



水の酸化錯体触媒の研究は 今が正念場

新潟大学 坪ノ内 優太

人工光合成では、水素ガス等の有用な還元生成物を生産する際に、水の酸化反応により電子を獲得する必要があります。そのため、水の酸化を効果的に促進する触媒の開発が重要です。金属錯体は、多種中心金属と多様な配位子設計により、触媒活性部位の幾何構造や電子状態を比較的容易に制御できるため、水の酸化触媒として注目されている材料の一つです。

これまでの水の酸化錯体触媒の研究を振り返ってみると、大きく4つのフェーズに分けることができます。

- ① ルテニウム (Ru) 二核錯体を中心とした多核錯体の開発：1982年に Meyer らによって最初の分子性水の酸化触媒である Ru 二核錯体 (通称、blue dimer)¹が発見される。以降、約30年に渡り二核あるいはさらに多核の金属錯体が重点的に研究された。
- ② 貴金属単核錯体の開発：2005年頃から Ru やイリジウム (Ir) などの貴金属単核錯体が高活性な水の酸化触媒として働くことが報告され始める。活性サイトが1つになったことで機構的研究が急速に進展した。
- ③ 卑金属錯体の開発：Ru や Ir 錯体の研究で得られた知見を活かした卑金属錯体の開発が2010年頃から活発になる。これまでに第一遷移系列の Mn~Cu の5つの卑金属元素を用いた錯体で触媒活性が確認されている。²
- ④ 錯体の複合化・電極応用：人工光合成システムの構築に向けた取り組み。錯体を電極表面に固定化することで水の酸化アノード (または光アノード) の開発が進められている。^{3,4}

私が九州大学の酒井健先生の研究室で水の酸化錯体触媒の研究を始めた頃は、③の卑金属錯体の研究が世界的に盛り上がっており、毎週のように新しい錯体が報告されていました。最近はというと、④の錯体の複合化に関する研究は見かけますが、当該分野の論文数は減少傾向で、次なるフェーズを模索しているといった状況です。一方で、金属酸化物などの不均一系水の酸化触媒の論文が急激に増えており、現在私が所属する八木研究室でも優れた触媒性能を示すアノード材料が見出されています。光合成の水の酸化反応のメカニズムを紐解く上でも錯体触媒の研究は重要であり、今後も発展していくことは疑いようありません。ただ、やはり高効率な人工光合成システムの必須要素として水の酸化錯体触媒を位置づけるためには、実用という意味での「使える水の酸化錯体触媒」を早く開発しなければなりません。そこで、最近私は、(1)合成が簡単な卑金属錯体で (錯体化学が専門でない人でも作れそうな)、(2)電極表面への固定化が容易な、(3)電極表面で0.1V程度の水の酸化過電圧で働く触媒の開発を目標に掲げています。

水の酸化錯体触媒の研究は今まさに正念場だと考えています。反応機構に立脚した触媒設計を大切にしながら、これまでの常識にとらわれない柔軟な発想で触媒開発に取り組んで参ります。

1. S. W. Gersten, G. J. Samuels and T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, *104*, 4029.
2. A. R. Parent, T. Nakazono, Y. Tsubonouchi, N. Taira, K. Sakai, *Adv. Inorg. Chem.*, **2019**, *74*, 197.
3. Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi, E. A. Mohamed, M. Yagi, *ChemSusChem*, **2019**, *12*, 1775.
4. Y. Tsubonouchi, J. Honta, T. Sato, E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 1416.