

▶ 錯体化学・有機金属化学ディビジョン

中分子を内包可能なかご型錯体 A Coordination Cage that Encapsulates Medium-Sized Molecules

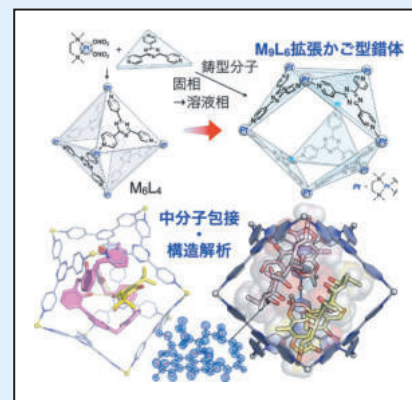
ホスト-ゲスト化学は、空孔サイズの拡大とともに、小分子から複数分子、さらにはタンパク質やナノ粒子へと対象を広げ、新たな化学を開拓してきた¹⁾。しかし、創薬化学で重要性を増す「中分子」(分子量 500~数千)を汎用的に包接できるホストは、依然として空白領域として残されている。単に空孔を大きくするだけでは不十分で、ゲストの安定な包接には強力な相互作用部位が不可欠であるにもかかわらず、既存の巨大ホストの多くは骨格を提供するに過ぎなかった。

そこで筆者らは、小分子包接に実績のある M_6L_4 かご型錯体²⁾を基に、その構成要素を変えずに空孔のみを拡張する戦略

を着想した。特定の環状分子を鋳型とする固相自己集合と溶液相反応の組み合わせにより、元錯体(約 450 Å³)の3倍以上の容積(約 1500 Å³)をもつ M_9L_6 錯体(拡張かご型錯体)の合成に成功した³⁾。

この拡張かご型錯体は、多様な中分子を水中で自発的に包接し、その会合状態や配座の制御を可能にした。例えば、有機マクロサイクルに特定の配座を誘起し第二のゲスト分子を迎え入れる階層的な分子認識空間の形成も実現した⁴⁾。さらに、この拡張かご型錯体を「第2世代結晶スポンジ法」に応用することで、強力な中分子構造解析法となることも示した⁵⁾。この特異な空間は、中分子による新たな現象発見の舞台となるだろう。

- 1) H. Takezawa et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, 94, 2351.



- 2) M. Fujita et al., *Nature* **1995**, 378, 469.
- 3) K. Iizuka et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 32311.
- 4) K. Iizuka et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2025**, 64, e202422143.
- 5) W. He et al., *Nat. Chem.* **2025**, 17, 653.

竹澤浩気 東京大学大学院工学系研究科

© 2025 The Chemical Society of Japan

▶ 電気化学ディビジョン

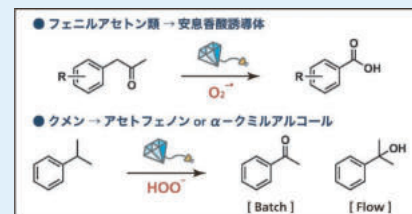
ダイヤモンド電極を用いた有機電解合成 Electro-organic Synthesis Using Diamond Electrodes

有機電解合成とは、電気化学を組み合わせた有機合成の手法であり、電極表面で発生する特異な反応種・活性種を介在させた分子変換を可能とする¹⁾。有機電解合成における重要なパラメータの1つに電極材料が挙げられる。絶縁体であるダイヤモンドにホウ素をドーピングして導電性を付与したものがダイヤモンド電極である。ダイヤモンド電極は汎用的な炭素電極と比較して、(a) 広い電位窓を示す、(b) 活性ラジカル種を効率的に発生・安定化させる、(c) 物理的・化学的に安定である、といった特徴をもち²⁾、特に(b)の特徴は有機電解合成において魅力的である。

筆者らは、独自に作製したダイアモン

ド電極を利用した有機電解合成に関する研究を展開している。最近では、溶存酸素の電解還元によって生成する活性酸素種がダイヤモンド電極上で安定化され、後続の化学反応に利用できることを見いだした。フェニルアセトン類を基質とした場合、電解発生したスーパーオキシドアニオンが介在し、アシル-炭素結合の開裂を経た酸化反応が進行し、安息香酸誘導体が得られた³⁾。また、クメンを基質とした場合、電解発生したヒドロペルオキシドアニオンが介在し、クメンヒドロペルオキシドを経由して、バッチセルを用いた電解ではアセトフェノン⁴⁾が、フローセルを用いた電解ではα-クミルアルコール⁵⁾が主生成物として得られた。

今後は、ダイヤモンド電極上で電解発生する活性種を利用したユニークな分子変換が見いだされることが期待される。



- 1) P. S. Baran et al., *Chem. Rev.* **2017**, 117, 13230.
- 2) N. Yang et al., *Chem. Soc. Rev.* **2019**, 48, 157.
- 3) T. Saitoh et al., *ChemElectroChem* **2019**, 6, 4194.
- 4) T. Yamamoto et al., *Beistein J. Org. Chem.* **2022**, 18, 1154.
- 5) T. Yamamoto et al., *Curr. Res. Green Sustainable Chem.* **2023**, 7, 100378.

