

SReP 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.3, 2024 年 10 月

■領域メンバーの研究紹介



「金属-酸素・金属-金属結合の直接切断と元素置換による無機物質リプログラミング」
東京大学大学院工学系研究科・教授
A02 山口 和也

Email kyama@appchem.t.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

既存分子の骨格構造を、後から狙った位置だけ部分的に編集することができれば、多段階を経て逐一合成する従来法に比べて、エネルギー・環境・資源問題に対応しつつ多様な分子骨格をより迅速に構築できる。さらには従来法では合成できない分子骨格の創出へとつながる可能性があります。例えば、有機分子の化学構造リプログラミング (SReP) 実現には、触媒技術におけるブレークスルーが必要不可欠であり、将来的な社会実装も念頭におけば高い耐久性も兼ね備えた高機能無機触媒材料の開発が望まれます。さらに、無機触媒材料開発においても SReP の概念が確立できれば、これまでアクセスできなかった異種金属ナノ粒子・クラスターやバルク無機材料までの広範な無機物質の迅速合成が可能となり、高性能かつ特異的な選択性を有する触媒反応や新反応の開発につながると考えています。我々のグループでは、金属-酸素結合や金属-金属結合の直接切断と元素置換による汎用的な無機物質 SReP を開発するとともに、領域メンバーと共同で、高効率・高活性・高選択性を示す触媒反応や新反応 (有機分子 SReP、巨大物質 SReP 等) の開発を目指します。以下に、最近の成果や展望を紹介します。

2. 位置選択的元素交換反応による金属酸化物クラスターの酸化物 SReP

金属酸化物クラスターは、原料の金属塩やオキソ酸を縮合することで合成され、触媒や光学材料、磁性材料、センシング、医薬等、幅広い応用が可能です。しかしながら、構造の一部だけを異なる元素に置き換え、構造や機能を原子レベルで制御することは極めて困難です。我々は、12個のタングステン原子から構成されたタングステン酸化物クラスター ($[XW_{12}O_{40}]^{4-}$; X = Si, Ge) に、硫化剤としてローソン試薬を反応させると、母クラスターの骨格構造

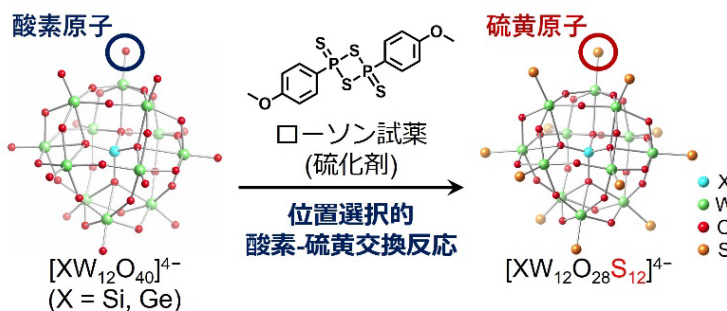


Fig. 1 金属酸化物クラスターの酸化物 SReP.

(タングステン原子の配列)を保ちながら、母クラスターが有する 40 個の酸素原子のうち、クラスター表面の 12 個の酸素原子のみを選択的に硫黄原子に置換できることを見出しました (Fig. 1) [1]。また、硫黄原子の導入によって、特異的な光学特性・電気化学特性・電子状態を実現することを見出しました。従来のボトムアップ法では、この化合物を合成することは不可能です。今回開発した SReP 法が従来法では合成困難な無機化合物の設計・開発を実現するためのツールになると考えています。現在、内田教授 (A02 班) とともに、本法を活用した結晶 SReP 法の開発に取り組んでいます。

3. 核数が制御され金属クラスターの創製と元素置換を利用したクラスター-SReP

分子性金属酸化物であるポリオキソメタレート (POM) を用いて、金属ナノクラスターを合成する新たな手法を開発しています。特に、有機溶媒中で環状 POM と銀イオンおよび還元剤を反応させることで、環状構造の内側に銀原子が逐次導入され、露出した表面を有する銀 30 核ナノクラスターが生成します (Fig. 2) [2]。さらに、この銀ナノクラスターに金イオンを反応させると、酸化還元反応により一部の銀原子が金イオンと交換し、環状構造の内部に金-銀合金ナノクラスターが生成することを確認しました (Fig. 2) [3]。生成したナノクラスターの構造は、単結晶 X 線構造、元素分析、電子顕微鏡観察等により明らかにしました。また、山添教授 (A04 班) との共同研究として、X 線吸収分光法を用いた詳細な分析を行い、金属ナノクラスターの構造、電子状態、反応性を解明するとともに、溶液中でも金属ナノクラスターが結晶中と同様の構造を保持することを明らかにしました [2-4]。

