

小江 誠司

九州大学未来化学創造センター・教授

## 水素活性化アクア触媒界面による常温・常圧エネルギー変換

### 1. 研究実施の概要

本研究は、水素活性化アクア触媒の界面を利用したナノレベルでの水素駆動型常温・常圧エネルギー変換の創成を目標とする。

水素活性化アクア触媒は、膜界面で水素をプロトンと電子に変換する酵素であるヒドロゲナーゼを範として開発する。そのためには、ヒドロゲナーゼの界面を利用した水素活性化機構および活性化状態構造の解明が必要である。このようにして設計・合成した水素活性化アクア触媒の界面を利用した水素駆動型常温・常圧エネルギー変換を行う。具体的には、水素活性化アクア触媒の界面で水素から抽出した電子を利用する燃料電池および触媒的酸化還元反応の開発を行う。

初年度である平成20年度は、以下の4つの研究を行い、順調に進んでいる。

1. 水素活性化アクア触媒の設計と合成
2. 水素活性化アクア触媒の界面を利用した燃料電池評価システムの整備
3. [NiFe]ヒドロゲナーゼの精製法と結晶化の検討
4. 水素による酸素活性化反応と二酸化炭素活性化反応の検討

### 2. 研究実施内容

21世紀の最重要課題の一つであるエネルギー問題を解決するためには、「生命の機能原理を解明」、「生命機能を抽出・応用」、「生命機能を凌駕するエネルギー変換技術を開発」することが必要不可欠である。本研究の基本的な構想は、膜界面で水素をプロトンと電子に変換する酵素であるヒドロゲナーゼを範とした水素活性化アクア触媒を創製することである。そして、その水素活性化アクア触媒の界面を利用したナノレベルでの水素駆動型常温・常圧エネルギー変換技術（界面で水素から抽出した電子を用いる燃料電池および触媒的酸化還元反応）を開発することである。



平成20年度は、以下の4つの研究を中心に行った。

### 1. 水素活性化触媒の設計と合成(小江誠司グループ)

ヒドロゲナーゼは、水中・常温・常圧で水素分子をプロトンとヒドリドイオンにし、さらにヒドリドイオンから電子を抽出することが知られている。ヒドロゲナーゼの活性中心構造を範としたニッケル・ルテニウム錯体1、2(図1)をこれまでに設計・合成し、水素活性化触媒として検討してきた<sup>5</sup>。本年度は、錯体1のアクア配位子の機能解明を目指してアクア配位子をアセトニトリル配位子にかえたニッケル・ルテニウム錯体3を設計・合成した(図2a)<sup>4</sup>。また、ニッケル・ルテニウムをニッケル・鉄にかえた錯体4を設計・合成した(図2b)<sup>4</sup>。次年度は、これら錯体の水素活性化能力を検討する。

