

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「ナノ界面技術の基盤構築」
研究課題「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」

研究終了報告書

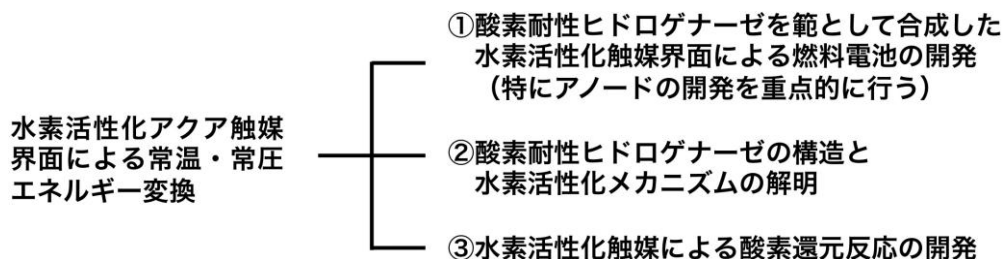
研究期間 平成20年10月～平成26年3月

研究代表者：小江誠司
九州大学大学院工学研究院
応用化学部門・教授

§ 1. 研究実施の概要

(1) 実施概要

研究チームは、九州大学大学院工学研究院応用化学部門小江誠司研究グループ、兵庫県立大学大学院生命理学研究科樋口芳樹研究グループ、及び JNC 株式会社水俣研究所大島俊二研究グループ (CREST 開始時はチツソ株式会社水俣研究所大場智之研究グループ) から構成されている。本研究の目的は、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エネルギー変換の創成である。具体的には以下の3つの項目について研究を行った。



その結果、以下の成果が得られた。

①酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発

活性中心にニッケルと鉄原子を含む[NiFe]ヒドロゲナーゼは、水素から電子を取り出す酵素である。この酵素の多くは、酸素によって活性中心が酸化され触媒活性を失う。しかし、酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼと呼ばれる一部の[NiFe]ヒドロゲナーゼは、酸化された活性中心(OBS)を還元して、もとの状態(Ni-SIa)に戻す自己修復機能を持ち、さらに水素を活性化し還元状態(Ni-R)を生成することができる。この自己修復過程では水素の電子で酸素を還元し、水を生成する。即ち、酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼは、「水素の酸化」と「酸素の還元」の両方の機能を有しており、これは燃料電池のアノードとカソードの両極の機能と同じである。本研究では、酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼの構造と反応特性を理解し、特にアノード触媒の開発に重点をおいて、その機能モデルを創製するというアプローチで、燃料電池の触媒開発を目指した。

貴金属フリー触媒として、[NiFe]ヒドロゲナーゼの機能モデルであるニッケル-鉄錯体の開発を検討した。ニッケルと鉄の支持配位子を種々検討し、試行錯誤を行った結果、世界で初めて水素を活性化できるニッケル-鉄錯体の合成に成功した (*Science* 2013, 339, 682-684)。ニッケル-鉄錯体が水素をヘテロリティックに活性化すると、ヒドリドイオンが鉄に配位したニッケル-鉄ヒドリド錯体が生成する。このヒドリド錯体の同定は、赤外分光法、X線構造解析、質量分析法等により行った。また、この種は還元活性種であり種々の基質を還元する能力をもつことを明らかにした。

電極触媒開発では、ニッケル-鉄錯体だけでなくニッケル-ルテニウム錯体の開発も検討した。その結果、支持配位子を僅かに変化させるだけで、水素と酸素を活性化するニッケル-ルテニウム錯体を開発し、そのニッケル-ルテニウム錯体を電極触媒に用いた分子燃料電池を構築することに成功した (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11202-11205) (海外特許、WO2010/143663)。分子燃料電池の分極曲線やインピーダンススペクトルを測定し、ターフェルプロットや Koutecky-Levich プロットを行い、分子触媒の電気化学的特性を明らかにした。

②酸素耐性ヒドロゲナーゼの構造と水素活性化メカニズムの解明

酸素耐性ヒドロゲナーゼは、その機能に非常に注目が集まっているが、これまで構造学的知見は得られていなかった。本研究では、*Hydrogenobacter marinus* 由来のチトクロム b 成分を含まない膜結合型酵素 ([NiFe]₂量体部分) の精製法と結晶化法の条件検討を繰り返し行い、最適条件を見出したことにより、X線構造解析に適した結晶を作ることに成功した (*Nature* 2011, 479, 253-257)。構造解析の結果より、活性中心近傍の電子伝達機能をもつ鉄-硫黄クラスターが、水素雰囲気下と酸素雰囲気下で異なる構造を有していることを見出した。本結果は、酸素

耐性メカニズムを構造学的観点から解明することができた重要な研究である。

③水素活性化触媒による酸素還元反応の開発

酸素は空気中に豊富に存在するため、酸素による基質の酸化反応は工業的に非常に好ましい。酸素を酸化剤として利用するためには、「酸素の還元的活性化」が必要であり、なかでも水素は副生成物として水しか生成しないため、還元剤として最適である。また、水素と酸素による過酸化水素の直接合成触媒も工業的なニーズがある。いずれの反応も、水素と酸素の活性化触媒の開発が必要である。本研究では、中心金属にロジウムを用い、支持配位子を変えることで、これらの反応を達成した(特許出願、特願2011-197332)。

(2) 顕著な成果

1. 貴金属フリー水素活性化触媒の開発 (*Science* 2013, 339, 682)

概要:国内外の多くの研究グループが長年達成できなかった、ヒドロゲナーゼをモデルとしたニッケル-鉄錯体を用いた水素の活性化に世界で初めて成功した。この触媒は燃料電池のアンロード触媒と同様の機能を有し、貴金属フリー燃料電池電極触媒として、今後の科学技術に大きなインパクトを与える成果である。本成果は、*Science* 誌とプレスリリース(朝日新聞、読売新聞、西日本新聞、日本経済新聞、産経新聞、日刊工業新聞、各新聞社 WEB で取り上げられる)にて発表した。

2. 酸素耐性ヒドロゲナーゼの結晶構造解析 (*Nature* 2011, 479, 253)

概要:ヒドロゲナーゼは一般的に酸素に不安定であるが、膜結合型[NiFe]ヒドロ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。本研究では酸素耐性ヒドロゲナーゼの結晶構造解析に成功し、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初めて明らかにした。*Nature* 誌とプレスリリース(毎日新聞、日本経済新聞、産経新聞、神戸新聞、茨城新聞、各新聞社 WEB で取り上げられる)にて発表した。

3. 分子燃料電池の開発 (*Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50, 11202)

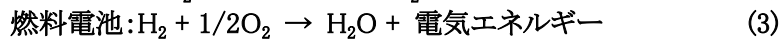
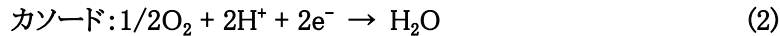
概要:燃料電池電極触媒の開発は国内外で数多くなされてきたが、本研究では世界で初めて分子性金属錯体を電極触媒に用いた燃料電池の開発に成功した。本成果は、*Angew. Chem. Int. Ed.*誌、海外特許出願(WO2010/143663)、プレスリリース(テレビ西日本、朝日新聞、読売新聞、西日本新聞、日本経済新聞、産経新聞、日刊工業新聞、各新聞社 WEB で取り上げられる)にて発表した。

§ 2. 研究構想

(1) 当初の研究構想

① 研究のねらい

水素の酸化(式1)と酸素の還元(式2)により水をつくる反応(式3)は発エルゴン反応であり、生じるエネルギーを電気エネルギーとして取出すのが水素-酸素燃料電池である。1839年、グローブ卿がこのタイプの燃料電池で電流を得る実験に成功したときに、硫酸に浸した電極(アノードおよびカソード)には、すでに白金が使用されていた。近年の固体高分子膜の開発により、固体高分子形燃料電池は急速に実用化に向かうと期待されたが、その電極触媒には依然として枯渇資源の白金が用いられている。現在、白金に変わる卑金属触媒の開発が急がれている。



一方で、自然界にはヒドロゲナーゼと呼ばれるニッケルと鉄を中心金属に含む金属酵素が存在する。一般的にヒドロゲナーゼは、酸素によって[NiFe]活性中心が酸化され、触媒活性を失うが、酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼは酸化された活性中心を還元してもとの状態に戻す自己修復機能をもっている(図1)。図1の触媒サイクルの横軸の目盛り[-2]-[+2]は、触媒反応の開始種であるNi-Sla (EPR-silent active state)を基準[0]とし、NiFe 中心へ2電子入った Ni-R (EPR-silent reduced state)を[-2]、NiFe 中心から2電子出た OBS (O₂-bound species)を[+2]としている。水素活性化サイクルでは、[0]に位置する Ni-Sla が H₂ をヘテロリティック(H₂ → H⁺ + H⁻)に活性化し、[-2]に位置するヒドリド(H⁻)配位子を一つもつ還元活性種 Ni-R となる。この Ni-R から電子が取出される。一方、酸素活性化サイクルでは、[0]に位置する Ni-Sla が O₂ と反応して、[+2]に位置する OBS となり、OBS が電子とプロトン(H⁺)を受取り、水を生成して Ni-Sla に戻ると提案されている。

すなわち、酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼは、燃料電池のアノードとカソードの両極の機能をもっており、その構造と反応特性の理解および機能モデルの創製は燃料電池のアノードとカソードの触媒開発に直結している。

