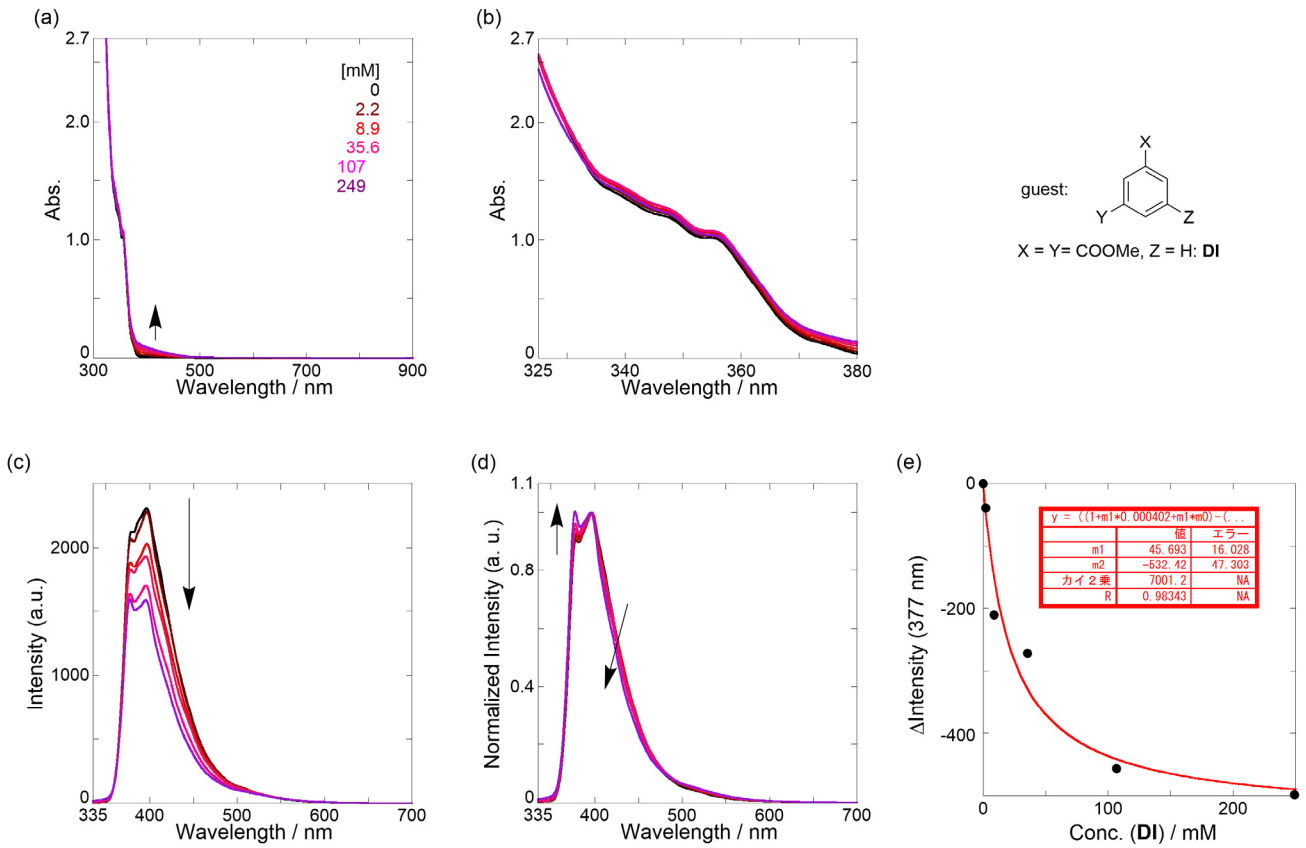


Figure 6-S51. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 325 nm) of **SC** (402 μM) with **sumanene** (8.72 mM, DP: 3.2, black) upon addition of **DI** (2.2–249 mM, from brown to purple) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **DI** monitored at 377 nm, to determine the association constant at 25 °C as 46 ± 16 M^{-1}.

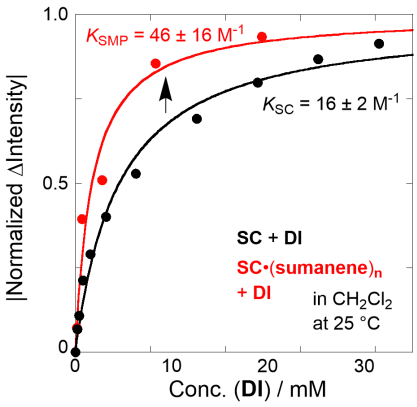


Figure 6-S52. Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **DI** monitored at 377 (red) or 410 (black) nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer system and black line is **SC** one, respectively.

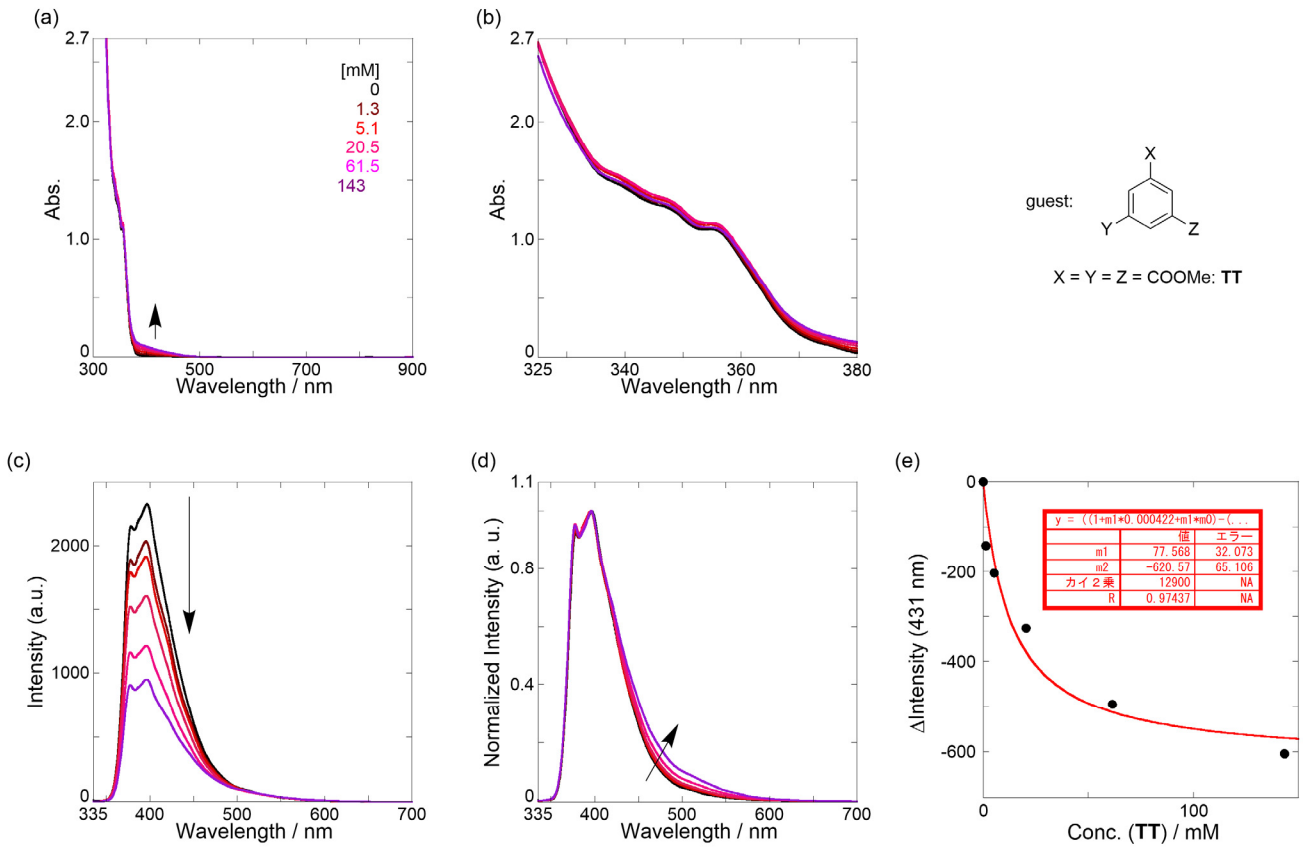


Figure 6-S53. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 325 nm) of **SC** (422 μM) with **sumanene** (9.02 mM, DP: 3.2, black) upon addition of **TT** (1.3–143 mM; from brown to purple) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TT** monitored at 431 nm, to determine the association constant at 25 °C as 78 ± 32 M^{-1}.

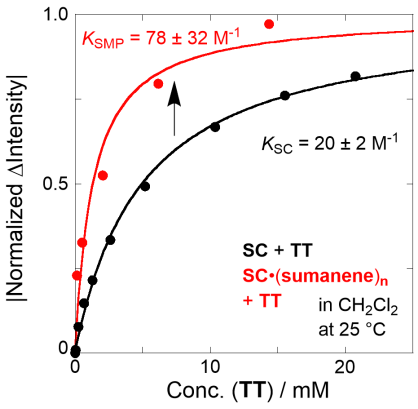


Figure 6-S54. Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TT** monitored at 431 (red) or 410 (black) nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer system and black line is **SC** one, respectively.

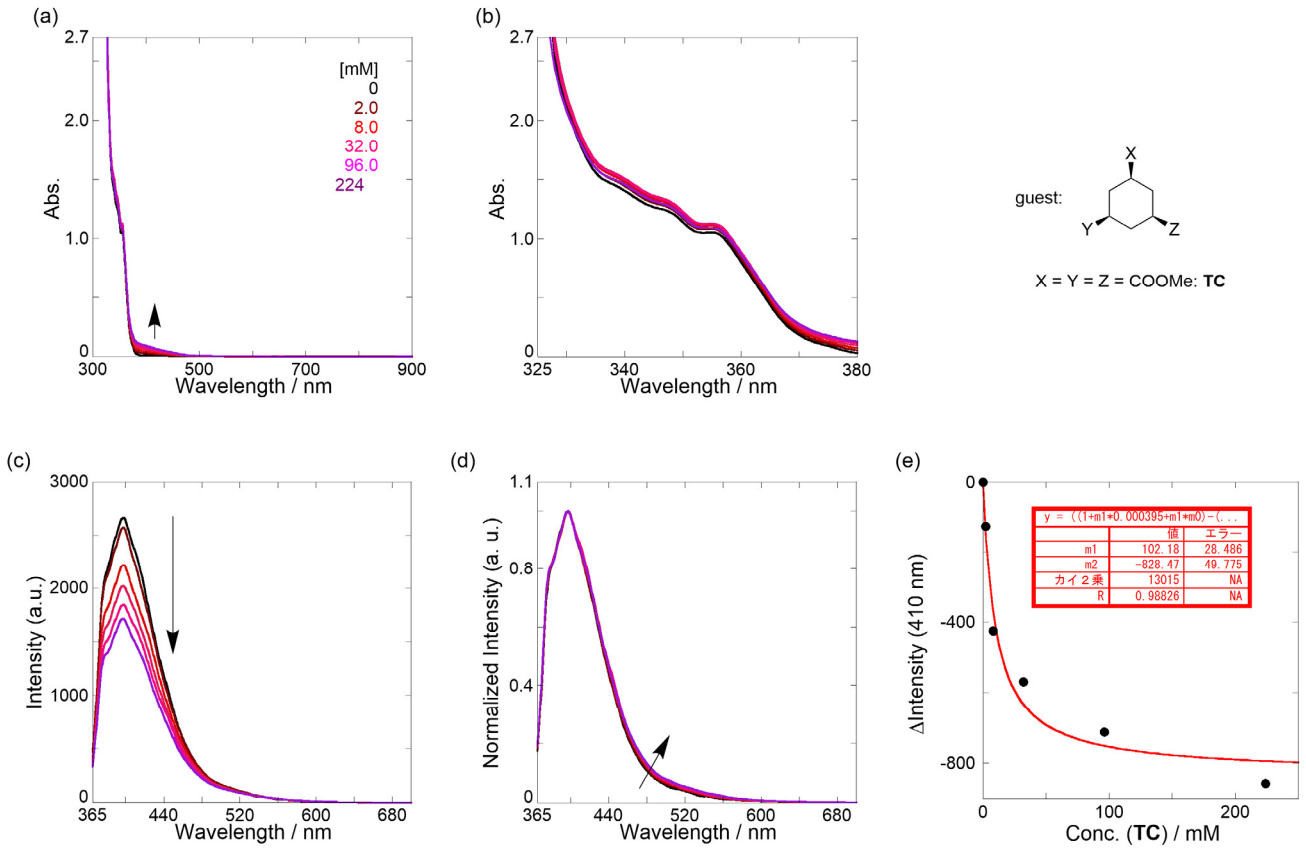


Figure 6-S55. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 355 nm) of **SC** (395 μM) with **sumanene** (8.99 mM, DP: 3.2, black) upon addition of **TC** (2.0–224 mM; from brown to purple) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TC** monitored at 410 nm, to determine the association constant at 25 °C as 102 ± 28 M^{-1}.

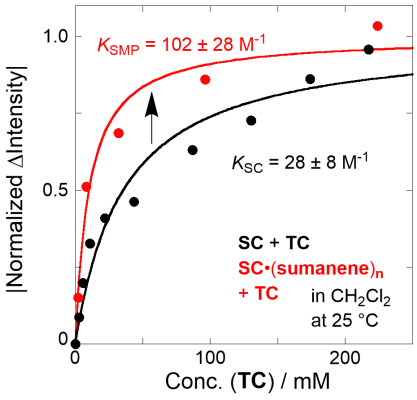


Figure 6-S56. Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TC** monitored at 410 (red) or 409 (black) nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer system and black line is **SC** one, respectively.

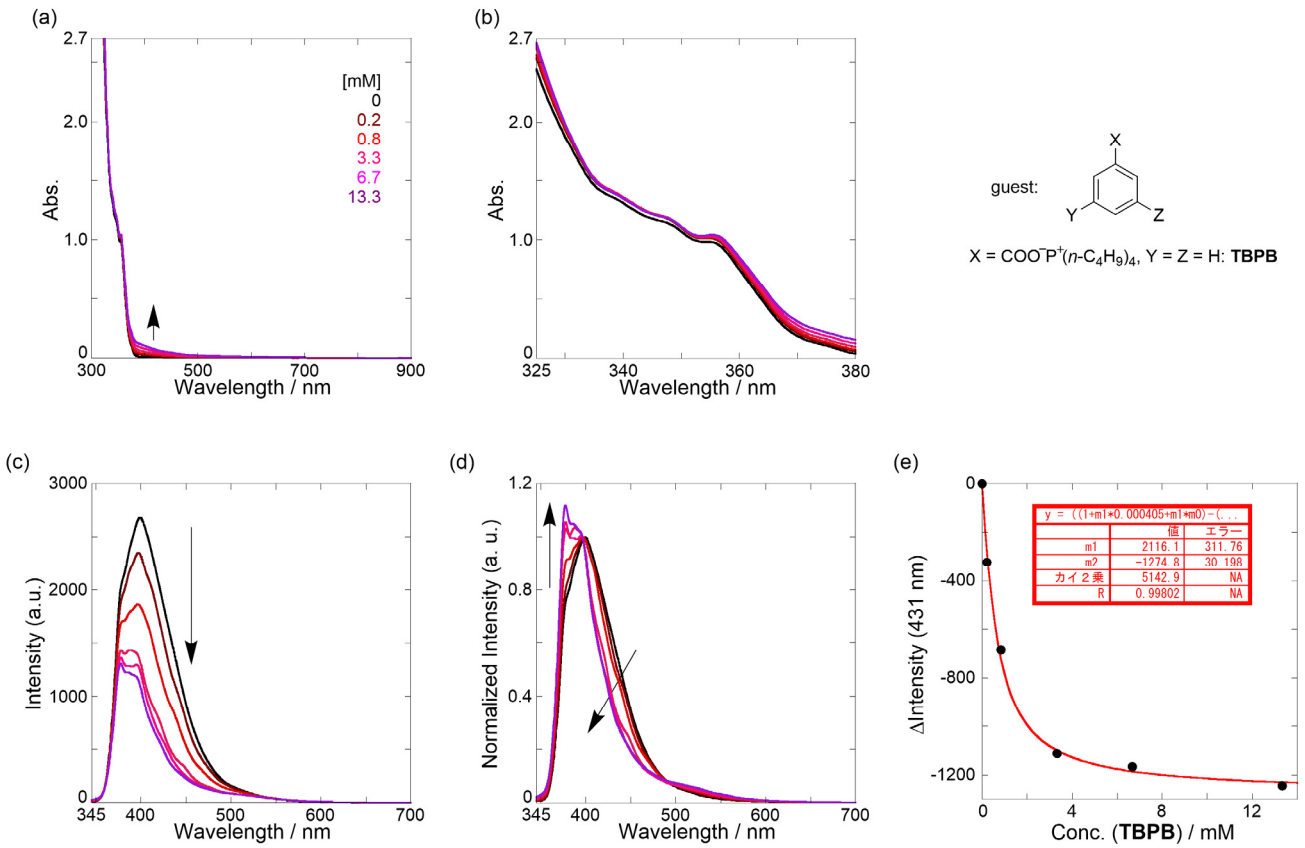


Figure 6-S57. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 335 nm) of **SC** (405 μM) with **sumanene** (8.99 mM, DP: 3.2, black) upon addition of **TBPB** (0.2–13.3 mM; from brown to purple) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TBPB** monitored at 431 nm, to determine the association constant at 25 °C as 2120 ± 310 M^{-1}.

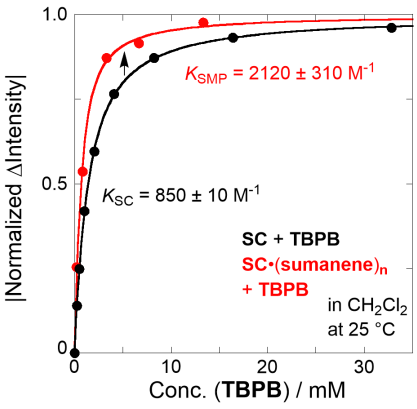


Figure 6-S58. Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TBPB** monitored at 431 (red) or 411 (black) nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer system and black line is **SC** one, respectively.

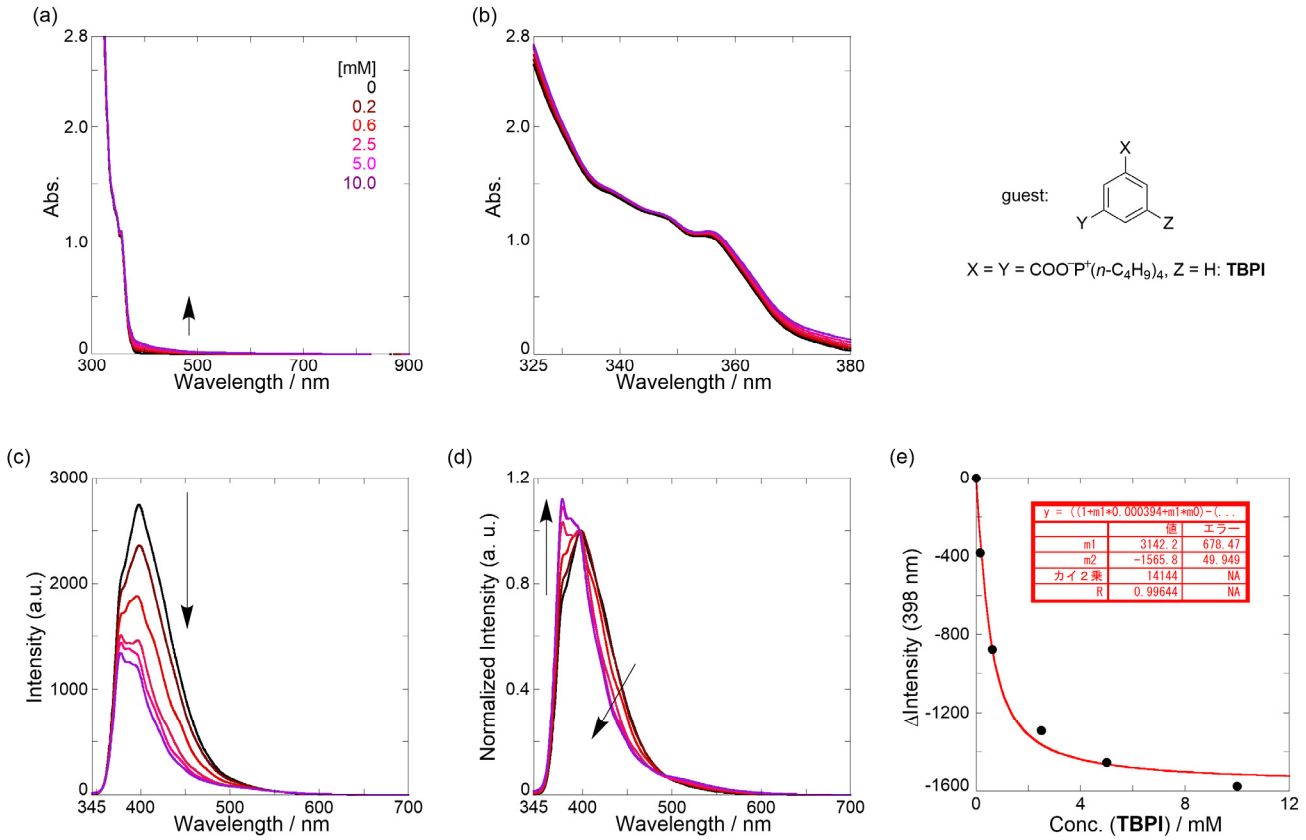


Figure 6-S59. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 335 nm) of **SC** (394 μM) with **sumanene** (8.73 mM, DP: 3.2, black) upon addition of **TBPI** (0.2–10.0 mM; from brown to purple) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TBPI** monitored at 398 nm, to determine the association constant at 25 °C as 3140 ± 680 M^{-1}.

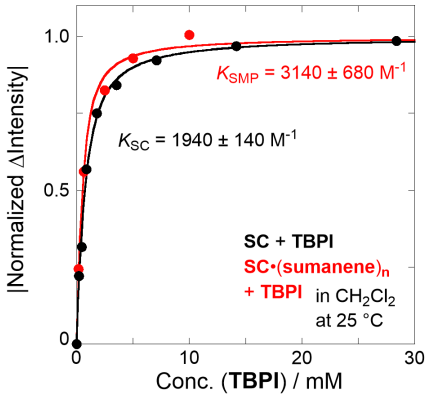


Figure 6-S60. Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TBPI** monitored at 398 (red) or 409 (black) nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer system and black line is **SC** one, respectively.

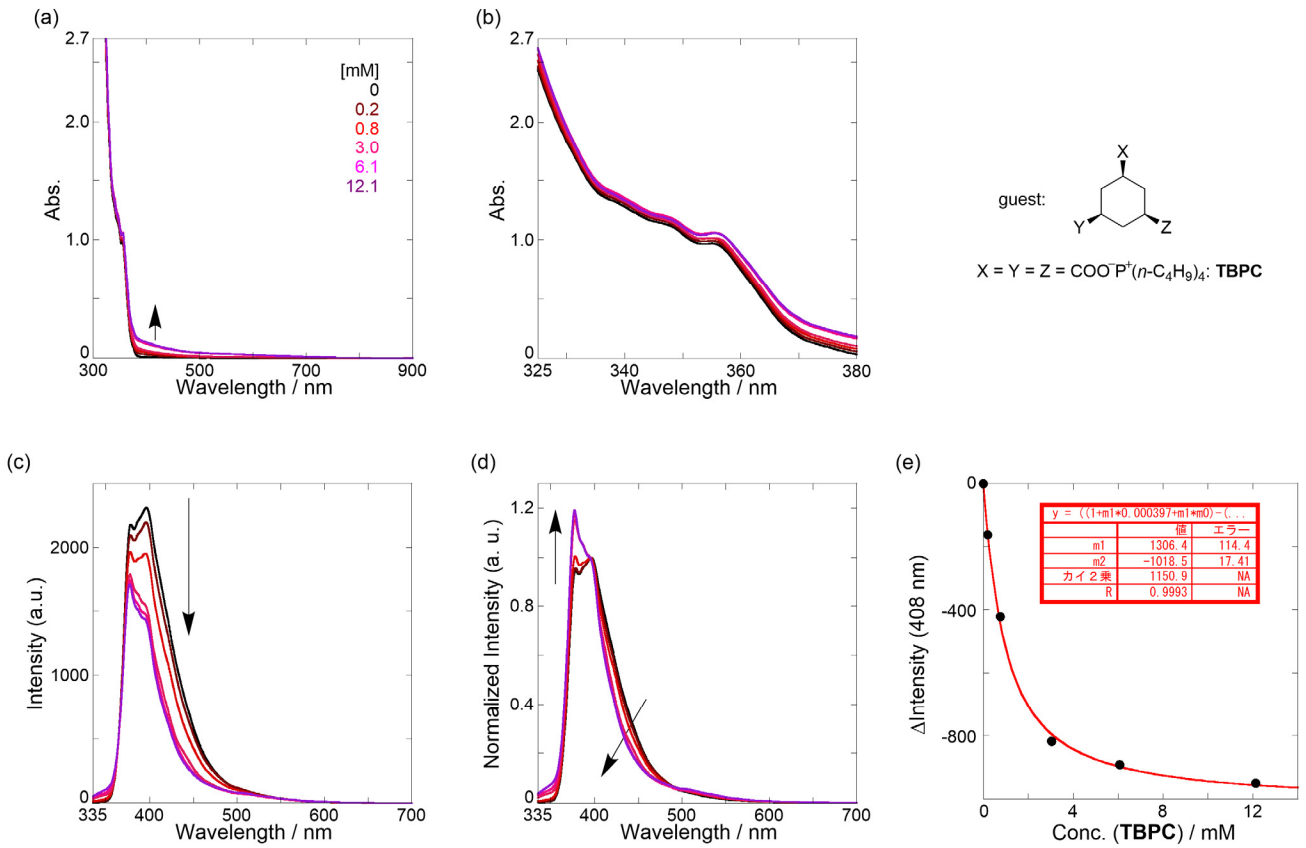


Figure 6-S61. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 325 nm) of **SC** (397 μM) with **sumanene** (8.78 mM, DP: 3.2, black) upon addition of **TBPC** (0.2–12.1 mM; from brown to purple) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TBPC** monitored at 408 nm, to determine the association constant at 25 °C as 1310 ± 110 M^{-1}.

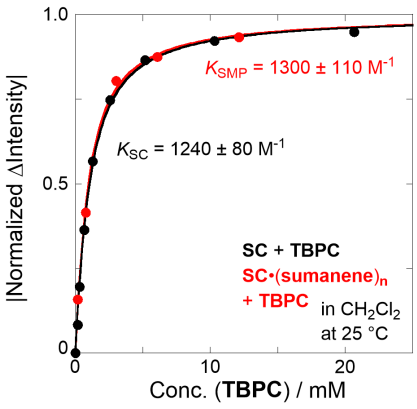


Figure 6-S62. Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)**$_n$ and **TBPC** monitored at 408 (red) or 407 (black) nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer system and black line is **SC** one, respectively.

Sumanene とゲスト分子の相互作用

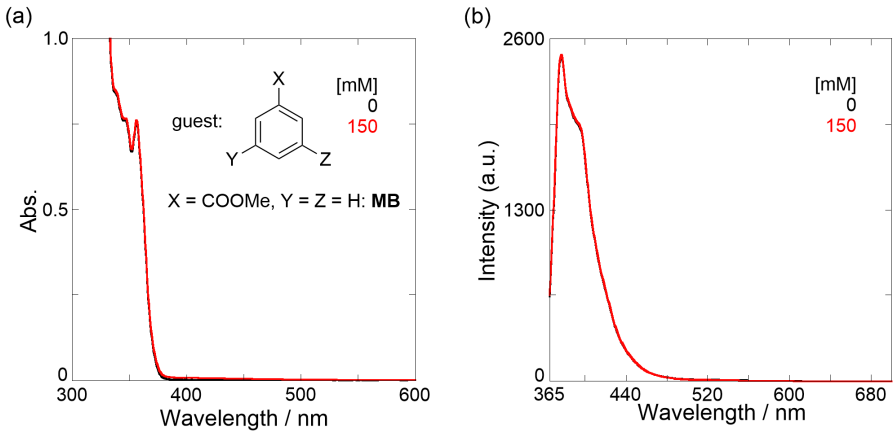


Figure 6-S63. (a) UV and (b) fluorescence spectra of **sumanene** (9.16 mM, black) upon addition of **MB** (150 mM, red) at 25 °C, measured in 1 mm cell.

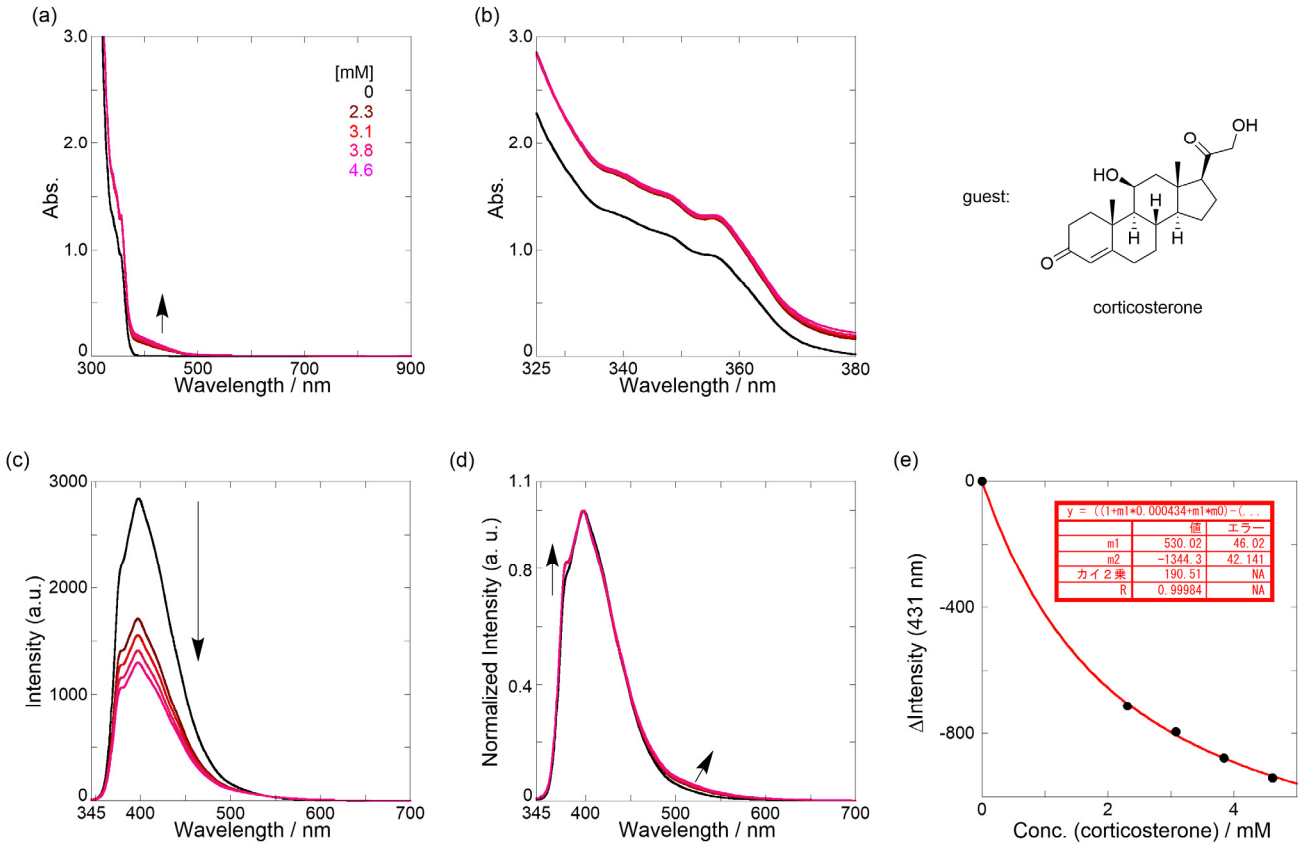


Figure 6-S64. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 345 nm) of **SC** (434 μM) with **sumanene** (9.28 mM, DP: 3.3, black) upon addition of corticosterone (2.3–4.6 mM; from brown to pink) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)$_n$** and corticosterone monitored at 431 nm, to determine the association constant at 25 °C as 530 ± 50 M^{-1}.

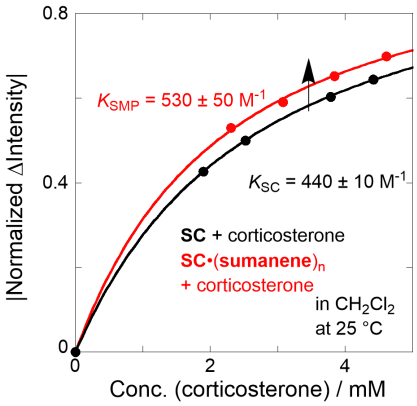


Figure 6-S65. Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC•(sumanene)$_n$** and corticosterone monitored at 431 (red) or 409 (black) nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer system and black line is **SC** one, respectively.

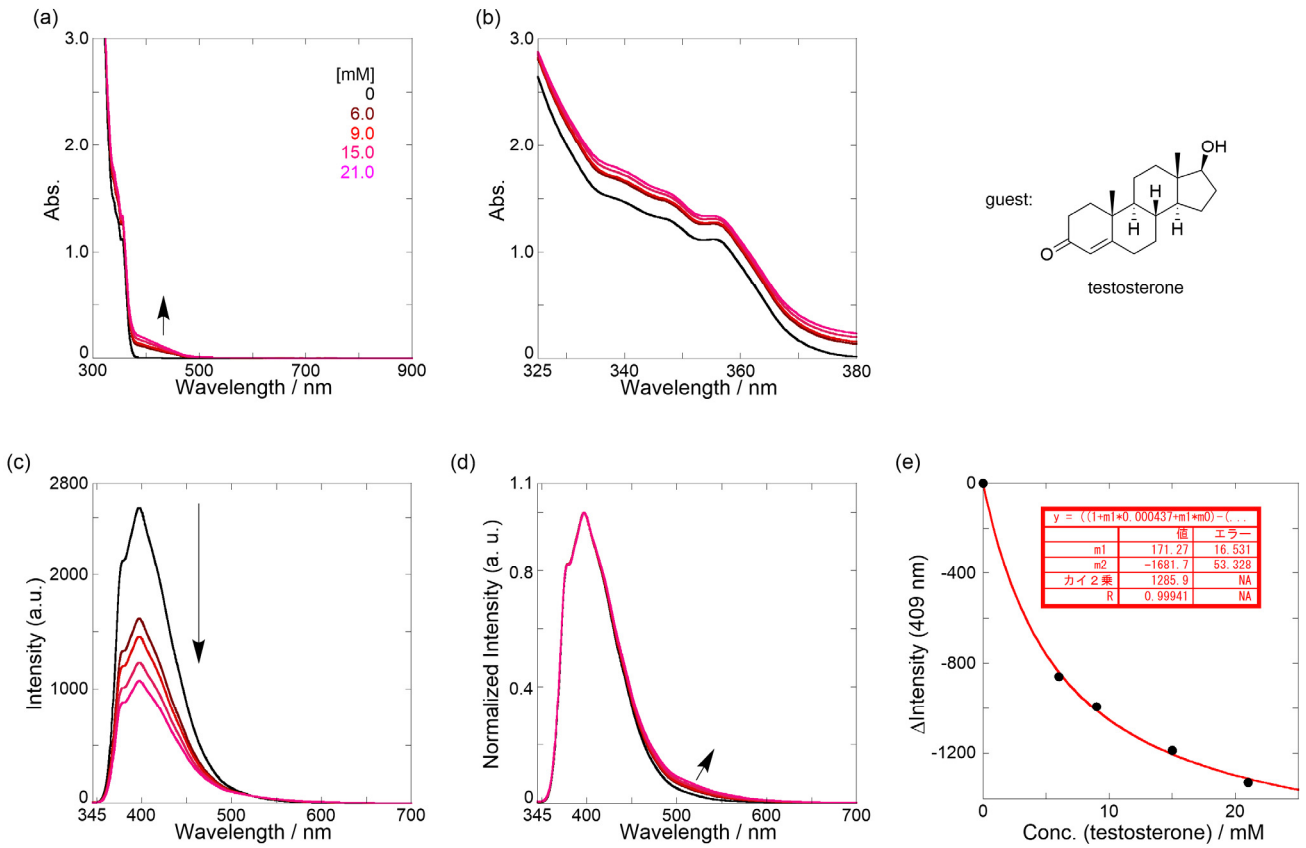


Figure 6-S66. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 335 nm) of **SC** (437 μM) with **sumanene** (8.50 mM, DP: 3.3, black) upon addition of testosterone (6.0–21.0 mM; from brown to pink) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC**•(**sumanene**)$_n$ and testosterone monitored at 409 nm, to determine the association constant at 25 °C as 170 ± 17 M^{-1}.

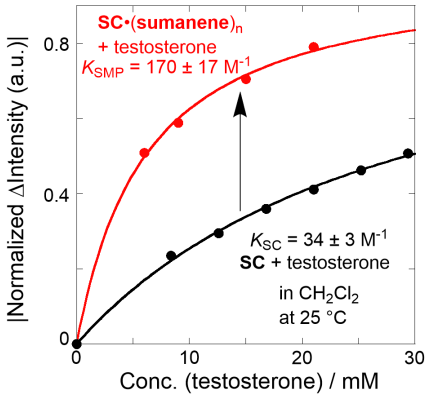


Figure 6-S67. Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC**•(**sumanene**)$_n$ and testosterone monitored at 409 nm, to determine the association constant at 25 °C. Red line represents the fitting result of the hetero-supramolecular polymer system and black line is **SC** one, respectively.

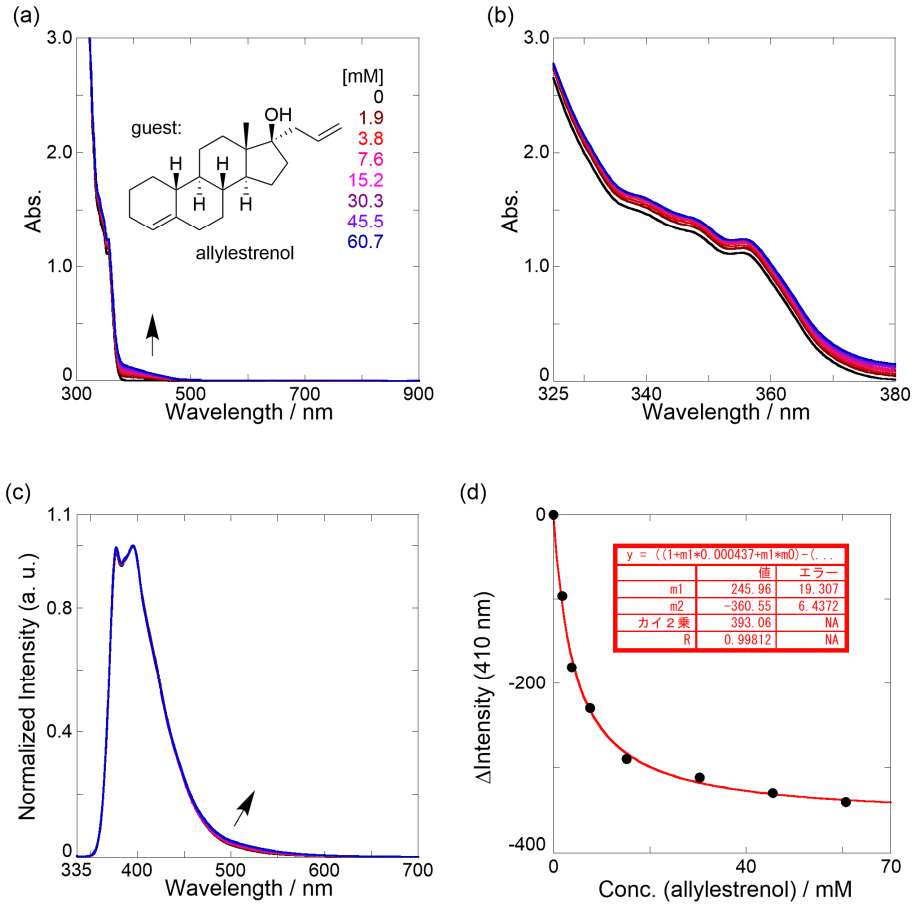


Figure 6-S68. (a) UV/vis and (c) fluorescence (λ_{ex}: 325 nm) of **SC** (437 μM) with **sumanene** (9.09 mM, DP: 3.2, black) upon addition of allylestrenol (1.9–60.7 mM; from brown to navy) in CH_2Cl_2 at 25 °C, measured in a 1 mm cell. (b) Enlarged spectra of (a). (d) Normalized spectra of (c). (e) Non-linear least-squares fitting, assuming the 1:1 stoichiometry with **SC**•(**sumanene**)$_n$ and allylestrenol monitored at 410 nm, to determine the association constant at 25 °C as 250 ± 20 M^{-1}.

