



## 緻密に制御された反応場の可能性と新たな挑戦

東京科学大学 藤崎寛人

東京科学大学にて助教として務めております、藤崎寛人と申します。この度は、ニュースレターへの寄稿の機会をいただきまして、誠にありがとうございます。

私は筑波大学理工学群および同大学大学院理工情報生命学術院にて、小島隆彦教授、石塚智也准教授、小谷弘明助教のご指導の下、学士から博士後期課程および博士研究員の7年間、酵素の機能を模倣した鉄錯体触媒による水性媒体中における基質酸化反応に関する研究に取り組んできました。

天然ガスに豊富に含まれるメタンは、二酸化炭素よりも大きな温室効果を示す気体であり、排出量は年々増加しています。また、メタンは運搬が困難であることから、化学原料および燃料としての利用には解決すべき多くの問題があります。さらに、メタンは最も不活性な炭化水素化合物であり、生成物であるメタノールの方が酸化されやすいため、過剰酸化を抑制しつつメタンをメタノールへ選択的に変換することは、高難度な反応であるとされています。

自然界では、水溶性メタンモノオキシゲナーゼ(sMMO)という酵素がメタンからメタノールへの選択的な変換を行っています。その活性部位には、タンパク質を構成するアミノ酸残基によって形成される疎水場が配置されており、二核鉄中心における酸化活性種の生成に必要な酸素と基質であるメタンを活性点近傍へと運搬し、捕捉することによって高効率かつ高選択的な酸化反応を実現しています<sup>1</sup>。

そこで私は、水溶液中において高い酸化活性を示す *N*-ヘテロ環状カルベン(NHC)配位子を有する鉄錯体<sup>2</sup>に、sMMOの活性部位周辺の構造に触発された、アントラセニル基による疎水場を第二配位圏に配置した鉄錯体を触媒とし、水溶液中でメタンを鉄

中心近傍に捕捉して酸化し、親水性酸化生成物であるメタノールを水層に排出する「キャッチ・アンド・リリース酸化」戦略によるメタンの触媒的酸化反応系を開発しました(図1)<sup>3</sup>。この方法では、水溶液中において触媒中の疎水場が疎水性基質であるメタンを捕捉し、電子移動酸化剤によって酸化活性種である鉄四価オキソ錯体が生成した後、メタノールへと酸化されると推定しています<sup>3</sup>。このことから、酵素の機能を模倣し、緻密に制御された反応場を有する触媒が紡ぎ出す、小分子変換反応の新たな可能性を窺い知ることができました。

今年度4月からは、東京科学大学にて中島裕美子教授の下で助教として務めており、「有機無機ハイブリッド材料を担体とする複合触媒を用いた選択的かつ効率的な酸化還元反応の開発」に取り組んでいます。これまで行なってきた反応場の制御を固体触媒へと応用すると共に、小分子変換反応のターゲットをメタンだけではなく、二酸化炭素へと拡大し、挑戦していく所存です。

末筆にはなりますが、これまでお世話になりました皆様方に感謝申し上げますと共に、今後とも読者の皆様方も含め、ご指導ご鞭撻のほど、よろしくお願い申し上げます。

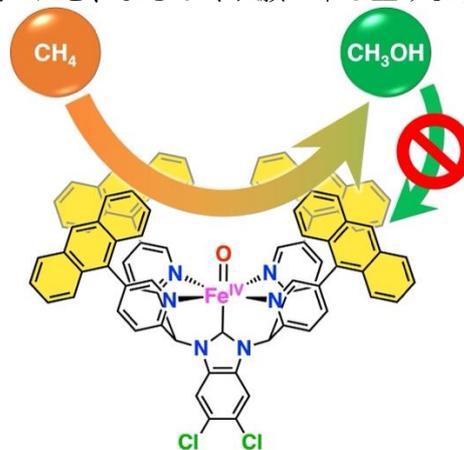


図1. メタンのキャッチ・アンド・リリース酸化

[1] R. Banerjee, J. D. Lipscomb, *Acc. Chem. Res.* **2021**, *54*, 2185. [2] H. Fujisaki *et al.* *Chem. Commun.* **2020**, *56*, 9783. [3] H. Fujisaki *et al.* *Nature* **2024**, *616*, 476.