

小江誠司

九州大学大学院工学研究院応用化学部門・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. 研究実施体制

(1) 小江グループ

- ① 研究代表者: 小江 誠司 (九州大学大学院工学研究院、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) 樋口グループ

- ① 主たる共同研究者: 樋口 芳樹 (兵庫県立大学大学院生命理学研究科、教授)
- ② 研究項目: ヒドロゲナーゼの研究

(3) 大島グループ

- ① 主たる共同研究者: 大島 俊二 (JNC 株式会社水俣研究所、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

§2. 研究実施内容

(文中右肩の番号は §3(3-1) 原著論文リストの文献番号に対応する)

1. 小江グループ

白金触媒に代わる安価な燃料電池用電極触媒の開発が盛んに行われている。かかる電極触媒としては金属錯体の熱処理物・層状金属錯体・高分子金属錯体等が報告されているが、触媒の合成段階で金属錯体を高温で燃焼するため金属錯体が熱分解し錯体構造を保持していない。本研究のねらいは、燃料電池の電極として分子状の金属錯体をそのまま用いることにより白金単体や白金合金に代わる安価で触媒能力の制御が容易にできる(例えばカソードでの過酸化水素の生成をゼロに制御できる)水素活性化触媒の界面を利用した分子燃料電池の開発である。

1.1 水素活性化アクア触媒界面による分子燃料電池の開発⁵

高分子化合物を使用せず、且つ、層構造を形成していない分子性金属錯体を電極触媒に用いた燃料電池の研究報告を行った例はこれまでになかった。今年度、分子性金属錯体を電極触媒に用いた燃料電池の開発に成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11202、表紙に採択、海外特許出願:PCT/JP2010/059773)。水素極と酸素極の両方に分子性金属錯体である $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Ru}^{\text{II}}$ ヒドリド錯体を使用した分子燃料電池の発電実験を行うと、開放電圧は 0.29 V、最大電力密度は $11 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ であった (図1)。水溶性分子触媒を使用することにより、電極上での反応メカニズムを、紫外-可視分光法、エレクトロスプレーイオン化質量分析法、ガスクロマト質量分析法、ガスクロマトグラフィーにより追跡することが可能となった。水素極では、水素のヘテロリティックな活性化により生成するヒドリド錯体を經由し電子が抽出される。酸素極では、酸素の4電子還元反応により定量的に水が生成し、酸素の不完全還元による過酸化水素は生成しないことを明らかにした。この結果は、 $^{18}\text{O}_2$ を用いて H_2^{18}O が生成すること、および、Koutecky-Levich プロット (図2) での直線の傾きから確認した。

