

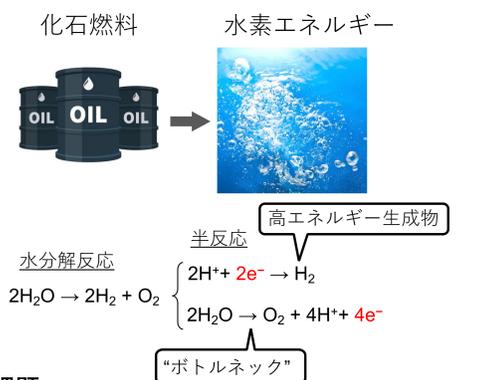
# 分子性触媒による酸素生成反応の素過程抽出に基づく反応機構解析

## 相本雄太郎 (理学府)

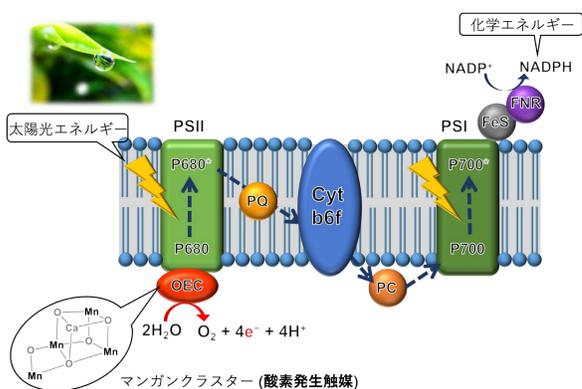
**研究概要:** クリーンエネルギー生産技術である水分解反応の“ボトルネック”と言われる、水の酸化反応の触媒機構を詳細に検討している。水の酸化反応の中でも困難な過程と言われる高原子価中間体の形成が、特殊な電子移動機構、**内圏電子移動機構**により達成されることを明らかにした。この研究を元に水の酸化反応の研究が大きく進むことが期待され、水分解反応を実用化に近づけられると考えている。

### 研究背景と目的

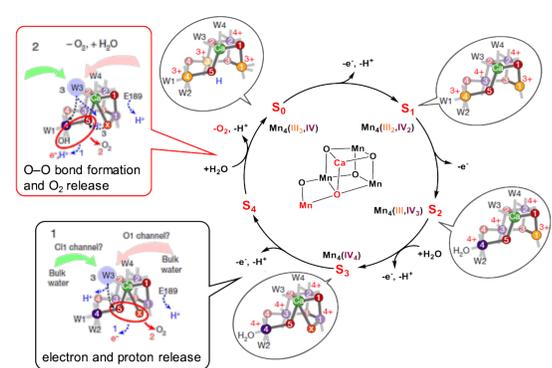
#### 水分解反応における“ボトルネック”=水の酸化



#### 天然光合成：太陽光エネルギー→化学エネルギー



#### 天然光合成活性中心での高原子価形成

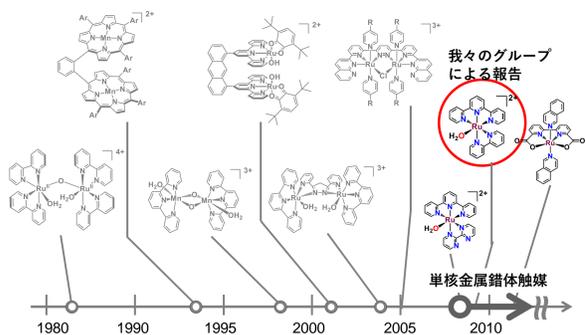


- 天然の光合成反応ではPSII(光合成系II)中のマンガンクラスターが水の酸化触媒として働き、電子引き抜きを行う。
- 引き抜かれた電子は化学エネルギーに変換され、貯蔵される。

- 水の酸化には高い酸化力が必要である。
- マンガンクラスターが光の照射により、高い酸化状態となる。
- 通常、金属イオンが高い酸化状態を取ることは困難である。

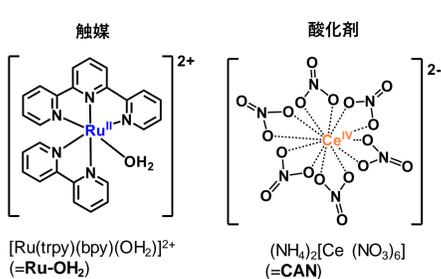
V. K. Yachandra et al., Nature, 201, 563, 421.