SC および SC•(sumanene)$_n$ のゲスト分子に対する感度

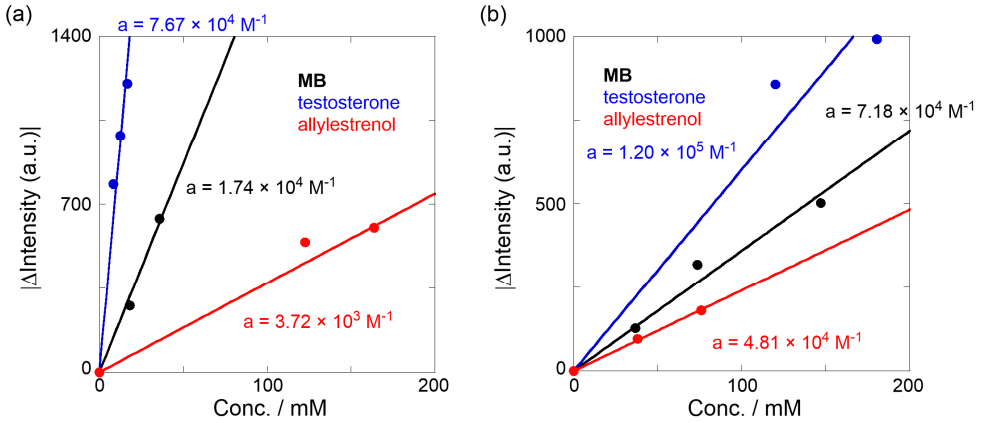


Figure 6-S69. Sensitivity of (a) **SC** and (b) **SC•(sumanene)**$_n$ for **MB** (black, **SC**: r = 1.00, **SC•(sumanene)**$_n$: r = 0.99), testosterone (blue, **SC**: r = 0.98, **SC•(sumanene)**$_n$: r = 0.98) and allylestrenol (red, **SC**: r = 0.98, **SC•(sumanene)**$_n$: r = 1.00).

ブランク（CH_2Cl_2）の蛍光強度の平均値と標準偏差（σ）

Table 6-S3. Average fluorescence intensities of CH_2Cl_2 and its standard deviation.

Host	Guest	λ_{ex} / nm	λ_{em} / nm	$\bar{I}$	σ
SC	**MB**	351	407	5.76	0.0158
	testosterone	351	409	5.89	0.0137
	allylestrenol	351	410	5.70	0.0128
SC•(sumanene)$_n$	**MB**	355	399	6.90	0.0106
	testosterone	335	409	6.45	0.0203
	allylestrenol	325	410	6.55	0.0181

計算座標

SC (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.1369636	-1.4079553	-4.3521369
C	1.2938612	-0.5567403	-4.3516180
C	1.1411839	0.8109454	-4.3571830
C	-0.1744130	1.3873164	-4.3539973
C	-1.2825914	0.5712859	-4.3548876
C	-1.1238167	-0.8562504	-4.3492026
C	-2.4548963	0.9326270	-3.7003321
C	-2.1875197	-1.4652139	-3.6907563
C	0.4119725	-2.6023417	-3.6955711
C	2.3550598	-1.1721124	-3.6950373
C	2.0400474	1.6476982	-3.7050841
C	-0.1702253	2.6152344	-3.6997085
C	-1.9648070	-2.7220163	-3.1427828
C	-0.6598894	-3.2884055	-3.1404720
C	3.3339007	-0.3496679	-3.1520365
C	3.1718871	1.0636224	-3.1523949
C	-2.5133717	2.2058434	-3.1496271
C	-1.3703379	3.0526766	-3.1539351
C	-3.2468708	-0.3633630	-3.4319921
C	1.9309312	-2.6397160	-3.4308484
C	1.3135357	2.9822280	-3.4407278
H	-4.1168340	-0.4818367	-4.0841451
H	1.6464743	3.7932255	-4.0946383
H	2.4668913	-3.3360142	-4.0820712
H	4.1726423	-0.7734935	-2.6120514
H	3.8858905	1.6606723	-2.5960115
H	-1.4209490	3.9919641	-2.6154546
H	-3.3858872	2.5267128	-2.5914253
H	-0.5000584	-4.2032923	-2.5807866
H	-2.7515502	-3.2345579	-2.6013876
O	-3.6881652	-0.3329455	-2.0754763
O	1.5593295	3.3524203	-2.0848464
O	2.1282111	-3.0326213	-2.0734208
C	1.3001155	4.6340506	-1.7386203
C	3.3669181	-3.4501967	-1.7256998
C	-4.6694374	-1.1961236	-1.7266315
O	-5.1791031	-1.9761140	-2.4862526
O	0.8787281	5.4633754	-2.5000965
O	4.2953781	-3.5057990	-2.4872908
C	-4.9990122	-1.0448258	-0.3102154
C	-5.9406140	-1.7266654	0.4167352
N	-4.3472514	-0.1457916	0.5021292
C	-5.8712419	-1.2280055	1.7493777
H	-6.5941739	-2.4886195	0.0227908
C	-4.8628533	-0.2421424	1.7662453
H	-3.6056895	0.4570614	0.1911349
C	3.4037582	-3.8052859	-0.3078296
C	4.4665344	-4.2772664	0.4186656
N	2.3013776	-3.6860555	0.5067858
C	4.0032481	-4.4600852	1.7533284
H	5.4521127	-4.4646298	0.0231423
C	2.6455677	-4.0788145	1.7718543
H	1.4079122	-3.3461040	0.1966043
C	1.5945475	4.8469160	-0.3223893
C	1.4724674	6.0044344	0.4023876
N	2.0480380	3.8351139	0.4922106
C	1.8685452	5.6979978	1.7359980
H	1.1383918	6.9502008	0.0063930
C	2.2201809	4.3323370	1.7556754
H	2.2009467	2.8911403	0.1830086
C	2.6569613	3.7049882	2.9299799
C	1.9547270	6.4632548	2.9170781
C	-4.5358656	0.4515908	2.9389113
C	-6.5764500	-1.5327291	2.9316484
C	4.6225731	-4.9132392	2.9361334
C	1.8842905	-4.1366303	2.9467821
H	-3.7615846	1.2098412	2.9514742
H	-7.3502659	-2.2884479	2.9145915
C	-5.2325696	0.1399150	4.0788080
C	-6.2499233	-0.8467923	4.0821731
H	-5.0239000	0.6437325	5.0145523
H	5.6637729	-5.2060562	2.9177445
H	0.8406625	-3.8446447	2.9606630
C	3.8682529	-4.9675959	4.0888959
C	2.5052651	-4.5791698	4.0871834
H	1.9669739	-4.6456913	5.0246327
H	1.6857952	7.5108769	2.8978862
H	2.9280430	2.6557503	2.9446811
C	2.3850647	5.8401580	4.0692090
C	2.7328632	4.4662524	4.0686919
H	3.0644240	4.0357845	5.0055767
O	-6.8411303	-1.0331136	5.2915606
O	2.5174398	6.4478339	5.2775252
O	4.3280337	-5.3810416	5.2990795
C	2.1953109	7.8162145	5.3622087
C	-7.8664352	-1.9945924	5.3793763
C	5.6732877	-5.7887690	5.3854140
H	6.3579677	-4.9721642	5.1263090
H	5.8362396	-6.0776652	6.4222396
H	5.8749425	-6.6484531	4.7350851
H	-7.5001642	-2.9967601	5.1258610
H	-8.2010537	-1.9867830	6.4152286
H	-8.7100640	-1.7429320	4.7254625
H	1.1439139	7.9978833	5.1085922
H	2.3692514	8.1048415	6.3973223
H	2.8339191	8.4203804	4.7066000

Total energy: -2804.299525 Hartree

SC (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p), solvent: CH_2Cl_2)

Symbol	X	Y	Z
C	0.123555	-1.399655	-4.286436
C	1.286688	-0.556928	-4.286140
C	1.143452	0.811613	-4.287741
C	-0.168040	1.397414	-4.284664
C	-1.281652	0.589144	-4.285059
C	-1.133198	-0.839450	-4.283837
C	-2.450418	0.956630	-3.625716
C	-2.201615	-1.442034	-3.624936
C	0.390567	-2.596405	-3.628592
C	2.343560	-1.181401	-3.629199
C	2.047364	1.640790	-3.630906
C	-0.154530	2.624296	-3.626491
C	-1.985120	-2.696473	-3.070076
C	-0.683482	-3.273405	-3.068049
C	3.322672	-0.366992	-3.075406
C	3.171550	1.048727	-3.072428
C	-2.498752	2.225569	-3.065891
C	-1.348332	3.064229	-3.069942
C	-3.256279	-0.333825	-3.375561
C	1.911481	-2.648820	-3.380291
C	1.332825	2.983882	-3.379724
H	-4.111927	-0.434946	-4.048428
H	1.671561	3.776038	-4.052701
H	2.426603	-3.338543	-4.054084
H	4.152622	-0.793672	-2.524035
H	3.884926	1.637643	-2.507305
H	-1.392919	3.995331	-2.516986
H	-3.364384	2.548223	-2.498694
H	-0.529348	-4.184777	-2.501728
H	-2.768506	-3.201313	-2.516692
O	-3.727305	-0.314824	-2.028561
O	1.587214	3.382015	-2.033115
O	2.132184	-3.067022	-2.033749
C	1.379807	4.676216	-1.722362
C	3.358629	-3.530176	-1.724228
C	-4.743752	-1.142283	-1.717744
O	-5.256583	-1.903193	-2.499795
O	0.974169	5.500243	-2.503350
O	4.273885	-3.589517	-2.506747
C	-5.123939	-0.992126	-0.314120
C	-6.112977	-1.660119	0.364929
N	-4.489504	-0.114778	0.532776
C	-6.091531	-1.172813	1.702969
H	-6.766742	-2.406314	-0.058211
C	-5.062998	-0.209022	1.770644
H	-3.724899	0.482817	0.267370
C	3.420865	-3.935815	-0.321139
C	4.496023	-4.455388	0.356678
N	2.343641	-3.830283	0.526341
C	4.064849	-4.683506	1.694723
H	5.469560	-4.644809	-0.067191
C	2.714278	-4.280136	1.763568
H	1.442559	-3.469406	0.261312
C	1.703165	4.930961	-0.319585
C	1.612069	6.119260	0.362280
N	2.155048	3.944120	0.523893
C	2.029693	5.857215	1.698345
H	1.284250	7.057050	-0.057778
C	2.360736	4.486759	1.762375
H	2.296596	2.985281	0.254116
C	2.812185	3.896458	2.951550
C	2.149924	6.667129	2.847613
C	-4.772021	0.470380	2.962007
C	-6.855114	-1.472004	2.851306
C	4.708470	-5.194524	2.841815
C	1.981627	-4.372407	2.955415
H	-3.981865	1.209904	3.011336
H	-7.643158	-2.210911	2.795245
C	-5.525195	0.165126	4.067917
C	-6.563450	-0.800653	4.020122
H	-5.343296	0.659820	5.014453
H	5.743829	-5.502678	2.784385
H	0.945031	-4.061920	3.006174
C	3.982106	-5.282775	4.010713
C	2.625125	-4.871376	4.060111
H	2.106676	-4.964730	5.006788
H	1.895165	7.717043	2.793654
H	3.066629	2.844436	2.999962
C	2.593962	6.080325	4.013899
C	2.921977	4.700638	4.058254
H	3.265756	4.296799	5.002967
O	-7.210760	-0.984190	5.201443
O	2.757814	6.731905	5.195743
O	4.466947	-5.752672	5.190605
C	2.455355	8.112666	5.233729
C	-8.260169	-1.931254	5.236507
C	5.812999	-6.184383	5.223324
H	6.500023	-5.366482	4.979886
H	5.998608	-6.519194	6.241887
H	5.981708	-7.017105	4.531728
H	-7.899022	-2.935919	4.990640
H	-8.639404	-1.924823	6.256371
H	-9.067289	-1.657827	4.548087
H	1.403238	8.297544	4.990657
H	2.651197	8.436989	6.253753
H	3.091447	8.679403	4.545007

Total energy: -2804.326515 Hartree

SC (θ = 0°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.218548	-1.393060	-4.281851
C	1.321624	-0.473168	-4.281175
C	1.086178	0.882728	-4.285265
C	-0.261987	1.378147	-4.280698
C	-1.318571	0.496333	-4.281740
C	-1.073404	-0.918933	-4.277594
C	-2.510216	0.785187	-3.626108
C	-2.097728	-1.592002	-3.619118
C	0.566011	-2.569181	-3.626660
C	2.418668	-1.023605	-3.625860
C	1.933010	1.771883	-3.632867
C	-0.331930	2.603417	-3.625172
C	-1.798746	-2.833493	-3.072550
C	-0.461844	-3.319603	-3.071603
C	3.346126	-0.143770	-3.082623
C	3.098595	1.257075	-3.081455
C	-2.645527	2.051968	-3.074082
C	-1.556026	2.966649	-3.078228
C	-3.221856	-0.556761	-3.358597

C	2.084613	-2.514510	-3.362897
C	1.126981	3.059578	-3.366721
H	-4.083456	-0.727208	-4.010341
H	1.409625	3.889930	-4.020014
H	2.661429	-3.176346	-4.015148
H	4.209415	-0.516408	-2.543576
H	3.775399	1.895837	-2.524903
H	-1.663218	3.900606	-2.538768
H	-3.535543	2.318722	-2.515027
H	-0.246381	-4.223640	-2.512940
H	-2.552554	-3.393387	-2.531195
O	-3.663278	-0.554514	-2.001784
O	1.350748	3.442694	-2.010616
O	2.306292	-2.896030	-2.005987
C	1.840750	4.684588	-1.793272
C	3.136960	-3.940793	-1.786587
C	-4.983454	-0.751150	-1.782391
O	-5.790494	-0.927080	-2.655835
O	2.091675	5.470184	-2.667953
O	3.690040	-4.554066	-2.660171
C	-5.268850	-0.728655	-0.348589
C	-6.480408	-0.880071	0.275252
N	-4.281445	-0.549841	0.592695
C	-6.235277	-0.792201	1.675823
H	-7.421253	-1.033326	-0.228960
C	-4.849282	-0.587331	1.837393
H	-3.308543	-0.431022	0.370420
C	3.263997	-4.196143	-0.352551
C	4.002501	-5.168453	0.271371
N	2.618405	-3.428165	0.588979
C	3.808186	-4.996776	1.672139
H	4.604025	-5.907882	-0.232933
C	2.938506	-3.898355	1.833801
H	2.028571	-2.645353	0.366806
C	2.003535	4.922553	-0.359889
C	2.478527	6.048366	0.262190
N	1.664747	3.979498	0.582895
C	2.432035	5.794412	1.663134
H	2.816334	6.938931	-0.243450
C	1.916284	4.491999	1.826792
H	1.280922	3.077307	0.361985
C	1.737808	3.928850	3.097360
C	2.782142	6.559267	2.794690
C	-4.270615	-0.459112	3.107053
C	-7.071172	-0.870619	2.808550
C	4.297562	-5.678877	2.804918
C	2.542209	-3.458317	3.103704
H	-3.205644	-0.300719	3.230995
H	-8.133997	-1.026355	2.680714
C	-5.100464	-0.539358	4.196463
C	-6.495733	-0.743866	4.055000
H	-4.709835	-0.446778	5.202361
H	4.963404	-6.521757	2.676919
H	1.873012	-2.614879	3.227786
C	3.904138	-5.240919	4.051604
C	3.029986	-4.134381	4.193189
H	2.757708	-3.839964	5.199259
H	3.179005	7.557247	2.665312
H	1.342351	2.927621	3.222882
C	2.604062	5.999576	4.042039
C	2.083247	4.689339	4.185605
H	1.968067	4.306381	5.192117
O	-7.172791	-0.798688	5.232050
O	2.895685	6.615056	5.218033
O	4.293731	-5.797112	5.228781
C	3.422144	7.920100	5.162299
C	-8.566265	-0.995643	5.178743
C	5.160561	-6.905789	5.175456
H	6.112819	-6.648491	4.696115
H	5.345997	-7.195192	6.208355
H	4.703728	-7.747468	4.641106
H	-8.819054	-1.950923	4.703030
H	-8.910191	-1.007540	6.211503
H	-9.066652	-0.181434	4.640856
H	2.720732	8.616294	4.686806
H	3.585492	8.225151	6.194425
H	4.376615	7.945341	4.622848

Total energy: -2804.293845 Hartree

SC (θ = 10°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.167680	-1.401414	-4.291285
C	1.303961	-0.522866	-4.290701
C	1.118726	0.840796	-4.295206
C	-0.210234	1.385644	-4.290978
C	-1.298648	0.543432	-4.291930
C	-1.105891	-0.879918	-4.287352
C	-2.478910	0.876264	-3.636556
C	-2.154453	-1.514530	-3.628840
C	0.471402	-2.589373	-3.635713
C	2.379849	-1.113237	-3.635070
C	1.997712	1.698272	-3.642930
C	-0.234992	2.612847	-3.635804
C	-1.901578	-2.766057	-3.081880
C	-0.583530	-3.301184	-3.080599
C	3.339077	-0.268081	-3.091941
C	3.143424	1.140946	-3.091201
C	-2.567444	2.147333	-3.084904
C	-1.444921	3.021173	-3.089144
C	-3.239638	-0.438426	-3.368776
C	1.990950	-2.590720	-3.371740
C	1.239729	3.014918	-3.377264
H	-4.106852	-0.577138	-4.020600
H	1.552921	3.834086	-4.030747
H	2.543033	-3.273583	-4.023720
H	4.187948	-0.672179	-2.552661
H	3.843268	1.754449	-2.534726
H	-1.517640	3.958605	-2.549961
H	-3.447084	2.446918	-2.526055
H	-0.401663	-4.212399	-2.521651
H	-2.675615	-3.297589	-2.540481
O	-3.680864	-0.419499	-2.012028
O	1.477298	3.389900	-2.021233
O	2.198208	-2.979777	-2.014690
C	1.814273	4.678899	-1.787630
C	3.146125	-3.915482	-1.778927
C	-4.965279	-0.772109	-1.776211
O	-5.740923	-1.097399	-2.635124
O	1.920511	5.511829	-2.647941
O	3.812953	-4.427382	-2.638259
C	-5.254561	-0.708899	-0.344405
C	-6.438028	-0.980862	0.292320
N	-4.300582	-0.353883	0.581255
C	-6.209528	-0.786489	1.684950
H	-7.350149	-1.280914	-0.198507
C	-4.861796	-0.396633	1.828785
H	-3.350535	-0.123145	0.348374
C	3.239820	-4.193808	-0.346601
C	4.068699	-5.081181	0.290254
N	2.458267	-3.542352	0.579595
C	3.790383	-4.976359	1.683428
H	4.783044	-5.722615	-0.200849
C	2.779573	-4.003469	1.827497
H	1.782899	-2.835414	0.346835
C	2.013694	4.900192	-0.356206
C	2.370017	6.062118	0.278630
N	1.843815	3.898129	0.571146
C	2.423486	5.769538	1.671769
H	2.566558	7.001155	-0.213788
C	2.086976	4.407747	1.817889
H	1.568403	2.959684	0.339749
C	2.043003	3.794849	3.077158
C	2.726641	6.544844	2.809748
C	-4.307417	-0.126502	3.086969
C	-7.031043	-0.910302	2.824127
C	4.311850	-5.622641	2.822872
C	2.272436	-3.654687	3.086268
H	-3.271971	0.174010	3.197231
H	-8.064694	-1.208118	2.709824
C	-5.122599	-0.253693	4.182964
C	-6.479623	-0.643294	4.059230
H	-4.749491	-0.057316	5.180571
H	5.086183	-6.369273	2.708305
H	1.494885	-2.907818	3.196772
C	3.808884	-5.274882	4.058552
C	2.793506	-4.293938	4.182539
H	2.440029	-4.066012	5.180587
H	2.985954	7.588637	2.693740
H	1.785315	2.748114	3.189154
C	2.681507	5.936003	4.045920
C	2.340021	4.566301	4.171961
H	2.323068	4.146770	5.170307
O	-7.146761	-0.720916	5.240654
O	2.947959	6.554573	5.226258
O	4.213216	-5.810405	5.240335
C	3.299904	7.917672	5.187512
C	-8.503183	-1.098033	5.204530
C	5.217607	-6.796958	5.204073
H	6.149403	-6.406103	4.777745
H	5.391777	-7.089970	6.237916
H	4.898160	-7.674403	4.629013
H	-8.629843	-2.102236	4.782274
H	-8.845143	-1.098122	6.238012
H	-9.102906	-0.385265	4.625789
H	2.493264	8.529022	4.765205
H	3.472100	8.215515	6.220304
H	4.216389	8.079410	4.607377

Total energy: -2804.294887 Hartree

SC (θ = 20°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.114915	-1.406737	-4.306601
C	1.283461	-0.571584	-4.306017
C	1.149688	0.798084	-4.310522
C	-0.157821	1.392570	-4.306294
C	-1.277166	0.591925	-4.307246
C	-1.138123	-0.837672	-4.302668
C	-2.444063	0.968948	-3.651872
C	-2.209829	-1.432364	-3.644156
C	0.373705	-2.605287	-3.651029
C	2.336364	-1.202034	-3.650386
C	2.060328	1.621866	-3.658246
C	-0.136367	2.619836	-3.651120
C	-2.004243	-2.692522	-3.097196
C	-0.707273	-3.276884	-3.095915
C	3.326725	-0.393584	-3.107257
C	3.184249	1.021809	-3.106517
C	-2.484689	2.242449	-3.100220
C	-1.330069	3.073416	-3.104460
C	-3.253739	-0.316174	-3.384092
C	1.892126	-2.663832	-3.387056
C	1.352443	2.966111	-3.392580
H	-4.125559	-0.422145	-4.035916
H	1.696248	3.772909	-4.046063
H	2.418114	-3.366992	-4.039036
H	4.159784	-0.829349	-2.567977
H	3.906691	1.608534	-2.550042
H	-1.367449	4.012921	-2.565277
H	-3.352429	2.574933	-2.541371
H	-0.559834	-4.194299	-2.536967
H	-2.797739	-3.194542	-2.555797
O	-3.693939	-0.280653	-2.027344
O	1.603958	3.331885	-2.036549
O	2.084592	-3.060414	-2.030006
C	1.784932	4.646741	-1.775699
C	3.132964	-3.873893	-1.767629
C	-4.922688	-0.781304	-1.764306
O	-5.650201	-1.248913	-2.599313
O	1.743804	5.509262	-2.612095
O	3.899133	-4.272929	-2.603636
C	-5.217874	-0.678458	-0.336009
C	-6.356881	-1.064718	0.322355
N	-4.317306	-0.155017	0.562850
C	-6.155326	-0.767909	1.701011
H	-7.223029	-1.504925	-0.145527
C	-4.868598	-0.201803	1.814651
H	-3.404575	0.182362	0.311529
C	3.195214	-4.177217	-0.338670
C	4.100875	-4.968942	0.319360
N	2.294364	-3.656260	0.561402
C	3.747172	-4.938685	1.698984

H	4.913709	-5.500460	-0.149360
C	2.614125	-4.106769	1.813568
H	1.545249	-3.034970	0.310631
C	2.021740	4.853225	-0.347763
C	2.256921	6.033798	0.308738
N	2.024474	3.813053	0.552795
C	2.412657	5.713133	1.687947
H	2.309086	7.003211	-0.160740
C	2.259269	4.315957	1.803861
H	1.860029	2.853569	0.302952
C	2.352887	3.668829	3.043133
C	2.667993	6.490061	2.836505
C	-4.353524	0.204434	3.052796
C	-6.954389	-0.934088	2.850716
C	4.294039	-5.544314	2.848805
C	2.008615	-3.860085	3.052861
H	-3.365074	0.640334	3.139807
H	-7.941403	-1.367307	2.759513
C	-5.145867	0.033389	4.159521
C	-6.441845	-0.532568	4.066001
H	-4.801098	0.329362	5.142642
H	5.162380	-6.182827	2.756802
H	1.137246	-3.221637	3.140653
C	3.693862	-5.297479	4.065224
C	2.556186	-4.457609	4.159702
H	2.130505	-4.304027	5.143675
H	2.786745	7.561261	2.743596
H	2.235930	2.595027	3.131869
C	2.758859	5.847426	4.052897
C	2.600601	4.442309	4.148717
H	2.684127	3.997366	5.132607
O	-7.093719	-0.630992	5.254376
O	2.999753	6.463118	5.240211
O	4.108498	-5.809372	5.253889
C	3.173321	7.860685	5.230890
C	-8.390709	-1.179785	5.247667
C	5.231948	-6.658611	5.246346
H	6.124518	-6.140721	4.875030
H	5.394262	-6.955312	6.281066
H	5.054903	-7.553481	4.637649
H	-8.387737	-2.213240	4.880615
H	-8.729984	-1.167842	6.281964
H	-9.076654	-0.581778	4.635691
H	2.276527	8.374461	4.864072
H	3.354662	8.150286	6.264460
H	4.033480	8.154395	4.617277

Total energy: -2804.296434 Hartree

SC (θ = 30°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.062070	-1.410935	-4.326626
C	1.261350	-0.620551	-4.326114
C	1.179447	0.753194	-4.330900
C	-0.104656	1.396681	-4.326894
C	-1.253465	0.638920	-4.327778
C	-1.168561	-0.794911	-4.322906
C	-2.405324	1.059913	-3.672572
C	-2.262029	-1.348535	-3.664362
C	0.275322	-2.618279	-3.670797
C	2.289621	-1.290219	-3.670274
C	2.120528	1.542095	-3.678714
C	-0.036874	2.622390	-3.671961
C	-2.104264	-2.615454	-3.117137
C	-0.830310	-3.248424	-3.115637
C	3.309795	-0.519674	-3.127226
C	3.220923	0.900093	-3.126777
C	-2.397823	2.334150	-3.121174
C	-1.212616	3.120877	-3.125486
C	-3.263019	-0.193631	-3.404602
C	1.790426	-2.734127	-3.406691
C	1.463942	2.912191	-3.413370
H	-4.138175	-0.266701	-4.056475
H	1.838046	3.705285	-4.066985
H	2.289505	-3.456797	-4.058490
H	4.125747	-0.986509	-2.587793
H	3.964987	1.459202	-2.570360
H	-1.214496	4.061231	-2.586491
H	-3.252415	2.699310	-2.562461
H	-0.717696	-4.170645	-2.556496
H	-2.916209	-3.087013	-2.575702
O	-3.701661	-0.141223	-2.047897
O	1.729006	3.268468	-2.057391
O	1.967665	-3.137429	-2.049547
C	1.753364	4.587713	-1.759668
C	3.098144	-3.817318	-1.750478
C	-4.855808	-0.779605	-1.747767
O	-5.519074	-1.380708	-2.550215
O	1.564681	5.461281	-2.563703
O	3.947938	-4.094200	-2.554428
C	-5.159104	-0.638147	-0.324480
C	-6.238152	-1.130402	0.363501
N	-4.331228	0.043786	0.537232
C	-6.073684	-0.736154	1.722519
H	-7.041745	-1.702197	-0.072614
C	-4.869715	-0.005172	1.794512
H	-3.469601	0.480780	0.260285
C	3.131015	-4.146550	-0.326284
C	4.098581	-4.833104	0.361111
N	2.129121	-3.767545	0.537211
C	3.678938	-4.883245	1.721540
H	4.994198	-5.244766	-0.076283
C	2.444350	-4.205450	1.794984
H	1.319201	-3.240439	0.261081
C	2.027383	4.782148	-0.336706
C	2.140676	5.963969	0.349237
N	2.203526	3.725718	0.526948
C	2.399056	5.626813	1.708966
H	2.047715	6.945029	-0.088681
C	2.429790	4.218777	1.783493
H	2.150931	2.760568	0.251643
C	2.661642	3.554001	2.994960
C	2.606173	6.397071	2.871636
C	-4.408555	0.529853	3.004641
C	-6.842824	-0.940493	2.886395
C	4.243896	-5.443455	2.885554
C	1.754143	-4.069460	3.006786
H	-3.483811	1.092382	3.059605
H	-7.766495	-1.500411	2.827089
C	-5.170488	0.319227	4.125801
C	-6.383613	-0.411699	4.073972
H	-4.864600	0.709523	5.088658
H	5.190376	-5.963738	2.825067
H	0.804870	-3.549519	3.062914
C	3.560036	-5.306054	4.074785
C	2.320794	-4.620449	4.128073
H	1.832773	-4.547390	5.092174
H	2.583564	7.476861	2.810416
H	2.686169	2.471982	3.051849
C	2.833676	5.737049	4.060525
C	2.859670	4.321087	4.114921
H	3.044120	3.862717	5.078697
O	-7.015368	-0.528063	5.271555
O	3.048734	6.344515	5.257002
O	3.980134	-5.791135	5.272740
C	3.042842	7.752493	5.288079
C	-8.231534	-1.237423	5.305501
C	5.202366	-6.490054	5.305367
H	6.037678	-5.853516	4.989392
H	5.352194	-6.789947	6.341050
H	5.170677	-7.384382	4.671473
H	-8.097091	-2.280382	4.994170
H	-8.567653	-1.212932	6.340607
H	-8.989444	-0.765824	4.668467
H	2.072178	8.157152	4.976916
H	3.233233	8.033432	6.322413
H	3.829645	8.171521	4.649318

Total energy: -2804.298270 Hartree

SC (θ = 35°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.035590	-1.411847	-4.338469
C	1.249512	-0.644140	-4.337957
C	1.193440	0.730902	-4.342743
C	-0.078342	1.398407	-4.338737
C	-1.241190	0.662369	-4.339621
C	-1.183247	-0.772803	-4.334749
C	-2.384934	1.104936	-3.684414
C	-2.286927	-1.305780	-3.676205
C	0.226114	-2.622985	-3.682639
C	2.265017	-1.333014	-3.682117
C	2.149181	1.501978	-3.690557
C	0.012463	2.622626	-3.683804
C	-2.152999	-2.575441	-3.128980
C	-0.891165	-3.232240	-3.127480
C	3.299491	-0.581778	-3.139068
C	3.237317	0.839409	-3.138620
C	-2.353486	2.378807	-3.133017
C	-1.153704	3.143121	-3.137329
C	-3.266035	-0.132268	-3.416445
C	1.738773	-2.767286	-3.418533
C	1.518460	2.884171	-3.425213
H	-4.142410	-0.188878	-4.068318
H	1.907403	3.670094	-4.078828
H	2.224183	-3.499208	-4.070333
H	4.106526	-1.063865	-2.599636
H	3.991757	1.384435	-2.582203
H	-1.137911	4.083345	-2.598334
H	-3.201065	2.759962	-2.574303
H	-0.795902	-4.156414	-2.568339
H	-2.973662	-3.031657	-2.587545
O	-3.703614	-0.071626	-2.059740
O	1.790173	3.235403	-2.069234
O	1.908402	-3.173847	-2.061390
C	1.736755	4.548648	-1.749584
C	3.072616	-3.783324	-1.740737
C	-4.813628	-0.774362	-1.737721
O	-5.439028	-1.438091	-2.520989
O	1.474870	5.420804	-2.534410
O	3.957819	-3.996052	-2.525794
C	-5.121684	-0.614421	-0.317416
C	-6.165126	-1.156145	0.388093
N	-4.337048	0.142085	0.522229
C	-6.022775	-0.715774	1.735394
H	-6.931494	-1.789780	-0.029152
C	-4.868019	0.092534	1.782679
H	-3.505966	0.625796	0.230016
C	3.091820	-4.125980	-0.319462
C	4.084460	-4.756962	0.385224
N	2.046860	-3.821763	0.522303
C	3.635834	-4.849364	1.734141
H	5.015096	-5.105426	-0.033581
C	2.358801	-4.252887	1.783235
H	1.211707	-3.344483	0.231124
C	2.029228	4.737916	-0.329601
C	2.081920	5.913655	0.373902
N	2.291608	3.681555	0.511961
C	2.391364	5.572485	1.721917
H	1.916775	6.893470	-0.045124
C	2.513666	4.168338	1.771699
H	2.294720	2.719463	0.221369
C	2.814299	3.500890	2.966467
C	2.574525	6.336105	2.892957
C	-4.439010	0.688352	2.976113
C	-6.774192	-0.937624	2.907612
C	4.207064	-5.385477	2.906413
C	1.631913	-4.175182	2.978616
H	-3.552135	1.310263	3.012071
H	-7.660174	-1.556978	2.867240
C	-5.182942	0.459545	4.105766
C	-6.346786	-0.348753	4.078676
H	-4.900236	0.894386	5.056547
H	5.186228	-5.843370	2.864589
H	0.650091	-3.717760	3.016010
C	3.486968	-5.305700	4.079406
C	2.205282	-4.701498	4.108309
H	1.690191	-4.670824	5.060536
H	2.481602	7.413038	2.850694
H	2.909181	2.421925	3.004321
C	2.870015	5.673475	4.065328
C	2.987648	4.261431	4.094951

H	3.222311	3.800781	5.046646
O	-6.966660	-0.473128	5.281651
O	3.072251	6.274638	5.267212
O	3.908023	-5.776505	5.282708
C	2.977076	7.678665	5.322469
C	-8.134701	-1.257801	5.339742
C	5.171499	-6.396060	5.339131
H	5.971621	-5.703788	5.050464
H	5.314977	-6.697525	6.375256
H	5.212849	-7.283303	4.695904
H	-7.934407	-2.297992	5.055752
H	-8.469012	-1.227084	6.375268
H	-8.922966	-0.853040	4.693637
H	1.975883	8.024945	5.038810
H	3.171979	7.954978	6.357209
H	3.721154	8.157372	4.674512

Total energy: -2804.299089 Hartree

SC (θ = 39°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.014875	-1.413311	-4.348315
C	1.240118	-0.663804	-4.347902
C	1.204572	0.711920	-4.353037
C	-0.057109	1.398330	-4.349298
C	-1.230811	0.679727	-4.350087
C	-1.194291	-0.756150	-4.344851
C	-2.367871	1.139477	-3.695081
C	-2.305849	-1.272432	-3.686258
C	0.187257	-2.626992	-3.692167
C	2.245181	-1.367590	-3.691810
C	2.171664	1.468813	-3.700971
C	0.051906	2.621223	-3.694665
C	-2.190923	-2.543811	-3.138704
C	-0.939031	-3.219367	-3.136941
C	3.290711	-0.631737	-3.148870
C	3.249751	0.790220	-3.148783
C	-2.317459	2.412876	-3.144001
C	-1.106404	3.159200	-3.148411
C	-3.267357	-0.084374	-3.426869
C	1.697575	-2.793782	-3.427907
C	1.561619	2.860331	-3.436023
H	-4.144430	-0.128065	-4.078796
H	1.962295	3.640199	-4.089805
H	2.172056	-3.533031	-4.079485
H	4.090422	-1.125677	-2.609253
H	4.012199	1.324068	-2.592444
H	-1.076623	4.099219	-2.609652
H	-3.159297	2.806778	-2.585449
H	-0.857611	-4.144719	-2.577560
H	-3.018343	-2.987594	-2.597219
O	-3.704082	-0.016867	-2.070213
O	1.838443	3.207812	-2.080111
O	1.861017	-3.202488	-2.070648
C	1.723300	4.512389	-1.741787
C	3.048514	-3.754019	-1.731034
C	-4.775650	-0.768572	-1.729115
O	-5.368019	-1.480415	-2.495632
O	1.403458	5.379813	-2.510207
O	3.958879	-3.914379	-2.499586
C	-5.087976	-0.593883	-0.311482
C	-6.100388	-1.173079	0.409303
N	-4.341216	0.220002	0.508823
C	-5.977520	-0.696831	1.746279
H	-6.834171	-1.854176	0.008583
C	-4.865779	0.170598	1.771959
H	-3.536863	0.739333	0.203252
C	3.057198	-4.107173	-0.312228
C	4.066885	-4.692225	0.407704
N	1.981482	-3.864133	0.510465
C	3.596988	-4.818892	1.746560
H	5.022355	-4.988882	0.005236
C	2.290191	-4.289247	1.774230
H	1.128773	-3.427960	0.205994
C	2.030270	4.698389	-0.324435
C	2.034792	5.866235	0.394015
N	2.361037	3.646322	0.498195
C	2.384662	5.524333	1.731921
H	1.812372	6.841495	-0.008838
C	2.579658	4.127830	1.760559
H	2.408444	2.689443	0.194535
C	2.934804	3.461606	2.940963
C	2.548707	6.281412	2.910020
C	-4.465019	0.813445	2.950718
C	-6.713590	-0.931511	2.925713
C	4.171758	-5.334785	2.926151
C	1.536731	-4.259043	2.955216
H	-3.611240	1.480753	2.970059
H	-7.566620	-1.596316	2.901901
C	-5.193363	0.571279	4.087721
C	-6.314129	-0.296168	4.082263
H	-4.931034	1.040613	5.027882
H	5.173854	-5.741399	2.900751
H	0.532092	-3.852998	2.976130
C	3.425416	-5.301975	4.084906
C	2.113975	-4.764685	4.092354
H	1.579229	-4.768522	5.034175
H	2.399959	7.352580	2.883960
H	3.085536	2.388565	2.962555
C	2.898082	5.620019	4.068183
C	3.088471	4.215647	4.076638
H	3.362923	3.755624	5.017938
O	-6.923770	-0.426098	5.289871
O	3.090040	6.215461	5.274593
O	3.846259	-5.760625	5.292968
C	2.923960	7.611906	5.350516
C	-8.049730	-1.268324	5.369080
C	5.138620	-6.314901	5.370345
H	5.907563	-5.580032	5.103024
H	5.276894	-6.617296	6.406907
H	5.238371	-7.193408	4.721558
H	-7.796879	-2.302764	5.106850
H	-8.382589	-1.232358	6.404905
H	-8.859395	-0.918735	4.717255
H	1.901556	7.909738	5.088320
H	3.122357	7.884703	6.385524
H	3.631157	8.136508	4.696815

