

文部科学省科学研究費助成事業「新学術領域研究」平成 29～33 年度

# 分子合成オンデマンドを実現する ハイブリッド触媒系の創製

領域略称名「ハイブリッド触媒」 領域番号 2907 <http://hybridcatalysis.jp/>

## 目次

### ・研究紹介

「光化学的刺激／電気化学的刺激による金属錯体触媒のオンデマンド活性化」

A01 分子科学研究所

准教授・正岡 重行

### ・トピックス

- 1) 学会開催報告
- 2) 業績、報道、活動などの紹介

 研究紹介光化学的刺激／電気化学的刺激による  
金属錯体触媒のオンデマンド活性化

分子科学研究所・准教授

A01 正岡 重行

[masaoka@ims.ac.jp](mailto:masaoka@ims.ac.jp)

## 1. はじめに

産業革命に端を発する人類社会の急速な発展に伴い、医薬品・化粧品・化学エネルギー源は我々の豊かな生活に不可欠な存在となった。これらの高付加価値分子を安定供給することは、現在の高度文明化社会の維持ならびに将来的な発展に当たって非常に重要である。そのために取り組むべき最優先課題は、単純、安定かつ入手容易な分子を原料に、高付加価値分子を効率的に合成する手法の開発である。我々はこれまでに、金属錯体を触媒とする安定小分子の変換反応について研究を行ってきた。その中で、光化学的な刺激を駆動力とした水の還元反応の開発や電気化学的刺激を活用した水の酸化反応系の構築に成功している。そして、これらの反応においては、光／電気化学的な刺激により発生した高活性な金属錯体種（触媒活性種）が反応の進行に大きな役割を果たすことが見出された。すなわち、このような触媒活性種は、単純分子の変換に極めて有効な化学種であるといえる。これらの研究知見を礎に、本新学術領域研究では、光／電気化学的刺激によりラジカル／オキシ／ヒドリドなどを金属イオン上に自在に作り出す（オンデマンド活性化）手法の開拓に取り組む。更に、上記手法により生成した触媒活性種をハイブリッド触媒系に活用し、光／電気化学的刺激をトリガーとするハイブリッド触媒系を構築する。これらにより、安定な単純分子の自在変換を可能にする新たな触媒反応系の構築指針を確立することが本研究の目的である。

## 2. これまでの研究概要

我々は最近、小分子変換反応の代表例である水の酸化による酸素発生反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) に対する高活性な触媒分子の開発に成功した。酸素発生反応は化学エネルギー生産において電子源の創出という大きな役割を担う反応であり、代替エネルギー技術として近年注目を浴びている人工光合成系の創出に当たっても非常に重要である。このような観点から、人工分子を用いた酸素発生触媒の開発例が現在までに数多く報告されている。しかしながら、(1) 天然の触媒系に匹敵する高い活性を持ち、(2) 耐久性が高く、(3) 安価な金属元素により構成される、という良好な触媒に要請される3つの条件を満たす酸素発生触媒の報告例は存在していなかった。

高活性な酸素発生触媒の開発に当たって、我々は天然の光合成反応における酸素発生触媒 (Oxygen Evolving Complex, OEC) に着目した。OECは非常に良好な触媒 (触媒回転頻度～毎秒400回) であることが知られているが、生体内でのみ安定であるため、その構造を抽出し

て人工触媒として用いることは現実的ではない。そこで我々は、OECの構造模倣体を構築するのではなく、その構造-機能相関を得ることで、新たな触媒分子を得るための指針が得られるのではないかと考えた。そしてOECにおいては、多核構造が多電子移動反応を促進し、近接した活性サイトが酸素-酸素結合生成反応を促進することで良好な触媒能が発現していると考察した。

上記の考察に基づき、鉄イオンと有機配位子(3,5-bis(2-pyridyl)-pyrazole)により構成される鉄5核錯体(図1)を開発した。この錯体は5つの鉄イオンを有する多核構造である。そして、中央の酸素原子により架橋された3核部位の鉄イオンは配位不飽和構造状態にあり、かつ金属イオン間が近接している。つまり、この部位は近接した活性サイトとして機能することが見込まれる。この鉄5核錯体を触媒とし、電気化学的条件下で反応を行ったところ、変換効率96%で酸素発生反応が進行した。また、酸素発生速度(触媒回転頻度(TOF))は毎秒1,900回に達した。この値は既存の鉄錯体触媒と比較して1,000倍以上大きなものであった。そして、触媒の耐久性を示す触媒回転数も100万回以上と、耐久性も十分に高かった。

また、実験・計算科学的手法を用いた反応機構の解析も行った。電気化学測定は、鉄5核錯体は5つの鉄イオンのうち1つが3価、残りの4つが2価の状態( $S_0$ , 図2)から4段階の酸化反応によりすべての鉄が3価に酸化された状態( $S_4$ )となることを示している。そして、 $S_4$ と2つの水分子との反応・脱プロトン化反応が進行し、高反応性を有する高原子価オキソ種が生成する。このオキソ種についてその最安定な電子構造を量子化学計算により求めた

