



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.5, 2024 年 12 月

■領域メンバーの研究紹介

「X線吸収分光を用いたオペランド計測による
構造リプログラミング解析」

東京都立大学大学院理学研究科・教授

A04 山添 誠司

Email yamazoe@tmu.ac.jp

1. はじめに

既存材料の骨格構造を後から狙った場所だけ部分的に直接編集する構造リプログラミング (SReP) は、原料から多段階で合成する従来法と比較すると、迅速合成が可能になるだけでなく、従来法では合成できない未踏材料の創出も可能となります。しかし、立体構造も元素配列も結合様式も異なる各分野の材料に対して SReP の方法論を確立するには、SReP 反応中をその場観察し、反応機構を解明する必要があります。当研究グループでは、放射光を用いた X 線吸収微細構造 (XAFS) 法と他の解析法を組み合わせたオペランド計測により、合成中もしくは反応中における目的元素の局所構造や電子状態変化をその場観察し、反応機構の解明を進めています。以下に、最近の成果を紹介します。

2. 金属酸化物クラスター表面での二酸化炭素活性化

V 族金属 (Nb、Ta) 酸化物はバルクでは酸性を示すが、クラスター化することでバルクとは真逆の塩基触媒作用を示すことを見出しました^[1,2]。近年、 $\text{H}_2[\text{Nb}_6\text{O}_{18}]^{6-}$ が水存在下でも $\text{p}K_a > 26$ のプロトンを引き抜く耐水性超強塩基であること^[3]や、 $[(\text{Nb}, \text{Ta})_6\text{O}_{19}]^{8-}$ が CO_2 を活性化してスチレンオキシドやアミンへの CO_2 固定化反応に高い活性・選択性を示すこと^[2,4]を見出し、V 族金属酸化物クラスターの特異な塩基触媒作用を開拓しています。当研究グループではこうした金属酸化物クラスターの塩基触媒作用を解明するため、反応中における触媒の局所構造・電子状態変化を *in-situ* XAFS により調べています。最近の成果として、 $\text{H}_2[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ 表面での CO_2 活性化状態の解明を *in-situ* 高エネルギー分解 (HERFD-) XANES (Ta L_3 殻) を用いて SPring-8 の BL39XU (Fig. 1) で行いました^[5]。HERFD 法を用いることで、通常の XAFS 測定では観察できない配位子場によって複数に分裂した Ta 5d 軌道の観察に成功しました。さらに、 $\text{H}_2[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ に 4 つの CO_2 が吸着活性化できること、 CO_2 の活性化により $\text{H}_2[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ のルイス塩基点である Ta=O 結合の伸長だけでなく $[\text{TaO}_6]$ ユニットの八面体対称性が向上することを明らかにしました。現在、複数の異なる吸収端の XAFS を交互に高速で計測する測定法の開発を SPring-8 の

スタッフの方と A02 班の山口教授のグループと共同で進めており、複合金属酸化物クラスターである $[(\text{Nb},\text{Ta})_6\text{O}_{19}]^{8-}$ への CO_2 活性化挙動の解明研究に発展しています。

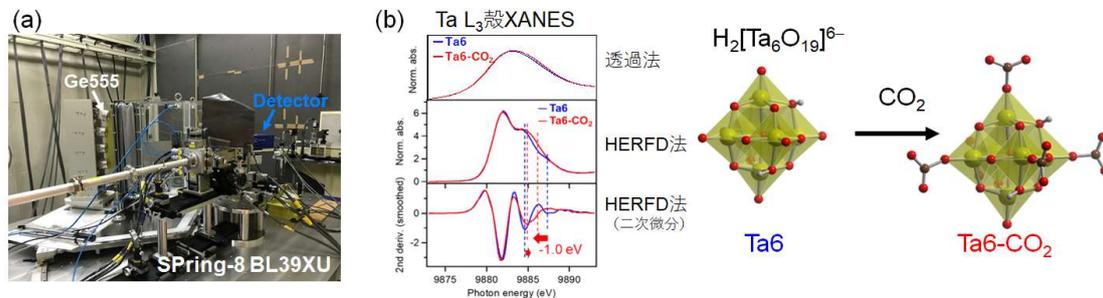


Fig. 1 (a)HERFD-XANES 測定装置と (b) $\text{H}_2[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{6-}$ への CO_2 吸着における Ta L_3 殻 XANES