Total energy: -2804.299486 Hartree

SC (θ = 45°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.016085	-1.414340	-4.364378
C	1.225436	-0.692116	-4.364068
C	1.220327	0.684057	-4.369536
C	-0.025863	1.398205	-4.366041
C	-1.215172	0.705737	-4.366732
C	-1.210420	-0.730594	-4.361148
C	-2.341823	1.190682	-3.711908
C	-2.333163	-1.222005	-3.702502
C	0.129373	-2.631378	-3.707927
C	2.214649	-1.417801	-3.707743
C	2.203886	1.419531	-3.717591
C	0.110135	2.618546	-3.711696
C	-2.246418	-2.495483	-3.154634
C	-1.009774	-3.198562	-3.152630
C	3.276167	-0.705122	-3.164914
C	3.266668	0.717393	-3.165171
C	-2.263290	2.462788	-3.161131
C	-1.036025	3.182143	-3.165644
C	-3.268173	-0.012909	-3.443458
C	1.635616	-2.831468	-3.443532
C	1.624753	2.824266	-3.453016
H	-4.145961	-0.037347	-4.095430
H	2.042617	3.594922	-4.106960
H	2.093669	-3.581188	-4.094902
H	4.064726	-1.216498	-2.625128
H	4.040704	1.234381	-2.608913
H	-0.985490	4.121403	-2.627109
H	-3.096242	2.875348	-2.602727
H	-0.948873	-4.125353	-2.593022
H	-3.083482	-2.920725	-2.613094
O	-3.703377	0.064569	-2.086846
O	1.909115	3.165866	-2.097170
O	1.789901	-3.243361	-2.086165
C	1.702631	4.450791	-1.728423
C	3.005997	-3.705754	-1.716062
C	-4.712136	-0.756246	-1.714915
O	-5.250663	-1.536196	-2.454397
O	1.297051	5.305503	-2.470155
O	3.948476	-3.785648	-2.458020
C	-5.031371	-0.560374	-0.301596
C	-5.992991	-1.192414	0.443917
N	-4.346605	0.334932	0.487379
C	-5.902020	-0.665028	1.764144
H	-6.673422	-1.940803	0.069972
C	-4.860703	0.286093	1.754832
H	-3.586118	0.904693	0.160126
C	2.999921	-4.074992	-0.301344
C	4.030129	-4.589317	0.443099
N	1.884639	-3.926123	0.490517
C	3.531929	-4.768721	1.765594
H	5.017262	-4.806209	0.067019
C	2.187738	-4.341978	1.758713
H	1.010081	-3.553319	0.164596
C	2.031078	4.632577	-0.315345
C	1.964273	5.783134	0.427494
N	2.463181	3.593613	0.476368
C	2.374087	5.443572	1.748875
H	1.656983	6.745818	0.051057
C	2.676777	4.066108	1.742991
H	2.576266	2.649349	0.151328
C	3.112746	3.406719	2.899915
C	2.509867	6.188155	2.938479
C	-4.506212	0.995840	2.909790
C	-6.612974	-0.917548	2.955243
C	4.109710	-5.253470	2.956866
C	1.399472	-4.384908	2.916356
H	-3.706606	1.727404	2.902221
H	-7.412045	-1.646704	2.958258
C	-5.209053	0.735083	4.058669
C	-6.259287	-0.216098	4.088253
H	-4.980096	1.253499	4.981608
H	5.140642	-5.581119	2.957958
H	0.366184	-4.057965	2.910696
C	3.328996	-5.292972	4.092533
C	1.980184	-4.858712	4.065377
H	1.419619	-4.915679	4.990318
H	2.278404	7.244862	2.938882
H	3.346214	2.348385	2.894959
C	2.939134	5.533564	4.073418
C	3.237315	4.148289	4.047306
H	3.570756	3.692809	4.971613
O	-6.852193	-0.353554	5.303337
O	3.115924	6.118643	5.287194
O	3.748096	-5.732899	5.308140
C	2.844775	7.496268	5.396878
C	-7.909218	-1.277260	5.416770
C	5.076693	-6.186632	5.419320
H	5.793905	-5.391267	5.183171
H	5.207171	-6.490453	6.456475
H	5.263518	-7.046585	4.764929
H	-7.578067	-2.297020	5.186131
H	-8.239711	-1.233582	6.453055
H	-8.746130	-1.012587	4.759371
H	1.795997	7.718924	5.166118
H	3.048387	7.763551	6.432311
H	3.492227	8.086691	4.737434

Total energy: -2804.299135 Hartree

SC (θ = 50°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.041428	-1.415070	-4.378537
C	1.212978	-0.715464	-4.378357
C	1.232810	0.660573	-4.384221
C	-0.000234	1.397190	-4.381007
C	-1.201896	0.726389	-4.381572

C	-1.223176	-0.709791	-4.375576
C	-2.319611	1.231861	-3.726956
C	-2.354678	-1.180585	-3.716857
C	0.081913	-2.634356	-3.721727
C	2.188841	-1.458768	-3.721764
C	2.229500	1.378291	-3.732426
C	0.157821	2.615054	-3.727004
C	-2.291056	-2.455268	-3.168619
C	-1.067356	-3.180643	-3.166337
C	3.263070	-0.765288	-3.179074
C	3.279352	0.657166	-3.179740
C	-2.218068	2.502493	-3.176539
C	-0.977967	3.199488	-3.181184
C	-3.267636	0.045332	-3.458219
C	1.584269	-2.861634	-3.457182
C	1.675904	2.793366	-3.468290
H	-4.145686	0.036618	-4.110237
H	2.107703	3.556135	-4.122430
H	2.028696	-3.619720	-4.108309
H	4.042202	-1.290715	-2.639093
H	4.062599	1.160202	-2.623582
H	-0.910449	4.137833	-2.642915
H	-3.043438	2.930242	-2.618305
H	-1.023293	-4.108224	-2.606459
H	-3.135720	-2.865115	-2.627009
O	-3.701441	0.131076	-2.101655
O	1.966335	3.130148	-2.112524
O	1.730987	-3.275864	-2.099687
C	1.685191	4.392655	-1.716702
C	2.964914	-3.662147	-1.702340
C	-4.653319	-0.742973	-1.702114
O	-5.143120	-1.575826	-2.417391
O	1.209618	5.231430	-2.434672
O	3.928853	-3.673641	-2.420561
C	-4.978849	-0.530090	-0.292697
C	-5.894416	-1.202691	0.474977
N	-4.350400	0.428637	0.468128
C	-5.832488	-0.635071	1.780115
H	-6.526385	-2.003377	0.125083
C	-4.855100	0.380860	1.739393
H	-3.629804	1.037385	0.121386
C	2.947455	-4.044752	-0.291272
C	3.989956	-4.498531	0.475103
N	1.805404	-3.976102	0.472970
C	3.471543	-4.722667	1.782923
H	4.998189	-4.647399	0.122664
C	2.103063	-4.383786	1.745101
H	0.916901	-3.657538	0.127802
C	2.031138	4.571894	-0.307480
C	1.905968	5.703193	0.457079
N	2.546132	3.550173	0.456614
C	2.364809	5.369060	1.763647
H	1.529239	6.650012	0.104232
C	2.755614	4.014442	1.726961
H	2.713024	2.620771	0.112473
C	3.257709	3.365630	2.862866
C	2.477452	6.101031	2.963450
C	-4.542708	1.142988	2.872930
C	-6.520727	-0.900831	2.981630
C	4.049617	-5.180568	2.984630
C	1.290546	-4.488914	2.881810
H	-3.792273	1.924303	2.841210
H	-7.270803	-1.679834	3.008730
C	-5.222489	0.868395	4.032414
C	-6.208688	-0.147625	4.093453
H	-5.023895	1.425273	4.939850
H	5.099305	-5.440791	3.009452
H	0.238668	-4.229504	2.852356
C	3.244960	-5.281573	4.099592
C	1.871889	-4.935292	4.041445
H	1.293252	-5.037423	4.951248
H	2.178304	7.140329	2.987469
H	3.558866	2.324915	2.834226
C	2.972084	5.456937	4.077599
C	3.358465	4.094568	4.020643
H	3.740166	3.646414	4.929736
O	-6.786494	-0.290315	5.315189
O	3.136454	6.032024	5.297878
O	3.661218	-5.705257	5.321927
C	2.779311	7.387128	5.437695
C	-7.780912	-1.277105	5.459353
C	5.013286	-6.073096	5.463394
H	5.682999	-5.230711	5.252115
H	5.137243	-6.377910	6.501057
H	5.271884	-6.912743	4.807063
H	-7.385253	-2.279146	5.254085
H	-8.109334	-1.226949	6.496003
H	-8.635889	-1.085005	4.799991
H	1.713683	7.545023	5.232103
H	2.987174	7.649837	6.473455
H	3.373145	8.029209	4.776066

Total energy: -2804.297242 Hartree

SC (θ = 60°, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.090364	-1.418146	-4.407899
C	1.187839	-0.763030	-4.408332
C	1.255989	0.611454	-4.415874
C	0.049577	1.390926	-4.413801
C	-1.174903	0.762743	-4.413779
C	-1.246612	-0.671795	-4.406030
C	-2.274274	1.307964	-3.759999
C	-2.394051	-1.101747	-3.746956
C	-0.010023	-2.640203	-3.749576
C	2.136894	-1.539342	-3.750641
C	2.277173	1.294523	-3.764764
C	0.250210	2.603290	-3.761256
C	-2.375320	-2.377203	-3.197148
C	-1.177853	-3.145106	-3.193741
C	3.234734	-0.883352	-3.208591
C	3.300966	0.537650	-3.210993
C	-2.128249	2.574921	-3.211116
C	-0.864433	3.227924	-3.216372
C	-3.263428	0.155795	-3.489994
C	1.483383	-2.919782	-3.484461
C	1.773580	2.728492	-3.502466
H	-4.141143	0.177124	-4.142172
H	2.232001	3.474819	-4.157454
H	1.901009	-3.693809	-4.134575
H	3.994849	-1.435156	-2.667817
H	4.101314	1.013549	-2.655299
H	-0.764081	4.163979	-2.679238
H	-2.938171	3.032079	-2.653565
H	-1.166480	-4.072973	-2.632721
H	-3.233939	-2.756465	-2.655201
O	-3.694158	0.258388	-2.133621
O	2.075455	3.056531	-2.147057
O	1.615257	-3.337241	-2.126433
C	1.650246	4.257921	-1.693737
C	2.867795	-3.567194	-1.670424
C	-4.520522	-0.708889	-1.674099
O	-4.902835	-1.636204	-2.336740
O	1.039846	5.049889	-2.361113
O	3.859516	-3.439445	-2.337748
C	-4.860113	-0.463458	-0.273318
C	-5.673941	-1.206463	0.542528
N	-4.356440	0.608994	0.426053
C	-5.676573	-0.565146	1.814580
H	-6.198561	-2.100456	0.245110
C	-4.840671	0.565521	1.705408
H	-3.724288	1.286429	0.036785
C	2.830301	-3.975688	-0.267025
C	3.883753	-4.304506	0.546715
N	1.652449	-4.070832	0.437722
C	3.334641	-4.619122	1.822989
H	4.919094	-4.314158	0.245243
C	1.937171	-4.460531	1.718422
H	0.748195	-3.864058	0.050901
C	2.029808	4.435404	-0.292971
C	1.791832	5.515327	0.517701
N	2.704928	3.465838	0.412100
C	2.345367	5.202225	1.792403
H	1.280919	6.415529	0.215217
C	2.906453	3.912351	1.690075
H	2.975999	2.577879	0.027231
C	3.536331	3.298611	2.780906
C	2.413269	5.903585	3.013664
C	-4.621746	1.422599	2.792064
C	-6.314821	-0.852106	3.038603
C	3.907096	-5.020769	3.047290
C	1.089798	-4.692175	2.810046
H	-3.980114	2.291971	2.707720
H	-6.956435	-1.719393	3.118205
C	-5.250781	1.125699	3.974464
C	-6.095249	-0.005092	4.104057
H	-5.119612	1.752424	4.847964
H	4.979268	-5.142618	3.123310
H	0.015796	-4.571328	2.729277
C	3.068050	-5.246888	4.117658
C	1.666078	-5.081171	3.992649
H	1.061192	-5.275079	4.869863
H	1.983295	6.893432	3.088024
H	3.968283	2.307772	2.701802
C	3.034216	5.294244	4.083232
C	3.591059	3.996764	3.960540
H	4.066004	3.573391	4.836994
O	-6.639939	-0.154744	5.340090
O	3.174559	5.846268	5.317085
O	3.474778	-5.636064	5.354587
C	2.651153	7.137707	5.521133
C	-7.495730	-1.253124	5.551249
C	4.854625	-5.827475	5.561439
H	5.417969	-4.901230	5.395675
H	4.965571	-6.133325	6.600270
H	5.253305	-6.613649	4.909032
H	-6.974130	-2.204899	5.393697
H	-7.819821	-1.189537	6.588525
H	-8.373579	-1.210177	4.895365
H	1.566264	7.161223	5.362316
H	2.867189	7.391852	6.557357
H	3.128052	7.873022	4.861937

Total energy: -2804.283723 Hartree

SC (optimized structure, function/basis set: B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.549023	-1.306629	-4.428997
C	0.873913	-1.094783	-4.430421
C	1.381580	0.192887	-4.435482
C	0.486618	1.319220	-4.428670
C	-0.882367	1.115052	-4.427375
C	-1.410358	-0.223160	-4.422372
C	-1.749308	1.985719	-3.761958
C	-2.637283	-0.267121	-3.753264
C	-0.866211	-2.494974	-3.765937
C	1.528790	-2.137478	-3.767986
C	2.572658	0.510211	-3.777408
C	1.065596	2.405571	-3.765676
C	-3.025079	-1.483766	-3.198608
C	-2.133465	-2.597991	-3.200105
C	2.779191	-1.866856	-3.218912
C	3.298368	-0.537599	-3.218725
C	-1.201870	3.136263	-3.202271
C	0.208881	3.351271	-3.209002
C	-3.052357	1.204702	-3.474696
C	0.463161	-3.233831	-3.487775
C	2.549260	2.029987	-3.494206
H	-3.897738	1.512679	-4.094769
H	3.235206	2.606427	-4.119666
H	0.616068	-4.117822	-4.111616
H	3.318837	-2.632891	-2.676200
H	4.204353	-0.342515	-2.656770
H	0.605283	4.199817	-2.665488
H	-1.820904	3.821435	-2.634821
H	-2.414424	-3.478562	-2.634130
H	-3.955279	-1.566558	-2.650480
O	-3.393638	1.425501	-2.095696
O	2.918716	2.218962	-2.117740
O	0.449488	-3.644412	-2.110052

C	3.281602	3.479546	-1.742572
C	1.362447	-4.587194	-1.736949
C	-4.664888	1.108434	-1.715016
O	-5.498843	0.660712	-2.464828
O	3.305985	4.423665	-2.495034
O	2.163811	-5.082473	-2.492389
C	-4.844848	1.376838	-0.293739
C	-5.974757	1.200420	0.478326
N	-3.821159	1.864543	0.499388
C	-5.640343	1.593120	1.806711
H	-6.919432	0.832749	0.112091
C	-4.278518	2.003648	1.786284
H	-2.895459	2.058618	0.155577
C	1.227519	-4.881927	-0.315917
C	1.950060	-5.774100	0.449485
N	0.297069	-4.242447	0.484214
C	1.449871	-5.685345	1.780852
H	2.739372	-6.406556	0.077055
C	0.412559	-4.712016	1.769057
H	-0.336104	-3.537098	0.146031
C	3.612746	3.505095	-0.323377
C	4.029428	4.574074	0.443140
N	3.528369	2.376897	0.473443
C	4.210697	4.091844	1.771754
H	4.180860	5.575023	0.073161
C	3.885504	2.707082	1.757219
H	3.231548	1.477193	0.134002
C	3.956904	1.926125	2.917621
C	4.617159	4.702487	2.976864
C	-3.631340	2.451232	2.944876
C	-6.365712	1.635179	3.016045
C	1.783268	-6.337979	2.986387
C	-0.292542	-4.379468	2.932573
H	-2.594277	2.764751	2.928652
H	-7.400864	1.324927	3.032394
C	-4.359048	2.482774	4.114663
C	-5.718057	2.078800	4.155938
H	-3.911704	2.820135	5.040877
H	2.570205	-7.078728	2.996161
H	-1.083247	-3.638690	2.922959
C	1.081307	-6.002927	4.131196
C	0.050943	-5.028714	4.098544
H	-0.459956	-4.813197	5.028240
H	4.865839	5.754188	2.988674
H	3.710029	0.871148	2.905916
C	4.684802	3.923039	4.118578
C	4.355218	2.543937	4.083226
H	4.429596	1.990457	5.010550
O	-6.292734	2.171869	5.391809
O	5.060360	4.377802	5.350842
O	1.295376	-6.550754	5.364232
C	5.410824	5.746351	5.471459
C	-7.652543	1.790817	5.518579
C	2.306799	-7.537359	5.482294
H	3.291014	-7.135617	5.215035
H	2.311623	-7.838182	6.528345
H	2.090603	-8.409200	4.854177
H	-7.799102	0.736827	5.255652
H	-7.909621	1.940777	6.565557
H	-8.302387	2.412420	4.891923
H	4.569633	6.399353	5.211677
H	5.675555	5.897138	6.516409
H	6.270220	5.996577	4.838835

Total energy: -2805.475798 Hartree

SC (optimized structure, function/basis set: M06-2X/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.419404	1.360224	-4.283415
C	-1.390085	0.298854	-4.280658
C	-0.973117	-1.014284	-4.288493
C	0.431326	-1.324250	-4.287748
C	1.360038	-0.306462	-4.290595
C	0.926264	1.064859	-4.282517
C	2.584045	-0.432495	-3.637916
C	1.854902	1.870854	-3.624710
C	-0.922127	2.479928	-3.624794
C	-2.552125	0.696692	-3.620239
C	-1.691319	-2.012831	-3.634748
C	0.667987	-2.532906	-3.633712
C	1.390456	3.059540	-3.073733
C	-0.003297	3.359870	-3.068410
C	-3.349006	-0.302528	-3.073714
C	-2.912418	-1.659767	-3.075671
C	2.888894	-1.669285	-3.085144
C	1.931911	-2.726068	-3.088374
C	3.112742	0.994477	-3.381078
C	-2.422087	2.222709	-3.368458
C	-0.718571	-3.184728	-3.385237
H	3.929077	1.277076	-4.051608
H	-0.885082	-4.031552	-4.056829
H	-3.075514	2.791897	-4.035502
H	-4.253716	-0.051527	-2.533067
H	-3.494076	-2.384635	-2.517579
H	2.167209	-3.637829	-2.552474
H	3.807659	-1.813340	-2.528064
H	-0.337676	4.224766	-2.506837
H	2.062438	3.716604	-2.534885
O	3.582855	1.054765	-2.034587
O	-0.894582	-3.624942	-2.038790
O	-2.708544	2.592002	-2.019614
C	-0.320202	-4.807662	-1.716930
C	-4.018198	2.685736	-1.690550
C	4.321078	2.141184	-1.707120
O	4.568040	3.034046	-2.470617
O	0.324939	-5.466320	-2.485782
O	-4.915377	2.458730	-2.455188
C	4.756765	2.067816	-0.311374
C	5.535332	2.962095	0.378869
N	4.405371	1.022303	0.510532
C	5.675302	2.447329	1.700896
H	5.947913	3.868518	-0.034357
C	4.953218	1.233809	1.747880
H	3.820422	0.254092	0.223557
C	-4.171300	3.087580	-0.291089
C	-5.334304	3.308331	0.402509
N	-3.089274	3.298361	0.531594
C	-4.957069	3.674433	1.727667
H	-6.326033	3.215971	-0.010452
C	-3.544977	3.655180	1.772928
H	-2.131876	3.178225	0.242521
C	-0.591234	-5.150238	-0.319621
C	-0.199709	-6.271985	0.366513
N	-1.315121	-4.324498	0.508720
C	-0.704954	-6.137367	1.692739
H	0.376499	-7.081597	-0.051938
C	-1.395425	-4.905752	1.746309
H	-1.690407	-3.433663	0.225615
C	-2.017086	-4.462385	2.923350
C	-0.632491	-6.953604	2.842553
C	4.883457	0.465036	2.919425
C	6.350250	2.909087	2.851847
C	-5.693079	4.016951	2.882902
C	-2.842931	3.967564	2.946781
H	4.329284	-0.465068	2.953092
H	6.903841	3.837098	2.813337
C	5.545371	0.932443	4.026632
C	6.277364	2.147668	3.998821
H	5.531102	0.385654	4.960906
H	-6.773592	4.032968	2.845956
H	-1.760331	3.951974	2.979016
C	-4.995815	4.323001	4.032205
C	-3.577313	4.296213	4.058099
H	-3.095510	4.547851	4.994366
H	-0.105212	-7.896577	2.799074
H	-2.545904	-3.517848	2.962032
C	-1.246259	-6.511045	3.994992
C	-1.933458	-5.270018	4.029336
H	-2.392425	-4.985258	4.967581
O	6.874380	2.465049	5.179883
O	-1.259580	-7.187645	5.175707
O	-5.567757	4.669555	5.217491
C	-0.598824	-8.432657	5.212535
C	7.624197	3.658341	5.222860
C	-6.976050	4.720903	5.262883
H	-7.415395	3.742473	5.041434
H	-7.236584	5.013372	6.277305
H	-7.368083	5.461486	4.557806
H	6.995181	4.529262	5.010245
H	8.016966	3.733739	6.234053
H	8.455120	3.629453	4.510080
H	0.468048	-8.321521	4.991599
H	-0.721377	-8.811493	6.224435
H	-1.043782	-9.137990	4.502748

Total energy: -2804.181771 Hartree

SC (optimized structure, function/basis set: PBE0-D3BJ/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-1.383769	0.110747	-4.359615
C	-0.767795	-1.183111	-4.349431
C	0.607929	-1.292139	-4.348216
C	1.420355	-0.111872	-4.346334
C	0.826825	1.134151	-4.356007
C	-0.601550	1.247739	-4.357642
C	1.398990	2.219112	-3.695842
C	-1.000770	2.409024	-3.698306
C	-2.610821	0.068936	-3.701486
C	-1.574954	-2.103968	-3.683742
C	1.256583	-2.328577	-3.680634
C	2.620559	-0.345028	-3.677211
C	-2.277172	2.426849	-3.150135
C	-3.080017	1.252516	-3.147009
C	-0.953318	-3.213961	-3.125826
C	0.465143	-3.322149	-3.119236
C	2.654549	2.035244	-3.131729
C	3.270248	0.752759	-3.127149
C	0.276974	3.236299	-3.432390
C	-2.930996	-1.409358	-3.426922
C	2.696685	-1.864466	-3.407505
H	0.324572	4.117553	-4.081173
H	3.440756	-2.347665	-4.049867
H	-3.715681	-1.813773	-4.075370
H	-1.530275	-3.951069	-2.578038
H	0.913847	-4.129128	-2.549133
H	4.196383	0.626097	-2.577212
H	3.128252	2.832006	-2.567521
H	-4.007703	1.268777	-2.584246
H	-2.631415	3.296265	-2.607157
O	0.381674	3.662927	-2.076489
O	3.004006	-2.165560	-2.048612
O	-3.357539	-1.521192	-2.071548
C	4.315777	-2.165540	-1.709080
C	-4.015193	-2.657039	-1.734955
C	-0.277532	4.799911	-1.746963
O	-0.931898	5.445125	-2.524498
O	5.208492	-1.926949	-2.480541
O	-4.245496	-3.552265	-2.506020
C	-0.084305	5.100960	-0.336228
C	-0.576384	6.163814	0.385789
N	0.658359	4.290318	0.489634
C	-0.117976	6.003397	1.720697
H	-1.190307	6.953160	-0.019770
C	0.653166	4.814999	1.750659
H	1.105416	3.443420	0.182701
C	-4.378590	-2.627403	-0.325922
C	-5.057475	-3.577569	0.401710
N	-4.049970	-1.572062	0.492019
C	-5.152701	-3.088425	1.731970
H	-5.433483	-4.507075	0.002866
C	-4.507405	-1.827080	1.753455
H	-3.537695	-0.764899	0.179983
C	4.467961	-2.479830	-0.296181
C	5.628395	-2.586125	0.435383
N	3.387415	-2.712140	0.521899
C	5.248771	-2.897111	1.768447
H	6.622507	-2.453018	0.037304
C	3.833612	-2.966761	1.787442

H	2.433034	-2.674198	0.207192
C	3.131528	-3.254781	2.961755
C	5.976481	-3.122552	2.952302
C	1.253892	4.362865	2.929468
C	-0.289685	6.756130	2.897916
C	-5.724211	-3.602318	2.911451
C	-4.419945	-1.070523	2.925985
H	1.845141	3.453969	2.952988
H	-0.877505	7.664649	2.875383
C	1.072150	5.112640	4.066648
C	0.306623	6.302778	4.057578
H	1.513998	4.812730	5.009672
H	-6.218173	-4.565199	2.895316
H	-3.927207	-0.104528	2.942996
C	-5.633421	-2.849184	4.064913
C	-4.983786	-1.591972	4.065505
H	-4.948141	-1.051062	5.003918
H	7.057510	-3.071036	2.938151
H	2.048471	-3.309349	2.976844
C	5.275719	-3.406141	4.107477
C	3.862051	-3.470162	4.105576
H	3.373289	-3.698233	5.045560
O	0.225667	6.923112	5.261996
O	5.843302	-3.643754	5.317196
O	-6.135656	-3.218172	5.270580
C	7.247335	-3.599699	5.392784
C	-0.518062	8.115443	5.326991
C	-6.798281	-4.456929	5.343672
H	-6.128961	-5.286824	5.084897
H	-7.123081	-4.566883	6.377492
H	-7.674894	-4.483573	4.684584
H	-1.568677	7.949170	5.058229
H	-0.461318	8.452593	6.361146
H	-0.097545	8.888013	4.671338
H	7.633515	-2.608722	5.123531
H	7.502435	-3.814686	6.429638
H	7.708775	-4.353729	4.743110

Total energy: -2802.189867 Hartree

SC•sumanene (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.4960560	-1.1140690	0.8496980
C	-2.4945720	-1.2787740	-0.5719040
C	-2.4965220	-0.1767220	-1.3898150
C	-2.4935250	1.1367600	-0.8216840
C	-2.4950420	1.2940580	0.5416660
C	-2.4930930	0.1452900	1.3951300
C	-1.8511260	2.3618600	1.1566990
C	-1.8500480	0.4245710	2.5965050
C	-1.8530210	-2.1812580	1.4667530
C	-1.8528080	-2.4594930	-0.9308820
C	-1.8537710	-0.1782180	-2.6226850
C	-1.8510280	2.0373440	-1.6648980
C	-1.3176100	-0.6492080	3.2962260
C	-1.3142220	-1.9564040	2.7251900
C	-1.3207380	-2.5291530	-2.2108160
C	-1.3163190	-1.3810300	-3.0573370
C	-1.3129180	3.3391550	0.3322260
C	-1.3177350	3.1800800	-1.0853440
C	-1.6084640	1.9555100	2.6242290
C	-1.6118660	-3.2492550	0.3810060
C	-1.6109030	1.2957550	-3.0047740
H	-2.2955370	2.4483450	3.3173210
H	-2.2983940	1.6497960	-3.7776650
H	-2.2999860	-4.0950410	0.4614560
H	-0.7923150	-3.4156020	-2.5423840
H	-0.7685800	-1.4379200	-3.9915450
H	-0.7886510	3.9099330	-1.6873220
H	-0.7643340	4.1761700	0.7499090
H	-0.7662130	-2.7371520	3.2410550
H	-0.7880570	-0.4932890	4.2291000
O	-0.2705560	2.3020880	2.9753210
O	-0.2732890	1.4261670	-3.4814130
O	-0.2745730	-3.7285110	0.5052580
C	0.0179830	2.5483590	-4.1773480
C	0.0148330	-4.8928350	-0.1185540
C	0.0209580	2.3447540	4.2950690
O	-0.7740220	2.1082650	5.1660120
O	-0.7772470	3.4208280	-4.4072880
O	-0.7814050	-5.5268650	-0.7592830
C	1.4232330	2.7052650	4.4962700
C	2.0944830	2.8638600	5.6813590
N	2.2797510	2.9327960	3.4439260
C	3.4370230	3.2064550	5.3505950
H	1.6579940	2.7459960	6.6603820
C	3.5169140	3.2385500	3.9428670
H	2.0136420	2.8602240	2.4775070
C	1.4164190	-5.2503850	0.0924500
C	2.0850090	-6.3570400	-0.3640910
N	2.2749740	-4.4555590	0.8163650
C	3.4279170	-6.2455050	0.0977970
H	1.6465660	-7.1443210	-0.9564260
C	3.5107710	-5.0434430	0.8307670
H	2.0111810	-3.5821150	1.2377150
C	1.4202780	2.5432280	-4.5901730
C	2.0911310	3.4913010	-5.3190510
N	2.2773530	1.5182840	-4.2618020
C	3.4339770	3.0345070	-5.4504310
H	1.6542020	4.3981910	-5.7057700
C	3.5144720	1.7987620	-4.7755000
H	2.0117160	0.7170130	-3.7164260
C	4.7129740	1.0756840	-4.7115750
C	4.5768920	3.5668170	-6.0815930
C	4.7149080	3.5447490	3.2838060
C	4.5801870	3.4882500	6.1263330
C	4.5690300	-7.0608350	-0.0472250
C	4.7099150	-4.6293380	1.4256560
H	4.7759030	3.5701880	2.2020380
H	4.5147000	3.4641240	7.2058290
C	5.8160070	3.8148480	4.0561570
C	5.7558570	3.7887330	5.4718960
H	6.7687050	4.0585720	3.6023490
H	4.5012100	-7.9828400	-0.6089140
H	4.7733260	-3.7060000	1.9895850
C	5.7458210	-6.6478330	0.5404420
C	5.8090200	-5.4357750	1.2722350
H	6.7624580	-5.1673900	1.7103040
H	4.5108340	4.5142230	-6.5995040
H	4.7745630	0.1256830	-4.1936010
C	5.7530460	2.8505690	-6.0150470
C	5.8138500	1.6108660	-5.3309180
H	6.7668990	1.0966260	-5.3153110
O	6.9332360	4.0799460	6.0848270
O	6.9302760	3.2370940	-6.5731230
O	6.9215150	-7.3270920	0.4851950
C	6.9536730	4.4575720	-7.2756050
C	6.9573890	4.0794160	7.4930200
C	6.9423760	-8.5456270	-0.2207250
H	6.6903960	-8.4015260	-1.2782940
H	7.9604430	-8.9231380	-0.1431340
H	6.2519900	-9.2758650	0.2182820
H	6.7050280	3.0922870	7.8987210
H	7.9764830	4.3342870	7.7784710
H	6.2690100	4.8261470	7.9067060
H	6.7008730	5.3017050	-6.6227320
H	7.9726480	4.5782760	-7.6390780
H	6.2651680	4.4428960	-8.1290440
C	-6.1345170	-0.1373190	-1.3950010
C	-6.1327850	0.1731320	1.3947170
C	-6.1333420	1.1246900	-0.8423700
C	-6.1345470	-1.2884570	-0.5479050
C	-6.1339990	-1.1360110	0.8213440
C	-6.1328820	1.2827360	0.5781000
C	-5.5365960	2.2115840	-1.4634190
C	-5.0733640	1.9900820	-2.7627690
H	-4.5786010	2.7818860	-3.3169840
C	-5.5395680	-0.4186230	-2.6156200
C	-5.0764040	0.6870300	-3.3333980
H	-4.5862460	0.5575130	-4.2934790
C	-5.5364620	2.4797710	0.9446900
C	-5.0732160	2.5481110	2.2611150
H	-4.5821740	3.4438490	2.6289530
C	-5.0715700	1.4024960	3.1043750
H	-4.5767490	1.4861220	4.0672140
C	-5.5359190	0.1668760	2.6464630
C	-5.5383270	-2.0526840	1.6745200
C	-5.0765560	-3.2273880	1.0753190
H	-4.5860210	-3.9943030	1.6669210
C	-5.0754970	-3.3848590	-0.3384540
H	-4.5816220	-4.2609760	-0.7476130
C	-5.5392250	-2.3701060	-1.1794000
C	-5.2602560	-1.3138700	3.0073010
H	-5.9008970	-1.6689700	3.8209790
H	-4.2220660	-1.4518790	3.3221230
C	-5.2596230	3.2644500	-0.3618470
H	-5.9003540	4.1466740	-0.4605320
H	-4.2214950	3.6061470	-0.4008620
C	-5.2638560	-1.9426560	-2.6423830
H	-5.9060680	-2.4686570	-3.3561820
H	-4.2263050	-2.1481790	-2.9203040

Total energy: -3611.675561 Hartree

SC•sumanene (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p), solvent: CH_2Cl_2)

Symbol	X	Y	Z
C	-2.470683	-1.404866	0.029179
C	-2.477242	-0.694583	-1.213707
C	-2.482101	0.677921	-1.218851
C	-2.476862	1.399218	0.017732
C	-2.469682	0.717315	1.208863
C	-2.465461	-0.714203	1.215272
C	-1.817878	1.213573	2.333098
C	-1.813068	-1.199480	2.344827
C	-1.821427	-2.627310	-0.109358
C	-1.834348	-1.430542	-2.204796
C	-1.841760	1.408868	-2.214296
C	-1.835251	2.625333	-0.130357
C	-1.270261	-2.474259	2.267103
C	-1.270575	-3.189696	1.032507
C	-1.301110	-0.726002	-3.274867
C	-1.301005	0.700904	-3.277197
C	-1.277585	2.487952	2.246103
C	-1.290214	3.199586	1.009365
C	-1.573412	0.017250	3.274369
C	-1.590890	-2.844356	-1.618246
C	-1.606574	2.824244	-1.650254
H	-2.260635	0.008348	4.124233
H	-2.303488	3.558113	-2.062995
H	-2.283358	-3.574481	-2.044913
H	-0.762333	-1.237303	-4.064293
H	-0.751518	1.209270	-4.061365
H	-0.751774	4.138860	0.955760
H	-0.719667	2.912681	3.072909
H	-0.714151	-4.118716	0.981527
H	-0.723956	-2.897906	3.102015
O	-0.235006	0.085708	3.764349
O	-0.273860	3.226842	-1.962906
O	-0.255179	-3.305655	-1.815113
C	0.000124	4.543217	-1.894463
C	0.019327	-3.907710	-2.987666
C	0.049818	-0.627176	4.870405
O	-0.747702	-1.324357	5.447008
O	-0.802783	5.382771	-1.570387
O	-0.784178	-4.052633	-3.875234
C	1.446224	-0.442811	5.262265
C	2.100468	-1.001618	6.332439
N	2.311381	0.357178	4.554480
C	3.441547	-0.524278	6.286907
H	1.659588	-1.670392	7.054712
C	3.536358	0.321587	5.161235
H	2.065218	0.870000	3.724470
C	1.412610	-4.348772	-3.030920
C	2.059479	-4.997555	-4.053841
N	2.281663	-4.146905	-1.985262
C	3.399960	-5.209008	-3.621275
H	1.614243	-5.281798	-4.994229
C	3.501730	-4.663152	-2.323876

H	2.041535	-3.683451	-1.125010
C	1.392315	4.803927	-2.256862
C	2.036826	6.015500	-2.302870
N	2.263275	3.800074	-2.607820
C	3.377914	5.750539	-2.702609
H	1.589682	6.970305	-2.075333
C	3.482680	4.354766	-2.883146
H	2.024382	2.823129	-2.641007
C	4.686949	3.755700	-3.279340
C	4.500126	6.577452	-2.922001
C	4.737642	0.961019	4.823805
C	4.571358	-0.741439	7.104059
C	4.523984	-5.814064	-4.222901
C	4.703881	-4.703929	-1.603489
H	4.808655	1.609299	3.958746
H	4.493712	-1.389761	7.966524
C	5.825235	0.736794	5.630250
C	5.749602	-0.109027	6.766970
H	6.778255	1.205588	5.416279
H	4.441085	-6.231910	-5.217309
H	4.779488	-4.285040	-0.607264
C	5.703484	-5.850346	-3.509178
C	5.785721	-5.295911	-2.205693
H	6.739099	-5.355467	-1.694504
H	4.414831	7.646835	-2.782721
H	4.766379	2.684212	-3.417750
C	5.681328	5.981756	-3.311560
C	5.767045	4.576486	-3.487353
H	6.721669	4.166578	-3.794753
O	6.915216	-0.223003	7.457160
O	6.840406	6.647748	-3.558325
O	6.864176	-6.397630	-3.957682
C	6.836371	8.053644	-3.406948
C	6.922356	-1.048690	8.605085
C	6.865089	-6.970953	-5.250229
H	6.627856	-6.225602	-6.017316
H	7.873031	-7.347095	-5.413569
H	6.153281	-7.800852	-5.319051
H	6.679262	-2.086428	8.351545
H	7.933713	-1.003186	9.004073
H	6.217827	-0.686081	9.361632
H	6.596006	8.343377	-2.378093
H	7.843726	8.386746	-3.648559
H	6.124254	8.526512	-4.092158
C	-6.128276	0.701693	-1.181255
C	-6.110050	-0.699957	1.251979
C	-6.122780	1.392130	0.011627
C	-6.124823	-0.728226	-1.179891
C	-6.115756	-1.416134	0.014436
C	-6.113830	0.678404	1.250570
C	-5.525833	2.636518	0.151827
C	-5.067973	3.227305	-1.029282
H	-4.570584	4.191998	-1.009009
C	-5.537703	1.197987	-2.334239
C	-5.074751	2.514829	-2.260728
H	-4.584209	2.977209	-3.111592
C	-5.511219	1.427820	2.250351
C	-5.037451	0.705157	3.349039
H	-4.537157	1.210457	4.169252
C	-5.032610	-0.717500	3.350341
H	-4.527877	-1.218488	4.170553
C	-5.502963	-1.444221	2.252927
C	-5.513007	-2.657447	0.156847
C	-5.053620	-3.248215	-1.023708
H	-4.553982	-4.211642	-1.002330
C	-5.062331	-2.538153	-2.256524
H	-4.567826	-2.999081	-3.105904
C	-5.531811	-1.223794	-2.331917
C	-5.221472	-2.848943	1.665544
H	-5.846855	-3.624958	2.117989
H	-4.178113	-3.134292	1.826213
C	-5.236416	2.832835	1.660183
H	-5.865487	3.607173	2.110245
H	-4.194437	3.123748	1.819957
C	-5.260603	-0.013207	-3.258373
H	-5.899186	-0.015775	-4.147358
H	-4.222446	-0.011653	-3.601635