山本崇史 慶應義塾大学理工学部

© 2025 The Chemical Society of Japan

ウラン溶媒抽出の界面

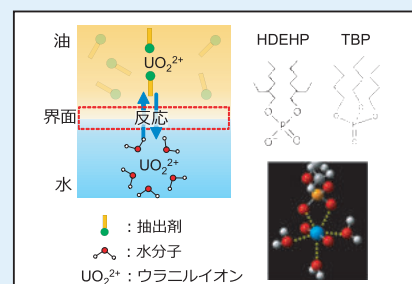
Interface in Uranium Solvent Extraction

溶媒抽出は金属イオンの分離・精製技術として工業的にも実験室でも古くから広く利用されてきた。特に原子力分野では使用済み核燃料からのウランやプルトニウムの分離・回収が代表例である。この分離プロセスは経験則や現象論に基づき技術的に成熟してはいるものの、基礎化学的な反応メカニズムには未解明な点が多い。例えば、ウラニルイオン(UO_2^{2+})はトリブチルリン酸(TBP)やジエチルヘキシルリン酸(HDEHP)などの両親媒性の抽出剤と錯生成し有機相へ移行するが、水相と有機相の界面でどのような素反応が起こり、相間移動が行っているのか明らかになっていない。

筆者らはこれまでに2種類のウラン溶

媒抽出系について、振動和周波発生(VSFG)分光法を用い、界面領域(約1 nm厚)の分子構造を調べた。その結果、TBP抽出剤系¹⁾では界面で錯体を形成せず、ウラニルイオンが有機相側へ移動した後にTBPが配位する反応モデルを示した。一方、HDEHP系²⁾では、ウランの特異な界面錯体の形成が観察され(図中立体模型参照)、その構造は通常の有機相中の抽出錯体と異なり、ウラニルイオンに有機相側から脱プロトン化HDEHPが、水相側から水分子が配位したものであった。この界面錯体が相間移動の中間状態である新たな反応モデルも提案した。界面で錯生成が生じる場合、界面反応が抽出効率に大きく影響すると考えられる。

界面反応はしばしば溶媒抽出の律速と



なる。したがって、界面における分子レベルの知見を活用することで、界面反応の制御・最適化による抽出効率、特に抽出速度の向上が期待され、より優れた分離プロセスの開発につながる。

- 1) R. Kusaka et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, 20, 29588.
- 2) R. Kusaka et al., *J. Phys. Chem. Lett.* **2022**, 13, 7065.

日下良二 日本原子力研究開発機構

© 2025 The Chemical Society of Japan

フォトン・アップコンバージョンと量子センシング

Photon Upconversion and Quantum Sensing

フォトン・アップコンバージョンとは長波長の低エネルギー光から短波長への高エネルギー光に変換する現象であり、特に三重項-三重項消滅機構に基づくアップコンバージョン(TTA-UC)は太陽光などの弱い強度の励起光を活用可能である。近年の研究において近赤外光から可視光へのTTA-UCが可能となっており、中でも筆者らは重金属を用いずに近赤外光を可視光に変換する色素の開発に成功し、TTA-UCによる*in vivo*オプトジェネティクスを初めて実証した¹⁾。また、太陽光や室内光のような弱い可視光を紫外光へと変換できる新たな色素系の開発にも成功した²⁾。今後は光が関わ

る様々な分野でのTTA-UCの実用化に向けて研究開発が進むことが期待される。

第二次量子革命が巻き起こる中、これからの量子の時代に化学者は何をすべきだろうか？ 筆者らはこの答えを量子と生命の接点に見いだそうとしている。量子技術はクリーンでドライな環境で機能するものが多く、夾雑でウエットな生命現象に適用することが容易ではない。化学の力でこのギャップを埋める、つまり「量子と生命を化学でつなぐ」ことが可能ではないかと考える。これは化学が活躍する場を広げる試みと捉えることもでき、この量子と生命の境界において活躍する化学を「量子生命化学」と呼びたい。本稿では誌面の都合上詳述できないが、具体的には光照射によりNMRやMRIの感度を向上させる超核偏極材料や、分子



性色素を量子ビットとして用いたケミカル量子センシングや細胞中での絶対温度センシングについて取り組んでいる^{3,4)}。

- 1) M. Uji et al., *Adv. Mater.* **2024**, 36, 2405509.
- 2) M. Uji et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* **2023**, 62, e202301506.
- 3) A. Yamauchi et al., *Nat. Commun.* **2024**, 15, 7622.
- 4) H. Ishiwata et al., *ChemRxiv*. doi:10.26434/chemrxiv-2025-k7db1-v2

