

2021年12月22日

新潟大学

世界で初めて、低原子価金属オキソによる酸素-酸素結合形成を実証 ～高活性酸素発生触媒の開発への期待～

将来のエネルギー供給システムとして期待されている人工光合成^{注1)}では、高活性な酸素発生触媒^{注2)}の開発が重要です。水から酸素を発生するためには、水分子から酸素-酸素(O-O)結合を形成する必要があります。しかし、金属錯体^{注3)}を触媒とした場合、O-O結合を形成するために、高エネルギーの高原子価錯体^{注4)}の生成が必須でした。このため、酸素発生では高エネルギーが必要とされ、高活性な酸素発生触媒の開発は困難でした。新潟大学大学院自然科学研究科の棚橋祐樹・博士後期課程大学院生(研究当時)、同大学自然科学系の坪ノ内優太特任助教、Zaki N. Zahran (ザキ ナビホアハメド ザハラン) 特任准教授、八木政行教授らの研究グループは、低原子価ルテニウム(III)オキソ錯体が分子内でO-O結合を形成することを世界で初めて実証することに成功しました。本研究は、高活性な酸素発生触媒の設計指針を提供し、人工光合成研究の発展に多大に寄与すると期待されます。

【本研究成果のポイント】

- 分子内で酸素-酸素(O-O)結合形成を可能にする二核ルテニウム錯体の開発に成功しました。
- 低原子価ルテニウム(III)オキソ間で酸素-酸素結合を形成することを実証しました。
- 高活性な酸素発生触媒の設計指針を提供する画期的な研究成果です。

1. 研究の背景

エネルギー・環境問題を解決する技術として、太陽光エネルギーを化学エネルギーへ変換する「人工光合成」に高い関心が寄せられています。人工光合成を実現するためには、水を酸化して酸素を発生させる反応(酸素発生反応)を効率良く促進する触媒を開発する必要があります。酸素発生反応では、水分子のO原子間でO-O結合を形成する反応(O-O結合形成反応)の活性化障壁^{注5)}が高く、触媒なしでは反応の進行は困難です。したがって、O-O結合形成の機構を理解し、その重要因子を明らかにすることは、高活性な酸素発生触媒を開発する上で非常に重要です。ルテニウム錯体は、多様な原子価と配位子設計により、触媒活性サイト^{注6)}の幾何構造や電子状態を比較的容易に制御できることから、酸素発生触媒として有望な材料の一つです。これまでの研究では、ルテニウム(IV)または(V)の高原子価を経由してO-O結合が形成

されるのが通説でした。高原子価状態を形成するための高エネルギーが必要とされる点が、高活性なルテニウム錯体触媒の開発で大きな課題になっていました。

II. 研究の概要・成果

本研究グループは、ルテニウム(III)ジヒドロキソ錯体 ($\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$) を合成しました (図 1)。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ は互いに近接した 2 つのヒドロキソ (OH^-) 配位子を有しています。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ を $\text{pH} = 11.5$ のアルカリ性水溶液に溶かすと、ヒドロキソ配位子のプロトン (H^+) が解離し、酸素からルテニウム中心への電子移動を伴い、 $\text{O}-\text{O}$ 結合が形成され、ルテニウム(II) μ -ヒドロペルオキシ錯体 ($\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$) が生成することを見出しました。X 線吸収端近傍構造 (XANES)、X 線吸収微細構造解析 (XAFS)、 ^{18}O 同位体標識ラマン分光法の実験的手法、および密度汎関数理論 (DFT) 計算による理論的手法を用いて、 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ の $\text{O}-\text{O}$ 結合を同定しました。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ の μ -ヒドロペルオキシ ($\mu\text{-OOH}$) 配位子の H^+ と錯体の骨格配位子の N 原子との水素結合が $\text{O}-\text{O}$ 結合形成の重要因子であることを明らかにしました。この結果は、低原子価ルテニウム(III)錯体による $\text{O}-\text{O}$ 結合形成を実証した世界初の例で、低原子価ルテニウム(III)錯体を経由する革新的な酸素発生触媒の開発につながると期待されます。

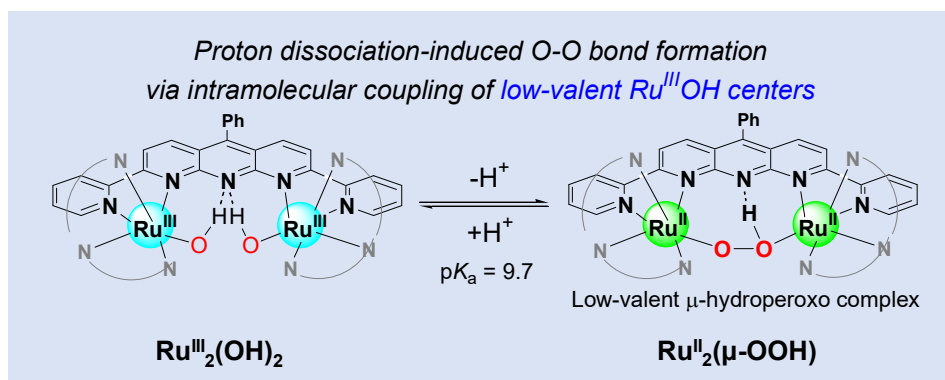


図 1 低原子価ルテニウム(III)錯体のプロトン解離によって誘起される分子内 $\text{O}-\text{O}$ 結合形成の機構

III. 今後の展開

今回明らかにされた低原子価ルテニウム(III)錯体による $\text{O}-\text{O}$ 結合形成機構に基づいて、今後、革新的な高活性酸素発生触媒を開発し、人工光合成の構築を目指します。

IV. 研究成果の公表

本研究成果は、2021 年 12 月 21 日 (米国東部時間)、国際学術誌「Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America」誌に掲載されました。

論文タイトル：Mechanism of H^+ dissociation-induced $\text{O}-\text{O}$ bond formation via intramolecular coupling of vicinal hydroxo ligands on low-valent $\text{Ru}(\text{III})$ centers

著者：Yuki Tanahashi, Kosuke Takahashi, Yuta Tsubonouchi, Shunsuke Nozawa, Shin-ichi Adachi, Masanari Hirahara, Eman A. Mohamed, Zaki N. Zahran, Kenji Saito, Tatsuto Yui, Masayuki Yagi

doi : 10.1073/pnas.2113910118

V. 研究への支援

本研究は、文部科学省 科学研究費補助金 新学術領域研究（革新的光物質変換）により支援されたものです。

【用語解説】

注 1) 人工光合成： 植物の光合成を模倣した、太陽光エネルギーを化学エネルギー（物質）に変換して貯蔵する技術。

注 2) 酸素発生触媒： 水を酸化して酸素を発生する反応 ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) を促進する物質。

注 3) 金属錯体： 金属イオンに配位子と呼ばれる分子やイオンが結合した物質。

注 4) 高原子価錯体： 金属中心の酸化数が高い錯体。低原子価錯体とは、その逆である。

注 5) 活性化障壁： 物質がある状態から他の状態に変わる時、乗り越えなければならないポテンシャル障壁の高さ。

注 6) 触媒活性サイト： 触媒反応が起こる場所。

本件に関するお問い合わせ先

新潟大学自然科学系（工学部）

教授 八木 政行（やぎ まさゆき）

E-mail : yagi@eng.niigata-u.ac.jp