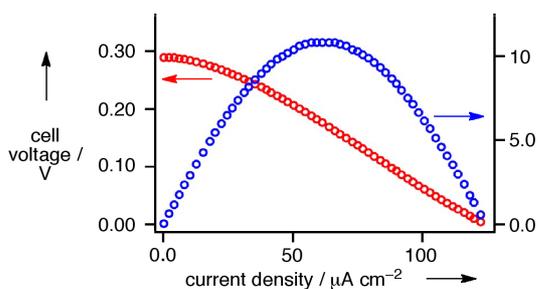


図1. 分子燃料電池の発電実験

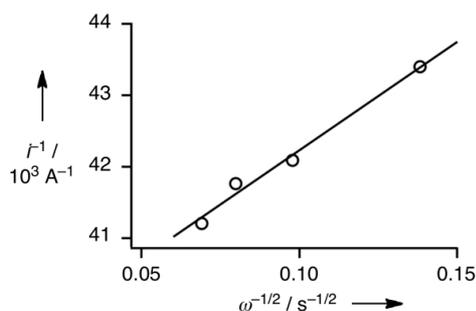


図2. Koutecky-Levich プロット

1.2 アクア触媒の水素および酸素活性化のさらなる向上

上記分子燃料電池に用いた分子性金属錯体は、水素および酸素活性化能が未だ不十分であるため、このさらなる向上に向けての検討を行っている。

水素活性化

[NiFe]ヒドロゲナーゼは水素から電子(エネルギー)を抽出する酵素であり、現在非常に注目を集めている。未だ不明な点が多いヒドロゲナーゼの水素からの電子抽出メカニズムの解明は、人工水素活性化触媒開発のために非常に重要である。本研究では、ヒドロゲナーゼの活性中間体として近年提案されているジヒドリド種の合成に、モデル錯体を用いて初めて成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 10578)⁴。出発のニッケル単核錯体**2** (図3a) に水中で、 NaBH_4 を反応させると、ニッケルジヒドリド錯体**1** (図3b) が生成し、これらの錯体は X 線構造解析により同定した。ジヒドリド錯体**1** の磁気特性について核磁気共鳴分光法と電子スピン共鳴分光法により調べると、2核ニッケル間は反強磁性相互作用している。この錯体**1** は水素の還元的脱離によって低原子価ニッケル(I)錯体**3** を生成し、この錯体**3** が電子受容体であるメチルビオロゲンを還元する (図4)。ジヒドリド種によるメチルビオロゲンの還元は初めての例である。

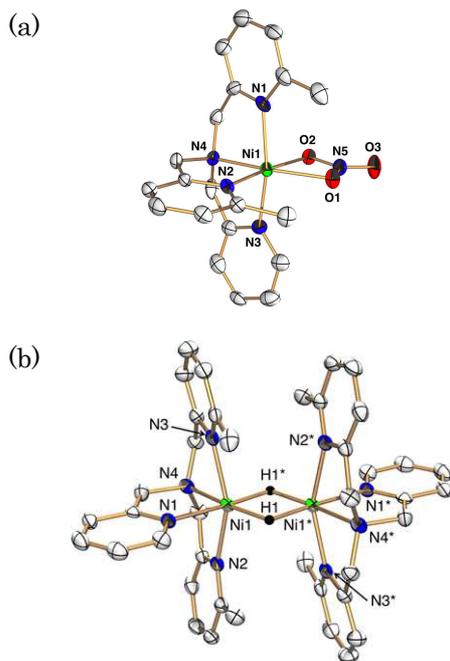


図3. ニッケル錯体の X 線結晶構造:
(a)出発錯体**2**、(b)ジヒドリド錯体**1**

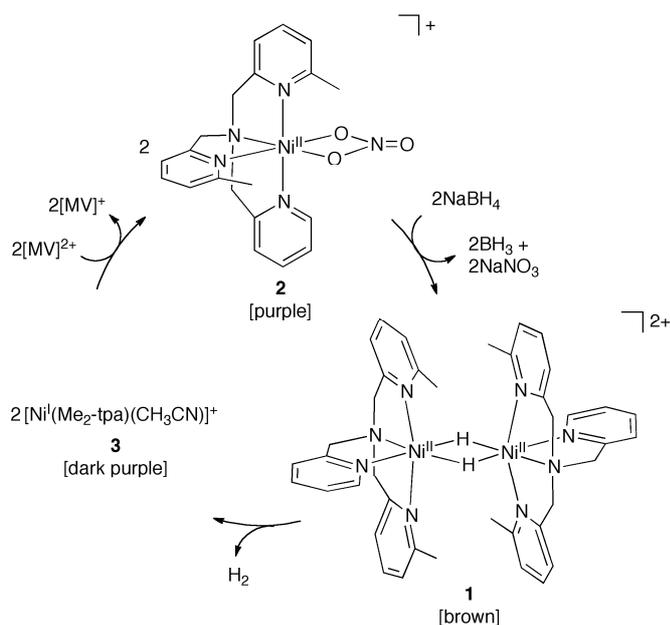


図4. 水素の還元的脱離を経由した
ニッケルジヒドリド錯体**1**からの電子抽出反応

酸素活性化

樋口グループが明らかにした酸素耐性ヒドロゲナーゼの結晶構造を基に、錯体を精密設計し、これまで不明だった酸素活性種のモデル錯体 (Ni^{II}Ru^{IV}ペルオキシ錯体 **2b**) を合成・単離し、X線構造解析 (図5) によりその構造を明らかにした (*Chem. Asian J.* **2012**, in press, DOI: 10.1002/asia.201101020、表紙に採択)²⁰。このペルオキシ錯体は、酸素分子が2電子還元されたペルオキシ配位子を金属中心に有している。酸素-酸素結合距離は1.404(5) Åであり、この値はこれまで報告されたペルオキシ配位子の文献値と良く一致している。この酸素活性種モデル錯体 **2b** はヒドロキノンから電子とプロトンを受け取り、酸素化前の状態 **2a** に戻る (図6)。これは酸素耐性ヒドロゲナーゼの酸素に対する防御機能のメカニズムと同様である。

