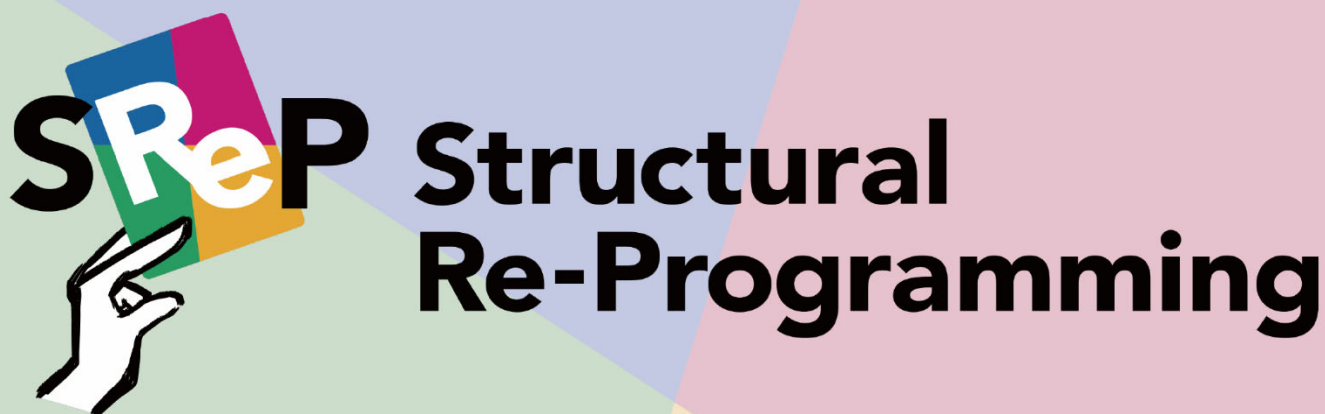




令和 6 年度－10 年度 学術変革領域研究 (A)

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. 15, 2025 年 10 月

■領域メンバーの研究紹介



「不活性結合切断と原子挿入を基盤とする
分子リプログラミング法の開発」
京都大学化学研究所附属元素科学国際研究センター・助教
A02 谷藤 一樹
Email tanifuji@scl.kyoto-u.ac.jp

1. はじめに

複数の金属と硫黄が交互に結合したクラスター化合物（金属-硫黄クラスター）は、酵素の補因子として広く自然界に存在しており、様々な生体機能を担っています。中でも、窒素や二酸化炭素といった不活性な小分子を直接的に還元する酵素は、金属-硫黄クラスターを巧みに利用しており（Fig. 1）、古くから多くの研究が行われてきました。

合成化学の立場からは、酵素活性中心の構造と機能の関係に強い関心が持たれ、これを模倣したモデルクラスターの合成や物性研究が数多く報告されています。一方で、化学的に合成した金属-硫黄クラスターは、複数の金属を有するため反応点が分散しやすく、還元的な条件下では凝集を起こしやすい、という課題がありました。このため、実際に窒素や二酸化炭素を還元する触媒として機能した例は極めて限られています^[1]。私たちはこの課題を打破し、金属-硫黄クラスターによる酵素機能の人工的再現、さらにはその先の新しい触媒機能の創出を目指して研究を進めています^[1-3]。本記事では、クラスターを用いた触媒反応に関する、最近の研究成果をご紹介します。

