

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：基盤研究(A)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18H03913

研究課題名（和文）有機分子の保持・放出制御のためのゲート付き分子カプセルの開発

研究課題名（英文）Development of molecular capsules with gate functions for uptake/release control of organic guests

研究代表者

秋根 茂久 (Akine, Shigehisa)

金沢大学・ナノ生命科学研究所・教授

研究者番号：30323265

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 35,000,000円

研究成果の概要（和文）：かご型構造の分子は、外部から隔離された内部空間での機能や、内部空間への物質の取り込みの観点から注目されている。しかしながら、これまでに報告されてきたかご型分子の多くは、物質の取り込みや放出の速度が、かご型骨格にもともと備わっている隙間の大きさによって決まっており、ゲストの出入りを任意のタイミングでコントロールする機構は未開拓であった。本研究では、このかご型構造の開口部である「窓」部分に、配位結合を活用した開閉機構を導入し、ホスト骨格に組み込んだ金属原子上での配位子置換反応を利用することで、各種ゲストの出入りのON/OFF型のコントロールを達成した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

かご型構造の分子は、外部から隔離された内部空間での機能や、内部空間への物質の取り込みの観点から注目されてきた。このような構造を、人間の世界の「容器」のようにイオンや分子など化学物質を保存するために使うには、出し入れしたいときに「フタ」が開き、保存したいときには漏れ出さないように「フタ」が閉じるような開閉機構が必須である。しかし、物理的に開口部を開閉できる設計をもつかご型分子はこれまでに開発されていなかった。本研究では、かご型構造の開口部である「窓」部分に、配位結合を活用した開閉機構を導入する手法が、開閉機構をもつホスト分子の構築に有効であることを示した。

研究成果の概要（英文）：Molecular cages are attracting much attention from the viewpoint of their functions of molecules encapsulated in the internal space isolated from the outer environment. However, the rates of the guest uptake and release of most molecular cages are mainly governed by the size of the cage apertures. Thus, the strategy for controlling the timing of guest uptake and release has not yet been established. In this study, we introduce an open/close mechanism based on coordination bonds into the cage apertures. We successfully utilized the ligand exchange reaction at the metal centers incorporated in the host scaffold in order to achieve the open/close functions of the host molecules for ON/OFF control of the guest uptake/release.

研究分野：超分子化学・錯体化学

キーワード：かご型分子 分子カプセル 応答性分子 動的構造変換 包接化合物 分子認識 環状化合物 コバルト

### 1. 研究開始当初の背景

カゴ型構造の分子は、外部から隔離された内部空間での機能や内部空間への物質の取り込みの観点から、近年注目が集まっている。これらは、物質を取り込み、さらに取り込んだ物質を反応させる場としての応用面から活発に研究が行われている。これまでに、有機分子骨格や錯体分子骨格に基づく様々なカゴ型構造の構築法が確立され、物質取り込み挙動について研究が行われてきた。

しかしながら、これまでの多くのカゴ型分子は、物質の取り込みや放出の速度を「自然に任せて」きた。すなわち、取り込みや放出の速度は、カゴ型骨格自体にもともと備わっている隙間の大きさと取り込まれる分子の大きさの相対的な関係によって一義的に決まるものという認識で研究が行われてきた(図1)。その一方で、我々人間の世界では物品を収容する目的で日常的に「容器」を用いているが、収容した物品を保存する目的で使用する多くの場合に「フタ」を活用している。つまり、物品を出し入れしたいときにフタを開け、物品を保存したいときにはフタが閉じる容器を用いている。この類推から考えると、カゴ型分子をナノサイズの「分子の容器」として用いる場合にも同様の開閉機構があるとより有用性が増すと思われる。すなわち、必要なときに物質を取り込み、物質を内部に保持したいときに保持でき、さらに物質を放出したいときに放出できるような開閉型の分子機構の創出は、ナノサイズの機能性材料開発において重要であることは明白である。

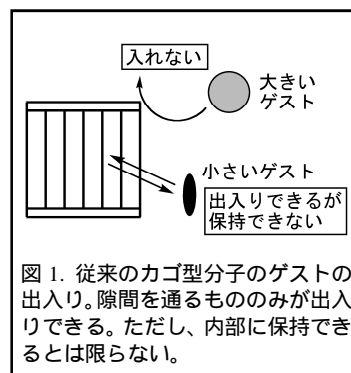


図1. 従来のカゴ型分子のゲストの出入り。隙間を通るもののみが出入りできる。ただし、内部に保持できるとは限らない。

### 2. 研究の目的

本研究では、開口部に「フタ」のような開閉機構を持ち、内部にイオンや分子を取り込めるサイズの空孔を持つ新規なカゴ型錯体を合成する。これらのホスト分子について、ゲスト認識能およびゲスト取り込み速度を評価するとともに、ゲストの取り込み・保持・放出のコントロールを目指す。

