

文部科学省科学研究費助成事業「学術変革領域研究（A）」  
2023～2028年度

2024  
Feb.

News Letter

4

# 炭素資源変換を革新する グリーン触媒科学

領域略称名「グリーン触媒科学」 領域番号 23A206 <https://greencatalysis.jp/>

## ● 研究紹介

電気／光エネルギーを駆動力とする  
小分子の活性化と自在変換

大阪大学大学院工学研究科・教授  
A01班 正岡 重行

## ● トピックス

活動・業績・報道などの紹介

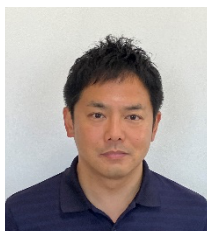


# Green Catalysis



## 研究紹介

### 「電気／光エネルギーを駆動力とする小分子の活性化と自在変換」



大阪大学大学院工学研究科・教授  
A01 正岡 重行  
masaoka@chem.eng.osaka-u.ac.jp

#### 1. はじめに

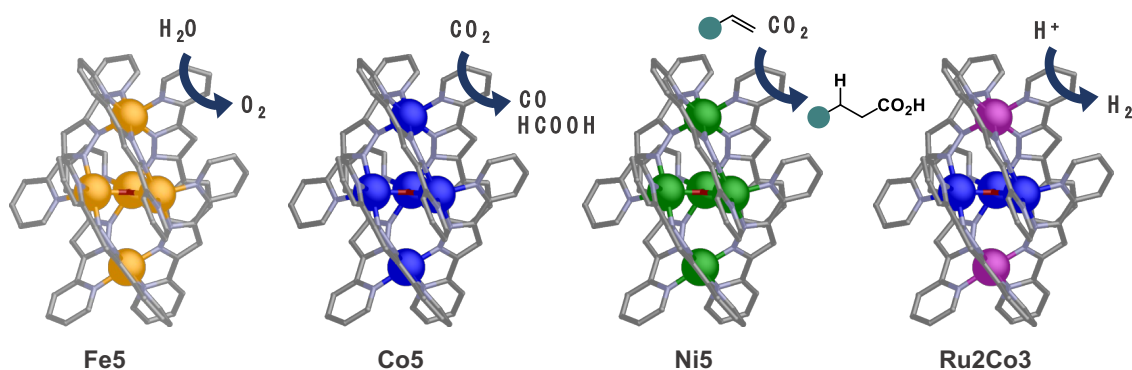
地球上に豊富に存在する単純かつ安定な水・二酸化炭素等の小分子を有効に利活用することは、人類社会の持続的発展において極めて重要である。本研究では、我々がこれまで独自に開発してきた「金属錯体をメディエーターとし、電気／光エネルギーを駆動力とした小分子への精密電子移動」を核とし、小分子を基盤原料とする分子骨格の自在構築法の確立を目指した研究を展開する。すなわち、金属錯体の電子状態ならびに与える電気／光エネルギーを緻密に調整することで小分子の反応性を自在かつ能動的に制御し、広範な低反応性有機分子に対して適用可能な物質変換系の構築を達成することが、本学術変革領域における我々の研究目標である。本稿では、電気／光エネルギーを駆動力とする小分子への精密電子移動を可能とする金属錯体メディエーターの開発研究例について紹介する。

#### 2. これまでの研究成果

水の酸化による酸素発生反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) は、化学エネルギーの生産に必須となる電子 ( $\text{e}^-$ ) を生み出す反応であり、太陽光のエネルギーを貯蔵性の高い化学エネルギーへと変換する人工光合成を達成する上で不可欠なプロセスである。しかし、高い活性・耐久性を有する酸素発生触媒の開発は困難であるとされてきた。我々は、天然の光合成の活性中心 ( $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  錯体) に対する考察から、良好な触媒能の発現には、多電子移動を促進する「多核構造」と酸素-酸素結合生成を促進する「隣接活性サイト」の2要素を併せ持つ必要があるのではないかという仮説を立てた。その結果、鉄イオンと有機架橋配位子 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole からなり上記2要素を満たす鉄五核錯体が、極めて高い活性を示す酸素発生触媒として機能することを見出した<sup>[1]</sup>。本触媒系の触媒回転頻度 (TOF =  $1,900 \text{ s}^{-1}$ ) は、これまでに報告された高活性な鉄錯体触媒に比べ1,000倍以上の高い活性を示すとともに、天然の光合成における酸素発生反応の速度をも凌駕する高活性触媒として機能することがわかった ( $\text{Mn}_4\text{CaO}_5$  錯体、TOF =  $400 \text{ s}^{-1}$ )。さらに、従来の分子性触媒開発における最大の課題であった触媒耐久性が克服されていることも、複数の検証実験により実証された。



