

Newsletter

文部科学省 共同利用・共同研究拠点 触媒科学計測共同研究拠点 大阪公立大学 人工光合成研究センター 発行責任者:天尾 豊(センター所長) 編集責任者:松原 康郎・藤井 律子

Ø

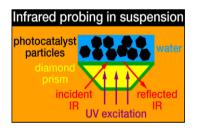
拠点共同研究を振り返って -- 大西洋先生インタビュー --

来る 2024 年度も、触媒科学計測共同研究拠点(以下、拠点)における共同利用・共同研究の第1期募集が行われる予定です。今回は、本拠点の前身である「人工光合成研究拠点」の頃よりしばしば参画されている、神戸大学の大西洋 教授にこれまでの共同研究の様子を伺いました。

拠点共同研究に応募するきっかけ

(大西) 初めて応募したのは 2017 年度でした。受入研究者である吉田朋子先生は、触媒討論会等でお互いの研究内容を知り合っていたものでしたから、「吉田研の反応速度の測定装置を使って、私の所で予め計測評価していた光触媒の反応速度を測定させてください」という形で共同研究に応募し、採択されました。私の研究室では光触媒表面の分光学的測定—例えば励起キャリア濃度—をやっておりますが、触媒の研究をやっている以上、反応速度の計測をやらないと研究が完結しな

いので、その点、目 的がはっきりして いたのは共同研究 をスムーズに始め るために良かった なと思います。^{編集注)}



三年継続後、新規テーマで再応募

(大西)21年度は、逆に、吉田研がお持ちの良い光触媒候補を神戸大で分光計測するという新規課題を立ち上げました。吉田先生や大阪市大(当時)の学生が私の研究室に訪れて計測するという内容で、今後の研究の方向性を探りました。そこで、酸化ガリウムに候補を絞ることができ、22年度及び23年度での共同研究につながっています。受入研究者も酸化ガリウムを得意とする若手の山本宗昭先生となりました。23年度採択課題では、シンクロトロン(分子研UVSOR)を使って、酸化ガリウム光触媒の軟エックス線吸収分光に挑戦します。固体触媒の分野では測って意味のあるものを見つけるのも難しいことなので、お互いが得意

とする「材料」と「計測」を持ち寄って共同研究 できたことは大変良かったです。

参画した学生への影響

(大西) 学位研究に関係した学生は1名でした。学生は、教員が思う以上に「研究室の壁」みたいなものを感じていることが多いのかなと思います。外部の研究室に出向き、有意義な測定ができたことは、色々な人と出会って協同で仕事を遂行する貴重な経験となったのではないかと思います。吉田研の学生さんは、多数参画して下さいました。(吉田) お互いの装置について外部の人に教える/教わるという経験を通して、自然に相手への感謝の気持ちが産まれていたのが印象的でしたね。(編集) お話、ありがとうございました。

*編集注: 17年に採択された研究の題目は、「金属ドーピングしたタンタル酸ナトリウム光触媒の励起電子量と定常反応速度の相関」となっており、二つの研究室の得意とすることが表されています。



拠点構成員が注目している論文等

1. ACS Catal. 2023, 13, 14221.

ブレンステッド酸を利用したグルコースから 5-ヒドロキシメチルフルフラール(HMF)への直接合成について。少量の水を添加したメチルイソブチルケトン(MIBK)溶媒中で、74%の HMF 収率が達成された。MIBK は、グルコース環の酸素(O5)の選択的なプロトン化によりピラノース環の開環を促進し、非環式機構経路による脱水が可能となる。

(陳 鵬茹 / 化学バイオエ学)

2. J. Am. Chem. Soc. 2023, 145, 11818.

スルホ基の動的な配位と脱離が、Ru 錯体の酸素発生に対する触媒活性向上に寄与することを明らかにしている。配位結合したスルホ基はRuイオンの電子密度を上げ、高原子価の反応活性種の生成電位を低下させる。さらに脱離したスルホ基は基質の水分子のプロトン脱離を促し、反応を高速化する。これらの特徴はプロトン共役電子移動を伴う他の触媒反応へ応用することも期待できる。 (中薗 孝志/ 錯体化学)



