



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. 12, 2025年7月

■領域メンバーの研究紹介



「分子構造の系統的探索に基づく
化学構造リプログラミングの実現」
北海道大学・化学反応創成研究拠点・准教授
A04 高 敏
Email gaomin@icredd.hokudai.ac.jp

1. Introduction

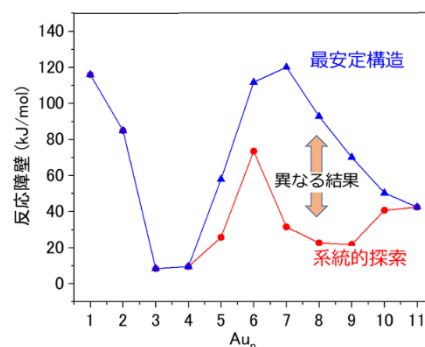
Quantum chemical calculations have attracted significant attention as a tool for the precise elucidation of complex, multi-step reaction processes, aiming to achieve a fundamental understanding of reaction selectivity and catalytic function. In many reactions classified under the concept of SReP, including organic, inorganic, and polymer transformations, etc., the reaction pathways often involve flexible molecular structures. These systems typically feature a wide range of conformers and isomeric species that may contribute along the reaction pathway.

However, when dealing with structurally flexible systems of varying molecular sizes, the computational cost and effort required for such exhaustive exploration become significant bottlenecks. To address these issues, our research focuses on the following objectives: (1) reducing the computational cost to enable reliable mechanistic analysis across systems of varying sizes, thereby facilitating the identification and design of SReP; (2) elucidating the key factors that stabilize critical intermediates and transition states involved in selective reaction pathways; and (3) constructing theoretical design guidelines for novel SReP based on reaction mechanisms, key structures, and electronic features. Here, we present some of our recent progress in this research direction.

2. Systematic calculation on the activity of metal cluster

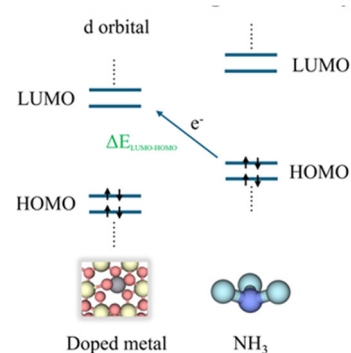
We conducted a systematic mechanistic analysis of metal cluster catalysts, focusing on both the overall cluster geometry and the local active sites. As illustrated in Figure, there are significant discrepancies in calculated activation barriers between pathways based solely on the most stable structure and those identified through comprehensive structural exploration. Our findings reveal that reaction

pathways involving distorted or metastable cluster structures, as well as metastable adsorption configurations, can lead to substantially lower activation barriers.^[1-3] In addition, we extended our approach to metal clusters supported on hexagonal boron nitride (h-BN) surfaces. This analysis revealed that structural isomerism and the availability of diverse active sites play critical roles in determining catalytic performance.^[4] These results highlight the necessity of accounting for structural diversity in theoretical studies of catalytic reactivity.



3. Identify the key factors for NH₃ dissociation on metal-doped CeO₂

DFT calculations were employed to investigate the adsorption properties of ammonia and its dissociated intermediates on metal-doped CeO₂. A feature correlation heat map revealed that certain descriptors including single atom formation energy, gaseous atom formation enthalpy, valence band maximum, and work function exhibit strong linear correlations with the adsorption properties of NH_x species. Further analysis based on density of states and molecular orbital theory showed that the energy difference between the LUMO of the doped metal and the HOMO of ammonia correlates well with the adsorption energy of NH₃.^[5] Therefore, the electronic structure of solid-state systems can be a key factor in understanding their chemical properties.



4. 参考文献

- [1] Gao, M.; Lyalin, A.; Maeda, S.; Taketsugu, T. *J. Chem. Theo. Comp.*, **2014**, *10*, 1623-1630.
- [2] Gao, M.; Lyalin, A.; Takagi, M.; Maeda, S.; Taketsugu, T.; *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 11120-11130.
- [3] Gao, M.; Horita, D.; Ono, Y.; Lyalin, A.; Maeda, S.; Taketsugu, T. *J. Phys. Chem. C*, **2017**, *121*, 2661-2668.
- [4] Gao, M.; Nakahara, M.; Lyalin, A.; Taketsugu, T.; *J. Phys. Chem. C*, **2021**, *125*, 1334-1344.
- [5] Shen, Y.; Kaewraung, W.; Gao, M. *Phys Chem Chem Phys*, **2025**, *27*, 5868-5875.

■領域ニュース

受賞

・ 鳶巣 (A01 班) グループの延命 友哉(D1)と西岡 輝騎(M2)が第 57 回有機金属若手の会 夏の学校にてポスター賞を受賞しました。
受賞業績名: Chemistry Letters Young Research Award



・ 依光グループ(A01)の張 紫薇 (D2) が第 57 回有機金属若手の会 夏の学校にてポスター賞を受賞しました。

受賞業績名: Chemistry Letters Young Researcher Award

受賞題目: anti-Selective Borylfunctionalization of Alkynes by Potassium Reductants Using Flow Microreactors



