



## 金属と配位子の共同作業

立教大学 和田 亨

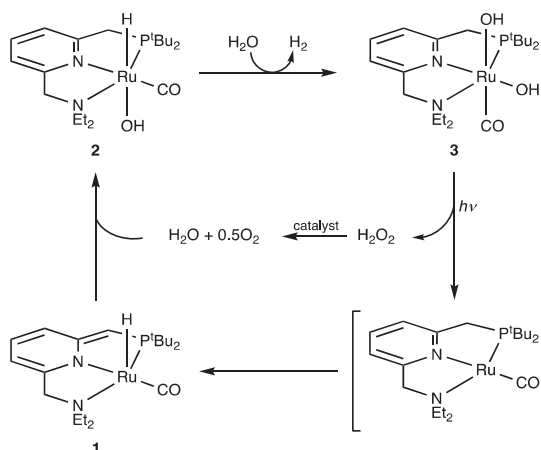
1つの分子触媒で水を水素と酸素に光分解する。これは、我々のような分子性触媒の研究をしている研究者がもつ夢の1つだと思います。しかし、実際には険しい断崖絶壁が幾つも立ちはだかつていて、登頂ルートさえ分からない前人未踏の頂きのようなものです。それは「通常の光反応では、1個の原子や分子は、一度に1個の光子しか吸収しない」(Stark-Einsteinの原理)ので、水を酸素まで酸化するのに必要な4電子を移動させることが出来ないという根本的な理由によります。今回は(形式的にですが)その未踏峰に最も近づいた研究を紹介します。

2009年にD. Milsteinらは、NNPピンスー型配位子を有するルテニウム錯体**1**の水溶液を加熱すると水素を発生し、その後、光を照射すると酸素発生することを報告しました<sup>1</sup>。錯体**1**は至ってシンプルな構造をしたルテニウム錯体ですが、ポイントは配位子にあります。錯体**1**の配位子はピリジン環ではなく、側鎖との間に二重結合があり、Nでルテニウムに結合しています。この錯体**1**は水と反応すると、速やかにヒドロキソ錯体を生成しますが、このときに配位子

の二重結合がプロトン化され、ピリジンになります。この錯体**2**は加熱するとプロトンと反応して水素を発生します。生成した錯体**3**も至ってシンプルな錯体ですが、320-420 nmの光を照射すると、なんと2つのヒドロキソ配位子が還元的脱離して過酸化水素を生成します!! 過酸化水素は不均化して酸素と水になります。一方、生成した形式的にRu(0)錯体は、配位子からのプロトン移動により、元のRu(II)ヒドリド錯体**1**に戻ります。この反応は、正確には触媒反応ではありません。加熱して水素を発生し、その反応が終了した後に光照射し、酸素を発生して元に戻ります。それに、この光照射による酸素発生は、二つのヒドロキソ配位子の還元的脱離を加速したに過ぎないのかもしれない。

しかし、配位子が反応点として関与していることは注目に値します。Ru(II)錯体から二つのヒドロキソ配位子が還元的脱離すると、d<sup>8</sup>のRu(0)を生じますが、非常におこりにくい反応です。この触媒系では、その2電子を配位子に貯蔵した錯体**1**を生成しています。その後も、Milsteinらは、同様の仕組みを利用して興味深い触媒反応を報告しています。最近では、エチレンジアミン+メタノールとエチレンウレア+水素を可逆的に変換することに成功しています<sup>2</sup>。

有機物に電子を貯めるという観点でみれば、天然の光合成のプラストキノンプールを想起させます。酸化還元触媒の観点からも、多電子(あるいは酸化力=ホール)を分子内に貯蔵し、それを一気に使うことが高活性な触媒系を開発する一つのポイントだと思います。分子内に電子(またはホール)を安定に貯蔵するには有機物は有力な候補になりそうです。



スキーム 1. 提案されている反応機構。<sup>1</sup>

1. S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartzburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science*, **2009**, 324, 74-77.
2. Y. Xie, P. Hu, Y. Ben-David, D. Milstein, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2019**, 58, 5105-5109.