



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.7, 2025 年 2 月

■領域メンバーの研究紹介



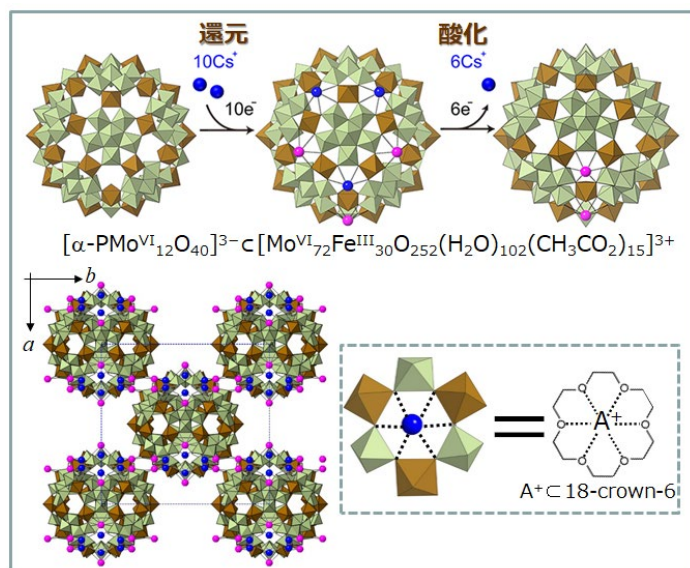
「金属酸化物クラスター集積制御と多電子
レドックスによる結晶リプログラミング」
東京大学大学院総合文化研究科・教授
A02 内田 さやか
Email csayaka@g.ecc.u-tokyo.ac.jp

1. はじめに

結晶性固体物質の組成、構造、電子状態や電荷分布を後から編集できれば、最初の原料にさかのぼり、合成条件（濃度、溶媒、温度、反応時間）の精査を経て逐一合成する方法と比較して、多様な物質を構築できるばかりか、未踏の物質群（結晶相）へのアプローチが可能になります。私たちは、ポリオキソメタレート（POM）などの金属酸化物クラスターをユニット分子／イオンとして、結晶性固体材料を合成しています。これまでに、得られた結晶の酸塩基処理やイオン交換を通じてその組成や構造を事後改変する（SReP）ことにより、CO₂吸着量や酸触媒性能が向上することを見出し、また、POMのレドックス機能を生かした結晶 SReP により、高選択的なイオン吸着機能や小核金属クラスター合成を実現しました¹。私たちは、これらの知見を出発点とし、無機合成化学の主幹を成す配位子交換反応（酸塩基）、イオン交換反応、ガルバニック置換反応（レドックス）を駆使することにより、「結晶 SReP 法」を確立することを目指しています。本稿では、巨大 POM の分子性結晶の SReP と機能向上について紹介します。

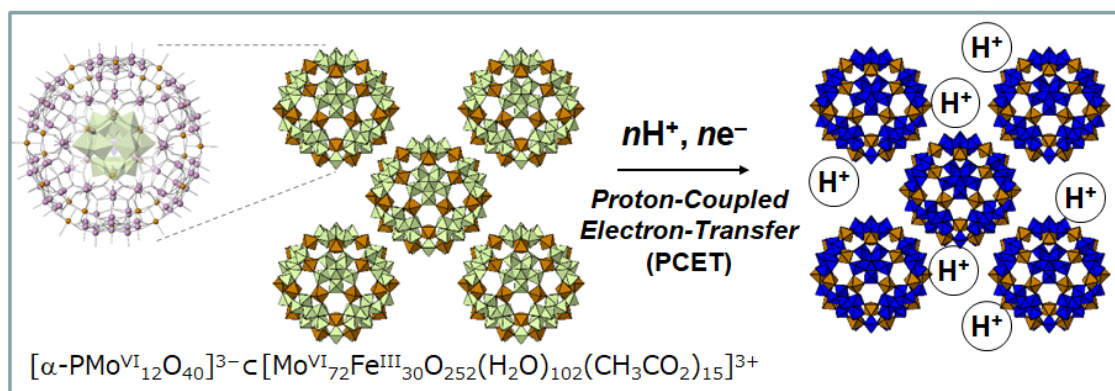
2. 巨大 POM の分子性結晶の SReP と機能向上

私たちは右図に示すコアシェル構造を有する巨大 POM [P^{VI}Mo₁₂O₄₀]³⁻・c[Mo^{VI}₇₂Fe^{III}₃₀O₂₅₂(H₂O)₁₀₂(CH₃CO₂)₁₅]³⁺ から成る分子性結晶について研究を進めています。この結晶を、塩化セシウム（CsCl）とアスコルビン酸（還元剤）を含む水溶液に浸すと、巨大 POM へのカチオンと電子の共役移動（カチオン共役電子移動, CCET）反応が起こることを見出しました。具



体的には、シェル表面に存在するクラウンエーテル様の空孔 ($\{\text{Mo}^{\text{VI}}_3\text{Fe}^{\text{III}}_3\text{O}_6\}$) にセシウムイオンが取り込まれ、同時にモリブデン (Mo) に電子が取り込まれて還元されます。CCET 反応後の電子状態を DFT 計算により解析したところ、最初の 2 電子はコアに存在する $[\text{PMo}^{\text{VI}}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ の Mo に取り込まれ、残りの電子はシェルに存在する Mo に取り込まれることがわかりました。この結晶は、種々の 1 族、2 族イオンを含む水溶液からセシウムイオンを選択的に取り込むことが確認され、塩素水 (酸化剤) を加えることで、クラウンエーテル様の空孔に捕捉されたセシウムイオンが放出されることもわかりました。本成果により、巨大 POM が「酸化還元活性を持つ無機クラウンエーテル」として機能することがわかりました。