ところ、反応に伴い分子内電子移動反応が進行し、混合原子価状態を形成することが示唆された。この結果は、鉄5核錯体の有する多核構造により電子移動反応が促進され、触媒活性種が効率的に生成することを示すものである。また、生成したオキソ種において分子内の酸素-酸素結合生成に必要な活性化エネルギーは、10 kcal/mol未滿となり、近接する活性サイト間での迅速な結合生成反応の進行が示唆された。以上本研究では、高い電子移動能を有する金属錯体に対し電気化学刺激を与えることで高反応性の触媒活性種を生成させ、生じた活性種を用いた安定な水分子の効率的変換に成功した。

### 3. 参考文献

- [1] M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature*, **2016**, 530, 465.  
 [2] M. Kondo, S. Masaoka, *Chem. Lett.*, [Highlight Review], **2016**, 45, 1220.

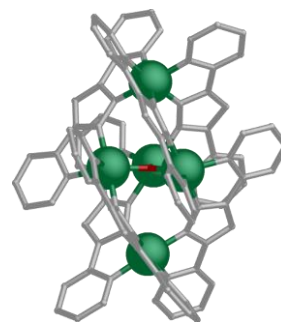


図1 鉄5核錯体の構造。緑色の球は鉄イオンを表す。

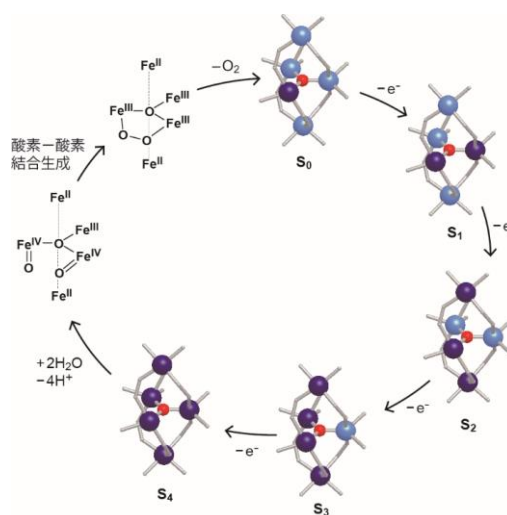


図2 鉄5核錯体の触媒反応機構。水色・紫色の球はそれぞれ鉄2価・鉄3価イオンを表す。

 **トピックス**  
**1) 学会開催報告****【1】 Japanese-Spanish Pre-Symposium in Organic Synthesis in Sendai シンポジウム開催報告**

平成 30 年 5 月 25 日に東北大学 (仙台) において、Japanese-Spanish Pre-Symposium in Organic Synthesis in Sendai を京都で開催される本シンポジウム (5 月 28 日-29 日) に先立ち開催しました。スペインからは Kilian Muñiz 教授 (ICIQ)、Jose Manuel Gonzalez Diaz 教授 (Oviedo 大学) の両先生を、また、東京大学で非常勤をされている元米国メルク社プロセス化学研究所上級主席研究員の安田 修祥 博士を講師としてお招きしました。一方、東北大学・大学院理学研究科からは林 雄二郎 教授、石田 真太郎 准教授、近藤 梓 助教が登壇し、各先生方の最新の研究成果を発表して頂きました (プログラムはニュースレター5月号を参照)。100 名ほどの参加者のもと、講演ごとに活発な議論がなされ、盛会裏にプレシンポジウムを終えました。シンポジウム終了後は、招待講演の講師の皆様ならびにシンポジウム座長を務めた先生方とともに宮城蔵王に場所を移し、今後の化学の在り方について語り合う貴重な時間となりました。



会場の様子



講師ならびに座長の先生方

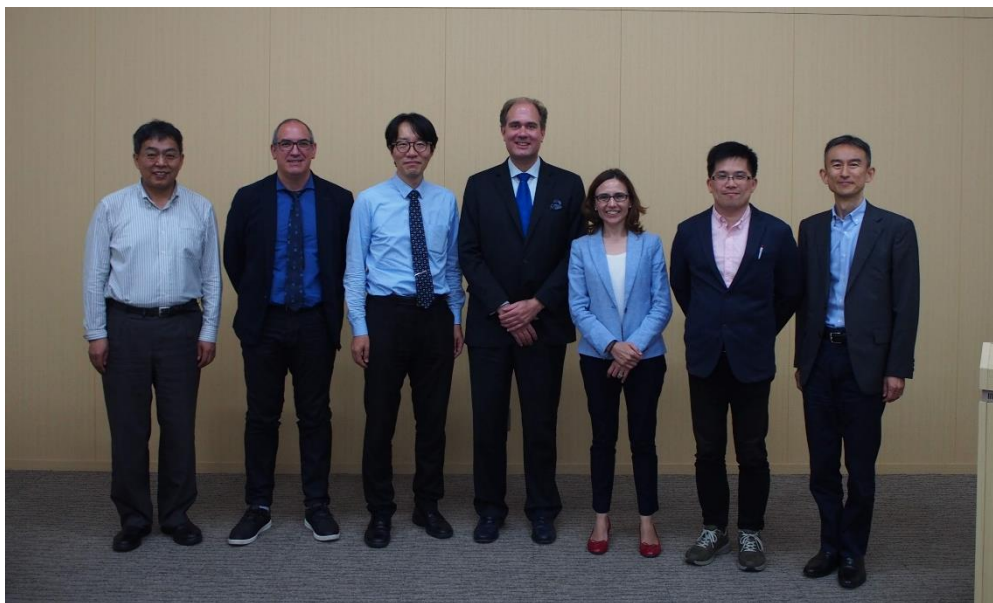
**【2】 The Second Japanese-Spanish Symposium in Organic Synthesis シンポジウム開催報告**

