水の酸化分子触媒の新展開

New Development of molecular catalysts for water oxidation

新潟大学大学院自然科学研究科・科学技術振興機構 八木 政行*

Department of Materials Science and Technology, Faculty of Engineering, Niigata University

Masayuki Yagi*

Received February 14, 2011; E-mail: yagi@eng.niigata-u.ac.jp

Artificial photosynthesis is expected as one of promising clean energy-providing systems in future. Development of an efficient catalyst for water oxidation to evolve O₂ is a key task to yield a breakthrough for construction of an artificial photosynthetic device. Recently, significant progress has been reported in development of the molecular catalysts for water oxidation based on manganese, ruthenium and iridium complexes. The molecular aspects of the catalysts in chemical, electrochemical, and photo- or photoelectro-driven water oxidation were reviewed to provide hints to design an efficient catalyst. This review will mainly cover the related progress in the last 5 or 6 years.

■ ■ 1. はじめに

近年、エネルギー・環境問題を背景に人工光合成の開発に大きな関心が寄せられている。人工光合成では、太陽光エネルギーを利用して水素、蟻酸、メタノールのような高エネルギー（還元力を有する）有用化合物を生成することにより、光-化学エネルギー変換が達成される。ここで重要なことは、高エネルギー有用化合物の生成に必要な電子をどのように獲得するかである。植物の光合成では、水が電子源となり炭水化物が産生されている。四核マンガンオキソクラスターを活性中心（*oxygen evolving complex*; OEC）とする蛋白の酵素反応により水が酸化され、((1) 式) 電子が光合成系に供給される¹⁻⁶⁾。

水は安価で地球上に豊富であるだけでなく、酸化生成物はクリーンな酸素分子であるため、電子源としては最適な化合物である。人工光合成を将来のエネルギー基盤の一つと位置づけるためには、水を電子源として利用することが不可欠である。水の酸化能を有する高活性かつ安定な水の酸化触媒の開発は、人工光合成の構築に向け最も重要な研究課題の一つである⁷⁻¹⁴⁾。

1973 年石油輸出国機構が発表した石油価格の引き上げに端を発した、いわゆる第一次オイルショックを契機に、水の酸化触媒能を有する金属錯体は 1980 年代に勢力的に研究され、いくつかの先導的な研究が発表された。その中でも、Meyer らにより報告された "blue dimer" と呼ばれる $[\text{cis}, \text{cis}-\{\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{OH})\}_2\text{O}]^{4+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) 錯体は大きな関心を集めた¹⁵⁻¹⁷⁾。それ以降、水の酸化触媒の研究は一旦落ち着きを見せたが、1997 年 12 月に開催された地球温暖化防止京都会議で採択された京都議定書をはじめ環境問題の深刻化とともに、水の酸化触媒の研究に再び大きな関心が寄せられている。最近、特にマンガン錯体、ルテニウム錯体、イリジウム錯体およびポリオキソメタレート錯体などの水の酸化触媒の研究が活発に展開されている。本総説は、最近 5、6 年の水の酸化能を有する錯体触媒に関する主な研究例を紹介し、将来の錯体触媒の設計・開発を展望する。最近の研究進展を包括的に理解するために、過去 10 年ほどの関連した研究例も一部簡単に紹介する。本総説で対照とした期間以前の研究については、他の文献を参照されたい¹⁰⁻¹⁴⁾。

■ ■ 2. マンガン錯体

これまで多くのマンガン錯体が合成され、OEC の構造に関する多くの知見を与えてきたが、実際に水の酸化触媒能を有するマンガンオキソ錯体の報告例は非常に少ない。Brudvig らは $[(\text{H}_2\text{O})(\text{tpy})\text{Mn}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}(\text{tpy})(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ (tpy = 2,2':6',2''-terpyridine) (以下、Mn-dimer と略す。) 錯体と次亜塩素酸ナトリウムやオキソン（ペルオキソー硫酸カリウム）のような酸素原子供与剤との水溶液中

連絡先著者名: 八木 政行

連絡先: 950-2181 新潟市西区五十嵐二の町 8050

新潟大学工学部 機能材料工学科

Tel: 025-262-6790 Fax: 025-262-6790

Corresponding Author: Masayuki Yagi

Address: 8050 Ikarashi-2, Niigata 950-2181, Japan.

Keywords: photosynthesis, oxygen evolving complex, artificial photosynthesis, water oxidation, O₂ evolution, molecular catalyst,

での反応で酸素発生を報告した^{18, 19)}。Mn-dimer のターンオーバー数 (TN) は、反応時間 6 時間で 4 回であった¹⁸⁾。酸素原子供与剤の代わりに一電子酸化剤である Ce^{IV} イオンを用いたとき酸素発生が確認されたが、Mn-dimer の TN は 0.54 回 (250 μM Mn-dimer、30 mM Ce^{IV}) であった²⁰⁾。しかし、 Ce^{IV} 酸化剤を用いた同様の実験が他のいくつかの研究グループで実施されたが、酸素発生は報告されていない^{21, 22)}。これは、酸素発生実験の条件、あるいは酸素分析の限界レベルの相違と考えられるが、 Ce^{IV} 酸化剤を用いたとき Mn-dimer が触媒として機能していない点は関連研究すべてで一致している。これらの結果は、 Ce^{IV} のような電子酸化剤は Mn-dimer による水の酸化に有効ではないことを示すが、これは Mn-dimer による触媒サイクルの初期過程で酸素原子供与剤から Mn-dimer への酸素原子移動を伴うためと考えられる。