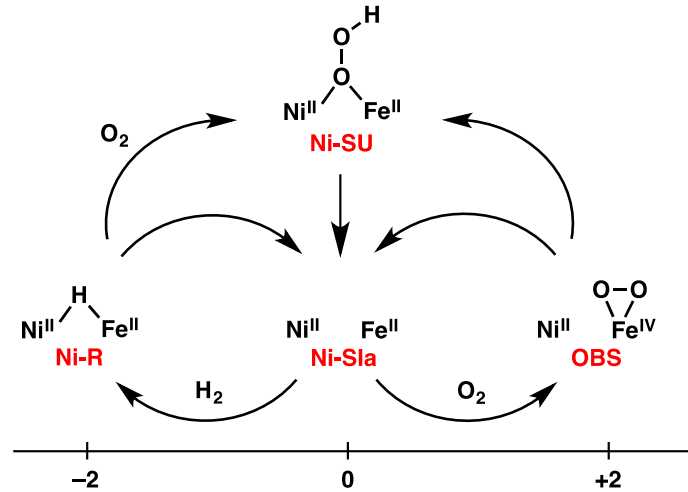


図1 酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼの H₂ と O₂ に対する反応性、横軸の目盛りは、Ni-Sla を基準[0]としたときの、NiFe 中心に電子が入った個数を表している。電子は負の電荷をもつため、電子が入るほうがマイナスの目盛り、電子が出るほうがプラスの目盛りとなる。Ni-R: EPR-silent reduced state、Ni-Sla: EPR-silent active state、OBS: O₂-bound species

本研究の第一の目的は、酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発である。ヒドロゲナーゼは、一般的に O₂ にさらされると活性中心が酸化されて不

活性化するが、最近、O₂をH₂Oに還元して活性中心を再生することができる酸素耐性ヒドロゲナーゼの存在が明らかになりつつある。図1に示すように、酸素耐性ヒドロゲナーゼの活性中心は、H₂とO₂に対して柔軟に対応し多様な構造と電子状態に変化することが可能である。本研究では、ヒドロゲナーゼの酸素耐性メカニズムを利用した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発を行う。

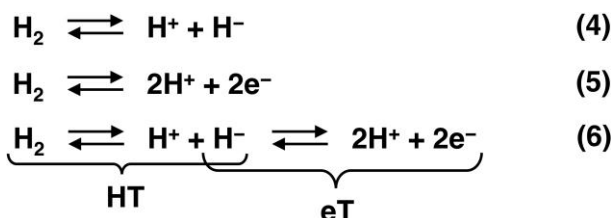
第二の目的は、酸素耐性ヒドロゲナーゼの構造と水素活性化メカニズムの解明である。図1に示すように、酸素耐性ヒドロゲナーゼの活性中心は多様に構造・電子状態を変化させて、水素と酸素を活性化している。このような水素と酸素の活性化メカニズムは、生物学的・基礎化学的だけでなく、工業的にも非常に重要である。本研究では、構造学的アプローチによって、酸素耐性ヒドロゲナーゼの反応特性の解明を行う。

第三の目的は、水素活性化触媒による酸素還元反応の開発である。図1に示すように、Ni-SIaはH₂をヘテロリティックに開裂して、ヒドリド種 Ni-R となる。この種が O₂と反応してヒドロペルオキシ種 Ni-SU を生成する。また、Ni-SIaはO₂と反応するとペルオキシ種 OBS となる。中間体として生成するヒドロペルオキシ種やペルオキシ種は酸化反応の酸化活性種となりうる。また、ヒドロペルオキシ基やペルオキシ基は H₂O₂と同様の電子状態であり、「H₂O₂の直接合成」に直結している。本研究では、ヒドロゲナーゼの酸素耐性メカニズムを利用した水素活性化触媒による酸素還元反応の開発を行う。

②研究の背景

自然界の物質代謝に必要な還元力として「電子(e⁻)」と「ヒドリドイオン(H⁻)」がある(式4-6)。H₂の可逆的な酸化還元反応を触媒する酵素であるヒドロゲナーゼは、基質次第で「電子還元」と「ヒドリド還元」の両方を触媒する(式6)。本 CREST 研究では、ヒドロゲナーゼを範として、「eHT (electron and hydride transfer) 触媒」を世界で初めて開発し、種々の還元反応に応用した。

これまで多くの研究者が H₂を化学工業に利用するために、種々多様な H₂活性化触媒の開発を行ってきた。そのような触媒を用いた H₂の活性化反応は、式4-6に示す3つのタイプに分類することができる。式4は、H₂をヘテロリティックに開裂してヒドリドイオンを取り出す反応である。この反応は、野依不斉水素化反応に代表されるように主に水素化反応に利用される。式5は、水素をホモリティックに開裂して電子を取り出す反応である。この反応は、白金に代表される固体触媒によって触媒される燃料電池の水素極の反応としてよく知られている。式6は、H₂をヘテロリティックに開裂し、生成したヒドリドイオンから電子を取り出す反応である。この反応は、必要に応じて選択的に電子とヒドリドイオンを取り出せるため非常に有用であるが、これまでは天然のヒドロゲナーゼだけがこの反応を触媒することが可能であった。小江グループは、ヒドロゲナーゼの構造と機能を詳細に解析しモデリングすることによって、「電子移動(eT)」と「ヒドリド移動(HT)」の選択的制御が可能な「eHT 触媒」の開発に成功した。いわゆる「Ogo 触媒」(磯邊清、*Bull. Jpn. Soc. Coord. Chem.* 2011、58、43)と呼ばれるこの eHT 触媒について、化学誌(2013年68巻8月号12-16頁)と現代化学誌(2013年68巻8月号52-57頁)にて、その詳細を記述した。



本 CREST では、eHT 触媒が持つ電子還元能とヒドリド還元能を利用したテーマ、「①酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発」、「②酸素耐性ヒドロゲナーゼの構造と水素活性化メカニズムの解明」、「③水素活性化触媒による酸素還元反応の開発」をターゲットとする。テーマ①では特にアノード触媒の開発を重点的に行う。CREST 開始当初は、九州大学・小江グループが「酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発」、兵庫県立大学・樋口グループが「酸素耐性ヒドロゲナーゼの構造と水素活性化メカニズムの解明」、JNC・大島グループ(CREST 開始時はチッソ株式会社・大場グループ

プ)が「水素活性化触媒による酸素還元反応の開発」を担当していた。CREST 研究の過程で、ダイハツ・田中裕久部長とは燃料電池の実用化、名古屋大学日比野高士教授とは燃料電池の特性評価実験に関して共同で研究を行った。また、中間評価のアドバイスに基づいて、「H₂O₂ 直接合成触媒の開発」のテーマを追加した。このテーマは、燃料電池のカソードにおける酸素の4電子還元を2電子還元に変えるという着想に基づくものであり、CREST 開始当初の JNC・大島グループ (CREST 開始時はチツソ株式会社・大場グループ)の「水素活性化触媒による酸素還元反応の開発」とは着想が異なる。「H₂O₂直接合成触媒の開発」は、世界有数のH₂O₂メーカーである三菱ガス化学株式会社・加藤賢治グループマネージャーと共同で研究を行った。

標準状態でのH₂とO₂の酸化還元電位を見ると(図2)、「燃料電池」と「H₂O₂の直接合成」は熱力学的に有利(ダウンヒル)であることがわかる。これらのデータは標準状態のものであるため、温度、圧力、pH、濃度等の変化によって熱力学的エネルギー差を制御することが可能である。これらの反応には、さらに活性化エネルギーのファクターが加わってくるが、eHT 触媒のような金属触媒は、H₂や O₂ のような基質を金属中心に配位させることで「活性化」して、その障壁を下げる機能を持っている。

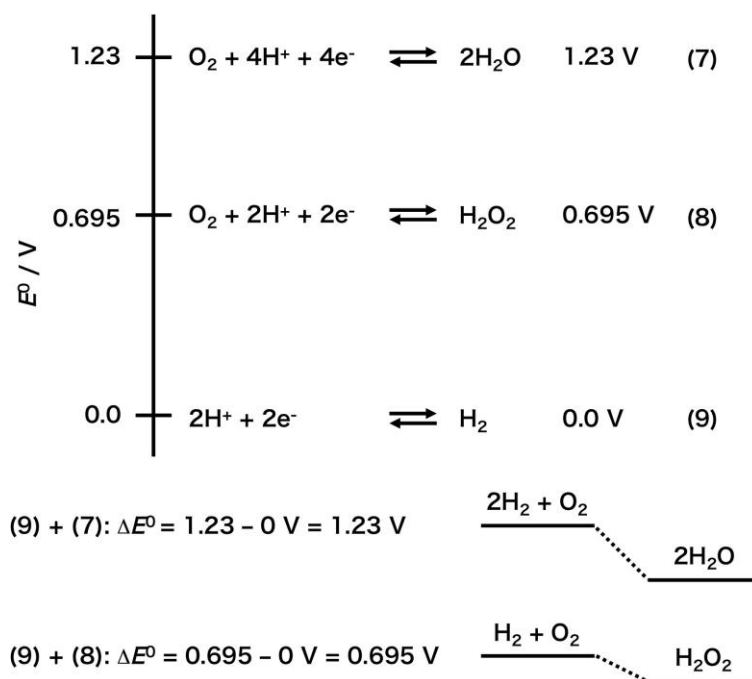


図2 標準状態でのH₂とO₂の酸化還元電位

③研究計画とその進め方

本研究の基本的な構想は、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触媒によるナノ界面技術の基盤構築である。この基本構想を基に、本研究では3つのテーマ:①酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発、②酸素耐性ヒドロゲナーゼの構造と水素活性化メカニズムの解明、③水素活性化触媒による酸素還元反応の開発、を以下のとおり行った。

①酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発

本研究はさらに(a)-(d)に細分化される(図3)。これらの細分化されたテーマについて図4にまとめる。図4は、触媒の安定性(温度・pH・O₂に対する)と活性を軸にしたプロット図である。当初の電極触媒の開発指針としては、ヒドロゲナーゼ Miyazaki を起点とし、白金と同等の性能を持つ新規触媒の開発を目標とした。第一の方向は、ヒドロゲナーゼ Miyazaki から出発して、より高性能の新種のヒドロゲナーゼを探索する方向である。ヒドロゲナーゼ S-77 を阿蘇山より発見して、培養・単離・精製を行った。ヒドロゲナーゼ S-77 は、アノード触媒として単位質量あたりでは白金を凌駕している

が安定性の克服が課題として残っている。もう一つの方向は、ヒドロゲナーゼを金属錯体でモデル化するアプローチにより高性能の人工触媒を開発する方向である。モデル錯体として NiRu 錯体と NiFe 錯体を開発したところ、安定性は向上したが、活性は低かった。そこでさらにモデル錯体を改良することで、高性能の触媒 X を開発するに至っている。

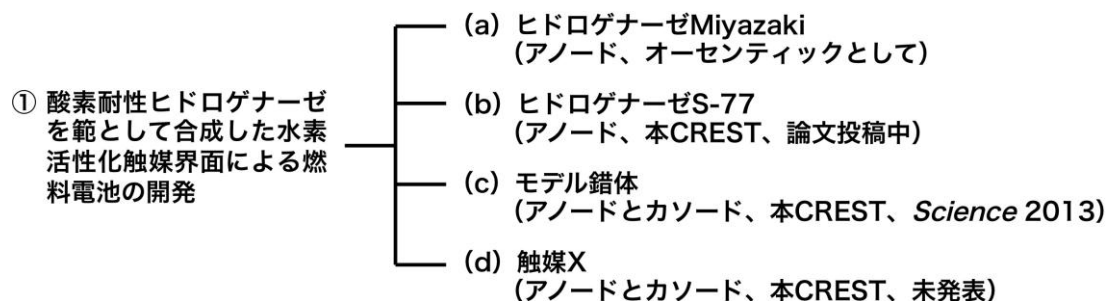


図3 「①酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発」の細分化

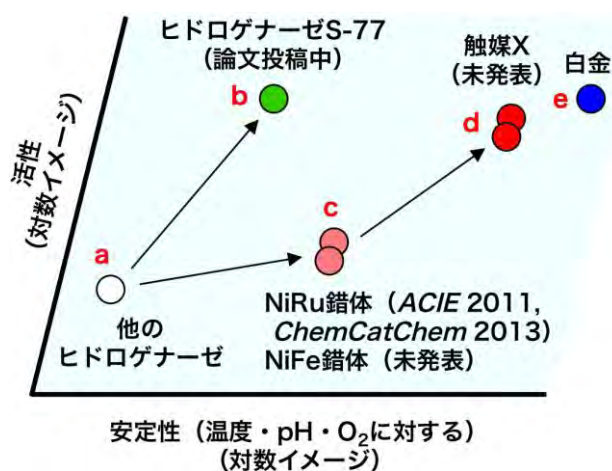


図4 燃料電池の電極触媒として CREST 開始時からの2つの課題:活性と安定性(a, b はアノードとして、c, d, e はアノードもしくはカソードとして使用した際の活性と安定性)

②酸素耐性ヒドロゲナーゼの構造と水素活性化メカニズムの解明

本研究では、酸素耐性ヒドロゲナーゼとして、*Hydrogenobacter marinus*由来のチトクロムb成分を含まない膜結合型酵素([NiFe]₂量体部分)を対象とした。この酵素の精製方法と結晶化方法を検討した。X線結晶構造解析に適した結晶が得られると、大型放射光施設 SPring-8 の大阪大学蛋白研専用ビームライン BL44XU および構造生物学 I ビームライン BL41XU を用いて構造解析を行った。

③水素活性化触媒による酸素還元反応の開発

本研究では、触媒設計として、ロジウムを中心金属とし、直線的な3座配位子であるターピリジンをサポート配位子とした。また、水溶性とするために、残りの配位座に、アクア基またはヒドロキシ基を配位子として用いた。この錯体の合成法を確立し、水素との反応や酸素との反応を精密に種々の分光学的手法で追跡した。最終的には、基質の触媒的酸化反応を確立した。

(2)新たに追加・修正など変更した研究構想

CREST 開始当初は、九州大学・小江グループが「①酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発」、兵庫県立大学・樋口グループが「②酸素耐性ヒドロゲナーゼの構造と水素活性化メカニズムの解明」、JNC・大島グループ(CREST 開始時はチッソ

株式会社・大場グループが「③水素活性化触媒による酸素還元反応の開発」を担当していたが、研究が予想以上に進行したので、中間評価のアドバイスに基づいて、「H₂O₂の直接合成」のテーマを追加した(三菱ガス化学と共同研究)。

§3 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 小江グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
小江 誠司	九州大学大学院工学研究院	教授	H20.10～
田中 裕久	ダイハツ工業(株) プラットフォーム開発部	エグゼクティブ テクニカルエキ スパート(部長)	H24.4～
加藤 賢治	三菱瓦斯化学株式会社機能 化学品カンパニー企画開発部	グループ マネージャー	H24.4～
日比野 高士	名古屋大学大学院環境学研究所	教授	H25.4～
鈴木 正樹	九州大学大学院工学研究院	学術研究員	H25.4～
菊永 孝裕	九州大学大学院工学府	D2	H22.4～
野中 鏡士朗	九州大学大学院工学府	D2	H21.10～
安藤 達也	九州大学大学院工学府	D2	H22.4～
江口 滋信	九州大学大学院工学府	D2	H22.4～
中森 春崇	九州大学大学院工学府	D2	H24.4～
吉川 光寛	九州大学大学院工学府	D1	H23.4～
Tran Viet Ha	九州大学大学院工学府	D1	H24.10～
高下 恵丞	九州大学大学院工学府	D1	H23.4～
ジョン キフン	九州大学大学院工学府	D1	H23.4～
吉元 光児	九州大学大学院工学府	D1	H25.4～
福島 利弘	九州大学大学院工学府	M2	H24.4～
北川 和宏	九州大学大学院工学府	M2	H24.4～
木島 崇宏	九州大学大学院工学府	M2	H24.4～
浦部 圭史	九州大学大学院工学府	M1	H25.4～
柏木 隆仁	九州大学大学院工学府	M1	H25.4～
後藤 宜宏	九州大学大学院工学府	M1	H25.4～
徳田 晃一郎	九州大学大学院工学府	M1	H25.4～
徳永 泰介	九州大学大学院工学府	M1	H25.4～
磯邊 清	九州大学大学院工学研究院	学術研究員	H22.4～H25.1
尹 基石	九州大学大学院工学研究院	学術研究員	H21.12～H25.1
市川 幸治	九州大学大学院工学府	M2～D3	H21.4～H25.3
金 敬穆	九州大学大学院工学府	M2～D3	H21.6～H25.3
谷田部 剛史	九州大学大学院工学研究院	学術研究員	H23.4～H24.10
猪木 大輔	九州大学大学院工学府	D1～D3	H21.6～H24.3
岩佐 庸貴	九州大学大学院工学府	M1～M2	H22.4～H24.3
吉元 光児	九州大学大学院工学府	M1～M2	H22.4～H24.3
金光 洋修	九州大学大学院工学府	D2～D3	H21.4～H23.3
安部 武尊	九州大学大学院工学府	M1～M2	H21.6～H23.3
長濱 宅磨	九州大学大学院工学府	M1～M2	H21.6～H23.3
伊勢田 一也	九州大学大学院工学府	M1	H21.6～H22.3
古川 雄基	九州大学大学院工学府	M1	H21.6～H22.3
雨森 翔悟	九州大学大学院工学府	M1	H21.6～H22.3
杉川 幸太	九州大学大学院工学府	D1	H21.6～H22.3

太田 匡彦	九州大学大学院工学府	M2	H21.6～H22.3
松本 崇弘	九州大学大学院工学研究院	学術研究員	H20.10～H21.9
久禮 文章	九州大学大学院工学研究院	学術研究員	H21.4～H21.10
嘉部 量太	九州大学大学院工学府	D2～D3	H20.10～H22.3
木崎 哲朗	九州大学大学院工学府	D3	H21.6～H22.3
鄭 春柏	九州大学大学院工学府	D3	H21.6～H22.3
小西 洋平	九州大学大学院工学府	M2	H21.6～H22.3
佐藤 弘規	九州大学大学院工学府	M2	H21.6～H22.3
刀祢 裕介	九州大学大学院工学府	M2	H21.6～H22.3
中田 直希	九州大学大学院工学府	M2	H21.6～H22.3
浜本 亮	九州大学大学院工学府	M2	H21.6～H22.3

研究項目

- ・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
- ・分子燃料電池の性能評価
- ・過酸化水素の直接合成触媒の開発
- ・燃料電池の特性解析

②樋口グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
樋口 芳樹	兵庫県立大学	教授	H20.10～H24.9
竹田 翠	兵庫県立大学	技術補佐員	H22.4～H24.9
庄村 康人	兵庫県立大学	助教	H20.10～H21.3
木平 清人	兵庫県立大学	CREST 研究員	H21.4～H21.9
大須賀 久織	兵庫県立大学	D4	H20.10～H21.9

研究項目

- ・ヒドロゲナーゼ反応機構の解明
- ・ヒドロゲナーゼ精製法の開発

②大島グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
大島 俊二	JNC 株式会社水俣研究所	グループリーダー	H22.4～
林 秀樹	JNC 株式会社水俣研究所	主務	H20.10～
大場 智之	JNC 株式会社水俣研究所	グループリーダー	H20.10～H22.3
猪木 大輔	JNC 株式会社水俣研究所	研究員	H20.10～H21.3

