



多電子を動かす分子設計

神奈川大学 岡村 将也

光合成では、太陽光のエネルギーにより、水を酸化して電子を取り出し、生体が可能 ATP と NADPH を合成している。この光合成の過程に習って、水を酸化し電子を効率的に取り出すことができれば、水を還元するなどして燃料となる水素を生産できる。つまり、水の酸化反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) は、人工光合成を達成する上で基礎となる重要な反応である。しかし、この反応は一度に 4 つの電子を移動させる必要があることから、その分子触媒を開発するにあたっては、多電子移動のための戦略が重要となる。そこで、私は多電子移動過程の効率化を志向して、金属錯体を用いた水の酸化反応の触媒開発に従事してきた。本稿では、それらの研究について簡単に紹介させて顶きたい。

私は 2010 年に九州大学の酒井 健 先生の研究室に配属され、水の酸化反応の触媒研究を始めた。このとき取り組んだのは、ルテニウム単核錯体にプロトン共役電子移動 (PCET) が可能な有機配位子 2,2'-biimidazole (H_2bim) を導入するものであった^[1,2]。PCET は電子だけでなくプロトンが同時に移動する反応のことで、電荷の変化を抑えて効率的な電子移動が可能となる。そこで、配位子の PCET を利用することによって電子移動の更なる効率化を図った。合成した錯体の電気化学測定を行った結果、金属中心の酸化に加えて、配位子由来の酸化が加わり、4 段階の PCET が可能となることが分かった。これにより、本錯体は多電子/多プロトン移動能を有することが確認された。続いて、触媒機能を調査したところ、従来のルテニウム触媒よりも約 0.15 V 小さい電圧で反応が進行することが判明し、PCET の導入が過電圧に有意な影響を与えていると示唆された。

大学院からは分子科学研究所の正岡 重行 先生のもとで、鉄を中心金属に用いた触媒

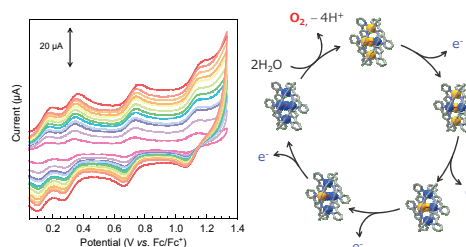


図 1. 鉄五核錯体の多電子移動過程

の開発に取り組んだ^[3]。鉄錯体は既に複数の報告例があったが、いずれも触媒としての安定性や活性に課題があった。そこで私は、多核化による金属イオンの集積が、多電子移動を促進するために重要ではないかと考え、5 つの鉄イオンと 6 つの配位子、1 つのオキソ架橋基から構成された鉄五核錯体を触媒に用いることとした。この鉄五核錯体の電気化学測定を行ったところ、酸化側に 4 つの可逆な酸化還元波が観測され、多電子移動能を有していることが明らかとなった (図 1)。そこで、電気化学的に水の酸化触媒機能を評価したところ、触媒反応の進行が確認され、その反応速度が $\text{TOF} = 1,900 \text{ s}^{-1}$ と極めて高いことが分かった。また、定電位電解では生成物である酸素が 96% の電流変換効率で得られ、高い選択性を持ち合わせていることが判明した。以上から、多電子を移動する反応の触媒において、多核化が 1 つの有効なアプローチではないかと考えられる。

最後に、私は 2019 年 4 月から、神奈川大学の引地 史郎 先生の研究室に助教として着任し、現在は金属錯体触媒ならびに金属錯体の固定化触媒を用いて、炭化水素類の酸化反応を研究している。これまでに得られた知見を組み合わせ、人工光合成の発展にも資する研究ができるよう精進したい。

[1] M. Okamura, M. Yoshida, R. Kuga, K. Sakai, M. Kondo, and S. Masaoka, *Dalton Trans.*, **2012**, 41, 13081–13089.

[2] M. Okamura and S. Masaoka, *Chem. Asian J.*, [Focus Review], **2015**, 10, 306–315.

[3] M. Okamura, *et al.*, *Nature*, **2016**, 530, 465–468.