精密電子移動制御に立脚した酸素発生触媒の開発

（阪大院工 [1]・JST さきがけ [2]）○近藤 美欧 [1,2]

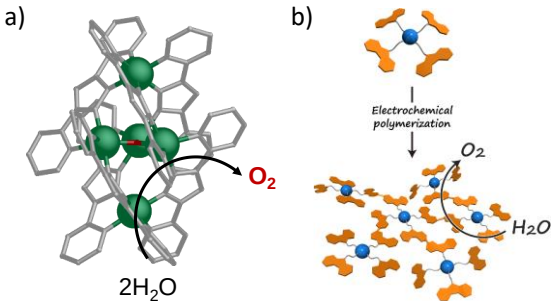
Development of Water Oxidation Catalysts based on Precise Control of Electron Transfer

([1]*Graduate School of Engineering, Osaka University*, [2]*JST PRESTO*) ○Mio Kondo,[1,2]

Four electron oxidation of water is a reaction which is considered a bottleneck for achieving artificial photosynthetic reactions. Therefore, the development of a highly active catalyst for the reaction is strongly demanded. We anticipated that the key to promote a water oxidation reaction is the acceleration of multielectron transfer process. Based on the idea, a multinuclear metal complex with multielectron transfer ability was employed as a catalyst. The employed complex was found to serve as a highly active catalyst for water oxidation. We also developed a polymer-based catalyst, in which catalytic centers are surrounded by charge-transporting sites, and succeeded in the water oxidation reaction under a mild condition with high efficiency.

Keywords : Water Oxidation; Electron Transfer; Charge Transport; Multinuclear Metal Complex

水の４電子酸化による酸素発生反応（$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^-$、以後単に酸素発生反応と記述する）人工光合成においてボトルネックとされる反応であり、この反応に対する良好な触媒の開発が強く望まれている。天然では、酸素発生反応は光化学系 II に存在する酸素発生錯体（Oxygen Evolving Complex, OEC）によって触媒される。この OEC にはマンガンとカルシウムとを有する多核金属錯体が活性中心として含まれている。この活性中心の特徴は、その構造内に複数の酸化還元活性な金属イオンを有し、これらの金属イオンが結合の生成／解離を担うサイトとしても機能することである。また、OEC はは、電荷を輸送するアミノ酸残基（電荷伝達サイト）に囲まれており、この電荷伝達サイトの存在が酸素発生反応の進行にあたって重要な役割を果たすことが知られている。すなわち、酸素発生を高効率化させるための鍵は、多電子をいかに効率よく移動させるかにあると考えられる。以上の考察に基づき、多電子移動能を有する多核金属錯体を用いた触媒開発を行った。その結果、条件が異なるために厳密な比較は難しいものの、天然の活性中心である OEC を凌駕する反応速度で酸素発生反応を駆動する触媒分子を創出した（左図 a）[1]。更に、触媒活性点近傍に電子移動サイトを導入可能なポリマー型触媒の開発についても検討し、温和な条件下での酸素発生反応に成功した（左図 b）[2]。



(1) (a) 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. (b) M. Kondo, S. Masaoka, *Acc. Chem. Res.*, **2020**, *53*, 2140.
(2) H. Iwami, M. Okamura, M. Kondo, S. Masaoka, *Angew. Chem. Int. Ed*. **2021**, *60*, 5965.

© The Chemical Society of Japan