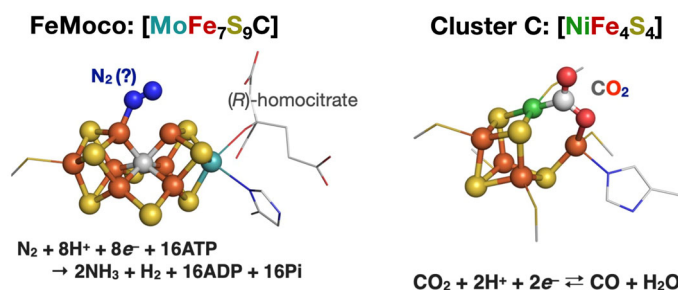


Fig. 1. 酵素活性中心に見られる金属-硫黄クラスターとその触媒反応。

2. 立方体型金属-硫黄クラスターを用いた窒素、二酸化炭素の触媒的還元

金属-硫黄クラスターには多様な幾何構造が知られていますが、その中でも立方体型の $[M_4S_4]$ クラスター (M = 遷移金属) は特に安定な骨格構造です。私たちはこの無機骨格に着目し、配位子によって触媒サイトとなる金属の数や周辺環境を制御することで、分子レベルの触媒フレームワークとして活用できるのではないかと考えました。一般式

$[Cp^R_3Mo_3S_4M]$ (Cp^R = シクロペンタジエニル

系配位子, M = Fe, Co, Ni) で表されるこのクラスター (Fig. 2) は、立方体型の骨格に加え、Mo- Cp^R 間の強い相互作用によって高い安定性を示します。触媒活性を担うのは末端金属 M であり、 Cp^R 配位子が“簡素化されたタンパク質”のようにクラスター全体を包み込み保護している、とイメージしてもらうと分かりやすいと思います。

このように安定化したクラスターは、実際に不活性小分子の還元触媒として機能します。たとえば、Fe を触媒サイトに導入した場合、窒素分子を捕捉し、シリルアミン (アンモニア等価体) へと変換します (Fig. 3 左) ^[2]。これは、50 年以上にわたる金属-硫黄クラスター研究において、初めて窒素還元触媒として機能した例となりました。また、通常は窒素還元

に不活性な Ni を導入した場合でも (活性は Fe と比べて低いものの) 触媒反応が進行します ^[3]。さらに、Co を導入すると窒素に対する反応性が大きく向上し、従来には見られなかった生成物を与える新しい変換反応も見出しています。加えて、Fe を導入したクラスターは二酸化炭素に対しても興味深い反応性を示し、一酸化炭素をほとんど副生することなくメタンへと還元が進行します (Fig. 3 右)。私たちは以前、クラスターを用いた二酸化炭素から炭化水素への還元反応を報告しましたが ^[4]、今回のフレームワーク安定化によって極めて高い触媒回転数 (TON) を実現しました。既存の分子触媒と比較しても特異な反応選択性と高い安定性を示すことから、金属-硫黄クラスター触媒のポテンシャルを実証する好例と考えています。

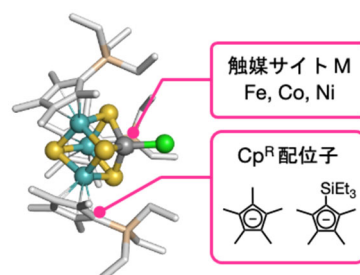


Fig. 2. 立方体型 $[Cp^R_3Mo_3S_4M]$ クラスター触媒の構造.

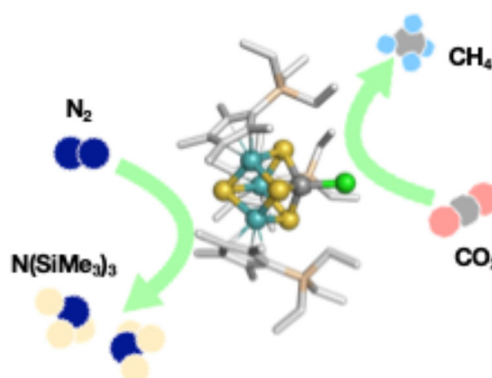


Fig. 3. クラスター触媒を用いた窒素ならびに二酸化炭素還元反応.