### 3. 研究の方法

三つの saloph 型四座配位部位を導入した各種カゴ型分子や関連の大環状ホスト分子を合成する。この配位部位に、六配位金属としてコバルト(III)等を導入してメタロホストに変換する。隣り合うコバルト(III)間を連結するように「架橋配位子」(ジアミン等)を導入して、配位結合によりカゴの開口部「窓」を閉じる。この開口部を、配位子交換やジアミン自身の反応によって望みのタイミングで開閉し、イオンや分子の取り込み、保持、放出のコントロールを目指す。

### 4. 研究成果

#### (1) かご型配位子をもつ金属錯体を用いたゲスト取り込み制御

カゴ型構造のトリス(saloph)メタロクリプタンドの三つの開口部に、可逆な開裂が可能な「フタ」構造としてジアミン X が導入された $[LCo_3X_3]^{3+}$ を設計した(図 2a,b)。ジアミンとしてヘキサレンジアミン hda が導入された誘導体は効果的にゲストの出入りを抑制できることをすでに見出している。今回、ジスルフィド結合をもつジアミンであるシスタミン(cstm)を導入した $[LCo_3(cstm)_3](OTf)_3$ を設計した(図 2c)。コバルト(III)と cstm との配位結合によって開口部を閉じることでゲストの出入りを抑制できると期待され、さらに、求核剤存在下でのジスルフィドの動的特性により、チオラートなどの開口部を再度開くことができると考えた。このカゴ型錯体 $[LCo_3(cstm)_3](OTf)_3$ は、saloph 型四座キレート配位部位を三つ有するクリプタンド配位子  $H_6L$  をシスタミン存在下、酢酸コバルト(II)と錯形成させて空気酸化することにより合成した。*t*-ブチル基を水素に置き換えた類縁体 $[LCo_3(cstm)_3]^{3+}$ について DFT 計算を行った結果、架橋シスタミンのジスルフィド部位

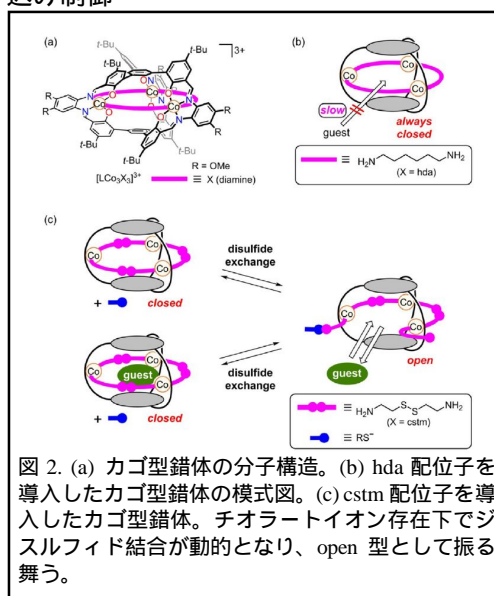


図2. (a) カゴ型錯体の分子構造。(b) hda 配位子を導入したカゴ型錯体の模式図。(c) cstm 配位子を導入したカゴ型錯体。チオラートイオン存在下でジスルフィド結合が動的となり、open 型として振る舞う。

は、比較的外部に露出した位置にあり、外部から加える求核剤との反応性を維持していると予想された(図3)。すなわち、求核剤非存在下では、このカゴ型分子のジスルフィド結合は静的であり closed 型として振る舞うが、求核剤存在下ではジスルフィド結合が動的な交換を起こし、OPEN 型として振る舞うと期待された。

そこでまず、ゲストとしてセシウムイオンを選び、求核剤非存在下での取り込み速度を調べた。CD<sub>3</sub>OD 中セシウムイオンを [LCo<sub>3</sub>(cstm)<sub>3</sub>](OTf)<sub>3</sub> に加えたところ、セシウムイオン包接体のシグナルがゆっくりと増大していく様子が <sup>1</sup>H NMR スペクトルにより観測された。50%の取り込みに要する時間は約 14 時間であり、包接体のモル分率は二日後に 0.69 でほぼ一定となった(図 4a)。二次の可逆反応の速度定数は、 $k_+ = 7.2 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ,  $k_- = 7.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  と決定され、ゲスト包接の会合定数は  $\log K_a = \log(k_+/k_-) = 2.99$  ( $K_a$  in M<sup>-1</sup>) となった。