カオリン、モンモリロナイトおよびマイカのような層状化合物に Mn-dimer を吸着させた懸濁系で水の酸化が研究された。 Ce^{IV} 酸化剤と Mn-dimer 吸着層状化合物を混合したとき、水から酸素が発生することが報告された^{21, 23, 24)}。マイカまたはカオリンに吸着したときの Mn-dimer の TN はそれぞれ 15 または 18 回であった。この結果より、Mn-dimer 錯体が層状化合物上で水の酸化触媒として働くことが示された。酸素発生の速度解析より、Mn-dimer 錯体二分子が協同的に水の酸化触媒として働くことが示唆された。層状化合物に吸着することにより、均一水溶液系で優先的に進行する過マンガン酸イオンへの分解が抑制されるだけでなく、二分子の協同触媒作用が助長されたため、水の酸化触媒として働いたと考えられる。最近、Mn-dimer を OEC モデル、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine) を光励起中心としてそれぞれマイカ層間に挿入した光合成 PSII モデルの研究が報告された (Fig. 1)²⁵⁾。電子アクセプターである 15 mM $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ を含む水溶液に Mn-dimer (1.6 μmol) および $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ (0.25 μmol) を吸着したマイカ (10 mg) を懸濁させ、可視光照射 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) を行ったところ、5.5 μmol の酸素が発生した。Mn-dimer および $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ の TN はそれぞれ、3.4 および 88 回であった。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ を介して、

Fig. 1 Illustration of photosynthetic PSII and an artificial PSII model using Mn and Ru complexes as an OEC and photoexcitation center models.

Mn-dimer から外部電子アクセプターである $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ への光誘起電子移動が達成され、Mn-dimer 末端で水が酸化され、酸素が発生したと推定された (Fig. 1)。

Mn_4O_4 ($2\text{Mn}^{\text{III}}, 2\text{Mn}^{\text{IV}}$) 核を有する $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ ($\text{L} =$ diphenylphosphinate), 錯体が合成され²⁶⁾、 Mn_4O_4 核オキソの反応性が研究された。 $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ 錯体の反応性を Fig. 2 にまとめる。 $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ 錯体は CH_2Cl_2 溶液中で水素原子供与体であるフェノチアジンとの反応により水二分子を遊離し、 $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_2$ および $[\text{L}_5\text{Mn}_4\text{O}_2]^+$ 種を生成する²⁷⁾。この結果は Mn_4O_4 核のオキソが還元的に水分子に変換可能であることを示す。一方、気相系で $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ 錯体に UV 光照射を行うと一つのキレート配位子 L の光解離に伴い、 Mn_4O_4 核から酸素分子が選択的に生成した^{28, 29)}。これに対し、 $\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}$ 核を含む比較化合物は、UV 光照射により非選択的に分解し、酸素分子は生成されなかった²⁹⁾。これは、 Mn_4O_4 核が酸素分子生成において特異的な幾何構造であることを示唆している。一般的に $\text{Mn}^{\text{III}}(\mu\text{-O})_2\text{Mn}^{\text{IV}}$ 核の Mn-O (μ_2 -oxo) 結合 (1.8 Å) に比べ、 Mn_4O_4 核の Mn-O (μ_3 -oxo) 結合 (1.95 Å) の方が長い。酸素原子がよりルーズになり、 Mn_4O_4 核で分子内 O-O 結合が生成可能になったと考えられる。これらの結果は、 Mn_4O_4 核が水分子と酸素分子に変換可能な中間体であることを暗示し、Fig. 2 に示されるような水からの酸素発生触媒サイクルの可能性を提示した。即ち、 $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_2$ 核に結合した水二分子が酸化され $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ が生成し、($\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ からの水の還元的遊離の逆反応) キレ

Fig. 2 Reaction pathways and possible photocatalytic cycle for the manganese-oxo cubane, $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$, $\text{L} =$ diphenylphosphinate (Ph_2PO_2^-) or bis(4-methoxyphenyl)phosphinate ($(4\text{-MeOPh})_2\text{PO}_2^-$). Reaction pathways include observed reduction reactions of $\text{L}_6\text{Mn}_4\text{O}_4$ and $[\text{L}_5\text{Mn}_4\text{O}_4]^+$ in solution and gas-phase photodissociation to yield O_2 . (Reprinted with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7335 (2008). Copyright © 2008 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.)

