

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	1-3. 生物無機化学
小項目	1-3-3. 高効率化学エネルギー変換に向けての錯体触媒

<p>概要</p> <p>大部分の生物は生存のためのエネルギーを太陽光に依存しており、水分解と炭酸ガス固定の化学変換反応（光合成）とその利用系（呼吸）により完全な循環系を形成している。このシステムは次世代の水素エネルギー社会の規範であり、高いエネルギー効率を示す金属酵素の機能解明は水分解による水素/酸素製造と酸素の水素による還元を効率的に行う（分子）触媒の設計に大きく寄与する。今後、合理的設計に基づく卑金属（分子）触媒の創製が重要となる。</p>	
<p>現状と最前線</p> <p>1. エネルギーの普遍的利用方法 -水分解による水素製造・利用と課題-</p> <p>太陽光や風力など再生可能一次エネルギーを用いた水分解により、二次エネルギー源である「グリーン水素」への変換・貯蔵（化学エネルギー変換）を行い、再び水素を燃料電池により電気エネルギーに変換するプロセスは水素エネルギー社会の根幹である。グリーン水素の製造と利用は地球環境保全と化石資源枯渇の両面より大きな注目を集めている<sup>[1]</sup>。水と酸素の変換過程が四電子酸化還元であることから、この変換が様々な反応過程を取りうるため、最も低エネルギーでの水分解/酸素還元を可能とする「四電子変換過程」を選択的に行うことが困難なことがこれらの反応における大きな課題である。このため水の電解においては標準酸化還元電位より大きな電位（その差は過電圧）＝エネルギーを必要とする。理想的な水の酸化には（分子）触媒上に4個の正孔（ホール）を貯め、一気に水の酸化を可能とする必要がある。一方、水素生成はプロトンの一電子還元過程であり酸化側に見られる様な反応の本質に基づく過電圧の課題はないため、水の分解における課題は酸素発生過程の制御にある。水分解による水素製造法には、電解、光触媒、熱化学法などがあるが、いずれにおいても合理的な水の四電子過程を取りうる触媒利用が高エネルギー効率での水素製造の鍵となる。低電位で水の酸化/酸素発生を可能とする理想的触媒である、葉緑体中の酸素発生中心（OEC）の化学モデル研究とその鍵となる要素を組み込んだ bio-inspired 型触媒、さらにはその実用化に向けての研究が重要課題である。</p>	

## 2. 植物光合成光化学系 II の構造と機能

らん藻等水の分解／酸素発生能を有する光化学系 II の機能と構造については長年の研究の結果、最近になり水分解活性を有する光化学系 II の結晶構造が低分解能ながら発表されている [2,3]。OEC の活性中心には  $Mn_4Ca$  より構成されるマンガンクラスターが含まれ、4 個の正孔の保持と水の酸化に直接的に関与しており、近傍に存在する Tyr 残基 ( $Y_z$ ) がプロトン共役電子移動 (PCET) に寄与している。詳細な OEC 活性中心構造やその反応機構の解明は今後の課題である。

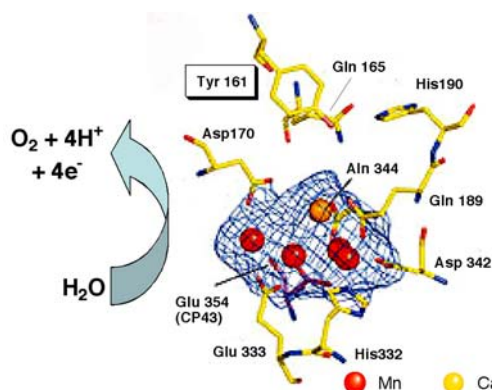


図. 好熱性桿菌 *Thermosynechococcus elongatus* 光化学系 II 中の酸素発生錯体構造図。  $Mn_4Ca$  クラスターが水の四電子酸化を触媒し、Tyr ( $Y_z$ ) が PCET メディエーターとして働いている。

## 3. 水分解錯体触媒研究の現状と今後の課題

OEC 中に含まれる Mn クラスターの化学モデル研究は未解明の OEC 構造と反応機構を明らかにする点から重要であるため、様々な構造モデルが提案されているものの触媒的に水分解を達成した例はない。一方、Mn、Ru 等を含む機能モデル物質が多数提案されており、触媒的な水分解と酸素発生を実現している [1, 4, 5]。次の点が本分野における今後の主要課題となる：①水から酸素 - 酸素結合形成反応機構の解明、②水分解と PCET 機構の関連、③低過電圧での水分解と高い触媒回転数の実現、④卑金属触媒の利用、⑤光電荷分離系との組み合わせによる人工光合成系の構築。

水分解の逆反応である酸素の 4 電子還元とその酵素反応との関連については、本レポート【8 生体機能関連化学・バイオテクノロジー】生体機能関連化学、グリーンバイオ「呼吸代謝系モデルと燃料電池触媒」を参照されたい。

- [1] 成田吉徳, 化学工業, 2007, 58, 39-45. [2] 成田吉徳, 現代化学, 2006, 7月号 (424), 24-30.  
[3] N. Nelson, A. Ben-Shem, *Nature Rev. Mol. Cell Biol.* 2004, 5, 1-12. [4] J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.* 2006, 106, 4255-4483. [5] W. Rüttinger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.* 1997, 97, 1-24.

### 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  
電気化学的条件下、低過電圧での水分解による酸素・水素分別発生を可能とし、高い触媒回転数を達成できる卑金属錯体触媒の実現。
- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題  
光電子移動系と卑金属錯体触媒の組み合わせによる太陽光を用いた高量子収率 (>10%) での水分解と酸素・水素分別発生系の確立およびその実用化。

### キーワード

水素エネルギー社会・光合成・酸素発生錯体・水分解・水素製造

(執筆者：成田吉徳)