研究項目

- ・水素活性化触媒界面による常温・常圧還元反応の開発

§ 4 研究実施内容及び成果

①酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発

「①酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発」の研究テーマでは、燃料電池の電極触媒の開発とその性能評価を行った。本 CREST で開発した電極触媒は、(a)ヒドロゲナーゼ Miyazaki、(b)ヒドロゲナーゼ S-77、(c)モデル錯体、(d)触媒 X に分類できる。従来型のヒドロゲナーゼ Miyazaki を起点に、ヒドロゲナーゼ S-77 へと酵素の触媒開発を展開した。ヒドロゲナーゼ Miyazaki はアノード触媒として機能しなかったが、ヒドロゲナーゼ S-77 はアノード触媒として、単位質量あたりでは白金を超える性能を示した。さらに、これらのヒドロゲナーゼの構造と機能を範としたモデル錯体の開発と、そのモデル錯体を改良した触媒 X へと研究を展開した。

(①-a) 酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発：ヒドロゲナーゼ Miyazaki（オーセンティックとして）

(1)研究実施内容及び成果

本 CREST の燃料電池の電極触媒開発の出発点として、オーセンティックとしてヒドロゲナーゼ Miyazaki のアノード触媒としての性能を調べた(表1)。ヒドロゲナーゼ Miyazaki は、フラスコ内では H₂ 活性化能を示すが、電極触媒として使用し、電池を作成すると、その活性は非常に低いことが分かった。

表1 ヒドロゲナーゼ Miyazaki の反応性

フラスコ内	燃料電池
精製したヒドロゲナーゼ Miyazaki と酸化型メチルビオロゲンをフラスコ内に入れ、H ₂ を吹き込むと、還元型メチルビオロゲンが生成した。	精製したヒドロゲナーゼ Miyazaki をカーボンブラックに混ぜて電極触媒を作成し、アノードとしての性能を調べたが、得られた電流は非常に小さかった。

(①-b) 酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発：ヒドロゲナーゼ S-77

(1)研究実施内容及び成果

(i)アノード触媒としてのヒドロゲナーゼ S-77 の探索と単離

これまで知られているヒドロゲナーゼは、水素活性化能は高いが酸素耐性能が低い、または酸素耐性能は高いが水素活性化能が低いものしか知られていなかった。本研究では、新規細菌 *Citrobacter* S-77 を、阿蘇山で採取したサンプルから単離し、新規ヒドロゲナーゼ S-77 の精製およびその水素酸化に対する触媒活性・酸素耐性能の評価を行った。

新規単離細菌 *Citrobacter* S-77 の属性は、16S rRNA 系統解析により決定した。本菌は対数増殖期における増殖時間が1時間以下という生育が早い細菌であり、ジャーファーメンターを用いての大量培養で十分生育させることができる。菌体を超音波処理し、その後超遠心分離することで、細胞膜を単離した。細胞膜に Triton X-100 を添加し、氷上で2時間攪拌することで、ヒドロゲナーゼを可溶化した。新規ヒドロゲナーゼの精製は、嫌気条件下にて四つのカラムクロマトグラフィー (hydroxyapatite、Phenyl Sepharose HP、Q-Sepharose HP および Superdex 200)を用いて行い、最終的に単一酵素の状態まで精製した。

本精製酵素ヒドロゲナーゼ S-77 の水素酸化活性は、最適条件下で $1890 \mu\text{mol}/\text{mg}/\text{min}$ という高い値を示した。また、酸素耐性評価においては、24 時間の酸素暴露後においても、水素酸化活性を約 95%維持できることを確認した(図5)。(J. Biosci. Bioeng. 2012)

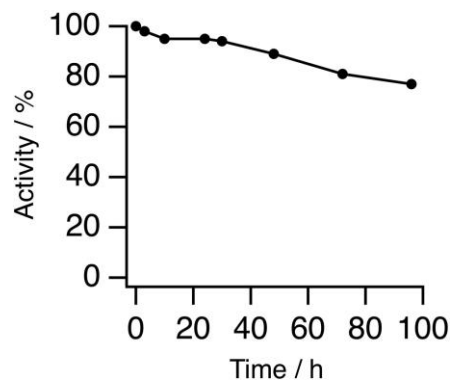


図5 酸素暴露時間での水素酸化活性の検討(酸素暴露前の活性を 100%とする相対活性で表記)

(①-c) 酸素耐性水素ゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発：モデル錯体

(1) 研究実施内容及び成果

(i) アノード触媒としてのニッケル-鉄錯体の開発

これまでに小江グループは、ニッケル-鉄水素ゲナーゼの人工モデルとなるニッケル-ルテニウム触媒の開発と、その触媒を用いた常温常圧での水素から電子の取り出しを達成している。しかし、これまでの研究では、高価な貴金属であるルテニウムを使用していることが問題点であった。本研究では、自然界の水素活性化酵素であるニッケル-鉄水素ゲナーゼをモデルとして、新たなニッケル-鉄触媒 **1a** を開発し、常温常圧で水素からの電子を電子受容体に移動させることに成功した(図13)。水素を活性化して生成するヒドリド錯体 **1b** の結晶構造の解明により、水素を活性化した後生成するヒドリドイオンがニッケルではなく、鉄に結合していることを明らかにした。これまでニッケルか鉄のどちらにヒドリドイオンが結合しているかは分かっていなかった。(Science 2013)

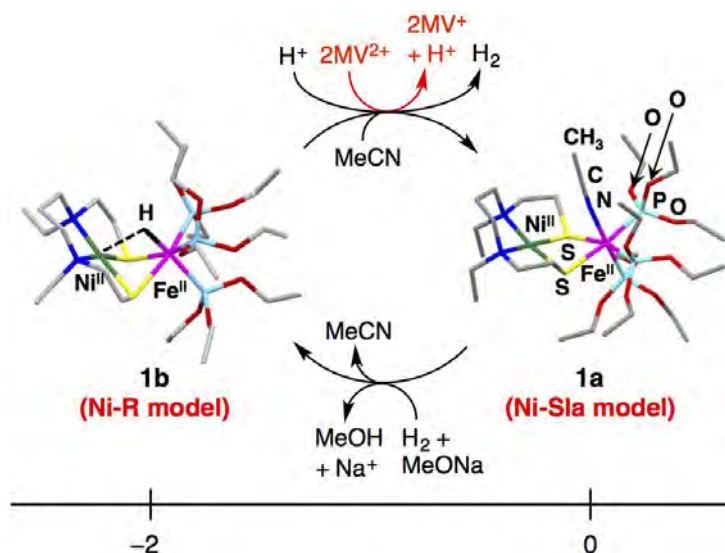


図13 ニッケル-鉄錯体による水素の活性化と基質の還元

小江グループでは以前に、ニッケル-鉄水素ゲナーゼの全ての機能を再現したニッケル-ルテニウム錯体を開発した。この錯体は水中、常温で水素をヘテロリティックに活性化でき、水素から抽出した電子を使って基質を還元することができる。しかし、前述したように、ニッケル-ルテニウム錯体のルテニウムを鉄に替えることが、強く望まれていた。本研究では、ニッケル-鉄錯体を用いた水素の活性化反応の開発、及び基質のヒドリド還元反応の開発を行った。

(ii) ニッケル-ルテニウム錯体による水素と酸素の活性化メカニズムの解明

酸素耐性水素ゲナーゼは、多種多様な水素ゲナーゼの中で現在最も注目されている。一般的に水素ゲナーゼは酸素に不安定であり、酸素により失活すると水素活性化能力を喪失するが、酸素耐性水素ゲナーゼは、水素の電子により酸素を還元する防御機能を有しており、これは燃料電池のカソードと同様の反応である。しかしながら、どのようなメカニズムで水素と酸素を活性化するかを調べた研究例はこれまでに無く、本研究により初めてそのメカニズムを明らかにした。(Chem. Asian J. 2012) (Organometallics 2013)

図16に示すように、酸素耐性水素ゲナーゼモデル錯体であるニッケル-ルテニウム錯体

2a–10a のルテニウムの支持配位子の電子供与性を2–10まで系統的に変化させ、水素と酸素に対する反応性を検討した。その結果、錯体2a と3a は水素、酸素ともに反応せず、錯体4a–6a は水素を活性化しヒドリド錯体4b–6b を生成し、錯体7a–10a は酸素を活性化しペルオキシ錯体7b–10b を生成することが分かった。これらの錯体は ESI-MS、¹H NMR 等の分析法により同定した。