一方、求核剤として、1-ドデカンチオールおよびトリエチルアミンから調製したチオラートアニオンを共存させた条件でのセシウムイオン取り込み速度についても評価した。添加して 1 時間後のスペクトルでは、セシウムイオン包接体に帰属される新たなシグナルがモル分率 50% 程度で観測された(図 4b)。すなわち、チオラートイオン非共存下と比べて、ゲストの取り込み速度は 14 倍加速されたことになる。このゲスト取り込みの過程では、ジスルフィド結合が開裂した open 型の化学種は <sup>1</sup>H NMR スペクトルでは観測されなかったため、open 型の化学種はごく少量しか生成していないと考えられるが、その open 型の化学種を経由してゲストの取り込みが加速されたと推測される。このときのゲスト取り込みの速度定数は、 $k_+ = 1.0 \times 10^{-1} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  と見積もられた。その一方で、平衡到達時のセシウムイオン包接体のモル分率は 0.71 であり、求核剤非存在下の条件での値とほぼ同じであることが分かる。つまり、ゲスト包接の熱力学平衡にほとんど影響を与えることなくゲスト包接の速度論のみを加速できたといえる。これに対し、1-ドデカンチオールを加えず、トリエチルアミンのみを共存させた場合には加速効果は 1.8 倍にとどまった。したがって、この加速効果がチオラートアニオンによるものであることが確かめられた。以上のように、シスタミン cstm との配位結合によりカゴ型コバルト錯体の開口部を閉じることでゲスト取り込みを抑制し、チオラートアニオンにより開口部を動的に開くことによりゲストの取り込みを加速させることに成功した。

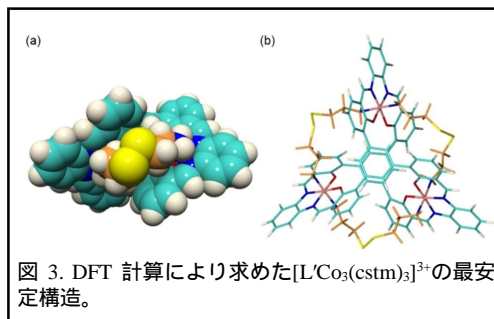


図 3. DFT 計算により求めた [L'Co<sub>3</sub>(cstm)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> の最安定構造。

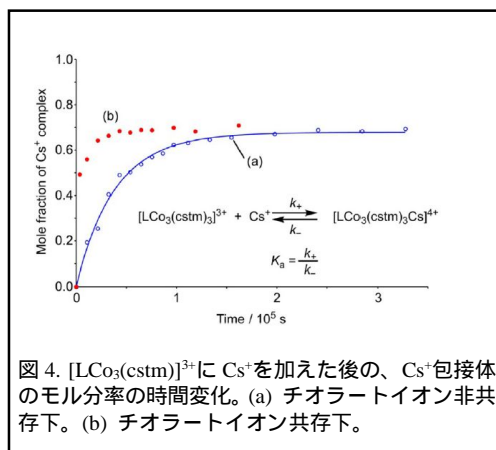


図 4. [LCo<sub>3</sub>(cstm)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup> に Cs<sup>+</sup> を加えた後の、Cs<sup>+</sup> 包接体のモル分率の時間変化。(a) チオラートイオン非共存下。(b) チオラートイオン共存下。

## (2) 開口部に架橋置換基をもつ大環状金属錯体の合成とゲスト取り込み制御

ホスト分子の空孔開口部をふさいでゲストの取り込み・放出を速度論的に抑制する方法論は、カゴ型ホストだけでなく、大環状ホストの系においても適用可能と考えた。そこで、二つの saloph コバルト(III)錯体部位をもつ大環状錯体の開口部にジアミン配位子 hda を導入した [LCo<sub>2</sub>(hda)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> を設計した(図 5)。この錯体の環状構造の二つの開口部はいずれも hda 配位子によって閉じられているため、ゲストの取り込みが速度論的に抑制されると期待された。

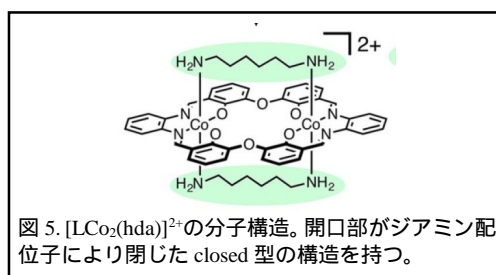


図 5. [LCo<sub>2</sub>(hda)<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> の分子構造。開口部がジアミン配位子により閉じた closed 型の構造を持つ。

二重架橋錯体 [LCo<sub>2</sub>(hda)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> の合成の前駆体として、[Co(saloph)] 錯体部のアキシャル位にピペリジンが配位した [LCo<sub>2</sub>(pip)<sub>4</sub>](OTf)<sub>2</sub> を用い、これと hda 配位子との配位子交換反応によって [LCo<sub>2</sub>(hda)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> を合成した(図 6a,b)。この二重架橋錯体の生成は、<sup>1</sup>H NMR および質量スペクトルにより確かめられた。一方、この二重架橋錯体の構成成分となるフリーの配位子 H<sub>4</sub>L、酢酸コバルト(II)、hda を空気存在下で直接反応させた場合にはこの二重架橋錯体は得られず、一方の開口部が開いた単架橋の open 型錯体 [LCo<sub>2</sub>(hda)(Hhda)(OAc)](OTf)<sub>2</sub> が得られた(図 6c)。このことから、酢酸イオン共存下では二重架橋の closed 型よりも単架橋の open 型の錯体が安定となると推測された。そこで、closed 型の二重架橋錯体 [LCo<sub>2</sub>(hda)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> に酢酸イオンを加えることによる open 型単架橋錯体への変換を試みた。しかしながら、この変換は 24 h 経過後も転化率 28% 程度と遅く、構造変換は効率的ではなかった。

