

金属錯体を用いた酸素発生触媒の開発

大阪大学大学院工学研究科
応用化学専攻 教授

正岡 重行

1. はじめに

2019年4月をもって工学研究科応用化学専攻分子創成化学コースの教授を拝命し、吹田キャンパスC5棟1階を拠点に研究活動を開始した。新研究室の立ち上げに際し、応用化学専攻の諸先生方をはじめ、多くの方々にお世話になった。この場を借りて厚く御礼申し上げる。

前任地である分子科学研究所（愛知県岡崎市）においては、准教授として独立した研究室を運営し、金属錯体を用いた人工光合成システムの構築を目的に研究に従事してきた。本稿では、分子研での代表的な成果である「金属錯体を用いた酸素発生触媒の開発」について、その概要を紹介する。

2. なぜ酸素発生反応に注目するのか？

地球上で最も頻繁に行われている化学エネルギーの生産反応は、植物による光合成反応である。光合成反応では、二酸化炭素が還元され炭水化物が合成されるのと同時に、水を酸化して酸素が作られている。後者の「水の酸化による酸素発生」は、炭水化物（化学エネルギーを豊富に含んだ有機物）の生産に比べるとあまり意味のない反応かのようなものである。しかし実際には、この酸素発生反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) により得られる電子 (e^-) が二酸化炭素を還元し、炭水化物を生産している。すなわち、酸素発生反応は、光合成の化学エネルギー生産において「電子の供給」という極めて大きな役割を担っている。

この酸素発生反応によって供給される電子は、人工的な化学エネルギー生産に於いても極めて重要である。太陽光エネルギーから化学エネルギーを生産する未来技術として近年注目を浴びている人工光合成では、酸素発生反応によって水から取り出した電子を利用することで化学エネルギー（水素・メタノールなど）が生産される。すなわち、高性能な人工光合成システムの実現にあたっては、優れた酸素発生触媒の開発が不可欠である。しかしながら、高い活性・耐久性を兼ね備えた酸素発生触媒の開発は現在でも極めて困難であり、人工光合成システムの構築におけるボトルネックであるとされてきた。

3. どのような触媒が必要か？

酸素発生反応は、2種類の大きく異なる反応の連続的

な進行によって起きる。それは、4つの電子が移動する「多電子移動反応」と2つの水分子から1分子の酸素分子を発生させる「酸素-酸素結合生成反応」である。酸素発生反応を効率よく進行させるには、これら2つの反応を共に高効率化させる必要がある。

天然の光合成反応では、酸素発生錯体 (Oxygen Evolving Complex, OEC) と呼ばれる金属錯体が酸素発生反応を高効率で触媒することが知られている。OECは4つのMnイオンと1つのCaイオンが酸素原子で架橋された多核構造を有する¹⁾。この多核構造が、酸素発生に必要な4電子分の電荷を蓄積し、スムーズな多電子移動反応に貢献している。そこで我々は、多電子移動反応を促進するための鍵はこの「多核構造」にあると考えた。次に、OECにおける酸素-酸素結合生成反応について考察を行った。OECの酸素-酸素結合生成メカニズムはまだ完全には解明されていないが、近年の研究成果により、近接したMnイオンに配位した酸素原子間で酸素-酸素結合生成が起きる可能性が高いとされている²⁾。このとき、水分子の活性化によって得られる2つの酸素原子は非常に近接した距離に存在し、酸素-酸素結合生成反応を促進している。すなわち、酸素-酸素結合生成反応促進の鍵は「近接した水分子の活性化サイト」にあると予想される。

4. 鉄五核錯体による酸素発生反応

上記の考察に基づき、我々は図に示す鉄五核錯体を酸素発生触媒として用いることとした。本錯体は5つの鉄イオンと6つの有機架橋配位子 (3,5-ビス(2-ピリジル)ピラゾール) ならびに1つの架橋酸素原子からなる「多核構造」を持つ。5つの鉄イオンのうち中央に存在する3つは、水分子が結合することが可能な配位不飽和構造であり、またこれらの金属イオンは互いに近い距離にある。つまり、「近接した水分子の結合サイト」が存在する。また、金属イオンとして用いられた鉄イオンは、酸素原子との親和性が高く、水分子と迅速に結合すると予想される。