Total energy: -3611.705620 Hartree

SC•sumanene (optimized structure, function/basis set: B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.567073	0.928891	1.071433
C	-2.563857	-0.482205	1.333183
C	-2.568088	-1.379086	0.282797
C	-2.567524	-0.900223	-1.070110
C	-2.570153	0.457818	-1.321540
C	-2.566608	1.390173	-0.230527
C	-1.916179	0.998185	-2.432812
C	-1.912470	2.572609	-0.591241
C	-1.910667	1.620630	2.093759
C	-1.906781	-0.761695	2.535769
C	-1.912578	-2.610950	0.368969
C	-1.913818	-1.802984	-1.915019
C	-1.367910	3.341557	0.432168
C	-1.361815	2.859135	1.779416
C	-1.362797	-2.032923	2.688450
C	-1.360597	-2.958538	1.597108
C	-1.367336	0.107604	-3.348995
C	-1.371314	-1.300444	-3.093203
C	-1.654852	2.490264	-2.122460
C	-1.645238	0.605119	3.229386
C	-1.654192	-3.087908	-1.078981
H	-2.312509	3.165853	-2.672758
H	-2.312415	-3.902392	-1.387323
H	-2.296627	0.744111	4.094421
H	-0.825003	-2.298204	3.590237
H	-0.802886	-3.880869	1.711472
H	-0.835919	-1.949532	-3.775045
H	-0.810801	0.468943	-4.206042
H	-0.803309	3.420311	2.519672
H	-0.832304	4.256202	0.209930
O	-0.294805	2.790554	-2.473036
O	-0.294245	-3.541421	-1.167340
O	-0.282039	0.757319	3.656581
C	0.021663	-4.312551	-2.247633
C	0.044477	0.206180	4.861120
C	0.024110	4.110900	-2.601231
O	-0.764196	5.010815	-2.434742
O	-0.769014	-4.618349	-3.108062
O	-0.739260	-0.389384	5.561192
C	1.431490	4.257910	-2.949766
C	2.144509	5.417181	-3.177123
N	2.272372	3.168540	-3.094257
C	3.484496	5.033731	-3.473962
H	1.732548	6.412170	-3.132251
C	3.531691	3.613381	-3.411428
H	1.976238	2.216088	-2.960330
C	1.454068	0.432897	5.153536
C	2.174691	0.046390	6.264979
N	2.289195	1.104919	4.278519
C	3.513689	0.494719	6.073123
H	1.768334	-0.492282	7.105474
C	3.552366	1.154695	4.813574
H	1.986951	1.468141	3.389968
C	1.428813	-4.689132	-2.203982
C	2.138919	-5.466475	-3.095874
N	2.272525	-4.270316	-1.190357
C	3.480065	-5.532780	-2.618782
H	1.724338	-5.924944	-3.978857
C	3.530857	-4.768515	-1.420096
H	1.978741	-3.677882	-0.431733
C	4.719324	-4.626336	-0.692688
C	4.646943	-6.167667	-3.094012
C	4.718252	2.909282	-3.652479
C	4.653103	5.759728	-3.786730
C	4.687802	0.399221	6.849569
C	4.735793	1.716349	4.317750
H	4.753799	1.827337	-3.605712
H	4.617727	6.838808	-3.835983
C	5.847281	3.639079	-3.954960
C	5.820889	5.055641	-4.023408
H	6.792136	3.148723	-4.151495
H	4.658914	-0.100840	7.807272
H	4.764864	2.219848	3.358741
C	5.852472	0.956981	6.351627
C	5.870310	1.610098	5.092602
H	6.813119	2.025844	4.760795
H	4.608803	-6.749835	-4.003803
H	4.757618	-4.044935	0.220856
C	5.816631	-6.021705	-2.368748
C	5.846607	-5.254224	-1.176231
H	6.792796	-5.180130	-0.655592
O	7.023242	5.623862	-4.335356
O	7.017673	-6.577020	-2.707844
O	7.059461	0.939847	6.990969
C	7.072629	-7.364329	-3.885816
C	7.081826	7.037527	-4.428154
C	7.126677	0.308866	8.258964
H	6.866397	-0.753752	8.191512
H	8.159352	0.407316	8.588554
H	6.465430	0.796825	8.984215
H	6.823040	7.512305	-3.474701
H	8.111993	7.278830	-4.683630
H	6.414901	7.415020	-5.211769
H	6.812221	-6.775773	-4.773084
H	8.102266	-7.707217	-3.969566
H	6.405024	-8.231057	-3.819259
C	-6.192380	-1.388909	0.237884
C	-6.192775	1.383697	-0.257148
C	-6.192262	-0.917989	-1.064747
C	-6.192723	-0.466541	1.332377
C	-6.193219	0.897011	1.088884
C	-6.192842	0.491094	-1.316292
C	-5.586268	-1.613115	-2.110617
C	-5.111635	-2.893038	-1.802292
H	-4.610253	-3.493205	-2.554054
C	-5.586923	-2.592474	0.597361
C	-5.113446	-3.378525	-0.459457
H	-4.615559	-4.322711	-0.266228
C	-5.587514	0.781805	-2.538327
C	-5.114561	2.090188	-2.690761
H	-4.615958	2.394919	-3.604631
C	-5.113272	3.010516	-1.599049
H	-4.612305	3.961810	-1.743178
C	-5.587251	2.637294	-0.336262
C	-5.588207	1.810278	1.951661
C	-5.115155	1.288221	3.160876
H	-4.615418	1.926851	3.881182
C	-5.113321	-0.117421	3.412089
H	-4.611612	-0.467740	4.307744
C	-5.587140	-1.024596	2.457674
C	-5.310929	3.096351	1.123109
H	-5.956917	3.928333	1.423177
H	-4.277302	3.427946	1.242487
C	-5.309966	-0.578754	-3.237778
H	-5.955542	-0.735055	-4.108616
H	-4.276187	-0.640995	-3.584138
C	-5.310296	-2.517889	2.125603
H	-5.956297	-3.193907	2.695896
H	-4.276682	-2.786712	2.353449

Total energy: -3613.212321 Hartree

SC•sumanene (optimized structure, function/basis set: M06-2X/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.497504	0.911678	-1.061184
C	-2.495419	1.368403	0.299056
C	-2.495811	0.456727	1.329137
C	-2.491020	-0.949525	1.044524
C	-2.493819	-1.385826	-0.259938
C	-2.492772	-0.436144	-1.335613
C	-1.841136	-2.557300	-0.642155
C	-1.841356	-0.958129	-2.454329
C	-1.847849	1.829918	-1.885463
C	-1.847373	2.599970	0.405287
C	-1.843985	0.713195	2.534944
C	-1.839076	-1.655896	2.056592
C	-1.301317	-0.050731	-3.356413

C	-1.299187	1.349218	-3.065667
C	-1.306119	2.929212	1.641130
C	-1.298955	1.977258	2.707822
C	-1.292598	-3.338211	0.364908
C	-1.297005	-2.890145	1.722602
C	-1.599605	-2.463506	-2.163303
C	-1.610760	3.101660	-1.044223
C	-1.598612	-0.650430	3.214196
H	-2.287256	-3.089383	-2.738733
H	-2.284700	-0.837844	4.044757
H	-2.303788	3.908970	-1.296449
H	-0.774307	3.863042	1.780209
H	-0.742980	2.221814	3.605914
H	-0.762068	-3.476473	2.460343
H	-0.735811	-4.237487	0.126641
H	-0.744488	2.006325	-3.725967
H	-0.766489	-0.395788	-4.233337
O	-0.261820	-2.880046	-2.435803
O	-0.259782	-0.675378	3.708679
O	-0.276012	3.553786	-1.270777
C	0.036216	-1.680492	4.565016
C	0.008086	4.801161	-0.829655
C	0.029447	-3.121286	-3.735092
O	-0.758401	-2.984581	-4.631260
O	-0.749004	-2.526575	4.896834
O	-0.783575	5.503845	-0.262166
C	1.419282	-3.556793	-3.882183
C	2.076015	-3.914918	-5.032298
N	2.270710	-3.658910	-2.806715
C	3.407119	-4.256980	-4.653609
H	1.635561	-3.926748	-6.016392
C	3.493788	-4.082629	-3.254201
H	2.011204	-3.428949	-1.860975
C	1.395799	5.154796	-1.133005
C	2.044237	6.334516	-0.868420
N	2.253962	4.279397	-1.756823
C	3.376768	6.186282	-1.352620
H	1.597284	7.190123	-0.388088
C	3.473193	4.886998	-1.899343
H	2.001108	3.343167	-2.029162
C	1.427701	-1.588638	5.010281
C	2.089213	-2.407017	5.890608
N	2.276236	-0.604653	4.558968
C	3.420327	-1.907091	5.992449
H	1.651838	-3.254822	6.393107
C	3.502220	-0.780461	5.143737
H	2.012983	0.100423	3.889481
C	4.691022	-0.047886	5.007626
C	4.552959	-2.316324	6.729423
C	4.683773	-4.333674	-2.554672
C	4.536016	-4.696283	-5.378891
C	4.499608	7.042037	-1.370408
C	4.667291	4.414341	-2.464317
H	4.747951	-4.199136	-1.481803
H	4.467200	-4.830820	-6.449525
C	5.768916	-4.758835	-3.278628
C	5.701223	-4.941544	-4.684112
H	6.715697	-4.970330	-2.798077
H	4.423073	8.036646	-0.953276
H	4.739101	3.417884	-2.882886
C	5.668920	6.570389	-1.927973
C	5.746514	5.261490	-2.470377
H	6.695947	4.957042	-2.892211
H	4.487752	-3.177672	7.379754
H	4.751529	0.815610	4.356479
C	5.717012	-1.590922	6.590543
C	5.779838	-0.463072	5.731869
H	6.725859	0.059876	5.671741
O	6.864781	-5.367634	-5.246671
O	6.883826	-1.865616	7.234712
O	6.827527	7.278844	-2.015346
C	6.892737	-2.972254	8.108489
C	6.868523	-5.574809	-6.641382
C	6.820885	8.590917	-1.498969
H	6.598280	8.593307	-0.426679
H	7.820686	8.986243	-1.661926
H	6.090977	9.218237	-2.021491
H	6.647674	-4.647267	-7.180152
H	7.870959	-5.910970	-6.895455
H	6.142496	-6.342341	-6.929600
H	6.670247	-3.901365	7.573115
H	7.897222	-3.024368	8.521700
H	6.170493	-2.841004	8.921164
C	-6.076350	0.415283	1.346300
C	-6.076571	-0.468380	-1.323254
C	-6.073266	-0.936639	1.066868
C	-6.079026	1.367341	0.277217
C	-6.079488	0.933428	-1.033351
C	-6.073751	-1.386475	-0.292144
C	-5.474626	-1.872256	1.900650
C	-5.015288	-1.384211	3.128963
H	-4.523449	-2.043640	3.837693
C	-5.481047	0.945587	2.483418
C	-5.020067	0.010824	3.417134
H	-4.535249	0.336722	4.332191
C	-5.475370	-2.634724	-0.403403
C	-5.018061	-2.974987	-1.681432
H	-4.531875	-3.929356	-1.858679
C	-5.019044	-2.027692	-2.745320
H	-4.530370	-2.310362	-3.672869
C	-5.481029	-0.721105	-2.552131
C	-5.486645	1.655499	-2.060898
C	-5.030364	2.933088	-1.717833
H	-4.548466	3.564815	-2.457711
C	-5.027436	3.380487	-0.365464
H	-4.539650	4.325967	-0.148188
C	-5.484703	2.559207	0.670969
C	-5.205998	0.655000	-3.212507
H	-5.845805	0.832688	-4.081841
H	-4.166004	0.725519	-3.545435
C	-5.193022	-3.130656	1.038889
H	-5.828877	-3.975455	1.319412
H	-4.151562	-3.449174	1.145112
C	-5.203954	2.443519	2.191665
H	-5.842613	3.106647	2.782466
H	-4.163577	2.698366	2.415194

Total energy: -3611.507913 Hartree

SC•sumanene (optimized structure, function/basis set: PBE0-D3BJ/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.514930	-0.837649	1.127021
C	-2.513066	-1.391346	-0.191369
C	-2.516150	-0.557566	-1.288280
C	-2.513668	0.861032	-1.108573
C	-2.515546	1.394100	0.161956
C	-2.512493	0.529184	1.300634
C	-1.858221	2.587784	0.454814
C	-1.854896	1.131257	2.372685
C	-1.857202	-1.688299	2.013873
C	-1.855812	-2.620979	-0.206495
C	-1.859365	-0.900408	-2.468868
C	-1.857064	1.488776	-2.166415
C	-1.311063	0.294837	3.338307
C	-1.307201	-1.119136	3.154134
C	-1.312997	-3.039136	-1.414093
C	-1.309783	-2.172627	-2.546512
C	-1.309338	3.291003	-0.608586
C	-1.313759	2.743525	-1.925186
C	-1.605162	2.602176	1.970829
C	-1.605131	-3.008509	1.268110
C	-1.607227	0.405441	-3.239427
H	-2.280252	3.274903	2.509404
H	-2.282587	0.535251	-4.091140
H	-2.280198	-3.811143	1.581840
H	-0.772935	-3.977367	-1.481868
H	-0.750394	-2.481308	-3.423752
H	-0.774241	3.271236	-2.704274
H	-0.749663	4.204973	-0.437796
H	-0.747142	-1.724218	3.859799
H	-0.770744	0.705549	4.184428
O	-0.263760	3.021366	2.203343
O	-0.265848	0.397721	-3.718843
O	-0.263698	-3.419901	1.513957
C	0.018445	1.270749	-4.714678
C	0.020095	-4.718876	1.255505
C	0.020513	3.447885	3.457123
O	-0.784260	3.481852	4.352453
O	-0.786283	2.029360	-5.191492
O	-0.785046	-5.510616	0.836797
C	1.418798	3.839538	3.550885
C	2.096206	4.335433	4.641010
N	2.278272	3.743195	2.481927
C	3.437461	4.555361	4.228271
H	1.657750	4.513101	5.610863
C	3.517062	4.170730	2.866769
H	2.006792	3.391305	1.579825
C	1.418321	-4.996655	1.547430
C	2.095373	-6.188740	1.430371
N	2.278137	-4.023524	1.999526
C	3.436744	-5.942131	1.827341
H	1.656619	-7.116977	1.098263
C	3.516775	-4.571160	2.176621
H	2.007002	-3.066393	2.146829
C	1.416960	1.156763	-5.100133
C	2.094776	1.853790	-6.073731
N	2.276318	0.279038	-4.482275
C	3.436186	1.386831	-6.057253
H	1.656515	2.605228	-6.712239
C	3.515427	0.399333	-5.044071
H	2.004579	-0.326749	-3.726964
C	4.712841	-0.265898	-4.763781
C	4.581924	1.713677	-6.807208
C	4.714453	4.260979	2.150522
C	4.582763	5.042858	4.885983
C	4.581831	-6.755917	1.919509
C	4.714360	-3.996884	2.613533
H	4.775977	3.967739	1.108213
H	4.522195	5.338289	5.925441
C	5.819830	4.738438	2.812694
C	5.760961	5.128905	4.171637
H	6.775102	4.831846	2.309503
H	4.520934	-7.803495	1.654372
H	4.776206	-2.947953	2.882051
C	5.760252	-6.181145	2.351719
C	5.819515	-4.809487	2.694799
H	6.774930	-4.421095	3.027674
H	4.521657	2.466739	-7.582248
H	4.774080	-1.022508	-3.989202
C	5.760170	1.052260	-6.524162
C	5.818638	0.069811	-5.507292
H	6.773964	-0.412443	-5.336254
O	6.938786	5.578167	4.674376
O	6.938428	1.264013	-7.163472
O	6.937932	-6.841636	2.488374
C	6.953718	2.225230	-8.190556
C	6.953587	5.988244	6.019996
C	6.952391	-8.211508	2.168524
H	6.689026	-8.381766	1.117193
H	7.971811	-8.553126	2.342929
H	6.266020	-8.780765	2.807575
H	6.690548	5.163939	6.694516
H	7.973025	6.310564	6.227824
H	6.267147	6.826485	6.192330
H	6.690037	3.221109	-7.813267
H	7.973459	2.244747	-8.572766
H	6.268033	1.955846	-9.003457
C	-6.145787	-0.523885	-1.300709
C	-6.144319	0.548481	1.293736
C	-6.145593	0.845519	-1.119455
C	-6.145117	-1.392912	-0.170097
C	-6.144619	-0.865181	1.106490
C	-6.145124	1.390195	0.198429
C	-5.541233	1.718013	-2.017088
C	-5.074037	1.143017	-3.202032
H	-4.577817	1.749293	-3.954629
C	-5.541973	-1.132651	-2.394776
C	-5.076001	-0.267804	-3.388767
H	-4.583842	-0.657201	-4.275441
C	-5.540814	2.641822	0.217732
C	-5.073514	3.069999	1.463282
H	-4.580739	4.032314	1.568941
C	-5.070990	2.202872	2.591719
H	-4.573843	2.551281	3.492644

C	-5.538665	0.889347	2.497572
C	-5.539561	-1.507981	2.180218
C	-5.073235	-2.801014	1.927863
H	-4.580040	-3.373961	2.707938
C	-5.072148	-3.344752	0.612708
H	-4.575555	-4.299407	0.463603
C	-5.540358	-2.606222	-0.477363
C	-5.262984	-0.429954	3.250301
H	-5.904254	-0.545954	4.132004
H	-4.225844	-0.475178	3.596202
C	-5.265785	3.029720	-1.251115
H	-5.907889	3.850877	-1.590954
H	-4.229001	3.352613	-1.385774
C	-5.265864	-2.598512	-1.996510
H	-5.907961	-3.303708	-2.537339
H	-4.229063	-2.876036	-2.209475

Total energy: -3608.940441 Hartree

SC•(sumanene)$_2$ (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.7100186	-0.5909655	-1.2722120
C	-0.7079236	0.8328068	-1.1287985
C	-0.7094189	1.3958325	0.1227455
C	-0.7065773	0.5597355	1.2840361
C	-0.7085991	-0.8056318	1.1458745
C	-0.7071764	-1.3933150	-0.1588470
C	-0.0649475	-1.6353101	2.0572350
C	-0.0651850	-2.6271850	-0.1433708
C	-0.0677372	-0.9656013	-2.4470709
C	-0.0665538	1.4360261	-2.2056555
C	-0.0663584	2.6003347	0.3851333
C	-0.0641271	1.1905209	2.3443439
C	0.4666307	-3.0809951	-1.3421893
C	0.4702765	-2.2432627	-2.4969414
C	0.4661589	2.7008176	-1.9997183
C	0.4711493	3.2820242	-0.6968638
C	0.4736742	-1.0392840	3.1881733
C	0.4691544	0.3796536	3.3363157
C	0.1750410	-2.9824298	1.3462495
C	0.1726154	0.3235240	-3.2582879
C	0.1746471	2.6584235	1.9070257
H	-0.5151138	-3.7624855	1.6787900
H	-0.5157349	3.3358442	2.4168262
H	-0.5175367	0.4260747	-4.1000493
H	0.9948383	3.2143629	-2.7945443
H	1.0193228	4.2065361	-0.5527194
H	0.9985330	0.8111676	4.1780707
H	1.0222962	-1.6265343	3.9162822
H	1.0179025	-2.5803931	-3.3701207
H	0.9956390	-4.0259035	-1.3900501
O	1.5109029	-3.4047966	1.6103499
O	1.5103350	3.0992791	2.1398696
O	1.5085961	0.3051936	-3.7558105
C	1.7958922	3.5412249	3.3857611
C	1.7948231	1.1625355	-4.7618739
C	1.7955658	-4.7052222	1.3716409
O	0.9958146	-5.5015187	0.9557769
O	0.9969279	3.5772274	4.2840892
O	0.9960212	1.9213946	-5.2442454
C	3.1960675	-4.9863951	1.6810579
C	3.8601641	-6.1821857	1.5844618
N	4.0583846	-4.0115757	2.1272183
C	5.2040557	-5.9398409	1.9898470
H	3.4181842	-7.1112322	1.2613068
C	5.2921095	-4.5715904	2.3202696
H	3.7982651	-3.0501286	2.2612658
C	3.1959597	1.0349842	-5.1578366
C	3.8621737	1.7169280	-6.1434299
N	4.0568902	0.1607467	-4.5354124
C	5.2060208	1.2445680	-6.1336651
H	3.4216313	2.4617420	-6.7869177
C	5.2918461	0.2737343	-5.1142708
H	3.7951083	-0.4363790	-3.7706078
C	3.1962087	3.9505929	3.4739226
C	3.8609837	4.4634870	4.5580445
N	4.0576223	3.8518789	2.4056740
C	5.2044169	4.6946634	4.1446782
H	3.4198058	4.6462818	5.5249180
C	5.2914586	4.2990673	2.7937557
H	3.7968605	3.4887040	1.5056124
C	6.4921666	4.3958012	2.0779850
C	6.3428348	5.2025049	4.8035549
C	6.4935160	-3.9999547	2.7598875
C	6.3421144	-6.7647941	2.1008152
C	6.3457703	1.5613683	-6.9008993
C	6.4926207	-0.3930034	-4.8367823
H	6.5609118	-2.9486786	3.0145655
H	6.2703175	-7.8140993	1.8478666
C	7.5895130	-4.8188328	2.8602147
C	7.5210954	-6.1963802	2.5340074
H	8.5444667	-4.4330353	3.1951892
H	6.2756485	2.3055223	-7.6828754
H	6.5582818	-1.1396475	-4.0539695
C	7.5241479	0.9018799	-6.6229638
C	7.5902904	-0.0700186	-5.5934944
H	8.5448703	-0.5531195	-5.4250413
H	6.2717319	5.5061408	5.8393690
H	6.5587907	4.0925935	1.0396159
C	7.5211707	5.2951211	4.0938367
C	7.5885305	4.8913814	2.7369231
H	8.5430082	4.9898487	2.2346680
O	8.6942251	-6.8643284	2.6890441
O	8.6946619	5.7626755	4.5945947
O	8.6987321	1.1020743	-7.2761809
C	8.7117560	6.1890408	5.9368565
C	8.7100340	-8.2405322	2.3898036
C	8.7167649	2.0501711	-8.3175795
H	8.4634729	3.0527352	-7.9523342
H	9.7343384	2.0560226	-8.7041956
H	8.0257730	1.7746023	-9.1233005
H	8.4576798	-8.4259387	1.3387871
H	9.7267671	-8.5799753	2.5795156
H	8.0173236	-8.7987760	3.0309803
H	8.4601480	5.3701941	6.6216016
H	9.7286676	6.5227301	6.1355969
H	8.0191640	7.0230808	6.1020311
C	-4.3294993	1.3905729	0.1610083
C	-4.3297137	-1.3946015	-0.1330741
C	-4.3288719	0.5818718	1.2730715
C	-4.3300741	0.8113839	-1.1416618
C	-4.3303750	-0.5560460	-1.2859697
C	-4.3291483	-0.8358667	1.1233101
C	-3.7385544	0.9563862	2.4709726
C	-3.2856810	2.2752009	2.5363676
H	-2.7965285	2.6505823	3.4300935
C	-3.7401178	2.6459769	0.1481766
C	-3.2879591	3.1135500	1.3834098
H	-2.8033635	4.0815865	1.4662391
C	-3.7393489	-1.4527332	2.2165686
C	-3.2880950	-2.7565208	2.0036268
H	-2.8033252	-3.3125729	2.8002499
C	-3.2871668	-3.3359021	0.7011223
H	-2.7987986	-4.2979401	0.5790925
C	-3.7403230	-2.6196281	-0.4080314
C	-3.7416411	-1.1947609	-2.3672219
C	-3.2903955	-0.3587527	-3.3901333
H	-2.8064910	-0.7709681	-4.2703248
C	-3.2883133	1.0589372	-3.2405251
H	-2.7999513	1.6453127	-4.0129039
C	-3.7404617	1.6616038	-2.0653656
C	-3.4660215	-2.6547642	-1.9313239
H	-4.1117707	-3.3699907	-2.4504301
H	-2.4289912	-2.9357909	-2.1352220
C	-3.4629743	-0.3451975	3.2626683
H	-4.1074705	-0.4374732	4.1424754
H	-2.4255523	-0.3808828	3.6067658
C	-3.4648850	2.9982041	-1.3342260
H	-4.1099358	3.8059857	-1.6938203
H	-2.4277087	3.3144851	-1.4760954
C	-8.0298754	0.8392504	-1.1240587
C	-8.0291386	-0.8132115	1.1459397
C	-8.0293093	1.3985168	0.1352232
C	-8.0300609	-0.5826412	-1.2748125
C	-8.0296810	-1.3935757	-0.1608377
C	-8.0288435	0.5569963	1.2912166
C	-7.4258879	2.6171427	0.4094904
C	-6.9538777	3.3252978	-0.6971752
H	-6.4477764	4.2770232	-0.5688089
C	-7.4269949	1.4525582	-2.2125553
C	-6.9544196	2.7482662	-1.9964371
H	-6.4488322	3.2909366	-2.7890693
C	-7.4249968	1.1926816	2.3662676
C	-6.9519667	0.3573862	3.3799346
H	-6.4451687	0.7722098	4.2456532
C	-6.9522590	-1.0563315	3.2300008
H	-6.4456308	-1.6436035	3.9895098
C	-7.4255543	-1.6603923	2.0637700
C	-7.4264706	-2.6427387	-0.1481902
C	-6.9542617	-3.1031038	-1.3786375
H	-6.4479565	-4.0604588	-1.4525895
C	-6.9548032	-2.2664467	-2.5280022
H	-6.4490093	-2.6308638	-3.4166818
C	-7.4273224	-0.9542026	-2.4677424
C	-7.1444562	-2.9949230	1.3321503
H	-7.7792365	-3.8103477	1.6944811
H	-6.1032897	-3.3006612	1.4673987
C	-7.1430140	2.6507222	1.9306605
H	-7.7765752	3.3726451	2.4565421
H	-6.1013140	2.9199149	2.1263115
C	-7.1456324	0.3464415	-3.2577055
H	-7.7804007	0.4406524	-4.1450326
H	-6.1044034	0.3816267	-3.5900758

Total energy: -4419.050022 Hartree

SC•(sumanene)$_2$ (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p), solvent: CH_2Cl_2)

Symbol	X	Y	Z
C	-0.695171	0.308057	1.370233
C	-0.691098	-1.052389	0.925333
C	-0.689886	-1.334233	-0.417832
C	-0.689430	-0.268754	-1.373631
C	-0.693380	1.035340	-0.946111
C	-0.695209	1.330393	0.454529
C	-0.047229	2.041240	-1.657346
C	-0.052691	2.539583	0.703702
C	-0.049759	0.423680	2.597204
C	-0.045577	-1.870192	1.848035
C	-0.040621	-2.452279	-0.931056
C	-0.041975	-0.656605	-2.543059
C	0.485896	2.724534	1.969090
C	0.491307	1.659436	2.918941
C	0.497654	-3.056457	1.375490
C	0.503989	-3.346639	-0.021773
C	0.499106	1.702869	-2.886330
C	0.497978	0.347697	-3.333840
C	0.183891	3.206670	-0.674863
C	0.188138	-1.008909	3.114995
C	0.195531	-2.183913	-2.430714
H	-0.511852	4.033475	-0.838890
H	-0.497991	-2.739446	-3.067113
H	-0.504956	-1.283469	3.914185
H	1.038851	-3.722903	2.037356
H	1.060445	-4.213488	-0.359864
H	1.040718	0.109496	-4.241466
H	1.053205	2.431117	-3.467700
H	1.044657	1.801081	3.840384
H	1.024744	3.631890	2.216997
O	1.517615	3.687295	-0.837735
O	1.530583	-2.564499	-2.760436
O	1.523366	-1.102772	3.609898
C	1.806610	-2.763846	-4.062840
C	1.799896	-2.131030	4.433665
C	1.787120	4.917930	-0.363067
O	0.979926	5.615321	0.199670
O	1.004502	-2.619248	-4.951767
O	0.996195	-2.969367	4.758955
C	3.180643	5.279619	-0.617564

C	3.820332	6.448563	-0.286174
N	4.057814	4.433729	-1.253514
C	5.164510	6.322181	-0.739647
H	3.367919	7.286874	0.219659
C	5.276266	5.048891	-1.337755
H	3.823974	3.512871	-1.584729
C	3.196229	-2.090761	4.865203
C	3.843556	-2.965562	5.702520
N	4.069255	-1.114534	4.447667
C	5.188518	-2.509602	5.810165
H	3.395723	-3.825540	6.175012
C	5.292606	-1.350851	5.011407
H	3.829168	-0.364013	3.821988
C	3.199778	-3.169464	-4.242331
C	3.847161	-3.460626	-5.417689
N	4.068261	-3.309154	-3.186144
C	5.187476	-3.797981	-5.073874
H	3.402286	-3.432037	-6.399843
C	5.288931	-3.691184	-3.670295
H	3.826594	-3.142975	-2.223654
C	6.491268	-3.957627	-2.999873
C	6.311680	-4.181137	-5.835891
C	6.484873	4.602337	-1.890550
C	6.284186	7.179497	-0.689349
C	6.314848	-2.985105	6.514848
C	6.499900	-0.647597	4.894117
H	6.568911	3.624476	-2.349156
H	6.193307	8.155057	-0.230888
C	7.562492	5.450144	-1.831274
C	7.469826	6.734342	-1.235132
H	8.520407	5.156354	-2.243413
H	6.230168	-3.873443	7.126366
H	6.578283	0.241511	4.280159
C	7.499025	-2.288482	6.395492
C	7.583898	-1.125816	5.586761
H	8.541183	-0.621384	5.532495
H	6.229158	-4.262160	-6.911471
H	6.567670	-3.875368	-1.922310
C	7.491066	-4.441786	-5.170309
C	7.573231	-4.328444	-3.758410
H	8.526668	-4.546324	-3.292295
O	8.627276	7.446798	-1.260076
O	8.651819	-4.818874	-5.768984
O	8.662224	-2.625731	7.012818
C	8.652306	-4.955648	-7.176365
C	8.617038	8.739219	-0.686504
C	8.659763	-3.772556	7.839976
H	8.410214	-4.674572	7.270480
H	9.670194	-3.863654	8.233468
H	7.955480	-3.662824	8.671955
H	8.370558	8.700344	0.380281
H	9.624302	9.132344	-0.808935
H	7.906607	9.397262	-1.198823
H	8.414101	-4.006737	-7.669426
H	9.660456	-5.260267	-7.450126
H	7.940983	-5.722246	-7.502812
C	-4.316546	-1.328262	-0.452683
C	-4.322164	1.331684	0.425599
C	-4.317542	-0.301859	-1.368108
C	-4.318432	-1.038545	0.943547
C	-4.321084	0.267406	1.374715
C	-4.320682	1.052188	-0.920968
C	-3.725082	-0.412273	-2.617623
C	-3.268375	-1.686448	-2.960394
H	-2.776293	-1.862641	-3.911959
C	-3.723195	-2.556382	-0.705680
C	-3.268405	-2.750574	-2.011479
H	-2.777385	-3.675972	-2.296133
C	-3.730932	1.887495	-1.858386
C	-3.280424	3.117130	-1.373874
H	-2.791926	3.828067	-2.032991
C	-3.281200	3.406844	0.022091
H	-2.791990	4.320656	0.345098
C	-3.733975	2.471245	0.954434
C	-3.732198	0.663634	2.566635
C	-3.277930	-0.369322	3.389124
H	-2.789665	-0.152289	4.334081
C	-3.274093	-1.723103	2.941974
H	-2.781776	-2.458053	3.571358
C	-3.726241	-2.064300	1.665738
C	-3.456950	2.182723	2.449887
H	-4.096794	2.773314	3.112937
H	-2.418561	2.411839	2.704846
C	-3.450805	1.027773	-3.114940
H	-4.090053	1.304649	-3.959024
H	-2.412254	1.137003	-3.439226
C	-3.445816	-3.214228	0.667929
H	-4.083296	-4.085402	0.848027
H	-2.406722	-3.547090	0.738875
C	-8.026483	-1.071055	0.920421
C	-8.028944	1.025778	-0.949394
C	-8.024270	-1.351150	-0.429472
C	-8.029914	0.287511	1.369071
C	-8.031199	1.316452	0.451515
C	-8.025525	-0.283296	-1.381743
C	-7.413747	-2.481238	-0.954874
C	-6.936134	-3.405458	-0.023125
H	-6.419417	-4.302497	-0.349119
C	-7.418422	-1.898277	1.854239
C	-6.938451	-3.116655	1.368828
H	-6.423317	-3.809488	2.026456
C	-7.415742	-0.675657	-2.565159
C	-6.940521	0.356129	-3.377724
H	-6.425034	0.135300	-4.306910
C	-6.944137	1.706012	-2.931836
H	-6.431293	2.439296	-3.546031
C	-7.422903	2.048575	-1.665365
C	-7.426579	2.540029	0.703333
C	-6.951625	2.729940	2.002854
H	-6.439866	3.647331	2.275645
C	-6.950044	1.668780	2.949012
H	-6.437289	1.836085	3.890839
C	-7.423909	0.398799	2.612702
C	-7.138781	3.196222	-0.667603
H	-7.761817	4.077545	-0.851311
H	-6.093677	3.511347	-0.731237
C	-7.123983	-2.190327	-2.446367
H	-7.741791	-2.792277	-3.120611
H	-6.076926	-2.399437	-2.682254
C	-7.134031	-1.037792	3.107900
H	-7.756202	-1.321607	3.962929
H	-6.088625	-1.136019	3.412990

Total energy: -4419.082697 Hartree

SC•(sumanene)$_2$ (optimized structure, function/basis set: B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.773694	-0.145139	-1.398727
C	-0.770916	1.157660	-0.797029
C	-0.772177	1.282627	0.578553
C	-0.768817	0.110147	1.406001
C	-0.771681	-1.143646	0.826470
C	-0.770635	-1.273872	-0.602690
C	-0.116462	-2.226633	1.419982
C	-0.116965	-2.446950	-0.993013
C	-0.119656	-0.118186	-2.634085
C	-0.117485	2.081791	-1.618491
C	-0.117021	2.338647	1.218841
C	-0.113389	0.359086	2.616055
C	0.424915	-2.482703	-2.273829
C	0.428874	-1.310335	-3.094502
C	0.425769	3.208508	-1.009595
C	0.431170	3.333129	0.416032
C	0.433832	-2.028905	2.681752
C	0.430187	-0.731922	3.286575
C	0.142426	-3.264968	0.303709
C	0.140450	1.367432	-2.975453
C	0.145149	1.891250	2.675696
H	-0.515826	-4.133810	0.363182
H	-0.511704	2.376641	3.400049
H	-0.518349	1.750496	-3.757052
H	0.960854	3.947137	-1.593472
H	0.988275	4.153061	0.854402
H	0.966553	-0.595832	4.217467
H	0.991209	-2.818793	3.171862
H	0.985164	-1.340242	-4.024271
H	0.960139	-3.357365	-2.622217
O	1.502040	-3.714818	0.412660
O	1.505429	2.212031	3.006910
O	1.499778	1.496503	-3.420570
C	1.823846	2.215375	4.333247
C	1.814771	2.643710	-4.088029
C	1.816140	-4.865765	-0.248621
O	1.023700	-5.501280	-0.902665
O	1.034728	1.965611	5.213323
O	1.022951	3.528058	-4.312804
C	3.223110	-5.191670	-0.055066
C	3.930509	-6.270600	-0.544407
N	4.069682	-4.390228	0.690322
C	5.272860	-6.134412	-0.086009
H	3.513442	-7.054176	-1.155781
C	5.327245	-4.940886	0.685842
H	3.778531	-3.535755	1.135119
C	3.222615	2.639020	-4.463716
C	3.931967	3.602451	-5.151193
N	4.068489	1.593027	-4.139622
C	5.274817	3.137774	-5.258105
H	3.515968	4.523749	-5.525199
C	5.327461	1.872568	-4.610246
H	3.775957	0.780633	-3.622723
C	3.231109	2.547343	4.513699
C	3.942786	2.664074	5.690072
N	4.073462	2.792661	3.443703
C	5.283550	2.994015	5.337798
H	3.529550	2.526398	6.675973
C	5.332582	3.065203	3.918023
H	3.778610	2.750370	2.482447
C	6.520249	3.370089	3.241031
C	6.451550	3.235678	6.091465
C	6.517661	-4.510672	1.285558
C	6.438200	-6.911210	-0.256755
C	6.442081	3.674729	-5.841032
C	6.517902	1.138568	-4.533369
H	6.558575	-3.601933	1.874254
H	6.397479	-7.818888	-0.841987
C	7.643334	-5.284497	1.104552
C	7.609824	-6.478519	0.339471
H	8.591015	-5.002126	1.544994
H	6.402755	4.635438	-6.334569
H	6.557432	0.174300	-4.040756
C	7.613829	2.942742	-5.759835
C	7.645468	1.682913	-5.108673
H	8.593341	1.160820	-5.080797
H	6.414837	3.183280	7.170338
H	6.557042	3.425264	2.159529
C	7.620461	3.536100	5.414114
C	7.648605	3.601239	3.997385
H	8.594374	3.841985	3.528996
O	8.809664	-7.126288	0.259446
O	8.822391	3.791794	6.010428
O	8.815591	3.337000	-6.275524
C	8.879527	3.751413	7.426530
C	8.861183	-8.332723	-0.483623
C	8.869476	4.584994	-6.946217
H	8.603628	5.410993	-6.276484
H	9.900112	4.704494	-7.275212
H	8.205494	4.599731	-7.818154
H	8.599004	-8.166831	-1.534928
H	9.890353	-8.681086	-0.419004
H	8.193162	-9.091928	-0.060852
H	8.619400	2.757854	7.809506
H	9.909632	3.982090	7.691850
H	8.212882	4.496762	7.875314
C	-4.383586	1.268582	0.609537
C	-4.384552	-1.278246	-0.584397
C	-4.383783	0.133735	1.400841
C	-4.383458	1.147061	-0.814769
C	-4.384097	-0.105700	-1.401884
C	-4.384374	-1.160463	0.794086
C	-3.780878	0.097829	2.658422
C	-3.315902	1.322486	3.149001
H	-2.819131	1.381839	4.111435
C	-3.780831	2.460702	1.011467
C	-3.317391	2.495846	2.330930

H	-2.824237	3.379564	2.721312
C	-3.782452	-2.104944	1.625777
C	-3.319978	-3.265637	0.996617
H	-2.827576	-4.046084	1.566707
C	-3.318466	-3.387478	-0.428557
H	-2.822995	-4.251332	-0.858458
C	-3.782328	-2.349842	-1.243968
C	-3.781925	-0.354152	-2.635389
C	-3.318423	0.770629	-3.326013
H	-2.826017	0.666751	-4.286901
C	-3.315681	2.065765	-2.718834
H	-2.818912	2.869441	-3.251686
C	-3.779852	2.253480	-1.412676
C	-3.502198	-1.882033	-2.699696
H	-4.145917	-2.388449	-3.425253
H	-2.467010	-2.081695	-2.984141
C	-3.501302	-1.396850	2.980855
H	-4.144010	-1.771938	3.783033
H	-2.465868	-1.543723	3.294852
C	-3.498955	3.279762	-0.279485
H	-4.140566	4.162793	-0.355596
H	-2.463054	3.623851	-0.309242
C	-8.085064	1.167445	-0.792246
C	-8.085644	-1.144766	0.817943
C	-8.084372	1.284553	0.588166
C	-8.085772	-0.128954	-1.400744
C	-8.085981	-1.265791	-0.609086
C	-8.084650	0.109355	1.406583
C	-7.470547	2.350376	1.245957
C	-6.987255	3.378670	0.430661
H	-6.474161	4.230753	0.862986
C	-7.471859	2.107086	-1.620836
C	-6.987964	3.258037	-0.991079
H	-6.475293	4.024839	-1.561524
C	-7.470873	0.356402	2.634411
C	-6.988091	-0.764951	3.316319
H	-6.474755	-0.654872	4.265304
C	-6.989059	-2.056591	2.710054
H	-6.476375	-2.857566	3.231408
C	-7.472751	-2.247922	1.411975
C	-7.473870	-2.453480	-1.009231
C	-6.991199	-2.483646	-2.321397
H	-6.478579	-3.360846	-2.700811
C	-6.990957	-1.312670	-3.136747
H	-6.478607	-1.364251	-4.091254
C	-7.473352	-0.092360	-2.653383
C	-7.190004	-3.272735	0.279540
H	-7.826731	-4.160962	0.355176
H	-6.151972	-3.610687	0.307620
C	-7.186665	1.881979	2.699452
H	-7.822526	2.391701	3.431559
H	-6.148265	2.074935	2.976980
C	-7.189128	1.400446	-2.974737
H	-7.825683	1.779712	-3.781609
H	-6.151034	1.543898	-3.281665