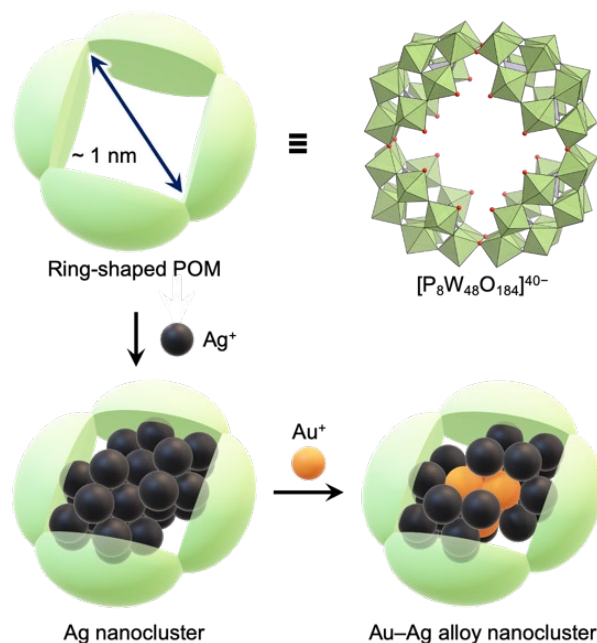


Fig. 2 環状 POM への精密金属集積とクラスター-SReP.

4. 固体触媒を用いた有機分子 SReP

我々のグループでは、酸化物クラスター、結晶性ナノ酸化物、金属クラスター・ナノ粒子等の固体触媒による新規分子変換を開発してきました [5]。最近では、合金ナノ粒子触媒による活性金属種の電子・アンサンブル状態制御、担体との協奏効果等の特性を利用して、これまでにない脱カルボニル型分子変換 [6] やメタセシス型分子変換 (Fig. 3)

[7]を実現しています。今後、鳶巣教授、依光教授、松永教授（A01 班）とともに、固体触媒ならではの長を巧みに利用した有機分子 SReP の開発を目指します。小野田教授、岡本教授（A03 班）とともに、巨大物質（たんぱく等）SReP の開発も目指します。

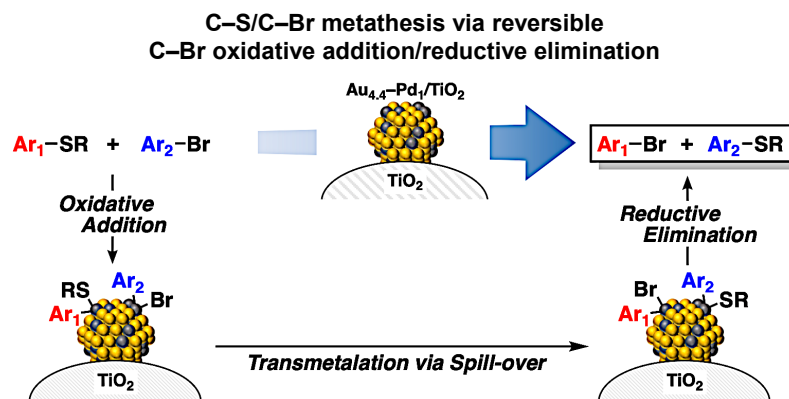


Fig. 3 金-パラジウム合金ナノ粒子触媒による C-S/C-Br 結合メタセシス反応。

5. 参考文献

- [1] Yonesato, K.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K. *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 11267–11271.
- [2] Yonesato, K.; Yanai, D.; Yamazoe, S.; Yokogawa, D.; Kikuchi, T.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K. *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 940–947. **【山添教授（A04 班）との共同研究成果】**
- [3] Kamachi, M.; Yonesato, K.; Okazaki, T.; Yanai, D.; Kikkawa, S.; Yamazoe, S.; Ishikawa, R.; Shibata, N.; Ikuhara, Y.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202408358. **【本領域での山添教授（A04 班）との共同研究成果】**
- [4] Yanai, D.; Yonesato, K.; Kikkawa, S.; Yamazoe, S.; Yamaguchi, K.; Suzuki, K. *Nanoscale* **2024**, *16*, 18383–18388. **【本領域での山添教授（A04 班）との共同研究成果】**
- [5] 例えば, (a) Takei, D.; Yatabe, T.; Jin, X.; Yabe, T.; Mizuno, N.; Yamaguchi, K. *ACS Catal.* **2020**, *10*, 5057–5063; (b) Matsuyama, T.; Yatabe, T.; Yabe, T.; Yamaguchi, K. *ACS Catal.* **2021**, *11*, 13745–13751; (c) Yatabe, T.; Yamaguchi, K. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 6505; (d) Li, H.; Yatabe, T.; Takayama, S.; Yamaguchi, K. *JACS Au* **2023**, *3*, 1376–1384; (e) Matsuyama, T.; Yatabe, T.; Yamaguchi, K. *ACS Catal.* **2024**, *14*, 10214–10222; (f) Matsuyama, T.; Yatabe, T.; Yabe, T.; Yamaguchi, K. *ChemRxiv* **2024**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-2024-fxsvr; (g) Kimura, H.; Yatabe, T.; Yamaguchi, K. *ChemRxiv* **2024**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-vs03b.
- [6] Matsuyama, T.; Yatabe, T.; Yabe, T.; Yamaguchi, K. *ChemRxiv* **2024**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-mk5lc.
- [7] Matsuyama, T.; Yatabe, T.; Yamaguchi, K. *ChemRxiv* **2024**, DOI: 10.26434/chemrxiv-2024-mncv6.