ート配位子 L の光解離を伴い $L_6Mn_4O_4$ から酸素が生成すると期待された。しかし、凝縮系では $L_6Mn_4O_4$ から L の光解離に伴う酸素発生が困難であったため、この触媒サイクルを実現するには至らなかった²⁸⁾。最近、bis(4-methoxyphenyl)phosphonate (L') を有する $L'_6Mn_4O_4$ 誘導体をナフィオン膜に取り込むことにより Fig. 2 の触媒サイクルに基づいた水の酸化が報告された³⁰⁻³⁴⁾。一電子酸化体である $[L'_6Mn_4O_4]^+$ をカチオン交換よりナフィオン膜に取り込み、 $[L'_6Mn_4O_4]^+$ 分散ナフィオン膜被覆グラッシーカーボン電極を作成した。1.0 V vs Ag/AgCl のバイアス下、0.1 M Na_2SO_4 水溶液中でこの電極に光 (275 - 750 nm, 150 mW cm⁻²) を照射したとき、光アノード電流が生じた。この光電流は 65 時間後でも 75% 保持され、65 時間の触媒反応に要した電荷量は 0.163 C で、 $[L'_6Mn_4O_4]^+$ (電極上の被覆量 0.27 nmol) の TN はおよそ 1000 回と見積もられた。 $H_2^{18}O$ 溶媒を用いた実験で、発生酸素の酸素原子源が水であることが示された。酸素電極ならびに pH メーターを用いて、反応後の生成物として酸素と H^+ がほぼ化学量論的に生成することを明らかにした。 $[L'_6Mn_4O_4]^+$ 分散ナフィオン膜で、気相で見られたような L' の光解離を伴う酸素発生が進行し、“reduced butterfly” $[L'_5Mn_4O_2]^{2+}$ が生成すると推定された³⁵⁾。 $[L'_5Mn_4O_2]^{2+}$ は有機溶媒中で徐々に高分子化することが見出されているが²⁷⁾、ナフィオンの疎水領域では安定に存在すると考えられた。 $[L'_5Mn_4O_2]^{2+}$ の電気化学的酸化により、L' 配位子と水二分子を取り込み、 $[L'_6Mn_4O_4]^+$ が生成すると推定された。光エネルギーは、 $[L'_6Mn_4O_4]^+$ 触媒の活性化に寄与すると考えられた。今後、活性種の同定と詳細な触媒機構の解明に注目したい。

1,2-フェニレンで連結したマンガンテトラフェニルポルフィリン二量体による水の電気化学的酸化が報告された³⁶⁾。酸素発生の中間体として、 $OH-Mn^V=O$ 種 ($-OH$

および $=O$ はアキシアル配位子を示す。) が同定された。10% 水を含む $OH-Mn^V=O$ 種の CH_2Cl_2 / CH_3CN 溶液にトリフルオロメタンスルホン酸を加えると、 $Mn^{III,III}$ 種の生成を伴い酸素が発生した³⁷⁾。 $OH-Mn^V=O$ 種のプロトンネーションにより $OH_2-Mn^V=O$ 種が生成し、これに水が攻撃して O-O 結合が形成されると推定された (Fig. 3)。最近、リン酸基を導入したマンガンテトラフェニルポルフィリン二量体誘導体が合成され、これを電極表面に修飾することにより水の酸化のための安定な電気触媒として働くことが示された³⁸⁾。

3. ルテニウム錯体

1980 年代はじめ、Meyer らにより “blue dimer”¹⁵⁻¹⁷⁾、およびその誘導体^{39, 40)} が水の酸化触媒として働くことが報告された。blue dimer のターンオーバー速度 (TOF) および TN は $4.2 \times 10^{-3} s^{-1}$ ⁴¹⁾ および 13.2 回⁴²⁾ と報告された。これまで blue dimer の構造、酸化還元特性および水の酸化触媒機構に関する研究が数多く報告されているが、水の酸化触媒機構に関する統一的な見解は未だ得られていない^{15-17, 39-50)}。リン酸基を有する blue dimer 誘導体、 $[(PO_3H_2-tpy)(H_2O)_2Ru^{III}(\mu-O)Ru^{III}(H_2O)_2(PO_3H_2-tpy)]^{4+}$ ($Ru^{III}(\mu-O)Ru^{III}$) ($PO_3H_2-tpy = 4',6'$ -terpyridine) が合成され、金属酸化物表面に化学吸着によって導入された⁵¹⁾。 $Ru^{III}(\mu-O)Ru^{III}$ 吸着 ZrO_2 のサイクリックボルタモグラムでは、 $Ru^{II}-O-Ru^{II}$ / $Ru^{III}-O-Ru^{III}$ の二電子過程および $Ru^{III}-O-Ru^{III}$ / $Ru^{III}-O-Ru^{IV}$ のプロトン共役一電子過程が観察された。 $Ru^{III}(\mu-O)Ru^{III}$ 吸着 ZrO_2 を用いて、pH = 1 および pH = 6 の条件で水の電気触媒化学的酸化が行われた。どちらの pH 条件でも、触媒アノード電流は 1 時間後に ~10% に減少した。触媒反応に要した電荷量から換算された $Ru^{III}(\mu-O)Ru^{III}$ の TN は pH = 6 のとき 2 ~ 3 回であった。このように、 $Ru^{III}(\mu-O)Ru^{III}$ 錯体による水の酸化触媒能が金属酸化物表面に付与されることが示されたが、今後の課題として頑強な触媒の開発が重要であることが指摘された⁵¹⁾。

多座ポリピリジル配位子にキレートされた二核ルテニウム錯体が報告された⁵²⁻⁵⁵⁾。3,5-bis(2-pyridyl)pyrazolate (bpp⁻) 配位子によりキレートされた $[(tpy)(H_2O)Ru^{II}(bpp)Ru^{II}(H_2O)(tpy)]^{3+}$ 錯体⁵²⁾ および 3,6-bis-[6'-(1'',8''-naphthyrid-2''-yl)-pyridid-2''-yl]pyridazine キレート配位子 (macroN₆) およびクロロ配位子で架橋した二核ルテニウム錯体 $[Ru_2(macroN_6)(Rpy)_4Cl]^{3+}$ 錯体⁵³⁾ (Rpy = alkylpyridine) が水の酸化触媒活性を示すことが報告された。1,8-bis(2,2':6',2''-terpyridyl)anthracene (btppan) 配位子でキレートした $[(tBu_2qui)(OH)Ru^{II}(btppan)Ru^{II}(OH)(tBu_2qui)]^{2+}$ (btppan dimer, Fig. 4) ($tBu_2qui = 3,6$ -di-tert-butyl-1,2-benzoquinone) が合成された^{54, 55)}。この錯体は、

Fig. 3 Structure of the manganese porphyrin dimer and the reaction pathway for O_2 formation. (Reprinted with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 98 (2004). Copyright © 2004 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.)

