



酸素架橋錯体をあやつる

上智大学 三澤智世

研究を始めた年の暮れ、溶液中にきらりと輝く結晶を発見し、すぐに電気化学測定を行いました。そろそろ仕事納めかと考えていた矢先、年末の休暇は遠のきました。早々に X 線構造解析を行い、これが自分と「酸素がルテニウム間を架橋した二核錯体」(=Ru(III)-O-Ru(IV)錯体；図 1 左 [1])との出会いであり、水の酸化反応ひいては光合成に本格的に興味を持つきっかけとなりました。まさにこの年、天然の酸素発生中心 (OEC) の X 線構造解析が沈先生らにより報告された[2]ことを知り、感銘を受けたことも思い出されます。本稿では筆者と水の酸化反応とをつなぐ「酸素架橋ルテニウム二核錯体」に着目して執筆します。

4 電子・4 プロトン移動をともなう水の酸化反応は、第一段階かつ最難関の過程と考えられています。酸素架橋ルテニウム二核構造の分子触媒の歴史を辿ると、T. J. Meyer 先生らの Ru(III)-O-Ru(III)錯体 (Blue Dimer) [3]に端を発し、その構造や物性、反応機構について数多くの研究が成されてきました。

筆者は「基質を多中心で捕え、多電子・多プロトン移動反応の可能となる系を構築し、常温・常圧下、均一系で物質変換を行う」ことに着眼しています。これまでに水の酸化反応の過程において中間体のひとつとされる電子状態 (Ru(III)-O_n-Ru(IV); n = 1, 2) を有する複数の錯体を、大気下で安定に単離し、結晶構造や均一系での物性評価を進めてきました (図 1) [4]。

なかでも酸素二重架橋錯体 (n = 2, 図 1 中央・右) はルテニウム錯体では前例に乏しく、その機能はもちろん構造や物性、反応性について興味深く検討を行ってきました。天然で重要な酸化反応を担う OEC (Mn₄CaO₅) や、メタン資化細菌の持つメタンモノオキシゲナーゼ (sMMO) は、第一周期遷移金属を巧みに用いる点でルテニウムを用いる筆者の錯体と異なるも

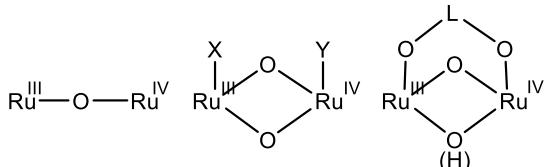


図 1. 酸素架橋 Ru(III)-O_n-Ru(IV)錯体[1,4]のコア構造

の、構造的な類似性からこれらのモデル錯体となり得ると考え研究を行っています。水溶液中での利用に向けて水中での分光化学・電気化学的挙動を検討し、錯体の電子構造や酸素架橋部位の塩基性 (プロトン化挙動) や、Ru(III)-O₂-Ru(IV) 上に二座配位したさまざまなイオン (図 1 右; O₂L = O₂NO, O₂CCH₃, O₂CO など)、それぞれの pH に依存した反応性を評価してきました。プロトン付加体も単離したことで、ひとつのプロトン付加により、同じ Ru(III)-Ru(IV) という電子状態でもその結晶構造も、電子構造も、酸化還元挙動も、豹変した姿を見せてくる錯体たちから目が離せません。

これまで自分に加えて計 8 名の学生により、冒頭の Ru(III)-O-Ru(IV)錯体[1]やその次世代・次々世代の酸素架橋錯体[4]が育てられ、今年で 10 周年を迎えます。今後、金属-酸素中心部位の物性と反応性の評価とともに、機能開発にも邁進し、人工光合成系に資するような研究ができるれば本望です。

おわりに、存分に酸素架橋錯体を追究することを可能として下さった上智大学の長尾宏隆教授に感謝いたします。このたび執筆の機会を頂いたことに感謝の意を表し、本稿を締めたいと思います。

[1] T. Suzuki, H. Nagao *et al.*, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 712 – Special Issue; *WO Chemistry*.

[2] Y. Umena, K. Kawakami, J.-R. Shen, N. Kamiya, *Nature* **2011**, 473, 55; K. Kawakami, Y. Umena, N. Kamiya, J.-R. Shen, *J. Photochem. and Photobiol. B: Biology*, **2011**, 104, 9.

[3] S. W. Gersten, G. J. Samuels, T. J. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4030.

[4] T. Misawa-Suzuki, H. Nagao *et al.*, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6830; **2020**, 59, 612; **2021**, submitted.