これらの反応により得られた closed 型の二重架橋錯体  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2](\text{OTf})_2$  および単架橋の open 型錯体  $[\text{LCo}_2(\text{hda})(\text{Hhda})(\text{OAc})](\text{OTf})_2$  について、ナトリウムイオン認識能を検討した。構造的な見地からは、closed 型の二重架橋錯体のゲスト取り込みは遅いと予想されたが、いずれもナトリウムイオンの取り込みは速やかであり、5 分以内に平衡に達することが  $^1\text{H}$  NMR スペクトルからわかった。また、熱力学的な会合の強さについては、closed 型の二重架橋錯体 ( $K_a = 360 \text{ M}^{-1}$ )の方が単架橋錯体 ( $K_a = 670 \text{ M}^{-1}$ )よりも小さな会合定数を示した。

この単架橋錯体は、配位した酢酸イオンによってホスト骨格の正電荷が部分的に打ち消されているにも関わらず、期待したほどの高い会合定数は示さなかった。これは、hda 配位子中の配位に関与していないアミノ基がプロトン化されて正電荷を帯びており、それによる静電反発のためだと考えられた。実際、この単架橋の open 型錯体のナトリウムイオン包接体  $[\text{LCo}_2\text{Na}(\text{hda})(\text{Hhda})(\text{OAc})](\text{OTf})_3$  の結晶構造解析から、一つの hda 配位子が架橋型で配位し、もう一方は片側のアミノ基のみで配位しており、配位していないアミノ基がプロトン化されていることが明らかとなった(図7)。また、酢酸イオンはコバルト(III)イオンと空孔内に取り込まれたナトリウムイオンの両方に架橋型で配位していた。

この二重架橋錯体  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2]^{2+}$  と単架橋錯体  $[\text{LCo}_2(\text{hda})(\text{Hhda})(\text{OAc})]^{2+}$  はいずれも  $2+$  の正電荷を有するが、後者はプロトン化されたアミノ基を持つ。このため、塩基により脱プロトン化することでナトリウムイオン認識能が向上する可能性が考えられた。実際、1 当量の酢酸イオンを加えて脱プロトン化した状態でのこの open 型の単架橋錯体の会合定数は  $K_a = 64000 \text{ M}^{-1}$  となり、脱プロトン化により二桁の増大が見られた。このように、open 型の単架橋錯体  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2(\text{OAc})]^+$  は、closed 型の二重架橋錯体  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2]^{2+}$  と比べて非常に強くナトリウムイオンを認識できることが明らかとなった。これはすなわち、開口部を開くことで認識能が大幅に向上することを意味している。

逆に、closed 型から open 型への変換の反応の起こりやすさも、ゲスト認識によって大きく影響されることが明らかとなった。先に述べたように、closed 型の  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2]^{2+}$  から open 型  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2(\text{OAc})]^+$  に変換する反応は遅いことが分かっている ( $k = 3.7 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) が、この反応が、ゲスト共存下で著しく加速された。ナトリウムイオンを 1 当量共存させた条件では、この変換反応は 75 倍に加速された ( $k = 2.8 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) (図8)。この場合、ナトリウムイオンの取り込みに伴って、closed 型から open 型への構造変換が誘起されたといえる。

以上のように、開口部をジアミン配位子によってふさいだ構造の大環状メタロホストを構築し、その特異なゲスト認識挙動を明らかにした。

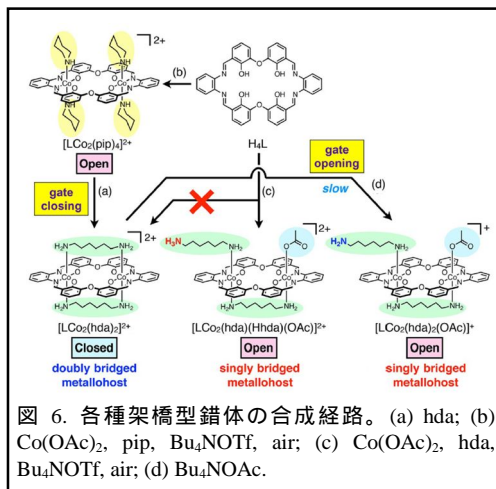


図 6. 各種架橋型錯体の合成経路。(a) hda; (b)  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ , pip,  $\text{Bu}_4\text{NOTf}$ , air; (c)  $\text{Co}(\text{OAc})_2$ , hda,  $\text{Bu}_4\text{NOTf}$ , air; (d)  $\text{Bu}_4\text{NOAc}$ .