ルテニウム中心だけでなく、配位子も酸化還元活性であるため、両者に水の酸化に必要な酸化力を蓄積できるのが特徴であり、両者の共役に基づく興味深い酸化還元特性が明らかにされている^{54,55}。溶液から btpyan dimer を析出させた ITO 電極を用いて、1.7 V vs Ag/AgCl で水の電気触媒化学的酸化が行われ、40 時間で 15.2 ml の酸素が発生した。そのときの btpyan dimer の TN は 33500 回で、btpyan dimer が安定な水の酸化触媒として働くことが示された⁵⁵。

Fig. 4 Structure of Ru btpyan dimer (Reprinted with permission from *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1479 (2000). Copyright © 2000 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.)

単核ルテニウム錯体も水の酸化触媒として働くことが知られている^{53,56-63}。最近、Meyer らは $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($\text{bpm} = 2,2'$ -bipyrimidine) および $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$ ($\text{bpz} = 2,2'$ -bipyrazine) が水の酸化触媒として働くことを報告し⁶¹、単核ルテニウムによる水の酸化触媒機構を提案した (Fig. 5)⁶¹⁻⁶⁴。 $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ (tpy および bpz or bpm 配位子は省略) は 2 電子 2 プロトン過程で $\text{Ru}^{\text{IV}}=\text{O}$ を生成し、さらにもう一電子酸化され、 $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ を生成する。 $\text{Ru}^{\text{V}}=\text{O}$ は水との反応により過酸化物中間体 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OOH}$ を生成し、さらに一電子酸化された $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}$ を経て酸素が発生し、同時に水が取り込まれて $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-OH}_2$ が

Fig. 5 Mechanism of water oxidation by $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpm})(\text{OH}_2)]^{2+}$ or $[\text{Ru}(\text{tpy})(\text{bpz})(\text{OH}_2)]^{2+}$ proposed by Meyer. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16462 (2008). Copyright 2008 American chemical Society.)

再生すると考えられた⁶¹。しかし、 $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-OOH}$ および $\text{Ru}^{\text{IV}}\text{-OO}$ の同定は不十分で、今後の詳細な研究に注目したい。tpy 骨格に類似した 2,6-bis(1-methylbenzimidazol-2-yl)pyridine (Mebimpy) 配位子を有する $[\text{Ru}(\text{Mebimpy})(\text{bpy})(\text{OH}_2)]^{2+}$ 誘導体が合成され⁶²、水の電気触媒化学的酸化が報告された^{65,66}。さらに、協奏的酸素原子-プロトン移動による O-O 結合形成機構⁶⁷、有機溶媒中での水の酸化促進効果⁶⁸、酸化還元メディエーター触媒分子による電気触媒反応⁶⁹ など研究が活発に展開されている。

Sun らは負電荷配位子を有する単核ルテニウムアコ錯体、 $[\text{Ru}(\text{bpydc})(\text{pic})_2]$ ($\text{bpydc} = 2,2'$ -bipyridine-6,6'-dicarboxylate and $\text{pic} = 4$ -picoline) を合成し、水の酸化触媒として働くことを報告した (Fig. 6)^{70,71}。 Ce^{IV} 酸化剤を用いた水の酸化反応で、 $[\text{Ru}(\text{bpydc})(\text{pic})_2]$ の酸素発生速度は錯体濃度の二次に依存し、二次速度定数 $7.83 \times 10^5 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ を与えた。これより、錯体二分子が協同的に働くことが示唆された。触媒反応中間体と考えられる Ru^{IV} 種が単離され、X 線構造解析により水配位を加えた 7 配位構造を有することが示された (Fig. 6)。これより、水配位子が触媒活性点になり、分子間で O-O 結合が形成される機構が示唆された。 $[\text{Ru}(\text{bpydc})(\text{pic})_2]$ 触媒 / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 光増感剤 / $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ または $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 犠牲アクセプター均一水溶液系で、水の光化学的酸化が報告された⁷²。さらに、ナフィオン膜を用いて $[\text{Ru}(\text{bpydc})(\text{pic})_2]$ を色素増感型ナノポーラス TiO_2 電極に応用し、水の光電気化学的酸化が行われた。 $-0.325 \text{ V vs Ag/AgCl}$ のバイアス下で水から酸素および水素が発生することが示された⁷³。類似の $[\text{Ru}(\text{pydc})(\text{pic})_3]$ ($\text{pydc} = 2,6$ -pyridinedicarboxylate) では、酸素発生速度は錯体濃度の一次に依存し、一分子で働くことが示唆された。アクア化により pic 配位子の一つが解離した $[\text{Ru}(\text{pydc})(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})]^+$ が活性種であると推定された。 $[\text{Ru}(\text{pydc})(\text{pic})_3]$ の TOF は $2.3 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ と高い値を示した⁷¹。類似の二核錯体も水の酸化触媒として働くことが示され⁷⁴、

Fig. 6 Structures of $[\text{Ru}(\text{bpydc})(\text{pic})_2]$ and Ru^{IV} intermediate. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10397 (2009). Copyright 2009 American chemical Society.)

