

光エネルギーと物質変換」研究領域 領域活動・評価報告書

－平成25年度中間評価実施研究課題－

研究総括 井上 晴夫

1. 研究領域の概要

本研究領域では、人類にとって理想的なエネルギー源である太陽光による広義の物質変換を介して、光エネルギーを化学エネルギーに変換・貯蔵・有効利用し得る高効率システムの構築を目指した、独創的で挑戦的な研究を対象とした。

具体的には、半導体触媒や有機金属錯体による光水素発生、二酸化炭素の光還元、高効率な光捕集・電子移動・電荷分離・電子リレー系、光化学反応場の制御、水分子を組み込んだ酸化還元系、ナノテクノロジーを駆使した光電変換材料、高効率光合成能を有する植物、藻類、菌類 などの利用技術、光を利用したバイオマスからのエネルギー生産、光合成メカニズムの解明などが含まれる。

光化学、有機化学、材料科学、ナノテクノロジー、バイオテクノロジーなど幅広い分野から、将来のエネルギーシステムへの展開を目指した革新的技術に新しい発想で挑戦する研究を対象とした。

2. 中間評価対象の研究課題・研究者名

件数： 3件(うち、通常型2件、大挑戦型1件)

※研究課題名、研究者名は別紙一覧表参照

3. 研究実施期間

平成 22 年 10 月～平成 26 年 3 月(※平成 28 年 3 月終了予定)

4. 中間評価の手続き

研究者との個別の研究ディスカッションおよび研究者の研究報告書を基に、評価会(領域会議等)での発表・質疑応答、領域アドバイザーの意見などを参考に、下記の流れで研究総括が評価を行った。

(中間評価の流れ)

平成 25 年 9 月 個別研究者ディスカッション(於:愛媛大、杉浦美羽博士)

平成 25 年 12 月 評価会開催(於:領域会議、船橋靖博博士、山崎仁丈博士)

平成 26 年 1 月 研究総括による中間評価

平成 26 年 1 月 被評価者への結果通知、研究計画見直し

5. 中間評価項目

(1)研究の進捗状況と課題

(2)研究成果の発表状況

(3)今後の展開の可能性

(4)総合評価

(5)大挑戦型については、さらに、大挑戦型として取り組む挑戦的な研究項目に対する進展を加味した。

6. 評価結果

平成 22 年度採択研究者の内、研究期間5年として採択された3名の研究者についての中間評価を以下に報告する。

杉浦博士は、光化学系Ⅱ反応中心の触媒部位の分子構造と機能との関係を調べることによって、水の酸化機構を分子レベルで理解すること、および電子授受に関わるコファクターの酸化還元電位がどのように制御されているのか、構造と機能の観点から分子レベルで明らかにすることを目指すものである。

船橋博士は生物無機化学の視点から、人工光合成系の中心課題である多電子変換過程を実現する有望な反応系として多核型の籠状分子内部空間に遷移金属イオンならびに補助配位子や補酵素分子を組み込み光エネルギーを利用した物質変換システムに寄与する分子性触媒を創出することを目指すものである。

山崎博士は、自然界で最も豊富な太陽光エネルギーを貯蔵する手段として、太陽光から燃料を熱化学的に変換・貯蔵する技術、特に金属酸化物触媒の開発に主眼を置いて研究するもので、それぞれ大変意欲的な研究計画の下、精力的に研究展開を行っている。以下、研究者ごとにその中間評価を報告する。

1. 杉浦 美羽 研究者「光合成による高効率エネルギー変換と水の酸化機構の解明」

杉浦美羽博士は主に光合成反応中心 PSII に関するそれまでの顕著な研究業績を基礎に、酸素発生中心 PSII, Mn_4CaO_5 における Kok cycle の解明、光ストレスの防御作用の解明などについて遺伝子組み換え、分子生物学手法を駆使する意欲的な研究提案により採択された。杉浦博士は好熱性藍藻類、*T. elongatus* を用いた PSII 研究のパイオニアであることから採択時から迅速な研究展開が期待されたが、これまでの研究推進状況を見る限り、当初の予測以上の瞠目すべき研究展開を行っていると高く評価できる。なかでも D1、D2 タンパク質の高次構造、空間配置に独創的な視点での着眼に基づき *T. elongatus* の遺伝子改変による徹底した分子論的手法と、分子スペクトルを駆使した実証的な研究姿勢は特筆すべきものであり PSII 機能解明の本質に迫りつつあると言える。独壇場とも言える *T. elongatus* の遺伝子改変は国際的にも高く評価されており今後の一層の研究展開が期待される。

2. 船橋 靖博 研究者「籠型分子の内部に展開する光—物質変換機能触媒の創出」

船橋靖博博士は主に生物無機化学の視点から、人工光合成系の中心課題である多電子変換過程を実現する有望な反応系としてのポリアザ型のクリプタンド、籠状配位子に関する意欲的な研究提案が採択された。人工酵素モデルとしての籠型錯体は多方面から注目されている。特に船橋博士が着眼する多核型の籠型錯体は多電子変換の基礎過程にも関連して非常に興味深い。異動による研究室再構築などを経ながらも研究開始よりこれまでに、籠型配位子の合成、金属の取り込み、構造の解明、分子機能のキャラクタリゼーション、化学反応性などについて着実な研究成果を挙げている。論文発表状況は若干の誘導期間が見られるが、今後の一層の研究展開を期待したい。

3. 山崎 仁丈 研究者「太陽光と新規酸素吸収酸化物を用いた燃料生成」(大挑戦型)

山崎仁丈博士は、太陽光エネルギーを物質の電子励起状態を経由する光化学反応ではなく、基底状態の熱化学反応を誘起するエネルギーとして利用する物質変換反応に関する極めて意欲的な研究提案が大挑戦プログラムとして評価され採択された。研究開始後の具体的な研究推進では熱化学反応による水の分解、水素生成に関してそれまでほぼ唯一の例として知られていたセリアによる水の熱化学分解反応にとどまることなく、金属酸化物に異元素を添加することによる発生する非化学量論性が化学反応性に大きく影響することを予測し、新規にペロブスカイト型金属酸化物がセリアを大きく凌駕する水の熱分解反応性を見出した。またその熱化学サイクルの最適化にも挑み、具体的に研究目標設定を大きく上回る水素生成を達成している。単なる事例探索ではなく熱力学的考察による予測と解析に加えて動的視点による反応速度解析、予測により極めて説得性のある研究推進方法をとっていると評価できる。特に、金属酸化物を化学反応場として捉え、その非化学量論性と化学反応性に着目して研究推進している点は独創性の高い視点として高く評価される。事実、水の熱分解反応にとどまることなく、燃料電池領域での Hot subjects の一つである固体金属酸化物中におけるプロトン伝導機構について「プロトントラッピング」を初めて実証した業績は当該分野への大きい波及効果が予測されるものである。研究開始当初はその研究展開に若干の誘導期間側面がみられたが、金属酸化物の非化学量論性への集中的な視点が大きい研究展開に繋がっていると判断される。論文出版の速度がやや緩慢であり、できるだけ速やかな論文発表が望まれるが、今後もフルスイングによる大挑戦プログラムによる研究推進に相応しい研究展開を大いに期待している。

7. 評価者

研究総括

井上 晴夫 首都大学東京 人工光合成研究センターセンター長・特任教授

International Advisor

徳丸 克己 筑波大学名誉教授

朴 鐘震 韓国・高麗大学材料化学部門教授

領域アドバイザー(五十音順。所属、役職は平成 25 年 3 月末現在)

石谷 治 東京工業大学大学院理工学研究科・教授

伊藤 攻 東北大学名誉教授

伊藤 繁 名古屋大学名誉教授

喜多村 昇 北海道大学大学院理学研究院・教授

工藤 昭彦 東京理科大学理学部応用化学科・教授

瀬戸山 亨 三菱化学(株)フェロー・執行役員兼(株)三菱化学科学技術研究センター合成技術研究所 所長

嶋田 敬三 首都大学東京大学院理工学研究科・客員教授
 沈 建 仁 岡山大学大学院自然科学研究科・教授
 高木 克彦 (財)神奈川科学技術アカデミー・研究顧問兼有機系太陽電池評価プロジェクトリーダー
 民秋 均 立命館大学大学院生命科学研究科・教授
 堂免 一成 東京大学大学院工学系研究科・教授
 藤田恵津子 Brookhaven National Laboratory 化学部門・Senior Chemist
 真嶋 哲朗 大阪大学産業科学研究所・教授
 宮坂 博 大阪大学大学院基礎工学研究科・教授

(参考)

件数はいずれも、平成 26 年 1 月末現在。

(1) 外部発表件数

杉浦 美羽

	国内	国際	計
論文	1	24	25
口頭(含むポスター)	10	11	21
その他	2	0	2
合計	13	35	48

船橋 靖博

	国内	国際	計
論文	0	11	11
口頭(含むポスター)	23	2	25
その他	1	0	1
合計	24	13	37

山崎 仁丈

	国内	国際	計
論文	0	2	2
口頭(含むポスター)	12	17	29
その他	6	0	6
合計	18	19	37

(2) 特許出願件数

杉浦美羽、船橋靖博の両氏はなし。

山崎 仁丈

国内	国際	計
1	3	4

(3) 受賞等

・杉浦 美羽

- 第 16 回日本女性科学者の会「奨励賞」(平成 23 年度)
- 国際ソロプチミスト日本財団西日本リージョン松山 女性研究者クラブ賞(平成 25 年度)

・船橋 靖博

- 日本化学会 Asian International Symposium for Young Scientists (平成 24 年度)

・山崎 仁丈

- 第 18 回固体イオニクス国際学会ベストポスター賞, ポーランド(平成 23 年度)

(4)招待講演

・杉浦 美羽

国際 8件、国内 6件

・船橋 靖博

国際 0件、国内 0件

・山崎 仁文

国際 6件、国内 10件

別紙

「光エネルギーと物質変換」領域 中間評価実施 研究課題名および研究者氏名

研究者氏名 (参加形態)	研究課題名 (研究実施場所)	現職(平成25年3月末現在) (応募時所属)	研究費(3年間) (百万円)
杉浦 美羽 (兼任)	光合成による高効率エネルギー変換と水の酸化機構の解明 (愛媛大学)	愛媛大学プレテオサイエンス研究センター准教授 (愛媛大学無細胞工学研究センター准教授)	70.4
船橋 靖博 (兼任)	籠型分子の内部に展開する光—物質変換機能触媒の創出 (名古屋工業大学・大阪大学)	大阪大学大学院理学研究科教授 (名古屋工業大学大学院工学研究科准教授)	45.5
山崎 仁丈 (専任)	太陽光と新規酸素吸収酸化物を用いた燃料生成 (カリフォルニア工科大学)	カリフォルニア工科大学材料科学科客員研究員・さきがけ専任研究者 (カリフォルニア工科大学材料科学科研究員)	49.9

研究報告書

「光合成による高効率エネルギー変換と水の酸化機構の解明」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成 22 年 10 月～平成 28 年 3 月

研究者: 杉浦 美羽

1. 研究のねらい

植物やラン藻などによる光合成電子伝達系による太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換、および、それに伴う水の酸化反応は非常に効率的に行われている。例えば、我々を含む好気性生物の呼吸に必要な分子状酸素 (O_2) は、光合成電子伝達の最初の段階で同期して起こる「光化学系 II 複合体」による水の酸化反応によって作られているが、地球に無尽蔵に存在する水を基質として用い、年間 10^{11} トンもの酸素を副産物として放出し、我々が生命活動に使ってもなお現在 10^{15} トンもの酸素が地球に余っている事実を見れば、光合成による水の酸化効率の良さは明白である。