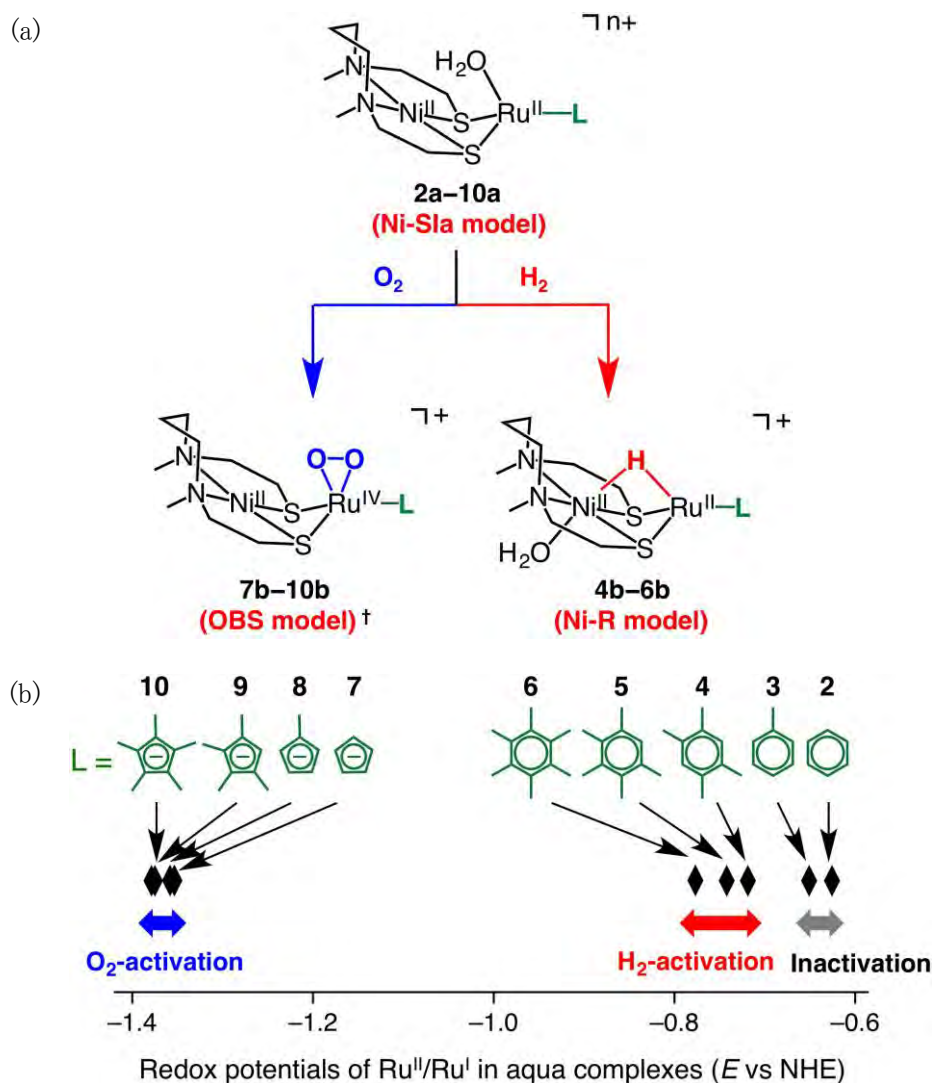


図16 ニッケル-ルテニウム錯体による水素と酸素の活性化、†: a model complex for O₂-bound species

水素と酸素の活性化反応メカニズムを詳細に検討するために、速度論的検討を行った。錯体4a–6a と水素との反応、及び錯体7a–10a は酸素との反応はいずれも擬一次速度則に従うことが分かった。水素または酸素の濃度に対して擬一次速度定数をプロットすると、水素では直線関係が得られるが(図17)、酸素ではミカエリスメンテンタイプの飽和曲線が得られた(図18)。これらの結果から、水素の活性化反応では図19の path A、酸素の活性化反応では図20の path B のメカニズムが提案できる。このように、単一の骨格を持つ錯体の一部支持配位子を系統的に変化させ、水素と酸素との反応メカニズムを明らかにした研究は本研究が初めてであり、今後の水素と酸素の化学に対して非常に有用な知見が得られた。

以上の水素と酸素の選択的活性化は次のように解釈できる(図21)。H₂をヘテロリティックに活性化するためには、図21a に示したように、H⁺を引き受ける適切なルイス塩基性度を持ったアクア(H₂O)配位子とH⁺を引き受ける適切なルイス酸性度を持ったRu中心が必要である(水素の活性化領域)。Ruのルイス酸性度が弱くても(図21aの左の不活性領域)、アクア配位子のルイス塩基性度が弱くても(図21aの右の不活性領域)、H₂を活性化することはできない。支持配位子の立体的・電子的効果によるRuのルイス酸性度とアクア配位子のルイス塩基性度は、Ruの酸化還元電位から推測することができる。Ruの酸化還元電位(Ru^{II}/Ru^I)が低いと、Ru中心の電子密度が大きくなるため、Ruのルイス酸性度は減少する。一方、Ruの酸化還元電位が高いと、Ru中心の電子密度が減少するため、Ruのルイス酸性度は増加する。また、Ru中心の電子密度が増加すると、アクア配位子のルイス塩基性が増加し、その逆も成り立つ。配位子の電子供与性が強すぎると、Ru中心のルイス酸性度が低下し、H₂のヘテロリティックな活性化の際にH⁺を引き受けることができない。一方で、配位子の電子供与性が弱いと、アクア配位子のルイス塩基性度が減少し、H₂のヘテロリティックな活性化の際に、H⁺を受け取ることができなくなるのである。Ruの酸化還元電位を電子供与性の強いペンタメチルシクロペンタジエニルアニオンに変えて下げることによりO₂はRu^{II}を2電子酸化して、ペルオキシド(O₂²⁻)とRu^{IV}となる。これにより、図21bの酸素の活性化領域でO₂の活性化が可能になった。

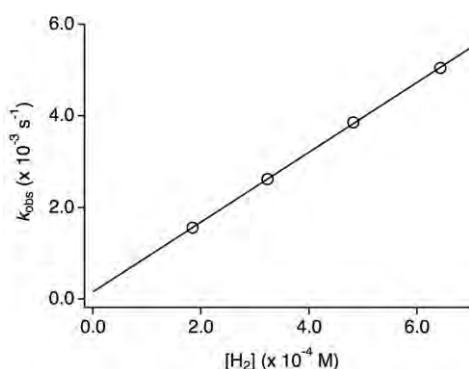


図17 水素濃度と擬一次速度定数のプロット(直線関係)

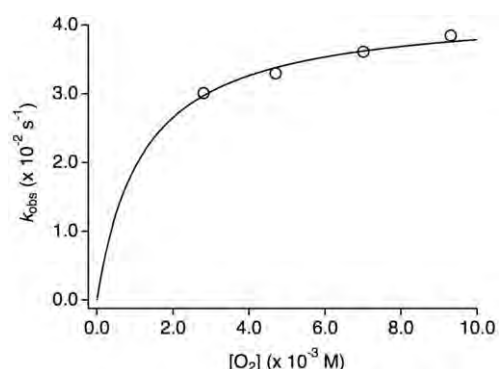


図18 酸素濃度と擬一次速度定数のプロット(飽和曲線)

