



# 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. 17, 2025 年 12 月

■領域メンバーの研究紹介



「ハイエンド量子化学計算による  
多核金属錯体の触媒能の学理構築」  
京都大学大学院理学研究科・准教授

A04 倉重 佑輝

Email [kura@kuchem.kyoto-u.ac.jp](mailto:kura@kuchem.kyoto-u.ac.jp)

1. はじめに

中心金属原子が多様な酸化状態をとる金属錯体や、様々なスピン配向の組み合わせが存在するマルチラジカルなど、複数の電子配置がエネルギー的に近接した分子電子状態は多参照電子状態と呼ばれ、その記述には複数の電子配置の重ね合わせを必要とします。もう少し噛み砕いて言えば、例えばベンゼンの電子構造を記述するために原子価結合法では複数の共鳴構造の重ね合わせを必要とするのに対し、分子軌道法では原子軌道ではなく非局在化した分子軌道を導入したことで一つの電子配置での記述が可能となりましたが、その分子軌道をもってしても複数の電子配置の"共鳴(重ね合わせ)"を必要とするもう一段ややこしい電子状態が多参照電子状態になります。あまりに複雑で定性的な理解が進んでいないのが化学電子論で市民権を得られていない一因となっています。

さて、当グループではこの多参照電子状態を専門に数理的手法の開発や実施にそれらを用いた応用研究、そして開発した数理的手法の振動状態や量子計算など他分野へ拡張する研究を進めています。以下では最近の応用研究から、電子スピン偏極を対象とした研究をご紹介します。電子スピン偏極とはスピン多重度が2以上の電子状態がもつ縮退したスピン副準位の間で非ボルツマン的に占有率が偏る現象のことで、最近では量子制御技術の観点からも注目を集めており、光検出磁気共鳴(ODMR)や動的核偏極(DNP)など既に実用化されているものから、量子ビットの初期化など基礎研究段階にあるもの、渡り鳥の生体磁気コンパス機構やキラル誘起スピン選択性(CISS)など機構解明の途上にあるものまで多くの現象に関わる普遍的かつ一風変わった面白い現象です。



2. 有機分子の光誘起スピン偏極

電子スピン偏極生成には様々な方式があり、その機構についても広く受け入れられているものから仮説の段階にとどまるものまで幅広く存在しますが、なかでも利用しやすい分子設計に適した機構の一つに、スピン選択的項間交差(SS-ISC)を用いたスピン偏極生成があります。SS-ISC 機構では例えば上図のように光照射により生じた励起一重項(S1)状態からエネルギー準位の近い励起三重項(Tn)状態への項間交差において三つのスピン副準位 Tn(X), Tn(Y), Tn(Z)への遷移速度の違いによりスピン偏極を生成します。遷移速度の違いはスピン禁制遷移である項間交差に寄与するスピン軌道相互作用の異方性に由来すると考えられます。またその異方性の起源は軌道角運動量の異方性、すなわち分子軌道の形状に依存するため分子構造による制御が可能です。LCAO 描像に基づき説明するならば、項間交差に伴う電子遷移において同一原子上の占有する原子軌道の磁気量子数が変わることが軌道角運動量変化の主因になります。例えばベンゾフェノンの項間交差は S1:  $n-\pi^*$  と T2:  $\pi-\pi^*$  の間で"a change of orbital type (El-Sayed 則)"を伴うことから高効率に遷移することが知られていますが、その起源は理論的には O 原子上の 2p 軌道の lone pair(面内)と  $\pi$  共役(面垂直)との間の電子遷移に誘起されるカルボニル基の軸方向(Z 軸)の角運動量の変化であり、その結果スピン副準位の中でも T2(Z)準位への遷移が最も効率的であると予測できます。

ベンゾフェノンの  $n-\pi^*$  励起の例はあまりに分かりやすい例ですが、実際の分子設計で多くの場合対象となる  $\pi-\pi^*$  が最低励起一重項の分子の場合、項間交差に伴う電子遷移において面内の 2px や 2py 軌道が直接関与せず、このような簡単な解析だとスピン軌道相互作用はゼロすなわち禁制遷移になります。この場合、スピン振電相互作用のような高次の効果を考える必要があります。分子振動を考慮した量子動力学計算法として、簡単な調和近似に基づくものから非調和効果に拡張したものまで当グループでは開発しています。それらの手法を用いて例えば、ペンタセン誘導体やフラーレン誘導体のスピン偏極効率の理論的な解析<sup>[1,2]</sup>を行ってきました。また、 $n-\pi^*$  に代わる高効率な SS-ISC の実現のためにドナー-アクセプター型連結分子<sup>[3]</sup>や湾曲(非平面)共役分子系など新たな分子設計指針の開拓や新たな機構の提案<sup>[4]</sup>を行なっています。