燃料電池のための水素を得るために、水の酸化触媒の開発は非常に重要で期待されている課題であるが、水の酸化効率は実用化するにはまだまだ低い。一方、光合成の初発反応を担う光化学系 II では、殆どミスなしに 100% に近い効率で水を酸化する。このメカニズムを明らかにすることは、学術的な価値のみならず、新エネルギー生産分野の改革においても非常に重要な課題である。しかし、光合成の水の酸化メカニズムには未だ不明な点が多い。

水の酸化で得た電子は、更に 10 段階以上に及ぶ電子伝達系において効率良く移動するが、電子伝達に関わるコファクターの酸化還元電位がどのように制御されているのか、例えば、コファクター周辺構造と電位の関係などについて不明な点が多い。また、光照射下で水を酸化して酸素を放出する光合成生物は、同時に活性酸素を作ってしまうため、過剰な光励起エネルギーを何らかの方法で消去しなければ、生命の存続を保つことができない。植物の光ストレスの防御機構は複数あると考えられており、それらのいくつかは既に明らかにされているが、酸素を発生する光化学系 II における防御機構については、提唱されている系はあるものの、その実態は明らかにされていない。

本研究では、単離精製した光化学系 II 複合体試料が無傷で、長期間熱安定性を示す特徴をもつ、好熱性ラン藻由来の光化学系 II を材料にして、特に、水の酸化機構、コファクターと酸化還元電位との関係、過剰な光励起エネルギーの消去機構などに焦点をあてて、光化学系 II の構造と機能の観点から分子レベルで明らかにすることを目的とした。また、改良した光化学系 II を電極基盤に並べ、太陽光エネルギーを効率良く電流に変換できる「光合成太陽電池」の開発を試みる。この開発は、地球に届く太陽光の 60% 以上を占める可視光を有効に利用できるという点、そして、非常に効率良くエネルギー変換できると言う点で、新しいタイプのエネルギー生産技術として期待できる。

2. 研究成果

(1) 概要

光合成電子伝達系では、水が電子供与体となり、光化学系 II の Mn_4CaO_5 クラスターの触媒作用によって電子を引き抜き、副産物として酸素とプロトンを放出する。ここで生じた電子は光化学系 II 反応中心タンパク質 D1 の 161 番目のアミノ酸である Tyr_z を介して反応中心クロロフィル P680 に渡される。光励起エネルギーによる P680 の電荷分離と水の酸化を同期させて効率良く電子伝達させるために、水の酸化から P680⁺までの電子移動は非常に速い。

Pheo_{D1} は P680 から電子を受け取り、Q_Aを介して Q_Bに電子を渡すが、光合成によるエネルギー変換を効率良く進めるために、これらの電子移動に関わるコファクターの酸化還元電位は精密に制御されている。これまでの3年間のさきがけ研究では、光化学系 II における水の酸化機構、および、電子伝達コファクターの酸化還元電位の制御機構について明らかにすることを最終目的として研究を進めてきた。研究には熱安定性が高く、高い光合成機能をもつ好熱性ラン藻 *Themosynechococcus elongatus* を材料に用いて、これを遺伝子組換えで部位特異的に変異を導入することによって、構造を部分的に変えた光化学系 II を作り、単離精製した光化学系 II 複合体試料の綿密な機能解析を行った。

水の酸化機構については、酸化側、還元側の両側の観点から調べた。酸化側では、水の酸化過程の中の S₂→S₃、および、S₃→S₀ の遷移過程で電子とともに放出されるプロトンの放出(受け取り)速度が水の酸化速度を制御していることを明らかにした。この受け取り速度は、Tyr_Zと His190 との水素結合距離が短い程速く、長くなると遅くなることが分かった。還元側では、Q_A から Q_B への電子の移動速度が律速となっており、これらのプラストキノンの酸化還元電位を変えると、全体の水の酸化速度が速くなったり遅くなったりすることが分かった。

コファクターの酸化還元電位については、これらの周辺構造がその値を制御しており、構造を部分的に変えるようにデザインした変異を導入すると、コファクター間のΔG が変化した。このように電子伝達コファクターの電位をコファクター周辺の構造や環境によって精密に制御していることが証明された。このような制御により、光化学系 II では同様のコファクターを反対側の反応中心 D2タンパク質に結合しているにもかかわらず、D1 側のコファクター間のみを電子が移動可能にしていると考えられる。

このように、光合成反応は非常に効率良く進むが、一方で、常に光と酸素に曝されている光化学系 II は反応性の高い活性酸素種による失活を受けやすい。そのため、光合成生物は光ストレスを回避する様々な防御機構を備えていることが知られている。本さきがけ研究では、光ストレスからの防御機構について、光化学系 II 反応中心の役割、および、提唱されているもののその正体が未だ明確でない副次的電子移動経路を明らかにすることを目的とした。現在のところ、Pheo_{D1} の酸化還元電位を微調整して P680 とのギブスエネルギー差および電子移動速度を制御して ³P680 の生成を抑えていることが分かった。そのため、*T. elongatus* では、PheoD1 の酸化還元電位を微調整して環境変化に対応できるよう、異なる光化学系 II を環境に応じて作り分ける機構を備えているところまでが分かった。副次的電子移動については、組換え体シリーズを作製できたので、残りの2年でこれらの精製試料を解析して、そのルートを明らかにする予定である。

(2) 詳細

研究テーマ A「水の酸化機構の解明」

光化学系 II (PSII) における水の酸化は、主に D1 タンパク質アミノ酸に結合した Mn_4CaO_5 クラスターが触媒中心になっている。図 1 に示すように、水分子の酸化過程では、 S_0 から S_4 の 5 つの中間体があることが知られており、 S_3 から S_0 になる過程で水が酸化されることが知られている。また、これらの過程における電子とプロトンの放出まで分かっている。しかし、電子とプロトンのどちらが先に放出されるのか、プロトンの受け取り先はどこか、また、 S_3 状態の Mn の酸化数や S_4 状態の正体など、不明な点が多い。本さきがけ研究では、熱安定な PSII 複合体を作る好熱性ラン藻 *Thermosynechococcus elongatus* (以下、*T. elongatus* という。) の遺伝子を組換えた部位特異的変異体を作製して詳細な解析を行い、これらについて明らかにした。

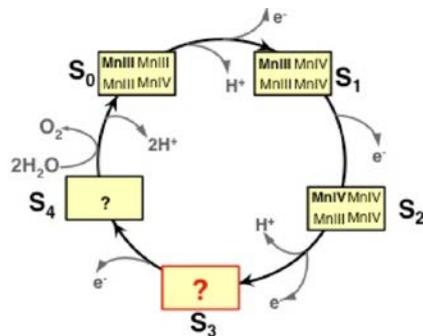


図1 水の酸化反応における S 状態遷移

T. elongatus のゲノム DNA には D1 タンパク質をコードする遺伝子が 3 つ存在し (*psbA1*, *psbA2*, *psbA3*)、それぞれから作られるタンパク質のアミノ酸は同一ではなく、344 アミノ酸のうちの 30% 程度が異なっている。これらを比較すると、173 番目のアミノ酸が *PsbA1* と *PsbA3* では Pro であるのに対し、*PsbA2* では Met である。PSII の結晶構造において (結晶は *PsbA1*)、このアミノ酸は D1 タンパク質の C ヘリックスから D ヘリックスに繋ぐループを曲げる部分に位置しており (図2)、 Mn_4CaO_5 クラスターによる水の酸化で生じた電子の受容体である Tyr_z (D1-Tyr161) は C ヘリックスにあり、D ヘリックス上の His190 と水素結合している。そのため、この 173 番目のアミノ酸は、D1 タンパク質のコンフォメーションを保つのに重要な役割を担っていると考え、このアミノ酸の違いが水の酸化に及ぼす影響を調べた。

それぞれの *PsbA* のみで PSII を作る *T. elongatus* の組換え体を作製し、単離精製した PSII 試料の水の酸化機能を調べたところ、*PsbA2* で構成される *PsbA2*-PSII は *PsbA1*-PSII の約 60%、*PsbA3*-PSII の 30% の活性しかないと分かった。このアミノ酸の違いが Tyr_z へどのような影響を与えるのかを調べるために、S 状態遷移のキネティクスを測定して比較したところ、*PsbA2*-PSII では $S_2 \rightarrow S_3$ 、および、 $S_3 \rightarrow S_0$ への遷移速度が遅くなっていたが、 $S_1 \rightarrow S_2$ は他の PSII と同じであった。キネティクスの同じであった $S_1 \rightarrow S_2$ 遷移過程では電子の移動のみが起こり、プロトンの放出は伴わないことが既に分かっている。遅くなっていた遷移過程では、プロトンの放出も伴うことが知られている。そこで、プロトンと電子のどちらが先に放出されるかを調べたところ、まずプロトンの放出が起こってから Tyr_z に電子が移動することが分かった。

そこで、プロトンの放出速度と構造の関係を調べるために、 Tyr_z と D1-His190 の水素結合距離について調べて比較した。*PsbA1*-PSII の X 線結晶構造では、この間の距離が水素結合距離としては非常に短い 2.4 Å であることが分かっている。そこで、高磁場 EPR を用いて Tyr_z の g_x シグナルを指標に調べたところ、*PsbA3*-PSII の水素結合距離は *PsbA1*-PSII のものと同じであったのに対し、*PsbA2*-PSII では水素結合可能な距離ではあるが、長くなっていることが分かった。これは、173 番目のアミノ酸が *PsbA2* では Met になることによってヘリックス C と D

と距離が長くなり、それぞれから水素結合を作っている Tyr_Z と His190 の水素結合距離が長くなったことに起因していると考えられる。このアミノ酸置換によって水素結合距離が長くなった結果、Mn₄CaO₅ クラスタから Tyr_Z へのプロトン／電子移動が遅くなったと結論づけられる（図 3）。以上のことから、Mn₄CaO₅ クラスタからの電子の移動はプロトン放出を伴う Proton-Coupled Electron Transfer であり、まず、プロトンが放出された後に電子が移動するということが明らかになった。

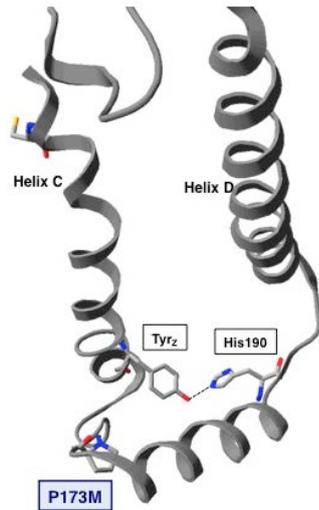


図 2 D1 の 173 番目のアミノ酸の位置

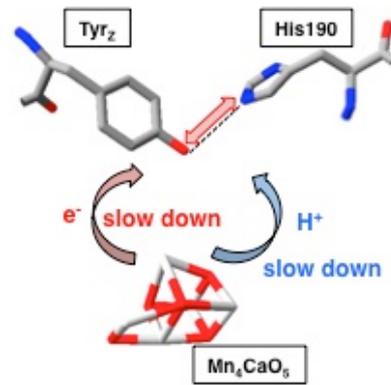


図 3 Pro173 の Met 置換による Tyr_Z と His190 間の距離の延長と電子とプロトン移動速度の低下

ところで、S₃ について、私達は 2009 年に初めて捕らえ、その Mn 由来の EPR シグナルを得ることに成功し、報告している (*J. Am. Chem. Soc.* (2009) 131, 5050–5051)。本さきがけ研究期間では、更に同位体を用いた Mn のシグナル解析を行い、Mn の酸化数について調べた。その結果、S₂ の 3 価の Mn が酸化されて 4 価になることが分かった。