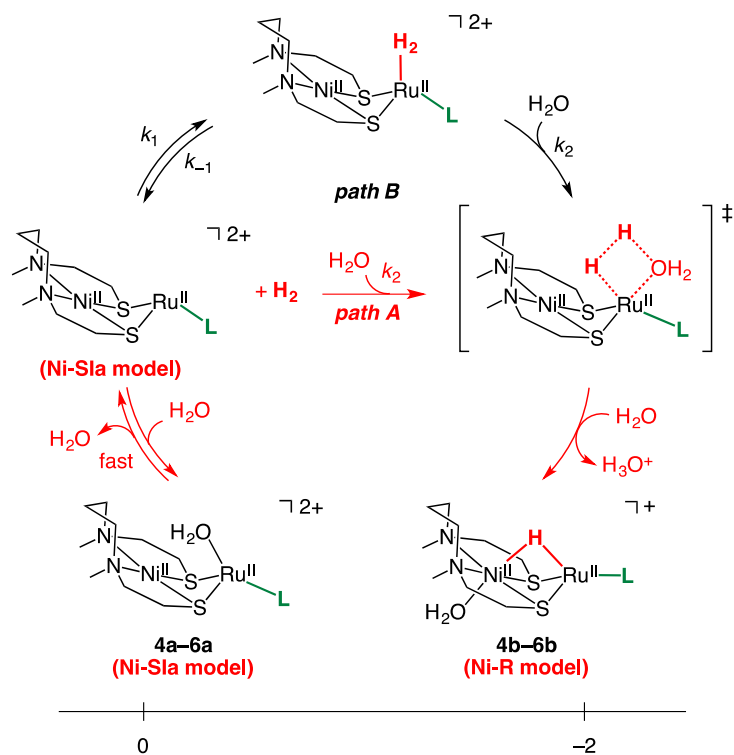


図19 水素活性化反応のメカニズム

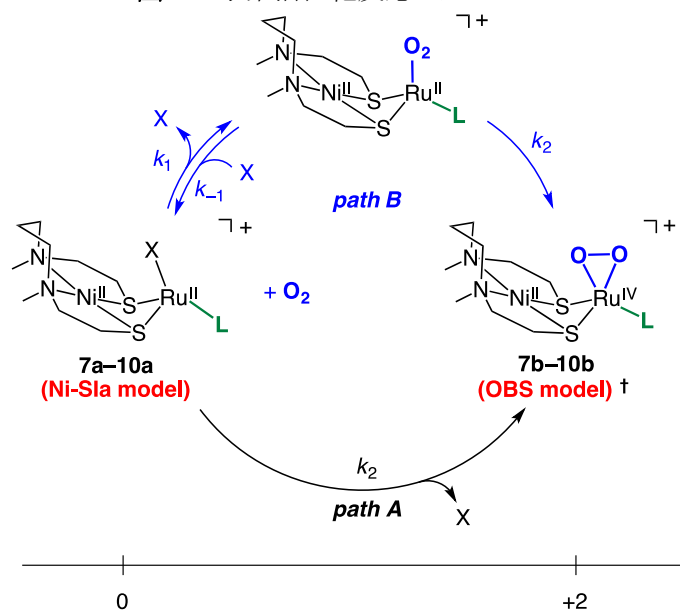


図20 酸素活性化反応のメカニズム、†: a model complex for O₂-bound species

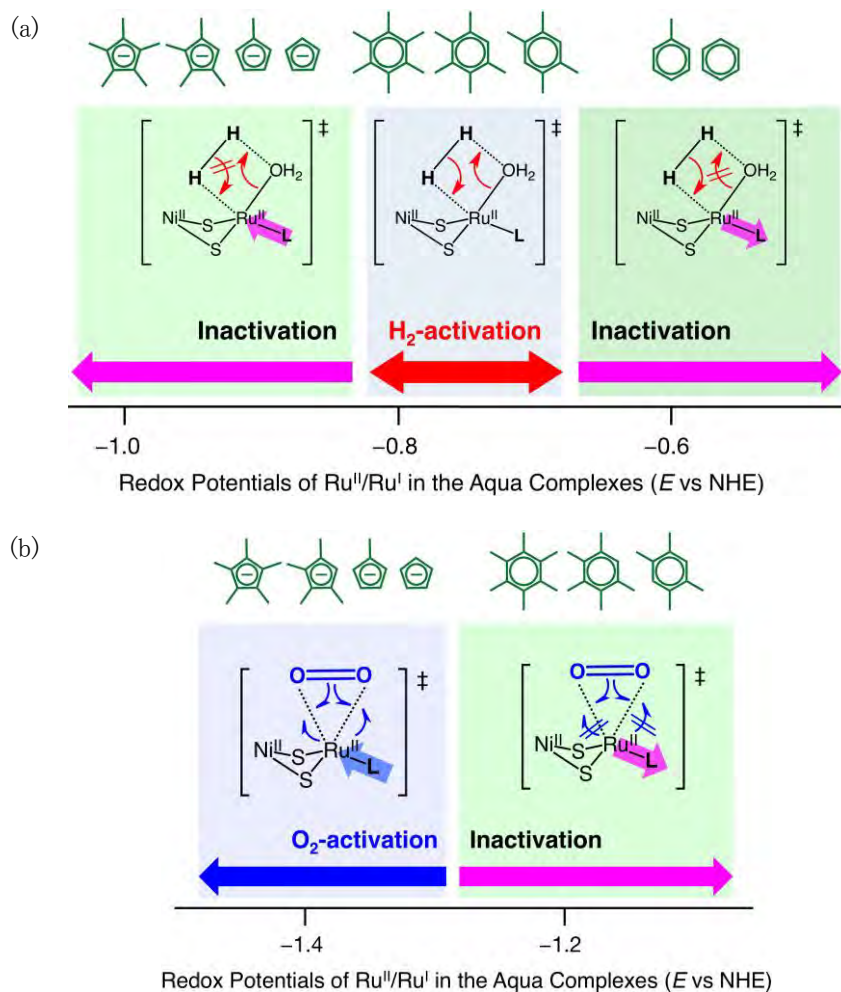


図21 ルテニウム中心の酸化還元電位と水素または酸素活性化能

(iii) 水素活性化触媒としてのイリジウム錯体の開発

小江グループはこれまでニッケル-ルテニウム錯体を用いて、水素からの触媒的電子抽出メカニズムの解明を行ってきた。しかし、還元種である低原子価錯体の構造を明らかにすることはできていなかった。本研究では中心金属にイリジウムを用いることで、低原子価錯体**11c**の結晶化に成功し、その構造を明らかにした(図22)。出発錯体としてアクア錯体**11a**を用いた。**11a**は水素と反応すると、モノヒドリド種**11b**となり、さらに水素と反応してジヒドリド種**P**を経由して、低原子価種**11c**となる。この種は銅(II)イオンを還元してアクア錯体**11a**に戻る。この水素からの電子抽出反応は、in situで触媒的に進行する。(Eur. J. Inorg. Chem. 2013)

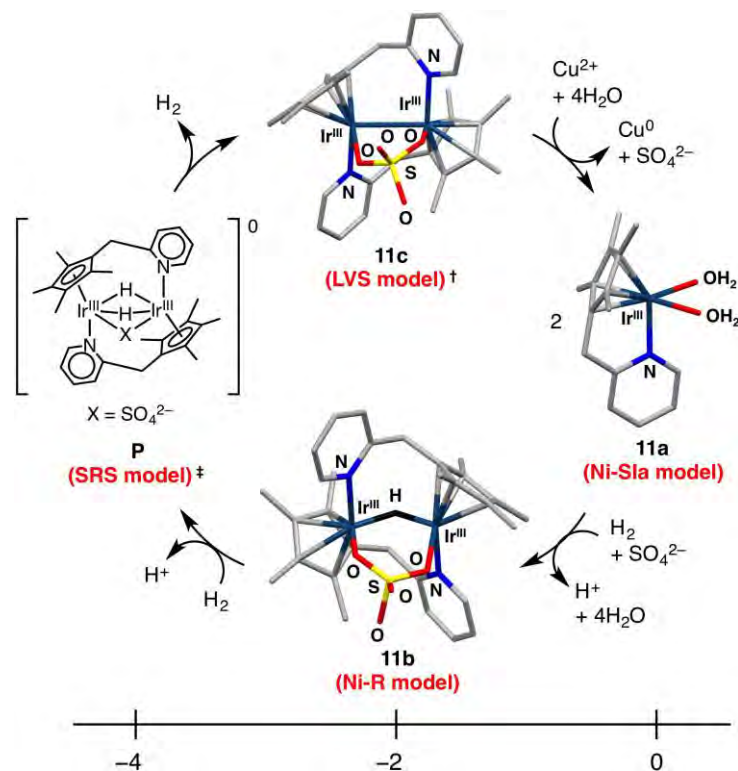


図22 イリジウム錯体による水素からの触媒的電子抽出、†: a model complex for low-valent species、‡: a model complex for super reduced species

(iv) 分子燃料電池の開発

現在、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、種々の電極触媒が報告されている。そのような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、これらは錯体構造を有していない。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(図23)。このように分子触媒を燃料電池用電極触媒に用いた例は本研究以前には報告されていなかった。本研究では、燃料電池電極用分子触媒を開発し、電極触媒のインク化・MEAの作製を行い、単セルの評価実験によって分子燃料電池が機能することを明らかにした。当初の研究計画どおり H20~23年度に「a. 空気極の触媒開発」、「b. 電極触媒のインク化」、「c. 単セル試作・評価」を行った。その結果、水素活性化触媒の界面を利用した分子燃料電池の開発に成功した。(Angew. Chem. Int. Ed. 2011) (海外特許、WO2010/143663)

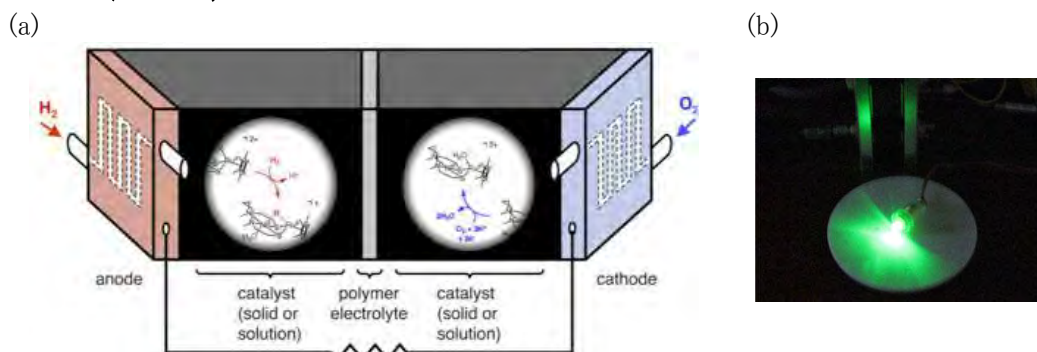


図23 (a)分子燃料電池の概念図、(b)発電の様子

分子電極触媒として、NiRu 錯体を使用した(図24)。例として、アノード触媒に Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**6b**を、カソード触媒に Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**6b** または Ni^{II}Ru^{IV}ペルオキシ錯体**10b**を用いた燃料電池の性能評価実験の結果を示す(図25)。

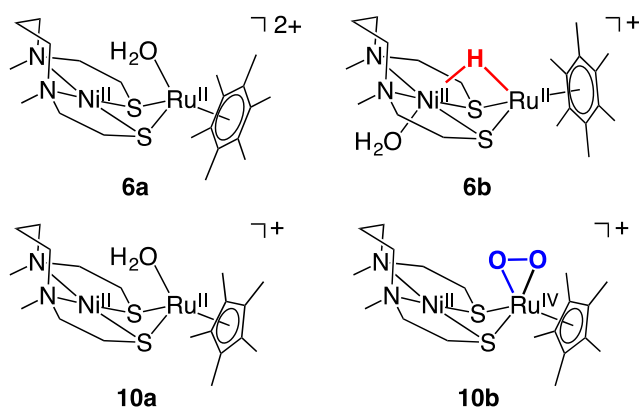


図24 分子電極触媒

アノード触媒とカソード触媒の両極に Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**6b**を用いた電池では、開放電圧は0.29 V、最大電流密度は64 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 、最大電力密度は11 $\mu\text{W cm}^{-2}$ という結果を得た(図25a)。これらの値は白金燃料電池の性能よりも劣るが、分子触媒を電極触媒として発電させた初めての例である。

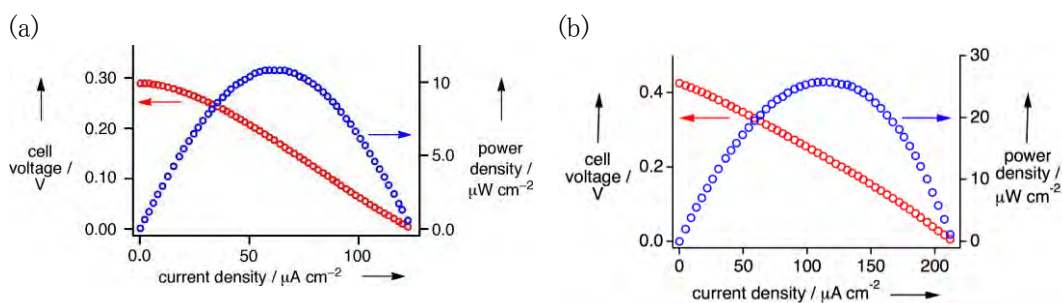


図25 (a) 分子燃料電池の電流-電圧曲線と電流-電力曲線(アノード: Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**6b**、カソード: Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**6b**)、(b) 分子燃料電池の電流-電圧曲線と電流-電力曲線(アノード: Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**6b**、カソード: Ni^{II}Ru^{IV}ペルオキシ錯体**10b**)