#### 人工光合成：分子性の水の酸化触媒の開発



- 1980年代初頭から分子性の水の酸化触媒の研究が始まった。
- 2000年代後半に、反応には1分子あたり1つの金属イオン(単核金属錯体)のみ有する触媒でよいことが見出された。
- その中の1種類は我々のグループが報告したものである。

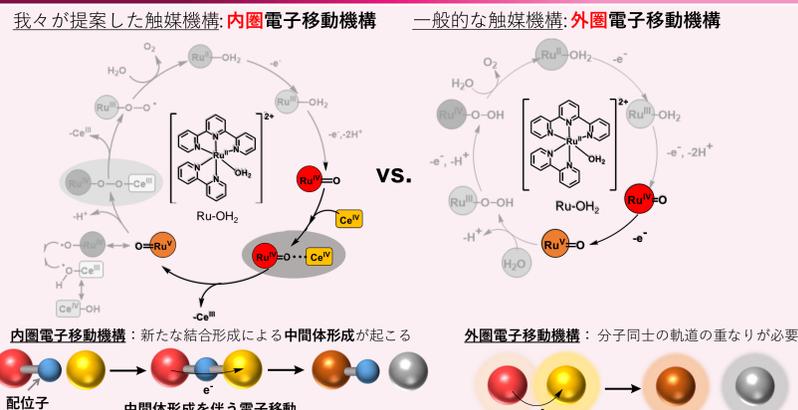
#### Ru-OH<sub>2</sub>：単核の水の酸化触媒



- 本研究で対象とする触媒(Ru-OH<sub>2</sub>)と酸化剤(CAN)。
- 分子性触媒の中では比較的高い活性。
- Ru-OH<sub>2</sub>は単純な構造のため、水の酸化触媒のモデル化合物としてこれまで盛んに研究されてきた。

S. Masaoka, K. Sakai, Chem. Lett., 2009, 38, 182-183.

#### 研究目的：Ru-OH<sub>2</sub>の反応機構 内圏機構vs.外圏機構



- 高原子価状態(本研究ではRu<sup>V</sup>=O)が形成される過程が未だに明らかになっていない。そこで本研究ではRu<sup>V</sup>=Oの形成過程での電子移動に注目し、研究を進めた。
- 内圏電子移動機構は、外圏電子移動機構では熱力学的に起こりにくい電子移動を可能にする。よって、このような電子移動を起こしやすいような分子を設計することで、高い反応性の高原子価中間体を形成しやすくでき、触媒能向上も望める。

### 研究方法と結果

#### 研究方法

- 複雑な触媒サイクル全体から、注目する反応のみを“抽出”することで反応を単純化し、詳細に検討する。
- 本研究では、従来困難であると言われる、触媒反応の中間体を数種類単離することで、その構造的情報を得るにも取り組んでいる。
- 電気化学測定、紫外可視分光法、DFT計算、ESI-TOF-MS他、各種実験・理論計算を駆使して多角的に検証を行っている。

#### 研究結果①：外圏機構の可能性排除

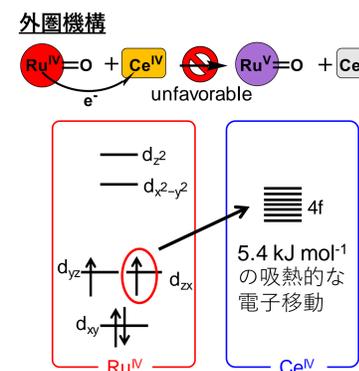


表 1 | Ce<sup>IV/III</sup>, Ru<sup>V/IV</sup>の酸化還元電位

Ce <sup>IV</sup> <sub>red</sub> / V vs. Fc/Fc <sup>+</sup>	Ru <sup>V</sup> <sub>ox</sub> / V vs. Fc/Fc <sup>+</sup>
0.647	0.703

