



多電子/プロトン移動を経由する小分子変換反応に魅せられて

東京大学 大塚滉喜

東京大学にて PD として従事しております大塚滉喜と申します。このような寄稿の機会をいただき、まことに感謝申し上げます。拙稿では、私の自己紹介を含めつつ、現在に至るまでの私の研究活動のあらましについて述べさせていただきます。

私は北海道大学理学部化学科および総合化学院にて、加藤昌子教授(現関西学院大学教授)および小林厚志准教授のご指導の下、学士~博士後期課程の6年間、光化学的/光電気化学的酸素発生反応系に関する研究に取り組んで参りました。

(以下、釈迦に説法の感はございますが)酸素発生反応($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$)は4電子4プロトン移動を経由する反応で、触媒の活性中心に基質の水が配位し、そこから活性中心の酸化と水分子からのプロトン脱離を伴って oxo 種が生成、もう1分子の水や oxo 種と反応して酸素を生じる、という機構が一般的です。酸素発生反応がこのような多電子多プロトン移動や基質の配位/脱離を伴うシステムに立脚していることを知った学部生時代の私は、「これこそ Coordination Chemistry の体現だ!」と感銘を受け、瞬く間に酸素発生、ひいては小分子変換の虜となりました。

しかし、上記のような多電子移動過程を可視光で効率よく駆動するには多くの課題が存在しています。それらの課題のうち、学生時代の研究では特に「触媒-光増感剤間の高効率な電子移動」にフォーカスし、Ru 錯体(光増感剤)担持酸化チタン(ナノ粒子、電極)と錯体、配位高分子酸素発生触媒をベースに、触媒吸着部位の修飾や、配位高分子やカルバゾールなどの正孔輸送材料の利用といったアプローチを試みました。複合

系ゆえの複雑さもあり、別のパラメータ(消光効率、導電性 etc.)が影響してきたり、^{1,2}正孔輸送部位を修飾した触媒が予想外にも多段階的な酸素発生挙動を示したり³と、順風満帆とは対極の6年間であったものの、各検討から得られた多くの知見とそれらに基づく新たな指針を手し、昨年度3月に学位取得に至りました。

今年度4月からは、東京大学にて西林仁昭教授の下 PD として在籍し、「高効率電解アンモニア合成システムの構築」をテーマとして日々研究に勤しんでおります。窒素固定、特にアンモニア合成($\text{N}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow 2\text{NH}_3$)は、光反応・電解反応のいずれにおいてもここ数年以内で大きく進展を見せており、(人工光合成の観点からも)ホットな研究分野となっているように感じられます。また、触媒への電子/プロトン移動については特に研究の余地が大きく、学生時代に培った知識や技術を活用して有用な知見を得るべく試行(思考)錯誤の日々を送っております。

「酸素(水)」から「窒素」へ、「酸化側」から「還元側」へ、「光」から「電気」へ。学生から PD で研究対象はかなり様変わりしましたが、多電子・多プロトン移動と触媒上での Coordination Chemistry の織りなす魅力的な小分子変換反応に再び相対することができる喜びを噛みしめ、反応活性向上に向けた新たな指針の獲得を目指し邁進していく所存であります。最後に、これまでご指導、ご支援を賜りました皆様方に御礼申し上げますとともに、今後ともご指導ご鞭撻のほど謹んでお願い申し上げます。

[1] H. Otsuka, A. Kobayashi et al, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2019**, *369*, 189.

[2] A. Kobayashi, H. Otsuka et al, *Chem. Lett.* **2022**, *51*, 697.

[3] H. Otsuka, A. Kobayashi et al, *Dalton Trans.* **2021**, *50*, 16233.