次に、アノード触媒として Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**6b**、カソード触媒として Ni^{II}Ru^{IV}ペルオキシ錯体**10b**を用いた分子燃料電池を作成し、その性能評価を行った。この燃料電池の起電力は0.42 Vを示し、セル電圧が0.23 V、電流密度が112 $\mu\text{A cm}^{-2}$ の時に最大電力密度は26 $\mu\text{W cm}^{-2}$ であった(図25b)。このように、ルテニウムの支持配位子をヘキサメチルベンゼンからシクロペンタジエニルに変えることで、酸素還元能が向上し、その結果、最大電力密度は240%上昇した。

さらに、電極上での反応メカニズムを追跡するために、燃料電池の電極内から排出される水溶液のESI-MS、吸収スペクトル、GC-MSと排ガスのGCを測定した。得られた結果から図26と図27に示すメカニズムを提案した。本研究では分子論的アプローチによって燃料電池電極触媒を設計・開発し、そのメカニズムの解明を行った。次項では、電気化学的手法により解析した本分子燃料電池電極触媒の特性について記載する。

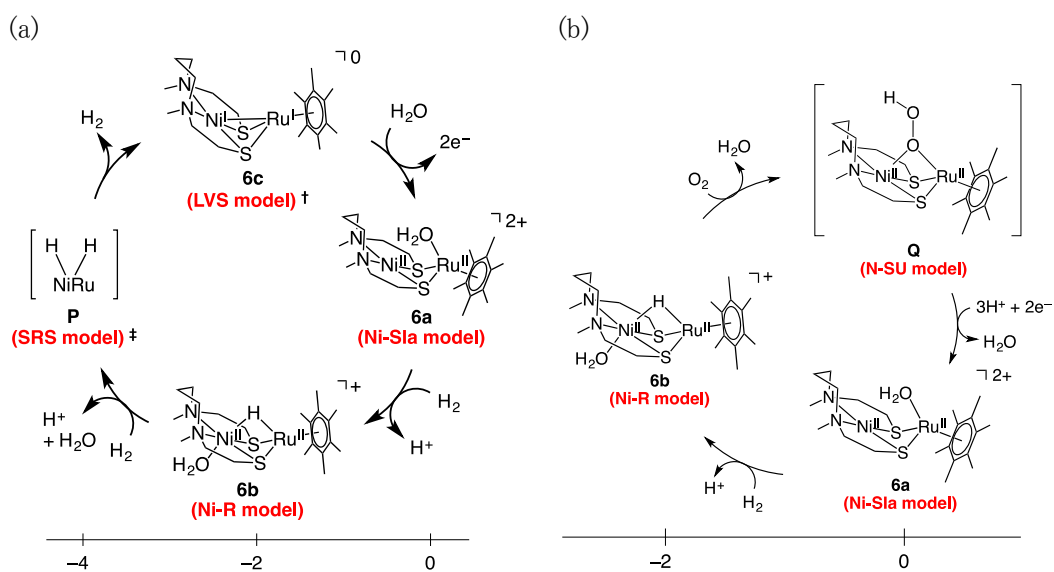


図26 (a)アノードと(b)カソードの反応メカニズム、†: a model complex for low-valent species、‡: a model complex for super reduced species

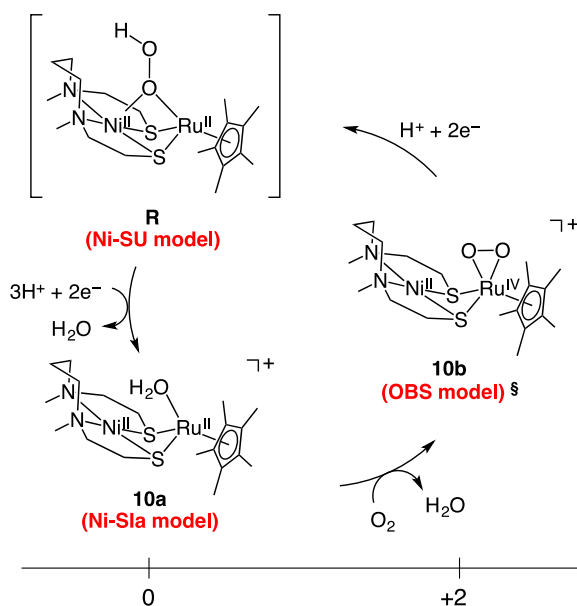


図27 カソードの反応メカニズム、§: a model complex for O₂-bound species

(v) 分子触媒の電気化学特性

本研究では、上述した分子燃料電池の特性評価及び電極上での反応メカニズムの解明を行った。

カソードにおいて、酸素が4電子還元されて水が生成するか、2電子還元されて過酸化水素が生成するかを調べることは重要である。なぜなら、過酸化水素は金属触媒存在下で強力な酸化力を持つラジカル種となり、ナフィオン膜や触媒を劣化させるためである。次の手順により Koutecky-Levich プロットを行い、カソードでの酸素還元のエレクトロンの数を決定した(図28)。Ni^{II}Ru^{IV} ペルオキシ錯体10b を含む酸素飽和の水溶液に一定の電圧を掛け、ディスクの回転数を変化させると、流れる電流値が変化する。その電流値の逆数を縦軸に、 $\omega^{-1/2}$ (ω は回転の角速度)を横軸とし、その直線の傾きから酸素が還元される電子数を見積もる

ことができる。電子数は 3.9 と計算され、酸素が水に4電子還元されており、副生成物として過酸化水素が生成していないことが分かった。また、Ni^{II}Ru^{IV}ヒドリド錯体**6b**を用いた際も同様の結果が得られ、過酸化水素の生成は観測されていない。

Ni^{II}Ru^{II}ヒドリド錯体**6b**とNi^{II}Ru^{IV}ペルオキシ錯体**10b**のカソード触媒としての特性を評価するために、参照電極付きセルを用いてカソードの電気化学的測定を行った。図29は**6b**と**10b**をカソードに用いた時のターフェルプロットを示す。縦軸に*iR*フリー過電圧(実測したセル電圧から抵抗分極*iR*を差し引いたセル電圧)、横軸に電流密度の常用対数を取り、図29の点線で示すように直線を引くと横軸との交点が交換電流密度である。ターフェルプロットによって交換電流密度は、**6b**が 110 $\mu\text{A cm}^{-2}$ 、**10b**が 250 $\mu\text{A cm}^{-2}$ と決定され、カソードとしての性能は**10b**の方が優れていることが明らかとなった。

また、電池の抵抗を評価する方法の一つとして、回路に様々な周波数の交流電流を流すことにより、回路の抵抗成分を求める交流インピーダンス法がよく用いられる。図30は、**6b**と**10b**のカソードでのインピーダンススペクトルを示しており、縦軸に容量的成分(Z'')、横軸に抵抗的成分(Z')をプロットしている。いずれの酸素の還元においても反応抵抗と拡散抵抗が大きいことを表しているが、比較すると**6b**よりも**10b**の方が全体の抵抗は小さい。

以上本研究では、NiRu 触媒を用いた分子燃料電池の詳細な電気化学的特性評価を行った。(ChemCatChem 2013)

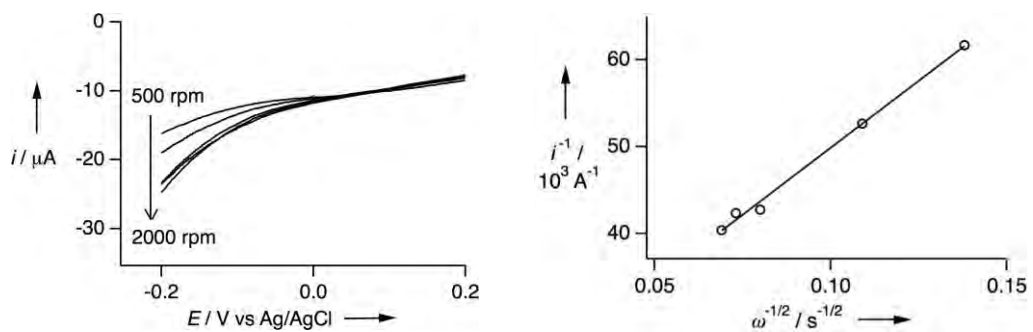


図28 (a) Ni^{II}Ru^{IV} ペルオキシ錯体**10b** による酸素還元反応の回転リング-ディスク電極を用いた電気化学的測定、(b) Koutecky-Levich プロット