以上のように、立方体型[Cp^R₃Mo₃S₄M]フレームワークは、従来の分子触媒や酵素とは異なる化学空間で特異な触媒活性を示すことが分かってきました。一方で、合成ルートが煩雑であるため、クラスターの多様化や最適化には依然として課題が残ります。現在は、より簡便に多様なクラスターを構築できる「構造リプログラミング」法の開発に取り組んでいます。

3. 参考文献

- [1] Tanifuji, K.; Ohki, Y. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 5194–5251.
- [2] Ohki, Y.; Munakata, K.; Matsuoka, Y.; Hara, R.; Kachi, M.; Uchida, K.; Tada, M.; Cramer, R. E.; Sameera, W. M. C.; Takayama, T.; Sakai, Y.; Kuriyama, S.; Nishibayashi, Y.; Tanifuji, K. *Nature* **2022**, *607*, 86–90.
- [3] Matsuoka, Y.; Sakai, Y.; Izu, H.; Shimoyama, S.; Fujisawa, M.; Tada, M.; Lakshan, N. M.; Sameera, W. M. C.; Tanifuji, K.; Ohki, Y. *Coord. Chem. Res.* **2025**, *1*, 100001.
- [4] 例えば、以下を参照: Stiebritz, M. T.; Hiller, C. J.; Sickerman, N. S.; Lee, C. C.; Tanifuji, K.; Ohki, Y.; Hu, Y. *Nat. Catal.* **2018**, *1*, 444–451.

■領域ニュース

受賞

・ 鳶巣 (A01 班) グループの向井 虹渡(D2)、山村 志悟(D2)が海外論文発表奨励賞を受賞しました。

受賞業績名：海外論文発表奨励賞

<https://seisan.server-shared.com/kaigai-2025prize2.pdf>

・ 平野康次(A01)グループの井上健さん(D1)が 22nd International Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-22)にてポスター賞を受賞しました。

受賞業績名: NIPPON SHOKUBAI OMCOS-22 Poster Award

受賞題目: Nickel-Catalyzed Alkoxylation of Biphenylene C–C Bonds Based on Electrophilic Etherification

<https://omcos22.org>



・ 宇佐見 享嗣 (A01 班) が 2025 年度(第 24 回)日本農学進歩賞の受賞が決定しました。2025 年 11 月 28 日(金)午後 1 時から東京大学農学部弥生講堂にて受賞講演が行われます。

受賞業績名：昆虫機能を活用した人工機能性材料の持続可能な生産技術の研究

<https://www.nougaku.jp/award/award1.2025.html>

・ 牛丸理一郎 准教授 (A01 班) が 2026 年 ノボザイムズ・ジャパン研究奨励賞を受賞しました。

受賞業績名：ラジカル生体触媒による硫黄含有糖分子合成法の開発

・ 牛丸 (A01 班) グループの上野幸輝 (D1) が第 25 回 天然薬物の開発と応用シンポジウムにて優秀発表賞を受賞しました。

受賞業績名：ヌクレオシド天然物シネフンギンの生合成

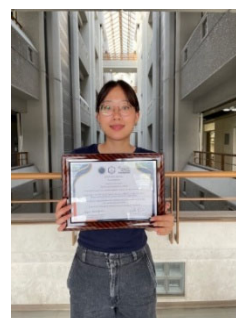
・岩崎 (A03) グループの萬代遼 (D3) が第 71 回有機金属化学討論会にて口頭発表賞を受賞しました。



・須田理行 (A03) グループの奥田幸登君 (修士 1 年) が The 16th International Symposium on Crystalline Organic Metals, Superconductors and Magnets (ISCOM2025) にて Journal of Materials Chemistry C Poster Prize を受賞しました。
受賞業績名: Electronic Phase Control in a Low-Dimensional Conductor TiSe_2 with Competing Superconductivity and Charge Order via Organic Molecular Intercalation
<https://registration.ims.ac.jp/iscom2025/home>

・須田理行 (A03) グループの奥田幸登君 (修士 1 年) が第 19 回分子科学討論会にて優秀ポスター賞を受賞しました。
受賞業績名: 超伝導と電荷秩序が競合する低次元伝導体: TiSe_2 に対する層間分子挿入法を用いた電子相制御
<https://www.molsci.jp/activities/award/winner/poster/>