楊井伸浩 東京大学大学院理学系研究科化学専攻

© 2025 The Chemical Society of Japan

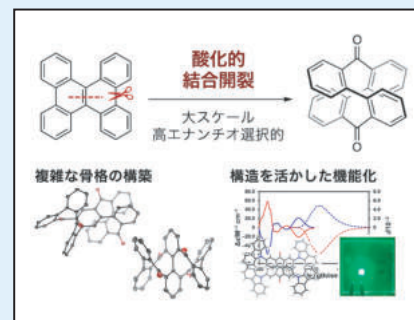
分子内結合開裂による
8の字型分子の合成
Inner-Bond-Cleavage Approach to
Figure-Eight Macrocycles

非平面 π 共役分子は、その形状に基づく魅力的な光・電子機能を示すことから、様々な分野で特性を活かした材料開発が進められている。これらの応用の基盤として、フラーレンやコラニュレンのような大量合成が可能なビルディングブロックは不可欠である。

従来の有機合成では、標的分子の構造を逐次的な結合形成によって組み上げる。しかし、結合形成のみでは構築が困難な骨格もある。その一例が8の字型 π 共役分子である。8の字型とは、その名のとおりで、数字の「8」のようにねじれたキラルな環状構造である。このようにねじれた構造を結合形成によって合成す

る場合、望まない多量化や分子内環化が併発し、これが総収率の低下や操作の煩雑化の原因となる。加えて、8の字型分子の触媒的不斉合成は挑戦的であり、わずかに数例しか報告がない。

筆者らは、「平面 π 共役分子の骨格内部の結合を開裂する」という従来とは真逆のアプローチによって、上述の課題が一挙に解決できることを実証した。具体的には、市販の多環芳香族炭化水素の骨格内部の二重結合を酸化的に開裂することで、8の字型分子を短工程かつ大スケール、高エナンチオ選択的に合成すること成功した¹⁾。さらに、この反応をナノグラフェン分子やカーボンナノチューブの部分構造に適用すれば、従来の結合形成戦略では構築できない複雑な骨格の分子も創出できる^{1,2)}。また、筆者らは生成物の誘導化によって、円偏光発光有機発



光ダイオードの発光体として有望な分子も創出している^{1,3)}。

- 1) R. Yoshina et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, 146, 29383.
- 2) H. Isobe et al., *Org. Lett.* **2025**, 27, 8304.
- 3) E. Nishimoto et al., *Chem. Eur. J.* **2025**, 31, e202404194.

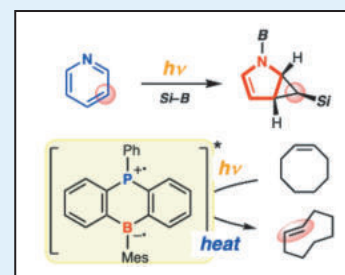
福井 識人 名古屋大学大学院工学研究科

© 2025 The Chemical Society of Japan

新しい有機合成反応の開発
Development of New Reactions

有機合成化学の最たる強みは、有機分子を自由自在に創ることができる点にある。その中でも「新反応」の開発は、新しい分子変換手法を提供し、新分子の創造を可能にする基礎研究として重要である。クロスカップリングやオレフィンメタセシスなどに代表されるように、新反応の開発を起点として、物質科学は劇的發展を遂げてきたといえる。本稿では、「新しい有機合成反応の開発」と題して、最近筆者らが開発した2つの反応について紹介する。1つは、光エネルギーとシリルボラン反応剤を利用した「ピリジンの環縮小を伴う脱芳香族的骨格転位反応¹⁾」であり、ピロリジンをはじめとする様々な含窒素化合物をピリジンから簡便に合成することができる。2-シリル-1,2-ジヒドロピリジン中間体が光に

より1,2-シリル転位を起こす素過程が鍵である。もう1つは、近年筆者らが開拓している「分子内フラストレイテッドリスベア (FLPs) の光反応性」を利用した「光/熱応答性 FLP によるエチレンのオンデマンド固定化²⁾」である。本系は、エチレンをはじめとする様々なアルケンを光により捕捉し、熱により放出することに成功した初の有機分子システムであり、エチレンの捕捉・分離・貯蔵に向けた1つの化学的アプローチを示した。また、反応機構解析に基づいた合成化学の利用例として、*cis*-シクロオクテンを熱力学的に不安定な *trans*-シクロオクテンへと、非平衡反応として選択的に異性化させることにも成功した。“少しの改良を加えて効率を向上させたり、他者の見つけた反応を応用しただけの〇〇の新合成法などは、新反応の部類には入らない。本当の意味の New Reaction とは、何



らかの新しい概念が織り込まれた反応である³⁾。”偉大なる先人たちの言葉を胸に、「新反応」の開発を目指して学生と日々実験研究に励んでいる。

- 1) R. Ueno, S. Hirano, J. Takaya, *Nat. Commun.* **2025**, 16, 2426.
- 2) T. Yanagi, J. Takaya, *J. Am. Chem. Soc.* **2025**, 147, 15740.
- 3) K. Narasaka, 有機合成化学協会誌 **2005**, 63, 421.

鷹谷 絢 大阪大学大学院基礎工学研究科

© 2025 The Chemical Society of Japan