研究テーマ B「光化学系 II 電子伝達コファクターの構造と酸化還元電位との関連」

光合成電子伝達系において、水の酸化で得た電子はコファクター間を移動し、最終的に NADP⁺ を還元する。光化学系 II 反応中心の構造をみると、電子授受が可能に見えるコファクターが D1 タンパク質には Tyr_Z (D1-Tyr161)、P680 (P_{D1})、Pheo_{D1}、プラストキノン Q_B が結合しており、もう一方の反応中心である D2 タンパク質には Tyr_D (D2-Tyr160)、P680 (P_{D2})、Pheo_{D2}、プラストキノン Q_A が結合している。これらはお互に対称的な位置にあるが、実際の電子の移動は Tyr_Z (D1-Tyr161) → P680 (P_{D1}) → Pheo_{D1} → Q_A → Q_B であり、Tyr_D や Pheo_{D2} は酸化還元できない。このような電子移動ルートが完成されている理由として、それぞれの電子伝達コファクターの酸化還元電位が高度に調節されていることが考えられる。本さきがけ研究では、その調節についての詳細を調べるために、コファクターおよびその周辺の構造と酸化還元電位の関係について調べた。

手がかりとして、*T. elongatus* の異なる 3 つの D1 タンパク質のアミノ酸配列と PsbA1-PSII の構造を比較したところ、Pheo_{D1} および Q_A 周辺のアミノ酸配列が異なっていたので、それぞれ

の D1 のみを発現する *T. elongatus* の変異体(WT*1, WT*2, WT*3)を作製し(図 4)、これらの組換え細胞から PSII を精製して、これらの酸化還元電位を調べることにより、構造変化が電位及ぼす影響について調べた。

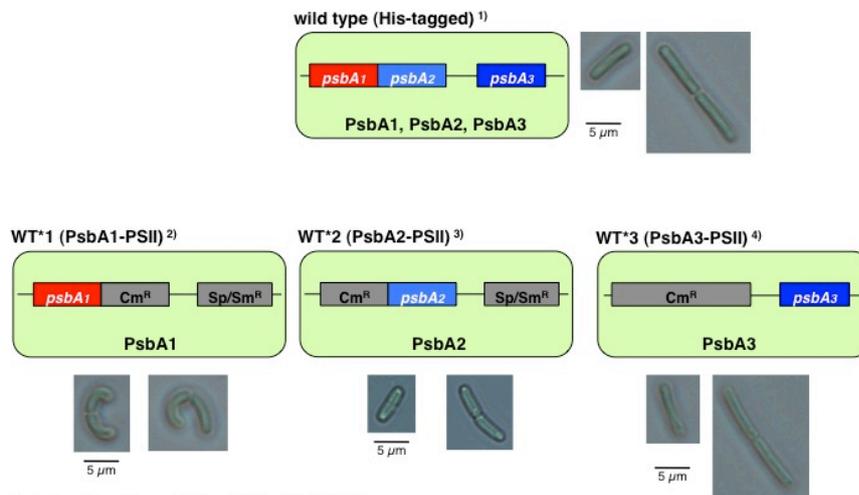


図 4 単一の D1 タンパク質で PSII 複合体を作らせるために D1 遺伝子を破壊した *T. elongatus* 変異体の D1 遺伝子 (*psbAx*) の略マップと組換え体の光学顕微鏡写真

その結果、Pheo_{D1} の 13 位の C=O 基の近傍にある D1 の 130 番目のアミノ酸が PsbA1 では Gln であり、弱い水素結合を形成していたのに対し、PsbA2 および PsbA3 では Glu になっており、Gln よりも強い水素結合を形成していた(図 5)。

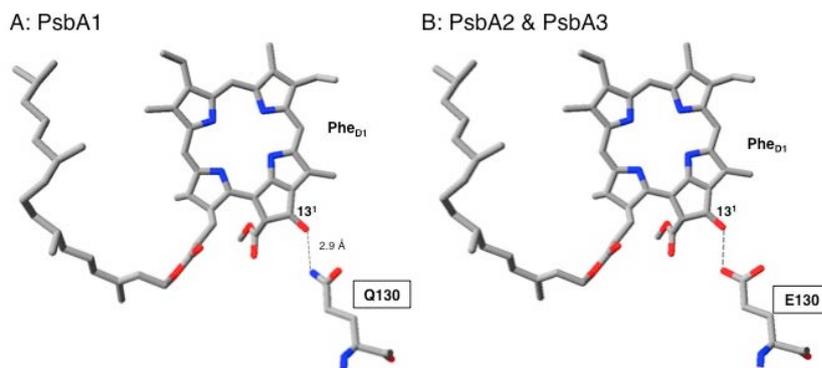


図 5 それぞれの D1 における PheoD1 と 13' 位の C=O に水素結合するアミノ酸。PsbA1 では 2.9 Å の距離で Gln と弱い水素結合を形成しているのに対し、PsbA2 および PsbA3 では Glu と強い水素結合を形成している。

酸化還元電位を調べると Gln の場合は約 -600 mV で、Glu の場合はそれよりも酸化還元電位が 17 mV 高くなっていた。しかし、これらの WT*1 と WT*3 の 2 つの組換え体の間では、D1 タンパク質は 130 番目のアミノ酸以外にも 20 アミノ酸の置換があり、本当にこの水素結合の違いが PheoD1 の酸化還元電位に影響を及ぼしているのかどうかは明瞭でない。そこで、

PsbA3 の Glu130 のみを Gln に変えた *T. elongatus* 部位特異的変異体 PsbA3-E130Q を作製して、同様の実験を行った。その結果、Pheo_{D1} の酸化還元電位は約 30 mV 低くなり、Gln130 である PsbA1-PSII の Pheo_{D1} の酸化還元電位よりも更に低い値を示した。以上のことから、1) Pheo_{D1} の酸化還元電位は少なくとも D1 の 130 番目のアミノ酸との水素結合の強さによって制御されていること、2) しかし、同じアミノ酸であっても D1 の他のアミノ酸を置換することによってヘリックス構造、もしくは D1 のコンフォメーション変化によって、その電位は更に変わることを、分かった。

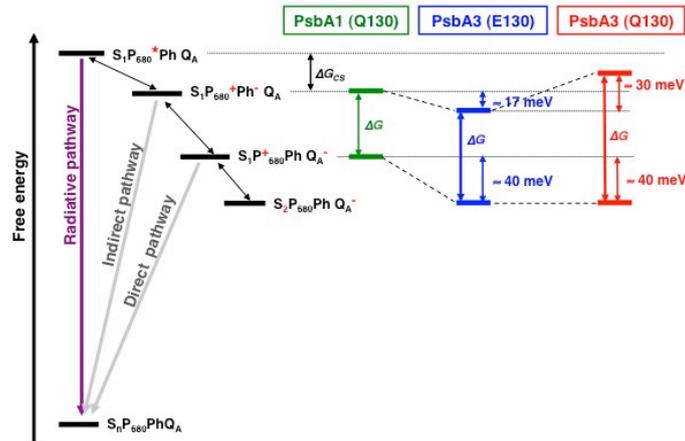


図 6 Pheo_{D1} と水素結合するアミノ酸の違い、および、部位特異的変異体 PsbA3-E130Q のエネルギーマップ。

次に、同様のアプローチでプラストキノン Q_A および Q_B について調べたところ、Q_B 近傍に結合している糖脂質(SQDG)に水素結合するアミノ酸側鎖の違いにより、Q_B および Q_A の酸化還元電位が異なることが分かった。Q_A は D2 タンパク質に結合しているため、D1 タンパク質や Q_B の影響は無いように思われるが、実際のところ、Q_B から非ヘム鉄を介して Q_A までは水素結合ネットワークで構造が保持されている。特にプラストキノンの結合／解離の大きな Q_B 結合部位近傍のアミノ酸は、コンフォメーションの保持に重要で、これらのコファクターの酸化還元電位を確実に制御していることが分かった。本研究では、特に SQDG に水素結合して構造保持に働いている D1 の 270 番目のアミノ酸の役割を明らかにした。

以上の結果を元に、図 7 に酸化還元電位についてまとめた。

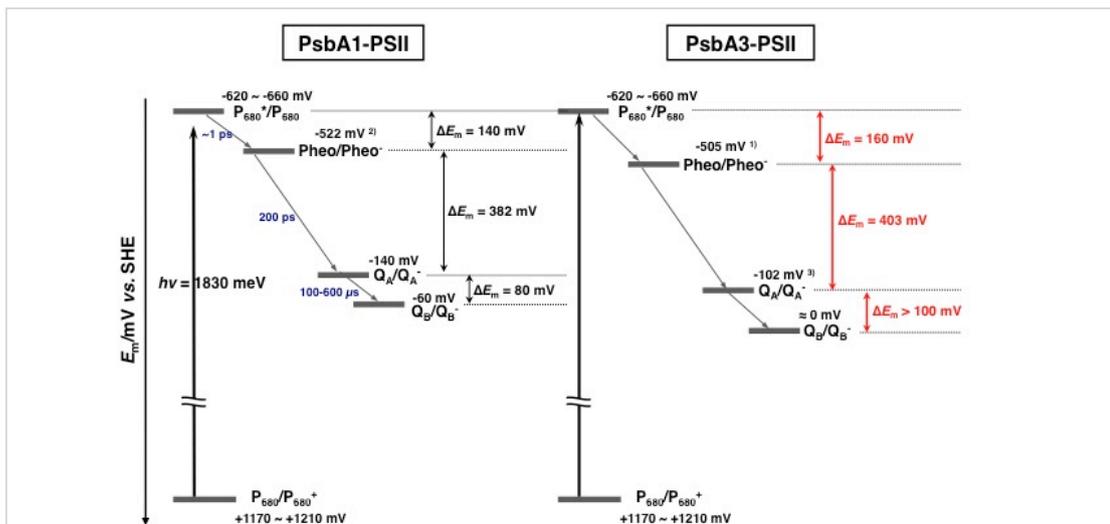


図7 PsbA1 および PsbA3 の酸化還元電位のまとめ。

研究テーマ C「光環境変化に適応する光化学系 II の構造と機能の変化」

動物と異なり、植物やラン藻など光合成生物は、生存に関わるような過酷な環境変化があっても移動できないためにその環境から逃げることはできない。酸素の発生を伴う光合成反応において、強光や強い紫外線の照射は、反応性の高い活性酸素を生産してしまうため、死活問題となる。光合成反応は非常に効率良く反応が進む反面、余剰な励起エネルギーによるダメージを受けやすいという問題を抱えている。そのため、光合成生物にはこのような「光ストレス」からの防御機構がいくつも備わっていることが知られている。しかし、その殆どが、酸素を生産する場所から離れたところにおける活性酸素の消去系や高等植物のみに存在するクロロフィルタンパク質複合体におけるキサントフィルサイクルであり、直接酸素を発生させる PSII におけるストレス回避については提唱される系はあるものの、詳細については殆ど不明である。本さきがけ研究では、*T. elongatus* の PSII における光ストレスからの防御機構について、光化学系 II 反応中心の構造と機能、および、提唱されている PSII における副次的電子移動経路を明らかにすることを目的とした。

T. elongatus のゲノムには PSII 反応中心である D1 タンパク質をコードする遺伝子(*psbA*)が 3 つあり、それぞれがコードするアミノ酸は同一でない。*psbA1* は特にストレスの無い通常の培養条件で転写され、*psbA3* は光ストレス条件で転写が誘導されることが知られている。*psbA2* の転写誘導については不明である。これらの配列の異なる D1 タンパク質で構成された光化学系 II 複合体の機能の違いを調べるために、まず、それぞれの *psbA* のみが発現できる *psbA* の破壊株を作製し、大量培養後に精製した光化学系 II 複合体を用いて機能、強光に対する応答などを調べた。その結果、PsbA1-PSII は強光照射によって水の酸化反応中心である Mn_4CaO_5 クラスタが還元された後に PSII タンパク質が壊れる 2 段階の失活過程を経るのに対し、強光で転写が誘導される PsbA3-PSII ではタンパク質の分解が失活の引き金になるため、PsbA1-PSII よりも失活速度が遅いことが明らかになった。

