



無機物質のリプログラミング

無機物質を部分編集する方法論と高機能触媒の開発

山口和也 Kazuya YAMAGUCHI

無機物質を部分的に改変するための方法論(無機物質 SReP)の開発について述べる。酸化物クラスターなどの無機物質 SReP 実現のためには、狙った位置の金属-酸素結合や金属-金属結合を切断し、元素や元素ユニットを置換する技術の開発が必要不可欠である。従来の無機合成手法と有機合成の知見を融合させて、新たな方法論となる無機物質 SReP の開発を目指している。さらに、班間協力での有機分子 SReP、巨大物質 SReP 開発のための高機能な無機触媒の開発も行っている。

無機物質のリプログラミング

無機物質の合成には、一般的に単核金属塩などを前駆体としたボトムアップ合成法が用いられるケースが多い。例えば、分子性金属酸化物クラスターの一種であるポリオキシメタレート(POM)は、水溶液中での経験的なボトムアップ手法により合成されており、水溶液中での複雑な平衡挙動の制御が困難かつ熱力学的に安定な構造以外は単一種として単離することが難しかった。筆者らは、これまでに欠損型 POM を分子鑄型として、多核金属構造や POM-有機ハイブリッド構造の構築に成功してきたが^{1,2)}、欠損型 POM 自体はやはりボトムアップ手法により合成されている。

既存 POM 構造の酸素酸ユニットの一部消去による欠損型 POM の合成、既存 POM 構造の M=O 結合や M-O-M 結合の酸素原子の別元素への置換などが実現できれば、これまでのボトムアップ手法ではアクセスできなかった構造を構築することができるはずである。また、POM から、より大きな構造(結晶性酸化物など)を対象とする SReP の開発にもつながる可能性がある。

金属クラスター/ナノ粒子触媒は、選択する担体に

よる酸塩基や酸化還元機能の付与、合金化による活性種の安定化や電子状態制御、活性種アンサンブル制御による基質や中間体の活性化形式の制御、複数活性点での基質の同時活性化などが可能である。今後、金属クラスター/ナノ粒子触媒は、金属錯体触媒や有機分子触媒とともに有機分子 SReP、巨大物質 SReP 開発のための武器として重要になる。金属クラスター/ナノ粒子に対する SReP が確立できれば、これまでアクセスできなかった異種金属クラスター/ナノ粒子などの迅速合成が可能となり、ひいては、より高性能かつ特異的な選択性を有する触媒創製へとつながる可能性がある。

本学術変革領域「化学構造リプログラミング」無機物質グループ(A02 班)の計画班は、班長である筆者、内田さやか(東京大学)、近藤美欧(東京科学大学)で構成され、筆者が酸化物 SReP および金属クラスター/ナノ粒子 SReP、内田が無機結晶 SReP、近藤が多核金属錯体 SReP の開発を担当している。有機分子 SReP、巨大物質 SReP 開発のための高機能な無機触媒(多核金属錯体触媒、金属クラスター/ナノ粒子触媒など)を設計・提供することも無機物質グループのミッションである。

基盤となる研究シーズ

いくつかの研究シーズが計画班員によって発見されている。例えば、筆者らは、Keggin 型 POM $[XW_{12}O_{40}]^{n-}$ (I^X : $X = Al^{3+}, Si^{4+}, P^{5+}$; 同順に $n=5, 4, 3$) のサイト選択的な酸素-硫黄置換反応を用いた Keggin 型ポリオキシチオメタレート(POTM) $[XW_{12}O_{28}S_{12}]^{n-}(II^X)$ の合成

やまぐち・かずや

東京大学大学院工学系研究科応用化学専攻 教授
〔経歴〕2001 年大阪大学大学院基礎工学研究科化学系専攻博士後期課程修了、博士(工学)。東京大学助手、講師、准教授を経て現職。〔専門〕触媒化学、酸化反応。〔趣味〕最後の晩餐を決めるための食べ歩き。