最近、この分子性結晶をターゲットとした結晶 SReP によるプロトン伝導性の向上を試みました。この結晶は水に不溶であり、酢酸水溶液中でアスコルビン酸と反応させると、下図のように、巨大 POM へのプロトンと電子の共役移動 (プロトン共役電子移動, PCET) により、コアに電子が貯蔵されるとともに電荷補償のためにシェル表面にプロトンが付与されます³。その結果、3 プロトン/3 電子の PCET 反応後に一桁高いプロトン伝導率を示し、さらに反応が進行すると伝導率は大きく低下しました。これは、プロトン濃度の増加に付随して POM の表面負電荷も高くなるため、プロトンが POM に強く補足され、伝導しにくくなるためと考えられます。本成果により、結晶 SReP の活用により、構成元素やユニットを一から選択することなく、戦略的にプロトン伝導体を設計できることがわかりました。



4. 参考文献

- [1] Uchida, S. *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 7670–7679.
- [2] Tamai, N.; Ogiwara, N.; Hayashi, E.; Kamata, K.; Misawa, T.; Ito, T.; Kojima, T.; Segado, M.; Petrus, E.; Bo, C.; Uchida, S. *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 5453–5459.
- [3] Iwano, T.; Uchida, S. *Inorg. Chem.*, **2024**, *63*, 24054–24058.

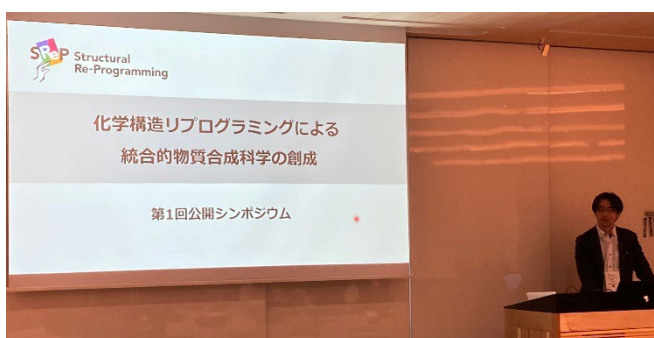
■領域ニュース

領域のイベント

【イベント開催報告】

第1回公開シンポジウムおよび第1回若手研究交流会

令和7年2月15日（土）、16日（日）に、東京大学工学部5号館51号講義室において、第1回公開シンポジウムおよび第1回若手研究交流会を開催しました。総括班、計画班、評価グループ国内アドバイザーに加えて、学生、一般研究者等、66名の参加者が集いました。



公開シンポジウムでは、まず鷲巣領域代表が本領域の全体概要が説明し、計画班員13名が独自の研究成果、共同研究成果、今後の研究指針等の発表を行いました。



また、第1回若手研究交流会では、5名の若手研究者が口頭発表、22名の若手研究者（学生を含む）がポスター発表を行いました。初日の夕刻より工学部2号館展示室にて若手研究交流会ポスターセッション・交流会が開催され、56名が参加し共同研究に関する打ち合わせや研究に関する意見交換等が分野の壁を越えて夜遅くまで活発に行われました。

公開シンポジウム終了後、総括班会議を開催し、本領域の今後の予定や課題等を議論・共有し、SReP ミックスラボ (SML) の視察を行いました。



【イベント開催案内】

・ ナノ学会第 23 回大会

ナノ学会第 23 回大会を、2025 年 5 月 14 日 (水曜日) ~ 5 月 16 日 (金曜日) に東京都立大学南大沢キャンパスにて開催します。

発表申込締切：2025 年 3 月 31 日 (月)

事前参加登録締切：2025 年 4 月 18 日 (金)

参加登録費：一般 9,000 円、学生 5,000 円 (当日申込：一般 12,000 円、学生 6,000 円)

懇親会：2025 年 5 月 15 日 (金) 東京都立大学 大学生協

参加登録方法：

大会 HP(<https://sites.google.com/view/2025nano23/home?authuser=0>)より、よろしくお願い致します。

実行委員長：山添誠司、事務局：河底秀幸 TEL: 042-677-2553

e-mail: nano23@tmu.ac.jp

HP: <https://sites.google.com/view/2025nano23/home?authuser=0>

表彰（若手支援活動）

・SReP 海外レクチャーシップの受賞者を依光（A01）グループの黒木 堯 特定准教授に決定し、第1回公開シンポジウム(2025年2月15日)にて表彰しました。

業績名：Geminal and Vicinal Organomultimetallic Species for Skeletal Transformations

2025年度内に海外の大学・研究所を数カ所訪問し SReP に関する講演を行います。帰国後に旅行記をニュースレターにて報告する予定です。



受賞

・岡本晃充（A03）グループの篠原 陵大（M1）が第14回 CSJ 化学フェスタ 2024 にて優秀ポスター発表賞を受賞しました。

受賞業績名：「細胞内機能評価を指向した生体直交反応による耐酵素分解性ユビキチン鎖の構造制御合成」



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

カバーピクチャー

・山添(A04)、山口(A02)、内田(A02)グループの共同研究論文「*In-situ* QXAFS study on CO and H₂ adsorption on Pt in [PtAu₈(PPh₃)₈]-H[PMo₁₂O₄₀] solid」が *Nanoscale* 誌の Front Cover に選出されました。
<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/nr/d4nr03785e>

