



金属イオンと配位子の協奏作用

大阪公立大学 中菌 孝志

大阪公立大学人工光合成研究センターで特任講師を務めております中菌孝志と申します。私はこれまで水からの酸素発生触媒反応を主な研究課題として、金属錯体の触媒活性評価、反応機構解析に関する研究に注力して参りました。今回はその研究内容について、簡単に紹介させていただきます。

人工光合成の達成において、酸素発生反応の効率化は必須である。酸素発生触媒は金属酸化物などの不均一系触媒と、錯体触媒などの均一系触媒に大別される。錯体触媒は反応機構の解析が可能であり、触媒構造の設計性にも優れている特徴を有する。特に酸素発生触媒の中では、酸化還元特性に優れたルテニウム錯体が最も広く研究されてきた。

一方で私は、始めにコバルトポルフィリン錯体の酸素発生触媒能に関して注力して研究した。その酸素発生反応では、金属の酸化還元と配位子の酸化還元が組み合わさることで反応性の高い反応活性種を生成する反応機構を明らかにした¹。

その後、さらに高活性な触媒の開発を目指し、二重 N-混乱ヘキサフィリンを配位子とする二核コバルト錯体 (Co₂DNCH; 図 1) の触媒反応に関する研究を開始した。二重 N-混乱ヘキサフィリンは、環拡張ポルフィリンの一種であり²、広い π 共役系 (26 π) を有しているため、多段階の酸化還元を安定的に行うことが可能であり、さらに二つの金属イオンが配位できるサイトを有しているため、安定な二核金属錯体を合成することができる。Co₂DNCH の酸素発生触媒活性について、光増感剤にトリスビピリジンルテニウム、犠牲酸化試薬に過硫酸イオンを用いた光酸素生成系を用いて評価した。すると、Co₂DNCH の触媒回転頻度および触媒回転数は、これまで報告されたコバルト

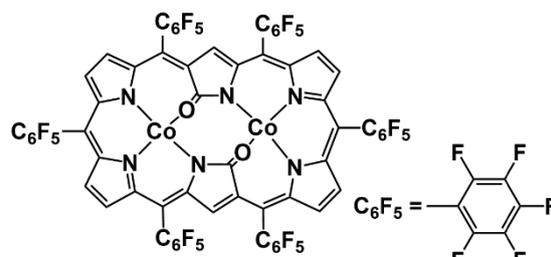


図 1. Co₂DNCH の構造

錯体触媒の中で最も高い値を示した³。

さらに、Co₂DNCH は、還元反応である水素発生に対しても極めて高い触媒活性を示した⁴。また、その水素発生反応機構においては、配位子の還元が大きく関わっていることを明らかにした。Co₂DNCH と同じように、酸化反応と還元反応どちらにも高い触媒活性を示す錯体は、金属ポルフィリンなど複数例が知られている。これらに対して Co₂DNCH はそれらより低反応駆動力かつ高速で反応を促進する優れた触媒活性を示した。この要因は二つの金属イオンと配位子がいずれも酸化還元活性であるため、低電位において多段階の酸化還元を受けることが可能であるためである。

この様に、私は金属イオンと配位子の酸化還元を利用した、高活性な錯体触媒を見出してきた。現在は、この研究で得られた知見を活かすことで、さらに高活性な錯体触媒を見出している。近いうちにその研究成果についてもご報告させていただきたい。今後も錯体触媒を用いたより優れた反応システムの構築に向けて、さらに研究を進めていきたいと考えている。

1. A. R. Parent, T. Nakazono, Y. Tsubonouchi, N. Taira, K. Sakai, *Adv. Inorg. Chem.*, **2019**, 74, 197.
2. M. Suzuki, M. C. Yoon, D. Y. Kim, J. H. Kwon, H. Furuta, D. Kim, A. Osuka, *Chem. Eur. J.*, **2006**, 12, 1754-1759.
3. T. Nakazono, T. Wada, *Inorg. Chem.*, **2020**, 60, 1284-1288.
4. R. Takada, T. Nakazono, T. Nishimura, T. Shiga, M. Nihei, Y. Yamada, T. Wada, *Sustainable Energy Fuels*, **2023**, 7, 3603.