Fig. 7 Proposed mechanism for consecutive H₂ and O₂ evolution by a mononuclear ruthenium (II) pincer complex.

[Ru(bpy)₃]²⁺-光増感系で光化学的酸素発生が報告された⁷⁵⁾。

Ru (II) pincer 錯体による連続的熱駆動水素発生—光駆動酸素発生による水分解反応が報告された (Fig. 7)⁷⁶⁾。hydride 錯体は 25 °C で水と反応して *trans*-hydride-hydroxo 錯体を生成する。hydride-hydroxo 錯体を水中で 3 日間還流することにより、水素発生を伴い *cis*-dihydroxo 錯体が生成した。水素および *cis*-dihydroxo 錯体の生成収率はそれぞれ 37% および 45% であった。水または THF 中で *cis* dihydroxo 錯体に 2 日間光照射 (λ > 320 nm) したとき、収率 23% で酸素が発生した。反応後の溶液の NMR スペクトルより、未反応の *cis*-dihydroxo 錯体 (収率 33%) と副生成物 (収率 22%) に加え、*trans*-hydrido-hydroxo 錯体 (収率 45%) が生成した。*cis* dihydroxo 錯体の 2 つの水酸基を ¹⁸O でラベルした同位体 (*cis* dihydroxo-¹⁸O¹⁸O) を用いた同様の光化学的酸素発生実験では、主生成物として ³⁶O₂ が生成した。*cis*-dihydroxo-¹⁸O¹⁸O と H₂O 溶媒との間で酸素原子の交換は観察されなかった。さらに、*cis*-dihydroxo-¹⁶O¹⁶O と *cis*-dihydroxo-¹⁸O¹⁸O の等量を含む水溶液中で行った同様の実験では、主生成物として ³²O₂ および ³⁶O₂ が生成した。これらの結果より、一つのルテニウム中心上で *cis* 位の水酸基の分子内カップリングにより O-O 結合が形成されることが示された。光過程で *cis*-dihydroxo 錯体が過酸化水素を遊離し、過酸化水素の不均化により酸素分子と水が生成する機構が推定された。還流下における水素生成を伴う *trans*-hydrido-hydroxo 錯体から *cis*-dihydroxo 錯体の熱的変換と、酸素発生を伴う *cis*-hydroxo 錯体から *trans*-hydrido hydroxo 錯体への光化学的変換を組み合わせれば、水の分解サイクルが構築できる。

■ 4. イリジウム錯体

水の酸化触媒能を有するイリジウム錯体として、bis-phenylpyridine 誘導体 (R₁R₂ppy) を有する [Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(OH₂)₂]⁺ 錯体 (Fig. 8) が報告された⁷⁷⁾。均一水溶液中 (10 ml) における [Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(OH₂)₂]⁺ 錯体 (3 μmol) と Ce^{IV} 酸化剤 (1720 μmol) との反応により酸素が発生した。初期における [Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(OH₂)₂]⁺ 錯体の TOF は 0.93 ~ 4.6 × 10⁻³ s⁻¹ であった。水 10ml 中に 0.5 μmol [Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(OH₂)₂]⁺、15000 μmol Ce^{IV} を含む条件で、[Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(OH₂)₂]⁺ 錯体の TN は 7 日間で 2270 ~ 2760 回であった。比較の [Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(bpy)]⁺ 錯体が水の酸化触媒活性を示さなかったことより、水の酸化において [Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(OH₂)₂]⁺ 錯体のビスアコ構造が重要であると結論付けられた。しかし、[Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(OH₂)₂]⁺ 錯体の構造変化も確認され、複数の活性種が存在することも報告されている。

Fig. 8 Structure of [Ir^{III}(R₁R₂ppy)₂(OH₂)₂]⁺. (Reprinted with permission from J. Am. Chem. Soc., **130**, 210 (2008). Copyright 2008 American chemical Society.)

1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadiene (Cp*) を有するイリジウム錯体 [Cp*IrCl(ppy)] (ppy = 2-phenylpyridine) が合成され、高活性な水の酸化触媒として働くことが報告された^{78,79)}。Ce^{IV} 酸化剤を用いたときの TOF は 9.1 × 10⁻¹ s⁻¹ と高い値を示した⁷⁹⁾。類似の Cp* イリジウム錯体が別の研究グループから報告された⁸⁰⁾。トリアゾリデンキレート配位子 **1**、Ag₂O および [Cp*IrCl₂]₂ を含むアセト

Fig. 9 Synthesis of complexes **2** and **3**. (Reprinted with permission from Angew. Chem. Int. Ed., **49**, 9765 (2010). Copyright © 2010 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.)