E-mail: kyama@appchem.t.u-tokyo.ac.jp



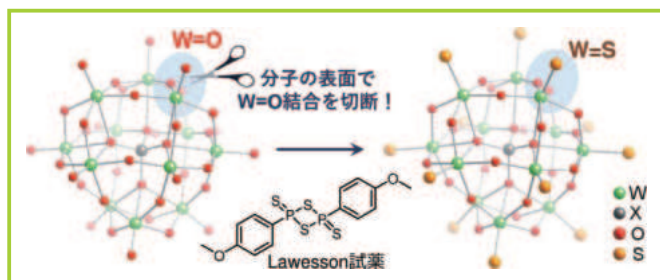


図1 酸素-硫黄交換 SReP による POTM 合成

に成功した^{3,4)}。 I^X は、中央のヘテロ原子(X)と12個のW原子が28個の酸素原子に架橋された構造と、12個の末端酸素原子(W=O)を分子表面に有する。有機溶媒中で I^X (テトラブチルアンモニウム(TBA)塩)とLawesson試薬などの硫黄化剤を反応させると、 I^X の分子骨格を保持しながら、12個のW=O結合のみが選択的にW=S結合に変換された(図1)。POTM(II^X)は、タングステン酸塩($[WO_4]^{2-}$)の脱水縮合などのこれまでのボトムアップ手法で合成することは不可能で、サイト選択的な酸素-硫黄交換反応(酸化物SReP)を経ることで初めて見いだされた分子構造である。また、 II^X の物理化学特性は、POMの特長を保持しながら、S原子の導入に由来した特徴を発現することが明らかとなった。また、無欠損型ポリオキソモリブデート $[XMo_{12}O_{40}]^{3-}$ (TBA塩; $X=P^{5+}, As^{5+}, V^{5+}$)の酸素酸ユニットの消去により、欠損型ポリオキソモリブデートを合成する方法も開発した⁵⁾。

また、筆者らは、POMを用いて金属ナノクラスターを合成する新たな手法を開発している^{2,6)}。例えば、有機溶媒中でリング状POM $[P_8W_{48}O_{184}]^{40-}$ (TBA塩)と、 Ag^+ および適切な還元剤を反応させることで、環状構造の内側にAgが逐次導入され、露出した表面を有する Ag_{30} 核ナノクラスターが生成することを見いだしている²⁾。さらに、この Ag_{30} 核ナノクラスターに Au^+ を反応させると、酸化還元反応により一部の Ag^0 原子が Au^+ と交換し($Ag^0 + Au^+ \rightarrow Ag^+ + Au^0$)、環状構造の内部にAu-Ag合金ナノクラスターが生成することを見いだしている⁷⁾。今後、この知見を活用して、より汎用性の高い金属クラスター/ナノ粒子SRePの開発を目指す。