しかし、PsbA1 と PsbA3 の一次構造を比較しても Mn_4CaO_5 クラスタ周辺に違いは無く、他の部位の構造や詳細なコファクターの酸化還元電位の測定と構造解析から、

Pheo_{D1}、Q_AおよびQ_Bの酸化還元電位が両者の間で異なっており、更なるPheo_{D1}の酸化還元電位を変えた部位特異的変異体の作製とその解析の結果を合わせると、特にPheo_{D1}の電位の違いがP680とQ_Aとの電荷再結合に影響を与え、PsbA1-PSIIではより³P680が増えるために強光によるダメージが早いと考えられる。以上の結果から、PSIIはアミノ酸を部分的に変えることによって酸化還元電位を微調整し、環境に応じて適応できる機構を備えていることが分かった。*psbA3* 遺伝子の転写が光ストレス条件で誘導されるのは、以上の理由からであると考えられる。

光合成の電子伝達以外に、過剰な光励起エネルギーを消費する系として、光化学系IIの副次的電子移動が提唱されている。通常の電子伝達では、Pheo_{D1}からQ_Aを介してQ_Bに渡された電子は光化学系IIの外にあるキノールに移動するが、副次的電子移動ではQ_BからCytb₅₅₉に渡され、Chlやカロテノイドなどを介してP680に電子を移動することが提唱されている。しかし、電子移動に関わるコファクターは特定されておらず、また移動ルートについても明らかになっていない。そこで本研究では、Cytb₅₅₉からの電子受容体を特定し、電子移動に関わるChlを特定するために、候補となるコファクターの酸化還元電位を変えるようにそれらの周辺アミノ酸を変えた*T. elongatus*の部位特異的変異体を作製し、機能を調べることを目的とした。現在のところ、Cytb₅₅₉の酸化還元電位やヘム周辺の構造を変えた組換え体、および、Chlの変異株の作製が終了し、それらの強光に対する機能への影響、酸化還元電位の測定、電子移動を調べているところである。既に変異体のCytb₅₅₉の酸化還元電位が変化したことを確認しているので、さきがけ研究の終了までに、これらについて完全に解析し、副次的電子移動経路を明らかにしたい。

3. 今後の展開

光合成による水の酸化機構については、特に未だその正体が不明であるS₄状態の実態について明らかにしたい。これまでの3年間の研究により、S₃からS₀への遷移における中間体、恐らくS₄を観察しているので、これの更なる解析を進めたい。また、水の酸化速度はプロトンの移動速度に制御されていると考えられるので、水の酸化過程で生じたプロトンがどのようなパスを通過して効率良くチラコイドルーメンに運び出されるのかを明らかにしたい。そのために、プロトン移動に関わると考えられるアミノ酸の置換を遺伝子組換えによって行い、単離した光化学系IIを用いて詳細に調べる予定である。

また光環境変化適応する光化学系IIのしくみについて、特に、光化学系IIはどのようにして過剰な光励起エネルギーを消費するのかについて、明らかにしたい。これまでの3年間で作製し、いくらかのデータが出てきているので、今後はこれらの組換え体を使って更なる解析を重ね、残りの2年間で副次的電子移動経路を解明したい。

更に、これまで反応中心の構造の異なる3つの光化学系IIの機能についての違いを詳細に調べ、部分構造を調べてきたが、全体の詳細構造を明らかにするために、これら3つの光化学系IIを単離、精製し、結晶化を行い、X線結晶構造解析によって構造を明らかにしたい。そして、光合成電子伝達阻害剤の結合によって大きく構造変化することが予測されているので、阻害剤存在下での結晶構造についても明らかにして構造を比較し、詳細構造を元にして、これまで得られた

光合成の機能と構造の結果を、総括して光合成の初発反応である光化学系 II の総理解につなげたい。

4. 評価

(1) 自己評価

本さがけ研究の目標である光合成による高効率エネルギー変換と水の酸化機構の解明のうち、エネルギー変換機構については、特に分子構造と電子伝達に関わるコファクターの酸化還元電位の関係について詳細を明らかにした。水の酸化機構については、その全体像の解明には至っていないものの、これまでに不明であった水の酸化過程の 1 つである S_3 状態についてその Mn の酸化状態について初めて明らかにした。また、酸化過程で生じるプロトンが電子の移動とカップルして Tyr_Z に渡され、プロトンの移動速度が電子の移動速度を制御していること、その速度は Tyr_Z と水素結合を形成する D1-His190 との非常に短い水素結合距離が鍵になっていることを明らかにした。これらの研究成果は本プロジェクトを発展させ、光合成の総理解の基盤となると期待できるものと思われる。

これらの研究成果の一部は愛媛新聞で紹介され、また、日本女性科学者の会の奨励賞の受賞につながった。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、中間評価を行った)。

杉浦美羽博士は主に光合成反応中心 PSII に関するそれまでの顕著な研究業績を基礎に、酸素発生中心 PSII, Mn_4CaO_5 、における Kok cycle の解明、光ストレスの防御作用の解明などについて遺伝子組み換え、分子生物学手法を駆使する意欲的な研究提案により採択された。杉浦博士は好熱性藍藻 *Thermosynechococcus elongatus* を用いた PSII 研究のパイオニアであることから採択時から迅速な研究展開が期待されたが、これまでの研究推進状況を見る限り当初の予測以上の矚目すべき研究展開を行っていると高く評価できる。なかでも D1、D2 タンパク質の高次構造、空間配置に独創的な視点での着眼に基づき *T. elongatus* の遺伝子改変による徹底した分子論的手法と、分子スペクトルを駆使した実証的な研究姿勢は特筆すべきものであり PSII 機能解明の本質に迫りつつあると言える。

独壇場とも言える *T. elongatus* の遺伝子改変は国際的にも高く評価されており今後の一層の研究展開が期待される。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

研究テーマ A 「水の酸化機構の解明」

1. Sugiura, M., Ogami, S., Kusumi, M., Un, S., Rappaport, F., and Boussac, A. Environment of Tyr_Z in Photosystem II from *Thermosynechococcus elongatus* in which PsbA2 is the D1 protein, *J. Biol. Chem.*, (2012) 287, 13336–13347
2. Noguchi, T., Suzuki, H., Tsuno, M., Sugiura, M., and Kato, C., Time-resolved infrared detection of the proton and protein dynamics during photosynthetic oxygen evolution, *Biochemistry*, (2012) 51, 3205–3214
3. Boussac, A., Fabrice, Klaus, B., and Sugiura, M., Charge recombinations in the light-induced S_nTyr_Z[•]Q_A^{-•} radical pairs at cryogenic temperatures in the D1 protein variants of Photosystem II from *Thermosynechococcus elongatus*. *J. Phys. Chem.*, (2013) 117, 3308–3314
4. Cox, N., Rapatskiy, L., Su, J.-H., Pantazis, D. A., Sugiura, M., Leonid, K., Dorlet, P., Rutherford, A.W., Neese, F., Boussac, A., Lubitz, L., and Messinger, J., The effect of Ca²⁺/Sr²⁺ substitution on the electronic structure of the oxygen-evolving complex of photosystem II: A combined multi-frequency EPR, ⁵⁵Mn-ENDOR and DFT study of the S₂ state, *J. Am. Chem. Soc.*, (2011) 133, 3635–3648
5. Suzuki, H., Sugiura, M., and Noguchi, T., Determination of the miss probabilities of individual S-state transitions during photosynthetic water oxidation by monitoring electron flow in photosystem II using FTIR spectroscopy, *Biochemistry*, (2012) 51, 6776–6785

研究テーマ B 「光化学系 II 電子伝達コファクターの構造と酸化還元電位との関連」

6. Sugiura, M., Azami, C., Koyama, K., Rutherford, A. W., Rappaport, F., and Boussac, A., Modification of the pheophytin redox potential in *Thermosynechococcus elongatus* Photosystem II with PsbA3 as D1., *Biochim. Biophys. Acta (Bioenergetics)*, 1837 (2014) 139–148.
7. Sugiura, M., Iwai, E., Hayashi, H. and Boussac, A., Differences in the interactions between the subunits of Photosystem II dependant on D1 protein variants in the thermophilic cyanobacterium *Thermosynechococcus elongatus*, *J. Biol. Chem.*, (2010) 285, 30008–30018
8. Hughes, J.L, Nichola, C., Rutherford, A.W., Krausz, E., Lai, T.-L., Boussac, A. and Sugiura, M., D1 protein variants in Photosystem II from *Thermosynechococcus elongatus* studied by low temperature optical spectroscopy, *Biochim. Biophys. Acta (Bioenergetics)*, (2010) 1797, 11–19
9. Boussac, A., Sugiura, M. and Rappaport, F., Probing the quinone binding site of Photosystem II from *Thermosynechococcus elongatus* containing either PsbA1 or PsbA3 as the D1 protein through the binding characteristics of herbicides, *Biochim. Biophys. Acta (Bioenergetics)*, (2011) 1807, 119–129
10. Kato, Y., Shibamoto, T., Yamamoto, S., Watanabe, T., Ishida, N., Sugiura, M., Rappaport, F., and Boussac, A., Influence of the PsbA1/PsbA3, Ca²⁺/Sr²⁺ and Cl⁻/Br⁻ exchanges on the redox potential of the primary quinone Q_A in Photosystem II as revealed by spectroelectrochemistry, *Biochim. Biophys. Acta (Bioenergetics)*, (2012) 1817, 1998–2004

研究テーマ C 「光環境変化に適応する光化学系 II 反応中心の構造」

11. Ogami, S., Boussac, A., and Sugiura, M., Deactivation processes in PsbA1-Photosystem II and PsbA3-Photosystem II under photoinhibitory conditions in the cyanobacterium <i>Thermosynechococcus elongatus</i> , <i>Biochim. Biophys. Acta (Bioenergetics)</i> , (2012) 1817, 1322-1330
12. Sugiura, M., Kato, Y., Takahashi, R., Suzuki, H., Watanabe, T., Noguchi, T., Rappaport, F. and Boussac, A., Energetics in Photosystem II from <i>Thermosynechococcus elongatus</i> with a D1 protein encoded by either the <i>psbA₁</i> or <i>psbA₃</i> gene, <i>Biochim. Biophys. Acta, (Bioenergetics)</i> , (2010) 1797, 1491-1499
13. Boussac, A., Koyama, K., and Sugiura, M., The TII0287 protein is a hemoprotein associated with the PsbA2-Photosystem II complex in <i>Thermosynechococcus elongatus</i> . <i>Biochim. Biophys. Acta (Bioenergetics)</i> , (2013) 1827, 1174-1182
14. Sugiura, M., Harada, S., Manabe, T., Hayashi, H., Kashino, Y. and Boussac, A., , Psb30 contributes to structurally stabilise the Photosystem II complex in the thermophilic cyanobacterium <i>Thermosynechococcus elongatus</i> , <i>Biochim. Biophys. Acta, (Bioenergetics)</i> , (2010) 1797, 1546-1554

