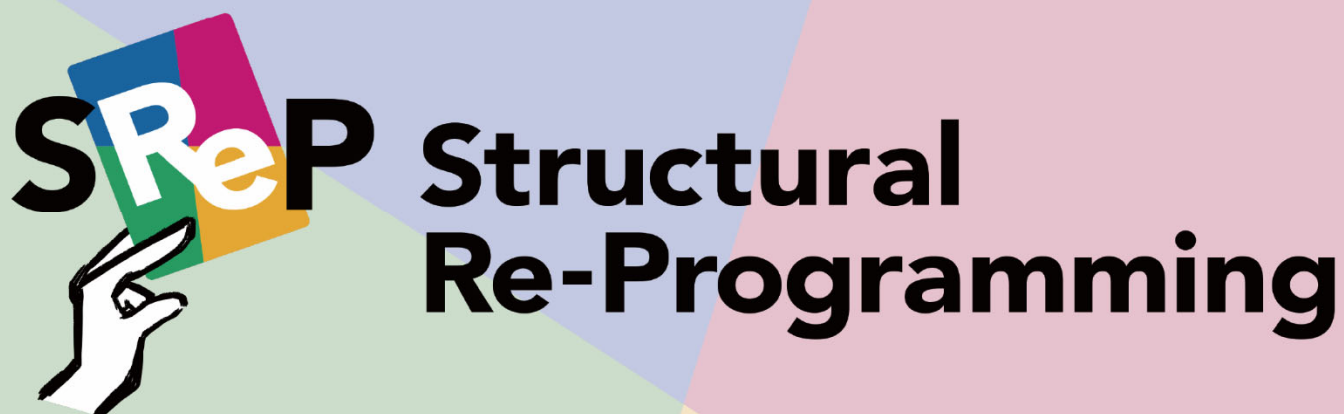




令和6年度－10年度 学術変革領域研究(A)

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. 10, 2025年 5月

■領域メンバーの研究紹介

「多核金属錯体の構成要素置換に基づく
金属錯体リプログラミング」

東京科学大学理学院・教授

A02 近藤美欧

Email mio@chem.sci.isct.ac.jp

1. はじめに

現在我々人類が直面するエネルギー・環境問題を背景に、クリーンなエネルギー生産のための技術開発に対する要請が高まっています。このような技術として、天然の光合成を概念的に模倣し、水素に代表される化学エネルギーをクリーンに創出することのできる「人工光合成」が非常に有望であると目され、近年盛んに研究が行われています。人工光合成反応は、酸化・還元の2つの半反応から構成され、これらの半反応はいずれも小分子の酸化還元を伴う変換反応(以下では単に小分子変換と呼称)となっています。そして、この小分子変換反応は自発的には進行しないため、反応を促進する触媒の開発が不可欠です。以上の背景のもと、我々はこれまでに、これまでに、金属錯体を用いた高性能な小分子変換触媒の開発研究に従事してきました^[1]。特に最近では、金属錯体触媒の集積化を利用して、新たな触媒材料の開発を展開しています。

2. 天然の光合成に学ぶ小分子変換

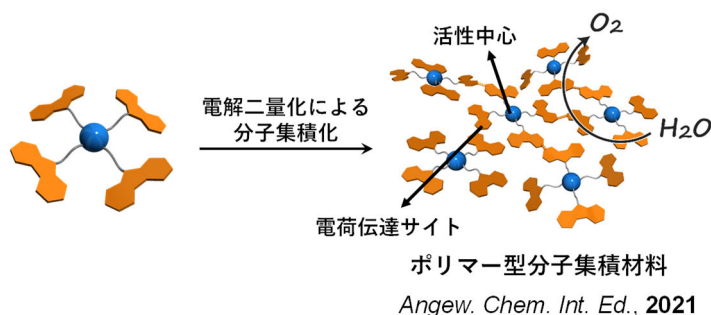
生体中では、物質輸送・物質変換・エネルギー変換といった生命活動の根幹を成す多彩な反応が非常に効率よく進行します。その最たる例は光合成反応と言えます。光合成では、太陽光のエネルギーを用い、地球上に豊富に存在する水と二酸化炭素を原料にして、極めて穏和な条件で高効率に化学エネルギー(炭水化物)が生産されます。そのため、光合成機能の人為的な再現は、エネルギー・環境問題の解決を可能にする方法論の創出へと繋がると期待されています。しかしながら、光合成系は複雑な巨大タンパク複合体からなり、これと同様の構造を人為的に構築することは最先端の科学技術をもってしても極めて困難です。そこで我々は、光合成機能の戦略的な再現にあたっては、天然の光合成系の単純な構造模倣体を構築するのではなく、天然の光合成系において機能発現の鍵となる複数の要素を精密に配置・連動可能な分子集積型材料の創出が重要であると着想しました。この着想に基づき、高性能な小分子変換材料の開発を目的として研究を行いました。本ニュースレターにおいては、このような着想に基づき行われた私たちのグループの研究について、その最近の成果の内容をご紹介させていただきたいと思えます。