内田らは、コアシェル構造を示す巨大POMからな

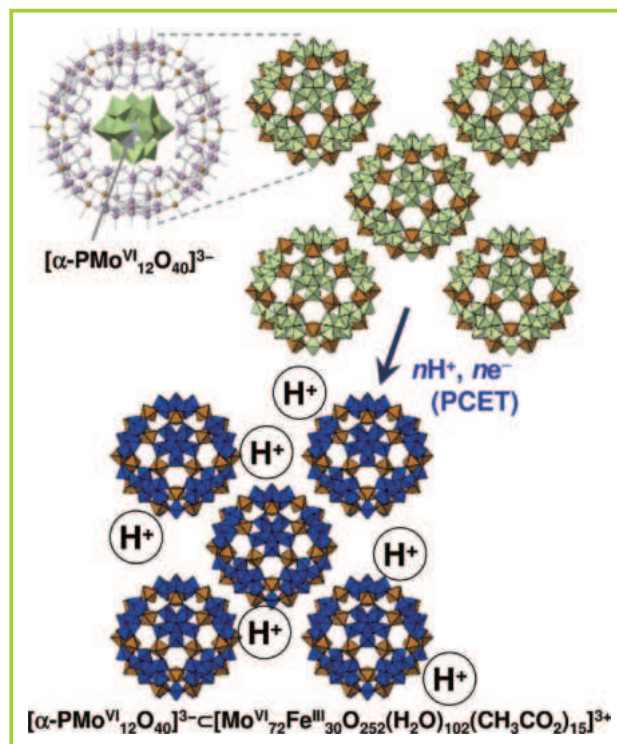


図2 SRePによる巨大POM結晶のプロトン伝導率向上

る分子性結晶をモチーフに、結晶SRePを用いた機能創成に取り組んでいる。この結晶をCsClと還元剤としてアスコルビン酸を含む水溶液に浸すと、シェル表面のクラウンエーテル様空孔 $\{Mo_3Fe_3O_6\}$ に Cs^+ が取り込まれると同時に、Moが還元され(カチオン共役電子移動, CCET)、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を明らかにした⁸⁾。同じ結晶を、アスコルビン酸を含む酢酸水溶液に浸すと、図2に示す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同時にシェル表面にプロトンが付与され、反応前と比べて1桁高いプロトン伝導率を示した⁹⁾。結晶SRePの活用により、一から合成することなく、戦略的にプロトン伝導体を設計できることがわかった。

近藤らは、有機配位子と複数の金属イオンとの集積によって得られる多核金属錯体を対象とした研究に取り組んでいる。この多核金属錯体群においては、構成要素である金属イオンを変化させることにより、多様な触媒能を示すことが明らかになった¹⁰⁾。最近では、多核金属錯体中に複数種類の金属イオン種を導入する

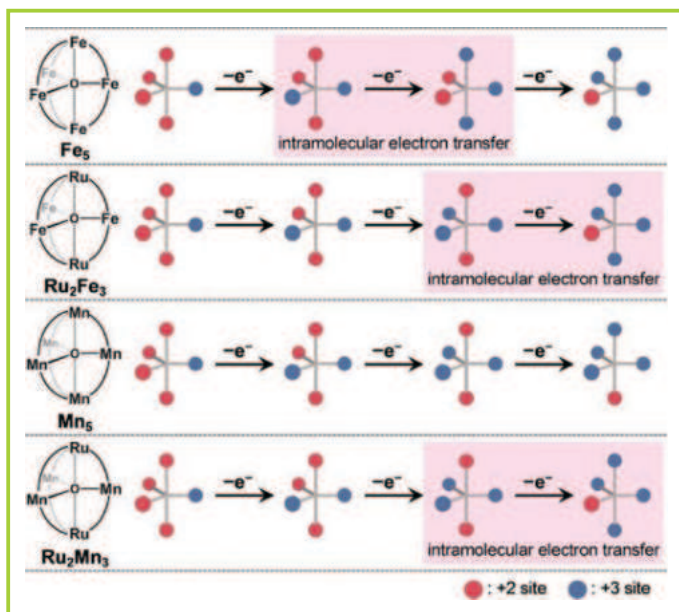


図3 多核金属錯体が示す特異な電子移動能

ことにも成功した。加えて、この異種金属多核錯体においては、金属イオン間の相互作用に由来した特異な電子移動能が得られることも明らかになった(図3)¹¹⁾。

班内・班間協働の展望

本学術変革領域の無機物質グループ(A02班)では、酸化物、金属クラスター/ナノ粒子、無機結晶、多核金属錯体などのあらゆる無機物質を対象とした汎用的なSReP法の開発を目指したいくつかの班内共同研究を実施している。