(2)特許出願

研究期間累積件数: 無し

(3)その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な国際会議等での招待講演

1. Miwa Sugiura "Comparison of <i>Thermosynechococcus elongatus</i> PSII composed of different D1", International Conference of "Photosynthesis Research for Sustainability", Baku, Azerbaijan (July, 24-30, 2011) 招待講演(プレナリーレクチャー)
2. Miwa Sugiura, Fabrice Rappaport, Yuki Kato, Takumi Noguchi, and Alain Boussac, "Molecular structure and function of <i>Thermosynechococcus elongatus</i> Photosystem II composed of either D1:1 or D1:3", The 15th International Congress of Photosynthesis (August 22-27, 2010, Beijing, China) 招待講演(シンポジウム)
3. Miwa Sugiura "Recent progress in Photosystem II research using mutagenesis of <i>Thermosynechococcus elongatus</i> ", Japanese-Finnish Seminar 2011 Future prospects of photosynthetic organisms: from genomes to environment (March 1-5, 2011, Okayama) 招待講演(シンポジウム)
4. Miwa Sugiura "Overview of structure and function of PSII" 10th International Plant Molecular Biology Congress (October 21-26, 2012, Jeju, Korea) 招待講演(シンポジウム)
5. Miwa Sugiura "Photosystem II complexes composed of different D1 variants", 6th International Symposium on Nanomedicine (November 29-December 1, 2012, Matsue) 招待講演(シンポジウム)
6. Miwa Sugiura "Molecular structures relating regulation of electron transfer in Photosystem II", International Conference of "Photosynthesis Research for Sustainability-2013", Baku, Azerbaijan (June, 5-9, 2013) 招待講演(シンポジウム)
7. Miwa Sugiura, Shogo Ogami, Mai Kusumi, Sun Un, Fabrice Rappaport, and Alain Boussac "Environment of TyrZ in Photosystem II from <i>Thermosynechococcus elongatus</i> in which PsbA2 Is the D1 Protein", The 16th International Congress of Photosynthesis (August 11-16, 2013, St. Louis, U.S.A.) 招待講演(セッション)

- | |
|---|
| 8. Miwa Sugiura "Efficient Photosynthetic Electron Transfer and Water Oxidation in Photosystem II", 7th International Symposium on Nanomedicine (November 7-9, 2013, Kitakyushu) 招待講演(シンポジウム) |
|---|

主要な国内の学会等での招待講演

- | |
|--|
| 1. 杉浦美羽 "光化学系 II 複合体タンパク質の分子構造と機能の関係", 2010 年 ナノ学会 第 8 回大会 未来を拓くナノサイエンス:理学、工学、医学への広がり (2010 年 5 月 13 日~15 日、岡崎コンファレンスセンター) 招待講演 |
| 2. 杉浦美羽 "部分構造の異なる反応中心タンパク質 D1 で構成される光化学系 II のエナジエティクスの違い" 大阪大学蛋白質研究所セミナー「分子科学と生理学が解き明かす植物の光エネルギー変換の新展開」(2011 年 3 月 9 日~10 日、大阪大学蛋白質研究所) 招待講演 |
| 3. 杉浦美羽 "光合成の高効率エネルギー変換機構と新エネルギー創製への応用", 日本学術振興会 産学協力研究委員会・分子系の複合電子機能第 181 委員会・第 11 回研究会 「人工光合成—分子・生体系」(2011 年 7 月 14 日-15 日、東京工業大学) 招待講演 |
| 4. 杉浦美羽 "光合成研究の最前線と課題" 第 50 回 日本生物物理学会年会 シンポジウム 「光合成研究で何が明らかにされ、これから何をできるか? ~光合成研究の最先端とエネルギー創製研究の現状~」(2011 年 9 月 16 日~18 日、兵庫県立大学) 招待講演 |
| 5. 杉浦美羽 "光化学系 II の電子伝達制御に関わる構造環境", 第 85 回日本生化学会大会 シンポジウム「精密構造に基づく生体光エネルギー変換の分子機構」(2012 年 12 月 14 日-16 日、福岡国際会議場) 招待講演 |
| 6. 杉浦美羽 "光化学系 II の電子伝達制御機構" 第 54 回日本植物生理学会年会 シンポジウム「光化学系 II による水分解・酸素発生反応の分子機作」(2013 年 3 月 21 日-23 日、岡山大学) 招待講演 |

著作物

- | |
|---|
| 1. 杉浦 美羽 「酸素発生型光合成タンパク質の構造と機能」 月刊「Bio Industry」 特集 "光合成—エネルギー生産に向けた基礎研究"(シーエムシー出版)、2013 年 12 月号(予定) |
| 2. 杉浦 美羽 「第 5 章 酸素発生型光合成タンパク質の構造と機能」 光合成のエネルギー利用と環境応用(シーエムシー出版)、2013 年 12 月(出版予定) |
| 3. 杉浦 美羽 「光合成による高効率エネルギー変換と水の酸化機構の解明」 化学経済 (2011), 58(12)pp.92 |

報道、取材など

- | |
|---|
| 1. 愛媛新聞 総合欄 2011 年 9 月 10 日 「光合成しくみ解明に道」 |
| 2. JST ニュース ~先駆ける科学人~ Vol. 12 2013 年 4 月 1 日 「趣味も遊びもすべて研究につながる」 |
| 3. 愛媛県 県庁ホームページ 「えひめ男女共同参画のためのロールモデル」 2013 年 1 月 15 日~ |

受賞

1. 第16回(2011年度) 日本女性科学者の会「奨励賞」
受賞タイトル: 水の酸化を伴った光合成によるエネルギー変換機構と分子構造に関する研究
2. 国際ソロプチミスト日本財団西日本リージョン松山 女性研究者「クラブ賞」
受賞タイトル: 光合成のエネルギー変換機能を改良した高効率な新規光合成太陽電池の開発 2013年9月

アウトリーチ活動

1. サイエンスカフェ@愛大 ～環境・エネルギー問題に挑む新テクノロジー～ 2013年3月16日(愛媛大学愛大ミュージズ) 主催: 愛媛大学、日本科学技術振興機構、公益財団法人東京応化科学技術振興財団
2. 第17回 男女参画社会づくり推進県民大会 「サイエンス分野における男女共同参画 ～理系女子のキャリアデザイン～」 2012年6月19日(ひめぎんホール) 主催: 愛媛県庁(愛媛県県民環境部管理局 男女参画課事業係)

研究報告書

「籠型分子の内部に展開する光—物質変換機能触媒の創出」

研究タイプ: 通常型

研究期間: 平成22年10月～平成28年3月

研究者: 船橋 靖博

1. 研究のねらい

水素、酸素、炭素などの元素は、様々な低分子量物質に姿を変えて、気圏や水圏を含む地殻において複雑に循環している。そこには、生物が、自然エネルギーの一種である太陽エネルギーを利用するプロセスや、エネルギーを利用するために小分子を逐次的に変換するプロセスが含まれている。このような光エネルギー利用と物質変換がリンクした反応において、生体触媒である金属酵素が頻りに用いられている。しかも、これらの酵素は反応部位に卑近な遷移金属イオンを用いており、人工的な低分子変換触媒のエッセンスが詰まっていると考えられる。特に、平凡な数種類のアミノ酸残基によって形成される遷移金属活性部位には、豊かな有機分子骨格を有するヘム鉄中心と異なる設計戦略が隠されているはずである。

そこで本さがけ研究では、非ヘム型の金属酵素の活性部位において、単核の金属中心やその多核化した金属クラスター中心構造が、蛋白質中の限られた空間内に形成されていることに着目した。そのエッセンスを抽出して化合物として実現するために、**籠状配位子の内部に、金属中心や補助配位子を組み込む戦略を採用した**。この「籠」の内部には、I) 立体化学的に制約を受けた複数の金属結合部位と、II) 外部からゲスト分子を取り込むことができるホスト空間がある。これらを活用して、以下の様に、**光エネルギー利用のための物質変換システムに寄与する分子性触媒群の構築を開始した**。籠状配位子の特性を、1) **光励起を利用した水素発生**に応用すると、光励起部位を立体化学的に狭い空間に閉じ込めて励起寿命を延ばし、励起電子を効率良く次の反応に結び付けることができると考えられる。次に、2) **温室効果ガスの還元**を行うためには、酸化還元活性部位とルイス酸部位が、籠内部で二酸化炭素に協同的に働く異種の多核金属中心を形成できるはずである。3) **燃料物質であるアルコールの酸化**でも、籠内部で保持された金属中心と補助配位子がアルコールに同時に働きかけることが重要となる。さらに、4) **酸素の4電子還元ならびに水の酸化による酸素発生**においては、ユニークな多核金属クラスター構造を籠状の分子の中で安定に合成し、その構造が散逸することなく反応活性点として機能することを見いだせると考えられる。

以上の戦略により、本さがけ研究では、これらの籠型配位子を利用した一連の分子性触媒群を同時並行で構築し、**太陽をエネルギーの源とするエネルギー物質の生産と活用の要素技術の開発**を目的とした。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では籠状配位子として、ポリアザタイプのクリプタンドと呼ばれる二重環状の配位子を用いることにした。このようなクリプタンド型配位子は、もともとホスト分子として知られており、そのサイズに応じて補助配位子や遷移金属イオンなどをゲストとして取りこみ、その限られた空間内に集積させる機能を持つ。単に自己集合した系と異なり、それらが「籠」の骨格による立体化学的な制約の中で、多成分の特殊な構造が保持され、それらが互いに様々な相乗効果が起こす。それを利用して、光エネルギー利用のための物質変換システムに寄与する分子性触媒群の構築を開始した。まず、籠状配位子の特性を、光励起寿命の伸長に応用するため、光励起部位であるルテニウム(II)–ポリピリジンユニットをそこに閉じ込める検討を行った。次に、CO デヒドロゲナーゼ酵素の活性部位にヒントを得て、炭酸ガスを効率良く還元する触媒を開発するため、酸化還元活性部位とルイス酸部位が、籠内部で協同的に働く異種多核金属錯体の合成に着手した。さらに、燃料物質であるアルコールの酸化触媒を開発するため、アルコールデヒドロゲナーゼ酵素の機構を模倣した亜鉛(II)錯体系を構築した。そして、酸素の4電子還元ならびに水の酸化による酸素発生を行うメカニズムの解明やそれらの機能を抽出した触媒を開発するために、マルチ銅酵素の酸素還元活性部位である三核銅中心や、光化学系 II の酸素発生部位のマンガンカルシウムクラスターのモチーフを目指して、籠状配位子を用いた銅錯体やマンガン錯体の合成を行った。

(2) 詳細

籠状配位子として、クリプタンドと呼ばれる二重環状の配位子を用いることにした。本さきがけ研究で用いている 2,6-ビス(アミノメチル)ピリジン部位をスペーサーとして三つ有し、二つのメシチレン基をエンドキャップ部位として連結した籠状配位子 L_{NH} を図1に示した。比較として、同じスペーサーとメシチレンキャップを有した一重環状のサイクラム型配位子 L_M も用いている。

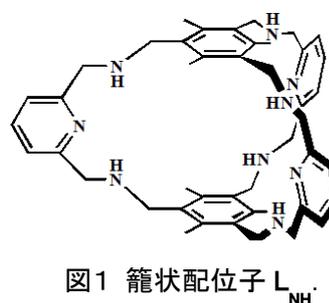


図1 籠状配位子 L_{NH}

(1) 光励起を利用した水素発生

この「籠」の中を外部配位子でその内部空間を非対称に区切り、それぞれの配位部位に異なる金属イオンを取り込んで、光励起と水素発生の機能を分担させることができると考えた。そこでまず、「籠」内部に光励起位の導入を行った。

光励起部位として、Ru(II)イオンに[共役系のポリピリジン配位子である 2,2':6',2''-terpyridine (tpy) や 2,2'-bipyridine (bpy) を導入した錯体に着目した。これらは、可視光領域の MLCT 吸収帯によって光励起できるが、Ru(II) tpy 錯体ではエネルギー準位が低い e_g 軌道を介した熱的失活過程を起こし易く、励起寿命が短い。しかし、 $[Ru^{II}(tpy)_2]^{2+}$ をゼオライトのスーパーケージに内包すると、その e_g 軌道が不安定化し、それを介した熱失活経路 (dd) を起こりにくくなって、励起寿命が伸びるとされている。そこで、Ru(II) tpy ユニートを「籠」であ

