



プロトンを自由自在に操る

東京工業大学 小杉健斗

プロトンを自由自在に操る。これは私の研究者としての生涯目標であり、人工光合成反応に出会ったきっかけでもある。本稿では私がプロトンに興味を持った経緯とこれまでの研究を振り返り、最後に今後の展望を述べたい。

学部 1 回生の頃に量子力学の教科書でトンネル効果を学び、感銘を受けた^[1]。この不思議な現象を化学反応に生かすことはできないか、そんな野望を抱いた。それからしばらく経った学部 3 回生の頃、再び衝撃を受ける機会があった。大学の図書館で何気なく手に取った本に「プロトン移動反応ではトンネル効果が顕著である」という記述があったのだ^[2]。これを機に、私はプロトン移動反応を研究することを決心した。

そこで私は修士課程で同志社大学から京都大学に移り、分子理論化学講座を主宰する佐藤啓文先生のご指導の下で「原子核の量子効果を考慮した凝縮系化学反応のための新規理論開発」に取り組んだ。プロトンは軽原子であるためゼロ点振動やトンネル効果といった原子核の量子効果が顕著である。またプロトン移動反応は周囲の環境、すなわち反応場の効果の影響を大きく受ける。故にプロトン移動反応を理論的に正確に記述するためには「量子効果」と「反応場の効果」を考慮した方法が不可欠である。しかし、計算コストと精度を両立しながらこれら二つの効果を考慮した反応解析は既存の理論化学の方法では難しかった。そこで私は半経験的密度汎関数理論と経路積分法、統計力学を融合し、この問題の解決策の 1 つとして提案した^[3,4]。

理論化学の研究を進める過程で私は、「分子論的解釈に基づいて効率的なプロトン移動反応を設計してみたい」と考えるようになった。そのことを佐藤先生に相談すると、「ならばいっそ自分の手で作ってみては」というアドバイスをいただいた。そ

こで博士課程では正岡重行先生(大阪大学)の研究室の門を叩き、人工光合成反応の基礎に関する実験化学の研究を始めた。人工光合成反応は酸化反応(水の酸化)と還元反応(CO₂還元)の二つの半反応で構成され、その本質はプロトン・電子移動反応が担う。私は理論化学で得た「量子効果」と「反応場の効果」の知見を基に、これら半反応の触媒設計指針の革新に挑んだ。

まず、鉄ポルフィリン錯体を用いた電気化学的 CO₂還元反応(CO₂ + 2H⁺ + 2e⁻ → CO + H₂O)をケーススタディとして反応場の効果が触媒活性に及ぼす影響を調べた。カウンターアニオン交換反応によって鉄ポルフィリン錯体の溶解性を向上し、種々の溶媒系における触媒活性を調査した。その結果、鉄ポルフィリン錯体系で従来用いられてきた溶媒(*N,N*-ジメチルホルムアミド)と比較してアセトニトリルを用いると触媒活性が劇的に向上することを発見した^[5]。また、光捕集と CO₂捕集を促進する多機能性反応場を有する分子性フレームワーク触媒の開発にも従事し、可視光照射下で高い CO₂還元活性を示すことも見出した^[6]。これらの研究成果はプロトン移動反応系における反応場の効果の重要性を実験化学的に実証した例であり、博士課程進学当初の目標達成に向けて一步前進した。

今後の展望として取り組むべき課題が 2 つある。1 つ目は上述の実験成果に対する分子論的解釈である。これについては JSPS 海外特別研究員として Yale University の Prof. James Mayer の下で研究を行い、一定の進捗が得られている。2 つ目はプロトンの量子効果に関する実験的検討である。現状は試行錯誤の段階であるが、現職(東京工業大学 理学院化学系 近藤研究室 助教)で成果を上げたいと夢見ている。

最後になりますが、ニュースレター編集委員の先生方、またこれまで研究生活で関わった全ての方に深く感謝申し上げます。

[1] J. J. Sakurai, 現代の量子力学(上), 吉岡書店, 1989. [2] 中村宏樹, 化学反応動力学, 朝倉書店, 2004. [3] *J. Chem. Comput. Theory*, **2019**, *15*, 4965. [4] 分子科学会優秀講演賞(2018) [5] *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*, 22070. [6] *J. Am. Chem. Soc.*, **2023**, *145*, 10451.