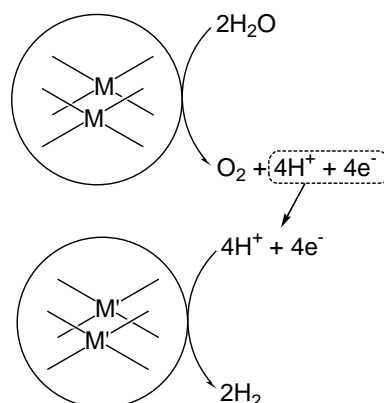


ディビジョン番号	5
ディビジョン名	錯体化学・有機金属化学

大項目	1. 錯体化学
中項目	1-2. 錯体の光物性と触媒
小項目	1-2-4. 金属錯体を触媒とする水の分解反応の現状と展望

概要（200字以内）

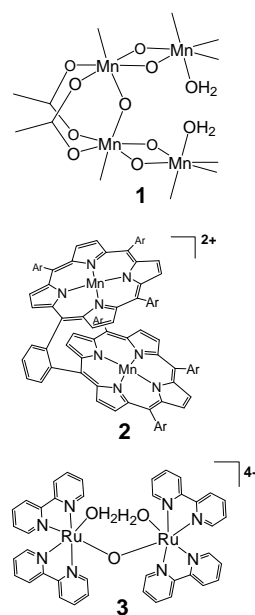
酸素発生側の錯体触媒に関しては、(i) マンガン多核錯体（生体系の模倣物）、(ii) マンガンポルフィリン二量体、(iii) オキソ架橋ルテニウム二核錯体と類縁体の三種の研究に大別され、現状では、ルテニウム二核錯体が最も高活性である。他方、水素発生側の錯体触媒としては、Rh 及び Co 単核錯体、ならびに白金単核及び二核錯体が著名であり、現状では、アミド架橋白金二核錯体が最も高活性であることが知られている。



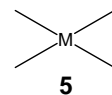
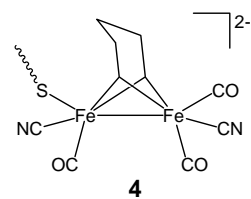
現状と最前線

水の水素ガスと酸素ガスへの分解反応はいずれも活性化エネルギーが高く、適切な触媒の利用が不可欠である。生体系の酸素発生反応（Oxygen Evolving Complex^{1, 2}）や水素発生反応（ヒドロゲナーゼ³）においては、金属多核錯体を活性中心とする各種酵素が触媒として作用している。

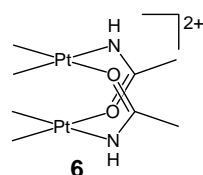
光合成の酸素発生部位には、四核のマンガンクラスター(1)が存在する。Dismukes らは、1 を模倣するマンガン-オキソキュバン四核錯体を合成し、その酸素発生触媒機能について報告した¹。また、成田らは、マンガンポルフィリン錯体を二量化した錯体 2 が酸素発生触媒として効果的であることを見出した¹。最近、八木らは、マンガンオキソ二核錯体を粘土化合物に吸着させることにより、触媒活性と安定度が飛躍的に向上することを報告した。一方、Meyer らが報告した酸素発生錯体触媒であるオキソ架橋ルテニウム二核錯体(3)^{1, 2}は著名であり、その後、数多くの類縁体の合成と機能評価が行われてきた。中でも、Thummel らが報告したジピリジルピリダジン架橋ルテニウム二核錯体は格段に高い活性を有し（最大で 3200 回の触媒回転数）、安定性に優れている点でも注目されている。



他方、水素発生用錯体触媒としては、初期の研究で発見された Rh や Co の単核錯体 (5; M = Rh, Co) が著名であるものの、その反応メカニズムについては推定の域を脱していない。現状で最も高活性な水素生成触媒は著者らが開拓してきたアミド架橋白金二核錯体 (6) である。これまでの研究により、単核錯体 (5; M = Pt) においても、構造と電子状態の制御により、ある程度の活性が発現している。水素生成触媒機能は、金属間相互作用、軌道エネルギー準位、立体効果、電子受容特性などによって制御できることが示された⁴。また、単一分子で光吸収と水素生成を担う光水素発生デバイスの構築も進められている⁴。



M=Rh, Co, Pt, etc.



1. W. Rüttinger and G. C. Dismukes, *Chem. Rev.*, **1997**, *97*, 1-24.
2. M. Yagi and M. Kaneko, *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 21-35.
3. X. Liu, S. K. Ibrahim, C. Tard, and C. J. Pickett, *Coord. Chem. Rev.*, **2005**, *249*, 1641-1652.
4. K. Sakai and H. Ozawa, *Coord. Chem. Rev.*, submitted.

将来予測と方向性

・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題

酸素発生触媒は未発達であり、より有効な触媒の創出が不可欠である。水素発生触媒としては、白金以外の鉄などの安価な錯体触媒の開発が重要である。水の分解反応は、太陽光エネルギー変換を見据え、可視光照射下における光増感剤の電荷分離過程と組み合わせて用いることを想定しているため、水溶液中、光照射下においても安定な錯体触媒の開発が必要である。分解後の自己再生機能を備えた錯体触媒の開発も意義深い。

・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題

発生する酸素分子や水素分子による触媒変質過程もしばしば進行するため、副反応の制御や錯体触媒の耐久性に関する研究が必要不可欠となる。生体系では水一分子の流れをも精巧に制御する機構を備えており、水分子、水素分子、酸素分子、プロトン、電子などの物質循環経路の制御能についても合わせて研究項目として設定し、そのような高度な制御機構を網羅し、水の分解反応を総合的に担う多機能組織体の開発が必要となる。

キーワード

太陽エネルギー変換、水の分解、水素エネルギー、酸素発生触媒、水素発生触媒

(執筆: 酒井 健)