



反応機構から水の酸化触媒を組み立てる

立教大学 和田 亨

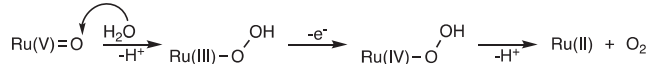
人工光合成とは、

- ①太陽光をエネルギー源とする
- ②水を原料とする
- ③上り坂反応で有用生成物を得る

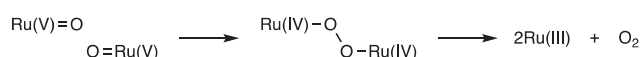
の三つの条件を満たす反応系と定義されています¹。還元反応には幾つかのバリエーションがあるのに対して、電子源は水でなければなりません。燃料電池のようにエネルギーを生成するとき、平衡電極電位が高い酸素分子の四電子還元はカソード反応に必要不可欠です。自然界と同じく、化学物質が循環するエネルギーサイクルを構築するためには、人工光合成の電子源は水でなければならないのです。

水の四電子酸化を触媒する遷移金属錯体として、1982年に T. J. Meyer が二核ルテニウム錯体（通称ブルーダイマー）を報告して以来²、水の酸化触媒としてルテニウム錯体は最も詳細に研究されています。様々な反応機構が提案されていますが、二分子の水から酸素-酸素結合を形成する過程は、プロトン共役電子移動反応により生成した高原子価 Ru=O 種に水（または OH⁻）が求核攻撃する機構と、二つの Ru=O がカップリングする機構に大別できます（スキーム1）³。

(1) 求核攻撃機構



(2) カップリング機構



スキーム 1. 代表的な水の酸化機構

高活性な人工光合成系を構築するには、水の酸化反応は

- ①平衡電極電位付近の電位において（小過電圧）
- ②高い反応速度（高 TOF）
- ③高い触媒耐久性（高 TON）

で進行することが求められます。それでは、求核攻撃機構とカップリング機構のどちらを経由した方が、その目標に近づくことができるでしょうか？その答えは、まだ誰も分かっていません。

反応機構上、考えるべきポイントは(1)酸素-酸素結合を形成する活性種（Ru(V)=O とされているケースが多い）を如何に低電位で発生させるか、(2)酸素-酸素結合を形成する速度の向上、(3)中心金属から酸素分子が解離する速度の向上、などが上げられます。特に(1)を達成する為には Ru=O の電子状態を配位子で制御することが重要です。

沈先生らによって、天然の光合成では、マンガクラスターの Mn-Mn 間で酸素-酸素結合が生成することが解明されたことは、錯体触媒の研究者にとっても衝撃的でした⁴。錯体触媒を用いる利点の一つは、不均一系触媒よりも反応機構の解明が容易であることです。これからは、触媒が最も機能する pH 領域も想定して、反応がどちらかの機構で進行するように、より精密に触媒を設計することが必要になってくると考えています。効果的な分子設計のコンセプトは、自然界の光合成の反

応機構解明にも重要な情報を与えます。その様な研究が出来るように、微力ながら尽力して参ります。

【参考文献】

- (1)石谷治, 野崎浩一, 石田斉編著, 人工光合成 (三共出版)2015, p10. (2) T. J. Meyer, et al. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4029. (3)最近の総説: R. P. Thummel et al. *Chem. Sci.* **2016**, *7*, 6591. (4) JR. Shen, et al., *Nature*, **2017**, *543*,131.