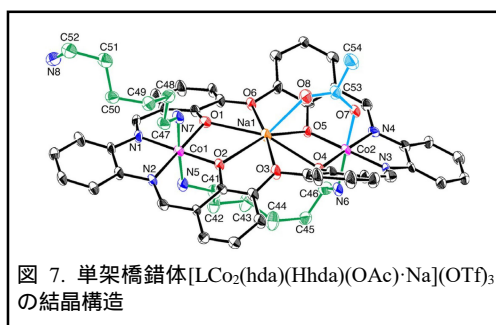


図 7. 単架橋錯体  $[\text{LCo}_2(\text{hda})(\text{Hhda})(\text{OAc})\cdot\text{Na}](\text{OTf})_3$  の結晶構造

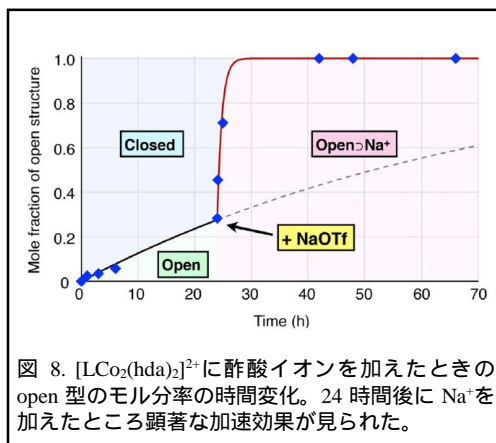


図 8.  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2]^{2+}$  に酢酸イオンを加えたときの open 型のモル分率の時間変化。24 時間後に  $\text{Na}^+$  を加えたところ顕著な加速効果が見られた。

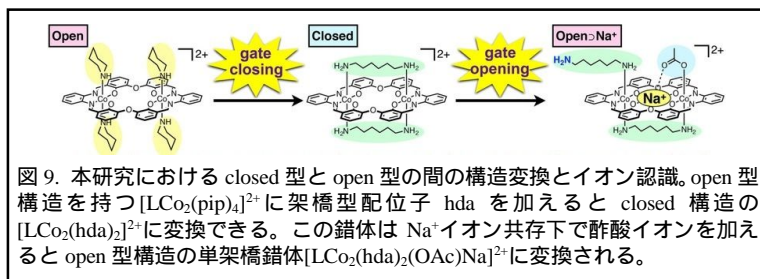


図 9. 本研究における closed 型と open 型間の構造変換とイオン認識。open 型構造を持つ  $[\text{LCo}_2(\text{pip})_4]^{2+}$  に架橋型配位子 hda を加えると closed 構造の  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2]^{2+}$  に変換できる。この錯体は  $\text{Na}^+$  イオン共存下で酢酸イオンを加えると open 型構造の単架橋錯体  $[\text{LCo}_2(\text{hda})_2(\text{OAc})\text{Na}]^{2+}$  に変換される。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計20件（うち査読付論文 20件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shigehisa Akine, Hiroyuki Miyake	4. 巻 468
2. 論文標題 Stimuli-responsive chirality inversion of metallohelices and related dynamic metal complexes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Coord. Chem. Rev.	6. 最初と最後の頁 214582
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ccr.2022.214582	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Sakata Yoko, Okada Masahiro, Akine Shigehisa	4. 巻 27
2. 論文標題 Guest Recognition Control Accompanied by Stepwise Gate Closing and Opening of a Macrocyclic Metallohost	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2284 ~ 2288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004487	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Ikbal Sk Asif, Sakata Yoko, Akine Shigehisa	4. 巻 50
2. 論文標題 A chiral spirobifluorene-based bis(salen) zinc(II) receptor towards highly enantioselective binding of chiral carboxylates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4119 ~ 4123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00218J	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Akine Shigehisa, Miyashita Masato, Nabeshima Tatsuya	4. 巻 60
2. 論文標題 Enhancement of Alkali Metal Ion Recognition by Metalation of a Tris(saloph) Cryptand Having Benzene Rings at the Bridgeheads	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 12961 ~ 12971
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.1c01376	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Yoko, Tsuyuki Ryo, Sugimoto Shingo, Akine Shigehisa	4. 巻 57
2. 論文標題 Metal-dependent selective formation of calix[4]arene assemblies based on dynamic covalent chemistry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 13510 ~ 13513
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CC05553D	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Yoko, Chiba Shunsuke, Akine Shigehisa	4. 巻 119
2. 論文標題 Transient chirality inversion during racemization of a helical cobalt(III) complex	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Proceedings of the National Academy of Sciences	6. 最初と最後の頁 e2113237119
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1073/pnas.2113237119	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Chaudhry Mohammad T., Akine Shigehisa, MacLachlan Mark J.	4. 巻 50
2. 論文標題 Contemporary macrocycles for discrete polymetallic complexes: precise control over structure and function	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Chemical Society Reviews	6. 最初と最後の頁 10713 ~ 10732
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CS00225B	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Akine Shigehisa	4. 巻 50
2. 論文標題 Control of guest binding behavior of metal-containing host molecules by ligand exchange	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 4429 ~ 4444
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00048A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Yoko, Okada Masahiro, Akine Shigehisa	4. 巻 27
2. 論文標題 Guest Recognition Control Accompanied by Stepwise Gate Closing and Opening of a Macrocyclic Metallohost	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2284 ~ 2288
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202004487	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Yoko, Ogura Takaya, Akine Shigehisa	4. 巻 56
2. 論文標題 Efficient formation of [3]pseudorotaxane based on cooperative complexation of dibenzo-24-crown-8 with diphenylviologen axle	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 8735 ~ 8738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03131C	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Yoko, Okada Masahiro, Tamiya Munehiro, Akine Shigehisa	4. 巻 26
2. 論文標題 Post Metalation Modification of a Macrocyclic Dicobalt(III) Metallohost by Site Selective Ligand Exchange for Guest Recognition Control	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 7595 ~ 7601
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.202001072	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akine Shigehisa	4. 巻 75
2. 論文標題 Design and Synthesis of Responsive Functional Molecules Based on Metal Complexes and Their Dynamic Structural Conversions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Bulletin of Japan Society of Coordination Chemistry	6. 最初と最後の頁 13 ~ 27
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.4019/bjscc.75.13	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akine Shigehisa, Sakata Yoko	4. 巻 49
2. 論文標題 Control of Guest Binding Kinetics in Macrocycles and Molecular Cages	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 428 ~ 441
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.200017	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Cametti Massimo, Sakata Yoko, Marti-Rujas Javier, Akine Shigehisa	4. 巻 58
2. 論文標題 ON/OFF Control of the Flipping Motion of Diuranyl Bis(Salophen) Macrocyclic by Extremely Strong Binding with Fluoride Ion	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 14871 ~ 14875
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.9b02587	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Sakata Yoko, Tamiya Munehiro, Okada Masahiro, Akine Shigehisa	4. 巻 141
2. 論文標題 Switching of Recognition First and Reaction First Mechanisms in Host-Guest Binding Associated with Chemical Reactions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 15597 ~ 15604
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.9b06926	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Yoko, Furukawa Yoshiki, Akine Shigehisa	4. 巻 60
2. 論文標題 Functionalized metallonobelt derivatives having quinoxaline scaffold prepared from a common precursor	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 2049 ~ 2053
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2019.06.057	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -



1. 著者名 Akine Shigehisa, Onuma Takahiro, Nabeshima Tatsuya	4. 巻 42
2. 論文標題 A novel graphite-like stacking structure in a discrete molecule and its molecular recognition behavior	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 New Journal of Chemistry	6. 最初と最後の頁 9369 ~ 9372
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c8nj01315b	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Yoko, Yamamoto Ryoichi, Saito Daiki, Tamura Yuko, Maruyama Keisuke, Ogoshi Tomoki, Akine Shigehisa	4. 巻 57
2. 論文標題 Metallonanobelt: A Kinetically Stable Shape-Persistent Molecular Belt Prepared by Reversible Self-Assembly Processes	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 15500 ~ 15506
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.8b02804	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akine Shigehisa, Miyashita Masato, Nabeshima Tatsuya	4. 巻 25
2. 論文標題 A Closed Metallomolecular Cage that can Open its Aperture by Disulfide Exchange	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 1432 ~ 1435
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805359	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Sakata Yoko, Chiba Shunsuke, Miyashita Masato, Nabeshima Tatsuya, Akine Shigehisa	4. 巻 25
2. 論文標題 Ligand Exchange Strategy for Tuning of Helicity Inversion Speeds of Dynamic Helical Tri(saloph) Metallo cryptands	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry - A European Journal	6. 最初と最後の頁 2962 ~ 2966
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201805799	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

[学会発表] 計67件(うち招待講演 11件/うち国際学会 10件)