Total energy: -4420.947119 Hartree

SC•(sumanene)$_2$ (optimized structure, function/basis set: M06-2X/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.721700	-1.357872	0.356929
C	-0.720110	-0.965958	-1.023187
C	-0.722969	0.368213	-1.357641
C	-0.720031	1.367681	-0.328059
C	-0.721763	0.990387	0.994610
C	-0.718650	-0.401030	1.345093
C	-0.070165	1.741807	1.972147
C	-0.068133	-0.601900	2.563554
C	-0.071006	-2.580632	0.518492
C	-0.070805	-1.921170	-1.807055
C	-0.072764	0.839481	-2.497701
C	-0.070609	2.523754	-0.763928
C	0.472241	-1.860049	2.795703
C	0.476142	-2.850775	1.764622
C	0.469061	-1.493270	-3.013002
C	0.473671	-0.104776	-3.354915
C	0.476619	2.955978	1.582434
C	0.470973	3.353740	0.209017
C	0.170777	0.804904	3.174396
C	0.167961	-3.153714	-0.894179
C	0.166374	2.349558	-2.287979
H	-0.519485	0.994322	4.001129
H	-0.526204	2.969353	-2.864142
H	-0.523834	-3.963385	-1.142100
H	1.002522	-2.183892	-3.655489
H	1.028892	0.201826	-4.234208
H	1.004779	4.255109	-0.068188
H	1.033217	3.563782	2.286877
H	1.031789	-3.765384	1.938428
H	1.006253	-2.070850	3.714739
O	1.506700	0.996214	3.638350
O	1.501171	2.659175	-2.687035
O	1.503160	-3.653165	-0.962170
C	1.785708	3.975104	-2.826106
C	1.788306	-4.433847	-2.030450
C	1.795659	0.457433	4.845825
O	1.006329	-0.164563	5.503625
O	0.993199	4.853497	-2.618782
O	0.996926	-4.693705	-2.895830
C	3.183876	0.734217	5.218159
C	3.837450	0.376568	6.370307
N	4.037394	1.429258	4.393257
C	5.168548	0.874008	6.256746
H	3.394941	-0.172454	7.185989
C	5.258657	1.524657	5.005812
H	3.780331	1.777150	3.483571
C	3.175317	-4.898272	-1.977896
C	3.824052	-5.723078	-2.861770
N	4.032253	-4.530265	-0.966823
C	5.155454	-5.876686	-2.376098
H	3.377986	-6.156870	-3.742335
C	5.250866	-5.114231	-1.190386
H	3.779235	-3.911741	-0.213140
C	3.173997	4.163432	-3.249753
C	3.823642	5.342138	-3.516375
N	4.031941	3.104502	-3.435635
C	5.156939	4.999599	-3.886619
H	3.377128	6.321409	-3.451370
C	5.252291	3.591359	-3.822483
H	3.778141	2.141974	-3.281320
C	6.446652	2.921179	-4.127240
C	6.281193	5.764260	-4.267400
C	6.449625	2.129232	4.576097
C	6.294798	0.824897	7.106889
C	6.277803	-6.594963	-2.842862
C	6.443554	-5.046130	-0.454568
H	6.516456	2.627875	3.616854
H	6.222994	0.328152	8.064554
C	7.532185	2.068884	5.416800
C	7.461045	1.421746	6.677646
H	8.479435	2.516621	5.144232
H	6.201968	-7.179491	-3.749303
H	6.514549	-4.461108	0.454259
C	7.445710	-6.523431	-2.113877
C	7.522349	-5.750379	-0.926368
H	8.470686	-5.739883	-0.404266
H	6.205354	6.841638	-4.317882
H	6.517553	1.841467	-4.077664
C	7.450818	5.098219	-4.565752
C	7.527202	3.683094	-4.493677
H	8.476829	3.226411	-4.742033
O	8.622373	1.454868	7.386131
O	8.610732	5.699306	-4.946532
O	8.603668	-7.159670	-2.439419
C	8.606350	7.106014	-5.044414
C	8.623559	0.834652	8.652545
C	8.598372	-7.950584	-3.606804
H	8.378936	-7.346318	-4.493386
H	9.597595	-8.370651	-3.693286
H	7.866892	-8.762084	-3.531726
H	8.404152	-0.235088	8.569782
H	9.624791	0.968709	9.054983
H	7.895307	1.302745	9.323192
H	8.381826	7.569541	-4.077967
H	9.607381	7.391390	-5.358893
H	7.878952	7.448630	-5.787890
C	-4.311888	0.404239	-1.343076
C	-4.309956	-0.374385	1.355366
C	-4.310787	1.360887	-0.349635
C	-4.311791	-0.983900	-0.999778
C	-4.311083	-1.366041	0.325183
C	-4.310400	0.964390	1.024044
C	-3.711739	2.606257	-0.508946
C	-3.253161	2.899030	-1.796440
H	-2.759144	3.842675	-2.008125
C	-3.714527	0.610489	-2.582066
C	-3.256637	1.908360	-2.825170
H	-2.768914	2.156401	-3.762927
C	-3.711847	1.933751	1.822227
C	-3.253544	1.494367	3.067493
H	-2.764262	2.181398	3.751133
C	-3.250194	0.107848	3.409914
H	-2.755415	-0.181817	4.332175
C	-3.710297	-0.859854	2.512783
C	-3.712755	-2.542161	0.765199
C	-3.255863	-3.401500	-0.237953
H	-2.767262	-4.337474	0.015136
C	-3.254089	-3.005466	-1.610015
H	-2.761328	-3.660376	-2.322444
C	-3.713694	-1.744288	-1.999319
C	-3.429909	-2.366356	2.279266
H	-4.068694	-3.005656	2.896341
H	-2.388624	-2.608873	2.512542
C	-3.430541	3.157350	0.912533
H	-4.069886	4.010741	1.158385
H	-2.389464	3.481533	1.005259
C	-3.434167	-0.788815	-3.187517
H	-4.074795	-1.002285	-4.048687
H	-2.393513	-0.870774	-3.516017
C	-7.960181	-0.964010	-1.018263
C	-7.958803	0.986494	1.008893
C	-7.960791	0.376301	-1.349614
C	-7.959134	-1.361410	0.357666
C	-7.958572	-0.404049	1.352567
C	-7.960067	1.369493	-0.317486
C	-7.358838	0.860693	-2.504157
C	-6.890143	-0.107356	-3.397475
H	-6.390223	0.184867	-4.315616
C	-7.357969	-1.930277	-1.814460
C	-6.890307	-1.489556	-3.056423
H	-6.390334	-2.175448	-3.733093
C	-7.357458	2.541487	-0.757165
C	-6.887417	3.396484	0.244435
H	-6.387249	4.325001	-0.012484
C	-6.886146	3.001474	1.612121
H	-6.384769	3.650437	2.323325
C	-7.355091	1.744043	2.004759
C	-7.354375	-0.609534	2.586454
C	-6.885413	-1.904799	2.825691
H	-6.383916	-2.146639	3.757515
C	-6.886431	-2.892177	1.800050
H	-6.385797	-3.833018	2.006093
C	-7.356137	-2.603108	0.515103
C	-7.069009	0.788569	3.190856
H	-7.699393	1.002835	4.059067
H	-6.024745	0.866913	3.507659
C	-7.073924	2.365894	-2.270502
H	-7.705148	3.010117	-2.889903
H	-6.030067	2.601651	-2.497762
C	-7.071891	-3.152800	-0.905872
H	-7.702531	-4.011912	-1.153538
H	-6.027797	-3.466389	-0.997590

Total energy: -4418.832224 Hartree

SC•(sumanene)$_2$ (optimized structure, function/basis set: PBE0-D3BJ/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.724946	0.620644	-1.259809

C	-0.722568	1.403123	-0.063106	O	8.707296	-6.358824	-3.618931	H	-6.114162	3.029279	-1.958214
C	-0.725350	0.780970	1.166250	O	8.709241	0.042039	7.312124				
C	-0.723649	-0.646723	1.245596	O	8.710102	6.314570	-3.692273				
C	-0.726035	-1.400332	0.092163	C	8.718151	-0.718190	8.495839				
C	-0.723114	-0.755121	-1.183840	C	8.715680	-7.004466	-4.868823				
C	-0.069322	-2.627707	0.019295	C	8.718218	7.719897	-3.627229				
C	-0.066684	-1.541180	-2.130150	H	8.453982	8.077532	-2.624282				
C	-0.067480	1.297196	-2.285976	H	9.736082	8.028593	-3.861684				
C	-0.065471	2.615419	-0.270383	H	8.029316	8.160071	-4.358787				
C	-0.068363	1.331162	2.265657	H	8.451891	-6.314126	-5.679666				
C	-0.067361	-1.073593	2.399429	H	9.733502	-7.362040	-5.018784				
C	0.477002	-0.892900	-3.230955	H	8.026534	-7.857888	-4.884956				
C	0.481541	0.531298	-3.305022	H	8.454236	-1.765473	8.303052				
C	0.477858	3.244364	0.841779	H	9.736151	-0.669503	8.880044				
C	0.481457	2.596339	2.112153	H	8.029382	-0.305799	9.243535				
C	0.479349	-3.127736	1.192137	C	-4.344483	0.751532	1.184546				
C	0.475290	-2.351517	2.388521	C	-4.344505	-0.771089	-1.170493				
C	0.181680	-2.915817	-1.469631	C	-4.344321	-0.626857	1.254027				
C	0.183681	2.730628	-1.790992	C	-4.344145	1.400775	-0.083107				
C	0.182060	0.185638	3.259594	C	-4.344100	0.651464	-1.242042				
H	-0.496307	-3.672800	-1.876710	C	-4.344730	-1.400101	0.057914				
H	-0.495629	0.212055	4.118892	C	-3.740807	-1.323420	2.295814				
H	-0.493793	3.462038	-2.243161	C	-3.281186	-0.544330	3.360312				
H	1.018142	4.179286	0.739065	H	-2.787905	-1.003562	4.212387				
H	1.041285	3.058189	2.919027	C	-3.741880	1.549226	2.151639				
H	1.014833	-2.730209	3.249945	C	-3.283154	0.879540	3.288574				
H	1.038812	-4.057658	1.189054	H	-2.793837	1.422196	4.092397				
H	1.041405	0.998759	-4.108627	C	-3.742108	-2.636440	0.265187				
H	1.016770	-1.449710	-3.989357	C	-3.283893	-3.286535	-0.883311				
O	1.521316	-3.373292	-1.625866	H	-2.794743	-4.254114	-0.815258				
O	1.521836	0.278429	3.733671	C	-3.281855	-2.636723	-2.152267				
O	1.523491	3.094503	-2.108697	H	-2.788306	-3.144950	-2.975927				
C	1.800711	-0.400770	4.872163	C	-3.741311	-1.325240	-2.294715				
C	1.801903	4.420178	-2.090960	C	-3.740842	1.089960	-2.416090				
C	1.800023	-4.020666	-2.782809	C	-3.282483	2.409545	-2.404732				
O	0.991505	-4.213774	-3.654349	H	-2.792855	2.834194	-3.276507				
O	0.992234	-1.059534	5.474609	C	-3.281091	3.183776	-1.207603				
O	0.993070	5.271319	-1.822721	H	-2.787433	4.151118	-1.235822				
C	3.196714	-4.427264	-2.808735	C	-3.741018	2.651470	-0.000707				
C	3.868388	-5.114441	-3.793590	C	-3.461525	-0.163880	-3.272045				
N	4.060757	-4.142233	-1.777736	H	-4.100932	-0.208982	-4.160914				
C	5.210691	-5.260557	-3.352667	H	-2.423079	-0.182573	-3.616271				
H	3.425583	-5.463049	-4.713824	C	-3.462289	-2.750810	1.778899				
C	5.296791	-4.636598	-2.083307	H	-4.101965	-3.497691	2.262600				
H	3.794089	-3.632057	-0.953178	H	-2.423888	-3.040370	1.966466				
C	3.198859	4.646248	-2.428703	C	-3.462237	2.917447	1.493876				
C	3.870481	5.842852	-2.530419	H	-4.101887	3.709887	1.898731				
N	4.063337	3.611012	-2.696428	H	-2.423922	3.225031	1.650658				
C	5.213039	5.534298	-2.876673	C	-8.051792	1.403059	-0.057571				
H	3.427396	6.814011	-2.372427	C	-8.051126	-1.401851	0.083854				
C	5.299502	4.123038	-2.970741	C	-8.051665	0.773363	1.172271				
H	3.796816	2.641793	-2.667080	C	-8.051644	0.628319	-1.255751				
C	3.197495	-0.220192	5.237077	C	-8.051287	-0.751622	-1.186139				
C	3.869694	-0.730347	6.323906	C	-8.051215	-0.651695	1.244101				
N	4.061243	0.530516	4.474767	C	-7.439160	1.324887	2.292188				
C	5.211964	-0.275357	6.229688	C	-6.962017	2.628842	2.144885				
H	3.427251	-1.353542	7.085684	H	-6.453050	3.126879	2.964977				
C	5.297568	0.512527	5.055000	C	-7.439379	2.634110	-0.264909				
H	3.794192	0.989979	3.621029	C	-6.962037	3.276974	0.879043				
C	6.497468	1.114959	4.664745	H	-6.453026	4.233431	0.803651				
C	6.353695	-0.462346	7.031872	C	-7.438115	-1.087451	2.413607				
C	6.496817	-4.600196	-1.366659	C	-6.960671	-2.399514	2.398326				
C	6.351975	-5.862752	-3.915578	H	-6.451659	-2.812516	3.264317				
C	6.354357	6.323063	-3.115983	C	-6.960927	-3.171803	1.204120				
C	6.499907	3.484382	-3.296530	H	-6.451811	-4.130963	1.225513				
H	6.563413	-4.123721	-0.394694	C	-7.438489	-2.647420	0.001317				
H	6.286458	-6.340816	-4.884400	C	-7.438532	-1.546609	-2.148471				
C	7.598121	-5.193242	-1.935560	C	-6.960961	-0.877270	-3.276970				
C	7.532756	-5.822440	-3.201510	H	-6.451750	-1.420590	-4.067614				
H	8.555187	-5.197512	-1.427147	C	-6.961302	0.543083	-3.348620				
H	6.288532	7.401096	-3.045748	H	-6.452498	1.004342	-4.190052				
H	6.566765	2.404406	-3.369754	C	-7.438885	1.322544	-2.293119				
C	7.535516	5.684703	-3.437131	C	-7.155343	-2.913003	-1.491409				
C	7.601237	4.273765	-3.524938	H	-7.786613	-3.711124	-1.900113				
H	8.558569	3.835762	-3.782139	H	-6.113390	-3.210634	-1.643829				
H	6.288595	-1.062772	7.930032	C	-7.155044	0.164913	3.268293				
H	6.563608	1.718995	3.766443	H	-7.785726	0.209699	4.164257				
C	7.534378	0.135836	6.639510	H	-6.112882	0.182184	3.601505				
C	7.599214	0.918199	5.462015	C	-7.156082	2.748175	-1.776805				
H	8.556194	1.360661	5.211230	H	-7.787521	3.500993	-2.263724				

Total energy: -4415.689116 Hartree

SC•(sumanene)$_3$ (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-1.0903990	-0.8380800	1.1224290
C	-1.0927820	0.5847820	1.2751870
C	-1.0907890	1.3933680	0.1663650
C	-1.0924190	0.8143000	-1.1422010
C	-1.0900440	-0.5502740	-1.2881020
C	-1.0921000	-1.3939570	-0.1322860
C	-1.7327510	-1.1747370	-2.3512790
C	-1.7336990	-2.5983130	-0.4020580
C	-1.7336240	-1.4466670	2.1943490
C	-1.7346510	0.9532670	2.4529380
C	-1.7338820	2.6260770	0.1571480
C	-1.7342220	1.6497130	-2.0505130
C	-2.2666650	-3.2892160	0.6770240
C	-2.2715730	-2.7071720	1.9794840
C	-2.2675250	2.2333270	2.5115290
C	-2.2720480	3.0703090	1.3561370
C	-2.2708120	-0.3587500	-3.3356750
C	-2.2666560	1.0602720	-3.1885320
C	-1.9729590	-2.6392850	-1.9330890
C	-1.9736300	-0.3523550	3.2538190
C	-1.9739390	2.9961280	-1.3204980
H	-1.2826370	-3.3343100	-2.4185460
H	-1.2837560	3.7642290	-1.6795480
H	-1.2825420	-0.4257950	4.0978980
H	-2.7966000	2.5721190	3.3949030
H	-2.8204380	4.0045600	1.4051480
H	-2.7957610	1.6556090	-3.9238330
H	-2.8189910	-0.7836210	-4.1693200
H	-2.8200170	-3.2168380	2.7639790
H	-2.7956320	-4.2236420	0.5284980
O	-3.3083250	-2.9989710	-2.2791080
O	-3.3094580	3.4753620	-1.4589740
O	-3.3088520	-0.4727330	3.7385500
C	-3.5929260	4.1654760	-2.5872110
C	-3.5930220	0.1590840	4.9002840
C	-3.5909090	-4.3212840	-2.3104490
O	-2.7895530	-5.1839710	-2.0646320
O	-2.7922120	4.3863830	-3.4571460
O	-2.7928350	0.8020020	5.5272470
C	-4.9908250	-4.5359290	-2.6706310
C	-5.6527860	-5.7276170	-2.8192660
N	-5.8551960	-3.4922460	-2.9086370
C	-6.9973570	-5.4102480	-3.1662120
H	-5.2089570	-6.7021980	-2.6922930
C	-7.0880740	-4.0035710	-3.2111350
H	-5.5971680	-2.5231150	-2.8442110
C	-4.9935840	-0.0462920	5.2634430
C	-5.6577240	0.4186290	6.3694230
N	-5.8562710	-0.7729910	4.4756500
C	-7.0020360	-0.0405980	6.2646690
H	-5.2155490	1.0146890	7.1517840
C	-7.0902940	-0.7806640	5.0673380
H	-5.5962210	-1.2002930	3.6039940
C	-4.9932750	4.5833200	-2.5917850
C	-5.6567110	5.3078650	-3.5484600
N	-5.8563870	4.2663120	-1.5683290
C	-7.0009930	5.4484850	-3.0987830
H	-5.2140260	5.6859110	-4.4562200
C	-7.0899560	4.7832070	-1.8583730
H	-5.5968760	3.7256500	-0.7618840
C	-8.2919390	4.7298440	-1.1401480
C	-8.1387900	6.0806390	-3.6409450
C	-8.2908980	-3.3567400	-3.5246940
C	-8.1340100	-6.1976040	-3.4421850
C	-8.1404190	0.1123160	7.0824580
C	-8.2921580	-1.3750940	4.6603450
H	-8.3604450	-2.2757690	-3.5601760
H	-8.0602220	-7.2762930	-3.4081770

C	-9.3855120	-4.1402040	-3.7889310
C	-9.3144020	-5.5552190	-3.7498980
H	-10.3414540	-3.6961450	-4.0378940
H	-8.0684380	0.6795250	8.0007520
H	-8.3597070	-1.9444720	3.7406540
C	-9.3198700	-0.4749170	6.6764890
C	-9.3884370	-1.2140010	5.4690300
H	-10.3437960	-1.6512420	5.2061580
H	-8.0665150	6.5912240	-4.5918840
H	-8.3599750	4.2193100	-0.1865700
C	-9.3183600	6.0245780	-2.9294170
C	-9.3876440	5.3499380	-1.6848320
H	-10.3430260	5.3423980	-1.1747570
O	-10.4864120	-6.1799130	-4.0367900
O	-10.4912470	6.5847890	-3.3252850
O	-10.4933210	-0.4125200	7.3585920
C	-10.5060330	7.2784580	-4.5510350
C	-10.4992040	-7.5882770	-4.0235520
C	-10.5088710	0.3005650	8.5731360
H	-10.2547560	1.3566310	8.4220100
H	-11.5259680	0.2276040	8.9540880
H	-9.8172860	-0.1359380	9.3037170
H	-10.2449220	-7.9828710	-3.0324360
H	-11.5155620	-7.8842660	-4.2772200
H	-9.8063600	-8.0029320	-4.7655800
H	-10.2523260	6.6182240	-5.3891230
H	-11.5228020	7.6455480	-4.6790100
H	-9.8137620	8.1288630	-4.5393540
C	2.5301820	1.3947260	0.1277800
C	2.5294250	-1.3912680	-0.1578360
C	2.5301080	0.8323190	-1.1269070
C	2.5295780	0.5598390	1.2832040
C	2.5294640	-0.8080360	1.1429230
C	2.5299170	-0.5858530	-1.2722330
C	1.9408930	1.4458310	-2.2223500
C	1.4883820	2.7499900	-2.0149930
H	0.9997600	3.3015840	-2.8123750
C	1.9414130	2.6209850	0.3985290
C	1.4902650	3.3330210	-0.7140930
H	1.0058530	4.2974880	-0.5960760
C	1.9410880	-0.9641690	-2.4696670
C	1.4890050	-2.2835100	-2.5299200
H	1.0043860	-2.6633320	-3.4241150
C	1.4866130	-3.1186190	-1.3744880
H	0.9974340	-4.0847320	-1.4534950
C	1.9395700	-2.6464590	-0.1414030
C	1.9402180	-1.6554690	2.0692180
C	1.4882560	-1.0476960	3.2418250
H	1.0036870	-1.6320020	4.0180270
C	1.4864280	0.3704900	3.3873490
H	0.9971320	0.7853930	4.2633410
C	1.9397800	1.2020130	2.3619100
C	1.6644810	-2.9943440	1.3418870
H	2.3089200	-3.8018420	1.7033180
H	0.6271350	-3.3104860	1.4827020
C	1.6662220	0.3353350	-3.2655060
H	2.3119870	0.4262730	-4.1446860
H	0.6291920	0.3716440	-3.6107350
C	1.6651860	2.6606040	1.9215780
H	2.3106270	3.3763200	2.4403700
H	0.6281240	2.9417580	2.1249720
C	6.2086290	0.5869680	1.2720460
C	6.2092780	-0.5603570	-1.2833050
C	6.2093310	1.3916710	0.1571070
C	6.2084310	-0.8317960	1.1273810
C	6.2087470	-1.3949190	-0.1270390
C	6.2095380	0.8075760	-1.1438350
C	5.6146980	2.6449280	0.1392790
C	5.1543310	3.1145980	1.3695280
H	4.6565700	4.0764390	1.4436910
C	5.6130590	0.9648960	2.4667200
C	5.1535190	2.2807240	2.5248450
H	4.6550880	2.6543280	3.4138850
C	5.6150090	1.6535550	-2.0686660
C	5.1549080	1.0462530	-3.2371770
H	4.6566920	1.6297410	-4.0051100
C	5.1547280	-0.3712300	-3.3818000
H	4.6562360	-0.7874770	-4.2516720
C	5.6144390	-1.2021220	-2.3599050
C	5.6136690	-2.6185910	-0.3975460
C	5.1531930	-3.3268230	0.7125040
H	4.6539080	-4.2830530	0.5910700
C	5.1528370	-2.7433410	2.0122920
H	4.6540020	-3.2884240	2.8075160
C	5.6128120	-1.4430080	2.2210640
C	5.3351300	-2.6585790	-1.9189320
H	5.9757780	-3.3786830	-2.4382800
H	4.2955600	-2.9333030	-2.1175040
C	5.3368520	2.9913660	-1.3428120
H	5.9789210	3.8003100	-1.7059180
H	4.2979000	3.3022680	-1.4825460
C	5.3335880	-0.3327130	3.2618190
H	5.9741770	-0.4229390	4.1452050
H	4.2940440	-0.3670120	3.5990740
C	9.9082360	-0.5889790	-1.2742200
C	9.9083780	0.5593570	1.2885900
C	9.9075950	-1.3964100	-0.1573970
C	9.9089750	0.8337870	-1.1280590
C	9.9090670	1.3972580	0.1295970
C	9.9077010	-0.8116080	1.1478060
C	9.3011170	-2.6440610	-0.1405690
C	8.8260710	-3.1075220	-1.3687410
H	8.3145590	-4.0624200	-1.4379710
C	9.3026830	-0.9636570	-2.4648710
C	8.8270310	-2.2748450	-2.5205660
H	8.3162560	-2.6393350	-3.4063190
C	9.3013240	-1.6545890	2.0677350
C	8.8261190	-1.0465410	3.2309690
H	8.3142700	-1.6306260	3.9893840
C	8.8268340	0.3672460	3.3762510
H	8.3157360	0.7854480	4.2377590
C	9.3027790	1.1984910	2.3608100
C	9.3041750	2.6161700	0.3999850
C	8.8299830	3.3203440	-0.7081220
H	8.3198780	4.2701420	-0.5816480
C	8.8297950	2.7393030	-2.0051160
H	8.3196050	3.2771280	-2.7980750
C	9.3037870	1.4435120	-2.2173590
C	9.0179380	2.6539680	1.9201120
H	9.6465670	3.3803590	2.4458460
H	7.9739910	2.9184320	2.1107320
C	9.0148660	-2.9898120	1.3402140
H	9.6427610	-3.8085870	1.7070340
H	7.9706720	-3.2864240	1.4734140
C	9.0176880	0.3343120	-3.2574740
H	9.6469070	0.4257680	-4.1491030
H	7.9739780	0.3682320	-3.5824660

Total energy: -5226.424532 Hartree

SC•(sumanene)$_4$ (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.9021934	-0.8403481	1.1191535
C	-2.9039547	0.5820552	1.2746398
C	-2.9012038	1.3927818	0.1673850
C	-2.9030725	0.8162779	-1.1422922
C	-2.9014333	-0.5480116	-1.2907441
C	-2.9041218	-1.3939812	-0.1365806
C	-3.5442263	-1.1701298	-2.3552387
C	-3.5463111	-2.5974837	-0.4086252
C	-3.5455856	-1.4505896	2.1901263
C	-3.5456796	0.9488817	2.4530120
C	-3.5432571	2.6260303	0.1604872
C	-3.5440980	1.6539552	-2.0490381
C	-4.0796283	-3.2900780	0.6693400
C	-4.0841771	-2.7104106	1.9729114
C	-4.0773075	2.2293415	2.5140087
C	-4.0810136	3.0685017	1.3602435
C	-4.0814984	-0.3518281	-3.3381917
C	-4.0765505	1.0669972	-3.1883075
C	-3.7845046	-2.6356553	-1.9399766
C	-3.7852898	-0.3579692	3.2514919
C	-3.7826627	2.9991529	-1.3164391
H	-3.0931689	-3.3293503	-2.4260336
H	-3.0906740	3.7668199	-1.6730864
H	-3.0941242	-0.4324812	4.0953284
H	-4.6063198	2.5668971	3.3978487
H	-4.6286842	4.0030907	1.4109470
H	-4.6050946	1.6641038	-3.9225261
H	-4.6297261	-0.7747247	-4.1728006
H	-4.6328840	-3.2212418	2.7564727
H	-4.6088735	-4.2240742	0.5194022
O	-5.1192207	-2.9956036	-2.2880402
O	-5.1173947	3.4803725	-1.4543165
O	-5.1203040	-0.4787486	3.7362774
C	-5.4001105	4.1734054	-2.5811517
C	-5.4032811	0.1511230	4.8994482
C	-5.4009242	-4.3182249	-2.3238182
O	-4.5987648	-5.1810422	-2.0811485
O	-4.5992185	4.3944519	-3.4509158
O	-4.6022317	0.7937927	5.5256197
C	-6.8011085	-4.5332558	-2.6823334
C	-7.4617315	-5.7254075	-2.8329940
N	-7.6672846	-3.4900623	-2.9160128
C	-8.8072590	-5.4090018	-3.1767848
H	-7.0164384	-6.6997362	-2.7092357
C	-8.9000325	-4.0023085	-3.2178079
H	-7.4100797	-2.5208175	-2.8494322
C	-6.8033885	-0.0543707	5.2640879
C	-7.4656310	0.4091562	6.3717891
N	-7.6675853	-0.7798016	4.4766834
C	-8.8100972	-0.0498220	6.2687419
H	-7.0220215	1.0040298	7.1542462
C	-8.9006047	-0.7881546	5.0705494
H	-7.4093796	-1.2056950	3.6038043
C	-6.8002363	4.5917065	-2.5853196
C	-7.4627758	5.3196294	-3.5400381
N	-7.6642656	4.2713124	-1.5636419
C	-8.8073371	5.4589245	-3.0909557
H	-7.0192944	5.7008637	-4.4460673
C	-8.8975289	4.7894091	-1.8529205
H	-7.4055521	3.7276764	-0.7589484
C	-10.1001528	4.7338740	-1.1358997
C	-9.9444901	6.0932140	-3.6319572
C	-10.1043039	-3.3562936	-3.5275606
C	-9.9433118	-6.1972254	-3.4527706
C	-9.9469255	0.1019964	7.0889110
C	-10.1033172	-1.3819051	4.6649698
H	-10.1754080	-2.2753368	-3.5599433
H	-9.8678641	-7.2758929	-3.4215661
C	-11.1982783	-4.1405645	-3.7918800
C	-11.1251056	-5.5556402	-3.7566344
H	-12.1553278	-3.6972252	-4.0378187
H	-9.8736518	0.6678763	8.0079371
H	-10.1726985	-1.9498658	3.7445452
C	-11.1271423	-0.4845561	6.6843681
C	-11.1980540	-1.2218788	5.4759583
H	-12.1539393	-1.6586462	5.2142219
H	-9.8713137	6.6072387	-4.5809604
H	-10.1691334	4.2201402	-0.1841189
C	-11.1246456	6.0349816	-2.9216468
C	-11.1951823	5.3561075	-1.6794166
H	-12.1510190	5.3471154	-1.1702264
O	-12.2968688	-6.1810013	-4.0427835
O	-12.2969870	6.5969976	-3.3163536
O	-12.2991149	-0.4231153	7.3689487
C	-12.3110463	7.2943187	-4.5400800
C	-12.3083613	-7.5894462	-4.0328062
C	-12.3119511	0.2883804	8.5844844
H	-12.0585068	1.3447083	8.4341190
H	-13.3280968	0.2146151	8.9677916
H	-11.6184957	-0.1488588	9.3128395
H	-12.0521575	-7.9860641	-3.0429994
H	-13.3248924	-7.8856638	-4.2854670
H	-11.6164795	-8.0018968	-4.7769355
H	-12.0570760	6.6365044	-5.3799810
H	-13.3276803	7.6619608	-4.6674219
H	-11.6186139	8.1445432	-4.5255256
C	0.7206067	1.3941911	0.1282643
C	0.7191697	-1.3914183	-0.1623772
C	0.7198239	0.8340052	-1.1274948
C	0.7207450	0.5571575	1.2822624
C	0.7201836	-0.8104995	1.1394796
C	0.7191683	-0.5839144	-1.2753812

C	0.1293763	1.4494494	-2.2213789
C	-0.3226502	2.7533430	-2.0116036
H	-0.8121359	3.3059671	-2.8078236
C	0.1316668	2.6199143	0.4014602
C	-0.3199820	3.3341456	-0.7096501
H	-0.8054323	4.2978355	-0.5895960
C	0.1287142	-0.9600006	-2.4727232
C	-0.3230361	-2.2792749	-2.5352117
H	-0.8081543	-2.6571902	-3.4299647
C	-0.3247078	-3.1165086	-1.3813612
H	-0.8145381	-4.0821838	-1.4615686
C	0.1288168	-2.6464435	-0.1477217
C	0.1308619	-1.6592911	2.0645980
C	-0.3200793	-1.0536351	3.2386563
H	-0.8049368	-1.6392638	4.0137080
C	-0.3208928	0.3642329	3.3868526
H	-0.8098033	0.7775376	4.2637945
C	0.1316085	1.1975039	2.3624475
C	-0.1462960	-2.9965494	1.3351669
H	0.4973086	-3.8053556	1.6950582
H	-1.1839814	-3.3116266	1.4755696
C	-0.1483718	0.3406708	-3.2655806
H	0.4950652	0.4326344	-4.1461409
H	-1.1863525	0.3774482	-3.6079270
C	-0.1431643	2.6569390	1.9248493
H	0.5025115	3.3724258	2.4437157
H	-1.1797855	2.9380205	2.1300588
C	4.3983055	0.5811848	1.2734342
C	4.3983493	-0.5590454	-1.2850896
C	4.3976884	1.3889312	0.1607401
C	4.3988631	-0.8370505	1.1250847
C	4.3975770	-1.3966013	-0.1309528
C	4.3985138	0.8086841	-1.1419644
C	3.8019541	2.6416929	0.1467455
C	3.3422935	3.1077797	1.3784610
H	2.8436464	4.0688470	1.4555221
C	3.8039008	0.9557827	2.4696377
C	3.3435073	2.2709023	2.5317556
H	2.8447193	2.6413072	3.4218507
C	3.8038307	1.6575292	-2.0643707
C	3.3444665	1.0536323	-3.2348130
H	2.8477589	1.6391358	-4.0020704
C	3.3435318	-0.3635804	-3.3829156
H	2.8455615	-0.7770376	-4.2543669
C	3.8024909	-1.1977111	-2.3632103
C	3.8007547	-2.6189393	-0.4039234
C	3.3416233	-3.3303424	0.7045295
H	2.8419241	-4.2860210	0.5810356
C	3.3434181	-2.7505264	2.0062233
H	2.8451287	-3.2976181	2.8004097
C	3.8043065	-1.4511976	2.2179318
C	3.5186454	-2.6539824	-1.9247839
H	4.1534087	-3.3773318	-2.4467906
H	2.4773304	-2.9237618	-2.1213773
C	3.5222257	2.9922039	-1.3343211
H	4.1598340	3.8070682	-1.6923698
H	2.4815511	3.2984988	-1.4717647
C	3.5266675	-0.3438220	3.2621854
H	4.1703260	-0.4359370	4.1429311
H	2.4881322	-0.3794837	3.6024365
C	8.0791096	-0.5953452	-1.2668431
C	8.0759405	0.5696516	1.2810815
C	8.0787243	-1.3925788	-0.1459020
C	8.0776236	0.8247621	-1.1318544
C	8.0758814	1.3965228	0.1189414
C	8.0771509	-0.7993569	1.1512013
C	7.4842646	-2.6454012	-0.1198811
C	7.0245994	-3.1239807	-1.3472087
H	6.5238729	-4.0846850	-1.4158340
C	7.4832988	-0.9816324	-2.4582746
C	7.0236339	-2.2979120	-2.5076076
H	6.5219008	-2.6764119	-3.3928212
C	7.4811135	-1.6390714	2.0810249
C	7.0209316	-1.0239234	3.2453450
H	6.5198340	-1.6005811	4.0165799
C	7.0201743	0.3942857	3.3802634
H	6.5195572	0.8154934	4.2465883
C	7.4794965	1.2181975	2.3526860
C	7.4776892	2.6205993	0.3805993
C	7.0145088	3.3195395	-0.7341469
H	6.5071660	4.2724119	-0.6206898
C	7.0155328	2.7269176	-2.0294410
H	6.5109335	3.2626346	-2.8271014
C	7.4799552	1.4270382	-2.2292941
C	7.1956859	2.6702106	1.9008012
H	7.8315921	3.3967575	2.4170149
H	6.1541214	2.9407614	2.0945449
C	7.2006587	-2.9807376	1.3634982
H	7.8377601	-3.7899045	1.7350769
H	6.1591791	-3.2844950	1.5005702
C	7.1979375	0.3094665	-3.2609746
H	7.8321891	0.3947040	-4.1492928
H	6.1551475	0.3392889	-3.5896951
C	11.7796279	0.8039576	-1.1503233
C	11.7785804	-0.8259777	1.1367579
C	11.7815497	-0.5679658	-1.2818649
C	11.7780044	1.3977546	0.1509430
C	11.7771652	0.5978130	1.2732724
C	11.7812547	-1.3981572	-0.1170901
C	11.1763522	-1.2144366	-2.3499365
C	10.6988177	-0.3906106	-3.3705066
H	10.1862565	-0.8147198	-4.2281852
C	11.1724748	1.6401165	-2.0761500
C	10.6969627	1.0240433	-3.2348675
H	10.1831978	1.6021802	-3.9964719
C	11.1763685	-2.6187806	-0.3799475
C	10.6990311	-3.3149695	0.7316825
H	10.1871375	-4.2643935	0.6100882
C	10.6957806	-2.7247936	2.0244590
H	10.1815666	-3.2558961	2.8193094
C	11.1705185	-1.4280952	2.2288187
C	11.1687669	0.9804274	2.4599851
C	10.6922218	2.2916180	2.5058924
H	10.1778984	2.6612847	3.3873706
C	10.6931986	3.1164829	1.3486582
H	10.1802474	4.0711603	1.4098612
C	11.1706676	2.6448616	0.1247895
C	10.8803718	-0.3119053	3.2601151
H	11.5044107	-0.3974958	4.1559482
H	9.8345213	-0.3432456	3.5785491
C	10.8918642	-2.6670532	-1.8998908
H	11.5216681	-3.3965127	-2.4200442
H	9.8483280	-2.9334628	-2.0899064
C	10.8843638	2.9799826	-1.3582543
H	11.5108377	3.7971739	-1.7309510
H	9.8395811	3.2738533	-1.4931003
H	-3.104974	1.465028	3.847059
H	-4.646598	3.816415	1.857776
H	-4.664661	4.194687	-0.559490
H	-4.648726	-0.304321	-4.234227
H	-4.666806	-2.586793	-3.352759
H	-4.663866	-1.616050	3.916830
H	-4.646141	-3.520470	2.381142
O	-5.134449	-3.719035	-0.667464
O	-5.134380	2.435573	-2.882128
O	-5.134106	1.276451	3.553399
C	-5.406480	2.576595	-4.192836
C	-5.405827	2.341085	4.331034
C	-5.405882	-4.926004	-0.136916
O	-4.599362	-5.599007	0.455824
O	-4.601137	2.394484	-5.072095
O	-4.600123	3.192855	4.613818
C	-6.799903	-5.297055	-0.375023
C	-7.441275	-6.449098	0.008514
N	-7.676156	-4.478994	-1.047491
C	-8.785465	-6.341043	-0.449712
H	-6.990041	-7.264779	0.551068
C	-8.895508	-5.095471	-1.103941
H	-7.440937	-3.574546	-1.420456
C	-6.799969	2.321518	4.771074
C	-7.441785	3.232889	5.572975
N	-7.675863	1.328413	4.402511
C	-8.785894	2.782354	5.709945
H	-6.990884	4.112610	6.004367
C	-8.895430	1.589688	4.963491
H	-7.439882	0.550614	3.809364
C	-6.799643	2.970888	-4.395608
C	-7.441185	3.210996	-5.585687
N	-7.674382	3.151975	-3.350970
C	-8.783972	3.559562	-5.263561
H	-6.990940	3.142580	-6.563401
C	-8.893057	3.510709	-3.857364
H	-7.438495	3.026305	-2.380930
C	-10.099877	3.801532	-3.205412
C	-9.904448	3.908491	-6.047174
C	-10.103680	-4.672247	-1.675792
C	-9.906366	-7.193689	-0.361128
C	-9.907266	3.288541	6.400989
C	-10.103485	0.882251	4.885604
H	-10.186447	-3.715554	-2.177286
H	-9.817019	-8.147841	0.140631
C	-11.182390	-5.515216	-1.578998
C	-11.091347	-6.771827	-0.926531
H	-12.139913	-5.238619	-2.003736
H	-9.818449	4.202900	6.972222
H	-10.185973	-0.033132	4.312066
C	-11.092215	2.587707	6.320502
C	-11.182612	1.390683	5.564178
H	-12.140119	0.884459	5.538586
H	-9.816091	3.945043	-7.124703
H	-10.182191	3.763467	-2.125853
C	-11.088069	4.193816	-5.399656
C	-11.178160	4.138447	-3.984756
H	-12.134671	4.373032	-3.533304
O	-12.249610	-7.483380	-0.920145
O	-12.245878	4.543353	-6.020284
O	-12.251257	2.952321	6.930105
C	-12.237416	4.621915	-7.432134
C	-12.240788	-8.749170	-0.289778
C	-12.243892	4.135962	7.703783
H	-11.997855	5.010664	7.091741
H	-13.251876	4.245154	8.098930
H	-11.534405	4.064434	8.535479
H	-11.995547	-8.662892	0.774484
H	-13.248097	-9.146887	-0.395882
H	-11.529934	-9.429532	-0.771481
H	-11.994501	3.653826	-7.883844
H	-13.244194	4.913189	-7.724816
H	-11.524981	5.375539	-7.785261
C	0.709310	1.300958	-0.512681
C	0.708646	-1.314675	0.489597
C	0.708769	0.232648	-1.378697
C	0.709034	1.077118	0.895470
C	0.708644	-0.207085	1.387566
C	0.708555	-1.098649	-0.868549
C	0.117715	0.285338	-2.632643