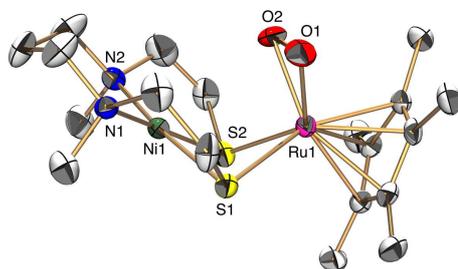


図5. 酸素耐性水素ゲナーゼの酸素活性種モデル錯体 **2b** の X線結晶構造

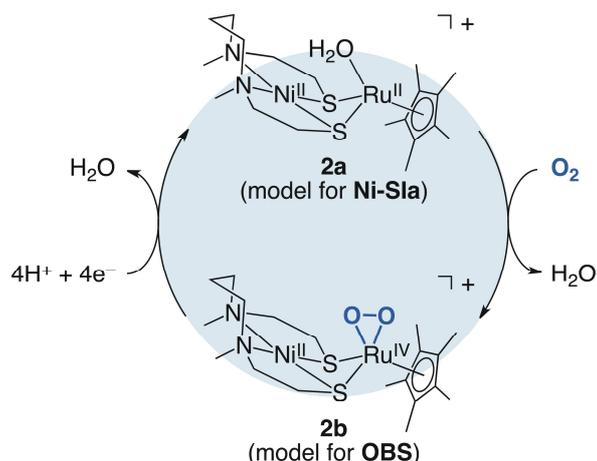


図6. 酸素耐性水素ゲナーゼモデル錯体による酸素活性化サイクル

2. 樋口グループ

本研究のねらいは、種々の[NiFe]水素ゲナーゼ(NAD還元型水素ゲナーゼや膜結合型水素ゲナーゼ)の精製・結晶化・構造解析を行い、水素ゲナーゼの水素活性化メカニズム(水素ゲナーゼとNADHの電子授受および酸素耐性のメカニズム)を解明することである。

水素ゲナーゼは一般的に酸素に不安定であるが、膜結合型[NiFe]水素ゲナーゼの一部は酸素耐性を有する。しかし、その酸素耐性メカニズムはこれまで明らかとなっていなかった。今年度、酸素耐性水素ゲナーゼの結晶構造解析に成功し(図7)、活性中心近傍のFe-Sクラスターが6システイン残基によって配位された超酸化状態の[4Fe-3S]構造を取ることでその高い酸素耐性を示すことを明らかにした(*Nature* 2011, 479, 253)¹³。

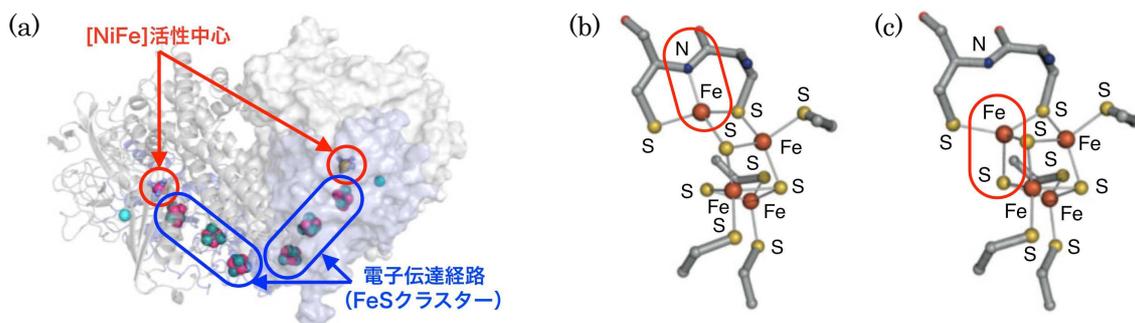


図7. (a) 酸素耐性水素ゲナーゼの結晶構造、(b) 酸素雰囲気下の電子伝達体、(c) 水素雰囲気下の電子伝達体

3. 大島・小江グループ

本研究のねらいは、水素活性化アクア触媒界面を利用し、水素から抽出された電子を利用する触媒的還元反応の開発である。具体的には水素活性化アクア触媒の界面で水素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の還元的脱離により得られる電子を利用して、酸素および二酸化炭素を還元的に活性化する。