次に我々は、五核金属錯体骨格を基盤とした触媒開発にも精力的に展開した。まず、構成要素である配位子部位の化学修飾を行うことによって、より温和な条件すなわち低過電圧で酸素発生反応を駆動可能な触媒分子の創出に成功した<sup>[2]</sup>。また、金属イオンを鉄イオンからコバルトイオンへと置換することで還元型の小分子変換反応である二酸化炭素還元触媒ならびにギ酸の脱水素化触媒の開発に成功した<sup>[3]</sup>。近年では、ニッケルイオンを有する金属五核錯体が、有機分子への二酸化炭素挿入反応を触媒することも見出している<sup>[4]</sup>。加えて、五核錯体中に複数種類の金属イオンを配置する手法についても開発し、ルテニウムイオンとコバルトイオンを有する錯体が水素発生触媒として機能することを明らかにした<sup>[5]</sup>。以上より、柔軟な電子移動能と基質活性化サイトを有する五核金属錯体骨格が多様な小分子変換反応に対する触媒を与える新たなプラットフォームとなることが示された<sup>[6]</sup>。



### 3. 参考文献

- [1] Okamura, M.; Kondo, M.; Kuga, R.; Kurashige, Y.; Yanai, T.; Hayami, S.; Praneeth, V. K. K.; Yoshida, M.; Yoneda, K.; Kawata, S.; Masaoka, S. *Nature*, **2016**, *530*, 465-468.
- [2] Praneeth, V. K. K.; Kondo, M.; Okamura, M.; Akai, T.; Izu, H.; Masaoka, S. *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 4628-4639.
- [3] Akai, T.; Kondo, M.; Saga, Y.; Masaoka, S. *Chem. Commun.*, **2022**, *58*, 3755-3758.
- [4] Yamaguchi, N.; Saga, Y.; Akai, T.; Kosugi, K.; Kondo, M.; Masaoka, S. *Submitted*.
- [5] Tomoda, M.; Kondo, M.; Izu, H.; Masaoka, S. *Chem. Eur. J.*, **2023**, *29*, e202203253.
- [6] Kondo, M.; Masaoka, S. *Acc. Chem. Res.* **2020**, *53*, 2140-2151.



## トピックス

業績・報道・活動などの紹介

### 【イベント開催報告】

#### 1) 第1回公開シンポジウム及び第2回総括班・計画班会議

令和6年1月18日(木)に名古屋大学ES総合館ESホールにおいて、第1回公開シンポジウムを開催した。総括班、計画班、評価グループ国内アドバイザーに加えて一般の研究者、学内外および企業から多くの参加者が集い、計画班員が研究成果の発表を行った。その中で、総括班、計画班、国内アドバイザーが参加して、非公開の第2回総括班・計画班会議を開催し、領域の課題や今後の予定などを共有した。講演後の研究交流会においては、参加者間で活発な情報交換や交流を図った。



#### 2) 第1回リトリート A ROOM (非公開)

令和6年1月19日(金)にホテル明山荘において、第1回リトリート A ROOM (非公開)を開催した。各班員の現在進行形の研究を共有し、協創研究を始動・加速させるための議論を行った。

### 【受賞】

・大宮寛久教授(A03)が第20回(令和5年度)日本学士院 学術奨励賞 受賞者に決定  
研究課題:「一電子移動を誘起する有機触媒の開発とラジカル的共有結合形成反応の精密制御」

<https://www.japan-acad.go.jp/japanese/news/2024/011201.html#002>

・稲木(A03)グループのElana Villani(特任助教)が「2024年電気化学会女性躍進賞」受賞者に決定しました。

業績題目:「バイポーラ電気化学発光法によるワイヤレス電極反応のイメージング」

[https://www.electrochem.jp/post\\_news/5547/](https://www.electrochem.jp/post_news/5547/)



・横川 (A02) グループの西本が「第 16 回 (2023 年度) 分子科学会奨励賞」を受賞しました。

業績題目：「高精度量子化学計算手法の解析的エネルギー微分法の開発」

<https://www.molsci.jp/activities/award/winner/encouragement/>

### 【プレスリリース】

・大宮 (A03) グループの論文「A Dual Cobalt and Photoredox Catalysis for Hydrohalogenation of Alkenes」(Journal of the American Chemical Society 誌掲載について)

<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2024-02-05>

・平井 (A03) グループの論文「Linkage-Editing Pseudo-Glycans: A Reductive  $\alpha$ -Fluorovinyl-C-Glycosylation Strategy to Create Glycan Analogs with Altered Biological Activities」(Journal of the American Chemical Society 誌掲載について)

<https://www.kyushu-u.ac.jp/ja/researches/view/1027>

### 【お知らせ】

・信田助教 (A03) が 2024 年 2 月 1 日付で准教授に昇任しました。