このニュースレターは、拠点活動の一環として年に4回程度発行予定です。拠点では共同研究を募集していますので、ご興味をお持ちの方は、まずは人工光合成研究センターの教員までご相談ください。お問い合わせお待ちしています。





Newsletter

Joint Usage/Research Center for Catalysis Research Center for Artificial Photosynthesis at Osaka Metropolitan University Chief editor: Yutuka Amao Editors: Yasuo Matsubara, Ritsuko Fujii



Taking an inventory of the Collaborative Research

In the coming fiscal year 2024, the first call for applications for the Joint Usage/Research Center for Catalysis (hereinafter referred to as "the Center") is scheduled to be held again. We interviewed Prof. Dr. Onishi at Kobe University, who has often participated in the Center since its predecessor, the joint Usage/Research Center for Artificial Photosynthesis.

What prompted me to apply for joint research?

(Onishi) The first time I applied was in 2017. I was already acquainted with my host researcher, Prof. Dr. Yoshida, through CATSJ Meeting, etc., so I applied for the collaboration by saying, "Please let me measure the reaction rate of photocatalysts that I had measured and evaluated beforehand using the (net) reaction rate measurement equipment in Yoshida's lab," and it was accepted. My laboratory handles spectroscopic measurements (e.g., excitation carrier concentration) of photocatalyst surfaces, but as long as we are doing research on catalysts, the research is not complete without measuring reaction rates, so I think it was good that we had a clear objective in that respect to start the joint research smoothly.

Reapplication for under a new theme

(Onishi) In 2009, vice versa, we launched a new project to make spectroscopic measurements of good photocatalyst candidates that Yoshida's lab has at Kobe University. It involved Dr. Yoshida and students from Osaka City University visiting my laboratory to make measurements, and we explored the direction of future research. We were able to narrow down the candidates to gallium oxide, which led to joint research in 2010 and 2011. In the proposal adopted in 2011, we will try soft X-ray absorption spectroscopy of gallium oxide photocatalysts using a synchrotron. In the research field of solid catalysts, even finding something meaningful to measure is difficult, so it was very good that we could collaborate by bringing our strengths (materials

and measurement) together.

Effects on the participated students

(Onishi) There was one student involved in the degree research. I think that students often feel a kind of "laboratory wall" more than faculty members think. Still, I believe that visiting outside laboratories and making meaningful measurements was a valuable opportunity to meet a variety of people and carry out work in cooperation with them.

(Yoshida) I think it was also good for students that the process of teaching and being taught about each other's equipment by outsiders naturally engendered a sense of appreciation for others.



Literature and People That Are of Interest to the ReCAP Members

1. ACS Catal. 2023, 13, 14221.

Brønsted acid could solely catalyze glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF) without the addition of Lewis acid for the isomerization to fructose. A 74% yield of HMF has been achieved in a methyl isobutyl ketone (MIBK) solvent doped with small fractions of water. MIBK selectively protonates the glucose ring oxygen (O5), which facilitates the opening of the pyranose ring and allows dehydration via a water-enabled acyclic mechanism pathway.

(Pengru Chen / Chemistry and Bioengineering) **2.** *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 11818.

The dynamic coordination/de-coordination of sulfonate groups contribute to improv the catalytic activity of the ruthenium complex for water oxidation. The weekly coordinated sulfonate groups increase the electron density of the ruthenium ion, which decrease the potential for the generation of high-valent active species. Additionally, the dissociated sulfonate groups promote proton dissociation of substrate water molecule. These unique properties of the labile sulfonate group are expected to be applicable to other related proton-coupled electron transfer reactions.

(Takashi Nakazono / Coordination chemistry)



The newsletter is published four times a year as a part of ReCAP's activities. Our center <u>calls for the joint-research project</u> several times a year. If you are interested, please first consult with a ReCAP faculty member. We look forward to your active participation!