3.1 新規 *mer*-トリアクアロジウム錯体の開発¹⁵

トリアクア錯体は、様々な触媒の前駆体として非常に魅力的である。今年度、新規 *mer*-トリアクアロジウム錯体の開発に成功し、その構造を X 線構造解析により明らかにした(図8)。本錯体は、5-11族における第2、3周期の遷移金属では初めての *mer*-トリアクア錯体であり、且つ、ターピジン配位子を用いた遷移金属において初めての *mer*-トリアクア錯体である(*Chem. Lett.* **2012**, *41*, 116)¹⁵。本錯体のアクア配位子の pK_a を吸収スペクトルにより、3.0 と決定した(図9)。

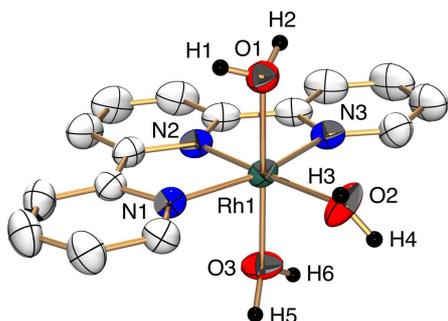


図8. *mer*-トリアクアロジウム錯体の X 線結晶構造

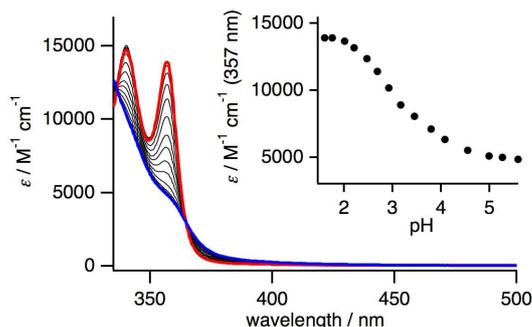


図9. *mer*-トリアクアロジウム錯体の pH 依存吸収スペクトル

3.2 水素による酸素の還元的活性化¹⁷

これまで水素と酸素を用いた基質の酸化反応は数例報告されていたが、反応メカニズムは解明されていなかった。今年度、水素の電子を用いて酸素を還元的に活性化し、基質であるトリフェニルホスフィンの触媒的酸化を達成した。

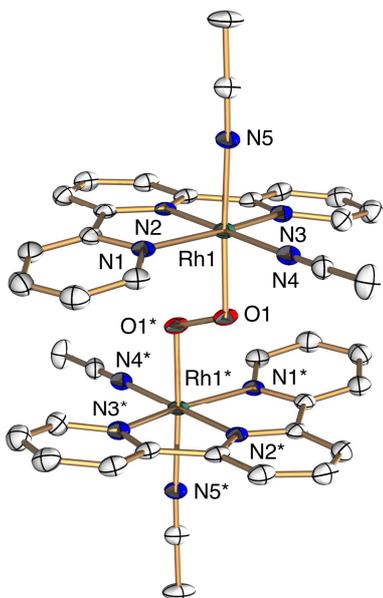


図10. ペルオキシ錯体の X 線結晶構造

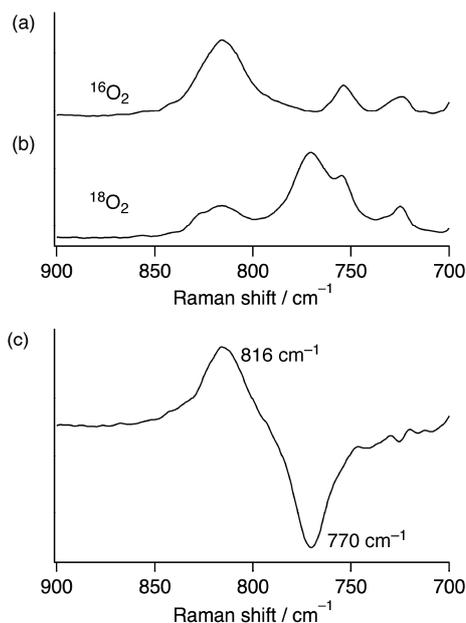


図11. ペルオキシ錯体のラマンスペクトル:
(a)¹⁶O₂、(b)¹⁸O₂、(c)¹⁶O₂と¹⁸O₂の差スペクトル

本研究は水素と酸素を用いた基質の触媒的酸化反応の中間体の構造をX線構造解析により明らかにした初めての例である(*Dalton Trans.* **2012**, *41*, 4328¹⁷、表紙に採択、特許出願)。反応活性中間体であるペルオキシ錯体は、2つのロジウムがペルオキシ配位子で架橋された2核構造である(図10)。酸素-酸素伸縮振動を、ラマン分光法により、 816 cm^{-1} ($^{18}\text{O}_2$ では 770 cm^{-1}) と決定した(図11)。