- 電気化学測定、電解UV、TD-DFT計算などにより、CANのCe<sup>IV/III</sup>およびRu錯体触媒のRu<sup>V/IV</sup>の酸化還元電位を調べ、比較した。
- その結果、Ru<sup>IV</sup>=OからCANへ電子移動する際には5.4 kJ/molのアップヒルの反応であり、外圏機構での電子移動は起こりにくいことがわかった。

#### 研究結果②：Eyring plotによる内圏機構中間体形成および脱離過程の確認

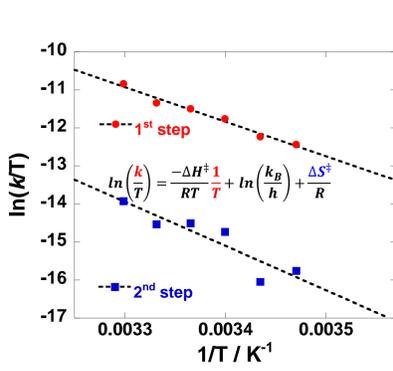
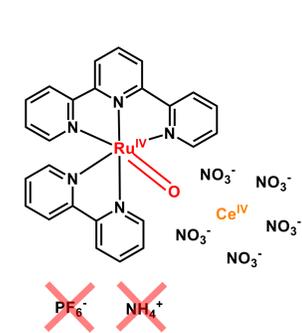


表 2 | Ru<sup>IV</sup>=O/Ce<sup>4+</sup>混合溶液およびその他の内圏電子移動反応の活性化パラメーター

反応の種類	ΔS <sup>‡</sup> / J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup>	ΔH <sup>‡</sup> / kJ mol <sup>-1</sup>
Ru <sup>IV</sup> =O + Ce <sup>4+</sup> (本研究)	1 <sup>st</sup> step... -40, 2 <sup>nd</sup> step... 5.3	1 <sup>st</sup> step... 75 / 2 <sup>nd</sup> step... 97
[(L <sup>H</sup> )Cu(thf)] <sup>+</sup> + O <sub>2</sub>	-45	7.6
[Fe(edta)(H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup> + cyt c <sup>III</sup>	-80	21

- Ru<sup>IV</sup>=OとCANの反応速度定数から、Eyring plotを作成した。
- この反応は1段階の反応ではないことがわかった。さらに1段階目のΔS<sup>‡</sup>が-40 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>で中間体形成を示し、2段階目のΔS<sup>‡</sup>が5.3 J K<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup>で生成物の脱離を示す結果となった。

#### 研究結果③：中間体の捕捉



- Ru<sup>IV</sup>=OとCANとの反応による中間体を単離した結果、Ru<sup>IV</sup>=OとCe<sup>IV</sup>を1:1の割合で含む化合物であることがわかった。
- この結果は、反応に際して内圏電子移動機構における中間体ができている可能性を示唆している。

### 本研究がもたらす効果

- 本研究では、高原子価中間体の形成に、**内圏電子移動機構**が重要な働きをしていることを明らかにした。
- 本研究は高原子価中間体を形成しやすいような分子設計の指針となる。その結果、より高活性な水の酸化触媒を開発可能となる。
- また、触媒反応の中間体を得ながら各ステップを検討するような研究はこれまでになく、複雑な触媒反応の機構研究を行う上での指針ともなり得る。

### 最終的に目指すところ

- 本研究では水の酸化反応における高原子価中間体の形成過程に注目した。
- 水の酸化反応では酸素分子生成時のO-O結合形成過程も重要であり、Ru-OH<sub>2</sub>を用いた系でも明らかになっていない。
- 触媒反応機構全体を明らかにし、さらに新たな高活性触媒設計の指針とする。
- 最終的には、水分解反応研究のプレイクルーとなり、今後の水分解反応研究の発展につながれると考えている。

### まとめ

- 水の酸化反応の触媒であるRu-OH<sub>2</sub>の反応機構の内、高原子価中間体を形成する過程が内圏電子移動機構によるものだという結果を得た。
- 研究方法として、従来困難であると言われる中間体の単離を行いながら触媒過程を検証していった点に研究の新しさがあり、今後の研究展開にもつながる研究となっている。