・ 牛丸 (A01 班) グループの牛丸理一郎 (准教授) が新化学技術推進協会 第 14 回新化学技術研究奨励賞を受賞しました。

受賞業績名: ラジカル種の精密制御に基づく C-H 官能基化生体触媒反応の開発

https://www.jaci.or.jp/recruit/page_02_14_2025.html

・ 山口 (A02) グループの酒井春海 (M2)、木村平蔵 (D2) が触媒学会若手会第 45 回夏の研修会にて、それぞれ優秀口頭発表賞、最優秀ポスター発表賞を受賞しました。

受賞業績名 (酒井): 担持 Au ナノ粒子触媒の特異な酸化能を利用した新規アミジン合成

受賞業績名 (木村): Pd(II)/Au/CeO₂ 触媒による脱水素芳香環形成を経る非対称 *m*-フェニレンジアミン誘導体の選択的合成



プレスリリース

・牛丸（A01 班）グループの論文「Radical *S*-adenosyl-L-methionine FeS-cluster implicated as the sulfur donor during albomycin biosynthesis」（Nature Catalysis 誌掲載）についてプレスリリースが行われました。

<https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/1255>

・水畑吉行（A02 班）グループの論文「Reactivity of a Methylene-Bridged 1,3-Bis(germylene) in Dynamic Equilibrium with Its Dimer」（Angewandte Chemie International Edition 誌掲載）についてプレスリリースが行われました。

<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2025-07-11>

・山口（A02）グループの論文「Au-Catalyzed Aerobic Dehydrogenative Aromatization to *m*-Phenylenediamine Derivatives via Product Selectivity Control」（J. Am. Chem. Soc. 誌掲載）についてプレスリリースが行われました。

<https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2025-07-25-001>

<https://www.jst.go.jp/pr/announce/20250725/index.html>

・山口（A02）グループ、山添（A04）グループの共著論文「A Surface-Exposed Pd Nanocluster Confined within a Ring-Shaped Polyoxometalate for Selective Hydrogenation」（Adv. Sci. 誌掲載）についてプレスリリースが行われました。

<https://www.k.u-tokyo.ac.jp/information/category/press/11693.html>

<https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2025-07-31-001>

・湊（A02 班）グループの論文「A Structure-Preserving, Dimensionality-Increasing Strategy for the Stepwise Synthesis of Microporous α -MoO₃ with a Broad (100) Surface」（Angewandte Chemie International Edition 誌掲載）についてプレスリリースが行われました。

<https://www.hiroshima-u.ac.jp/news/91344>

・岩崎（A03 班）グループの論文「Stable Yet Strongly Lewis-Acidic Anions Enabling Cooperative Catalysis with Cationic Transition-Metal Complexes」（Angewandte Chemie International Edition 誌掲載）についてプレスリリースが行われました。

<https://www.t.u-tokyo.ac.jp/press/pr2025-07-03-001>

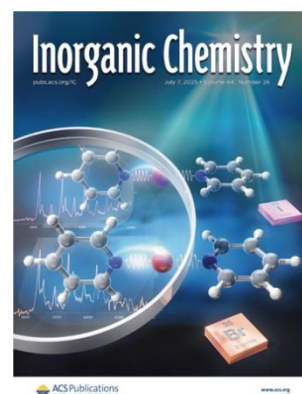
カバーピックアップ

・ 鷺巣 (A01 班) グループの論文「Aryne Polymerization Enabled by Pyrazole-Induced Nucleophilic Aromatic Substitution」が Journal of the American Chemical Society 誌の Supplementary Cover に選出されました。

<https://pubs.acs.org/cms/10.1021/jacsat.2025.147.issue-26/asset/jacsat.2025.147.issue-26.xlargecover-3.jpg>

・ 村松 (A04 班) グループの論文「Spectroscopic Implications for $[N-X-N]^+$ ($X = I, Br$)-Type Halonium Compounds with Formal Hypervalency」が Inorganic Chemistry 誌の Supplementary Journal Cover に選出されました。

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.inorgchem.5c01820>



アウトリーチ報告

・ 依光グループ(A01)の前島 咲 (助教) が 2025 年 7 月 10 日 (木) に岐阜薬科大学にて学生を対象 (参加者: 60 名) にアウトリーチ活動を行い、SReP 領域の研究紹介を行いました。



・ 依光 (A01) が 2025 年 7 月 11 日 (金) に京都大学大学院理学研究科にて四條畷高校 1 年生の学生を対象 (参加者: 40 名) にアウトリーチ活動を行い、SReP 領域の研究紹介を行いました。



・宇佐見 享嗣 (A01 班) が 2025 年 8 月 2 日 (土曜日) に名古屋大学にて名古屋市内の小中学生を対象 (参加者: 小中学生 20 人、大人 20 人) にアウトリーチ活動 (Engineers meet Girls!! 助成エンジニアとモノづくりの世界へ飛び込もう) を行い、研究室紹介および SReP での活動内容を紹介した。



・山口 (A02) グループの米里 (研究分担者) が 2025 年 6 月 20 日 (金) に東京大学大学院工学系研究科にて鹿児島県立鶴丸高校の 2 年生 (参加者: 73 名) を対象にアウトリーチ活動を行い、SReP 領域の研究紹介を行いました。



・西川 (A03) が 2025 年 7 月 25 日 (金) に京都大学桂キャンパスにて福井県立藤島高等学校の生徒を対象 (参加者: 8 人) にアウトリーチ活動を行い、研究室見学・合成化学についてのミニ講義・SReP 領域の紹介を実施しました。