ニトリル水溶液を還流することにより二種のトリアゾリデンイリジウム錯体 **2** および **3** を合成・単離された (Fig. 9) ⁸⁰⁾。**2** および **3** の TOF はそれぞれ $4.2 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ および $8.6 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。両錯体ともに Ce^{IV} 酸化剤大過剰の条件下 ($0.2 \mu\text{mol}$ 触媒、 $10 \text{ mmol } \text{Ce}^{\text{IV}}$) で Ce^{IV} に対して化学量論的に酸素を発生することが示された。**2** および **3** の最大 TOF は 10000 および 8350 回に達した ⁸⁰⁾。

5. ポリオキシメタレート錯体

最近、水中における $[\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36}]^{8-}$ と $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}^{4-}$ との反応から $\text{Ru}_4(\text{IV})\text{-oxo}$ 核を有するポリオキシメタレート錯体 $\text{Cs}_{10}[\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ ($\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$) が合成された (Fig. 10) ⁸¹⁾。時期を同じくして、別の研究グループから異なる合成法より同様の錯体が合成された ⁸²⁾。 Ce^{IV} ⁸¹⁾ または $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ ⁸²⁾ 酸化剤を用いて $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ の均一系水の酸化触媒反応が研究され、どちらの酸化剤を用いた場合でも $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ は水の酸化触媒として働くことが示された。 Ce^{IV} 酸化剤を用いた系では、 $\text{pH} = 0.6$ 、 20°C の条件で $4.3 \mu\text{mol}$ $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ と $1720 \mu\text{mol}$ of Ce^{IV} との反応で酸素発生は 2 時間で頭打ちし、 $385 \mu\text{mol}$ の酸素が発生した ⁸¹⁾。これは Ce^{IV} に対して収率 90% に対応し、 $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ の TN は 90 回であった。酸素発生の初期速度は $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ 濃度とともに直線的に増加し、その直線の傾きから酸素発生の擬一次速度定数は $9.92 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ と算出された ($0.045 - 1.45 \mu\text{mol}$ $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$, $10.9 \text{ mmol } \text{Ce}^{\text{IV}}$ の条件)。赤外分光スペクトルおよびラマン分光スペクトル測定より、 Ce^{IV} との反応後 $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ 触媒の構造変化がないことが示された。 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ 酸化剤を用いた系では、 $10 \mu\text{M}$ ($0.1 \mu\text{mol}$) $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ と 1.2 mM ($12 \mu\text{mol}$) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ との反応で $1.78 \mu\text{mol}$ 酸素および $10.7 \mu\text{mol}$ $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ が生成した。生成収率は $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ に対してそれぞれ 60% および 90% であり、 $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ の TN は 18 回であった。

Fig. 10 Formation scheme of $\text{Cs}_{10}[\text{Ru}_4\text{O}_4(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\gamma\text{-SiW}_{10}\text{O}_{36})_2]$ ($\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$). (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5006 (2008). Copyright 2008 American chemical Society.)

Fig. 11 Reaction scheme of light driven catalytic water oxidation by the $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ using $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ and $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ions as a photosensitizer and a sacrificial electron acceptor, respectively. (Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7522 (2009). Copyright 2009 American chemical Society.)

$\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ 触媒 / $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 光増感剤 / $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 犠牲アクセプター系で、水の光化学的酸化が報告された (Fig. 11) ⁸³⁾。 1.0 mM ($8 \mu\text{mol}$) $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、 5 mM ($40 \mu\text{mol}$) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ および $5.0 \mu\text{M}$ (40 nmol) $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ 触媒を含む 20 mM ($160 \mu\text{mol}$) リン酸バッファー溶液 (8 mL) に $420 - 520 \text{ nm}$ の可視光 (28 mW cm^{-2}) を 35 分間照射したとき、 $7.2 \mu\text{mol}$ の酸素が生成し、同時に $38 \mu\text{mol}$ の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ が消費された。このときの $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ の TN は 180 回で、初期の TOF は $8 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ であり、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 二当量に対する酸素の生成収率は 38% であった。本系における光酸素発生効率は、主として $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の光生成量子収率 (44%) および $\text{POM-Ru}_4\text{O}_4$ による酸素生成収率に起因すると考えられ、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{3+}$ の光生成量子収率の向上が全体の光酸素発生効率の向上につながると指摘された。最近、高価なルテニウム元素の変わりに Co_4O_4 核を有するポリオキシメタレート均一触媒が合成され、 $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 光増感剤および $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 犠牲アクセプターを含む光化学系で $\text{TOF} = 5 \text{ s}^{-1}$ を与えることが報告された ⁸⁴⁾。

6. まとめと展望

本総説では、水の酸化分子触媒に関する最近の主な研究例をまとめた。錯体触媒は、その中心金属だけでなく、多様な配位子および反応場により活性や機構が変化する。錯体触媒の研究を系統的に実施して水の酸化触媒機能の発現における重要因子を見出すと共に、安定性および活性の向上を目指した分子設計への挑戦は非常に重要であることは言うまでもない。しかし、エネルギー・環境問題の深刻さは深まる一途であることを鑑みると、人工光合成への道すじを意識した研究が肝要であると思われる。分子触媒だけでなく、金属・金属酸化物などの微粒子および電極表面などの界面機能にも目を向け、それらの活性、機構および応用方法などを比較することが重要と思われる。その比較の中で、錯体化学の重要性が再認識されると期待している。