■領域ニュース

領域のイベント

【イベント開催報告】

JSAP-Optica Joint Symposia

第 85 回応用物理学会にて、JSAP-Optica Joint Symposia 「Nanocarbon and 2D Materials」を、2024 年 11 月 17 日（火曜日）に朱鷺メッセにて開催しました。二次元材料の物性・デバイスを中心に、最新の成果について活発な議論が交わされました。

【イベント開催案内】

・第 51 回有機典型元素化学討論会

第 51 回有機典型元素化学討論会を、2024 年 12 月 5 日（木）～7 日（土）に、京都大学 吉田キャンパス 百周年時計台記念館にて開催します。

事前参加登録締切：10 月 31 日（木）

参加登録費：一般 9,000 円、学生 5,000 円（当日申込：一般 10,000 円、学生 6,000 円）

懇親会：12 月 6 日（金）京都大学百周年時計台記念館 国際交流ホール

参加登録方法：討論会 HP(<https://confaid.com/mgec51/>)より、よろしくお願ひ致します。

申込先・問合先：〒606-8502 京都市左京区北白川追分町 京都大学大学院理学研究科
化学専攻有機化学研究室 第 51 回有機典型元素化学討論会事務局

実行委員長：依光英樹、事務局長：前島 咲 TEL: 075-753-3985

e-mail: mgec51@org.kuchem.kyoto-u.ac.jp HP: <https://confaid.com/mgec51/>

受賞

・山口 (A02) グループの北條智裕 (D2) が触媒討論会にて学生ポスター発表賞を受賞しました。

受賞業績名：Fe-Mn-Pt 触媒による二酸化炭素水素化における低級パラフィン・オレフィン選択性制御

<https://catsj134.infotecs.jp/>



・山口 (A02) グループの山口正浩 (D1) が錯体化学会第 74 回討論会にて学生講演賞を受賞しました。
受賞業績名 : Development of Porphyrin-Polyoxometalate Molecular Hybrid Photocatalysts with High Activity and Durability
<https://www1.gifu-u.ac.jp/~sakuto74/>



・山口 (A02) グループの山口正浩 (D1)、酒井春海 (M1) が触媒学会若手会第 44 回夏の研修会にて、それぞれ優秀口頭発表賞、優秀ポスター発表賞を受賞しました。
受賞業績名 (山口) : 高い活性と耐久性を兼ね備えたポルフィリンとポリオキソメタレートからなる分子光触媒の開発

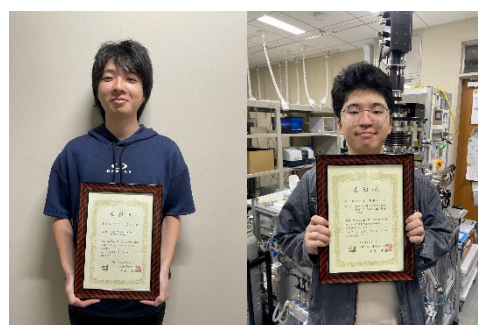


受賞業績名 (酒井) : 担持 Au ナノ粒子触媒による第三級アミンの位置特異的酸化を利用したエナミノン合成

・岡本 (A03) グループの古畑隆史 (助教) が第 18 回バイオ関連化学シンポジウムにて部会講演賞を受賞しました。
受賞業績名 : 直列型ユビキチン鎖の非酵素的修飾を介した標的タンパク質の分解経路制御
<https://pub.conf.it.atlas.jp/ja/event/biosympo2024/content/award>



・山添 (A04 班名) グループの大庭佑斗 (D1) と藤掛隆一 (M1) が第 134 回触媒討論会にて学生ポスター発表賞を受賞しました。
受賞業績名 : 低周波振動により駆動する触媒反応系の開発 (大庭佑斗 (左))、低周波振動で駆動する振動触媒反応に向けた圧電触媒の開発 (藤掛隆一 (右))



<https://catsj.jp/news/17698>

プレスリリース

・ 鷲巢 (A01 班名) グループの論文「Controlled degradation of chemically stable poly(aryl ethers) via directing group-assisted catalysis」(*Chemical Science* 誌掲載) についてプレスリリースが行われました。

学会活動

・ 北浦 (A03 班名) が第 85 回応用物理学会の分科会企画シンポジウム 2次元材料とその集積回路・電子デバイス応用にて講演しました。