3. 配位子保護金属クラスターの構造 SReP

100 原子以下の金属で構成される金属クラスターはバルクとは異なる量子化した電子状態をもち、サイズ・組成・幾何構造が 1 原子変わるだけで電子状態が劇的に変わることから、新しい触媒・機能性材料として注目されています。最近、カチオン性のホスフィン保護 MAu_8 クラスター ($[\text{MAu}_8(\text{PPh}_3)_8]^{n+}$: $\text{M}=\text{Au}$ ($n=3$), $\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}$ ($n=2$), MAu_8 と略す) の幾何構造をカウンターアニオンであるポリオキソメタレート ($[\text{Mo}_6\text{O}_{19}]^{2-}$, $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$) のクラスターサイズを変えることで複合塩のクラスター配列を制御できること、クラスター配列により MAu_8 の幾何構造を編集 (構造 SReP) できること (Fig. 2a) を見出しました^[6,7]。また、時間分解能 0.1 sec の in-situ QXAFS を利用し、合成した $[\text{PtAu}_8(\text{PPh}_3)_8] \cdot [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 固体の PtAu_8 の Pt への分子 (H_2 , CO) 吸着 (Fig. 2b) を Pt L_3 殻 XANES から調べたところ、物理吸着の H_2 の方が化学吸着を示す CO よりも吸着速度が速いことから固体内の狭い細孔内のガスの拡散が律速過程であることを明らかにしています^[8]。本測定は透過法で行ったが、今後は溶液試料での蛍光法でも時間分解能が 1 s 以下の高速計測が可能なシステムを開発し、領域の発展に貢献します。

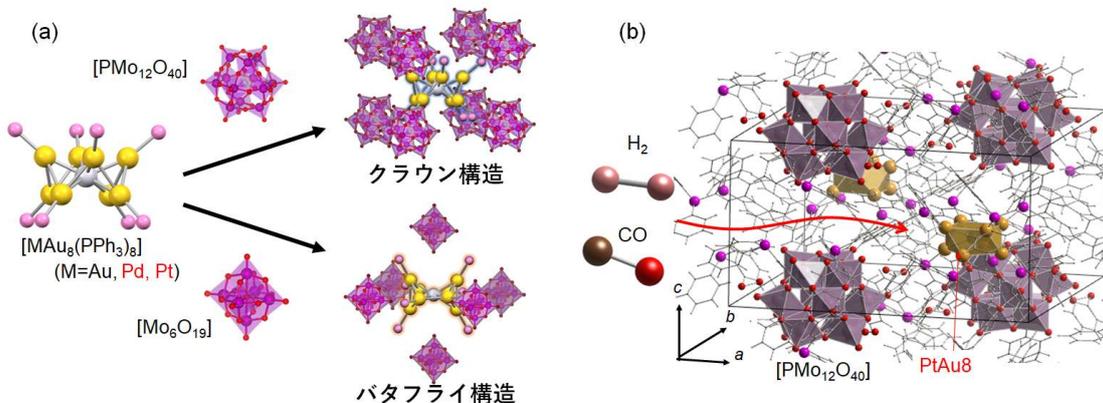


Fig. 2 (a) MAu_8 の構造 SReP、(b) $[\text{PtAu}_8(\text{PPh}_3)_8] \cdot [\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ 固体への分子吸着

4. 参考文献

- [1] S. Hayashi, N. Sasaki, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2018**, *122*, 29398-29404.
- [2] S. Hayashi, S. Yamazoe, T. Tsukuda, *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*, 10975-10980.
- [3] S. Kikkawa, Y. Fujiki, V. Chudatemiya, H. Nagakari, K. Shibusawa, J. Hirayama, N. Nakatani, S. Yamazoe, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2024**, *136*, e202401526.
- [4] V. Chudatemiya, M. Tsukada, H. Nagakari, S. Kikkawa, J. Hirayama, N. Nakatani, T. Yamamoto, S. Yamazoe, *Catalysts*, **2023**, *13*, 442.
- [5] T. Matsuyama, S. Kikkawa, N. Kawamura, K. Higashi, N. Nakatani, K. Kato, S. Yamazoe, *J. Phys. Chem. C*, **2024**, *128*, 2953-2958.
- [6] T. Matsuyama, S. Kikkawa, Y. Fujiki, M. Tsukada, H. Takaya, N. Yasuda, K. Nitta, N. Nakatani, Y. Negishi, S. Yamazoe, *J. Chem. Phys.*, **2021**, *155*, 044307.
- [7] Y. Fujiki, T. Matsuyama, S. Kikkawa, J. Hirayama, H. Takaya, N. Nakatani, N. Yasuda, K. Nitta, Y. Negishi, S. Yamazoe, *Commun. Chem.*, **2023**, *6*, 129.
- [8] T. Matsuyama, T. Suzuki, Y. Oba, S. Kikkawa, S. Uchida, J. Ohyama, K. Higashi, T. Kaneko, K. Kato, K. Nitta, T. Uruga, K. Hatada, K. Yoshikawae, A. Heilmaier, K. Suzuki, K. Yonesato, K. Yamaguchi, N. Nakatani, H. Kawasoko, S. Yamazoe, *Nanoscale*, in press (DOI: 10.1039/D4NR03785E).

