



Structural Re-Programming

令和6年度－10年度 学術変革領域研究(A)

化学構造リプログラミングによる
統合的物質合成科学の創成

ニュースレター No. 14, 2025年9月

■領域メンバーの研究紹介



「速度論的制御を鍵とする超分子プログラミング法の開拓」

名古屋学大学院工学研究科・教授

A03 酒田 陽子

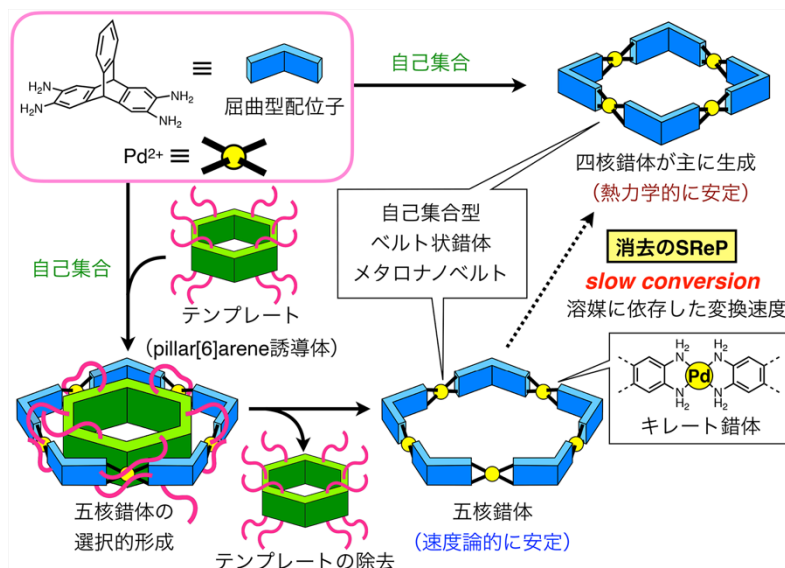
Email sakata@chembio.nagoya-u.ac.jp

1. はじめに

非共有結合性相互作用を利用した自己集合は、熱力学的に最安定な構造を一段階かつ高収率で得る手法として有用であり、これまでに多様な超分子集合体の構築を可能としてきました。得られる超分子集合体の構造は、基本的には構成要素の化学構造によって一義的に決まるため、異なる超分子構造を得ようとする場合、構成要素を別途合成し直すことが必要です。一方で、自己集合により得られた超分子構造をその集合状態を保持したまま、後から編集 (SReP) することができれば、単一の構成要素から複数の超分子構造を構築することが可能となります。我々は、これまでに金属配位結合によりつくられる超分子錯体をターゲットとし、いくつかの SReP に関連した現象を見出してきました¹。本稿では、それらの研究の中でも特に自己集合に関連した研究を紹介します。

