



● セレンディピティ的人工光合成研究

公募C班 大津 英揮

幸いにも、新学術領域研究「革新的光物質変換」の公募研究に採択していただいたことをきっかけに、本稿を書く機会をいただきました。まずは、このような貴重なチャンスをくださった先生方に感謝いたします。何を書こうかといういろいろ悩み、これまでのことをいろいろ振り返りました。本公募研究で進めている研究は、ある学生の頑張りや手繰り寄せたセレンディピティ的研究成果に端を発しております。この学生の奮闘記を記すのも一興かと思ひ、書くこととしました。駄文で申し訳ありませんが、ご容赦いただければと思います。

セレンディピティという言葉の意味を調べますと、辞書(大辞泉)には、「求めずして思わぬ発見をする能力。思いがけないものの発見。偶然の発見。」と書かれています。科学分野においてセレンディピティがもたらした具体的事例としては、白川英樹先生のノーベル化学賞に繋がった伝導性高分子の発見や、アイザックニュートン先生による万有引力の法則の発見が有名です。前者は、留学生による間違い実験から、後者は、木からリンゴが落ちる様子を目にしたことがきっかけであったと言われています。これらのような、思いもよらない偶然が素晴らしい発見・成果を生むというセレンディピティ的研究成果は、非常に些細なものを含めると、何でもかわからないけどこんな条件で結晶ができた！とか、間違えて選んだカラム条件が幸いし分離することができた！など、多くの先生方は大なり小なりご経験があるのではないのでしょうか。

筆者は、錯体化学を基盤とした人工光合成研究を行っており、光エネルギーを駆動力とする二酸化炭素(CO₂)・水(H₂O)・酸素(O₂)などの枯渇の心配のない小分子の自在・新奇な物質変換反応の開発とその共役化に取り組んでおります。これまでに、生体内における補酵素 NAD (Nicotinamide Adenine Dinucleotide) の再生可能な NAD⁺/NADH 型の有機ヒドリド生成能に着眼し、光エネルギーによって再生可能な有機ヒドリド源を配位子内に組み込んだ様々なルテニウム錯体による CO₂還元反応の開発研究を行い、犠牲還元試薬 TEOA (Triethanolamine) を電子源とし、光エネルギーを有機ヒドリドとして貯蔵した NADH 型ルテニウム錯体が、塩基存在下、CO₂をギ酸(HCO₂H)へとヒドリド還元する能力を持つということを見出してきました^[1,2]。

次としては、「試薬を犠牲にすることなく、有益な

物質変換反応と共役した有機ヒドリド貯蔵系を如何にして構築するか？」とし、日々、暗中模索しているところに、学生Tくんが筆者のグループで研究をすることとなりました。新しい配位子や錯体を作って物性や反応性を調べてみたい、とのTくんの意気込みにも答えるべく、NAD⁺モデル配位子 pbn^[3]を持つ新規亜鉛錯体の合成に取り組んでもらいました。既知とはいえ何段階もある配位子合成を突破し、ようやく亜鉛錯体を合成するところまでたどり着きました。しかしながら、亜鉛錯体の粗生成物をアルコール溶媒中で再結晶する度、得体の知れない不溶物が毎回生成し、原因や解決策も何も思い浮かばず、錯体を精製するのに非常に手間取る状況となってしまいました。

そのような中、Tくんは、何とかしたいとの一心でか、我武者羅に再結晶をやりくり、とうとう自分の実験台スペースを埋め尽くし、(たまたま空いていた)共通スペースである戸棚の中のスペースにもどんどん(許可なく)手を出していきました…。その結果、暗所である戸棚の中で再結晶した時だけ不溶物ができない、ということにTくんは気がづきました。これをきっかけに、この亜鉛錯体はアルコールを光酸化する能力があるのでは？と仮説をたて、二人で実験を行ったところ、アルコールを含む亜鉛錯体溶液に 370 nm 以降の光を照射すると、一級アルコールは対応するアルデヒドに、二級アルコールは対応するケトンへと化学量論的に二電子酸化することができ、亜鉛錯体自身は二電子還元錯体種へと変化することが明らかとなりました^[4]。TEOA など犠牲還元試薬を電子源とするのではなくアルコールの分子変換を伴った有機ヒドリド貯蔵系の構築が現実味を帯びた瞬間だったと捉えています。

今後、このTくんのセレンディピティ的人工光合成研究をシーズとし、アルコールの分子変換で満足することなく、水を電子源とし酸素・過酸化水素への分子変換を伴った CO₂有機ヒドリド還元反応を担う錯体触媒の開発を目指し、少しでも本新学術領域に貢献できればと考えております。

[1] H. Ohtsu, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 9792.

[2] H. Ohtsu, K. Tanaka *et al.*, *J. Photochem. Photobiol. A* **2015**, *313*, 163.

[3] T.-a. Koizumi, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5891.

[4] H. Ohtsu *et al.*, *in preparation*.