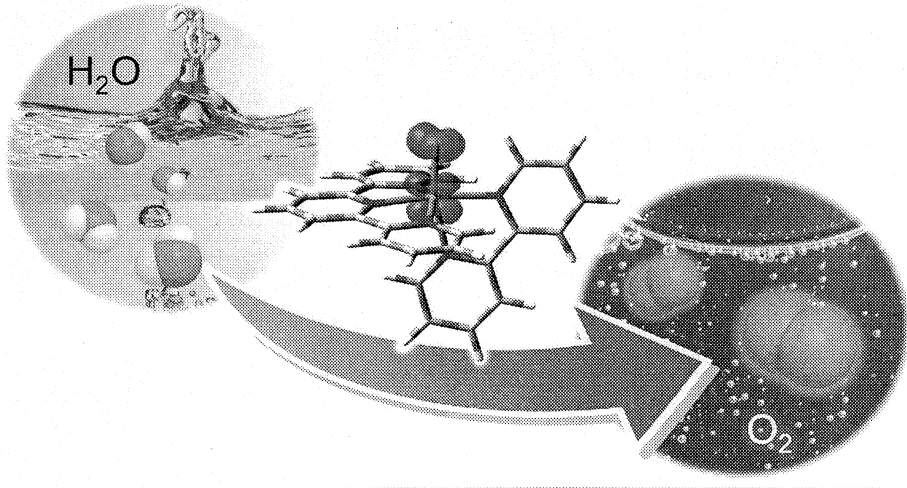


ルテニウム単核錯体を触媒とした水からの酸素発生反応の模式図・触媒反応の重要な中間体である三電子酸化種の分子構造とスピン密度分布(中央)、水の酸化により酸素の泡が発生している様子(右)



分子科研

# 人工光合成実現へ前進

—ルテニウム単核錯体触媒による—

## 酸素発生反応機構を解明

人工光合成を実現するためには、水を分解して酸素を取り出す触媒を開発することがポイント。天然の光合成ではマンガニオンを4つもった酵素がその役割を果たしている。分子科学研究所生命・錯体分子科学研究領域の正岡重行准教授、九州大学理学部・酒井健教授らの研究グループは、水素から酸素を発生させるルテニウム単核錯体触媒が、なぜルテニウム1つでも酸素を発生させることができるのかの解明に成功、人工光合成を実現させるための基礎的知見を得た。

正岡准教授によると「人工光合成を達成するための最重要課題である、水を分解して酸素を取り出す触媒の開発および反応機構の解明を行いました。従来、高活性触媒には1分子に2つ以上の金属イオンが必要であると考えられていましたが、ルテニウムイオンを1つだけもつ金属錯体が高活性触媒として働くことを数年前に見いだし、独自に研究を進めました」という。

今回、分光化学的な手法を用いて反応を追跡することで、その反応機構の大部分を解明することができた。具体的には、触媒として用いているルテニウム錯体の水溶液と水の酸化剤である硝酸セリウム(Ⅳ)アンモニウム水溶液を高速で混合し、紫外可視吸収スペクトルの時間変化を追跡した。その結果、元の状態(RuII-OH<sub>2</sub>)の三電子酸化種(RuV=O)を含む3つの中間体が存在することが明らかとなった。また、密度汎関数法を用いて求めた三電子酸化種のある種の電子密度の分布を、吸収スペクトルの時間変化と比較検討することで、酸素の発生には三電子酸化種RuV=Oが関与していることがわかった。「明らかにされた新しい反応機構を新触媒分子の設計へとフィードバックし、革新的な高活性触媒の開発へと結びつけることで、人工光合成システムの実現につながる」と期待されます。