3.3 ロジウムヒドライド錯体からの水素の還元的脱離反応²¹

ヒドライド錯体からの水素の還元的脱離反応は、ヒドライド配位子から電子を抽出するために有効な反応である。これまで多くの還元的脱離反応が報告されているが、モノヒドライド錯体の分子間での還元的脱離反応の詳細な速度論的研究はこれまで報告されていない。本研究では、出発錯体である低原子価ロジウム(I)錯体**1**と最終生成物である金属-金属結合を有する2核ロジウム(II)錯体**3**をX線結晶構造解析により同定し(図12)、その中間体であるモノヒドライド錯体からの水素の還元的反応について詳細に検討した(*Organometallics* **2012**, in press²¹, DOI: 10.1021/om2009759)。モノヒドライド錯体**2**からの水素の還元的脱離反応は一次速度則に従い、その速度論的同位体効果は 2.0 である。この速度論的研究から、還元的脱離反応の律速段階は、ロジウム-ヒドライド結合の開裂であることを明らかにした(図13)。

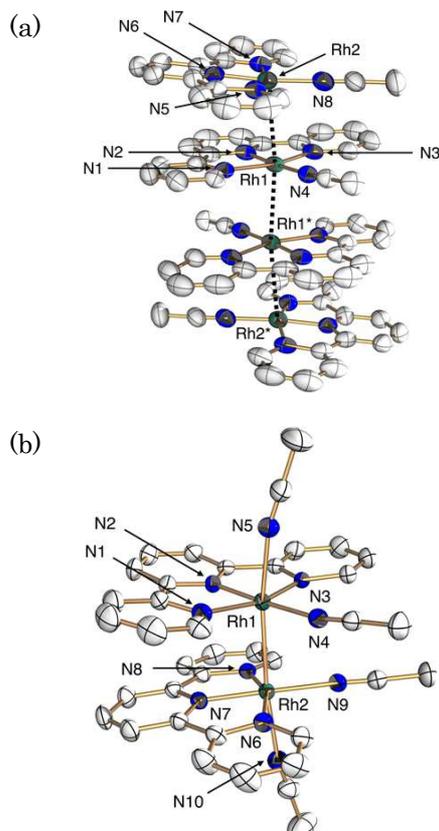


図12. ロジウム錯体の X 線結晶構造: (a)ロジウム(I)錯体**1**
(b)ロジウム(II)錯体**3**

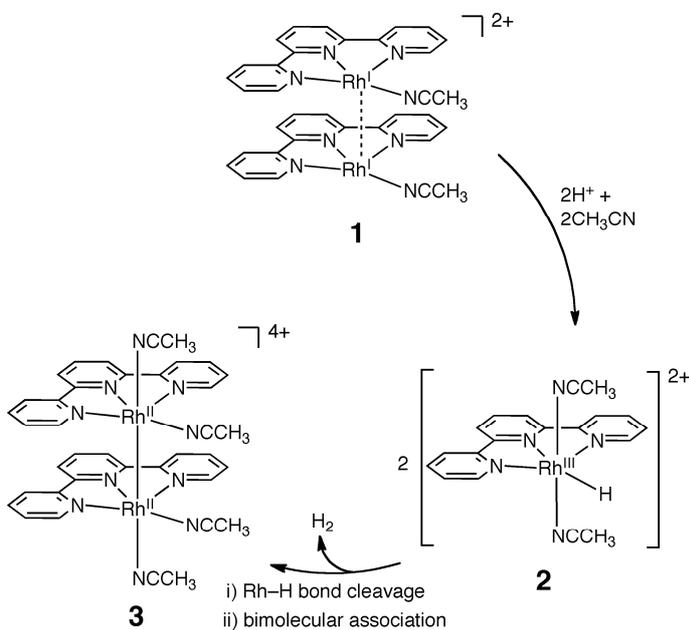


図13. モノヒドライド錯体**2**からの水素の還元的脱離反応

4. 今後の見通し

新規水素活性化細菌・酵素を探索・単離し、嫌氣的に精製・結晶化を行う。このようにして得た新規ヒドロゲナーゼの構造・反応性を範に、新規な水素活性化触媒を合成し、その触媒作用機構を解明する。また、分子燃料電池の電極触媒（担持触媒）としての基本特性を評価する。その上で、触媒固定法の開発など、電流値の増大に向けた研究を進める。さらに、水素の電子を利用して二酸化炭素を還元できる触媒の開発および触媒再利用法の確立を行う。最後に、これまでの水素活性化触媒の研究を、水素と酸素による過酸化水素の直接合成という環境調和型の反応触媒の開発へ展開する。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

- 論文詳細情報

1. Matsumoto, T.; Kabe, R.; Nonaka, K.; Ando, T.; Yoon, K.-S.; Nakai, H.; Ogo, S. Model Study of CO Inhibition of [NiFe]hydrogenase. *Inorg. Chem.* **2011**, *50(18)*, 8902-8906, DOI: 10.1021/ic200965t.
2. Isobe, K. Chemistry of Tetrasulfur Including Mysterious Rectangular S₄ Metal Complexes. *Chem. Lett.* **2011**, *40(10)*, 1060-1066, DOI: 10.1246/cl.2011.1060.