有機合成で一般的に用いられる試薬が、無機合成では用いられないことも多い。先述したLawesson試薬などを用いたPOMのSRePはこれまでになく、無機合成化学者からみたら革新的な手法にみえるかもしれないが、有機合成化学者からみたらごく当たり前の手法にみえるかもしれない(「コロンブスの卵」的な発見!?)。これまでの無機合成の手法に、有機合成の知見を融合させて、新たな方法論となる無機物質SRePを開発できる可能性があり、今後、有機分子グループ(A01班)との協働がより重要になると考えている。また、無機物質SRePの反応機構などを明らかにするため、物理化学グループ(A04班)との密な連携も構築している。

A02班のもう1つのミッションは、有機分子SReP

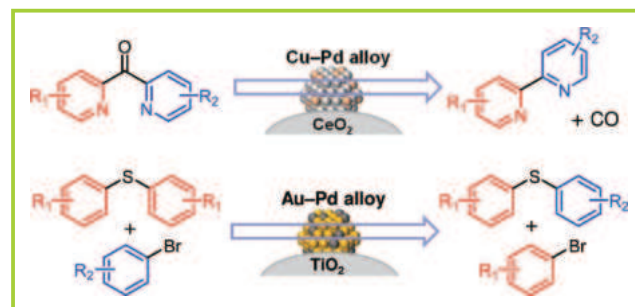


図4 合金ナノ粒子触媒による有機分子SReP

(A01班)、巨大物質SReP(A03班)開発のための高性能な多核金属錯体触媒、金属クラスター/ナノ粒子触媒などを設計・提供することである。例えば、筆者らは、合金ナノ粒子触媒による活性金属種の電子・アンサンプル状態の制御、担体との協奏効果などの特性を利用して、単核金属錯体などでは実現できていなかった脱カルボニル型分子変換¹²⁾やメタセシス型分子変換¹³⁾の開発に成功している(図4)。今後、A02班で開発した無機触媒が、金属錯体触媒や有機分子触媒とともに有機分子SReP(A01班)、巨大物質SReP(A03班)開発のための強力な武器になると確信して、班間協働を進めている。

- 1) M. Yamaguchi, K. Shioya, C. Li, K. Yonesato, K. Murata, K. Ishii, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 4549.
- 2) K. Yonesato, D. Yanai, S. Yamazoe, D. Yokogawa, T. Kikuchi, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Nat. Chem.* **2023**, *15*, 940.
- 3) K. Yonesato, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Chem. Sci.* **2024**, *15*, 11267.
- 4) Y. Watanabe, K. Yonesato, D. Yokogawa, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 23388.
- 5) A. Jimbo, C. Li, K. Yonesato, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Dalton Trans.* **2025**. doi:10.1039/d5dt00252d
- 6) K. Yonesato, H. Ito, H. Itakura, D. Yokogawa, T. Kikuchi, N. Mizuno, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 19550.
- 7) M. Kamachi, K. Yonesato, T. Okazaki, D. Yanai, S. Kikkawa, S. Yamazoe, R. Ishikawa, N. Shibata, Y. Ikuhara, K. Yamaguchi, K. Suzuki, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, *63*, e202408358.
- 8) N. Tamai, N. Ogiwara, E. Hayashi, K. Kamata, T. Misawa, T. Ito, T. Kojima, M. Segado, E. Petrus, C. Bo, S. Uchida, *Chem. Sci.* **2023**, *14*, 5453.
- 9) T. Iwano, S. Uchida, *Inorg. Chem.* **2024**, *63*, 24054.
- 10) M. Kondo, S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2140.
- 11) H. Izu, M. Kondo, M. Okamura, M. Tomoda, S. K. Lee, T. Akai, V. K. K. Praneeth, M. Kanaike, S. Kawata, S. Masaoka, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2024**, e202408514.
- 12) T. Matsuyama, T. Yatabe, T. Yabe, K. Yamaguchi, *ChemRxiv* **2024**, doi:10.26434/chemrxiv-2024-mk5lc.
- 13) T. Matsuyama, T. Yatabe, K. Yamaguchi, *ChemRxiv* **2024**, doi:10.26434/chemrxiv-2024-mncv6.

© 2025 The Chemical Society of Japan