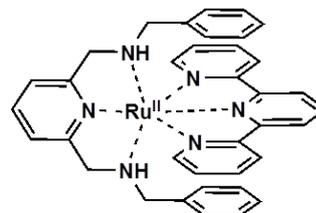


図2 $[Ru^{II}(bbap)(tpy)]$ の構造。

る L_{NH} の内部に閉じ込めた錯体の合成を行い、比較のために、 $[Ru^{II}(bbap)(tpy)]^{2+}$ ($bbap = 2,6\text{-bis}((N\text{-benzyl)aminomethyl})\text{-pyridine}$)を合成した(図2)¹⁾。 $bbap$ は、 L_{NH} と同様にスペーサーである $\text{bis}(\text{aminomethyl})\text{pyridine}$ 骨格を持ち、キャップする代わりにフレキシブルなベンジル基を持つ配位子である。結晶構造において、 $bbap$ の二つの側鎖のベンジル基が、いずれも tpy と強くスタッキングしていた。そこで同様に、籠状配位子 L_{NH} に $[Ru^{II}(tpy)]^{2+}$ ユニートを封入した $[Ru^{II}(L_{NH})(tpy)]^{2+}$ を合成した。この $[Ru^{II}(L_{NH})(tpy)]^{2+}$ において、籠状分子内部の上下のメシレンキャップ部位と tpy が局所的にスタッキングしていた。 tpy の吸収スペクトルが大きく変化したことなどから、その tpy の π^* 軌道も籠内部で摂動を受けていることが分かった。このように、籠状配位子内部において、上下のスタッキングによって tpy が圧迫を受けるだけでなく、横方向にも限られた籠内部の空間によって、 $Ru\text{-}tpy$ 結合 ($Ru\text{-}N$ 結合)も圧迫を受けるようならば、 e_g 軌道の不安定化という摂動をかけることができるはずである。

(2) 温室効果ガスの還元

酸化還元活性部位とルイス酸部位が、籠内部で二酸化炭素に協同的に働く多核金属中心を形成することが鍵となる。第一段階として、硫黄含有配位子を籠型配位子内部に導入し、酸化還元活性なニッケル中心を形成することに成功した。この錯体は、ルイス酸部位を導入する部位を籠内部に残しており、これを活用できる。

(3) 燃料物質であるアルコールの酸化

本研究はアルコールをアルデヒドに変換する際に、その化学エネルギーを取り出すアルコール変換触媒の開発を目指している。そのような機能を有する生体触媒であるアルコールデヒドロゲナーゼ (Alcohol dehydrogenase, ADH) に注目した。この亜鉛含有酵素は、 NAD^+ を $NADH$ に還元する機能を持つが、それはアルコール酸化に伴うヒドリド転移によって成されるとされている。まず、アミノ酸誘導体である Sarcosine (**Sar**) を補助配位子として籠型配位子内部に導入した単核亜鉛(II)錯体 $[Zn^{II}(L_{NH})(Sar)]^{2+}$ を合成した。籠内部の水素結合により、 $Zn(II)$ 中心は安定な構造を有しており、アルコールが配位して脱プロトン化を促す空配位座を有していた。この籠型 $Zn(II)$ 錯体は、アセトニトリル/アルコール溶媒中、過剰の Et_3N 存在下で $N\text{-benzyl}nicotina\text{mide}$ (BNA^+) の還元活性を示し、その反応速度が、基質であるアルコールの構造に依存し、速度論的同位体効果も観測できた。

(4) 酸素の4電子還元ならびに水の酸化による酸素発生

マルチ銅酵素は、基質の酸化に伴い、分子状酸素の4電子還元を行う三核銅中心を有している。本さがけ研究においては、籠型配位子 L_{NH} を用いてマルチ銅酵素モデルとなる三核銅(II)錯体 $[Cu_3^{II}(L_{NH})]^{2+}$ と三核銅(I)錯体 $[Cu_3^I(L_{NH})]^{2+}$ の合成に成功している。このように、金属中心の酸化数が異なっていてその性質が異なっているにもかかわらず、籠状配位子の骨格によって構造が保証されているので、その内部に類似の多核金属中心が容易に合成できた。これらに過酸化水素ならびに分子状酸素をそれぞれ反応させることにより、二種類の異なる酸素付加体の生成を行い、各種分光学的スペクトルのデータを得ることに成功した。それらを踏まえて酸素の反応様式について考察し、マルチ銅中心における酸素の4電子還元反応に対する知見を得つつある。

水の酸化による酸素発生は、水由来の酸素同士の O-O 結合形成が鍵である。本さきがけ研究では、二核銅錯体上で、高原子価ビス(μ -オキソ)種が、外部の配位子の軸配位によって、O-O 結合形成に伴う銅-酸素間の酸化還元反応をひき起こすことも見出している²⁾。この系では、金属-オキソ間の共有結合性は高いが、そのほかの金属周りの配位環境の共有結合性が低く、二核金属中心間がヒドロキソ基で架橋した場合も同様であった。このような O-O 結合形成をマンガクラスタ構造上で検証するための多核マンガン錯体が必要である。そこでまず、籠型配位子を利用した三核マンガン錯体の合成などに成功した。

3. 今後の展開

これまでの成果を踏まえ、今後の展開を表 3-1 の通りにまとめる。

(1) 光励起を利用した水素発生

籠状配位子内部において、上下のスタッキングだけでなく、横方向にも籠内部の空間を狭めて、空間的な圧迫を加えることによって、Ru-ポリピリジン配位子間結合 (Ru-N 結合) に作用し、 e_g 軌道の不安定化という摂動をかけることができるはずである。それによって、ゼオライト内部のスーパーケージと同じ効果を分子性化合物で得て、光励起状態の寿命が延ばす技術を確立する。そして、それをを用いた色素増感太陽電池の光電変換への応用や水素発生などの化学反応の高効率化を達成する。

(2) 温室効果ガスの還元

CO デヒドロゲナーゼを模倣して、炭酸ガスを捕捉し還元する酸化還元活性な金属中心と、それを促進するルイス酸の金属中心を導入した、異種多核金属錯体を合成し、高効率の二酸化炭素還元触媒を開発する。

(3) 燃料物質であるアルコールの酸化

生体触媒であるアルコールデヒドロゲナーゼ (Alcohol dehydrogenase, ADH) の機能モデルとして開発した籠型単核亜鉛(II)錯体の改良を行い、より高い活性を有する系を確立し、電極表面上にその反応系を導入する。

(4) 酸素の4電子還元ならびに水の酸化による酸素発生

バイオ電池に既に用いられているマルチ銅酵素の酸素還元のエッセンスを見出すため、モデルとして開発した三核銅錯体を用いて、分子状酸素を捕捉した三核銅-酸素中間体種の精密なキャラクターゼーションを行う。それらの知見に基づき、分子状酸素を高効率で4電子還元する金属触媒の開発を達成する。

つぎに、光化学系 II の酸素発生部位 (OEC) に含まれる Mn_4Ca クラスタを模倣した多核マンガン錯体を合成し、そのヘテロな構造を有する多核マンガン中心が、O-O 結合を形成して、酸素を発生するメカニズムの解明を行う。籠型の配位子内部にある限られた空間が、酸化還元活性なマンガン中心と、ルイス酸または構造因子として別のカチオンを捕捉し、溶液中で一般的に生成することのない特殊な構造を準安定に形成するため、それが可能になる。

表 3-1 今後の展開のまとめ

	H25年度後半	H26年度前半	H26年度後半	H27年度前半	H27年度後半
(1) 光励起を利用した水素発生	イミン型の籠型 Ru(II)ポリピリジン錯体の合成を確立する	籠内部空間を狭めることによる光励起寿命の伸長	1) 色素増感太陽電池への応用 2) ヘテロ多核金属錯体の合成	1) 色素増感太陽電池への応用 2) ヘテロ多核金属錯体の合成	ヘテロ多核金属錯体による光水素発生
(2) 温室効果ガスの還元	ヘテロ多核金属錯体の合成	還元能を有する金属中心と、ルイス酸金属中心を有するヘテロ多核金属錯体の合	ヘテロ多核金属錯体による炭酸ガスの還元反応	炭酸ガスの電気化学的還元触媒反応の開発	炭酸ガスの電気化学的還元触媒反応の開発の改良
(3) 燃料物質であるアルコールの酸化	アルコール酸化触媒の改良	アルコール酸化触媒の改良	アルコール酸化触媒反応系の電極表面への導入。	アルコール酸化触媒の改良	アルコール酸化触媒を修飾した電極の改良。
(4) 酸素の4電子還元ならびに水の酸化による酸素発生	1) 三核銅-酸素錯体のキャラクタリゼーション 2) マンガンクラスター構造の合成	1) 三核銅-酸素錯体の酸素還元中間体種としての評価 2) マンガンクラスター構造の合成	1) 三核銅-酸素錯体の酸素還元中間体種としての評価 2) マンガンクラスター構造のキャラクタリゼーション	1) 電気化学的手法を用いた酸素還元触媒反応 2) マンガンクラスター構造による酸素発生メカニズムの解明	1) 電気化学的手法を用いた酸素還元触媒反応 2) マンガンクラスター構造による酸素発生メカニズムの解明

4. 評価

(1) 自己評価

(1) 光励起を利用した水素発生

光励起部位と水素発生する還元活性部位を、籠型の分子に導入して高効率化を図ることが狙いである。これまでに、光励起部位を籠状分子に閉じ込める合成化学的な成果を得ることができた。残りのさきがけ期間では、今後の分子設計とその光化学的性能の向上に活かされると考える。

(2) 温室効果ガスの還元

CO デヒドロゲナーゼを模倣したルイス酸と還元活性な金属中心部位を合わせ持つ異種多核金属錯体による炭酸ガス還元が狙いである。この反応の高効率化に至るための明瞭な合成と構造解析が遅れており、早急に取り組む必要がある。

(3) 燃料物質であるアルコールの酸化

これまでの研究では、アルコールデヒドロゲナーゼ (ADH) 酵素の機能モデルとして、籠型単核亜鉛(II)錯体の系を構築することに成功した。初期の検討は終了したので、より高い活性を有する系を確立するとともに、電極表面上にその反応系を導入する段階に移行できる。

(4) 酸素の4電子還元ならびに水の酸化による酸素発生

これまでの研究で、バイオ電池の酸素還元触媒であるマルチ銅酵素のエッセンスを抽出したモデルとして合成した一連の三核銅錯と、酸素分子との反応に関する知見が得られている。マルチ銅酵素における酸素の4電子還元を達成するメカニズムを応用するため、その反応中間体である三核銅-酸素中間体種のさらに精密なキャラクタリゼーションを遂行できる。

つぎに、光化学系 II の酸素発生部位 (OEC) に含まれる Mn_4Ca クラスターを模倣した多核マンガン錯体を合成し、そのヘテロな構造を有する多核マンガン中心が、O-O 結合を形成するメカニズムを解明することが狙いである。それに対して、単核の高原子価マンガン錯体の知

見を得ると同時に、OEC の Mn_4Ca クラスターの非常に重要なモデル錯体の合成に成功した。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、中間評価を行った)。

船橋靖博博士は主に生物無機化学の視点から、人工光合成系の中心課題である多電子変換過程を実現する有望な反応系としてのポリアザ型のクリプタンド、籠状配位子に関する意欲的な研究提案が採択された。

人工酵素モデルとしての籠型錯体は多方面から注目されている。特に船橋博士が着眼する多核型の籠型錯体は多電子変換の基礎過程にも関連して非常に興味深い。異動による研究室再構築などを経ながらも研究開始よりこれまでに、籠型配位子の合成、金属の取り込み、構造の解明、分子機能のキャラクタリゼーション、化学反応性 などについて着実な研究成果を挙げている。論文発表状況は若干の誘導期間が見られるが、今後の一層の研究展開を期待したい。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表

