



触媒反応場を組み立てる

産業技術総合研究所 洪達超

ガンダムなどアニメの影響で、高校あたりからエネルギーに関心を持ち始め、大学では、「究極のエネルギー源」の太陽を人工的に創る核融合の魅力に取りつかれましたが、所属する学科が、その道とは違う化学系でした。4年生の研究室配属のとき、太陽光エネルギーを化学物質に貯蔵する人工光合成の研究を、大阪大学の福住俊一教授の研究室が行っていることを知り、すぐに配属を希望しました。当時、「不夜城」という噂があり、希望者は意外と少なく、難なく配属が決まり、福住先生のもとで人工光合成に関連した触媒研究をスタートしました。これまでに、水の酸化反応から始まり、水素発生、酸素還元及び二酸化炭素還元と、幅広く小分子の活性化反応に関連する分子触媒や固体触媒の開発に携わってきましたが、人工光合成の難しさと自然界の光合成の偉大さを実感しました。

現在の所属である産総研に着任する際、自然界の酵素の活性中心と光合成システムの電子伝達メカニズムに着目した触媒設計や分子変換を研究したいと考え、分子で反応場を構築し、さらにナノ材料を接合して電子伝達を制御できればと研究を始めました。その中で、最近の研究成果であるヘテロ二核金属錯体について紹介致します。

酵素である[FeNi]ヒドログナーゼや一酸化炭素デヒドログナーゼなどの活性中心の多くは、近傍に異なる二つの金属を持つ錯体や金属クラスターで構成され、それぞれの金属で異なる役割で反応を触媒することが知られています。そのため、もし、CO₂を捕まえるサイトとCO₂を活性化させるサイトを隣に配置した二核錯体を持ってくれば、単核錯体にはない触媒反応場が作れるのではないかと、考えました。実際に、図(a)に示す、骨格配位子とペーツ錯体を組み立てたヘテロ二核金属錯体の設計を試みました。

ヘテロ二核金属錯体の構造を制御するため、骨格配位子に非対称配位子である3,5-bis(2-pyridyl)pyrazolate (Hbpp) に着目しました。Hbpp配位子のピラゾール部位のN-Hが脱プロトン化することによって二つ目の配位サイトが生成するため、逐次的にペーツ錯体を導入できます。この戦略で、最初に合成に成功したのが、第一世代 (1G) のRu-Co二核金属錯体で、単結晶X線構造解析で構造を確定しました(図b)。Ru中心に配位したCl⁻と、Co中心に配位したH₂Oは、いずれも配位子に対して同方向に位置しており、反応場を形成して協奏効果を発現可能です。Ru-Co錯体の協奏効果は、NaBH₄を水素源に用いた1-dodeceneの水素付加反応で確認しました。Ru側はRu^{II}-Hを生成し、アルケンの活性サイトとなり、近接するCoは配位子したH₂Oで反応を促進することを明らかにしました[1]。第二世代 (2G) では、Ir^{III}-M^{II}(M = Co, Ni, Cu)錯体を合成し、ギ酸の脱水素化による水素発生反応におけるヘテロ二核錯体の協奏的効果を実証しました[2]。

最初に思い描いていた、CO₂捕捉と活性化サイトのヘテロ二核金属錯体には未だ至っていませんが、今後3G、4Gでその実現を目指したいです。

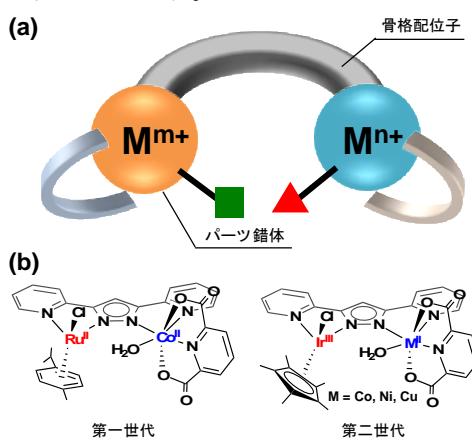


図. ヘテロ二核金属錯体

- [1] Hong, D. et al. *Inorg. Chem.* **2019**, 58, 11284–11288.
- [2] Hong, D. et al. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 11976–11985.