スピン偏極に関わる分子設計において特に重要なのは、スピンには“向き”があるという点です。実験測定では、サンプルを精密に配向させない限り分子軸との対応まで特定するのは困難ですが、理論計算からは分子構造に対する向きを自然に同定できます。この点、理論計算の優位性が最も発揮される分野と言えます。無論、これらの実応用までには競合する光化学過程の抑制や、脆い量子状態を環境の揺らぎからいかに守るかなど課題は山積みではありますが、局所的な貢献ではありますが化学的な直感が働きにくい励起状態の化学において理論化学から寄与したいと考えています。

最後に、当領域(SReP)では同様の多参照理論を基盤に多核金属錯体の触媒能の理論研究を進めています。金属錯体の電子状態は重ね合わせに必要な電子配置の数が多くかつ様々なスピン状態を並行して考慮することが必要な理論的には最難関の系ですが、それは同時に金属錯体の柔軟な電子構造を反映したものです。多配置的描像に基づき、従来の理論研究では見えなかったその特異な触媒能の根源を解き明かしたいと考えて研究を進めています。

### 3. 参考文献

- [1] Sakamoto, K.; Hamachi, T.; Miyokawa, K.; Tateishi, K.; Uesaka, T.; Kurashige, Y.; Yanai, N. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2023**, 120 (44), No. e2307926120.
- [2] Sakamoto, K.; Miyokawa, K.; Hamachi, T.; Zhang, H.; Song, J.; Tateishi, K.; Uesaka, T.; Imahori, H.; Kurashige, Y.; Yanai, N. *Nat. Commun.* **2025**, 16, 10045.
- [3] Kosaka, M.; Miyokawa, K.; Kurashige, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2024, 26 (47), 29449.
- [4] Sowa, R.; Kurashige, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2025**, 27 (17), 9005.

## ■領域ニュース

### 受賞

- ・依光 (A01) が Humboldt Research Award を受賞しました。

<https://www.humboldt-foundation.de/en/connect/explore-the-humboldt-network/singleview/1247023/prof-dr-hideki-yorimitsu>

- ・宇佐見 享嗣 (A01 班) が文部科学省世界的課題を解決する知の「開拓者」育成事業 (T-GEx) 令和 7 年度 T-GEx 研究成果エキシビジョンにて最優秀ポスター発表賞を受賞しました。

受賞業績名: Bioproduction utilizing insects as living factories

- ・増田侑亮 (A01 班) グループの増田侑亮 (助教) が日本化学会 第 75 回進歩賞を受賞しました。

受賞業績名: 有機リソジカルの発生と制御に基づく新規光触媒反応の開発

<https://www.chemistry.or.jp/news/information/2025-22.html>

- ・山口 (A02) グループの谷田部孝文講師が日本化学会第 75 回進歩賞を受賞しました。

受賞業績名: 担持金属ナノ粒子触媒による多点活性化に立脚した未踏有機反応の開発

<https://www.chemistry.or.jp/news/information/2025-22.html>

- ・山口 (A02) グループの鈴木康介教授が第 22 回日本学術振興会賞を受賞しました。

受賞業績名: 原子レベルで構造制御した分子状無機物質の開発

[https://www.jsps.go.jp/j-jsps-prize/kettei\\_2025.html](https://www.jsps.go.jp/j-jsps-prize/kettei_2025.html)

- ・山口 (A02) グループの木村平蔵 (D2) が第 19 回 GSC Student Travel Grant Award を受賞しました。

受賞業績名: 担持 Au ナノ粒子を基盤とした触媒系を用いる脱水素芳香環形成を経る *m*-二置換ベンゼン類の選択的合成

[https://www.jaci.or.jp/gscn/page\\_03/awards/Student\\_Travel\\_19th.html](https://www.jaci.or.jp/gscn/page_03/awards/Student_Travel_19th.html)

