

(様式 1-1)

提出日：2025 年 5 月 8 日

2024 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、ほかは削除してください。）

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ください。）

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

【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、中性水溶液中において二核ルテニウム アコ・ヒドロキソ錯体 ($\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$) に一当量の二電子酸化剤を作用させることにより、両 Ru 中心が一電子酸化されたジヒドロキソ錯体 ($\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$) が生成することを見出した。さらに興味深いことに、 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ 水溶液を塩基性にするにより、ヒドロキソ配位子の脱プロトン化を起点とした分子内酸素-酸素結合反応が進行し、ハイドロペルオキシ架橋錯体 ($\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$) が生成することを分光学的解析から明らかにした。(Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2021, 103, No. e2113910118.) しかしながら、これら錯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】

$\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$ 、 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ および $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ 錯体を合成した。合成錯体の粉末を良溶媒であるアセトニトリルに溶解して、ジエチルエーテルまたはジイソプロピルエーテルを貧溶媒とした蒸気拡散法により試料作製を試みた。 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$ では、単結晶が得られたため、単結晶 X 線構造解析を行った結果、その単結晶は塩化物イオンで架橋した錯体 ($\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-Cl})$) であることが明らかになった。これは、 $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH}_2)(\text{OH})$ が結晶化中に不純物として微量に含まれる塩化物イオンを取り込んだことためであると考えられる。 $\text{Ru}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2$ と $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ において得られた試料の結晶性をデスクトップ X 線回折装置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り、MicroED 測定の実施には至らなかった。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。