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合を用いたトリス(salen)型クリプトファンの合成とジアンモニウムの認識
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒田陽子・金森瑛大・秋根茂久
2. 発表標題 キラル自己識別により合成した新規ホモキラルクリプトファンの選択的ゲスト認識と特異な錯形成挙動
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 芳香環を有する架橋配位子を導入した環状コバルト(III)二核メタロホストのサイズ選択的ゲスト認識
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sk Asif Ikbal・Yoko Sakata・Shigehisa Akine
2. 発表標題 Selective Encapsulation of Alkali Metal Ions in a Chiral Trinickel(II) Metallocryptand: Isomer Switching and Helicity Control
3. 学会等名 第18回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 芳香環を有する架橋配位子を導入した環状コバルト(III)二核メタロホストのサイズ選択的ゲスト認識と構造変換
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Sk Asif Ikbal, Yoko Sakata, Shigehisa Akine
2. 発表標題 Dynamic Metallocryptand Helicates: Time Programmable Helicity Control Triggered by Alkali Metal Ions
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 酒田陽子・露木諒・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合によるカリックス[4]アレーン型分子ケージの構築と構造変換
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合によるトリス(salen)型クリプトファンの合成とゲスト認識
3. 学会等名 第31回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 開口部を塞いだ環状コバルト(III)二核メタロホストによるサイズ選択的ゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合を有するトリス(salen)型クリプトファンのゲスト認識とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 新規なトリス(salen)型クリプトファンのゲスト認識とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 高い架橋配位子を導入した環状コバルト(III)二核メタロホストのサイズ選択的ゲスト認識と構造変換
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2021年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 芳香環を有する架橋配位子を導入した環状コバルト(III)二核メタロホストのサイズ選択的ゲスト認識とその開閉の制御
3. 学会等名 基礎有機化学会若手オンラインシンポジウム(第1回)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Shigehisa Akine
2. 発表標題 Dynamic control of coordination chirality of triple-helical metallocryptands
3. 学会等名 The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2021 (Pacifichem2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 道券克哉・山本美里・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 環状二核コバルト(III)メタロホストを有する新規ロタキサンの合成と運動制御
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 須藤涼・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 かさ高い架橋配位子を導入した環状コバルト(III)二核メタロホストのサイズ選択的ゲスト認識とその開閉の制御
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 杉本晋梧・露木諒・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合によるカリックス[4]アレーン型分子集合体の構築と錯形成による構造制御
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 詩丘伊月・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 Saloph錯体骨格を有する新規な水溶性メタロホストの合成とゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 内堀将吾・Lorenzo Catti・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 軸配位子交換に基づく自己集合型環状三核コバルト(III)saloph錯体の合成とゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Sk Asif Ikbal, Masahiro Ehara, Yoko Sakata, Shigehisa Akine
2. 発表標題 Dynamic Triple-helical Metallocryptand: Time-Programmable Helicity Inversion Triggered by Alkali Metal Ions
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会(2022)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 秋根茂久
2. 発表標題 有機化学と超分子化学の視点を取り入れた動的錯体化学
3. 学会等名 近畿化学協会ヘテロ原子部会第1回懇話会(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 新規なサリチリデンイミン型クリプトファンの合成およびパラジウム(II)との錯形成におけるキラル自己識別
3. 学会等名 第49回複素環化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 露木諒・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 カリックス[4]アレーン骨格を有するかご型ホストの構築と錯形成による構造変換
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本美里・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 環状二核メタロホストを輪成分とするロタキサンへのアミン添加による構造変換
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大藏健史・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キサンテン骨格を有する平面性メタロホストのイオン認識および配位子交換
3. 学会等名 錯体化学会第70回討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キラル自己識別による新規なホモキラルクリプトファンの選択的合成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本美里・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 環状二核コバルト(III)メタロホストを輪成分としたロタキサンへのアミン添加による動的構造変換
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 サリチルアルデヒドを有するシクロトリペラトリレン誘導体を用いたクリプトファン配位子の構築とNi(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会秋季事業 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年



