

分子触媒からのアプローチ

公募C班 和田 亨

2019年9月4日と5日に熱海で行われた「共同研究テーマ策定会議」に参加しました。研究の方向性について再考するきっかけとなった大変有意義な会議でした。私は水の酸化反応を触媒するルテニウム錯体の開発を長年の研究テーマとしていますが、ここで改めて人工光合成研究において、分子性の酸素発生触媒の果たす役割について考えてみたいと思います。

触媒は均一系触媒と不均一系触媒に分類されます。不均一系触媒は固体なので耐久性が高く、再利用が可能な場合も多く、実用的なメリットは非常に大きいです。一方、溶液に溶かして使用する均一系触媒のほとんどは分子です。液体に溶かしてあるという特性上、不均一系触媒に比べると耐久性は低く、再利用も難しいことが多いです（不可能でないですが）。分子性の均一系触媒の最大のメリットは、精密な分子設計が可能であることでしょう。有機合成・錯体合成の技術を駆使すれば、1Åの精度で構造を制御できます。また、さまざまな分光法、電気化学測定法を用いることで、反応に対する詳細な情報を得ることが出来ます。その触媒を用いた反応機構における律速段階が明らかになれば、触媒活性を向上するにはどうすれば良いのか見えてきます。その情報を元に新しい触媒を合成していくのが、分子触媒研究の（古典的ですが）王道だと思います。

いまさらながら「一般論」を書きましたが、人工光合成研究において、水を酸化する分子触媒はどのような役割を果たしているのでしょうか。まずは、酸素発生の機構解明において重要な役割を果たすことが出来ます。天然のPS IIは非常に複雑なので、マンガククラスターの人工的なモデル錯体の性質は多くの知見を与えてくれます（ただし、いままでにマンガンを含む酸素発生を触媒する錯体は数例です）。金属の種類や構造が異なっても、酸素を発生する錯体は反応機構解明に重要な情報を与えます。最初から、ある反応機構を想定して分子設計することが可能であり、必要な情報を抽出することが出来ます。

また、分子化学者としては、全てを分子で組み上げた人工光合成システムを目指したいところですが、難題が立ちだかっています。図1のように、光増感剤と二酸化炭素還元触媒、酸素発生触媒で反応系を構築すると、増感剤の励起寿命に比べて二酸化炭素還元と酸素発生の反応速度が遅いため、還元または酸化された触媒と光増感剤との間に逆電子移動が生じ、著しく触媒活性が低下します。さらに、太陽光の光子密度が低いために、水の酸化に必要な四電子の移動にも困難が生じます。

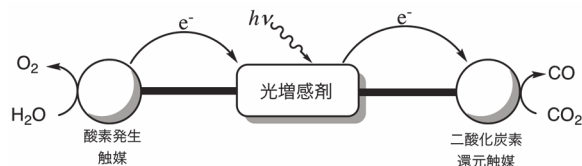


図1. 分子で構築した人工光合成系のイメージ

この問題を正面突破するのも大切ですが（決して諦めてはいません！！）、酸化電極あるいは固体触媒表面へ分子触媒を担持する方法があります。分子触媒にリン酸基やカルボキシ基などの“アンカー”を導入し、酸化電極に結合する方法が一般的です。Meyerらは、TiO₂表面に光増感部位である[Ru(bpy)₃]²⁺と酸素発生触媒を結合した光分解セル（0.2 Vのバイアス）を報告しています¹。ピレンのような大きな芳香族をアンカーとして、炭素電極やカーボンナノチューブにπ-πスタッキングで結合する方法もあります。最近の進展は八木先生らの総説に詳しく解説されています²。半導体光触媒に分子である酸素発生触媒を修飾して助触媒として機能させる場合、半導体光触媒の多くは非常に酸化力が強いため、分子性の酸素発生触媒は金属酸化物になってしまいます。半導体触媒への修飾を指向した分子性の酸素発生触媒は、当初から「酸化にめっぽう強い」こと目指して開発する必要があります。ポリオキソメタレートなどの無機物のみから形成されている分子触媒は有力な候補になりそうです。

分子の研究している立場からは「分子触媒を固体触媒に結合して均一系と同じように機能した」だけでは、（個人的には）研究として物足りなさを禁じ得ません。「固体触媒に修飾したからこそ出来た機能」を創出したいと思います。均一系と、電極表面に修飾した場合の大きな違いは、電子移動の速度が分子の拡散に依存することがなくなることと、電子移動の方向が決まることでしょう。電子とプロトンの移動する方向も考えて、分子設計することにより、まるで、タンパク質中の酸素発生中心のような触媒系が構築できるかもしれません。複合化による新たな機能創出に向けて、微力ながら尽力して参ります。

参考文献

1. L. Alibabaei, M. K. Brennaman, M. R. Norris, B. Kalanyan, W. Song, M. D. Losego, J. J. Concepcion, R. A. Binstead, G. N. Parsons, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2013**, *110*, 20008-20013.
2. Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi, E. A. Mohamed, M. Yagi, *ChemSusChem* **2019**, *12*, 1775-1793.