- ・山口 (A02) グループの松山剛大 (2024 年度修了、現東京都立大学助教) が第 42 回 (2025 年度) 井上研究奨励賞を受賞しました。

受賞業績名: 固体触媒の特異な触媒特性に立脚した有機分子編集反応の開発

<https://www.inoue-zaidan.or.jp/b-01.html?eid=00061>

・山口 (A02) グループの酒井春海 (M2) が第 15 回 CSJ 化学フェスタ 2025 において最優秀ポスター発表賞 (CSJ 化学フェスタ賞) を、佐々木義弘 (M2)、廣瀬翔大 (M1)、磯貝大翔 (M1) が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 ナノ粒子触媒による第 3 級/第 1 級アミンの脱水素型クロスカップリングを経るアミジン合成；(佐々木) CeO<sub>2</sub> 担持 Ni ナノ粒子触媒を用いた常圧でのニトリルの第一級アミンへの選択的水素化反応；(廣瀬) 協働触媒作用を指向した金属ナノ粒子-金属錯体複合触媒の構築；(磯貝) 金属ポルフィリンとポリオキソメタレートからなる分子状複合体の合成と特性

<https://festa.csj.jp/2025/document/award.pdf>

・倉重佑輝 (A04 公募) グループの御代川克輝 (D2) と山本悠稀 (M1) が第 64 回電子スピン学会年会にて SEST2025 にて優秀ポスター賞を受賞しました。

受賞業績名：

ホスト結晶中における色素分子の三重項電子スピン緩和時定数の理論予測 (御代川克輝)

多参照電子状態理論を用いた遷移金属錯体の光誘起スピン偏極機構の解明 (山本悠稀)

<https://sest.gr.jp/meetings/award-winners/>



・美多 剛 (A04 班) グループの林 裕樹 (特任准教授) が公益財団法人 有機合成化学協会の有機化学奨励賞を受賞しました。

受賞業績名：計算化学を活用した化学反応の開発戦略と展開

<https://www.ssocj.jp/award/encouragement/>



## プレスリリース

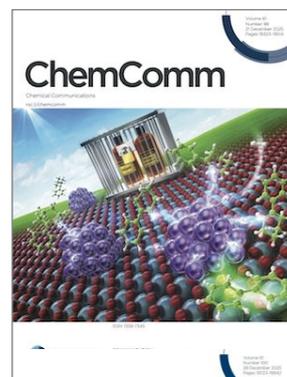
・美多 剛 (A04 班) グループの論文「Virtual Ligand-Assisted Screening for the Generation of Ketyl Radicals from Alkyl Ketones via Photoexcited Palladium Catalysis」(*Journal of the American Chemical Society* 誌掲載) についてプレスリリースが行われました。

<https://www.hokudai.ac.jp/news/2025/10/virtual-ligand-assisted-screeningvlas.html>

### カバーピクチャー

・山口 (A02) グループの論文「Pd-catalyzed acceptorless dehydrogenative aromatization of cyclohexyl rings *via* benzylic C-H bond activation」が *Chemical Communications* 誌のカバーに選出されました。

<https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/cc/d5cc05200a>



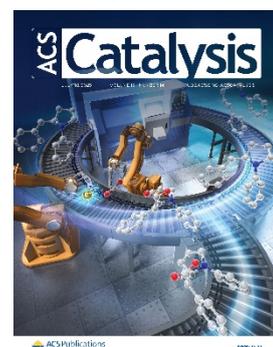
・酒田 (A03 班) グループの論文「Size-selective formation of metallonanobelts *via* tethering-template-directed self-assembly」が *Chemical Communications* 誌の Outside front cover に選出されました。

<http://xlink.rsc.org/?DOI=D5CC04986E>



・美多 剛 (A04 班) グループの論文「 $\beta$ -Amino Acid Synthesis Using the CO<sub>2</sub> Radical Anion under Electrochemical and Photochemical Conditions」が *ChemistryEurope* 誌の Inside Cover Feature に選出されました。

<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ceur.70141>



・美多 剛 (A04 班) グループの論文「Computationally Guided Development of an Alkene Aminocarboxylation with CO<sub>2</sub>: Synthesis of a  $\beta$ -Amino Acid Derivative」が *ACS Catalysis* 誌の Supplementary Cover に選出されました。

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acscatal.5c03580>



### その他お知らせ

・中村貴志 (A02) が 2026 年 1 月 1 日付で筑波大学数理物質系 教授に昇任しました。