

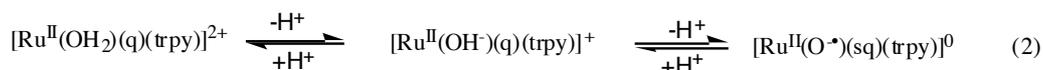
二核ルテニウム錯体による水の4電子酸化反応と 酸素-酸素結合生成過程について

○田中晃二¹、和田 亨¹、James Muckerman²、Etsuko Fujita²

¹分子科学研究所、²Brookhaven National Laboratory

水の4電子酸化による酸素発生は光合成における末端の酸化反応として非常に多くの研究がなされてきた。最近、Photosystem IIの酸素発生中心(OEC)がMn, O, Caから構成されるクラスターであることがX線結晶構造解析により明らかにされた¹⁾。OECの近傍にはチロシン残基(Tyr)が存在しており、その酸化還元電位 $E(\text{Tyr}/\text{Tyr}^+) = +0.97 \text{ V}$ (vs.NHE, pH7)が、水の四電子酸化反応の平衡電位 $E_{1/2} = 0.815 \text{ V}$ より正側の電位にあることから、TyrはOECでの水の4電子酸化反応の電子伝達の役割を担っていると考えられている。²⁾しかしながら、分子レベルでの酸素発生機構に関しては、ほとんど未解明の状況であると言わざるを得ない。我々はOECの機能モデル錯体としての二核ルテニウム錯体上で2分子の水分子の酸化的活性化による酸素-酸素結合生成に引き続いた酸素発生を行うことで、より高活性の水の4電子酸化反応触媒の開発を目指している。

$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{bpy})_2]^{2+}$ (bpy = 2,2'-bipyridine)のアクア配位子はRu(II)の酸化に伴って脱プロトンが起こり、相当する $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{bpy})_2]^{2+}$ と $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\text{O})(\text{bpy})_2]^{2+}$ が生成する(1式)。³⁾一方、キノン配位子を持つ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH}_2)(\text{q})(\text{trpy})]^{2+}$ (pK_a 5.5) (q = 3,5-di-*t*-butylquinone; trpy = terpyridine)では、酸化剤なしで連続したプロトン解離が起こり、



$[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{q})(\text{trpy})]^+$ (pK_a ca. 11)を経てオキシルラジカル錯体 $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{O}^{\cdot-})(\text{sq})(\text{trpy})]^0$ (sq = 3,5-di-*t*-butylsemiquinone)が生成する(2式)。⁴⁾通常、M-OH錯体からの脱プロトンでは μ -oxo dimerが形成されるが、2式の反応では $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{OH})(\text{q})(\text{trpy})]^+$ からの脱プロトンで生じる酸素原子上の負電荷は、キノン配位子の還元で使用され定量的に $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{O}^{\cdot-})(\text{sq})(\text{trpy})]^0$ が生成する。

二つのオキシルラジカルが相互作用可能な距離で存在させるために、ターピリジンアントラセンで架橋したビス(ターピリジル)アントラセン(btpyan)を用いて二核ルテニウム-ジオキソレン錯体 $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ を合成した(図1)。

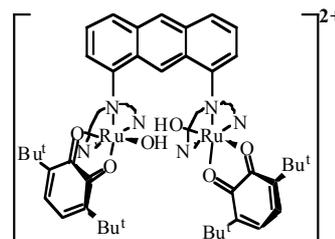
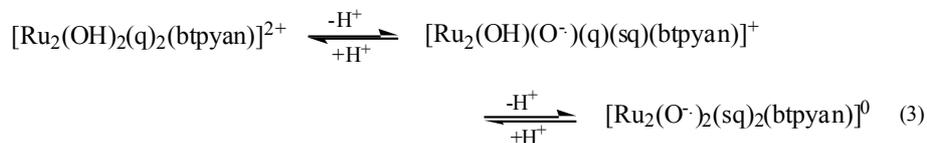


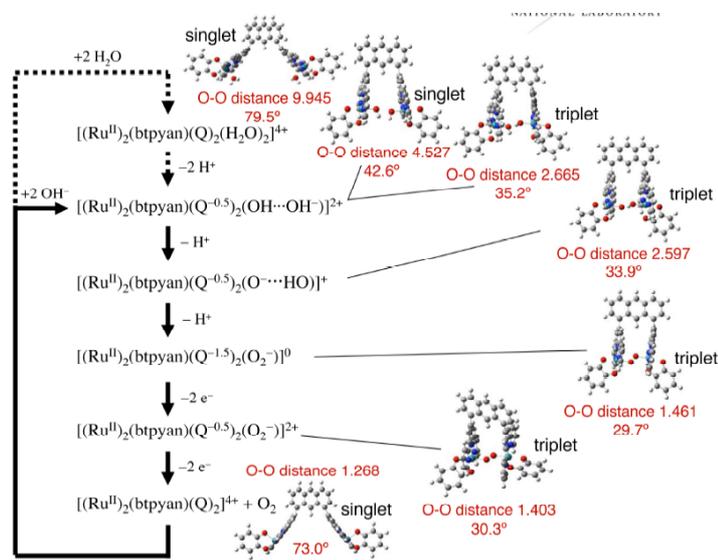
Fig. 1. $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$

$[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ は2式同様に可逆的に2段階でプロトンを解離し、電子吸収スペクトルは二つのsq基を有する $[\text{Ru}_2(\text{O}^-)_2(\text{sq})_2(\text{btpyan})]^0$ が安定に存在することを示した(3式)。10%の水を含む $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ /エーテル(1:1v/v)中でのサイクリック



ボルタモグラムでは $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{q})_2(\text{btpyan})](\text{SbF}_6)$ は+1.0 V (V vs. Ag/AgCl)より正側の電位で水の酸化能力を持つことが明らかとなった。水に不溶な $[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{q})_2(\text{btpyan})](\text{SbF}_6)$ をITO電極上に塗布した作用電極を用いて、pH 4の水中、+1.7V vs. Ag/AgClで定電位電解を行うと電流効率90%以上で酸素が発生し、触媒のターンオーバーは33,500回に達した。⁵⁾最近、

$[\text{Ru}_2(\text{OH})_2(\text{q})_2(\text{btpyan})]^{2+}$ による水の4電子酸化反応の詳細な理論計算が行われた(スキーム1)。その結果、酸素発生触媒サイクルにおいてRu(II)は酸化されることなく、ジオキソレン配位子と μ -dioxo骨格から4電子が奪われて酸素が発生することで合理的に説明できることが明らかにされ、低原子価の $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-O}_2\text{-Ru}^{\text{II}}$ 骨格からの酸素発生であることが示された。⁶⁾



スキーム 1 二核ルテニウム錯体による水の4電子酸化反応

【参考文献1

- (1) B. Loll, J. Kem, W. Saenger, A. Zouni, J. Biesiadka. *Nature*, **438**, 1040 (2005).
- (2) 増田秀樹、福住俊一編著、生物無機化学、三共出版、東京、p.140 (2005).
- (3) B. A. Moyer, and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, **20**, 436 (1981).
- (3) T. Wada, K. Tsuge, and K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **40**, (2), 329 (2001).
- (4) K. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada, T. Kato, and K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 6729 (2003).
- (5) J. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, and T. Wada, *Inorg. Chem.*, in press (invited paper).