

(様式 1-1)

提出日：2026 年 5 月 9 日

2025 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

*背景および目的、方法と結果について、公開して差し支えない範囲で記載。

背景：

光合成の酸素発生複合体（OEC）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。（*Nature* **2011**, 473, 55. *Nature* **2015**, 517, 99.）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。申請者は最近、塩基性水溶液中においてルテニウム（Ru）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。

目的：

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：

二核ルテニウム アコ・ヒドロキソ錯体（ $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\text{OH})_2(\text{OH})$ ）の塩基性水溶液に一当量の二電子酸化剤を添加することにより、分子内酸素-酸素結合反応を有するハイドロペルオキシ架橋錯体（ $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ ）を生成させた。その溶液に NH_4PF_6 などの無機塩を添加することにより、MicroED 解析用の $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ の結晶試料の調製を試みた。

結果：

得られた $\text{Ru}^{\text{II}}_2(\mu\text{-OOH})$ 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。結晶化条件の検討を進めている。