- | |
|---|
| 1. T. Aoki, Y. Wasada-Tsutsui, T. Inomata, T. Ozawa, Y. Funahashi, H. Masuda, "A Ternary Ruthenium(II) 2,2':6',2"-Terpyridine Complex Having Intramolecular $\pi-\pi$ Stacking Interaction with Ancillary Benzyl Groups of the Mixed Ligand", <i>J. Chem. Chem. Eng.</i> , 6 , 363-367 (2012). |
| 2. Y. Funahashi, T. Toyama, K. Yoshii, T. Nishikawa, M. Kishida, Y. Kajita, T. Inomata, T. Ozawa, Y. Wasada-Tsutsui, H. Masuda, "Magnetostructural Property of a Twisted Bis(μ -hydroxo) Dicopper(II) core and Its Relevance to Formation of an Active Dioxygen Intermediate", <i>J. J. Appl. Phys.</i> , 50 , 01AJ07/1-4 (2011). |

(2) 特許出願 なし

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

- 1) Multinuclear copper complexes as bio-inspired models for O_2 -activation, Y. Funahashi, Asian International Symposium for Young Scientists, 2012年3月(慶応大学).
- 2) 籠型分子の内部に展開する光-物質変換機能触媒の創出, 船橋靖博, 月刊化学工業, Vol. 63, 51[707]-56[712], 2012年9月号

研究報告書

「太陽光と新規酸素吸収酸化物を用いた燃料生成」

研究タイプ: 大挑戦型

研究期間: 平成22年10月～平成28年3月

研究者: 山崎 仁丈

1. 研究のねらい

持続可能なエネルギー社会の実現に向けた鍵は、無尽蔵だが断続的にしか利用できない太陽光をいかに有効に貯蔵し、変換利用するかにある。例えば、太陽光と水や二酸化炭素から水素、一酸化炭素および合成ガスなどを製造することで太陽光エネルギーを貯蔵し、その燃料を高効率に変換利用することが考えられる。太陽光燃料の利用において最も効率が高い燃料電池を使用した場合、そこから排出される水や二酸化炭素は太陽光燃料の原料としてリサイクルできるため、水と二酸化炭素を媒体とした持続可能なエネルギーシステムを組むことが可能である。これらはすでに実証されているが、その効率やコストはまだ不十分といえる。本研究では太陽光エネルギー貯蔵・変換機能を有する金属酸化物の開発および発現機構の解明に主眼をおき、太陽光熱化学燃料製造およびプロトン伝導の機能発現に関する研究を行っている。

太陽光熱化学燃料製造は集光太陽光から作りだした熱サイクルを用いて水や二酸化炭素から水素、一酸化炭素および合成ガスを製造する技術である。太陽光の全波長を利用できるのみならず、システムとしての配線が不要なためスケールアップが容易なエネルギー変換貯蔵システムである。第一ステップとして、集光太陽光により高温状態を作り、酸素吸収金属酸化物を一部還元する。その後太陽光の遮断により温度を下げ水蒸気を導入することで、酸化物は水から酸素を吸収し水素が生成される。非化学両論組成の金属酸化物を用いた太陽光熱化学水分解水素製造は、従来、ホタル石型構造を有するセリアにおいてのみ報告されていた。動作温度は最高1650℃であり、この高温反応が反応容器設計を困難にするとともに、燃料変換効率を低減する原因となっていた。この問題を克服するため、本研究ではセリアと同等の5モルパーセントの水素製造量を1500℃より低い動作温度で達成することを中間目標に掲げた。研究指針として、これまでに太陽光熱化学水分解水素製造の報告例が全くないペロブスカイト型金属酸化物に着目し、ドーパントによる機能発現・制御を試みた。また、同様の手法を用いることで固体酸化物燃料電池の電解質機能も発現・制御しようとした。本研究は、金属酸化物を反応場として利用することで思い通りの物質・エネルギー変換機能を達成しようとする挑戦的な研究と位置づけられる。

2. 研究成果

(1) 概要

本研究では持続可能なエネルギー社会の実現を目指すにあたり極めて重要な太陽光熱化学水分解水素製造機能およびプロトン伝導機能に焦点を当て、これらの機能を思いのままに発現・制御することを目標に研究を行った。

ペロブスカイト型金属酸化物に価数の異なるイオンを添加することにより、太陽光熱化学水分解機能を誘起することに成功した[3]。またその動作温度1400°Cにおける水素製造量は中間目標として掲げた5モルパーセントを大幅に上回る成果が得られた。さらに、水素製造量は金属酸化物の還元反応エネルギーによって定量的に規定されることを見いだした。

ペロブスカイト型金属酸化物であるジルコン酸バリウムに3価のイットリウムを添加するとプロトン伝導が発現するが、そのプロトン伝導機構はプロトン伝導性酸化物の発見(1981年)以来、結論づけられていなかった。電気化学スペクトロスコピーおよび熱重量測定を用いることで、金属酸化物におけるプロトン伝導機構が「プロントラッピング」によることを世界で初めて明らかにした[1]。プロントラッピングとは、添加元素がプロトンを引きつける現象であり、添加元素とプロトンの束縛エネルギーの大小によってプロトン伝導度が決定されることが示された。これは、プロトン束縛エネルギーが小さな添加元素を選択することによって中温度域におけるプロトン伝導を大幅に向上させるという新たな電解質設計指針を示すものである。

(2) 詳細

本研究では持続可能なエネルギー社会の実現を目指すにおいて極めて重要なA)太陽光熱化学水分解水素製造機能およびB)プロトン伝導機能に焦点を当て、これらの機能を思いのままに発現・制御する試みとして行った。

研究テーマ A「ペロブスカイト型金属酸化物における太陽光熱化学水分解水素製造機能の発現」

非化学両論組成の金属酸化物を用いた太陽光熱化学水分解水素製造は、従来、ホタル石型構造を有するセリアにおいてのみ報告されている。必要な温度は最高1650°Cであり、この高温反応が反応容器設計を困難にするとともに、燃料変換効率を低減していた。本研究ではセリアと同等の5モルパーセントの水素製造量を1500°Cより低い動作温度で達成することを中間目標に掲げた。研究指針として、これまでに太陽光熱化学水分解水素製造の報告例が全くないペロブスカイト型金属酸化物に着目した。ペロブスカイト型金属酸化物(図1)における最大酸素吸収能は25モルパーセントとセリアを大幅に上回るものである。また、酸素イオン伝導度が高速であることも知られており、迅速な水素製造が期待できる。しかし、太陽光熱化学水分解水素製造が報告されている非化学両論酸化物はセリア系に限られており、ペロブスカイト型金属酸化物を用いた報告は全くなされていなかった。このような背景のもとペロブスカイト型金属酸化物に価数の異なるイオンを添加し太陽光熱化学水分解水素製造に挑戦したところ、太陽光熱化学水分解機能を誘起し多量の水素を製造することに成功し

た[3]。従来よりも低い動作温度1400℃における水素製造量は中間目標を大幅に上回るものであった。さらに、水素製造量は金属酸化物の還元反応エネルギーによって定量的に規定されることを見いだした。

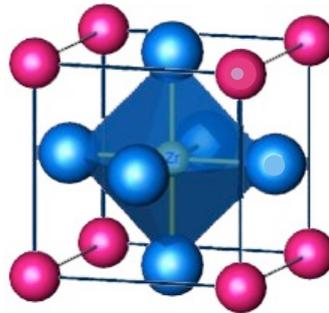


図1 ペロブスカイト構造の模式図

研究テーマ B「ペロブスカイト型金属酸化物におけるプロトン伝導の発現」

BaZrO₃ ペロブスカイト型金属酸化物(図1)の立方中心に位置するジルコニウムサイト(Zr⁴⁺、黄色いサイト)に3価のイットリウム(Y³⁺)を添加し水蒸気に暴露すると、プロトン伝導が発現する。このプロトン伝導性酸化物はプロトンが伝導するユニークな酸化物であり、従来よりも低い温度で動作する固体酸化物型燃料電池の電解質として期待されている。3価イオンの添加によりプロトン伝導が誘起されるため、添加元素がプロトン伝導に極めて大きな役割を果たすことが推測され、プロトン伝導機構についてはプロトン伝導性酸化物が1981年に発見されて以来活発に議論されてきた。しかし、その結論は出ておらず、何がプロトン伝導の大小を決定しているのかこれまで分かっていなかった。

本研究では、電気化学スペクトロスコピー、熱重量測定および高温その場固体核磁気共鳴法(NMR)を組み合わせることにより、金属酸化物におけるプロトン伝導機構が「プロントラッピング」によることを世界で初めて明らかにした[1]。プロントラッピングとは、添加元素がプロトンを引きつける現象であり、添加元素とプロトンの束縛エネルギーの大小によってプロトン伝導度が決定されることが示された。

プロトンを含んだイットリウム添加ジルコン酸バリウムには、イットリウムに束縛されたプロトンと脱出したプロトンが存在する。低温ではほとんどのプロトンがイットリウムの周りに拘束されており(図2-1)、NMRを用いると拘束されたプロトンのみが観測される(図3上)。この拘束から逃れるのに大きな熱エネルギーが必要なため、低温における拡散の活性化エネルギーは大きい(図4)。

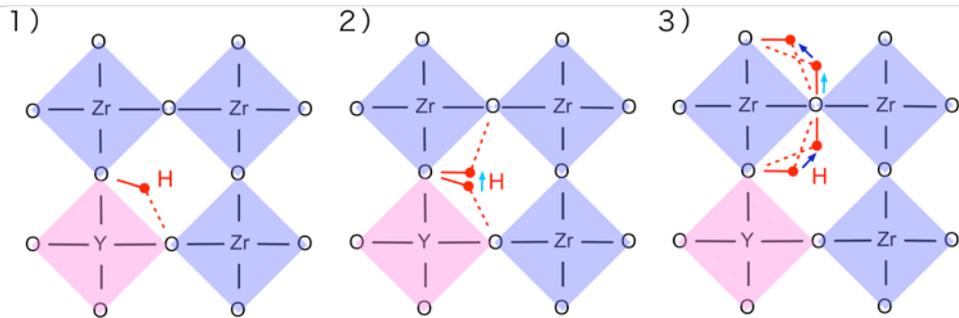


図2 イットリウム(Y)置換したジルコン酸バリウムのプロトン伝導機構の模式図

1) イットリウム(Y)の周りに束縛されたプロトン(H). 2) イットリウム(Y)の束縛から脱出するプロトン(H). 3) イットリウム(Y)の束縛から脱出し高速移動するプロトン(H).