Total energy: -6033.799123 Hartree

SC•(sumanene)$_4$ (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p), solvent: CH_2Cl_2)

Symbol	X	Y	Z
C	-2.917974	-0.243585	1.381823
C	-2.919006	1.094502	0.873925
C	-2.918472	1.313357	-0.481000
C	-2.919706	0.204444	-1.386007
C	-2.918793	-1.078326	-0.897918
C	-2.919216	-1.307606	0.514958
C	-3.566544	-2.114993	-1.561883
C	-3.564225	-2.502698	0.819777
C	-3.565078	-0.300509	2.612049
C	-3.563990	1.955767	1.756687
C	-3.565518	2.407272	-1.046599
C	-3.565288	0.538435	-2.572878
C	-4.104691	-2.627104	2.091645
C	-4.109090	-1.518696	2.990499
C	-4.105067	3.119251	1.228654
C	-4.109570	3.343962	-0.180666
C	-4.111514	-1.833356	-2.805619
C	-4.106997	-0.500599	-3.316028
C	-3.800227	-3.233050	-0.526430
C	-3.799744	1.155455	3.062276
C	-3.800189	2.069558	-2.532382
H	-3.105103	-4.067149	-0.651291
H	-3.105211	2.594037	-3.193017

C	-0.336353	1.542556	-3.035371
H	-0.828037	1.674242	-3.994319
C	0.118602	2.516991	-0.823999
C	-0.335342	2.650266	-2.137593
H	-0.825607	3.561687	-2.465544
C	0.117787	-1.976207	-1.766086
C	-0.335393	-3.180768	-1.224836
H	-0.824863	-3.920892	-1.850355
C	-0.336207	-3.404585	0.183403
H	-0.827759	-4.300962	0.548815
C	0.117665	-2.427048	1.070835
C	0.117522	-0.545674	2.596061
C	-0.335771	0.525429	3.368424
H	-0.825125	0.354039	4.322237
C	-0.335698	1.857027	2.858317
H	-0.826881	2.621832	3.452046
C	0.118314	2.136862	1.568096
C	-0.158913	-2.068234	2.551108
H	0.482519	-2.626697	3.239941
H	-1.197019	-2.285153	2.817796
C	-0.158850	-1.176247	-3.062165
H	0.482240	-1.493742	-3.890438
H	-1.196918	-1.298712	-3.383270
C	-0.158358	3.239386	0.517136
H	0.481535	4.116270	0.656662
H	-1.196920	3.577418	0.571295
C	4.396496	1.099097	0.871744
C	4.394998	-1.077041	-0.893134
C	4.395484	1.315347	-0.486542
C	4.396917	-0.232968	1.381804
C	4.396117	-1.301263	0.515498
C	4.394833	0.207419	-1.385088
C	3.797458	2.425315	-1.066201
C	3.334075	3.397597	-0.179403
H	2.827865	4.285458	-0.545007
C	3.799555	1.974121	1.768308
C	3.335201	3.173611	1.227937
H	2.829451	3.903881	1.851762
C	3.796715	0.546083	-2.590643
C	3.332975	-0.521972	-3.359078
H	2.827009	-0.347174	-4.303360
C	3.333279	-1.852880	-2.849448
H	2.827506	-2.613759	-3.435550
C	3.796914	-2.134329	-1.564013
C	3.798634	-2.514689	0.825952
C	3.336305	-2.646369	2.135678
H	2.830660	-3.551634	2.456876
C	3.337299	-1.539567	3.033210
H	2.832331	-1.666544	3.985639
C	3.800516	-0.285665	2.633691
C	3.514605	-3.234470	-0.513701
H	4.146707	-4.117190	-0.654875
H	2.471806	-3.559586	-0.564704
C	3.514286	2.066269	-2.544013
H	4.146853	2.629120	-3.238126
H	2.471691	2.274099	-2.800006
C	3.518207	1.173980	3.061834
H	4.151508	1.493611	3.895725
H	2.475997	1.291887	3.370964
C	8.079428	-1.096509	-0.872039
C	8.080953	1.079577	0.893848
C	8.079836	-1.313062	0.486428
C	8.079664	0.235958	-1.381778
C	8.080508	1.304183	-0.515024
C	8.080628	-0.205201	1.385478
C	7.480821	-2.422380	1.066145
C	7.015299	-3.394213	0.179815
H	6.506817	-4.280476	0.545965
C	7.479679	-1.970615	-1.767607
C	7.014678	-3.169890	-1.226979
H	6.505652	-3.898510	-1.849955
C	7.482418	-0.543809	2.590997
C	7.018692	0.524170	3.359814
H	6.511034	0.349068	4.303062
C	7.018979	1.854720	2.850693
H	6.511404	2.614882	3.436060
C	7.482766	2.136423	1.565278
C	7.482110	2.517399	-0.824249
C	7.017284	2.649531	-2.133143
H	6.509636	3.554176	-2.452437
C	7.016042	1.543216	-3.030514
H	6.507749	1.669877	-3.981158
C	7.480183	0.289199	-2.632104
C	7.196809	3.235909	0.515548
H	7.823997	4.122226	0.656768
H	6.151993	3.554821	0.566655
C	7.195838	-2.062969	2.543265
H	7.822702	-2.629329	3.239923
H	6.150891	-2.265718	2.794124
C	7.193144	-1.169599	-3.059261
H	7.818360	-1.490751	-3.898749
H	6.147657	-1.283818	-3.359107
C	11.785009	0.207027	-1.392488
C	11.787735	-0.236563	1.382076
C	11.785782	-1.080982	-0.900198
C	11.785554	1.317858	-0.490261
C	11.786900	1.100083	0.871314
C	11.786998	-1.306919	0.512788
C	11.176081	-2.133748	-1.568129
C	10.696489	-1.848754	-2.848376
H	10.178281	-2.607409	-3.426046
C	11.174581	0.545537	-2.592128
C	10.695873	-0.521146	-3.355848
H	10.177196	-0.341694	-4.292101
C	11.178097	-2.515613	0.820406
C	10.700548	-2.644024	2.126436
H	10.182324	-3.544714	2.439398
C	10.701585	-1.540914	3.022402
H	10.184151	-1.661968	3.968626
C	11.179803	-0.289343	2.628590
C	11.178138	1.970031	1.765183
C	10.698423	3.164733	1.224090
H	10.180253	3.885491	1.848388
C	10.696531	3.388989	-0.179400
H	10.177505	4.268419	-0.546898
C	11.175168	2.422859	-1.067002
C	10.888325	1.168542	3.055745
H	11.505540	1.491760	3.900387
H	9.840714	1.279676	3.349058
C	10.885882	-3.232400	-0.518785
H	11.502787	-4.125567	-0.662062
H	9.838169	-3.541913	-0.567534
C	10.882623	2.063598	-2.542661
H	11.497664	2.634640	-3.245844
H	9.834269	2.259980	-2.784002
H	-4.584373	3.716619	-2.081246
H	-4.612307	1.937158	-3.774834
H	-4.592480	-3.659175	-2.178300
H	-4.617099	-4.235666	0.209538
H	-4.606778	2.300699	3.563926
H	-4.582672	-0.055481	4.258622
O	-5.128766	-2.644831	2.633122
O	-5.130609	-0.956567	-3.609437
O	-5.123946	3.604220	0.974396
C	-5.447919	-1.987797	-4.444980
C	-5.437865	4.843889	0.498361
C	-5.444665	-2.852446	3.944288
O	-4.653260	-2.739536	4.850238
O	-4.657797	-2.830040	-4.800205
O	-4.645292	5.569519	-0.053963
C	-6.850487	-3.211309	4.073806
C	-7.559842	-3.508815	5.219548
N	-7.694192	-3.292778	2.979932
C	-8.899699	-3.787001	4.822627
H	-7.145342	-3.521873	6.214401
C	-8.951173	-3.640234	3.408580
H	-7.401539	-3.102587	2.036042
C	-6.843041	5.138618	0.744608
C	-7.549938	6.280990	0.428818
N	-7.688688	4.234372	1.362904
C	-8.890368	6.079281	0.867782
H	-7.133545	7.147961	-0.057688
C	-8.944653	4.781797	1.448544
H	-7.397903	3.321541	1.670982
C	-6.854332	-1.920542	-4.818167
C	-7.564825	-2.764001	-5.647740
N	-7.697602	-0.933005	-4.339938
C	-8.905464	-2.283006	-5.685888
H	-7.150753	-3.618340	-6.157994
C	-8.955847	-1.131875	-4.851568
H	-7.404076	-0.210687	-3.703667
C	-10.143859	-0.413564	-4.666451
C	-10.072377	-2.718935	-6.348282
C	-10.138839	-3.843005	2.694462
C	-10.065162	-4.146439	5.531826
C	-10.054203	6.875516	0.823536
C	-10.133536	4.267489	1.981152
H	-10.177602	-3.732149	1.617325
H	-10.026708	-4.259468	6.605939
C	-11.264714	-4.192307	3.407937
C	-11.234114	-4.344967	4.817866
H	-12.210320	-4.362701	2.909354
H	-10.013569	7.861954	0.383903
H	-10.174413	3.279627	2.424402
C	-11.224394	6.359147	1.352268
C	-11.257798	5.062271	1.925997
H	-12.204260	4.717860	2.322713
H	-10.034651	-3.592314	-6.983731
H	-10.181823	0.463717	-4.031668
C	-11.241708	-2.003014	-6.159423
C	-11.271205	-0.858348	-5.322138
H	-12.217219	-0.342726	-5.217320
O	-12.433853	-4.694360	5.369199
O	-12.442891	-2.307406	-6.733764
O	-12.422813	7.013757	1.378102
C	-12.499303	-3.436474	-7.589918
C	-12.488861	-4.872070	6.775034
C	-12.474769	8.319750	0.827964
H	-12.217569	8.315504	-0.237504
H	-13.502865	8.655624	0.949914
H	-11.803123	9.004285	1.358611
H	-12.232087	-3.947891	7.305469
H	-13.517645	-5.145035	7.002530
H	-11.818531	-5.674710	7.103221
H	-12.239946	-4.357436	-7.055174
H	-13.529086	-3.498258	-7.936890
H	-11.831696	-3.319067	-8.451198
C	0.759935	0.314506	-1.372648
C	0.760735	-0.348551	1.360829
C	0.759851	-1.013159	-0.982874
C	0.760964	1.349096	-0.386323
C	0.761663	1.022978	0.958296
C	0.760572	-1.349982	0.406114
C	0.155872	-2.015857	-1.741996
C	-0.310100	-1.631555	-3.003602

Total energy: -6033.836013 Hartree

SC•(sumanene)$_4$ (optimized structure, function/basis set: B3LYP-D3BJ/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.850247	1.001304	0.986961
C	-2.853513	1.347929	-0.405422
C	-2.852698	0.353686	-1.364198
C	-2.856076	-1.025666	-0.968402
C	-2.853118	-1.358843	0.372043
C	-2.853813	-0.326245	1.368577
C	-3.508631	-2.499501	0.844859
C	-3.507359	-0.756263	2.527821
C	-3.503277	1.981673	1.739925
C	-3.506561	2.567387	-0.611386
C	-3.507759	0.516211	-2.588471
C	-3.511774	-1.812980	-1.920346
C	-4.047988	0.220284	3.358157
C	-4.051185	1.594326	2.958031
C	-4.049615	2.798640	-1.871126
C	-4.055145	1.765251	-2.861178
C	-4.059325	-3.359211	-0.099423
C	-4.055833	-3.018686	-1.489440
C	-3.768372	-2.279259	2.353249
C	-3.764403	3.177750	0.795362
C	-3.770377	-0.899602	-3.152047
H	-3.112009	-2.870777	2.994367
H	-3.113925	-1.160159	-3.984401
H	-3.107152	4.028323	0.985590

H	-0.807660	-2.344779	-3.651880
C	0.156409	0.747469	-2.553561
C	-0.308150	-0.259021	-3.406672
H	-0.801827	-0.010091	-4.339804
C	0.158230	-2.589793	0.622201
C	-0.305475	-2.825225	1.920760
H	-0.799294	-3.757687	2.171931
C	-0.307247	-1.789736	2.907704
H	-0.803844	-1.994634	3.849993
C	0.157667	-0.504726	2.609190
C	0.159508	1.829799	1.924091
C	-0.303169	3.072658	1.479200
H	-0.795694	3.756823	2.161620
C	-0.305217	3.409980	0.089064
H	-0.801560	4.328735	-0.204223
C	0.158110	2.508436	-0.874791
C	-0.123227	0.923346	3.155093
H	0.517424	1.172093	4.006478
H	-1.159457	1.020198	3.485407
C	-0.123678	-3.202981	-0.778362
H	0.517542	-4.064261	-0.988769
H	-1.159581	-3.538410	-0.859842
C	-0.124235	2.267305	-2.384236
H	0.516985	2.879471	-3.025578
H	-1.160261	2.506565	-2.632647
C	4.444566	1.342884	-0.409966
C	4.445566	-1.356759	0.382132
C	4.445660	0.341581	-1.364889
C	4.444260	1.005687	0.979404
C	4.444765	-0.322053	1.369055
C	4.446221	-1.030507	-0.962497
C	3.837599	0.497183	-2.611217
C	3.365181	1.779178	-2.906347
H	2.859580	1.979550	-3.844560
C	3.835626	2.580060	-0.624870
C	3.364428	2.813921	-1.919821
H	2.858233	3.741155	-2.164871
C	3.838079	-1.834999	-1.927031
C	3.365547	-3.073076	-1.482418
H	2.859291	-3.748488	-2.163286
C	3.365630	-3.410463	-0.093069
H	2.859681	-4.323085	0.202244
C	3.837121	-2.513815	0.869965
C	3.835830	-0.755080	2.547550
C	3.363335	0.248809	3.397609
H	2.857013	-0.003161	4.322868
C	3.362387	1.620559	2.994717
H	2.855202	2.332145	3.636978
C	3.834459	2.006467	1.737022
C	3.549707	-2.272394	2.377217
H	4.183418	-2.888181	3.023058
H	2.510052	-2.503261	2.618089
C	3.552223	-0.929156	-3.156083
H	4.186928	-1.179962	-4.011760
H	2.512987	-1.023793	-3.477089
C	3.547191	3.190824	0.773998
H	4.179781	4.058581	0.985374
H	2.507208	3.514005	0.852074
C	8.129878	-1.346819	0.408313
C	8.128576	1.353425	-0.382746
C	8.128618	-0.345862	1.363700
C	8.130572	-1.008956	-0.981119
C	8.129791	0.319003	-1.370240
C	8.128205	1.026581	0.961813
C	7.517538	-0.502564	2.608467
C	7.044650	-1.784595	2.902249
H	6.534771	-1.984462	3.838243
C	7.520681	-2.584147	0.621858
C	7.046234	-2.818642	1.915465
H	6.536839	-3.744806	2.157876
C	7.516753	1.829610	1.925512
C	7.042365	3.066926	1.481039
H	6.531400	3.739521	2.161124
C	7.043192	3.404720	0.092163
H	6.532895	4.314664	-0.203746
C	7.517843	2.509386	-0.870394
C	7.519673	0.751566	-2.548357
C	7.047140	-0.252157	-3.398476
H	6.537268	0.000184	-4.321677
C	7.047899	-1.623802	-2.996459
H	6.538532	-2.335106	-3.637270
C	7.521304	-2.009626	-1.739338
C	7.229548	2.267775	-2.377199
H	7.860782	2.885731	-3.023586
H	6.188586	2.495102	-2.616101
C	7.227265	0.922757	3.152658
H	7.857485	1.174346	4.011499
H	6.185968	1.014894	3.468003
C	7.232745	-3.193980	-0.777225
H	7.864511	-4.062424	-0.988739
H	6.192082	-3.515049	-0.855823
C	11.830756	-1.024889	-0.961526
C	11.828660	1.013077	0.985030
C	11.830478	-1.352664	0.384823
C	11.829537	0.349898	-1.363680
C	11.828648	1.351909	-0.406624
C	11.829250	-0.316844	1.374227
C	11.215293	-2.506550	0.870521
C	10.730467	-3.397022	-0.092186
H	10.212538	-4.302134	0.205386
C	11.215670	-1.826186	-1.923668
C	10.730483	-3.059521	-1.478173
H	10.212561	-3.726579	-2.158501
C	11.212763	-0.749820	2.548347
C	10.725445	0.252171	3.392978
H	10.206148	-0.003889	4.309940
C	10.724971	1.621249	2.992300
H	10.205227	2.330913	3.626590
C	11.211852	2.010312	1.740778
C	11.212586	2.585378	-0.619409
C	10.726355	2.815431	-1.909952
H	10.206743	3.737225	-2.147267
C	10.726721	1.783679	-2.895050
H	10.207732	1.978055	-3.827230
C	11.213761	0.505393	-2.605756
C	10.924275	3.195254	0.779322
H	11.555382	4.065296	0.991550
H	9.883716	3.517275	0.857667
C	10.926088	-2.266455	2.377177
H	11.557208	-2.884506	3.025282
H	9.885487	-2.496349	2.615934
C	10.926832	-0.919924	-3.151149
H	11.557694	-1.170812	-4.011023
H	9.886169	-1.013773	-3.468637
H	-4.615412	-0.769439	-4.165548
H	-4.586657	-4.223883	0.508757
H	-4.613708	-3.221048	2.749305
H	-4.615818	3.993177	1.414956
H	-4.588365	2.554125	3.403647
O	-5.084863	-0.494877	3.745292
O	-5.084582	-2.996261	-2.302671
O	-5.086076	3.492936	-1.444273
C	-5.367902	-4.319496	-2.263989
C	-5.370645	4.121486	-2.609008
C	-5.369667	0.199349	4.872081
O	-4.577383	0.902113	5.438822
O	-4.574730	-5.160548	-1.937941
O	-4.578314	4.260479	-3.501011
C	-6.756365	-0.024782	5.282319
C	-7.405260	0.481008	6.380407
N	-7.613379	-0.821231	4.558884
C	-8.736774	-0.026257	6.338386
H	-6.959320	1.131701	7.115469
C	-8.832044	-0.835015	5.183811
H	-7.360466	-1.285261	3.701421
C	-6.757138	4.589409	-2.620308
C	-7.405224	5.288023	-3.607533
N	-7.614524	4.361830	-1.569003
C	-8.736702	5.506179	-3.147562
H	-6.958844	5.598998	-4.538464
C	-8.832698	4.910817	-1.869835
H	-7.362082	3.851294	-0.738242
C	-6.754279	-4.564979	-2.662877
C	-7.401272	-5.770007	-2.771924
N	-7.612769	-3.542064	-2.992927
C	-8.733207	-5.482713	-3.190510
H	-6.953920	-6.730937	-2.574253
C	-8.830650	-4.078827	-3.316365
H	-7.361388	-2.567016	-2.967549
C	-10.024445	-3.457829	-3.713638
C	-9.854625	-6.293783	-3.470239
C	-10.024822	-1.489857	4.841608
C	-9.859489	0.134335	7.179457
C	-9.858725	6.155300	-3.707369
C	-10.025552	4.943192	-1.131793
H	-10.095647	-2.109430	3.955942
H	-9.783998	0.752193	8.063585
C	-11.103818	-1.319445	5.671586
C	-11.027467	-0.512862	6.836702
H	-12.052329	-1.798155	5.463693
H	-9.782635	6.611888	-4.684531
H	-10.096924	4.486335	-0.152269
C	-11.026768	6.183229	-2.975711
C	-11.103866	5.577761	-1.694584
H	-12.052287	5.638265	-1.176048
H	-9.777366	-7.368063	-3.375018
H	-10.097010	-2.381359	-3.809707
C	-11.023604	-5.676046	-3.860380
C	-11.102203	-4.264128	-3.979253
H	-12.051336	-3.846909	-4.290900
O	-12.185741	-0.451617	7.547868
O	-12.180889	-6.324943	-4.161539
O	-12.184367	6.769661	-3.384496
C	-12.173772	-7.732080	-4.069644
C	-12.180625	0.329233	8.722082
C	-12.178516	7.396252	-4.647774
H	-11.958749	6.678118	-5.444826
H	-13.177711	7.800803	-4.790379
H	-11.447026	8.210492	-4.682196
H	-11.959817	1.378376	8.498785
H	-13.180336	0.251265	9.142660
H	-11.450177	-0.048549	9.445242
H	-11.952191	-8.061016	-3.048847
H	-13.173129	-8.059203	-4.346524
H	-11.443009	-8.169841	-4.757827
C	0.728474	-0.582322	-1.277763
C	0.728404	0.557269	1.289728
C	0.728336	-1.394284	-0.162982
C	0.728404	0.839522	-1.126715
C	0.728601	1.398953	0.133849
C	0.728491	-0.814113	1.143855
C	0.129775	-2.649845	-0.150514
C	-0.329298	-3.115946	-1.385617
H	-0.823512	-4.079580	-1.465733

Total energy: -6036.416920 Hartree

SC•(sumanene)$_4$ (optimized structure, function/basis set: M06-2X/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.861241	1.395447	0.171970
C	-2.863955	0.820856	-1.142756
C	-2.861071	-0.546249	-1.294327
C	-2.863320	-1.397537	-0.139370
C	-2.860583	-0.845238	1.120317
C	-2.863605	0.580635	1.280150
C	-3.510966	-1.458088	2.190907
C	-3.513253	0.943886	2.460944
C	-3.512279	2.628662	0.167454
C	-3.513867	1.661582	-2.047767
C	-3.511807	-1.167084	-2.360065
C	-3.512571	-2.602038	-0.414899
C	-4.054449	2.221449	2.521319
C	-4.059544	3.063873	1.365861
C	-4.054718	1.074824	-3.184420
C	-4.059297	-0.347072	-3.336217
C	-4.057857	-2.713708	1.968865
C	-4.053044	-3.293252	0.661582
C	-3.750509	-0.367785	3.256317
C	-3.751689	3.006113	-1.309586
C	-3.750440	-2.635121	-1.948461
H	-3.057754	-0.444134	4.098984
H	-3.057369	-3.326375	-2.435987
H	-3.059191	3.774235	-1.664886
H	-4.588774	1.672464	-3.913724

C	0.130578	-0.955962	-2.476760
C	-0.327046	-2.275119	-2.540026
H	-0.815427	-2.649417	-3.434543
C	0.130764	-1.665696	2.066986
C	-0.326873	-1.060923	3.241039
H	-0.815592	-1.648414	4.012274
C	-0.329238	0.359208	3.392003
H	-0.823286	0.771636	4.266687
C	0.129869	1.195821	2.370837
C	0.130840	2.624206	0.409774
C	-0.327157	3.338399	-0.700989
H	-0.815781	4.300097	-0.577704
C	-0.329477	2.759021	-2.006356
H	-0.823975	3.310076	-2.800765
C	0.129886	1.456525	-2.220372
C	-0.151003	2.656430	1.934004
H	0.487500	3.374480	2.457775
H	-1.192280	2.928098	2.132693
C	-0.151043	-3.001809	1.332867
H	0.487556	-3.814396	1.692635
H	-1.192244	-3.309929	1.468863
C	-0.151004	0.347986	-3.266869
H	0.487614	0.442746	-4.150491
H	-1.192217	0.384615	-3.601633
C	4.379693	0.815386	-1.144622
C	4.379304	-0.836622	1.127589
C	4.379314	-0.556075	-1.289267
C	4.379975	1.396701	0.162166
C	4.379698	0.585746	1.277612
C	4.379108	-1.397134	-0.132430
C	3.775930	-1.194564	-2.368009
C	3.309575	-0.358876	-3.385445
H	2.806674	-0.772668	-4.253925
C	3.776743	1.665278	-2.066351
C	3.309846	1.060593	-3.235671
H	2.806576	1.646649	-3.998350
C	3.775718	-2.620179	-0.407380
C	3.309055	-3.330351	0.701137
H	2.806020	-4.284039	0.575180
C	3.309243	-2.750196	2.005310
H	2.806201	-3.295273	2.797937
C	3.776015	-1.451396	2.220172
C	3.776592	0.959383	2.474342
C	3.310525	2.274693	2.535278
H	2.807624	2.642517	3.424196
C	3.310967	3.114111	1.380857
H	2.808132	4.073188	1.456612
C	3.777254	2.650518	0.148492
C	3.491099	-0.342644	3.264008
H	4.124364	-0.436502	4.151873
H	2.447174	-0.376776	3.589826
C	3.490470	-2.652903	-1.929811
H	4.123548	-3.375260	-2.454757
H	2.446444	-2.917666	-2.122266
C	3.492304	3.000304	-1.333626
H	4.126281	3.815515	-1.696409
H	2.448666	3.300461	-1.467032
C	8.029240	-0.814388	1.145703
C	8.029816	0.837038	-1.127311
C	8.029558	0.557230	1.289892
C	8.029247	-1.396214	-0.161054
C	8.029499	-0.585580	-1.276863
C	8.029849	1.398026	0.132625
C	7.424663	1.196036	2.367719
C	6.955939	0.361261	3.384637
H	6.449360	0.775776	4.250598
C	7.424135	-1.663226	2.067133
C	6.955611	-1.057984	3.235355
H	6.448401	-1.643198	3.996024
C	7.425232	2.620700	0.407034
C	6.956881	3.329907	-0.701248
H	6.450470	4.281711	-0.574800
C	6.956845	2.749456	-2.005004
H	6.450250	3.292300	-2.796877
C	7.425126	1.451296	-2.219533
C	7.424491	-0.959024	-2.472802
C	6.955744	-2.273268	-2.532921
H	6.448956	-2.639298	-3.420345
C	6.955609	-3.112172	-1.378436
H	6.448586	-4.069142	-1.452540
C	7.424112	-2.648970	-0.146917
C	7.137826	0.342539	-3.262271
H	7.769143	0.435935	-4.151601
H	6.092695	0.376851	-3.584514
C	7.137880	2.653587	1.928807
H	7.768916	3.377065	2.454744
H	6.092639	2.915652	2.118891
C	7.136945	-2.997547	1.334758
H	7.768138	-3.814594	1.698381
H	6.091813	-3.293521	1.466537
C	11.676624	-1.401998	-0.132147
C	11.677743	1.396184	0.161767
C	11.677126	-0.840205	1.129346
C	11.676751	-0.560003	-1.291257
C	11.677340	0.813369	-1.146963
C	11.677629	0.584623	1.279049
C	11.071388	-1.452735	2.219492
C	10.598528	-2.750548	2.003693
H	10.091581	-3.291854	2.796297
C	11.070267	-2.621789	-0.405813
C	10.597950	-3.329514	0.703514
H	10.090677	-4.280633	0.575954
C	11.072128	0.957779	2.472608
C	10.600389	2.272555	2.531162
H	10.093698	2.637780	3.418913
C	10.600697	3.109068	1.379710
H	10.094022	4.066264	1.452406
C	11.072607	2.646810	0.147543
C	11.072044	1.660840	-2.066616
C	10.599322	1.054469	-3.234248
H	10.092108	1.640872	-3.993883
C	10.598510	-0.360937	-3.382949
H	10.091251	-0.776246	-4.248060
C	11.070451	-1.197203	-2.366794
C	10.783822	2.995321	-1.334208
H	11.410002	3.814996	-1.699383
H	9.737648	3.288188	-1.464361
C	10.783034	-0.343606	3.262104
H	11.408812	-0.437540	4.154790
H	9.736683	-0.376860	3.580343
C	10.780762	-2.654459	-1.927545
H	11.405732	-3.381157	-2.455395
H	9.734115	-2.912558	-2.115090

Total energy: -6033.480894 Hartree

SC•(sumanene)$_4$ (optimized structure, function/basis set: PBE0-D3BJ/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.892799	1.321875	-0.471601
C	-2.895556	0.223282	-1.386795
C	-2.894358	-1.069623	-0.910183
C	-2.896825	-1.312696	0.498963
C	-2.893888	-0.253617	1.380465
C	-2.895455	1.088090	0.886334
C	-3.551546	-0.322007	2.607641
C	-3.551795	1.938040	1.775887
C	-3.549354	2.419647	-1.025617
C	-3.552184	0.569583	-2.567226
C	-3.552569	-2.097481	-1.583413
C	-3.554424	-2.507477	0.789712
C	-4.094342	3.106678	1.258497
C	-4.098220	3.344113	-0.147708
C	-4.096955	-0.462120	-3.319979
C	-4.102182	-1.798650	-2.822530
C	-4.102180	-1.543987	2.968709
C	-4.098450	-2.643082	2.059920
C	-3.801005	1.123987	3.065458
C	-3.799954	2.093656	-2.506563
C	-3.802936	-3.216985	-0.560298
H	-3.122173	1.440860	3.863774
H	-3.124141	-4.066817	-0.684803
H	-3.121249	2.626592	-3.180290
H	-4.637316	-0.251691	-4.236685
H	-4.662974	-2.546279	-3.374179
H	-4.639351	-3.541729	2.336466
H	-4.662682	-1.647315	3.892258
H	-4.657538	4.196451	-0.519806
H	-4.634065	3.796222	1.898690
O	-5.139731	1.228188	3.539069
O	-5.141512	-3.679712	-0.707593
O	-5.138727	2.453117	-2.832343
C	-5.416254	-4.891451	-0.166668
C	-5.414673	2.591740	-4.151790
C	-5.415181	2.302538	4.317694
O	-4.603663	3.143319	4.609718
O	-4.604800	-5.563663	0.416828
O	-4.603625	2.424761	-5.026499
C	-6.810971	2.284144	4.726585
C	-7.480061	3.184480	5.523730
N	-7.677712	1.294796	4.325479
C	-8.822898	2.732020	5.620259
H	-7.035032	4.057564	5.975568
C	-8.912415	1.543515	4.853654
H	-7.413635	0.534269	3.722894
C	-6.810329	2.955849	-4.339459
C	-7.479089	3.199403	-5.517232
N	-7.677112	3.100875	-3.281840
C	-8.821851	3.508846	-5.173039
H	-7.033890	3.156650	-6.499298
C	-8.911643	3.435530	-3.760650
H	-7.413211	2.956719	-2.322241
C	-6.811712	-5.237450	-0.387129
C	-7.479413	-6.378997	-0.006737
N	-7.679303	-4.396124	-1.043172
C	-8.822269	-6.237844	-0.447176
H	-7.033371	-7.206657	0.522890
C	-8.913249	-4.979500	-1.092598
H	-7.416230	-3.493522	-1.400057
C	-10.115212	-4.526586	-1.644926
C	-9.960439	-7.061241	-0.354999
C	-10.113889	0.838123	4.736363
C	-9.962279	3.223642	6.285134
C	-9.960913	3.841511	-5.930547
C	-10.113222	3.685111	-3.090718
H	-10.183032	-0.072231	4.150958
H	-9.894231	4.130505	6.871963
C	-11.213282	1.336726	5.392798
C	-11.144643	2.521323	6.164125
H	-12.171332	0.832907	5.339811
H	-9.892599	3.899498	-7.009146
H	-10.182634	3.630272	-2.009794
C	-11.143306	4.086502	-5.261390
C	-11.212357	4.006765	-3.850091
H	-12.170469	4.211744	-3.386945
H	-9.891116	-8.023241	0.136091
H	-10.185568	-3.564208	-2.139996
C	-11.143161	-6.606771	-0.903122
C	-11.213454	-5.346073	-1.542349
H	-12.171754	-5.049486	-1.952470
O	-12.317515	2.875914	6.746975
O	-12.314749	-7.291042	-0.889401
O	-12.315905	4.416229	-5.859168
C	-12.318015	-8.556355	-0.274342
C	-12.322862	4.042772	7.532958
C	-12.320868	4.518313	-7.262350
H	-12.057059	3.564449	-7.735812
H	-13.337721	4.789238	-7.543278
H	-11.630076	5.295910	-7.611138
H	-12.058533	4.927597	6.940637
H	-13.339931	4.152002	7.907059
H	-11.632593	3.958898	8.381478
H	-12.054754	-8.487499	0.788470
H	-13.334215	-8.936882	-0.368420
H	-11.625872	-9.246780	-0.772097
C	0.724575	-1.092960	-0.878981
C	0.724175	1.074378	0.900774
C	0.723837	-1.318147	0.482802
C	0.725203	0.240065	-1.380514
C	0.725158	1.306622	-0.504465
C	0.724011	-0.217468	1.386654
C	0.119656	-2.432170	1.056465
C	-0.340176	-3.401138	0.161360
H	-0.834596	-4.299363	0.520563
C	0.121910	-1.963037	-1.781572

C	-0.337419	-3.168392	-1.245218
H	-0.826962	-3.905122	-1.875798
C	0.120848	-0.563396	2.591305
C	-0.336980	0.504280	3.367285
H	-0.826593	0.327067	4.320684
C	-0.338553	1.838861	2.865564
H	-0.832553	2.599347	3.463833
C	0.121058	2.128751	1.578558
C	0.123149	2.523362	-0.807348
C	-0.334082	2.662060	-2.120140
H	-0.823415	3.576485	-2.443336
C	-0.336224	1.560395	-3.025088
H	-0.829582	1.698679	-3.983069
C	0.122354	0.300457	-2.632740
C	-0.157913	3.231375	0.535160
H	0.480106	4.110420	0.681276
H	-1.196777	3.570369	0.591046
C	-0.159873	-2.080201	2.533033
H	0.478353	-2.646018	3.221224
H	-1.198787	-2.298602	2.798078
C	-0.157666	-1.154097	-3.066241
H	0.480313	-1.467660	-3.900317
H	-1.196548	-1.273860	-3.388089
C	4.417191	0.212731	-1.386627
C	4.416260	-0.241116	1.381818
C	4.416582	-1.078519	-0.898820
C	4.417144	1.315049	-0.483934
C	4.416489	1.091752	0.878264
C	4.416312	-1.309021	0.507246
C	3.807332	-2.131560	-1.573770
C	3.340234	-1.841437	-2.856934
H	2.836336	-2.600766	-3.447795
C	3.808173	0.557139	-2.589177
C	3.340744	-0.508473	-3.360276
H	2.837156	-0.328633	-4.305612
C	3.807009	-2.522507	0.810119
C	3.339553	-2.657672	2.118493
H	2.835476	-3.566140	2.435062
C	3.339208	-1.555386	3.021309
H	2.835071	-1.687365	3.974275
C	3.806591	-0.299059	2.631202
C	3.807275	1.961126	1.777625
C	3.340402	3.161834	1.240105
H	2.836419	3.890590	1.868272
C	3.340882	3.392377	-0.165933
H	2.837051	4.283672	-0.528385
C	3.808179	2.426256	-1.058682
C	3.519977	1.154336	3.060457
H	4.148446	1.471709	3.900643
H	2.476497	1.271080	3.368495
C	3.521031	-3.230295	-0.529957
H	4.150239	-4.116205	-0.674819
H	2.477821	-3.556274	-0.583336
C	3.522006	2.071657	-2.532076
H	4.151282	2.640557	-3.226385
H	2.478713	2.280684	-2.787523
C	8.106884	-0.213350	1.387709
C	8.107830	0.238083	-1.381414
C	8.106491	1.077517	0.898753
C	8.107325	-1.316617	0.485856
C	8.107687	-1.094515	-0.876651
C	8.107120	1.306828	-0.507709
C	7.495338	2.130530	1.572079
C	7.025866	1.841596	2.854551
H	6.517822	2.600563	3.442293
C	7.495849	-0.556462	2.589648
C	7.026284	0.509404	3.358969
H	6.518397	0.329709	4.302002
C	7.496401	2.519333	-0.811830
C	7.027813	2.652864	-2.119930
H	6.520085	3.559413	-2.436106
C	7.028266	1.550085	-3.021591
H	6.521013	1.679590	-3.973198
C	7.497606	0.294876	-2.630587
C	7.497341	-1.964042	-1.775142
C	7.027611	-3.163224	-1.236843
H	6.520386	-3.890389	-1.864196
C	7.026969	-3.392425	0.169066
H	6.519073	-4.281065	0.532314
C	7.496165	-2.426482	1.060890
C	7.209492	-1.158357	-3.058255
H	7.835800	-1.477033	-3.899636
H	6.164895	-1.273674	-3.363207
C	7.207340	3.227415	0.527198
H	7.833514	4.115482	0.672537
H	6.162628	3.549100	0.579004
C	7.207656	-2.070346	2.533217
H	7.834198	-2.639824	3.229622
H	6.162971	-2.276744	2.785438
C	11.814384	-1.307400	0.508743
C	11.813911	1.319905	-0.484980
C	11.814354	-0.237816	1.383886
C	11.814300	-1.077179	-0.899725
C	11.814456	0.215375	-1.388699
C	11.813933	1.097038	0.878981
C	11.199035	-0.294895	2.629801
C	10.718590	-1.547729	3.016009
H	10.203433	-1.673605	3.963848
C	11.199190	-2.517322	0.811219
C	10.718731	-2.647990	2.115626
H	10.203721	-3.552250	2.426519
C	11.198205	1.963690	1.775544
C	10.716677	3.158139	1.236082
H	10.200979	3.879306	1.863436
C	10.716807	3.387504	-0.167014
H	10.201414	4.270991	-0.532257
C	11.198042	2.426957	-1.058731
C	11.199033	0.558162	-2.587757
C	10.718536	-0.506376	-3.352764
H	10.202929	-0.323798	-4.290995
C	10.718266	-1.836130	-2.849720
H	10.202975	-2.594109	-3.432384
C	11.198900	-2.127728	-1.571720
C	10.911033	2.071937	-2.531494
H	11.535889	2.642860	-3.228890
H	9.866170	2.277862	-2.783771
C	10.911760	1.158006	3.058833
H	11.537241	1.476877	3.901350
H	9.867249	1.273190	3.364456
C	10.912020	-3.225773	-0.527881
H	11.537827	-4.114605	-0.673242
H	9.867576	-3.548485	-0.580361

Total energy: -6029.186575 Hartree

SC•MB (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p), coordination number: 1)