3. Robertson, A.; Matsumoto, T.; Ogo, S. The Development of Aqueous Transfer Hydrogenation Catalysts. *Dalton Trans.* **2011**, *40(40)*, 10304-10310, DOI: 10.1039/C1DT10544B.
4. Matsumoto, T.; Nagahama, T.; Cho, J.; Hizume, T.; Suzuki, M.; Ogo, S. Preparation and Reactivity of a Nickel Dihydride Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50(45)*, 10578-10580, DOI: 10.1002/anie.201104918.
5. Matsumoto, T.; Kim, K., Ogo, S. Molecular Catalysis in a Fuel Cell. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50(47)*, 11202-11205, DOI: 10.1002/anie.201104498.
6. Kondo, J.; Shibata, H.; Miura, S.; Yamakawa, A.; Sato, K.; Higuchi, Y.; Shukunami, C.; Hiraki, Y. A Functional Role of the Glycosylated N-terminal Domain of Chondromodulin-I. *J. Bone Miner. Metab.* **2011**, *29(1)*, 23-30, DOI: 10.1007/s00774-010-0193-0
7. Michishita, M.; Morimoto, A.; Ishii, T.; Komori, H.; Shiomi, Y.; Higuchi, Y.; Nishitani, H. Positively Charged Domain Located Downstream of PIP Box, Together with TD Amino Acids within PIP Box, is Important for CRL4Cdt2-mediated Proteolysis. *Genes to Cells* **2011**, *16(1)*, 12-22, DOI: 10.1111/j.1365-2443.2010.01464.x
8. Shibata, N.; Higuchi, Y.; Toraya, T. How Coenzyme B12-dependent Ethanolamine Ammonialyase Deals with Both Enantiomers of 2-Amino-1-propanol as

Substrates: Structure-based Rationalization. *Biochemistry* **2011**, *50(4)*, 591-598, DOI:10.1021/bi101696h.