3. 活性中心×電荷伝達サイトの連動：高性能な酸素発生触媒の開発

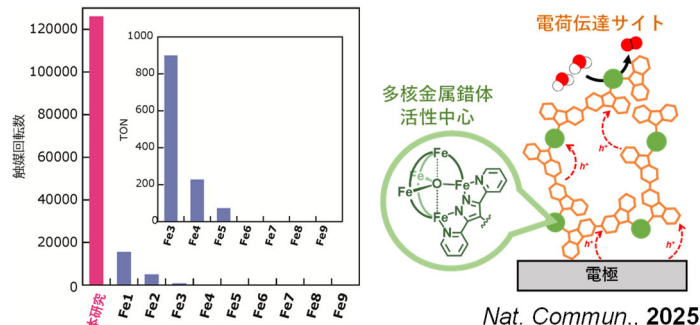
天然の光合成では、活性中心を取り囲むアミノ酸残基が電荷伝達サイトとして機能し、温和な条件下での反応を達成しています。我々はこの構造に着想を得て、活性中心と電荷伝達サイトとの連動が可能な分子集積材料の開発を行いました。具体的には、活性中心に対し電荷伝達サイト前駆体となる部位を導入した金属錯体を合成しました。この錯体を電気化学的に酸化すると前駆体部位が二量化して重合が進行し、ポリマー型分子集積材料が得られました。本材料は良好な電荷伝達能を示すとともにその触媒活性は既存の分子性触媒系と比較し、飛躍的に高いものであることが分かりました。これは小分子変換系において集積化による電荷伝達サイトの導入に成功した世界で初めての例となりました(右図上)^[2]。これに加えて、電荷伝達サイトの戦略的導入が、酸素発生触媒の活性向上の汎用的な方法論であることも見出すことができました^[3]。更に、ポリマー型分子集積材料に対し、我々が開発した鉄5核錯体^[1a]を活性中心として導入する取り組みも実施しました^[4]。その結果、鉄5核錯体を活性中心とするポリマー型触媒材料は、既存の水溶液中で利用可能な鉄錯体触媒と比較して、最も高い触媒活性を有することが明らかになりました(右図下)。

活性中心×電荷伝達サイトによる触媒創出

1. 集積化による電荷伝達サイトの導入に初めて成功



2. 最高活性を有する水中駆動の鉄錯体触媒の創出に成功



2. 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.
- [2] Iwami, H.; Okamura, M.; Kondo, M.*; Masaoka, S.* *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, 60, 5965.
- [3] (a) Iwami, H.; Kondo, M.*; Masaoka, S.* *ChemElectroChem*, **2022**, 9, 52. (b) Li, S.; Iwami, H.; Kondo, M.*; Masaoka, S.* *ChemNanoMat*, **2022**, 8, e202200028.
- [4] Matsuzaki, T.; Kosugi, K.; Iwami, H.; Kambe, T.; Harada, Y.; Asakura, D.; Uematsu, T.; Kuwabata, S.; Saga, Y.; Kondo, M.*; Masaoka, S.* *Nat. Commun.*, **2025**, 16, 2145.

■領域ニュース

受賞

・ 鳶巣 (A01 班) グループの向井 虹渡 (D2) と 山村 志悟 (D2) が日本化学会第 105 春季年会にて学生講演賞を受賞しました。

受賞業績名：第 105 春季年会(2025) 「学生講演賞」

https://www.chemistry.or.jp/event/CSJ105_StudentAward.pdf

プレスリリース

・ 水畑吉行 (A02) グループの論文「Hydrogen-Bond-Directed Supramolecular Organic Semiconductor Thin Films Realized via Thermal Precursor Approach」(Angewandte Chemie International Edition 誌掲載) についてプレスリリースが行われました。

<https://www.kyoto-u.ac.jp/ja/research-news/2025-05-15-0>

・ 小野田 (A03) グループの論文「PsiPartition: Improved Site Partitioning for Genomic Data by Parameterized Sorting Indices and Bayesian Optimization」(Journal of Molecular Evolution) についてプレスリリースが行われました。

<https://www.hokudai.ac.jp/news/2024/12/post-1700.html>

その他お知らせ

・ 鳶巣 (A01 班) グループの研究成果が「高機能素材 Week」で紹介紹介されました。

<https://www.material-expo.jp/tokyo/ja-jp/blog/article86.html>

・ 鳶巣 (A01 班) グループの研究成果が *Chem. Sci.* 誌の Themed collection「Most popular 2024 polymer and supramolecular chemistry articles」として紹介されました。

<https://pubs.rsc.org/en/journals/articlecollectionlanding?sercode=sc&themeid=1550ac3a-b32d-4840-bcf6-50729c949cf6>

・ 小野田 (A03) グループの小島摩利子 (博士研究員) が 2025 年 4 月 1 日付で東北大学多元物質科学研究所・助教に異動しました。