クローイングポリマー

水の酸化への挑戦

YAGI Masayuki
八木 政行

1993年4月、当時埼玉大学大学院博士課程の担当指導教官であった理化学研究所の金子正夫先生に博士論文研究の指導をお願いし、理化学研究所で研究をスタートさせた。当時の金子研究室では、人工光合成系の構築を目的として、多層膜双極型セルの電荷移動特性、固相膜系での光誘起電子移動、水系での二酸化炭素の電気触媒化学的還元などのテーマを中心に研究が展開されていた。私は金子研究室で、光増感電荷分離や電子移動のベクトル制御といったテーマで研究を始めたいと思っていたが、私に与えられたテーマは「水の酸化」であった。水から酸素の気泡を勢いよく出す系を開発し、最終的には可視光で水から酸素が発生する系を構築するのが私のテーマであった。今では、その反応の重要性や興味深さも理解しているつもりだが、あの当時ただの「水の酸化」に困惑したのを今でも覚えている。

水の酸化((1)式)は光合成では酸素発生中心といわれるマンガニオンとタンパク質の複合体で実際に進行している反応であり、光合成の電子の流れでは第一段目の反応にあたる。水から得られた電子の太陽光励起により光合成でのエネルギー蓄積が達成されるため、水の酸化反応はいわば生命現象の基本ともいえるものである。

可視光で水から酸素が発生すると言っても、ナノ秒からミリ秒オーダーの光化学反応と触媒反応を均一系で連結させるのは容易ではない。まず初めに、水の酸化触媒の活性の研究から始めることにした。分子で水の酸化系を設計したいと考えていたので、触媒として金属錯体に着目した。水の酸化触媒能を有する金属錯体としては、 $[(\text{NH}_3)_5\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_4-\text{O}-\text{Ru}(\text{NH}_3)_5]^{6+}$ (Ru-red)¹⁾、 $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+2)}$ のアンミンルテニウム錯体と、 $[(\text{bpy})_2(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})_2]^{4+}$ (bpy = 2,2'-ビピリジン)³⁾ が報告されている程度で、他はほとんどなかった。水の酸化触媒の報告例が少ないのは、水の酸化が、(1)式からもわかるように二つの水分子から四つの電子を引き抜く反応であるため困難であると考えられていたからである。

最も活性が高いと報告されていた Ru-red の触媒活性を把握するために、共同研究者の名越氏とともに、セリ

①生年 ②大学(院)の研究室名
と研究テーマ ③現在の専門分野

①1968年 ②埼玉大学大学院理工学研究科博士後期課程時田澄男研究室/水の酸化触媒系の設計・開発、高分子膜中の電荷移動と解析 ③光エネルギー変換、高分子金属錯体、電気化学

ウム(IV)酸化剤を用いて、水からの酸素発生を行った。これまでの報告では、 $10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ オーダーの比較的低い錯体濃度条件下で活性が調べられていたが、このような濃度条件下では、Ru-red の1秒当たりのターンオーバー数は $4.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ (1時間当たりに換算すると約150回) と非常に高い活性であることがわかった。 $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ オーダーの比較的高い濃度条件下で実験を行うと、錯体のターンオーバー数が減少し、酸素発生に加え窒素発生が確認された。この窒素発生はアンミン配位子の酸化に由来するもので、錯体の二分子分解により窒素が発生することが後の実験から明らかになった。アンミン錯体による水の酸化では、水二分子から四電子を引きぬく困難に加え、配位子の分解による活性の低下が本質的な問題点であることを見いだした。錯体の二分子分解をいかに抑制するかということが新たな課題となり、研究を進めた。カチオン性の Ru-red を、ポリアニオンであるナフィオン膜(フルオロカーボン主鎖)に静電的に取り込み、錯体を膜に固定することを考えた。幸運にも、Ru-red は膜に安定に吸着し、膜中錯体濃度が $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ オーダーで高活性を保持することに成功した。ナフィオン膜の表面に酸素の気泡がつき、その気泡により膜が浮き上がるのを見た。最終目的にはまだ遠かったが、一種の達成感を味わった瞬間であった。

その後、水の酸化の研究を電気化学系、光電気化学系に展開し、電位バイアスを必要とするもののなんとか可視光で酸素発生を誘起できる系を構築することができた。博士課程1年のときから始めた「水の酸化」の研究であるが、いつの日か人工光合成が完成するのを夢見ながら、現在も学生とともに研究を進めている。

文 献

- 1) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, 25, 1009
- 2) R. Ramaraj, A. Kira, M. Kaneko: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 227 (1987)
- 3) J. A. Gilbert, D. S. Eggleston, W. R. Murphy, Jr., D. A. Geselowitz, S. W. Gersten, D. J. Hodgson T. J. Meyer: *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 3855 (1985)

Challenge to Water Oxidation

(新潟大学教育人間科学部・助教授, 工博)