



名は体を表す

立教大学 菅原大地

「名は体を表す」という言葉を耳にしたことがある人は多いかもしれない。「名がそのものの実態を表している」という意味の慣用句で、仏教に由来する言葉だという。普段は何気なく使われる言葉だが、研究生生活の中でこの言葉を思い出す場面は少なくなかった。本稿では、これまでの研究をこの言葉とともに振り返りたい。

私は、現在所属する和田研究室で修士課程まで研究を行った。この課程では、環拡張ポルフィリンの一種である二重 N 混乱ヘキサフィリンを支持配位子とした二核鉄錯体 (Fe_2DNCH) を用い、水の酸化反応を検討した。この錯体は、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+} / \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ を用いた光酸素発生系において、触媒回転数 (TON) = 2730、触媒回転頻度 (TOF) = 8.7 s^{-1} を示し、卑金属元素を用いた錯体触媒として当時最高水準の活性を示した。

しかし、この研究を単なる「チャンピオンデータの更新」として終わることには、あまり心を惹かれなかった。なぜ高活性を示すのか、その理由を知りたかったのである。この錯体が通常のポルフィリン錯体と大きく異なる点は、鉄イオンを二つ有していることであった。そこで私は、「二核鉄構造が酸素発生反応にどのような優位性をもたらしているのかを明らかにすること」を研究目標に据えた。研究目標が定まると、次にやるべきことも自然と明確になった。二つある鉄イオンのうち一つを、酸化還元不活性な亜鉛イオンに置換した錯体と比較すればよい、と考えたのである（今思えば、先生方にうまく導いていただいていたのかもしれない）。実際に合成した FeZnDNCH 錯体について触媒活性を評価したところ、TON = 180、TOF = 1.4 s^{-1} であった。すなわち、鉄中心が一つ減少すると、TON は約 1/15、TOF は約 1/6 にまで低下した。この結果から、二核鉄構造の優位性は、単なる活性点数の増加だけでは説明できないことが

示された。詳細は割愛するが、電気化学測定および庄司光男先生にご協力いただいた DFT 計算の結果から、二つの鉄イオンはどちらも Fe^{IV} まで酸化されるが、うち一つは電子吸引性部位として働き、活性点側の $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$ 種の求電子性を高め、O-O 結合形成過程の活性化障壁を低下させる役割を果たしていることが明らかになった。二つの鉄中心が独立に働くのではなく、協奏的に機能することで、貴金属錯体に匹敵する高い活性が実現されていたのである。これは、卑金属錯体触媒設計における一つの有効な戦略を示した結果だと考えている。

後期課程では、バナジウムチオニトロシル錯体を対象とした研究に取り組んだ。構造解析例が一例しかないという希少性は本研究に着手する契機となったが、「希少である」という事実だけでは、この研究の本質を十分に語ることはできない。最終的には、電子構造の理解に基づいてチオニトロシル配位子の反応性を考察することで研究の輪郭を捉え、これまで報告例の少ない、あるいは前例のない反応性を見出すに至った¹。こうして、「チオニトロシル配位子を有するバナジウム錯体の電子構造と反応性に関する研究」と題した博士論文としてまとめ、学位取得に至った。

これまで紹介してきた研究は、和田亨先生、中藪孝志先生 (博士前期課程)、川口博之先生、石田豊先生 (博士後期課程) の根気強いご指導によって形になったものである。そのおかげで、一つひとつの研究について「こういう研究である」と語れるところまで辿り着くことができた。

思い返してみれば、「闇実験」と称したまま、まとまりを得られなかったテーマは、興味深いきっかけや現象こそあったものの、その本質を十分に捉えきれなかったのかもしれない。だからこそ、私の研究にも、いつの日かその本質をよく表す「名」を、自ら与えられるようになりたいと思う。最後に、寄稿の機会をいただいたことに心より感謝申し上げます。

1. D. Sugawara, Y. Ishida, H. Kawaguchi, *Chem. Eur. J.* **2025**, *31*, e202501390.