

多核金属錯体を触媒とする小分子変換反応



研究室紹介

正岡重行*

Small Molecule Conversion Catalyzed by Multinuclear Metal Complexes

Key Words : Multinuclear complex, Small molecule conversion, Water oxidation

1. はじめに

エネルギー・環境問題は喫緊の課題である。一つの解決策として期待されているのが、太陽光などの再生可能エネルギーを用いて地球上に豊富に存在する小分子（水・二酸化炭素・窒素など）を貯蔵可能な化学エネルギー源（水素・メタノール・アンモニアなど）へと変換する反応系の構築である。このような小分子を利用した化学エネルギー生産反応は、酸化側ならびに還元側の二つの半反応から構成される（図1）。これらの半反応は、いずれも小分子を基質とした多電子移動を伴う物質変換反応（以下では小分子の多電子酸化還元反応と呼称する）である。すなわち、このような小分子の多電子酸化還元反応を促進する触媒分子の開発は、極めて重要な研究対象である。我々はこれまでに、金属イオンと有機配位子の複合体である金属錯体に注目し、小分子の多電子酸化還元反応のための触媒開発に取り組んできた。本稿では、当研究室で近年得られた成果の一端を紹介したい。

2. 多核金属錯体と小分子の多電子酸化還元反応

小分子の多電子酸化還元反応は大きく分けて2つの過程からなる。それは、(1) 多電子移動過程ならびに (2) 結合の生成／解離過程である。したがって、小分子の多電子酸化還元を進行させるためにはこれ

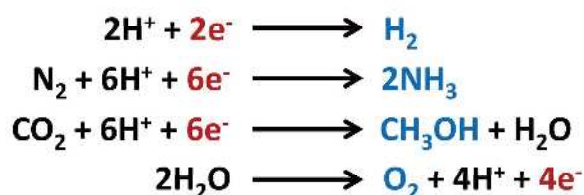


図1 小分子の多電子酸化還元反応

ら2つの過程をいずれも効率よく促進させる必要がある。天然では、構造中に複数の金属イオンを有する錯体（多核金属錯体）を触媒として、小分子の多電子酸化還元反応が穏和な条件で極めて高効率で進行することが知られている。例えば、水の4電子酸化による酸素発生反応は、酸素発生型光合成において中心的な役割を果たすタンパク質複合体である光化学系IIにおいて駆動され、その活性中心には酸素発生錯体（Oxygen Evolving Complex, OEC）と呼ばれるマンガンとカルシウムとを有する多核金属錯体（ Mn_4CaO_5 、図2左）が含まれる。また、窒素の6電子還元によるアンモニア生成反応は、ニトロゲナーゼと呼ばれる酵素に含まれる多核金属錯体、FeMo-cofactor（ $\text{Fe}_7\text{MoS}_9\text{C}$ 、図2右）を活性中心として進行する。これらの多核金属錯体は、いずれもその構造内に複数の酸化還元活性な金属イオンを有する。またこれらの金属イオンは結合の生成／解離を担うサイトとしても機能する。これらの事実は、多核金属錯体が小分子の多電子酸化還元反応に対する触媒分子として有用な分子群であることを示している。しかしながら、前述した天然の酵素の活性中心は基本的にタンパク質のアミノ酸残基によって安定化された特殊な構造をとり、この活性中心を抽出して人工的なエネルギー生産系に利用することは難しい。またその構造の特殊性ゆえに人工的な模倣体を合成することも困難である。実際に、 Mn_4CaO_5 クラスタや $\text{Fe}_7\text{MoS}_9\text{C}$ クラスタの構造模倣体を構



* Shigeyuki MASAOKA

1977年1月生まれ
 京都大学大学院 工学研究科 合成・生物化学専攻博士後期課程（2004年）
 現在、大阪大学大学院 工学研究科
 応用化学専攻 教授 博士（工学）
 専門／錯体化学
 TEL : 06-6879-7388
 E-mail : masaoka@chem.eng.osaka-u.ac.jp

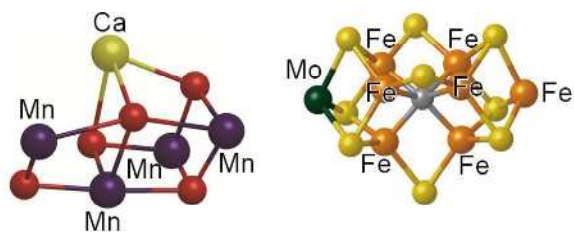


図2 天然において小分子変換を担う活性中心の構造

築する試みが展開されてきたが、金属酵素と同等の触媒能を有する人工分子の開発には至っていない。したがって、多核金属錯体を用いた小分子の多電子酸化還元反応触媒の開発にあたっては新たな戦略に基づく分子設計の提唱が重要となる。

