



水素ラジカル？！

中央大学 張 浩徹

新任として着任後早々に「水を分解する触媒を作りなさい」との指令を受けた。No idea であった。No action は御法度だろうから、水分解とは？からはじまり最近の研究動向を調べることにした。元々流行りの研究には絶対に手をつけたくない性格であったことから自身も自身が研究していたレドックス活性配位子を水分解に資する電子・ホール・プロトンプラーとして利用できないかと自分に言い聞かせた。

当時の博士後期課程の学生及びポストドク1名と共に真剣に一から考え、時には朝まで酒を浴びながら議論し（翌日には忘れてる）、出来ることから実験を始めた。如何にオリジナリティを出しつつ水分解に必要な多電子移動系を構築するか。絞り出したアイデアは、金属及び配位子中心で多段階の電子移動を示す錯体ユニットを金属イオンにより集積化する戦略であった。水分解にはかすりもしなかったが、特徴ある多電子移動を示す化合物を発表することができた (*Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 2859, *Dalton Trans.*, **2012**, *41*, 8303, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2015**, *88*, 74, *Dalton Trans.*, **2015**, *44*, 14304, *Chem. Eur. J.*, **2017**, *23*, 9919)。また、関わった二人を大学で研究できる人材として輩出できたことがせめてもの救いであった。

やけくそでは無いにしろ、光反応もトライした。幸運な事に、紫外線の照射により有機配位子内の電子とプロトンが光放出され水素分子として発生する反応を見つけることができた。ダメ元で JACS に投稿し、前任校を離れ、茨城県大洗のフェリー港に到着すると Editor から No revision で Accept のメールが届いていた。Front Cover と

Spotlights のおまけ付きであった (*J. Am. Chem. Soc.*, **2013**, *135*, 8646)。

これらの結果を機に新天地でその機構に関する実験を学生にしてもらったところ、水素ラジカルが光発生している結果が得られた。制御不能な水素ラジカルと失笑され続けたが、何よりも純粋に実験に打ち込む学生が次々に新反応を見つけてくれた。配位子に溜まっている電子とプロトンは光照射により水素ラジカルとなり放出され、後続反応により水素分子を発生する一方、メタノールが共存しているとこれを脱水素化することがわかった (*Nat. Commun.*, **2016**, *7*, 12333)。無水メタノールの光脱水素プロセスには何社かの化学メーカーも興味を示してくれ希望を感じた。最近では、1 atm の CO₂ 共存下の室温で塩基、金属、活性試薬を用いること無く、芳香環の C-H を活性化し、カルボキシル化できることも見つけることができた (*Sci. Rep.*, **2018**, *8*, 14623)。

これらの結果を国内外で発表すると、「そんな単純な系でそんな反応が進むのか」と度々コメントされる。無能が故に単純系で研究をしているだけだが、個人的には心地よい。Game Change, Innovation 等を耳にしない学会が無いご時世だが、お構いなしにオリジナリティを育てていければと思っている。

幸運にも昨年度から発足した新学術領域研究 ハイδροジェノミクス (<https://hydrogenomics.jp/>)にも加えて頂き、これまでとは異なる環境、人々と"水素"について楽しく研究できる機会をいただけている。

運命のいたずらだろうか、今年度から水分解を専門にするスタッフが加わった。Let's try it !