文献

- 1) V. K. Yachandra, K. Sauer, M. P. Klein, *Chem. Rev.*, **96**, 2927 (1996).
- 2) J. P. McEvoy, G. W. Brudvig, *Chem. Rev.*, **106**, 4455 (2006).
- 3) J. Dasgupta, G. M. Ananyev, G. C. Dismukes, *Coord. Chem. Rev.*, **252**, 347 (2008).
- 4) N. Kamiya, J.-R. Shen, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **100**, 98 (2003).
- 5) K. N. Ferreira, T. M. Iverson, K. Maghlaoui, J. Barber, S. Iwata, *Science*, **303**, 1831 (2004).
- 6) B. Loll, J. Kern, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka, *Nature*, **438**, 1040 (2005).
- 7) N. S. Lewis, D. G. Nocera, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **103**, 15729 (2006).
- 8) T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, **22**, 163 (1989).
- 9) J. H. Alstrum-Acevedo, M. K. Brennaman, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **44**, 6802 (2005).
- 10) R. Manchanda, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.*, **144**, 1 (1995).
- 11) W. Ruettinger, G. C. Dismukes, *Chem. Rev.*, **97**, 1 (1997).
- 12) M. Yagi, M. Kaneko, *Chem. Rev.*, **101**, 21 (2001).
- 13) M. Yagi, A. Syouji, S. Yamada, M. Komi, H. Yamazaki, S. Tajima, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **8**, 139 (2009).
- 14) H. Yamazaki, A. Shouji, M. Kajita, M. Yagi, *Coord. Chem. Rev.*, **254**, 2483 (2010).
- 15) S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **104**, 4029 (1982).
- 16) F. Liu, J. J. Concepcion, J. W. Jurss, T. Cardolaccia, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **47**, 1727 (2008).
- 17) J. K. Hurst, J. L. Cape, A. E. Clark, S. Das, C. Qin, *Inorg. Chem.*, **47**, 1753 (2008).
- 18) J. Limburg, J. S. Vrettos, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Science*, **283**, 1524 (1999).
- 19) J. Limburg, J. S. Vrettos, H. Y. Chen, J. C. de Paula, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 423 (2001).
- 20) R. Tagore, H. Chen, H. Zhang, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Inorg. Chim. Acta*, **360**, 2983 (2007).
- 21) M. Yagi, K. Narita, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 8084 (2004).
- 22) P. Kurz, G. Berggren, M. F. Anderlund, S. Styring, *Dalton Trans.*, 4258 (2007).
- 23) K. Narita, T. Kuwabara, K. Sone, K. Shimizu, M. Yagi, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 23107 (2006).
- 24) M. Yagi, K. Narita, S. Maruyama, K. Sone, T. Kuwabara, K.-i. Shimizu, *Biochim. Biophys. Acta Bioenerg.*, **1767**, 660 (2007).
- 25) M. Yagi, M. Toda, S. Yamada, H. Yamazaki, *Chem. Commun.*, **46**, 8594 (2010).
- 26) W. F. Ruettinger, C. Campana, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 6670 (1997).
- 27) W. Ruettinger, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.*, **39**, 1021 (2000).
- 28) W. Ruettinger, M. Yagi, K. Wolf, S. Bernasek, G. C. Dismukes, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10353 (2000).
- 29) M. Yagi, K. V. Wolf, P. J. Baesjou, S. L. Bernasek, G. C. Dismukes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2925 (2001).
- 30) R. Brimblecombe, G. F. Swiegers, G. C. Dismukes, L. Spiccia, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 7335 (2008).
- 31) R. Brimblecombe, D. R. J. Kolling, A. M. Bond, G. C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, *Inorg. Chem.*, **48**, 7269 (2009).
- 32) R. Brimblecombe, A. M. Bond, G. C. Dismukes, G. F. Swiegers, L. Spiccia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 6441 (2009).
- 33) G. E. Swiegers, J. H. Huang, R. Brimblecombe, J. Chen, G. C. Dismukes, U. T. Mueller-Westerhoff, L. Spiccia, G. G. Wallace, *Chem. Eur. J.*, **15**, 4746 (2009).
- 34) G. C. Dismukes, R. Brimblecombe, G. A. N. Felton, R. S. Pryadun, J. E. Sheats, L. Spiccia, G. F. Swiegers, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1935 (2009).
- 35) J.-Z. Wu, F. De Angelis, T. G. Carrell, G. P. A. Yap, J. Sheats, R. Car, G. C. Dismukes, *Inorg. Chem.*, **45**, 189 (2006).
- 36) Y. Naruta, M. Sasayama, T. Sasaki, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **33**, 1839 (1994).
- 37) Y. Shimazaki, T. Nagano, H. Takesue, B.-H. Ye, F. Tani, Y. Naruta, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **43**, 98 (2004).
- 38) Y. Naruta, personal communication, 2010.
- 39) F. P. Rotzinger, S. Munavalli, P. Comte, J. K. Hurst, M. Graetzel, F.-J. Pern, A. J. Frank, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6619 (1987).
- 40) P. Comte, M. K. Nazeeruddin, F. P. Rotzinger, A. J. Frank, M. Graetzel, *J. Mol. Catal.*, **52**, 63 (1989).
- 41) K. Nagoshi, S. Yamashita, M. Yagi, M. Kaneko, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **144**, 71 (1999).
- 42) J. P. Collin, J. P. Sauvage, *Inorg. Chem.*, **25**, 135 (1986).
- 43) T. J. Meyer, M. H. V. Huynh, *Inorg. Chem.*, **42**, 8140 (2003).
- 44) D. Geselowitz, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **29**, 3894 (1990).
- 45) J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3855 (1985).
- 46) C. W. Chronister, R. A. Binstead, J. F. Ni, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **36**, 3814 (1997).
- 47) R. A. Binstead, C. W. Chronister, J. F. Ni, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 8464 (2000).
- 48) H. Yamada, J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 5303 (2000).
- 49) Y. Lei, J. K. Hurst, *Inorg. Chim. Acta*, **226**, 179 (1994).
- 50) H. Yamada, W. F. Siems, T. Koike, J. K. Hurst, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9786 (2004).
- 51) F. Liu, T. Cardolaccia, B. J. Hornstein, J. R. Schoonover, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **129**, 2446 (2007).
- 52) C. Sens, I. Romero, M. Rodriguez, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 7798 (2004).
- 53) R. Zong, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 12802 (2005).
- 54) T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **39**, 1479 (2000).
- 55) T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Inorg. Chem.*, **40**, 329 (2001).
- 56) N. C. Pramanik, S. Bhattacharya, *Transition Met. Chem.*, **22**, 524 (1997).
- 57) M. Yagi, N. Sukegawa, M. Kaneko, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 4111 (2000).
- 58) M. Yagi, S. Tajima, M. Komi, H. Yamazaki, *Dalton Trans.*, **40**, 3802, (2011).
- 59) D. J. Wasylenko, C. Ganesamoorthy, B. D. Koivisto, M. A. Henderson, C. P. Berlinguette, *Inorg. Chem.*, **49**, 2202 (2010).
- 60) S. Masaoka, K. Sakai, *Chem. Lett.*, **38**, 182 (2009).
- 61) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 16462 (2008).
- 62) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. R. Norris, Z. F. Chen, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **49**, 1277 (2010).
- 63) J. J. Concepcion, M.-K. Tsai, J. T. Muckerman, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 1545 (2010).
- 64) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, M. K. Brennaman, P. G. Hoertz, A. O. T. Patrocinio, N. Y. M. Iha, J. L. Templeton, T. J. Meyer, *Acc. Chem. Res.*, **42**, 1954 (2009).