五核金属錯体の構造と性質

上記の背景に基づき、図3に示す骨格を有する五核金属錯体 (M_5) に着目した¹。この錯体は5つの金属イオンと bpp (Hbpp = 3,5-bis(2-pyridyl)pyrazole) 配位子、オキソまたはヒドロキソ配位子から構成される。興味深いことに、この五核金属錯体骨格において、上下に存在する2つの金属イオンは配位飽和な6配位構造をとる一方で、中央の酸素原子で架橋された3核部分の金属イオンは配位不飽和な5配位構造となる。すなわち、酸素架橋された3核部分の金属イオンは触媒反応の活性サイトとして機能することが見込まれる。活性サイトが近接した位置に存在することは、結合の生成/解離に当たって有利に働くと予想される。加えて、この錯体骨格は柔軟な多電子移動能を示す。すなわち、この骨格は、小分子の多電子酸化還元反応に不可欠な(1)多電子移動と(2)基質の結合サイトを併せ持っている。そこで我々は、この金属五核錯体の小分子の多電子酸化還元反応に対する触媒能を調査することとした。

五核鉄錯体による水の酸化反応

水の酸化による酸素発生反応 ($2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$) は、化学エネルギーの生産に必須となる電子 (e^-) を生み出す反応であり、小分子を利用した化学エネルギー生産に不可欠なプロセスである。しかし、高い活性・耐久性を有する酸素発生触媒の開発は困難であるとされてきた²。我々は、酸化還元活性であり、酸素親和性が高く、酸化酵素の活性中心

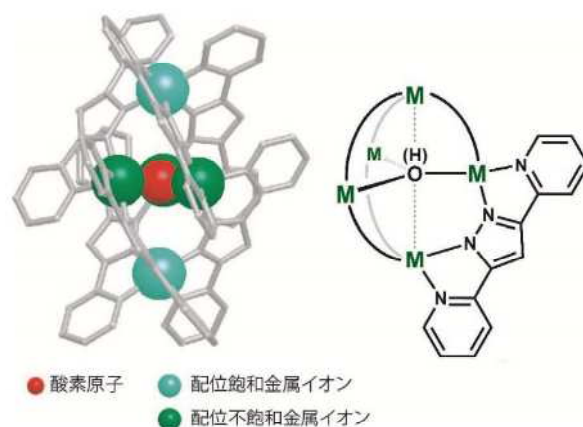


図3 五核金属錯体の構造

にしばしば含まれる鉄イオンに注目し、5つの鉄イオンを含む五核鉄錯体 (Fe_5) を研究対象の中心に据え、研究を進めた。

Fe_5 は、有機溶媒中のサイクリックボルタモグラムにおいて酸化側に4つの可逆な酸化波を示した。一方、 Fe_5 を含むアセトニトリル溶液中に基質である水を添加してサイクリックボルタモグラム測定を行ったところ、4電子酸化波とほぼ同じ電位に触媒電流が観測された。そこで、定電位電解を行い、反応生成物の定量を行ったところ、電流変換効率96%で酸素が発生していることが確認された。更に電気化学測定の結果から触媒反応の反応速度 (k_{cat}) を求めたところ、 $k_{cat} = 1,900 \text{ s}^{-1}$ という値を示した。これは、既存の鉄錯体触媒と比較して1,000倍以上大きいものであり、反応条件が異なるため厳密な比較は難しいものの、植物の光合成における酸素発生反応速度 (毎秒400回) をも上回っていた。また、触媒回転頻度も100万回以上と、触媒分子の安定性も十分に高いことが示された。

また、我々は実験・計算科学的手法を用いた反応機構の提唱も行った。図4には Fe_5 の酸素発生メカニズムを示す。電気化学測定の結果から Fe_5 は最安定状態である S_0 状態から4段階の電気化学反応により S_4 を形成し、 S_4 が形成されて始めて水分子と反応することが示されている。そこで、 S_4 と水との反応に関して量子化学計算を用いて検討したところ、この反応に必要な活性化エネルギーは15 kcal/mol程度と見積もられ、室温で十分に S_4 と水との反応が起きることが示された。引き続き反応としては、水配位体 (A) への更なる水分子の配位ならびに脱プ