9. Baba, T.; Kamiya, K.; Matsui, T.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Kobayashi, T.; Negoro, S.; Shigeta, Y. Molecular Dynamics Studies on Mutational Structures of a Nylon-6 Byproduct-degrading Enzyme. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507(1-3)*, 157-161, DOI:10.1016/j.cplett.2011.03.046.
10. Terawaki, S.; Yano, K.; Katsutani, T.; Shiomi, K.; Keino-Masu, K.; Masu, M.; Shomura, Y.; Komori, H.; Shibata, N. Higuchi, Y. Crystallographic Characterization of the DIX Domain of the Wnt Signalling Positive Regulator Ccd1. *Acta Crystallogr.* **2011**, *F67(7)*, 758-761, DOI:10.1107/S1744309111016526.
11. Shomura, Y.; Hagiya, K.; Yoon, K.-S. Nishihara, H.; Higuchi, Y. Crystallization and Preliminary X-ray Diffraction Analysis of Membrane-bound Respiratory [NiFe] Hydrogenase from *Hydrogenovibrio marinus*. *Acta Crystallogr.* **2011**, *F67(7)*, 827-829, DOI: 10.1107/S1744309111019804.
12. Yasuhira, K.; Shibata, N.; Tanaka, Y.; Kumagai, N.; Tanaka, Y.; Nagai, K.; Kato, D.; Takeo, M.; Negoro, S.; Higuchi, Y. Crystallization and X-ray diffraction analysis of nylon oligomer hydrolase (NylC) from *Agromyces* sp. KY5R. *Acta Crystallogr.* **2011**, *F67(8)*, 892-895, DOI:10.1107/S1744309111022858.
13. Shomura, Y.; Yoon, K-S.; Nishihara, H.; Higuchi, Y. Structural basis for [4Fe-3S] cluster in the O₂-tolerant membrane-bound [NiFe] hydrogenase. *Nature* **2011**, *479(7372)*, 253-257, DOI:10.1038/nature10504.
14. Yatabe, T.; Karasawa, M.; Isobe, K.; Ogo, S.; Nakai, H. A Naphthyl-substituted Pentamethylcyclopentadienyl Ligand and its Sm(II) Bent-metallocene Complexes with Solvent-induced Structure Change. *Dalton Trans.* **2012**, *41(2)*, 354-356, DOI: 10.1039/C1DT11844G.
15. Inoki, D.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Ogo, S. A *mer*-Triaqua Rh Complex with a Terpyridine Ligand. *Chem. Lett.* **2012**, *41(1)*, 116-118, DOI: 10.1246/cl.2012.116.
16. Ando, T.; Nakata, N.; Suzuki, K.; Matsumoto, T.; Ogo S. Ru Cyclooctatetraene Precursors for MOCVD. *Dalton Trans.* **2012**, *41(6)*, 1678-1682, DOI:

10.1039/C1DT11454A.

17. Inoki, D.; Matsumoto, T.; Hayashii, H.; Takashita, K.; Nakai, H.; Ogo, S. Establishing the Mechanism of Rh-catalysed Activation of O₂ by H₂. *Dalton Trans.* **2012**, *41(15)*, 4328-4334, DOI: 10.1039/C1DT11599E.
18. Negoro, S.; Shibata, N.; Tanaka, Y.; Yasuhira, K.; Shibata, H.; Hashimoto, H.; Lee, Y.-H.; Oshima, S.; Santa, R.; Oshima, S.; Mochiji, K.; Goto, Y.; Ikegami, T.; Nagai, K.; Kato, D.; Takeo, M.; Higuchi, Y. Three-dimensional Structure of Nylon Hydrolase and Mechanism of Nylon-6 Hydrolysis. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287(7)*, 5079-5090, DOI: 10.1074/jbc.M111.321992.
19. Komori, H.; Sugiyama, R.; Kataoka, K.; Higuchi, Y.; Sakurai, T. An O-Centered Structure of the Trinuclear Copper Center in the Cys500Ser/Glu506Gln Mutant of CueO and Structural Changes in Low to High X-Ray Dose Conditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51(8)*, 1861-1864, DOI: 10.1002/anie.201107739.
20. Kim, K.; Matsumoto, T.; Robertson, A.; Nakai, H.; Ogo, S. Simple Ligand Effects Switch a Hydrogenase Mimic between H₂ and O₂ Activation. *Chem. Asian J.* **2012**, in press, DOI: 10.1002/asia.201101020.
21. Inoki, D.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Ogo, S. Experimental Study of Reductive Elimination of H₂ from Rhodium Hydride Species. *Organometallics* **2012**, in press, DOI: 10.1021/om2009759.
22. Shomura, Y.; Hinokuchi, E.; Ikeda, H.; Senoo, A.; Takahashi, Y.; Saito, J.; Komori, H.; Shibata, N.; Yonetani, Y.; Higuchi, Y. Structural and Enzymatic Characterization of BacD, an L-amino acid Dipeptide Ligase from *Bacillus subtilis*. *Protein Science* **2012**, in press, DOI: 10.1002/pro.2058.

(3-2) 知財出願

- ① 平成 23 年度特許出願件数(国内 1件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 3件)