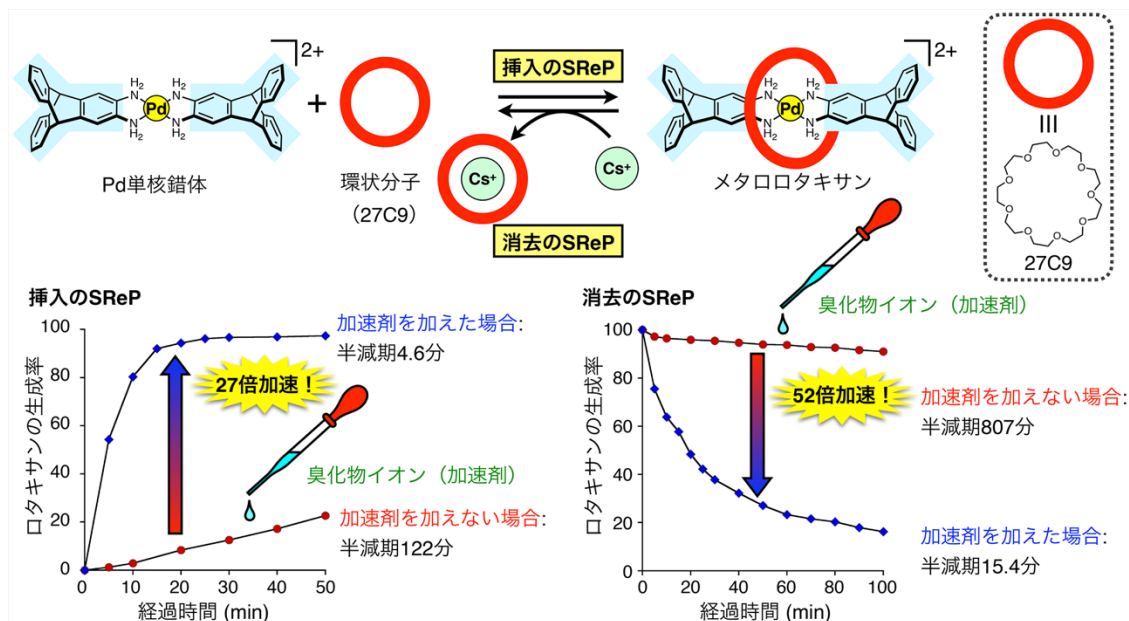
2. 超分子錯体の SReP

我々はこれまでに、特に自己集合の過程における「速度論的制御」に着目して研究を行ってきました。その中で、比較的置換不活性なキレート錯体を用いることで、速度論的に安定な自己集合型錯体が得られるのではないかと考えました。剛直な三枚羽構造を持つトリプチセンの四ヶ所にアミノ基を導入した屈曲型配位子と平面四配位の Pd^{2+} イオンとの自己集合させることで剛直なベルト状錯体「メタロナノベルト」の構築を行いました²。配



位子と Pd^{2+} イオンのみからは、四核メタロナノベルトが主に得られる（三核、五核とのメタロナノベルトとの混合物）一方で、トリエチレングリコール鎖を有するピラー[6]アレーン誘導体をテンプレートとして用いて同条件で錯形成させることで、五核メタロナノベルトが選択的に形成しました。このホスト-ゲスト複合体からテンプレートを除くことによって、ゲストフリーの五核メタロナノベルトが得られますが、これはキレート錯体構造によって速度論的に安定化されていました。五核メタロナノベルトからより熱力学的に安定な四核メタロナノベルトへの変換（消去の SReP）が起こりますが、その変換速度は溶媒に大きく依存することがわかり、溶媒によってはその変換は一ヶ月以上抑制されました。今後は、特定の環サイズ間の変換や、外部刺激を利用した変換速度の精密制御を目指していく予定です。

また、我々は自己集合過程を利用して、インターロック構造の一つであるロタキサン構造の構築も行っています。上記の研究において見出されたトリエチレングリコール鎖が Pd 錯体部位と多点水素結合により相互作用するという知見を活かし、環状のオリゴエーテルである 27-crown-9(27C9)とメタロナノベルトの部分構造となる Pd 単核錯体からメタロロタキサンの構築にも成功しました³。このメタロロタキサン形成は、輪分子となる 27C9 の Pd 単核錯体への挿入の SReP と捉えることができます。この挿入の SReP 過程は、置換不活性なキレート錯体の結合の解離を伴うため、半減期が 122 分と遅い過程です。しかし、臭化物イオンを触媒量添加することで半減期は 4.6 分となり 27 倍も加速されることがわかりました。また、このメタロロタキサンに対して、27C9 と強く相互作用する Cs^+ イオンを加えると、輪分子が解離し再び Pd 単核錯体を得られました（消去の SReP）。この過程の半減期は 807 分であり、メタロロタキサン形成過程よりも遅いため、メタロロタキサンが 27C9 との相互作用により速度論的にも安定化されていることが見出されました。さらに、この消去の SReP 過程においても臭化物イオンの添加により半減期は 15.4 分となり、52 倍加速されることを見出しました。このように、挿入、消去の SReP 両方の過程の速度の自在制御も実現しました。



3. 参考文献

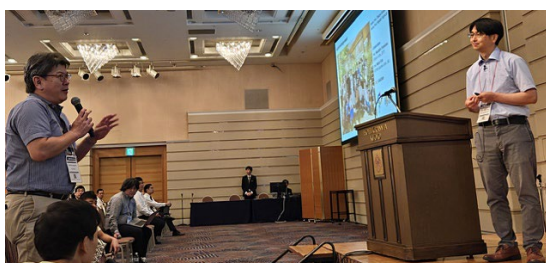
- [1] Sakata, Y. *Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **2023**, 130, 161-188.
- [2] Sakata, Y.; Yamamoto, R.; Saito, D.; Tamura, Y.; Maruyama, K.; Ogoshi, T.; Akine, S. *Inorg. Chem.* **2018**, 57, 15500-15506.
- [3] Sakata, Y.; Nakamura, R.; Hibi, T.; Akine, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, e202217048.