1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合を用いたトリス(salen)型クリプトファン配位子の合成とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 露木諒・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 カリックス[4]アレーン骨格を動的共有結合で架橋したかご型ホストの構築と錯形成による構造変換
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大藏健史・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キサンテン骨格型環状二核コバルト(III)メタロホストのキャッピングによるゲスト交換速度の制御
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2020年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合による自己識別を利用した新規なホモキラルクリプトファンの選択的合成
3. 学会等名 基礎有機化学会 若手オンラインシンポジウム (第0回)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合に基づくトリス(salen)型クリプトファンの合成とニッケル(II)イオンとの錯形成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大藏健史・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キサントゲン型環状二核コバルト(III)メタロホストの配位子交換による構造変換とゲスト認識挙動の制御
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 井手 瞭・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 トリフェニルベンゼン骨格を有する新規なニッケル三核メタロクリプタンドの合成
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 山本美里・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 環状コバルト(III)メタロホストを有するロタキサンのアミン添加による動的構造変換
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 長島弘樹・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 二官能性配位子を導入したコバルト(III)二核メタロホストの構造変換とゲストの閉じ込め効果
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キラル自己識別による新規なサリチリデンイミン型クリプトファンの選択的合成とゲスト認識
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 露木諒・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 複数のカリックス[4]アレーン骨格をサリチリデンイミン部位で架橋したかご型ホストの構築
3. 学会等名 第17回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キラル自己識別による光学活性なクリプトファン型ホスト分子の選択的合成
3. 学会等名 シンポジウム モレキュラー・キラリティー2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋根茂久
2. 発表標題 Design of new host molecules with open/close functions
3. 学会等名 3rd NanoLSI Symposium at UBC in Vancouver -Supramolecular Chemistry and Nanoprobes in Life Sciences- (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 K. Nagashima, Y. Sakata, S. Akine
2. 発表標題 Structural Conversion and Guest Confinement Effect of a Cobalt(III) Dinuclear Metallohost
3. 学会等名 XI International Conference on Chemistry for Young Scientists "Mendeleev 2019" (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋根茂久
2. 発表標題 錯体化学に基づく応答性機能分子の創製と動的構造変換
3. 学会等名 錯体化学会第69回討論会 (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 酒田陽子・長島弘樹・岡田征大・秋根茂久
2. 発表標題 環状コバルト(III)二核メタロホストの開閉機構を利用したゲスト認識挙動の制御
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 動的共有結合を利用した新規なホモキラルクリプトファンの選択的合成とゲスト認識
3. 学会等名 第30回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋根茂久
2. 発表標題 Novel metallo-molecular host molecules with open/close functions
3. 学会等名 12th China-Japan Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋根茂久
2. 発表標題 らせん型四核錯体の結晶化と溶解に伴う動的なヘリシティー変換
3. 学会等名 日本結晶学会 令和元年(2019年)度年会(招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 露木諒・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 複数のカリックス[4]アレーン骨格を動的共有結合で連結したかご型ホストの構築
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 キラル自己識別による光学活性なクリプトファン型ホスト分子の選択的合成とゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会近畿支部2019年度北陸地区講演会と研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋根茂久
2. 発表標題 配位結合の動的特性と有機化学的設計を活用した金属錯体の動的構造変換への挑戦
3. 学会等名 第25回錯体化学若手の会中部・東海支部勉強会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 秋根茂久
2. 発表標題 Metal-containing Host Molecules and their Structural Conversions
3. 学会等名 Rencontre LIMA - Universite de Kanazawa（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 サリチリデンイミン型クリプトファンとパラジウム錯体との錯形成におけるキラル自己識別
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 杉本晋梧・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 サリチルアルデヒドを有するシクロトリペラトリレン誘導体の合成とクリプトファン型配位子への変換
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 サリチリデンイミン型クリプトファンの金属錯形成による多核パラジウム錯体の合成とキラル自己識別
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 S. Akine
2. 発表標題 Novel metallo-molecular containers with open/close feature
3. 学会等名 101st Canadian Chemistry Conference and Exhibition (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 長島弘樹・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 二官能性配位子を導入したコバルト(III)二核メタロホストの合成と架橋構造への変換
3. 学会等名 第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 知場舜介・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 多段階の軸配位子交換に駆動されるらせん型コバルト(III)メタロクリプタンドのヘリシティー反転の非線形時間応答
3. 学会等名 第16回ホスト-ゲスト・超分子化学シンポジウム
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 知場舜介・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 軸配位子交換によるらせん型コバルト(III)メタロクリプドのヘリシティー反転とそのロック効果
3. 学会等名 錯体化学会第68回討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Akine
2. 発表標題 Oligo(saloph)-based metallo-molecular containers with open/close functions
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Chiba, Y. Sakata, S. Akine
2. 発表標題 Nonlinear Time Response and Lock Effect in Racemization of Helical Cobalt(III) Metallocryptands Induced by Amine Ligand Exchange
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年



1. 発表者名 酒田陽子・知場舜介・秋根茂久
2. 発表標題 三重らせん型錯体のヘリシティ変化における非線形時間応答とロック効果
3. 学会等名 第29回基礎有機化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 秋根茂久
2. 発表標題 金属錯体構造を組み込んだホスト分子の設計と応答機能
3. 学会等名 2018年電気化学会秋季大会(招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 S. Chiba, Y. Sakata, S. Akine
2. 発表標題 Helicity Lock in Racemization of Helical Cobalt(III) Metallocryptands Using Ligand Exchange
3. 学会等名 4th International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 K. Nagashima, Y. Sakata, S. Akine
2. 発表標題 Structural Conversion of Cobalt(III) Dinuclear Metallohost Having Bifunctional Ligands at the Axial Coordination Sites
3. 学会等名 4th International Symposium on Center of Excellence for Innovative Material Sciences Based on Supramolecules (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 知場舜介・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 コバルト(III)メタロクリプタンドの配位子交換によるラセミ化に伴うヘリシティー反転
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 長島弘樹・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 二種類の架橋構造への変換が可能なコバルト(III)二核メタロホストの合成とゲストの閉じ込め効果
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 金森瑛大・酒田陽子・秋根茂久
2. 発表標題 サリチリデンイミン部位を有するクリプトファンの合成とゲスト認識
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計4件

1. 著者名 秋根茂久	4. 発行年 2020年
2. 出版社 三共出版	5. 総ページ数 550
3. 書名 フロンティア 機能高分子金属錯体	

1. 著者名 日本化学会	4. 発行年 2019年
2. 出版社 化学同人	5. 総ページ数 212
3. 書名 超分子ポリマー	

1. 著者名 S. Akine (ed by Jacob Zabicky)	4. 発行年 2018年
2. 出版社 John Wiley and Sons Ltd, Chichester	5. 総ページ数 468
3. 書名 The Chemistry of Metal Phenolates, Volume 2	

1. 著者名 酒田陽子・秋根茂久	4. 発行年 2018年
2. 出版社 (株)技術情報協会	5. 総ページ数 608
3. 書名 次世代のポリマー 高分子開発, 新しい用途展開と将来展望	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------