

2023 年度 大阪大学蛋白質研究所 拠点事業

研究成果報告書

(1) 事業名 (下記より該当事業名を選択し、ほかは削除して下さい。)

MicroED

(2) 研究代表者

氏名：八木 政行

所属機関名・部局名・職名：新潟大学・自然科学系・教授

(3) 研究課題名 (申請時に記載したものと同一課題名を記入して下さい。)

水の酸化を促進する錯体触媒の重要反応中間体の構造解析

(4) 蛋白質研究所受入担当教員

教員名：栗栖 源嗣 (研究室名：蛋白質結晶学研究室)

(5) 研究成果の概要 (公開)

【背景・目的】

光合成の酸素発生複合体の結晶構造解析によって酸素発生触媒機構に関する議論が活発になりつつある。一方、人工光合成における水の酸化触媒の研究でも反応中間体の構造決定は高活性触媒の設計指針を得る上で極めて重要である。

代表者は、塩基性水溶液中において二核ルテニウム (Ru) アコ錯体が水の二電子酸化により過酸化水素を生成することを世界に先駆けて見出し、分光化学的解析によりハイドロペルオキシ錯体が鍵中間体であることを提案した。(Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2021, 103, No. e2113910118.) しかしながら、本中間体の単結晶の作製が難しく、構造決定には至っていない。本共同利用研究では、上記の Ru 錯体を始めとした錯体触媒群の鍵中間体の構造を MicroED を用いて解析することにより、過酸化水素生成触媒活性と分子構造の相関の解明を目指す。

【方法・結果】

上記の文献法に従って、二核 Ru アコ錯体およびハイドロペルオキシ錯体を合成した。両錯体の粉末を良溶媒であるアセトニトリルに溶解して、ジエチルエーテルを貧溶媒とした液-液拡散法または蒸気拡散法により試料作製を試みた。得られ試料の結晶性を単結晶回折計により予備観察した結果、いずれの試料も結晶性が低いことが明らかになった。

予備観察において独立した回折点がわずかに観測された二核 Ru アコ錯体試料の MicroED 測定を実施した。数百個の結晶以上を評価して、数個の結晶において格子定数を決定できたが、反射が弱く、残念ながら構造決定には至らなかった。現在、結晶化溶媒や条件を検討することにより、MicroED 測定が可能な試料の調製を進めている。