- 65) Z. F. Chen, J. J. Concepcion, J. W. Jurss, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 15580 (2009).
- 66) Z. F. Chen, J. J. Concepcion, J. F. Hull, P. G. Hoertz, T. J. Meyer, *Dalton Trans.*, **39**, 6950 (2010).
- 67) Z. F. Chen, J. J. Concepcion, X. Q. Hu, W. T. Yang, P. G. Hoertz, T. J. Meyer, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **107**, 7225 (2010).
- 68) Z. Chen, J. J. Concepcion, H. Luo, J. F. Hull, A. Paul, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 17670 (2010).
- 69) J. J. Concepcion, J. W. Jurss, P. G. Hoertz, T. J. Meyer, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **48**, 9473 (2009).
- 70) L. Duan, A. Fischer, Y. Xu, L. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 10397 (2009).
- 71) L. Duan, Y. Xu, M. Gorlov, L. Tong, S. Andersson, L. Sun, *Chem. Eur. J.*, **16**, 4659 (2010).
- 72) L. Duan, Y. Xu, P. Zhang, M. Wang, L. Sun, *Inorg. Chem.*, **49**, 209 (2009).
- 73) L. Li, L. Duan, Y. Xu, M. Gorlov, A. Hagfeldt, L. Sun, *Chem. Commun.*, **46**, 7307 (2010).
- 74) Y. Xu, T. Aakermark, V. Gyollai, D. Zou, L. Eriksson, L. Duan, R. Zhang, B. Aakermark, L. Sun, *Inorg. Chem.*, **48**, 2717 (2009).
- 75) Y. Xu, L. Duan, L. Tong, B. Akermark, L. Sun, *Chem. Commun.*, **46**, 6506 (2010).
- 76) S. W. Kohl, L. Weiner, L. Schwartsburd, L. Konstantinovski, L. J. W. Shimon, Y. Ben-David, M. A. Iron, D. Milstein, *Science*, **324**, 74 (2009).
- 77) N. D. McDaniel, F. J. Coughlin, L. L. Tinker, S. Bernhard, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 210 (2008).
- 78) J. D. Blakemore, N. D. Schley, D. Balcells, J. F. Hull, G. W. Olack, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **132**, 16017 (2010).
- 79) J. F. Hull, D. Balcells, J. D. Blakemore, C. D. Incarvito, O. Eisenstein, G. W. Brudvig, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 8730 (2009).
- 80) R. Lalrempuia, N. D. McDaniel, H. Mueller-Bunz, S. Bernhard, M. Albrecht, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **49**, 9765 (2010).
- 81) A. Sartorel, M. Carraro, G. Scorrano, R. De Zorzi, S. Geremia, N. D. McDaniel, S. Bernhard, M. Bonchio, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5006 (2008).
- 82) Y. V. Geletii, B. Botar, P. Koegerler, D. A. Hillesheim, D. G. Musaev, C. L. Hill, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 3896 (2008).
- 83) Y. V. Geletii, Z. Huang, Y. Hou, D. G. Musaev, T. Lian, C. L. Hill, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 7522 (2009).
- 84) Q. Yin, J. M. Tan, C. Besson, Y. V. Geletii, D. G. Musaev, A. E. Kuznetsov, Z. Luo, K. I. Hardcastle, C. L. Hill, *Science*, **342**, 342 (2010).

Profile

八木 政行

新潟大学大学院自然科学研究科教授 工学博士

[経歴] 1996年埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程修了、1996年新潟大学教育学部助手、1997年新潟大学教育学部助教授、1999－2001年日本学術振興会海外特別研究員、プリンストン大学化学科客員研究員、2003新潟大学超域研究機構助教授併任、2009年より現職。2009年独立行政法人科学技術振興機構（JST）さきがけ研究員併任。

[専門] 錯体化学、電気化学、光化学