■領域ニュース

領域のイベント

【イベント開催案内】

・学術変革領域：化学構造リプロ 第1回公開シンポジウム

SReP 第1回公開シンポジウム、及び、第1回若手研究交流会を、2024年2月15日（土曜日）、2月16日（日曜日）に東京大学本郷キャンパスにて開催します。事前の参加登録（〆切2025年1月15日）を領域HPのリンクからお願いします。

<https://srep.kuchem.kyoto-u.ac.jp/information/%e7%ac%ac%ef%bc%91%e5%9b%9e%e5%85%ac%e9%96%8b%e3%82%b7%e3%83%b3%e3%83%9d%e3%82%b8%e3%82%a6%e3%83%a0%e3%81%ae%e3%81%8a%e7%9f%a5%e3%82%89%e3%81%9b/>

・日本化学会 R&D 懇話会 240 回 化学構造プログラミングによる統合的物質合成科学

日本化学会 R&D 懇話会にて、2025年1月14日(火)にSReP領域関連イベント(Zoom)を実施します。詳細は下記のリンクをご覧ください。

<https://www.chemistry.or.jp/event/calendar/2024/10/rd240.html>

【イベント開催報告】

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）に京都大学百周年時計台記念館にて開催しました。有機典型元素化合物の合成、反応、構造および物性などについて活発な討論が行われました。化学構造リプログラムに関連する多くの発表が見受けられました。



受賞

・依光 (A01) グループの若林亮汰 (M2) が第 51 回有機典型元素化学討論会にて Chemistry Letters Young Researcher Award (ポスター賞) を受賞しました。

受賞題目: Oxidative Transformations Using Triplet Sulfoxide

<https://confaid.com/mgec51/index>



・依光 (A01) グループの前島咲 (助教) が有機合成化学協会の三井化学研究企画賞を受賞しました。

<https://www.ssocj.jp/award/project/#2024>

・松永 (A01) グループの牧野思子 (D2) と邑田紋美 (M2) が大阪公立大学中百舌鳥キャンパスで行われた第 70 回有機金属化学討論会にてそれぞれポスター賞を受賞しました。

受賞題目: Chiral Paddle-Wheel Diruthenium Complex for Catalytic Enantioselective Intermolecular Benzylic C-H Amination (牧野思子) ・ Enantioselective Synthesis of 1,2-Benzothiadiazine-1-Imines via Co^{III}/Chiral Carboxylic Acid-Catalyzed C-H Amidation/Cyclization (邑田紋美)

https://kinka.or.jp/om/poster/p_070.html



・松永 (A01) グループの勝田里奈 (M2) が京都大学吉田キャンパスで行われた第 51 回有機典型元素化学討論会にてポスター賞 (RSC, Chemical Communications 賞) を受賞しました。

<https://confaid.com/mgec51/>



・第14回CSJ化学フェスタ2024において、山口(A02)グループの鈴木崇哲(D3)、関根堅志郎(M2)、佐々木義弘(M1)、酒井春海(M1)が優秀ポスター発表賞を受賞しました。

受賞業績名：担持多核モリブデン酸化物触媒を用いた選択的アセトン水素化脱酸素反応(鈴木)；担持 Au-Pd ナノ粒子触媒による環状アミンの選択的脱水素芳香環形成反応(関根)；担持 Ni ナノ粒子触媒を用いた常圧における芳香環の水素化反応(佐々木)；担持 Au ナノ粒子触媒による第三級アミンの位置特異的官能基化を経るエナミノン合成とその多様化(酒井)

<https://festa.csj.jp/2024/document/award.pdf>

・神林(A03 班名)グループの神林(助教)が大阪大学にて大阪大学賞 若手教員部門を受賞しました。

受賞業績名：後周期遷移金属錯体を用いた精密重合法の開発と三次元構造制御に関する研究

<https://www.osaka->

[u.ac.jp/ja/news/topics/2024/12/02001](http://www.osaka-u.ac.jp/ja/news/topics/2024/12/02001)

<https://www.sci.osaka-u.ac.jp/ja/info/14583/>



アウトリーチ報告

・山口(A02)グループの谷田部孝文助教が2024年12月10日(火)に東京大学大学院工学系研究科にて、学生団体 ALOHA 主催の沖縄の中高生を対象とした東大ツアーにおける研究室訪問参加者に対し(参加者：中高生9名、引率教員2名、学生団体の大学生2名)アウトリーチ活動を行い、大学での研究の説明、研究室見学、及び、SReP 領域の研究紹介を行いました。