Symbol	X	Y	Z
C	-2.679678	-3.907406	-0.876904
C	-3.053662	-3.786006	0.506319
C	-2.132730	-4.062456	1.492807
C	-0.817745	-4.523126	1.145280
C	-0.460247	-4.638596	-0.179058
C	-1.407363	-4.313846	-1.207916
C	0.839048	-4.392103	-0.609314
C	-0.753216	-3.830462	-2.336340
C	-3.378790	-2.990110	-1.656956
C	-4.009359	-2.788174	0.663229
C	-2.104404	-3.352958	2.690226
C	0.103700	-4.153118	2.116889
C	-1.478084	-3.012284	-3.191605
C	-2.796339	-2.596064	-2.854916
C	-4.082588	-2.159327	1.899320
C	-3.132207	-2.444276	2.917007
C	1.803856	-4.166539	0.365323
C	1.432868	-4.038612	1.730523
C	0.755621	-4.072613	-2.123975
C	-4.464800	-2.358935	-0.746188
C	-0.679641	-3.519506	3.285473
H	1.140515	-4.900346	-2.726911
H	-0.681307	-4.109769	4.205734
H	-5.468680	-2.703496	-1.008701
H	-4.778490	-1.344208	2.063611
H	-3.148436	-1.849865	3.822261
H	2.184973	-3.688862	2.427559
H	2.828016	-3.946688	0.091422
H	-3.283573	-1.864180	-3.489266
H	-1.009031	-2.568668	-4.062512
O	1.460395	-2.881562	-2.475300
O	-0.043958	-2.265006	3.529980
O	-4.440593	-0.931809	-0.780395
C	-0.389222	-1.574806	4.638261
C	-5.107496	-0.313296	-1.782939
C	2.803799	-2.984820	-2.566950
O	3.411418	-4.010731	-2.409004
O	-1.192878	-1.963555	5.445229
O	-5.737270	-0.891012	-2.627580
C	3.409225	-1.685283	-2.854528
C	4.745765	-1.381202	-2.914819
N	2.663557	-0.558971	-3.101698
C	4.835282	0.013084	-3.188767
H	5.547882	-2.089661	-2.781147
C	3.514252	0.493971	-3.292904
H	1.664978	-0.508381	-2.982770
C	-4.912043	1.133353	-1.695333
C	-5.339818	2.100415	-2.569315
N	-4.171052	1.713340	-0.690226
C	-4.830886	3.341812	-2.090829
H	-5.940146	1.919282	-3.446732
C	-4.098033	3.059641	-0.919582
H	-3.709192	1.199928	0.041116
C	0.329598	-0.303228	4.683740
C	0.151194	0.727680	5.573464
N	1.276862	0.041492	3.750729
C	1.034318	1.769090	5.172888
H	-0.544136	0.721879	6.397806
C	1.723553	1.300814	4.033773
C	2.676406	2.095412	3.379973
C	1.298059	3.060635	5.675326
C	3.245603	1.846047	-3.541559
C	5.921399	0.900912	-3.333240
C	-4.922626	4.668669	-2.559941
C	-3.439872	4.068569	-0.203371
H	2.229709	2.211981	-3.634369
H	6.934079	0.526495	-3.262215
C	4.314061	2.697025	-3.668602
C	5.649435	2.233027	-3.565633
H	4.166835	3.752867	-3.859507
H	-5.489245	4.882986	-3.456141
H	-2.870491	3.847535	0.691709
C	-4.275799	5.657487	-1.849738
C	-3.537011	5.351286	-0.678945
H	-3.048641	6.172594	-0.169125
H	0.766868	3.414604	6.548803
H	3.200725	1.739928	2.501616
C	2.236046	3.834391	5.026727
C	2.917657	3.348321	3.882865
H	3.640110	4.006997	3.416512
O	6.589566	3.201813	-3.720253
O	2.593662	5.094703	5.394845
O	-4.273102	6.975372	-2.180280
C	1.965283	5.648765	6.525930
C	7.943231	2.820727	-3.645264
C	-4.989967	7.365662	-3.328068
H	-6.057251	7.132265	-3.233422
H	-4.864682	8.443777	-3.411236
H	-4.594444	6.885571	-4.231318
H	8.199698	2.093660	-4.424979
H	8.522739	3.729492	-3.797387
H	8.187868	2.397368	-2.663313
H	2.165141	5.056826	7.427389
H	2.387308	6.644666	6.650301
H	0.880831	5.731666	6.383650
C	0.258721	-0.892198	0.332323
C	1.255307	0.012209	-0.024248
C	0.980672	1.042422	-0.924417
C	-0.274992	1.129652	-1.507136
C	-1.252575	0.190231	-1.190652
C	-0.993662	-0.802353	-0.254290
H	0.475390	-1.671273	1.050932
H	1.759009	1.752938	-1.172390
H	-2.220520	0.235885	-1.671488
C	2.614787	-0.181138	0.538440
O	3.536121	0.522551	-0.110450
O	2.873612	-0.907645	1.474788

C	4.895160	0.331184	0.287858
H	5.476342	0.978763	-0.363990
H	5.030012	0.602392	1.336444
H	5.181506	-0.711094	0.140825
H	1.642157	-0.561983	3.022901
H	-1.763733	-1.512407	0.013804
H	-0.496366	1.926629	-2.208084

Total energy: -3264.439314 Hartree

SC•MB (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p), coordination number: 3)

Symbol	X	Y	Z
C	3.732864	-3.190029	0.321809
C	4.622613	-2.097925	0.602570
C	4.956750	-1.205403	-0.393943
C	4.388698	-1.354317	-1.706203
C	3.540885	-2.404530	-1.975048
C	3.209333	-3.345963	-0.942865
C	2.491827	-2.287429	-2.877969
C	1.947212	-3.888102	-1.152203
C	3.015123	-3.555140	1.453315
C	4.498822	-1.697267	1.925868
C	5.193243	0.134151	-0.119286
C	4.231867	-0.116837	-2.320163
C	1.306475	-4.446162	-0.051069
C	1.839456	-4.274166	1.254297
C	4.857179	-0.390225	2.237475
C	5.208146	0.526150	1.214235
C	2.399057	-1.103106	-3.598542
C	3.276279	-0.018102	-3.325425
C	1.466259	-3.390207	-2.540771
C	3.518500	-2.666242	2.622488
C	4.913928	0.934402	-1.408109
H	1.443296	-4.201575	-3.274157
H	5.795719	1.388717	-1.867213
H	3.920300	-3.222377	3.471597
H	4.724001	-0.007447	3.242982
H	5.331855	1.569820	1.480311
H	3.103194	0.927790	-3.826662
H	1.577762	-0.938575	-4.287273
H	1.241797	-4.592064	2.100848
H	0.324066	-4.889582	-0.155664
O	0.183015	-2.762726	-2.508411
O	3.999771	1.961148	-1.024802
O	2.449310	-1.817403	3.064978
C	3.812914	3.016320	-1.841506
C	1.510758	-2.329333	3.889221
C	-0.900422	-3.570577	-2.490907
O	-0.837562	-4.768804	-2.403019
O	4.386833	3.180061	-2.885279
O	1.592423	-3.407537	4.417220
C	-2.133190	-2.791962	-2.597590
C	-3.420566	-3.260168	-2.538773
N	-2.138039	-1.432553	-2.805558
C	-4.274314	-2.128957	-2.678697
H	-3.697429	-4.294624	-2.412373
C	-3.436966	-1.005840	-2.829161
H	-1.337605	-0.834826	-2.665054
C	0.380110	-1.406072	3.985850
C	-0.802738	-1.594129	4.654966
N	0.328319	-0.235055	3.264281
C	-1.650237	-0.505162	4.303166
H	-1.022796	-2.429333	5.300808
C	-0.914585	0.311444	3.421282
H	0.977185	0.011270	2.530302
C	2.786430	3.889287	-1.266754
C	2.262601	5.048367	-1.779424
N	2.163270	3.574477	-0.080890
C	1.238442	5.466218	-0.879526
H	2.591168	5.531057	-2.686252
C	1.196158	4.512907	0.158918
C	0.282092	4.622290	1.215793
C	0.347900	6.559676	-0.867963
C	-3.959848	0.288594	-2.939947
C	-5.674274	-1.964564	-2.659337
C	-2.981225	-0.170354	4.624782
C	-1.479469	1.451109	2.836093
H	-3.310437	1.150483	-3.039998
H	-6.314930	-2.829767	-2.552378
C	-5.324389	0.431358	-2.905450
C	-6.183507	-0.687525	-2.770164
H	-5.786202	1.407929	-2.983899
H	-3.543494	-0.797915	5.303257
H	-0.919712	2.056229	2.133856
C	-3.531314	0.952424	4.043007
C	-2.778436	1.756427	3.151977
H	-3.269526	2.619771	2.719729
H	0.389667	7.294581	-1.660669
H	0.270168	3.906097	2.028465
C	-0.558454	6.652652	0.167399
C	-0.586023	5.684385	1.202505
H	-1.312620	5.819459	1.994287
O	-7.507342	-0.375966	-2.760691
O	-1.479281	7.641517	0.305790
O	-4.803177	1.389067	4.248872
C	-1.510107	8.652377	-0.674599
C	-8.428272	-1.432995	-2.632201
C	-5.621459	0.637340	5.112705
H	-5.206434	0.597348	6.127095
H	-6.583379	1.146579	5.139164
H	-5.764302	-0.385284	4.742315
H	-8.295553	-1.969180	-1.684516
H	-9.416982	-0.977708	-2.650543
H	-8.342654	-2.144100	-3.462681
H	-1.735247	8.242756	-1.666723
H	-2.304755	9.335479	-0.380060
H	-0.560646	9.199337	-0.717052
C	-0.564613	-1.803790	0.826088
C	-1.072401	-0.656928	0.226764
C	-2.446313	-0.441818	0.163953
C	-3.312828	-1.374127	0.711787
C	-2.806653	-2.522611	1.308070
C	-1.435180	-2.740992	1.359336
H	0.506229	-1.957941	0.866254
H	-2.836209	0.454192	-0.302004
H	-3.484561	-3.253137	1.734029
C	-0.121769	0.348854	-0.301935
O	-0.497552	0.807041	-1.503332
O	0.879600	0.721589	0.269649
C	0.328756	1.810481	-2.108700
H	0.016072	1.859539	-3.149273
H	0.167936	2.772523	-1.620902
H	1.375487	1.520312	-2.034707
H	2.203647	2.654210	0.333940
H	-1.042491	-3.636351	1.825568
H	-4.381489	-1.204628	0.663666

Total energy: -3264.438249 Hartree

SC•TT (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.625298	-1.256254	-4.168265
C	1.401792	-0.053387	-4.175548
C	0.774544	1.168875	-4.168777
C	-0.655384	1.239899	-4.175830
C	-1.400252	0.085522	-4.168546
C	-0.746845	-1.188363	-4.175200
C	-2.636543	0.008443	-3.539268
C	-1.535395	-2.147573	-3.556144
C	1.310386	-2.288076	-3.538669
C	2.626903	-0.256428	-3.556696
C	1.325719	2.278238	-3.539540
C	-1.092018	2.402603	-3.557397
C	-0.881784	-3.260309	-3.041059
C	0.541488	-3.335045	-3.041875
C	3.263960	0.866105	-3.042193
C	2.617026	2.136101	-3.043193
C	-3.159014	1.197958	-3.043151
C	-2.382660	2.393149	-3.042777
C	-2.922727	-1.505584	-3.322793
C	2.764735	-1.778778	-3.323180
C	0.157527	3.283176	-3.323906
H	-3.672203	-1.857507	-4.038941
H	0.227814	4.107844	-4.040456
H	3.443763	-2.252000	-4.039730
H	4.204401	0.774864	-2.511432
H	3.103835	2.967987	-2.550482
H	-2.773518	3.253249	-2.511811
H	-4.122313	1.203342	-2.549275
H	1.018483	-4.171794	-2.547812
H	-1.431021	-4.028643	-2.509563
O	-3.350347	-1.855428	-2.009625
O	0.068084	3.828706	-2.010974
O	3.282194	-1.973725	-2.010354
C	0.937362	4.808039	-1.682662
C	3.696364	-3.215916	-1.682049
C	-4.633242	-1.592676	-1.681749
O	-5.399723	-1.002644	-2.399160
O	1.831583	5.176988	-2.399939
O	3.568136	-4.175195	-2.398736
C	-4.947450	-2.105569	-0.350184
C	-6.129142	-1.961587	0.337047
N	-4.041843	-2.795090	0.417653
C	-5.945789	-2.587233	1.602187
H	-7.010481	-1.469166	-0.043412
C	-4.630370	-3.095003	1.613906
H	-3.097086	-3.053609	0.148383
C	4.297629	-3.230829	-0.350467
C	4.764442	-4.325711	0.336988
N	4.441725	-2.101394	0.416893
C	5.214979	-3.853442	1.601755
H	4.778934	-5.335294	-0.043155
C	4.996264	-2.460478	1.613151
H	4.193100	-1.154096	0.147217
C	0.649871	5.336458	-0.351102
C	1.365440	6.287334	0.336812
N	-0.400244	4.896650	0.416457
C	0.731613	6.441034	1.601863
H	2.232728	6.804387	-0.043270
C	-0.365858	5.555812	1.612986
C	-1.214844	5.451162	2.723545
C	0.994806	7.248839	2.728386
C	-4.115838	-3.778080	2.724635
C	-6.777590	-2.763199	2.728221
C	5.784102	-4.485167	2.727753
C	5.330420	-1.672920	2.723630
H	-3.103873	-4.164743	2.722834
H	-7.787682	-2.375895	2.716515
C	-4.938755	-3.937183	3.809629
C	-6.265148	-3.434749	3.817278
H	-4.598129	-4.455145	4.697804
H	5.954557	-5.553481	2.716469
H	5.158670	-0.603300	2.721619
C	6.109469	-3.705135	3.816463
C	5.880484	-2.305404	3.808601
H	6.158753	-1.751008	4.696512
H	1.835116	7.930152	2.717362
H	-2.055666	4.768083	2.721215
C	0.156701	7.140426	3.817210
C	-0.941526	6.242886	3.808988
H	-1.560658	6.206465	4.696970
O	-6.945536	-3.678975	4.969161
O	0.284956	7.851558	4.969285
O	6.662267	-4.171699	4.968029
C	1.346324	8.772127	5.056198
C	-8.273220	-3.219342	5.055776
C	6.929119	-5.551127	5.054383
H	7.641772	-5.871636	4.284785
H	7.366189	-5.714547	6.037990
H	6.011197	-6.144820	4.964419
H	-8.907923	-3.676661	4.287090
H	-8.632913	-3.514751	6.039945
H	-8.327585	-2.127616	4.964513
H	1.267522	9.550272	4.287335
H	1.269626	9.231476	6.040245
H	2.319326	8.273930	4.965569
C	0.069968	1.388132	0.056463
C	-1.166914	0.755088	0.057307

C	-1.236949	-0.632933	0.057422
C	-0.070387	-1.387751	0.058692
C	1.166678	-0.754283	0.058180
C	1.236984	0.633456	0.057850
H	0.129976	2.464552	0.076396
H	-2.199287	-1.118851	0.078197
H	2.068986	-1.344290	0.079475
C	2.571615	1.284061	0.147173
C	-0.174561	-2.868844	0.148892
C	-2.397676	1.585600	0.146851
O	3.624203	0.687567	0.216536
O	-3.501125	0.850486	0.169379
O	-1.217466	-3.481984	0.219226
O	1.013615	-3.457331	0.171173
O	2.486522	2.607233	0.170288
O	-2.407422	2.795394	0.216352
C	1.027430	-4.883100	0.280236
H	2.078428	-5.158997	0.259610
H	0.561572	-5.193483	1.216159
H	0.490536	-5.331077	-0.557271
C	-4.743095	1.550918	0.278010
H	-5.507276	0.778432	0.255720
H	-4.780025	2.108335	1.214624
H	-4.862024	2.240873	-0.558739
C	3.713811	3.333076	0.278946
H	3.426030	4.380961	0.260861
H	4.217374	3.083456	1.213510
H	4.369090	3.094574	-0.560156
H	-1.096751	4.208077	0.146841

Total energy: -3720.208767 Hartree

SC•trimesate (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.034561	-1.408415	-4.122000
C	1.253533	-0.642793	-4.128737
C	1.202422	0.732958	-4.123145
C	-0.070108	1.405862	-4.128638
C	-1.235966	0.673725	-4.121987
C	-1.182418	-0.764802	-4.127697
C	-2.366409	1.114428	-3.426442
C	-2.279821	-1.287168	-3.439423
C	0.218778	-2.607884	-3.426803
C	2.255308	-1.332063	-3.441568
C	2.149875	1.492186	-3.428886
C	0.026656	2.617856	-3.441307
C	-2.136836	-2.511931	-2.812837
C	-0.877982	-3.180419	-2.809514
C	3.245369	-0.595777	-2.816371
C	3.194888	0.828673	-2.812993
C	-2.313583	2.350943	-2.810095
C	-1.105247	3.106890	-2.814531
C	-3.261900	-0.124829	-3.207392
C	1.739955	-2.763790	-3.208911
C	1.524446	2.887500	-3.210200
H	-4.087340	-0.127770	-3.929120
H	1.934065	3.603618	-3.932408
H	2.154900	-3.477131	-3.930796
H	3.942813	-1.072195	-2.136640
H	3.865020	1.349046	-2.139819
H	-1.040734	3.948900	-2.134590
H	-3.098617	2.670964	-2.136062
H	-0.762442	-4.020400	-2.135654
H	-2.897577	-2.876735	-2.131913
O	-3.812551	-0.240762	-1.907285
O	1.699358	3.422722	-1.910186
O	2.116431	-3.182275	-1.908777
C	2.788266	4.157824	-1.665990
C	2.210794	-4.492862	-1.665218
C	-4.993789	0.334882	-1.664333
O	-5.589373	1.031987	-2.452857
O	3.690347	4.325932	-2.453677
O	1.906891	-5.358329	-2.453302
C	-5.497591	-0.048875	-0.338610
C	-6.688489	0.352198	0.236006
N	-4.842788	-0.931032	0.463760
C	-6.772380	-0.324794	1.479430
H	-7.382920	1.052816	-0.200685
C	-5.598749	-1.114068	1.575195
H	-3.899673	-1.441843	0.309761
C	2.794172	-4.735235	-0.338749
C	3.043034	-5.966065	0.237924
N	3.228364	-3.725483	0.462906
C	3.669081	-5.697716	1.481929
H	2.785252	-6.918732	-0.197727
C	3.763946	-4.286431	1.575838
H	3.198392	-2.653384	0.307846
C	2.706681	4.784509	-0.339568
C	3.649213	5.613955	0.237512
N	1.614672	4.657343	0.461835
C	3.104213	6.022461	1.481581
H	4.603659	5.865581	-0.197822
C	1.833652	5.400892	1.575099
C	0.997130	5.597032	2.682639
C	3.547532	6.856707	2.532644
C	-5.352998	-1.937408	2.682721
C	-7.718998	-0.359120	2.528212
C	4.171283	-6.498415	2.532584
C	4.351461	-3.659647	2.683452
H	-4.446058	-2.530070	2.714909
H	-8.613431	0.249028	2.464497
C	-6.289680	-1.958283	3.688489
C	-7.463778	-1.171502	3.611665
H	-6.150911	-2.571917	4.571406
H	4.092963	-7.577191	2.469572
H	4.409755	-2.577749	2.714237
C	4.744606	-5.868969	3.616116
C	4.837006	-4.458520	3.691100
H	5.297039	-4.029848	4.574249
H	4.521606	7.326989	2.470215
H	0.030370	5.107854	2.713023
C	2.715734	7.039353	3.616065
C	1.447139	6.415988	3.690646
H	0.845989	6.600579	4.573766
O	-8.305018	-1.297845	4.701861
O	3.025930	7.828693	4.708303
O	5.273926	-6.531850	4.708163
C	4.288327	8.425597	4.721327
C	-9.453100	-0.502881	4.711940
C	5.161945	-7.923737	4.720442
H	5.702491	-8.388866	3.883108
H	5.604267	-8.262968	5.659458
H	4.113925	-8.251902	4.678418
H	-10.124821	-0.737185	3.873162
H	-9.970350	-0.715381	5.649891
H	-9.211169	0.568354	4.670312
H	4.422699	9.125387	3.883535
H	4.361013	8.978873	5.659983
H	5.095386	7.680755	4.680628
C	0.734126	1.172992	0.293037
C	-0.656132	1.242399	0.292543
C	-1.384304	0.051254	0.294221
C	-0.749137	-1.187426	0.292053
C	0.646535	-1.222510	0.292335
C	1.401654	-0.053146	0.290894
H	1.338956	2.068149	0.300680
H	-2.461954	0.127110	0.302788
H	1.119421	-2.193858	0.299024
C	2.929246	-0.061307	0.311671
C	-1.520435	-2.506048	0.314044
C	-1.411995	2.569908	0.314303
O	3.516998	-1.193778	0.365994
O	-2.647673	2.533869	0.259764
O	-2.795031	-2.448091	0.368452
O	-0.870922	-3.557832	0.259252
O	3.514810	1.027316	0.255362
O	-0.723943	3.644436	0.367662
H	0.700378	4.096976	0.307149

Total energy: -3600.501282 Hartree

SC•allylestrenol (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-0.360752	2.122469	4.241760
C	0.828485	2.862243	3.933108
C	2.055182	2.244239	3.975135
C	2.149726	0.858447	4.332842
C	1.008623	0.149349	4.622810
C	-0.271472	0.791432	4.571574
C	0.888511	-1.201204	4.318445
C	-1.267440	-0.118514	4.230331
C	-1.458465	2.638918	3.560641
C	0.543949	3.873937	3.018060
C	3.083395	2.590510	3.101272
C	3.245768	0.262155	3.717667
C	-2.430350	0.395505	3.673857
C	-2.528967	1.779558	3.346448
C	1.581828	4.299592	2.202603
C	2.854457	3.656124	2.243045
C	2.010850	-1.843577	3.815124
C	3.196321	-1.111747	3.518861
C	-0.619171	-1.524267	4.303057
C	-0.994882	3.993010	2.954015
C	4.083345	1.410436	3.099893
H	-0.942124	-2.044145	5.210575
H	4.970026	1.616169	3.706494
H	-1.361594	4.824638	3.564219
H	1.410447	5.038041	1.427791
H	3.584395	3.925400	1.488928
H	4.014369	-1.627300	3.029438
H	1.967093	-2.886675	3.521750
H	-3.410781	2.115591	2.814147
H	-3.237772	-0.262847	3.373911
O	-0.887177	-2.363297	3.184263
O	4.497243	1.154613	1.759188
O	-1.402172	4.202139	1.605876
C	5.599107	0.371008	1.601263
C	-2.702091	4.537290	1.414719
C	-2.015271	-3.112034	3.241266
O	-2.870659	-2.966811	4.072360
O	6.170119	-0.141526	2.526719
O	-3.481455	4.720734	2.310478
C	-2.019362	-4.112454	2.177554
C	-2.970194	-5.066449	1.919566
N	-0.981014	-4.238551	1.283491
C	-2.508172	-5.813929	0.798766
H	-3.884094	-5.195248	2.477157
C	-1.263389	-5.267338	0.427222
H	-0.197908	-3.609315	1.236727
C	-3.024711	4.560688	-0.011794
C	-4.269218	4.457992	-0.580323
N	-2.061275	4.469017	-0.987401
C	-4.066646	4.243245	-1.974534
H	-5.201572	4.488995	-0.039236
C	-2.673783	4.238243	-2.188799
H	-1.079648	4.371996	-0.795787
C	5.971527	0.228385	0.196642
C	6.965230	-0.581288	-0.299282
N	5.356660	0.902839	-0.832004
C	6.952395	-0.424280	-1.712021
H	7.614789	-1.201040	0.298220
C	5.930483	0.503145	-2.006168
H	4.484334	1.423336	-0.738822
C	5.649012	0.878779	-3.328476
C	7.713053	-0.994082	-2.754717
C	-0.542080	-5.760233	-0.667882
C	-3.054434	-6.883247	0.060342
C	-4.942927	4.003967	-3.051474
C	-2.124961	3.985907	-3.452874
H	0.413650	-5.335526	-0.952844
H	-4.011119	-7.298983	0.346533
C	-1.092171	-6.797409	-1.376605
C	-2.343077	-7.360839	-1.019699
H	-0.583107	-7.218008	-2.234984
H	-6.011290	4.004834	-2.883573
H	-1.052879	3.977530	-3.613919

C	-4.398546	3.738436	-4.289748
C	-2.994468	3.732491	-4.483818
H	-2.629487	3.515748	-5.480188
H	8.498582	-1.700470	-2.521643
H	4.881240	1.607124	-3.560152
C	7.421290	-0.627856	-4.050574
C	6.391804	0.306428	-4.329435
H	6.217763	0.561675	-5.367629
O	-2.744856	-8.378572	-1.824872
O	8.062021	-1.096235	-5.154258
O	-5.117629	3.456238	-5.407133
C	9.104332	-2.023340	-4.962121
C	-3.983834	-8.987007	-1.543979
C	-6.517630	3.365759	-5.277805
H	-6.955911	4.321838	-4.967508
H	-6.896310	3.102302	-6.263756
H	-6.802629	2.587242	-4.559618
H	-4.808812	-8.267886	-1.613807
H	-4.118270	-9.761561	-2.296905
H	-3.988931	-9.446514	-0.548309
H	8.743402	-2.939132	-4.478474
H	9.480563	-2.266372	-5.954336
H	9.916861	-1.595567	-4.362539
C	-5.470175	0.820397	-1.618918
C	-6.097285	-0.444389	-2.206003
C	-5.214738	-1.649430	-2.014566
C	-4.187646	-1.700818	-1.168153
C	-3.788882	-0.526519	-0.299754
C	-4.901430	0.525089	-0.234365
C	-3.232868	-2.858597	-1.096428
C	-1.825212	-2.386616	-1.481981
C	-1.378517	-1.170488	-0.666130
C	-2.413202	-0.028236	-0.804654
C	-0.016892	-0.665591	-1.123119
C	0.454777	0.612576	-0.412002
C	-0.572975	1.717744	-0.605910
C	-1.957819	1.269004	-0.137142
C	1.207749	-1.585634	-1.069378
C	2.413572	-0.616423	-1.155728
C	1.839696	0.829624	-1.082572
C	0.662693	0.392438	1.100675
O	2.673307	1.721806	-0.339313
C	1.835730	1.533112	-2.461155
C	1.149150	0.882242	-3.625986
C	1.775873	0.164925	-4.551315
H	-6.210353	1.624336	-1.565082
H	-4.671213	1.180212	-2.276766
H	-6.296076	-0.308384	-3.274914
H	-7.075498	-0.626261	-1.739601
H	-5.430860	-2.522072	-2.627832
H	-3.624490	-0.903262	0.721323
H	-5.705193	0.132239	0.399858
H	-4.548373	1.441440	0.244599
H	-3.551640	-3.677576	-1.746819
H	-3.211532	-3.248120	-0.073003
H	-1.821180	-2.112197	-2.545060
H	-1.113270	-3.207410	-1.367386
H	-1.331341	-1.463404	0.393522
H	-2.510491	0.178409	-1.881705
H	-0.153584	-0.403510	-2.176839
H	-0.256894	2.605705	-0.049209
H	-0.643425	1.988691	-1.665622
H	-2.677148	2.054771	-0.367899
H	-1.966700	1.149819	0.949077
H	1.208408	-2.315622	-1.881044
H	1.229884	-2.143744	-0.125512
H	3.104960	-0.770583	-0.323390
H	2.993184	-0.762833	-2.069274
H	1.470054	-0.308889	1.328102
H	0.894049	1.344134	1.587731
H	-0.233188	0.001987	1.583395
H	2.789943	1.391510	0.556063
H	1.438725	2.540998	-2.307660
H	2.892308	1.653877	-2.711744
H	0.076389	1.037410	-3.720317
H	1.241172	-0.277047	-5.384478
H	2.848740	-0.004357	-4.506514

Total energy: -3699.063255 Hartree

SC•(sumanene)$_4$@TT (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.112082	-1.092718	0.871307
C	-2.106961	0.241012	1.379703
C	-2.114449	1.304409	0.514477
C	-2.108666	1.077978	-0.894837
C	-2.113664	-0.203122	-1.382962
C	-2.106432	-1.310437	-0.482190
C	-2.731327	-0.536651	-2.581367
C	-2.715739	-2.417184	-1.055218
C	-2.728304	-1.964783	1.759360
C	-2.715968	0.297101	2.624845
C	-2.732805	2.508342	0.825808
C	-2.719863	2.127062	-1.565968
C	-3.212611	-3.377558	-0.183823
C	-3.209222	-3.155201	1.227018
C	-3.214842	1.531037	3.021069
C	-3.213621	2.641676	2.123137
C	-3.214457	0.519112	-3.345473
C	-3.218397	1.852110	-2.832634
C	-2.944749	-2.077139	-2.545517
C	-2.943040	-1.163868	3.075496
C	-2.948871	3.247393	-0.525910
H	-2.221912	-2.574205	-3.198906
H	-2.227478	4.062931	-0.629882
H	-2.220368	-1.480877	3.832959
H	-3.736223	1.642050	3.964730
H	-3.697876	3.559108	2.432752
H	-3.741237	2.612780	-3.400668
H	-3.698607	0.327325	-4.294670
H	-3.692757	-3.881929	1.867553
H	-3.734362	-4.250517	-0.558501
O	-4.253726	-2.508848	-2.903260
O	-4.258695	3.771373	-0.719323
O	-4.252266	-1.259287	3.627279
C	-4.569824	4.911446	-0.067648
C	-4.561713	-2.394102	4.288891
C	-4.563388	-2.516515	-4.216836
O	-3.825812	-2.112606	-5.079713
O	-3.832931	5.456785	0.714249
O	-3.823271	-3.342696	4.370407
C	-5.901439	-3.060432	-4.433356
C	-6.580823	-3.148167	-5.625083
N	-6.686331	-3.536437	-3.412094
C	-7.858369	-3.700675	-5.328105
H	-6.187906	-2.851511	-6.585084
C	-7.885160	-3.929604	-3.936961
H	-6.422605	-3.605926	-2.433434
C	-5.900860	-2.311986	4.866029
C	-6.580193	-3.301979	5.535141
N	-6.687017	-1.190463	4.767449
C	-7.859175	-2.770770	5.863131
H	-6.186172	-4.281305	5.758025
C	-7.886908	-1.450933	5.367410
H	-6.423570	-0.307512	4.339532
C	-5.908471	5.369731	-0.429675
C	-6.588334	6.444926	0.091046
N	-6.693153	4.723516	-1.352914
C	-7.865997	6.463791	-0.535729
H	-6.195493	7.127871	0.828100
C	-7.892425	5.374034	-1.430184
C	-9.017938	5.097691	-2.218960
C	-8.992026	7.306183	-0.419790
C	-9.010700	-4.474361	-3.303198
C	-8.984146	-4.022102	-6.115682
C	-8.985440	-3.294741	6.532393
C	-9.014009	-0.631629	5.521198
H	-9.020725	-4.647324	-2.233814
H	-8.961088	-3.848719	-7.183303
C	-10.094940	-4.778429	-4.085126
C	-10.087801	-4.556097	-5.486078
H	-10.994063	-5.200733	-3.653405
H	-8.961639	-4.306434	6.914918
H	-9.024849	0.381487	5.137707
C	-10.090598	-2.484406	6.678886
C	-10.098731	-1.159349	6.172635
H	-10.999056	-0.575893	6.321459
H	-8.969256	8.143823	0.264509
H	-9.027744	4.258530	-2.904018
C	-10.095582	7.028103	-1.197222
C	-10.102423	5.926511	-2.090845
H	-11.001458	5.763877	-2.672603
O	-11.241103	-4.913267	-6.111225
O	-11.248922	7.747973	-1.193700
O	-11.244534	-2.849761	7.298083
C	-11.321957	8.864698	-0.339514
C	-11.314113	-4.732843	-7.505553
C	-11.316636	-4.148480	7.836726
H	-10.555532	-4.305397	8.610599
H	-12.305489	-4.237147	8.283307
H	-11.202204	-4.913222	7.058817
H	-10.551562	-5.323340	-8.027671
H	-12.302131	-5.078450	-7.804741
H	-11.202674	-3.676919	-7.780643
H	-10.559654	9.612437	-0.589638
H	-12.310120	9.296458	-0.488644
H	-11.210140	8.574349	0.712269
C	-6.297509	1.373905	-0.204234
C	-6.298724	0.509054	-1.291611
C	-6.296661	-0.865484	-1.086201
C	-6.296312	-1.374842	0.206459
C	-6.295102	-0.509529	1.294069
C	-6.296898	0.864636	1.088908
H	-6.319319	2.440843	-0.358477
H	-6.317838	-1.532146	-1.933411
H	-6.315138	-0.909640	2.295145
C	-6.391643	1.765827	2.268365
C	-6.390911	-2.846895	0.397433
C	-6.396149	1.079597	-2.661730
O	-6.468019	1.389205	3.417618
O	-6.416397	0.140264	-3.597857
O	-6.468052	-3.654161	-0.503011
O	-6.410055	-3.187957	1.679001
O	-6.412557	3.046241	1.923048
O	-6.474876	2.262990	-2.910275
C	-6.525167	-4.581676	1.976570
H	-6.505750	-4.642377	3.061637
H	-7.462341	-4.975145	1.581432
H	-5.689623	-5.131227	1.540194
C	-6.533804	0.579482	-4.953419
H	-6.512666	-0.329599	-5.548836
H	-7.472514	1.116009	-5.095630
H	-5.700188	1.234387	-5.211768
C	-6.526438	4.000663	2.981512
H	-6.506924	4.970790	2.491705
H	-7.463167	3.855615	3.520706
H	-5.690224	3.897019	3.674744
H	-6.429630	3.910933	-1.902736
C	1.535155	-0.221775	-1.382808
C	1.536493	0.200557	1.385369
C	1.535919	-1.295125	-0.523663
C	1.535237	1.105951	-0.864380
C	1.535682	1.313410	0.494756
C	1.536349	-1.080215	0.885480
C	0.947223	-2.509768	-0.842434
C	0.496010	-2.634941	-2.157333
H	0.012069	-3.547175	-2.492562
C	0.945397	-0.266941	-2.637374
C	0.493499	-1.521837	-3.048378
H	0.005024	-1.647873	-4.009851
C	0.947241	-2.144292	1.552087
C	0.495756	-1.872992	2.844596
H	0.007587	-2.642683	3.434631
C	0.498064	-0.544838	3.363151
H	0.014735	-0.379257	4.321113
C	0.948290	0.531438	2.597033
C	0.946275	2.422418	1.083323
C	0.494238	3.406052	0.202416
H	0.006247	4.301939	0.574002
C	0.495613	3.190941	-1.207100
H	0.011528	3.937618	-1.829127
C	0.946040	1.989524	-1.756423
C	0.671443	2.054340	2.561589
H	1.315589	2.608429	3.251644
H	-0.366148	2.270226	2.831123

C	0.672496	-3.240852	0.494434
H	1.318911	-4.113968	0.628119
H	-0.364212	-3.584534	0.547737
C	0.669228	1.197318	-3.057502
H	1.312796	1.518974	-3.882375
H	-0.368308	1.322282	-3.379361
C	8.892175	1.307937	0.497367
C	8.890747	-1.300674	-0.524213
C	8.891949	1.101947	-0.862337
C	8.891613	0.193488	1.387355
C	8.891200	-1.087065	0.885998
C	8.890999	-0.226054	-1.382332
C	8.295983	1.984262	-1.751737
C	7.835294	3.180645	-1.201989
H	7.333364	3.917291	-1.821419
C	8.296321	2.414029	1.085708
C	7.835469	3.394012	0.206450
H	7.333756	4.281078	0.580197
C	8.294299	-0.269091	-2.634112
C	7.831688	-1.520038	-3.042613
H	7.329350	-1.639447	-3.997435
C	7.831456	-2.633186	-2.153717
H	7.328664	-3.537595	-2.481583
C	8.293264	-2.511483	-0.843114
C	8.294094	-2.149074	1.549573
C	7.832788	-1.877142	2.837589
H	7.330293	-2.644057	3.418609
C	7.833187	-0.550695	3.356915
H	7.330780	-0.382058	4.304235
C	8.295208	0.523114	2.595873
C	8.010872	-3.241322	0.491343
H	8.646646	-4.122715	0.624411
H	6.969203	-3.570128	0.541649
C	8.012724	1.193820	-3.050999
H	8.648311	1.518451	-3.881341
H	6.970573	1.315372	-3.359273
C	8.013640	2.043874	2.560851
H	8.650032	2.599703	3.257147
H	6.971773	2.251743	2.820095
C	12.589969	0.223883	1.385997
C	12.590296	-0.196645	-1.390650
C	12.590502	1.300847	0.526023
C	12.589955	-1.107881	0.864484
C	12.590144	-1.314298	-0.498217
C	12.590721	1.086679	-0.888134
C	11.984642	2.507874	0.843492
C	11.508973	2.626175	2.150498
H	10.996838	3.527666	2.471920
C	11.983507	0.266849	2.633103
C	11.508193	1.515577	3.037239
H	10.996183	1.629922	3.987533
C	11.984893	2.145509	-1.548897
C	11.509346	1.871423	-2.832353
H	10.997512	2.637437	-3.406374
C	11.508708	0.548093	-3.350500
H	10.996383	0.375958	-4.291860
C	11.984049	-0.524902	-2.594638
C	11.984003	-2.415746	-1.084838
C	11.508066	-3.390079	-0.205659
H	10.996016	-4.270125	-0.581996
C	11.507754	-3.177158	1.199430
H	10.995302	-3.906143	1.819333
C	11.983435	-1.986196	1.750724
C	11.696763	-2.044774	-2.559111
H	12.322619	-2.605473	-3.261373
H	10.651584	-2.246078	-2.810721
C	11.698620	3.237314	-0.490680
H	12.327323	4.123946	-0.624873
H	10.654669	3.559523	-0.539670
C	11.695741	-1.195360	3.048985
H	12.321393	-1.523113	3.885881
H	10.650498	-1.312916	3.348764
C	5.214106	1.086351	-0.888190
C	5.214123	-1.100947	0.861697
C	5.213869	-0.194485	-1.388399
C	5.214262	1.301107	0.521569
C	5.214424	0.227313	1.380516
C	5.213812	-1.308035	-0.497672
C	4.619093	-0.524966	-2.597345
C	4.158977	0.548735	-3.359762
H	3.660271	0.380089	-4.309052
C	4.618955	2.148671	-1.552935
C	4.158915	1.875846	-2.841316
H	3.660070	2.643126	-3.424996
C	4.619003	-2.414947	-1.085424
C	4.159457	-3.394508	-0.204834
H	3.660717	-4.283874	-0.577306
C	4.159667	-3.179884	1.203816
H	3.660654	-3.917729	1.824305
C	4.619686	-1.982696	1.752594
C	4.619896	0.271796	2.633165
C	4.159348	1.523794	3.041025
H	3.659909	1.645205	3.997130
C	4.159044	2.636382	2.150995
H	3.660241	3.542857	2.479460
C	4.619212	2.513188	0.839840
C	4.340302	-1.191140	3.052279
H	4.979483	-1.514583	3.880251
H	3.300160	-1.313695	3.366407
C	4.339565	-2.046304	-2.561844
H	4.979385	-2.601511	-3.255464
H	3.299508	-2.256968	-2.825621
C	4.339549	3.243087	-0.495505
H	4.979389	4.121293	-0.629570
H	3.299919	3.577892	-0.546381
C	-7.958080	-4.308355	-3.731835
H	-6.673781	-3.542858	-2.193278
C	-6.033658	-2.014176	5.124405
C	-6.614319	-2.837956	6.069145
N	-6.839883	-0.954950	4.840274
C	-7.865580	-2.250184	6.386290
H	-6.177941	-3.746642	6.453346
C	-7.959655	-1.077500	5.595900
H	-6.674958	-0.127774	4.164021
C	-6.030584	5.446697	-0.818911
C	-6.609788	6.677468	-0.578078
N	-6.837956	4.671656	-1.593656
C	-7.861212	6.659493	-1.245378
H	-6.172306	7.464252	0.016339
C	-7.956966	5.388565	-1.865309
C	-9.072854	5.025841	-2.632820
C	-8.917431	7.586579	-1.394336
C	-9.074141	-4.789559	-3.032792
C	-8.920607	-5.000212	-5.869557
C	-8.922952	-2.584241	7.262448
C	-9.074968	-0.230648	5.664658
H	-9.107865	-4.699612	-1.953268
H	-8.856535	-5.070463	-6.948688
C	-10.087961	-5.364959	-3.759984
C	-10.012030	-5.467023	-5.170153
H	-10.977576	-5.749812	-3.274553
H	-8.859192	-3.484569	7.861559
H	-9.108359	0.660047	5.048110
C	-10.013546	-1.744227	7.318535
C	-10.088714	-0.572960	6.526571
H	-10.977758	0.040529	6.618265
H	-8.852347	8.555730	-0.914659
H	-9.107455	4.046461	-3.095645
C	-10.008577	7.216312	-2.149625
C	-10.085439	5.944690	-2.767549
H	-10.974800	5.718305	-3.344580
O	-11.110927	-6.065602	-5.755284
O	-11.106180	8.023936	-2.375809
O	-11.112215	-1.951733	8.129719
C	-11.116053	9.272275	-1.748642
C	-11.122008	-6.147989	-7.149874
C	-11.123733	-3.119395	8.896647
H	-10.293829	-3.147275	9.617591
H	-12.068572	-3.122296	9.443679
H	-11.068278	-4.021395	8.271462
H	-10.292523	-6.759729	-7.533279
H	-12.067182	-6.619821	-7.425539
H	-11.065457	-5.156294	-7.619853
H	-10.284960	9.909066	-2.084894
H	-12.060041	9.748783	-2.020283
H	-11.061219	9.182287	-0.654831
C	-6.619552	1.377560	-0.142282
C	-6.617894	0.576588	-1.280783
C	-6.618792	-0.810443	-1.121939
C	-6.617362	-1.395950	0.141040
C	-6.619043	-0.564708	1.262747
C	-6.617945	0.821797	1.138419
H	-6.628256	2.455104	-0.217489
H	-6.626676	-1.413766	-2.017969
H	-6.627393	-1.038716	2.233358
C	-6.636214	1.754857	2.348340
C	-6.635313	-2.910295	0.344478
C	-6.636407	1.158016	-2.693743
O	-6.694641	1.223764	3.507174
O	-6.569253	0.368135	-3.644512
O	-6.693725	-3.648741	-0.694588
O	-6.567847	-3.338428	1.504055
O	-6.568564	2.973155	2.139554
O	-6.694780	2.427170	-2.813091
H	-6.674123	3.672105	-1.971655
C	1.354588	-0.262597	-1.376389
C	1.354137	0.232445	1.384186
C	1.354789	-1.314692	-0.488235
C	1.354600	1.080411	-0.891877
C	1.353873	1.323505	0.463333
C	1.354178	-1.062778	0.917116
C	0.748848	-2.530448	-0.774061
C	0.278885	-2.686154	-2.078674
H	-0.254868	-3.585450	-2.368412
C	0.748027	-0.339687	-2.622717