・山添 (A04 班) グループの Nattamon Panichakul (M2) が 20th Asian Chemical Congress にて Oral Presentation Award を受賞しました。
受賞業績名: In-situ QXAFS study of CO_2 adsorption behavior on Nb and Ta Heteropolyoxometalate
<https://acc2025thailand.com/datacontent/awardees>



・山添 (A04 班) グループの Xiaopan Xue (D1) が第 14 回 JACI/GSC シンポジウムにてポスター賞を受賞しました。
受賞業績名: Direct capture of carbon dioxide from air by diamine with cyclohexyl groups using liquid-solid phase separation
https://www.jaci.or.jp/gscn/page_03_03.html



・山添（A04 班）グループの高橋渉真（M2）が第 28 回 XAFS 討論会にて学生奨励賞を受賞しました。

受賞業績名：逆水性ガスシフト反応に有効なデラフォサイト型 Cu-Fe-Al 複合金属酸化物の活性点構造解析
https://www.jxafs.org/conference/xafs_presentationaward/



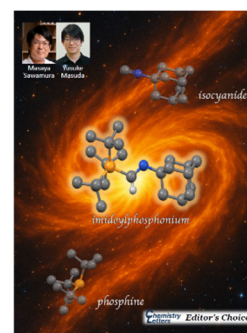
学会活動

The 5th Akira Suzuki Awards Ceremony & the 9th ICRéDD International Symposium 2025 年 10 月 16 日～17 日に北海道大学で開催された The 5th Akira Suzuki Awards Ceremony & the 9th ICRéDD International Symposium（参加者約 250 名）において、SReP セッションを企画されました。本セッションでは、A04 班の高敏准教授が司会を務め、A01 班の鳶巣教授、A02 班の内田教授・近藤教授、A03 班の酒田教授に依頼講演を行っていただき、活発な議論が交わされました。その結果、SReP プロジェクトの魅力と幅広さを参加者に効果的にアピールすることができました。



カバーピックアップ

・増田侑亮（A01 班）グループの論文「Synthesis of imidoyltrialkylphosphonium salts through photocatalytic reactions between isocyanides and tri-*t*-butylphosphine」が Chemistry Letters 誌のインサイドカバーに選出されました。
<https://www.chemistry.or.jp/en/cs-journals/covergallery-index.html>



・岩崎 (A03) グループの論文「Stable Yet Strongly Lewis-Acidic Anions Enabling Cooperative Catalysis with Cationic Transition-Metal Complexes」が Angew. Chem.誌の Frontispiece に選出されました。

<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/anie.202583701>



アウトリーチ報告

・牛丸理一郎 准教授 (A01 班) が 2025 年 9 月 15 日 (月) に九州大学伊都キャンパスにて福岡大学附属大濠高等学校の学生 (3 年生) を対象にアウトリーチ活動を行い、体験実験を行いました。



・岩崎 (A03) グループの岩崎孝紀 (教授) が 2025 年 8 月 3 日 (日曜日) に九州大学にて高校生を対象 (参加者: 約 80 人) にオープンキャンパスで演示実験を行いました。

・山添 (A04 班名) グループの山添 (教授) が 2025 年 8 月 2-3 日 (土・日曜日) に東京都立大学南大沢キャンパスにて神奈川県厚木高校の学生を対象 (参加者: 9 名) に SSH セミナーを 2 日間にわたって実施し、研究紹介、SReP 領域の紹介、研究体験を行いました。



その他お知らせ

・増田 晋也 (A02 班 (無機物質 G) 公募班) が 2025 年 9 月 1 日付で東京科学大学総合研究院元素戦略 MDX 研究センターに助教として異動しました。

・岩崎 (A03) グループでは助教を募集しています。

<https://jrecin.jst.go.jp/seek/SeekJorDetail?id=D125090860>