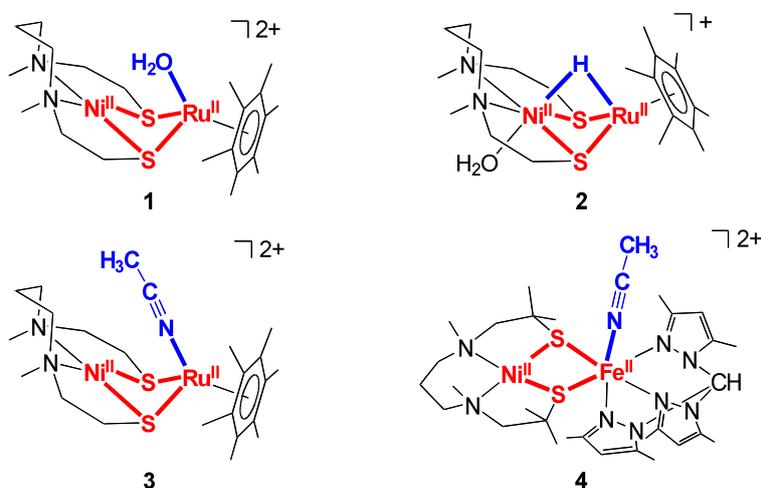


図1 水素活性化触媒として設計した錯体1~4<sup>4, 5</sup>

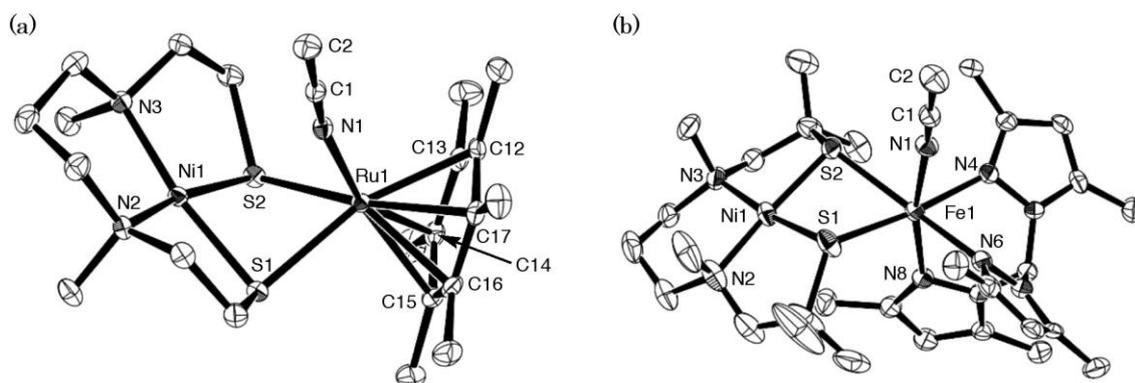


図2 錯体3(a)と錯体4(b)の結晶構造<sup>4</sup>

### 2. 水素活性化アクア触媒の界面を利用した燃料電池評価システムの整備(小江誠司グループ)

本年度は、単セルを組み、電池としての特性を、電解質、pH、動作温度を変化させて観測するための燃料電池評価システムを設計した。特に、市販の燃料電池評価システムを改良し、水素活性化アクア触媒の界面と水素分子、酸素分子との反応メカニズムを解析できる工夫を施した評価システムを組み上げた。次年度は、水素活性化アクア触媒の界面を利用した燃料電池の開発に取り組む。

### 3. [NiFe]ヒドロゲナーゼの精製法と結晶化の検討(樋口芳樹グループ)

ヒドロゲナーゼは、細胞膜表面に存在するもの (*Desulfovibrio vulgaris* 由来 Miyazaki F ヒドロゲナーゼ、*Desulfovibrio vulgaris* 由来 Hildenborough ヒドロゲナーゼ、*Desulfovibrio gigas* 由来ヒドロゲナーゼ等)、細胞膜表面に結合して存在するもの (*Hydrogenobacter marinus* 由来 Cytb<sub>562</sub> 複合体ヒドロゲナーゼ等)、細胞膜表面から遊離した可溶性のもの (*Ralstonia eutropha* および *Hydrogenophilus thermoluteolus* 由来 NAD<sup>+</sup>還元型ヒドロゲナーゼ) の3つに分類できる。本年度は、細胞膜表面に結合して存在する *Hydrogenobacter marinus* 由来 Cytb<sub>562</sub> 複合体ヒドロゲナーゼ ( $\alpha\beta\gamma$  複合体) の精製法を確立し、[NiFe]ヒドロゲナーゼサブユニット ( $\alpha\beta$  複合体) の結晶化に成功した (図3)。今後は、酵素全体 ( $\alpha\beta\gamma$  複合体) での結晶化を進める。