平成 30 年 5 月 28, 29 日の 2 日間に渡り、京都大学大学院理学研究科セミナーハウスにおいて、The Second Japanese-Spanish Symposium on Organic Synthesis が開催されました。本シンポジウムは、京都大学・丸岡啓二先生が組織委員長を、またスペイン側は ICIQ・Kilian Muñiz 先生が世話役を務めました。昨年 4 月にスペインの Gijón で第 1 回が行われた二国間交流シンポジウムの第 2 回目となります。分子触媒から固体触媒、天然物合成、理論化学や構造生物に及ぶ広い分野で、「ハイブリッド触媒」の領域若手研究者のショートトークやポスター発表も交えて、密度の濃い学術交流が行われました。またこれを機会に両国の研究者間での共同研究も開始され、旧交を温めながらも将来につながる非常に有意義なシンポジウムとなりました。



### 【3】 Japanese-Spanish Post-Symposium in Organic Synthesis in Nagoya シンポジウム開催報告

平成 30 年 5 月 31 日に名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所レクチャールームにおいて、Japanese-Spanish Post-Symposium in Organic Synthesis in Nagoya を開催しました。本シンポジウムは、5 月 28~29 日に京都で開催された The Second Japanese-Spanish Symposium on Organic Synthesis をうけて行われたものであり、Profs. Jose Vicario, Mariola Tortosa, Kilian Muniz をスペインからの招待講演者としてお迎えし、名古屋大学の山下誠先生、忍久保洋先生にご講演をお願いしました。有機合成化学を基盤としながら分野に広がりのあるシンポジウムとなり、最先端の研究成果に関するご講演に対して、参加教員、博士研究員、大学院生から多くの質問がなされて活発な議論につながり、触媒化学、有機元素化学、構造化学の今を知り、将来を展望する時間を共有することができました。

**【4】 Japanese-Spanish Post-Symposium in Organic Synthesis in Tokyo シンポジウム開催報告**

平成 30 年 6 月 1 日に東京大学薬学部西講義室にて Japanese-Spanish Post-Symposium in Organic Synthesis in Tokyo が開催されました。仙台、京都、名古屋と続いた最後のシンポジウムとなります。ハイブリッド触媒の領域研究者を含む 5 名の講演者が有機合成化学の最先端の研究結果を発表し、活発な議論が行われました。



## 2) 業績、報道、活動などの紹介

### [受賞・表彰]

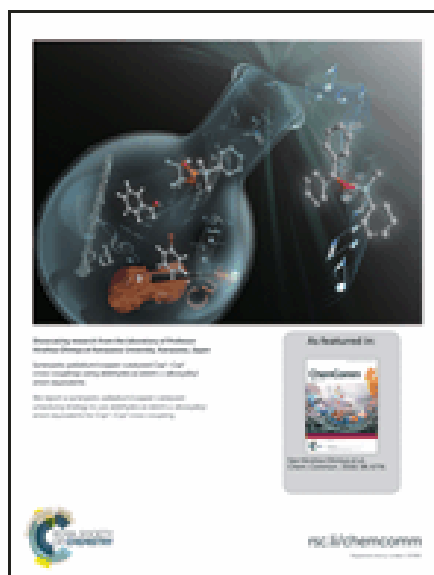
・生長 幸之助 講師（東大院薬・A01協力）が、2018年「三井化学 触媒科学奨励賞」を受賞  
受賞業績：**Chemoselective Transformations by Radical-Conjugated Redox Catalysis: From Functional Small Molecules to Biomacromolecules**

化学および化学産業の持続的発展に寄与する目的で、触媒科学の分野において独創的な研究業績をあげた大学・公的研究機関に属する研究者（4月1日時点で37歳以下）を、三井化学が2004年より隔年で表彰しているものです。

(<https://www.mitsuichem.com/jp/techno/csa/prize.htm>)

### [論文表紙掲載]

・大宮寛久 教授（金大医薬保健・A02）らの研究論文（*Chem. Commun.* **2018**, 54, 6776）が Back Cover に採択されました。



発行・企画編集 新学術領域研究「ハイブリッド触媒」 <http://hybridcatalysis.jp/>  
連絡先 領域代表 金井 求 (hybrid\_catalysis@mol.f.u-tokyo.ac.jp)