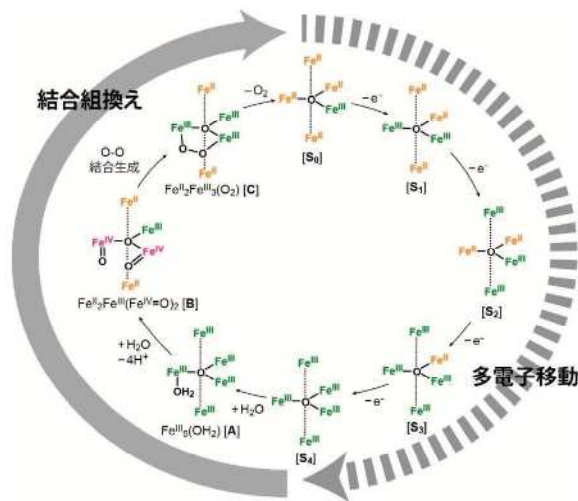


図4 Fe₅により触媒される酸素発生反応の反応機構

ロトン反応によるオキシ種の生成が考えられる。オキシ種の最安定な電子状態を求めたところ、反応に伴い分子内電子移動反応が進行し、混合原子価状態を有するオキシ種 **B** が生成することが示唆された。そして、**B** における分子内の酸素—酸素結合生成 (**B**→**C**) に必要な活性化エネルギーは、10 kcal/mol 未満となり、隣接する水の結合サイト間での迅速な酸素—酸素結合生成反応の進行を強く示唆するものであった。以上より、Fe₅ においては、「多核構造に由来する多電子移動能」と「配位不飽和サイトの近接による結合組換え」がいずれもスムーズに進行することで、良好な酸素発生能が発現することが示された。また、bpp 配位子に置換基を導入することで、より穏やかな条件下で酸素発生反応を駆動することにも成功している⁴。加えて、金属イオンを鉄からコバルトへと置換することで、二酸化炭素還元触媒として機能することも見出されている⁵。今後更に構造を最適化することでより効率的な触媒の創出に繋がると期待できる。

おわりに

筆者らは、酸化還元活性な金属イオンを複数有し、近接する活性（配位不飽和）サイトを持つ五核金属錯体が種々の小分子の多電子酸化還元反応に対する触媒能を示すことを示した。また、反応機構解析によって、上述した五核金属錯体の2つの特長が触媒能の発現にとって重要な役割を果たすことも示された。この、五核金属錯体の反応機構は、一般的な単核錯体における触媒反応機構とは大きく異なってい

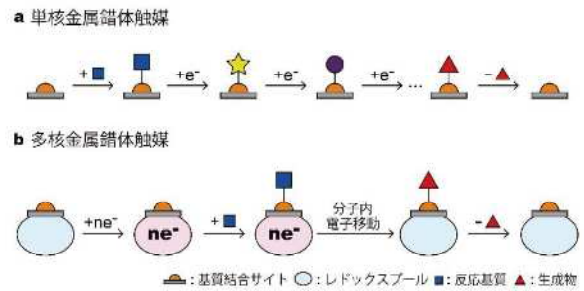


図5 a) 単核金属錯体による小分子の多電子酸化還元反応の一般的なメカニズム b) 多核金属錯体で可能となる小分子の多電子酸化還元反応のメカニズム

る。一般に、単核金属錯体を触媒とする反応では、電荷の蓄積と化学結合の変換反応が段階的に進行する (図 5a)。一方で、多核金属錯体における触媒反応では、多核金属中心がレドックスプールとして機能し、触媒反応に必要な電荷を複数蓄積することができる。そして、このように電荷を複数蓄積した活性種から、基質である小分子への電子移動が一段階で起こり、化学結合の組み換え反応へと繋がる (図 5b)。実際に、Fe₅ により駆動される酸素発生反応で示された反応機構は、このような多核金属錯体に特異的な反応機構が起きうることを示すものである (図 4)。この多核金属錯体に特有の反応機構では、複数の中間体を経ることなく、電荷の蓄積後、速やかに原料から生成物への変換が行われることとなる。すなわち、適切な機能を有した多核金属錯体を活用すれば、副反応を抑制しながら望みの反応のみを高効率で進行させることが可能になることが期待できる。

これらの知見に基づき、現在我々は、小分子の多電子酸化還元反応にむけた新たな多核金属錯体の開発にも着手している。多核金属錯体による触媒化学を更に深めることで、人類社会の持続可能な発展に貢献する新たな学問領域を拓くことも夢ではないと確信している。

以上の研究を進めるうえで、岡村将也神奈川大学助教、近藤美欧大阪大学准教授をはじめ、多くの学生、博士研究員、技術支援員、スタッフの方々にご尽力いただいた。また、共同研究者の先生方からの強力なサポートにも恵まれ、本研究をここまで推進することができた。さらに、JSTならびに学術振興会からも多大なご支援をいただいた。この場を借りて厚く感謝申し上げる。

参考文献

- 1) M. Kondo, S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*(10), 2140–2151.
- 2) M. Kondo, H. Tatewaki, S. Masaoka, *Chem. Soc. Rev.*, **2021** in press.
- 3) M. Okamura, M. Kondo, R. Kuga, Y. Kurashige, T. Yanai, S. Hayami, V. K. K. Praneeth, M. Yoshida, K. Yoneda, S. Kawata, S. Masaoka, *Nature*, **2016**, *530*, 465–468.
- 4) V. K. K. Praneeth, M. Kondo, M. Okamura, T. Akai, H. Izu, S. Masaoka, *Chem. Sci.*, **2019**, *10*, 4628–4639.
- 5) T. Akai, M. Kondo, S. K. Lee, H. Izu, T. Enomoto, M. Okamura, Y. Saga, S. Masaoka, *Dalton Trans.*, **2020**, *49*, 1384–1387.