そこで、この鉄五核錯体の酸素発生触媒能を電気化学的な反応条件下において評価した。その結果、電流変換効率は96%、触媒回転頻度 (1つの触媒が単位時間あたりに生成物を生産する回数) は毎秒1900回と、極めて高い活性を有することが分かった³⁾。反応条件が異なるため直接

的に比較することはできないが、触媒回転頻度が植物の光合成における酸素発生速度（毎秒100～400回程度）をも上回る値を示したことは興味深い。

この鉄五核錯体の触媒作用で特徴的な点は、OECと類似性をもった反応機構で酸素発生反応が進行することである。この鉄五核錯体は、5つの鉄イオンのうち1つがIII価、残りの4つがII価の状態として単離される。その状態から1電子ずつ酸化されていき全ての鉄イオンがIII価に酸化された状態（4電子酸化体）を形成する。次いで、水分子の配位ならびに脱プロトン反応により酸素-酸素結合生成の活性種であるオキソ種が生成する。その際、分子内での酸化数の不均化により混合原子価状態をとる。この混合原子価状態から、隣接するオキソ間で迅速な酸素-酸素結合生成反応が進行する。最後に、分子状酸素が解離し、触媒サイクルが閉じる。すなわち、この鉄五核錯体は、OECのように酸素発生に必要な4電子分の酸化力を多核構造中に貯め込み、その酸化力を駆動力として隣接した活性サイトを用いて効率よく酸素-酸素結合を形成させることができる。類似のメカニズムで酸素を発生させる人工的な錯体触媒の報告例はこれまでになく、

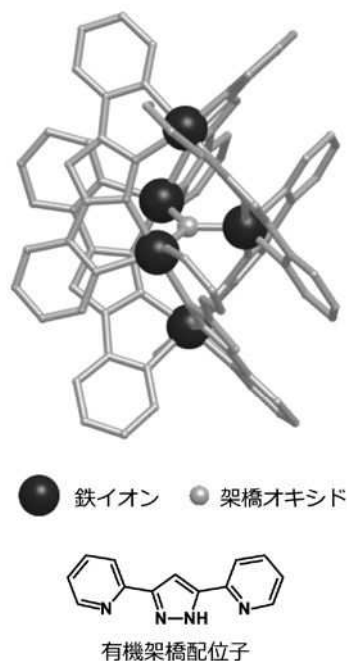


図 酸素発生触媒能を有する鉄五核錯体の構造

天然系と最も類似した機構で水を酸化できる触媒分子であるといえる。

5. おわりに

筆者は大阪府枚方市で生まれ育ったが、学位（工学、京都大学）取得後は15年にわたり関西を離れていた。このところは自分が大阪人であったことを意識することも減りつつあった（月に1回、家族でたこ焼き器を囲んで夕食をとるときに思い出す程度であった）。この度、幸運にも大阪大学にて研究・教育に携わる機会をいただけることとなり、非常に嬉しく思っている。着任してまだ日が浅いが、困っている人を放っておけない大阪人の人情のすばらしさを実感する日々である。応用化学専攻の先生方をはじめとする大阪大学の方々には、右も左もわからない私にとっても温かく接していただき、心より感謝を申し上げます。筆者にとって温かさ溢れるこの大阪の地に戻ってこられたことは、万感の思いである。

今後は、筆者も大阪大学の一員として、その益々の発展と充実に貢献できるよう誠心誠意、教育・研究活動に臨む所存である。まずは、学生が学問・研究を真に楽しみ、成長し、飛躍する環境を提供するように努めたい。このことを通じ、先端の研究領域で世界をリードできる人材の育成を目指すと同時に、社会において活躍できる人材を広く輩出できれば幸いである。また、触媒科学・エネルギー科学の発展に資する学術基盤の構築に向けた挑戦を続け、インパクトの高い独創的な学問を産み出せるよう絶え間なく努力し続けたい。

参考文献

- 1) Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, K. Kamiya, *Nature*, **473**, 55-60 (2011).
- 2) M. Suga, F. Akita, K. Hirata, G. Ueno, H. Murakami, Y. Nakajima, T. Shimizu, K. Yamashita, M. Yamamoto, H. Ago, J. R. Shen, *Nature*, **517**, 99-103 (2015).
- 3) M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature*, **530**, 465-468 (2016).

（同志社大学 工学部 機能分子工学科 平成11年卒、
京都大学 工学研究科 合成・生物化学専攻
13年修士、16年博士）