



## 多核クラスター錯体と 分子磁性と水電解

新潟大学 星野哲久

筆者が学部生のときに錯体化学研究室（伊藤翼先生）の門を叩いたのは1998年、ちょうど二次元 CCD 検出器を装備した X 線散乱装置が普及し始めた頃である。大塩寛紀先生の指導のもと、幸運にも当時導入されたばかりの装置（Bruker APEX）を使うことができ、鉄やマンガンなどのクラスター錯体の構造を多数報告することができた。二次元検出器の登場以前はシンチレーションカウンターで反射点を1つずつ測定していく4軸型 X 線回折装置が主流であり、1サンプルの測定に数日を要した。休日・祝日を問わず、仙台の寒空の下、50 L のベッセルで一日2回液体窒素を補給しに行くのが、先輩方の日常であつたらしい。近年の装置がものの10分程度で測定を終えるのを見ると、まさに隔世の感がある。

当時の我々の興味はもっぱら多核錯体における金属イオン間の磁氣的相互作用や電子移動反応などであり、特に筆者は単分子磁石などの量子スピン系に傾倒していたため、合成したクラスター錯体の触媒活性を評価することは全く無かった。しかしながら、当時は分子磁性の論文であっても、Introduction には必ずと言って良いほど Photosystems II への言及があつた。また単分子磁石として有名な Mn<sub>12</sub> 核錯体は中心にキューバン型骨格をもち、生体模倣分子としても注目を集めていた。実際に2017年にはその誘導体が酸素発生触媒として機能することが報告されている。<sup>[1]</sup> PS2 の結晶構造が明らかにされるのは2001年以降のことであるが、それよりずっと以前から、酸素発生錯体の構造や反応メカニズムは ESR や磁化率などの磁気測定・EXAFS などで研究されている。あの難解で複雑な EPR シグナルから、未知なる多核錯体の立体構造がどのように決定されたのか、磁性を専門とし

てきた筆者でさえ想像が付かない。生物学者が化石の断片から恐竜の生態を想像したり、天文学者が天体望遠鏡を使って宇宙の仕組みを明らかにするのに似ている。

筆者は昨年度から新潟大・無機ナノ材料研究室（八木政行先生）に異動し、水電解触媒の開発に携わっている。分子磁性と水電解はまったくの異分野であるように思えるが、前述の通り2つの研究分野には遠からぬ縁があり、ESR などの磁気測定は依然として反応解析における強力なツールである。また金属錯体か無機酸化物かを問わず、触媒反応において量子化学計算の重要性はいわずもがなで、筆者もバルク固体の量子計算を始めることになり、図らずも固体物性研究の経験が役立つこととなった。

それにしてもスパコンはすごい。振動解析で数百個のジョブを与えても、並列計算であつという間に終わってしまう。ただし混み合っていると順番待ちで数日待たされることも多い。さらに調子によって様々な組成や構造・メカニズム・反応サイトを試していくと、あつという間に計算量が増えて手に負えなくなる。これを Python や Jupyter Notebook でスマートに処理するのが令和のやり方であるらしい。筆者は20年近く Igor や awk のような簡易言語だけで事を済ませてきたが、一念奮起して新しい環境を試している最中である。ただしこれで本当に仕事が速く終わるようになるのかは、まだ良く解っていない。

筆者がこれまで携わっていた分子磁性や有機結晶分野と比べると、人工光合成は社会的インパクトが大きく、非常に競争の激しい研究分野であると感じている。常に膨大な数の論文と実験結果が発表され続け、あつという間に旧聞に属してしまうという、新参者には厳しい分野でもある。幸いにも研究室の設備は非常に充実しており、ぜひとも新天地で新しい触媒錯体化学を打ち立てたいと思っている。

[1] G. Maayan, N. Gluz, G. Christou. *Nat Catal*, **2018**, *1*, 48-54,