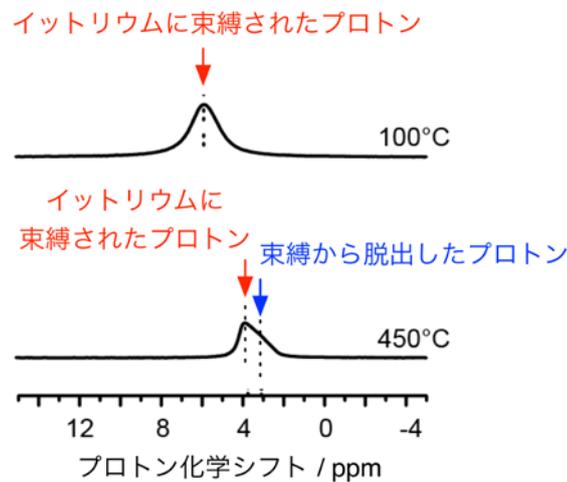


図3 高温プロトン NMR によって同定された2種類のプロトン

高温になるにつれてプロトンはイットリウムの周りから脱出し(図2-2)、高速に伝導できるようになる(図2-3)。実際、450°Cにおいては束縛されたプロトンと脱出したプロトンがほぼ同程度存在することが NMR において観測された(図3下)。高温ではイットリウムから離れて高速に伝導するプロトンが多数存在するため、プロトン拡散係数の温度依存性は小さくなる。結果として、湾曲したプロトン拡散係数の温度依存性が得られる(図4)。この湾曲したプロトン拡散係数の温度依存性は、プロトンラッピングによってプロトン伝導度が規定される事実を示す決定的証拠であり、本研究により初めて実験的に確認された。

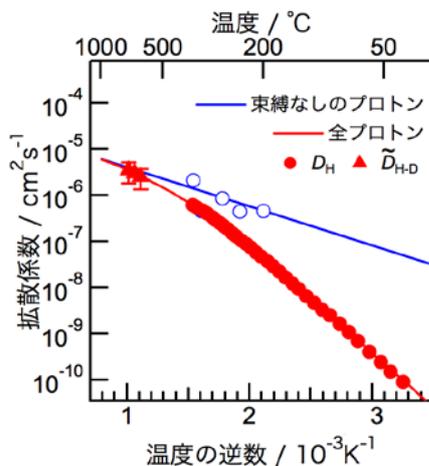


図4 湾曲したプロトン拡散係数の温度依存性

これらの実験結果を基にプロトン束縛エネルギーからプロトン拡散係数を一意的に決定するモデルを世界で初めて作り、束縛エネルギーと燃料電池の動作温度の関係を定量的に導いた。例えば、プロトンの束縛エネルギーがイットリウムに比べて9kJ/mol低い元素を添加したジルコン酸バリウムでは、燃料電池の動作に必要なプロトン伝導度は350°Cという低温でも得られることが示唆された(図5)。これは、プロトン束縛エネルギーが小さな添加元素を選択することによって中温度域におけるプロトン伝導を大幅に向上させるという新たな電解質設計指針を示すものである。

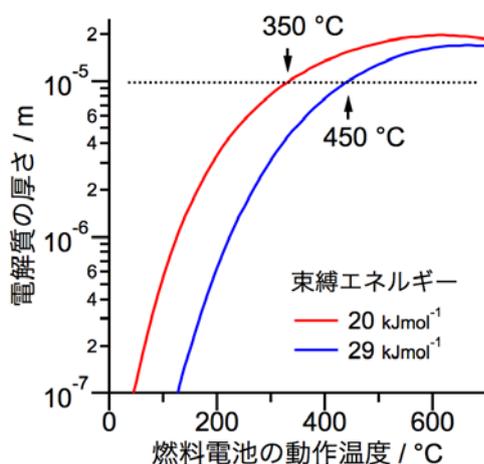


図5 プロントラッピングモデルに基づいて計算した、燃料電池の動作に必要なプロトン伝導が得られる温度と電解質の厚さの関係

3. 今後の展開

この3年間に於いて新規太陽光熱化学水分解金属酸化物の開発に成功し、水素製造量に関して中間目標を大幅に上回る成果を達成した。一方、水素製造速度は水素製造量増大に伴い遅延することがわかってきた。残りのさきがけ研究期間ではこの原因を明らかにすることで単位時間当たりの水素製造量を最大化することを目指し、水素製造の速度論に着目した研究を進めてゆく。これにより、太陽光-燃料変換の更なる高効率化へと挑戦していく。一方、プロトン伝導機能の発現に関してはドーパント選択によって束縛エネルギーを制御できることが示唆されたので、この方針に基づいて特性の飛躍的向上を探るべく研究を推進してゆく。

4. 評価

(1) 自己評価

持続可能なエネルギー社会の実現を目指すにあたり極めて重要な太陽光熱化学水分解水素製造機能およびプロトン伝導機能の発現・制御に焦点を当て、挑戦的な研究を行った。この3年間に新たな太陽光熱化学水分解水素製造金属酸化物の開発に成功し、中間目標を大幅に上回る成果が得られた。また同様の手法でプロトン伝導を誘起した金属酸化物において世界で初めてプロトン伝導機構を解明し、Nature Materials 紙に発表した。本研究に関してプレスリリースを行い、複数の新聞で紹介された。また、1件の受賞を受けた。論文発表スピードが緩慢である点は否めないが、大挑戦にふさわしいインパクトの大きな成果が着実に出てきていると考えている。

(2) 研究総括評価(本研究課題について、研究期間中に実施された、年2回の領域会議での評価フィードバックを踏まえつつ、以下の通り、中間評価を行った)。

山崎仁丈博士は、太陽光エネルギーを物質の電子励起状態を経由する光化学反応ではなく、基底状態の熱化学反応を誘起するエネルギーとして利用する物質変換反応に関する極めて意欲的な研究提案が大挑戦プログラムとして評価され採択された。

研究開始後の具体的な研究推進では熱化学反応による水の分解、水素生成に関してそれまでほぼ唯一の例として知られていたセリアによる水の熱化学分解反応にとどまることなく、金属酸化物に異元素を添加することによる発生する非化学量論性が化学反応性に大きく影響することを予測し、新規にペロブスカイト型金属酸化物がセリアを大きく凌駕する水の熱分解反応性を見出した。またその熱化学サイクルの最適化にも挑み具体的に、研究目標設定を大きく上回る水素生成を達成している。単なる事例探索ではなく、熱力学的考察による予測と解析に加えて動的視点による反応速度解析、予測により極めて説得性のある研究推進方法をとっていると評価できる。特に、金属酸化物を化学反応場として捉え、その非化学量論性と化学反応性に着目して研究推進している点は独創性の高い視点として高く評価される。事実、水の熱分解反応にとどまることなく、燃料電池領域での Hot subjects の一つである固体金属酸化物中におけるプロトン伝導機構について「プロントラッピング」を初めて実証した業績は当該分野への大きい波及効果が予測されるものである。

研究開始当初はその研究展開に若干の誘導期間側面がみられたが、金属酸化物の非化学量論性への集中的な視点が大きい研究展開に繋がっていると判断される。論文出版の速度がやや緩慢であり、できるだけ速やかな論文発表が望まれるが、今後もフルスイングによる

大挑戦プログラムによる研究推進に相応しい研究展開を大いに期待している。

5. 主な研究成果リスト

(1) 論文(原著論文)発表: 3件(1つの準備中論文を含む)

- | |
|---|
| 1. Y. Yamazaki* , F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, J.C. Lucio-Vega, C.P. Grey, and S.M. Haile, Proton trapping in yttrium-doped barium zirconate, <i>Nature Materials</i> , 12 (2013), 647-651. Corresponding Author. |
| 2. Y. Yamazaki , C.K. Yang and S.M. Haile, Unraveling the defect chemistry and proton uptake of yttrium-doped barium zirconate, <i>Scripta Materialia</i> , 65(2011), 102-107. Viewpoint Set: Solid Oxide Fuel Cells. Invited. |
| 3. C.K. Yang, Y. Yamazaki* , Aykut Aydin, and S.M. Haile*, Thermodynamic and kinetic assessments of strontium-doped lanthanum manganite perovskites for two-step thermochemical water splitting, in preparation. Corresponding Author. (3月末までに受理されない場合には削除してください) |
| |
| |

(2) 特許出願

非公開希望につき削除。

(3) その他の成果(主要な学会発表、受賞、著作物、プレスリリース等)

主要な学会発表

国際学会における基調講演および招待講演: 3件 *代表著者

1. **Y. Yamazaki***, F. Blanc, Y. Okuyama, L. Buannic, C.P. Grey, and S.M. Haile, "Proton trapping: a guide for proton conducting oxide electrolyte development", International Workshop on Protonic Ceramic Fuel Cells Status & Prospects (PPC2013 - Prospects Protonic Ceramic Cells), July 10, 2013, Montpellier, France. 基調招待講演.
2. **Y. Yamazaki***, "Novel perovskite catalysts for thermochemical water splitting", The 19th International Conference on Solid State Ionics, Jun. 4, 2013, Kyoto, Japan. 招待講演.
3. **Y. Yamazaki***, "Defect manipulation towards a sustainable energy future", The 9th International Symposium on Novel Carbon Resource Sciences, Nov. 3, 2012, Fukuoka, Japan. 招待講演.

海外の大学における招待講演: 3件

4. **Y. Yamazaki***, "Activating energy functions in perovskites: water splitting and proton conduction", Cavendish Laboratory, University of Cambridge, July 8, 2013, Cambridge, UK.
5. **Y. Yamazaki***, "Energy functions in perovskites: water splitting and proton conduction", Grey group seminar, Department of Chemistry, University of Cambridge, July 3, 2013, Cambridge, UK.

- 6 Y. Yamazaki*, L. Buannic, Y. Okuyama, J.C. Lucio-Vega, F. Blanc, C.P. Grey, and S.M. Haile, “a proton-conducting oxide electrolyte for fuel cells: electrochemistry and NMR”, Stony Brook University and University of Cambridge on video conference, June 8, 2011, Stony Brook, USA.

国内の大学および研究機関における招待および依頼講演： 10件

- 7 Y. Yamazaki*, “Novel materials design based on electrochemical understandings”, Seminar, Tohoku University, Aug. 2, 2013, Sendai, Japan. (in Japanese).
- 8 Y. Yamazaki*, “Towards physical chemical understanding in thermochemical fuel production”, Applied Chemistry Department Seminar, Tokyo University of Science, July 26, 2013, Tokyo, Japan. (in Japanese).
- 9 Y. Yamazaki*, “Activating energy functions in perovskites: thermochemical water splitting and proton conduction”, I²CNER seminar, Kyushu University, Jun. 10, 2013, Fukuoka, Japan.
- 10 Y. Yamazaki*, “Design energy materials ~ from artificial photosynthesis to solid oxide fuel cells”, Seminar, Tokyo University of Science, May 16, 2013, Tokyo, Japan. (in Japanese).
- 11 Y. Yamazaki*, “Defect control in perovskite for energy applications”, Seminar, Kyoto University, Nov. 13, 2012, Kyoto, Japan.
- 12 Y. Yamazaki*, “Energy materials design: materials science approach”, Seminar in Research Center, Tokyo Institute of Technology, Nov. 12, 2012, Kanagawa, Japan. (in Japanese).
- 13 Y. Yamazaki*, “Towards a sustainable energy society: materials science approach”, Inamori Research Seminar, Inamori Frontier Research Center, Kyushu University, Nov. 6, 2012, Fukuoka, Japan. (in Japanese).
- 14 Y. Yamazaki*, “Solar thermochemical fuel production and solid oxide fuel cells”, Fuel Cell Division Meeting, World Premier International Research Center, Kyushu University, Nov. 5, 2012, Fukuoka, Japan.
- 15 Y. Yamazaki*, “Proton-conducting oxides”, Kyushu University, May 7, 2012, Fukuoka, Japan. (in Japanese).
- 16 Y. Yamazaki*, “Catalytic oxides for Thermochemical water splitting: Thermodynamic consideration”, The University of Tokyo, March 24, 2012, Tokyo, Japan. (in Japanese).

国際学会における口頭発表(招待講演を除く)： 9件(詳細略)

国内学会における口頭発表(招待講演を除く)： 2件(詳細略)

受賞： 1件

- 1 第18回固体イオニクス国際学会ベストポスター賞受賞, ポーランド, 2011年. L. Buannic, F. Blanc, Y. Yamazaki, L. Sperrin, D.S. Middlemiss, R. Dervisoglu, Z. Gan, S.M. Haile and C.P. Grey

著作物: 1件

- 1 山崎仁丈*, “太陽光と新規酸素吸収酸化物を用いた燃料生成“, 化学経済, 11 (2011).

プレスリリースおよび新聞発表: 5件

- 1 科学技術振興機構報 第952号「固体酸化物形燃料電池を低温で動かす新たな機構を発見」, 2013年5月13日.
- 2 日経産業新聞, 「燃料電池の材料特性発見」, 2013年5月14日.
- 3 電気新聞, 「SOFC、低温駆動へ道」, 2013年5月14日.
- 4 マイナビニュース「JST, 固体酸化物形燃料電池を低温で動かす新たな機構を発見」, 2013年5月13日.
- 5 日経電子版「JST, 固体酸化物形燃料電池を低温で動かす新たな機構を発見」, 2013年5月13日.