Total energy: -6949.709873 Hartree

SC•(sumanene)$_4$@trimesate

(optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.288380	-1.078096	0.899083
C	-2.282554	0.273103	1.376329
C	-2.288065	1.316356	0.483867
C	-2.282560	1.053912	-0.924903
C	-2.288041	-0.240564	-1.382200
C	-2.282465	-1.329395	-0.450582
C	-2.957610	-0.599602	-2.553587
C	-2.947239	-2.430922	-0.988749
C	-2.958296	-1.912951	1.795512
C	-2.947648	0.357889	2.599138
C	-2.957806	2.510220	0.758602
C	-2.947523	2.070574	-1.609785
C	-3.540362	-3.321397	-0.110801
C	-3.542070	-3.062972	1.294334
C	-3.540696	1.563479	2.931262
C	-3.541841	2.651213	2.005042
C	-3.541575	0.409353	-3.298941
C	-3.540299	1.755421	-2.820073
C	-3.175936	-2.128977	-2.482056
C	-3.177160	-1.086209	3.084066
C	-3.176373	3.212806	-0.601615
H	-2.448507	-2.642311	-3.121538
H	-2.449013	4.023269	-0.726516
H	-2.450219	-1.383493	3.848739
H	-4.203238	1.637972	3.786126
H	-4.193829	3.487424	2.223894
H	-4.202316	2.458695	-3.312420
H	-4.193378	0.180774	-4.132678
H	-4.194287	-3.670505	1.908979
H	-4.202339	-4.099417	-0.473755
O	-4.469485	-2.564134	-2.849258
O	-4.469856	3.748549	-0.794831
O	-4.471087	-1.186180	3.643752
C	-4.702455	5.000188	-0.384156
C	-4.705291	-2.168392	4.521075
C	-4.702157	-2.835494	-4.138293
O	-3.900643	-2.655769	-5.026530
O	-3.901023	5.678703	0.216688
O	-3.904684	-3.028697	4.808456
C	-6.030892	-3.434122	-4.306877
C	-6.611093	-3.841358	-5.492619
N	-6.838183	-3.715602	-3.247793
C	-7.863123	-4.408349	-5.142400
H	-6.173861	-3.721419	-6.471497

C	0.276190	-1.598441	-2.996732
H	-0.262158	-1.731924	-3.929705
C	0.747072	-2.103457	1.606799
C	0.274901	-1.797931	2.883804
H	-0.263552	-2.539169	3.465766
C	0.277689	-0.459052	3.366891
H	-0.256205	-0.260351	4.290502
C	0.747896	0.592883	2.579831
C	0.746929	2.441283	1.019602
C	0.275127	3.394393	0.116309
H	-0.263653	4.268928	0.466978
C	0.278232	3.143138	-1.284713
H	-0.255461	3.843629	-1.918794
C	0.748653	1.935605	-1.802039
C	0.439498	2.105477	2.496757
H	1.037113	2.698710	3.198428
H	-0.616071	2.291810	2.716440
C	0.439859	-3.214738	0.577232
H	1.037081	-4.119232	0.740250
H	-0.615911	-3.497564	0.628316
C	0.441093	1.107504	-3.070693
H	1.039947	1.418483	-3.934456
H	-0.614162	1.204811	-3.342956
C	8.708418	1.322751	0.464293
C	8.708907	-1.312635	-0.491843
C	8.708228	1.082313	-0.890661
C	8.708556	0.230291	1.382908
C	8.708758	-1.063295	0.913536
C	8.708730	-0.259432	-1.377515
C	8.103267	1.939028	-1.799608
C	7.631897	3.144747	-1.280353
H	7.106646	3.851226	-1.914973
C	8.103956	2.440075	1.023258
C	7.632381	3.393570	0.121032
H	7.107164	4.275252	0.473909
C	8.104241	-0.334309	-2.624554
C	7.633555	-1.592680	-2.999363
H	7.108374	-1.728161	-3.939329
C	7.633952	-2.682087	-2.083380
H	7.109317	-3.585211	-2.378065
C	8.104843	-2.528588	-0.779438
C	8.104371	-2.106048	1.601686
C	7.632789	-1.801573	2.878564
H	7.107581	-2.548077	3.465625
C	7.632544	-0.463604	3.364032
H	7.107062	-0.267454	4.293077
C	8.103980	0.589002	2.579595
C	7.808487	-3.219625	0.571154
H	8.424546	-4.111706	0.729626
H	6.758696	-3.522237	0.624625
C	7.806427	1.114725	-3.073119
H	8.420605	1.424495	-3.925851
H	6.755995	1.218377	-3.360207
C	7.807195	2.104147	2.502706
H	8.421852	2.687749	3.196957
H	6.757058	2.301154	2.737042
C	12.415927	0.260915	1.381270
C	12.414845	-0.228437	-1.386458
C	12.415352	1.316983	0.494279
C	12.415873	-1.084491	0.892263
C	12.415359	-1.324595	-0.465796
C	12.414801	1.067734	-0.915352
C	11.800738	2.527968	0.781264
C	11.315900	2.676266	2.081532
H	10.784564	3.577073	2.371716
C	11.801951	0.334015	2.623953
C	11.316371	1.588756	2.994851
H	10.785145	1.718637	3.932355
C	11.799798	2.106933	-1.599761
C	11.314275	1.800564	-2.871842
H	10.782923	2.547362	-3.453197
C	11.314438	0.465861	-3.357001
H	10.783429	0.266530	-4.282367
C	11.800059	-0.585748	-2.578500
C	11.801012	-2.437347	-1.023398
C	11.316323	-3.386044	-0.121840
H	10.785507	-4.263274	-0.477850
C	11.316621	-3.138713	1.276609
H	10.785840	-3.840532	1.912011
C	11.801863	-1.938478	1.797950
C	11.501191	-2.100747	-2.502306
H	12.110478	-2.686086	-3.199612
H	10.449844	-2.295390	-2.733508
C	11.500946	3.219489	-0.568608
H	12.110212	4.115950	-0.727401
H	10.449633	3.517257	-0.620775
C	11.503648	-1.115294	3.072184
H	12.114267	-1.426035	3.926979
H	10.452832	-1.219062	3.357873
C	5.030680	1.061403	-0.915266
C	5.030968	-1.082983	0.891433
C	5.031003	-0.232976	-1.383477
C	5.030689	1.312141	0.490144
C	5.030873	0.259516	1.377043
C	5.031308	-1.324802	-0.463624
C	4.424488	-0.592942	-2.579062
C	3.949449	0.458120	-3.363392
H	3.416438	0.259481	-4.287488
C	4.423858	2.102694	-1.603959
C	3.949183	1.796354	-2.879257
H	3.415875	2.539846	-3.462580
C	4.425306	-2.442253	-1.021244
C	3.950881	-3.393742	-0.118362
H	3.417981	-4.270924	-0.470692
C	3.950246	-3.143601	1.282637
H	3.417444	-3.844785	1.916683
C	4.424401	-1.938500	1.800787
C	4.424423	0.335302	2.623314
C	3.950137	1.592987	2.995973
H	3.417286	1.726333	3.931822
C	3.949955	2.681331	2.079043
H	3.417042	3.580944	2.369192
C	4.424132	2.527428	0.776348
C	4.123209	-1.112669	3.071904
H	4.730834	-1.422930	3.929472
H	3.070801	-1.214355	3.352567
C	4.124577	-2.107017	-2.499741
H	4.733298	-2.693818	-3.196861
H	3.072718	-2.300665	-2.729211
C	4.123784	3.215640	-0.574388
H	4.733308	4.112228	-0.734244
H	3.072146	3.511904	-0.627067

Total energy: -6830.027022 Hartree

SC•(sumanene)$_4$@allylestrenol (optimized structure, function/basis set: ωB97X-D/6-311G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	-2.008855	1.348140	-0.925599
C	-1.852425	-0.962332	0.647894
C	-1.964427	1.451739	0.444451
C	-1.976072	0.065057	-1.544957
C	-1.899401	-1.069504	-0.772556
C	-1.884754	0.275482	1.245369
C	-1.399360	2.538163	1.095602
C	-1.023834	3.605170	0.277749
H	-0.559620	4.491522	0.699489
C	-1.492727	2.322025	-1.767405
C	-1.071363	3.497389	-1.143412
H	-0.645284	4.310816	-1.722817
C	-1.264088	0.538618	2.457339
C	-0.742487	-0.573065	3.121230
H	-0.231642	-0.461115	4.072750
C	-0.706966	-1.856843	2.501406
H	-0.167430	-2.647940	3.013373
C	-1.195609	-2.048023	1.207986
C	-1.276193	-2.230374	-1.206049
C	-0.875161	-2.237832	-2.542925
H	-0.366122	-3.099201	-2.964821
C	-0.956848	-1.060822	-3.344102
H	-0.511233	-1.095641	-4.333656
C	-1.437608	0.140549	-2.820781
C	-0.919521	-3.048304	0.059039
H	-1.525189	-3.955634	0.147912
H	0.130881	-3.351798	0.046604
C	-1.053274	2.071098	2.530680
H	-1.694667	2.540724	3.283006
H	-0.016944	2.313621	2.781526
C	-1.240300	1.643805	-3.136775
H	-1.934947	1.997526	-3.905289
H	-0.223989	1.840338	-3.490204
C	-5.649535	-0.066842	-1.416170
C	-5.557629	0.142101	1.375355
C	-5.682256	1.170792	-0.817991
C	-5.569150	-1.243979	-0.615415
C	-5.523548	-1.141312	0.754964
C	-5.635656	1.277158	0.603152
C	-5.158148	2.306051	-1.419032
C	-4.738375	2.152666	-2.740460
H	-4.295469	2.983689	-3.280524
C	-5.089919	-0.277920	-2.667960
C	-4.704569	0.870034	-3.360363
H	-4.237633	0.796452	-4.337611
C	-5.079642	2.486783	0.993385
C	-4.574758	2.530050	2.293016
H	-4.102771	3.430354	2.673829
C	-4.493790	1.353785	3.093148
H	-3.964417	1.424536	4.038191
C	-4.916493	0.117129	2.605365
C	-4.858249	-2.061421	1.552098
C	-4.371836	-3.191865	0.895359
H	-3.819083	-3.952412	1.437896
C	-4.419327	-3.298421	-0.524800
H	-3.900483	-4.134238	-0.983588
C	-4.953560	-2.275878	-1.308859
C	-4.560903	-1.359868	2.898736
H	-5.154379	-1.773253	3.720656
H	-3.505376	-1.460965	3.165526
C	-4.883153	3.327993	-0.290315
H	-5.563908	4.184370	-0.332357
H	-3.860969	3.711326	-0.352195
C	-4.750126	-1.784462	-2.761794
H	-5.398396	-2.310457	-3.470212
H	-3.715573	-1.932622	-3.082905
C	-9.353036	1.024716	-0.663877
C	-9.192510	-1.286457	0.911010
C	-9.307005	1.128322	0.706622
C	-9.318564	-0.259407	-1.283532
C	-9.239525	-1.393828	-0.510352
C	-9.225481	-0.048261	1.508473
C	-8.733936	2.212459	1.355361
C	-8.349424	3.274751	0.537051
H	-7.871073	4.153155	0.958792
C	-8.829894	1.996362	-1.504683
C	-8.397119	3.167474	-0.882617
H	-7.951932	3.970015	-1.462315
C	-8.595985	0.215838	2.716152
C	-8.061417	-0.890986	3.375856
H	-7.530434	-0.772077	4.315099
C	-8.027080	-2.173485	2.756896
H	-7.471618	-2.959091	3.259467
C	-8.527068	-2.368185	1.469265
C	-8.606857	-2.550377	-0.942535
C	-8.193499	-2.553453	-2.274823
H	-7.667938	-3.408116	-2.689146
C	-8.274958	-1.378127	-3.075666
H	-7.806758	-1.403999	-4.054680
C	-8.771201	-0.182519	-2.556014
C	-8.241251	-3.364569	0.320963
H	-8.833210	-4.281337	0.409981
H	-7.185011	-3.647708	0.307377
C	-8.376854	1.745685	2.786352
H	-9.004128	2.221173	3.547366
H	-7.333855	1.976953	3.020085
C	-8.567409	1.318357	-2.870261
H	-9.249716	1.675332	-3.648725
H	-7.544931	1.509035	-3.208061
C	-13.012972	-0.400118	-1.155474
C	-12.920293	-0.191049	1.643688
C	-13.046529	0.840187	-0.555567
C	-12.930584	-1.580776	-0.352438
C	-12.884879	-1.478157	1.021107
C	-12.999534	0.946665	0.869879
C	-12.511991	1.971875	-1.154159
C	-12.076587	1.816900	-2.471361

H	-11.620024	2.646089	-3.002661
C	-12.442020	-0.609240	-2.402512
C	-12.041620	0.537804	-3.089852
H	-11.560030	0.460187	-4.059584
C	-12.432689	2.152120	1.257604
C	-11.911493	2.192398	2.551943
H	-11.425812	3.089251	2.923512
C	-11.829858	1.019257	3.349914
H	-11.286359	1.084329	4.287278
C	-12.267878	-0.215390	2.867823
C	-12.207682	-2.392984	1.814420
C	-11.704707	-3.516260	1.155795
H	-11.138334	-4.266652	1.698392
C	-11.752159	-3.622252	-0.260697
H	-11.219509	-4.447776	-0.722302
C	-12.302957	-2.606684	-1.044082
C	-11.904240	-1.690735	3.159334
H	-12.485091	-2.108051	3.988671
H	-10.845048	-1.785106	3.414749
C	-12.228609	2.991823	-0.025815
H	-12.895199	3.859597	-0.068748
H	-11.200029	3.358583	-0.087111
C	-12.092845	-2.113663	-2.495502
H	-12.727120	-2.645483	-3.212640
H	-11.053256	-2.252017	-2.805320
C	1.726878	-0.916632	-0.894283
C	1.656683	0.264724	-1.697153
C	1.621248	1.499870	-1.101619
C	1.653013	1.608267	0.324273
C	1.728230	0.474763	1.092415
C	1.767882	-0.812081	0.472608
C	2.404366	0.454074	2.306625
C	2.468263	-1.720277	1.260115
C	2.372458	-1.944253	-1.573875
C	2.280280	0.054841	-2.925254
C	2.210783	2.617319	-1.688098
C	2.248614	2.801983	0.718128
C	2.999935	-2.830524	0.621014
C	2.944307	-2.946522	-0.801612
C	2.784618	1.169946	-3.575778
C	2.751187	2.456465	-2.954670
C	2.900655	1.659510	2.778488
C	2.817853	2.841829	1.983262
C	2.695472	-1.024684	2.625299
C	2.514389	-1.465983	-3.045164
C	2.400660	3.659219	-0.562705
H	1.998434	-1.424727	3.366984
H	1.639964	4.443222	-0.595522
H	1.748982	-1.939043	-3.666521
H	3.334014	1.069462	-4.504864
H	3.287992	3.266071	-3.434890
H	3.311840	3.738512	2.339070
H	3.470665	1.702992	3.700048
H	3.470274	-3.772595	-1.265426
H	3.567505	-3.570039	1.174572
O	4.016632	-1.137216	3.142715
O	3.686023	4.262413	-0.690444
O	3.791064	-1.717731	-3.622389
C	3.884626	5.412502	0.008622
C	4.033996	-2.998698	-3.992341
C	4.275455	-2.240216	3.885358
O	3.524406	-3.175136	3.972716
O	3.049381	5.884661	0.734276
O	3.218849	-3.879352	-3.917123
C	5.561693	-2.115001	4.563300
C	6.161549	-3.016460	5.404974
N	6.346614	-0.990082	4.452194
C	7.389588	-2.431096	5.825620
H	5.754320	-3.978381	5.672543
C	7.472882	-1.166738	5.208819
H	6.147881	-0.222668	3.833257
C	5.425683	-3.161221	-4.409918
C	6.141497	-4.330305	-4.468992
N	6.269072	-2.092093	-4.596195
C	7.506837	-3.966457	-4.653759
H	5.725592	-5.317870	-4.347442
C	7.550179	-2.558983	-4.709937
H	5.999692	-1.135533	-4.446620
C	5.214381	5.967890	-0.221989
C	5.759663	7.057800	0.413549
N	6.113098	5.451671	-1.125863
C	7.074817	7.214950	-0.102064
H	5.256424	7.658572	1.154413
C	7.260512	6.190563	-1.054577
H	6.006396	4.552967	-1.596407
C	8.469442	6.060428	-1.755028
C	8.114440	8.130825	0.164559
C	8.582709	-0.331907	5.393288
C	8.439156	-2.881044	6.652106
C	8.701917	-4.709124	-4.726549
C	8.761806	-1.864717	-4.823113
H	8.645776	0.639092	4.915671
H	8.372065	-3.852836	7.122277
C	9.595974	-0.789257	6.196177
C	9.531165	-2.057769	6.826092
H	10.480424	-0.189897	6.373323
H	8.665451	-5.789016	-4.680991
H	8.792891	-0.781753	-4.861194
C	9.892993	-4.021656	-4.820233
C	9.916114	-2.605142	-4.869416
H	10.883976	-2.124618	-4.942049
H	7.963803	8.916814	0.892505
H	8.610884	5.291553	-2.504913
C	9.301968	7.987087	-0.519159
C	9.471775	6.953690	-1.475234
H	10.424518	6.900147	-1.987756
O	10.616289	-2.357352	7.585883
O	10.390397	8.786157	-0.364039
O	11.120407	-4.601301	-4.864224
C	10.300531	9.842628	0.562794
C	10.635048	-3.604561	8.240691
C	11.186350	-6.003579	-4.743982
H	10.674875	-6.503395	-5.575229
H	12.243903	-6.260058	-4.769154
H	10.752987	-6.343578	-3.795497
H	10.592914	-4.434129	7.524761
H	11.577383	-3.646961	8.783870
H	9.804561	-3.697628	8.950674
H	10.117980	9.471332	1.578487
H	11.261758	10.352820	0.534926
H	9.508189	10.549953	0.289802
C	8.302214	-5.193841	-1.252988
C	9.276354	-5.697885	-0.187652
C	9.292831	-4.806888	1.026255
C	8.363226	-3.893056	1.299241
C	7.175459	-3.645049	0.393977
C	6.981733	-4.792437	-0.602772
C	8.471349	-2.917008	2.436277
C	8.533616	-1.488138	1.881424
C	7.380138	-1.188108	0.919982
C	7.353983	-2.235131	-0.219030
C	7.509827	0.202758	0.314111
C	6.439797	0.535846	-0.737841
C	6.480882	-0.494968	-1.857532
C	6.325812	-1.911808	-1.302431
C	7.528675	1.439800	1.219208
C	7.197691	2.614340	0.264377
C	6.838020	1.989741	-1.116025
C	5.020701	0.550183	-0.134489
O	5.785915	2.690019	-1.784517
C	7.979215	2.144498	-2.149600
C	9.354302	1.643347	-1.818233
C	10.335428	2.412649	-1.360970
H	8.136323	-5.962759	-2.013272
H	8.733148	-4.332429	-1.775587
H	10.288970	-5.764505	-0.600688
H	9.006003	-6.720507	0.110104
H	10.134985	-4.915370	1.706893
H	6.275061	-3.594824	1.025098
H	6.582398	-5.655088	-0.055864
H	6.237921	-4.534082	-1.360231
H	9.347904	-3.123588	3.056217
H	7.590484	-3.013133	3.080047
H	9.479850	-1.358394	1.340013
H	8.543350	-0.769178	2.704232
H	6.435159	-1.264470	1.479009
H	8.346052	-2.204582	-0.695465
H	8.470705	0.193436	-0.209618
H	5.680631	-0.280770	-2.573497
H	7.436973	-0.439175	-2.391111
H	6.442213	-2.623840	-2.119126
H	5.315799	-2.052861	-0.910123
H	8.493238	1.571839	1.713084
H	6.766012	1.354987	2.002851
H	6.344264	3.191573	0.629350
H	8.028897	3.316238	0.173178
H	4.872418	1.342572	0.604057
H	4.280224	0.683376	-0.927856
H	4.781116	-0.388334	0.365004
H	4.997920	2.699863	-1.233883
H	7.631446	1.694848	-3.084347
H	8.042476	3.219979	-2.331085
H	9.553725	0.588134	-1.992598
H	11.318959	2.009755	-1.147153
H	10.187673	3.475237	-1.185723

Total energy: -6928.564445 Hartree

trihydroxysumanene (endo-OH, optimized structure, function/basis set: M06-2X/6-311++G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
O	-1.803532	3.455051	1.208311
O	3.845191	-0.098048	1.218707
C	0.074099	1.404247	-0.976272
O	-2.100993	-3.284669	1.210097
C	-2.149323	1.514834	-0.308181
C	-1.201460	0.740448	-0.976852
C	1.137565	3.117590	0.283350
C	-2.274459	-1.322321	-0.307347
C	2.375179	1.096439	-0.298305
C	3.274120	-0.136532	-0.066097
C	-3.281977	-0.569762	0.276646
C	1.171363	-0.772585	-0.972642
C	-0.016191	2.624021	-0.306389
C	0.858200	-3.207933	0.284563
C	-0.247554	-2.614944	-0.304872
C	2.272125	-1.302519	-0.299306
C	2.338148	2.350473	0.288674
C	-0.049763	-1.407927	-0.974621
C	-3.219034	0.854060	0.276219
C	1.234043	0.663609	-0.972749
C	2.121271	-2.548377	0.287844
C	-1.771636	-2.769047	-0.052820
C	-1.262226	-0.634765	-0.976536
C	-1.520715	2.911862	-0.054209
H	-1.469515	2.839388	1.865161
H	4.614451	-0.667084	1.225935
H	-1.719723	-2.696591	1.866493
H	1.104133	4.028775	0.871097
H	4.058601	-0.165710	-0.836693
H	-4.058081	-1.053516	0.860168
H	0.745362	-4.112602	0.872494
H	3.173432	2.699652	0.884869
H	-3.949291	1.404632	0.859722
H	2.917953	-2.979213	0.885426
H	-2.213209	-3.462263	-0.775204
H	-1.900089	3.640647	-0.776976

Total energy: -1032.946368 Hartree

trihydroxysumanene (exo-OH, optimized structure, function/basis set: M06-2X/6-311++G(d,p))

Symbol	X	Y	Z
C	0.876873	-1.099843	-0.612154
C	2.621201	0.301927	0.021779
C	1.385338	0.244438	-0.612159
C	1.233542	-3.135186	0.544808
C	0.815599	2.509198	0.022040
C	-1.049057	-2.420811	0.021983

C	-2.545313	-2.081997	0.298660
C	2.098538	2.635784	0.545047
C	-1.391007	-0.209432	-0.612235
C	1.765317	-1.960870	0.021751
C	-2.828747	1.830628	0.544200
C	-1.572086	2.118982	0.021629
C	-2.580976	-0.548299	0.021508
C	-0.171065	-3.364728	0.544973
C	-0.904256	1.077540	-0.612241
C	2.999753	1.534181	0.544867
C	-0.481040	-1.321818	-0.612095
C	-3.332269	0.499463	0.544116
C	-0.530483	3.245247	0.298757
C	0.514145	1.309430	-0.612160
C	3.075878	-1.163328	0.298309
H	1.865156	-3.837921	1.078265
H	2.391294	3.534031	1.078709
H	-3.392391	2.588982	1.077651
H	-0.546028	-4.231940	1.078559
H	3.938256	1.642938	1.078481
H	-4.256707	0.303913	1.077551
H	3.348529	-1.266474	1.350920
H	-2.770725	-2.266171	1.351404
H	-0.577643	3.532712	1.351421
O	-3.480627	-2.847387	-0.423739
H	-3.309053	-2.707568	-1.357234
O	4.206010	-1.590766	-0.424618
O	-0.725274	4.437841	-0.423972
H	-0.689462	4.219115	-1.357392
H	3.998592	-1.512175	-1.357995

Total energy: -460.068581 Hartree

6.10 参考文献

1) Higashibayashi, S.; Onogi, S.; Srivastava, H. K.; Sastry, G. N.; Wu, Y.-T.; Sakurai, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 7314–7316.
2) (a) Felorzabihi, N.; Froimowicz, P.; Haley, J. C.; Bardajee, G. R.; Li, B.; Bovero, E.; van Veggel, F. C. J. M.; Winnik, M. A. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 2262–2272. (b) Sangghaleh, F.; Sychugov, I.; Yang, Z.; Veinot, J. G. C.; Linnros, J. *ACS Nano* **2015**, *9*, 7097–7104. (c) Nakasha, K.; Fukuhara, G. *J. Photochem. Photobiol. A* **2022**, *426*, 113736.
3) (a) Fukuhara, G.; Iida, K.; Kawanami, Y.; Tanaka, H.; Mori, T.; Inoue, Y. *J. Am. Chem. Soc*. **2015,** *137*, 15007–15014. (b) **Mizuno, H.**; Kitamatsu, M.; Imai, Y.; Fukuhara, G. *ChemPhotoChem* **2020**, *4*, 502–507.
4) Martell, A. E.; Hancock, R. D.; Motekaitis, R. J. *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *133*, 39–65.
5) Quan, G.; Li, X.; Wang, Z. Y. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 522–530.
6) Kaiser, H. *Fresenius Z. Anal. Chem.* **1965**, *209*, 1–18.
7) 日本泌尿器化学会・日本メンズヘルス医学会・LOH 症候群（加齢男性・性腺機能低下症）診療の手引き作成委員会編、LOH 症候群（加齢男性・性腺機能低下症）診療の手引き、医学図書出版、2022 年
8) Chai, J.-D.; Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys*. **2008**, *10*, 6615–6620.
9) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–52.
10) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120*, 215–241.
11) Adamo, C.; Barone, V. *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 6158–6170.
12) Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys*. **1980**, *72*, 650–654.
13) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J. Rega, N.; Zheng, G.; Liang, W.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery Jr., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.; Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. Gaussian, Inc. **2016**, Wallingford CT.
14) Lottner, C.; Bart, K.-C.; Bernhardt, G.; Brunner, H. *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 2079–2089.
15) Adepu, R.; Prasad, B.; Ashfaq, M. A.; Ehtesham, N. Z.; Pal, M. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 49324–49328.
16) Amaya, T.; Hifumi, M.; Okada, Y.; Shimizu, Y.; Moriuchi, T.; Segawa, K.; Ando, Y.; Hirao, T. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 8049–8052.
17) Dhotre, B. K.; Raut, V. B.; Patharia, M. A.; Pathan, M. A. *Russ. J. Org. Chem.* **2021**, *57*, 1135–1140.
18) Wilson, B. H.; Scott, H. S.; Qazvini, O. T.; Telfer, S. G.; Mathonière, C.; Clérac, R.; Kruger, P. E. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 13391–13394.
19) Frank, A.; Bernet, A.; Kreger, K.; Schmidt, H.-W. *Soft Matter* **2020**, *16*, 4564–4568.

20) Chu, C-W.; Srtricker, L.; Kirse, T. M.; Hayduk, M.; Ravoo, B. J. *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 6131–6140.
21) Ando, T.; Kohno, Y.; Nakamura, N.; Ohno, H. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10248–10250.

結論

本博士論文では、化学センサーの内・外部因子によるシグナル増幅とその機構解明を目的とし、内部因子としてアロステリズム、外部因子として静水圧による化学センサーのシグナル増幅を目論んだ。この結論を **Figure VI** にまとめた。平衡定数（*K*、紺色の軸）、圧力（*P*、紫色の軸）、数平均分子量（DP、緑色の軸）の空間を考えると、従来の「鍵と鍵穴モデル」に基づいた化学センサーは *K* 軸上のみで考えられてきた。一方で、本博士論文で行った静水圧による化学センサーのシグナル増幅では、*K*-*P* 平面を探索し、第 1 章に記した溶液中の化学センサーにおける静水圧効果の理論に基づいて、第 2 章ではペプチド-ピレン連結体の蛍光を発色団間の距離や置換基の有無により制御した。また、メカノクロミック分子の TADF 過程（第 3 章）や cyclophano-pillar[5]arene のキラリティー（第 4 章）を-15–+13 cm^3 mol^{-1} の体積変化に基づき、静水圧により積極的に制御することができた。また、アロステリズムによる化学センサーのシグナル増幅では、*K*-DP 平面を探索し、スマネンが溶液中で超分子ポリマーを形成することを明らかにし（第 5 章）、このスマネン超分子ポリマーが動的なアロステリックエフェクターとして作用することによってシグナル増幅センシングを達成した（第 6 章）。

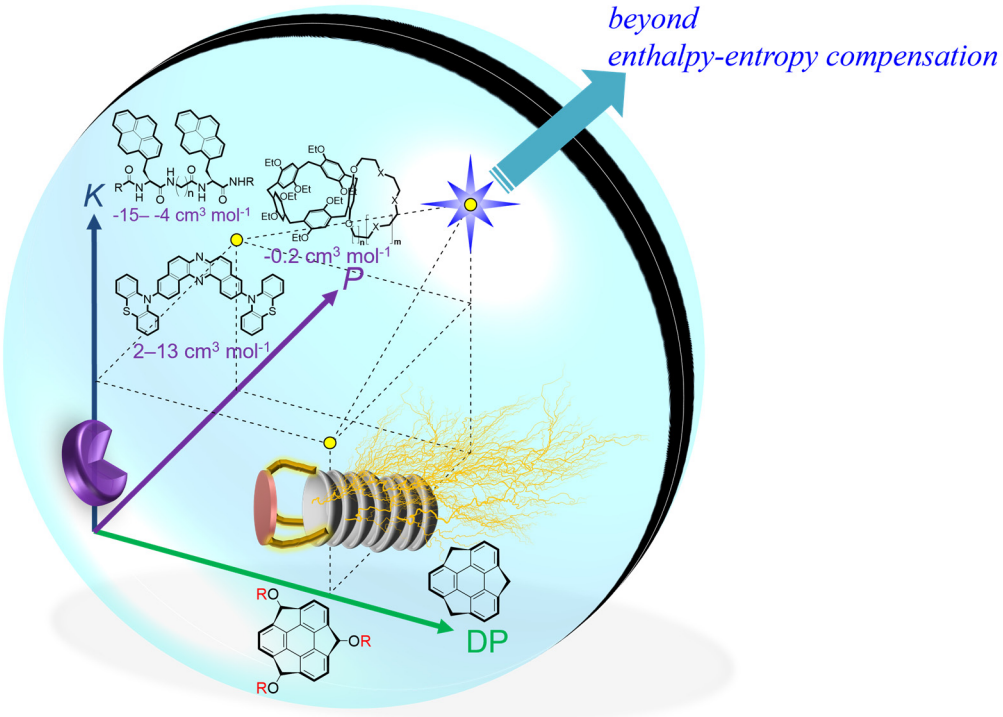


Figure VI. Schematic illustration of the conclusion and (supra)molecules used in this thesis.

当然のことではあるが、溶液における化学は溶媒（水色の球）の選択が最も重要になる。実際に本博士論文で扱った分子では、cyclophano-pillar[5]arene、スマネン超分子ポリマーは溶媒によって常圧下における挙動（キラリティーや DP）が大きく異なる。しかしながら、第 3 章のメカノクロミック分子のように常温・常圧では溶媒によらず類似の挙動を示していた分子であっても、静水圧を印加することで対照的な挙動を示すことがある。また、第 6 章の「ダイナミックアロステリックエフェクター」では、選択した溶媒では微小であったシグナルが最大 62.5 倍増幅した。このように、溶媒では達成し得なかった平衡定

数の制御を達成する強力なツールとして静水圧とダイナミックアロステリックエフェクターが位置すると考えている。これら 2 つのツールを組み合わせることによってさらなるシグナル増幅を目論むことが可能となり、ひいてはエンタルピー・エントロピー補償則の束縛（黒線の球の輪郭）から逸脱するような化学センサー[1] をうみ出すことができるかもしれない。

本博士論文の成果は、従来の方法では検出が困難であった化合物の高感度計測や、自然界の超分子システムの理解に役立つであろう。つまり、前者の高感度計測に関しては、前述の通り微小または変化量の小さいシグナルを静水圧またはダイナミックアロステリックエフェクターによって増幅することができる。特に、後者のダイナミックアロステリックエフェクターに関しては化学センサーの分子認識能を任意に調節できることから、ドラッグデリバリーシステム [2] やタンパク質のフォールディング異常に起因する疾患に対する治療薬である薬理学的シャペロン [3] など、超分子ポリマーを用いた医薬品の開発 [4] に応用できると期待される。また、後者の自然界の超分子システムの理解に関しては、深海生物の生息メカニズムや低気圧が近づくことに伴う腰痛やリウマチなどの発生メカニズム、アルツハイマー病を引き起こすとされているアミロイドβペプチドの凝集/脱凝集メカニズム [5] などのさらなる解明などに応用できると考えられる。

ダイナミックアロステリックエフェクターとなったスマネンは、isodesmic model による超分子ポリマーの形成であったため、DP を 1〜3.3 まで精密に決定することが容易であり、シグナル増幅機構を解明することが可能であった。一方、超分子ポリマーの形成機構には第 5 章の 3 節に記した cooperative model も存在する。この機構によるダイナミックアロステリックエフェクターを探索することができれば、巨大かつ強大な DP の超分子ポリマー形成が可能なため、さらなるシグナル増幅が期待される。また、静水圧によって isodesmic model と cooperative model が切り替え可能なダイナミックアロステリックエフェクターによるシグナル増幅センシング系を構築することにより、広範な濃度範囲に適用可能なセンシング手法になると考えられる。これが **Figure VI** の *K-P*-DP からなる 3 次元探査領域の頂点である。さらに、cooperative model においては超分子ポリマー臨界濃度をもつことから、「閾値」をもつといえる。このため、アレルゲンの許容量を超過すると急激に症状が発現するアレルギーの発症機構解明にも資すると考えられる。

本博士論文の成果が化学のみならず工学、医学、薬学などを含めた科学界発展の一助になることを期待する。

参考文献

1) Rekharsky, M. V.; Mori, T.; Yang, C.; Ko, Y. H.; Selvapalam, N.; Kim, H.; Sobransingh, D.; Kaifer, A. E.; Liu, S.; Isaacs, L.; Chen, W.; Moghaddam, S.; Gilson, M. K.; Kim, K.; Inoue, Y. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2007**, *104*, 20737–20742.
2) Mura, S.; Nicolas, J.; Couvreur, P. *Nat. Mater.* **2013**, *12*, 991–1003.
3) Ishii, S.; Kase, R.; Sakuraba, H.; Suzuki, Y. *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1993**, *197*, 1585–1589.
4) Wang, H.; Monroe, M. K.; Wang, F.; Sun, M.; Flexner, C.; Cui, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 21293–21302.
5) Nakagawa, Y.; Shen, H. C.-H.; Komi, Y.; Sugiyama, S.; Kurinomaru, T.; Tomabechi, Y.; Krayukhina, E.; Okamoto, K.; Yokoyama, T.; Shirouzu, M.; Uchiyama, S.; Inaba, M.; Niwa, T.; Sako, Y.; Taguchi, H.; Tanaka, M. *Nat. Chem. Biol.* **2022**, *18*, 321–331.

謝辞

はじめに、本研究を行うにあたり熱心なご教授を賜りました指導教員の福原学准教授に心から御礼を申し上げます。また、本研究に関して多くのご助言、ご指導をいただきました近畿大学の今井喜胤教授、北松瑞生准教授、大阪大学の武田洋平准教授、南方聖司教授、岡崎真人博士、櫻井英博教授、燒山佑美准教授、植竹裕太助教、中澤廣宣博士、井上佳久名誉教授、Newcastle University の Thomas Penfold 教授、Sichuan University の Cheng Yang 教授、Wanhua Wu 准教授、Jiabin Yao 博士、Chao Xiao 博士、京都大学の廣瀬崇至准教授、（株）Quemix の川内進博士、筑波大学の宮川晃尚助教、本学の岡田哲男特定教授、火原彰秀教授、原田誠講師、大塚拓洋講師、岡田悠佑氏に深く感謝いたします。

さらに、博士課程の 5 年間苦楽を共にした同期の福永悠氏に深く感謝申し上げます。そして、研究生活を支えてくださった先輩後輩各氏ならびに友人各氏に心から感謝申し上げます。

なお、本研究の一部は日本学術振興会特別研究員制度ならびに科学研究費助成事業特別研究奨励費（21J22528、22KJ1283）により遂行されたものであり、感謝申し上げます。

最後に博士課程の 5 年間を過ごすにあたり、常に私を気にかけ支えてくださり、何不自由ない生活を送らせていただいた両親と妹に深く感謝申し上げます。