■領域ニュース

【イベント開催報告】

・ 22nd International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-22)

22nd International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-22)を2025年9月1日(月)–5日(金)にホテルグランヴィア京都にて開催しました。約800名の参加者（うち海外参加者約300名）を得て、Dr. Josep Cornella の OMCOS Award Lecture を含む有機金属化学に関する最新の研究発表が行われ、活発な議論が交わされました。



受賞

・ 鳶巣 (A01 班) グループの森本 もえ(M2)が OMCOS XXI にてポスター賞を受賞しました。

受賞業績名：OMCOS-22 Poster Award

・ 鳶巣 (A01 班) グループの森本 優衣(M2)が第71回有機金属化学討論会にてポスター賞を受賞しました。

受賞業績名：有機金属化学討論会ポスター賞



・依光 (A01) グループの黒木 堯 (特定准教授) が近畿化学協会有機金属部会の第 1 回有機金属部会賞を受賞しました。

受賞業績名：近接多重有機金属化合物の開発と利用

<https://kinka.or.jp/om/omaward.html>



・依光グループ(A01)の張紫薇(D2)が 22nd International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-22)にて ACS Poster Award を受賞しました。

受賞業績名：OPR&D Poster Award

受賞題目：*anti*-Selective Borylfunctionalization of Alkynes Using Potassium Reductants

<https://omcos22.org>



・宇佐見 享嗣 (A01 班) が 2025 年 9 月 2～4 日に京都大学 桂キャンパスにて開催された第 19 回バイオ関連化学シンポジウム(第 40 回生体機能化学部会シンポジウム・第 28 回バイオテクノロジー部会シンポジウム)にて、講演賞を受賞しました。

受賞業績名：酸素挿入型分子ナノカーボンの昆虫内合成



・中村貴志 (A02) グループの菅原孝太郎さん (M2) が第 35 回基礎有機化学討論会にて TCI ポスター賞を受賞しました。

受賞業績名：多点での金属炭素結合を利用した複数の二重結合をもつオレフィン化合物の分子捕捉

<https://poc35-2025.org/doc/2025-POC35-nagoya-award.pdf>



・酒田 (A03) グループの神谷悠月 (M1) が錯体化学会第 75 回討論会にてポスター賞を受賞しました。
受賞業績名: 酸化型ベルト状パラジウム(II)超分子錯体の構築と構造特性

<https://www.cms.nagasaki-u.ac.jp/sakuto75/index.html>



・岩崎 (A03) グループの岩崎孝紀 (教授) が第 74 回高分子討論会にて 2025 年度高分子学会旭化成賞を受賞し、受賞講演を行いました。

受賞業績名: 混合廃プラスチックの選択的分解を志向した触媒的結合切断反応の開発
https://www.spsj.or.jp/nus_im/webapp/data_file/250718064514_8.pdf

プレスリリース

・原田慎吾 (A01) グループの論文「Copper-catalyzed direct regioselective C5-H alkylation reactions of functionalized indoles with α -diazomalonates」(Chemical Science 誌掲載) についてプレスリリースが行われました。

https://www.chiba-u.ac.jp/news/files/pdf/250804_indole_new.pdf

学会活動

・楠本周平 (A01 班) が錯体化学会第 75 回討論会にて Symposium S2: Exploration of unusual reactivity in organic transformations enabled by transition metal catalysts を行いました。7 名の研究者を招いて講演とディスカッションを行いました。



アウトリーチ報告

・楠本周平 (A01 班) が 2024 年 8 月 20 日 (水曜日) に東京都立大学南大沢キャンパスにて高校生を対象 (参加者: 16 名) に 1 日体験化学教室をおこない、研究体験や研究紹介を行いました。



・森彰吾 (A01 班) が数研出版のサイエンスネット (日本全国の高校の理科の先生に配布される冊子) の 2025 年 9 月号の中で、SReP 領域の研究紹介を行いました (<https://www.chart.co.jp/subject/rika/scnet/83/Snet83-2.pdf>)。

・依光グループ (A01) が 2025 年 9 月 6 日 (土) に市民公開講座「炭素と金属で拓く未来社会」をキャンパスプラザ京都にて開催し (参加者: 85 名)、SReP に関するアウトリーチ活動を行いました。



・依光グループ (A01) の前島 咲 (助教) が 2025 年 9 月 25, 26 日に京都大学理学研究科の理学部研究体験プログラムにて学部生 1~3 回生を対象 (参加者: 7 名) にアウトリーチ活動を行い、研究室見学、研究体験、SReP 領域の研究紹介を実施しました。

その他お知らせ

・東京大学大学院工学系研究科化学生命工学専攻 岡本研究室では、助教を公募しています。公募の詳細については下記の HP をご参照ください。

<https://jrecin.jst.go.jp/seek/SeekJorDetail?id=D125090417>