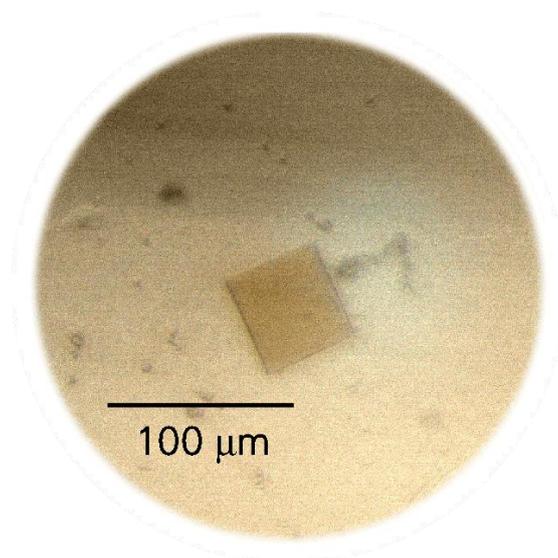


図3 [NiFe]ヒドロゲナーゼサブユニット ( $\alpha\beta$  複合体) の結晶

### 4. 水素による酸素活性化反応と二酸化炭素活性化反応の検討(大場智之グループ)

水素活性化アクア触媒の界面で水素分子をヘテロリティックに活性化し、ジヒドリド種を生成させる。ジヒドリド種からの水素分子の還元的脱離により得られる電子を利用して、酸素 (図 4a)、二酸化炭素 (図 4b) を還元的に活性化することを目的とする。本年度は、そのような機能を有する水素活性化アクア触媒とそれらを担持する固体触媒の設計・合成を行った。次年度は、それらの触媒を用いた水素による酸素活性化反応と二酸化炭素活性化反応の開発に取り組む。

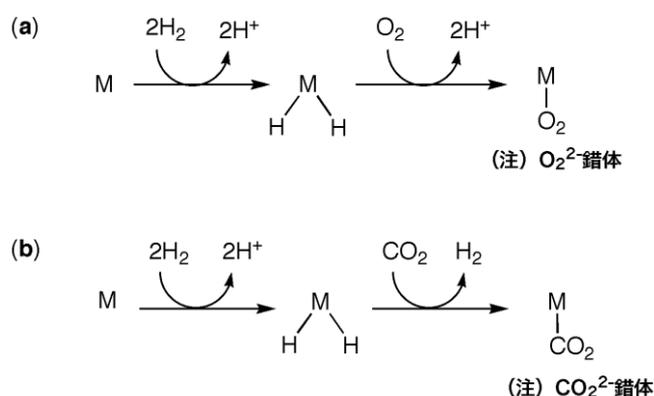


図4 水素による酸素活性化反応(a)と二酸化炭素活性化反応(b)

### 3. 研究実施体制

#### (1) 小江誠司グループ

①研究分担グループ長: 小江 誠司(九州大学未来化学創造センター、教授)

#### ②研究項目

水素活性化アクア触媒界面による常温・常圧燃料電池の開発

#### (2) 樋口芳樹グループ

①研究分担グループ長: 樋口 芳樹(兵庫県立大学、教授)

#### ②研究項目

ヒドロゲナーゼの研究

#### (3) 大場智之グループ

①研究分担グループ長: 大場 智之(チッソ株式会社、グループリーダー)

#### ②研究項目

水素活性化アクア触媒界面による常温・常圧還元反応の研究

### 4. 研究成果の発表等

#### (1) 論文発表 (原著論文)

1. Isolation and Crystal Structures of Both Enol and Keto Tautomer Intermediates in a Hydration of an Alkyne-Carboxylic Acid Ester Catalyzed by Iridium Complexes in Water, Kanemitsu, H.; Uehara, K.; Fukuzumi, S.; Ogo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 17141-17147 (2008).
2. Crystallization and preliminary X-ray diffraction analysis of a putative two-domain-type laccase from a metagenome, Komori, H.; Miyazaki, K.; Higuchi, Y. *Acta crystallogr.*, **F65**, 264-266 (2009).
3. X-ray structure of a two-domain type laccase: A missing link in the evolution of multi-copper proteins, Komori, H.; Miyazaki, K.; Higuchi, Y. *FEBS Lett.*, **583**, 1189-1195 (2009).

4. Critical Aspects of [NiFe]hydrogenase Ligand Composition, Ichikawa, K.; Matsumoto, T.; Ogo, S. *Dalton Trans.* in press (DOI: 10.1039/b819395a)
5. Electrons from Hydrogen, Ogo, S. *Chem. Comm.* in press (DOI: 10.1039/b900297a)

(2) 特許出願

平成 20 年度 国内特許出願件数 : 0 件 (CREST 研究期間累積件数 : 0 件)