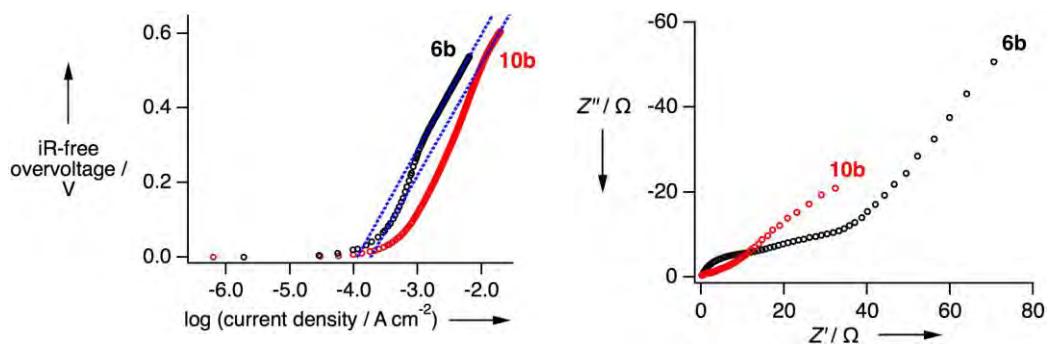


図29 ターフェルプロット

図30 インピーダンススペクトル

(①-d) 酸素耐性ヒドロゲナーゼを範として合成した水素活性化触媒界面による燃料電池の開発：触媒 X

(1)研究実施内容及び成果

上述したモデル錯体を改良した触媒 X の燃料電池電極触媒としての利用について検討した。

②酸素耐性ヒドロゲナーゼの構造と水素活性化メカニズムの解明

当初の研究計画より早く H23年度までに「b. 基底状態の精製・結晶化」、「c. 活性化状態の精製・結晶化」、「d. 基底状態、活性化状態、電子伝達体存在下の X 線構造解析」を達成した。具体的には、酸素耐性ヒドロゲナーゼ *Marinus* の結晶構造解析に成功し、酸素耐性発現メカニズムを明らかにした。この酵素を構造解析した例は本研究が世界で初めてである。

(②-a) 酸素耐性ヒドロゲナーゼの X 構造解析

(1)研究実施内容及び成果

本研究では、*Hydrogenobacter marinus* 由来のチトクロム b 成分を含まない膜結合型酵素 ([NiFe]₂ 量体部分) を結晶化し、大型放射光施設 SPring-8 の大阪大学蛋白研専用ビームライン BL44XU および構造生物学 I ビームライン BL41XU を用いて X 線結晶構造解析を行った(図35)。その結果、3 個ある鉄-硫黄クラスターのうち触媒反応中心であるニッケル-鉄活性部位の最も近くに位置する鉄-硫黄クラスターは、従来まで知られていた [4Fe-4S]-4Cys 型ではなく、新規の構造である [4Fe-3S]-6Cys 型であることがわかった(図35b)。これまでに研究されていた標準型ヒドロゲナーゼは、酸素雰囲気下で O₂ が活性部位に結合しその活性が失われることが知られていた。構造解析の結果、酸素耐性能をもつ膜結合型ヒドロゲナーゼは、O₂ に曝された時、[4Fe-3S]-6Cys 型の鉄-硫黄クラスターにおいて特徴的な構造変化が起こることがわかった(図35c)。さらに、この構造変化により鉄-硫黄クラスターは Ni-Fe 活性部位に電子を与え、酸素によって不活性化された活性中心を元の状態に戻していると考えられる。(Nature 2011)

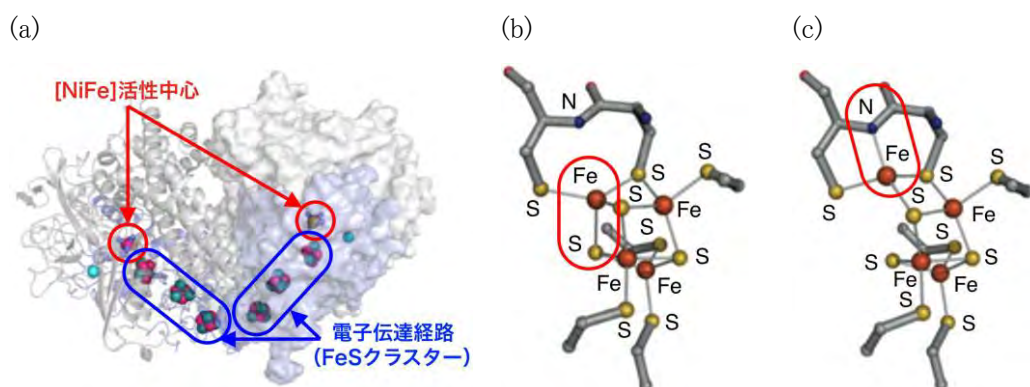


図35 (a)酸素耐性ヒドロゲナーゼ *Marinus* の結晶構造、(b)水素雰囲気下での電子伝達体の構造、(c)酸素雰囲気下での電子伝達体の構造

③水素活性化触媒による酸素還元反応の開発

「③水素活性化触媒による酸素還元反応の開発」の研究テーマでは、均一系分子触媒を用いて H_2 と O_2 から H_2O_2 の合成を行った。過酸化水素は、殺菌剤、紙、パルプ、繊維等の漂白剤、エポキシ化及びヒドロキシル化等の酸化反応の酸化剤、半導体基板等の表面の清浄、銅、錫及び他の銅合金表面の化学的研磨、並びに電子回路の蝕刻等に用いられる重要な化合物である。現在、 H_2O_2 はアントラキノン法によって工業的に生産されている。このアントラキノン法はエネルギー多消費型・多段階プロセスであるため、その代替法として、簡便な合成法である H_2 と O_2 から H_2O_2 を直接合成する方法の確立が必要とされている。これまで H_2O_2 の直接合成触媒として多くの固体触媒が開発されてきたが、反応を制御することが困難なため、未だ実用化に至っていない。本 CREST 研究では、均一系分子触媒によって H_2 と O_2 の活性化を精密に制御して、 H_2O_2 の合成を行った。

(③-a) 水素によって活性化された酸素活性種による基質の酸化反応

出発物質としてロジウムターピリジンモノヒドロキソジアqua錯体 **12a** を用いた (図36)。この錯体は次の手順によって合成される。 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{terpy})\text{Cl}_3]$ に窒素雰囲気下、水中 (pH 7) で AgNO_3 を加え、室温で攪拌すると徐々に AgCl が析出する。析出した AgCl を濾過によって除去することによりロジウムターピリジンモノヒドロキソジアqua錯体 **12a** が得られる。この錯体 **12a** は X 線構造解析によって同定され、ロジウム中心はターピリジンと2つのアquaと1つのヒドロキソ配位子を有している。このロジウムターピリジンモノヒドロキソジアqua錯体 **12a** に H_2 を反応させると、ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** が生成する。ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** が生成するメカニズムはロジウムターピリジンモノヒドロキソジアqua錯体 **12a** が H_2 をヘテロリティックに活性化し、ロジウムターピリジンヒドリド錯体 **12d** が生成した後、ヒドリドイオンがプロトンとして脱離することで、ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** が生成した可能性がある。ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** は X 線構造解析等の分光学的手法によって同定される。ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** に $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Na}$ の CH_3CN 溶液を加え、得られる紫色の溶液にジエチルエーテルを添加する。得られた溶液を数日間放置すると、X 線構造解析に適した紫色の結晶が得られる。ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** におけるロジウムイオンは、一つのターピリジン及び一つの CH_3CN 配位子から成る平面四配位構造の中心に位置している。

ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** からロジウムターピリジン二核錯体 **12c** へ変換には2通りの反応経路がある。1つは、ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** のプロトン化によるヒドリド錯体を經由する反応であり、もう1つは、ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** の酸化反応である。

ロジウムターピリジンヒドリド錯体 **12d** は、ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** のアセトニトリル溶液にプロトン源としてトリフルオロメタンスルホン酸 ($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$) を添加することにより得られる。ロジウムターピリジンヒドリド錯体の ^1H NMR では、 -16.97 ppm にダブルレットのシグナルが観測される。これは、ヒドリド配位子との $1/2$ の核スピンを保有するロジウム1価 (核スピンの $1/2$) とのカップリングによるものであることから、ロジウムに配位したヒドリド基に由来すると帰属できる。このロジウムターピリジンヒドリド錯体 **12d** から H_2 が還元的に脱離することによって、ロジウムターピリジン二核錯体が生成する。GC 分析によって、還元的脱離による H_2 は定量的に生成することが明らかとなった。一方、ロジウムターピリジン低原子価錯体 **12b** に、 O_2 を反応させることでも、ロジウムターピリジン二核錯体が生成する。 ^1H NMR でその反応を追跡すると、 0.5 等量の O_2 で反応が進行することがわかった。

ロジウムターピリジン二核錯体 **12c** の同定は X 線構造解析および ^1H NMR 分光法によって行った。この錯体は、ロジウム中心同士が金属-金属結合によって連結した二重の歪んだ8面体構造を形成している。ロジウムターピリジン二核錯体における Rh-Rh 結合の距離は $2.6897(7)$ Å であり、これまで報告されている類似錯体の Rh-Rh の距離とよく似ている。

このロジウムターピリジン二核錯体に O_2 を反応させるとロジウムターピリジンペルオキソ錯体 **12e** が生成する。この錯体は、X線構造解析およびラマン分光法により同定された。ロジ

ウムターピリジンペルオキシ錯体は、Rh 中心がトランス $\mu-1, 2$ -ペルオキシ基によって架橋された歪んだ8面体を有している。532 nmレーザーで励起された、 $^{16}\text{O}_2$ 及び $^{18}\text{O}_2$ によって合成されたロジウムターピリジンペルオキシ錯体のラマンスペクトルは、 $^{16}\text{O}_2$ では 816cm^{-1} に、 $^{18}\text{O}_2$ では 770cm^{-1} にラマンバンドを示した。このロジウムターピリジンペルオキシ錯体は、 PPh_3 を OPPh_3 に酸化することができる。

以上の一連の反応をワンポッドで行うことができる。ロジウムターピリジンモノヒドロキソジアqua錯体**12a**に H_2 を反応させ、ロジウムターピリジン低原子価錯体**12b**を生成させる。その後、等モル量の PPh_3 のクロロホルム溶液を加えて O_2 雰囲気下で2時間攪拌すると、ロジウムターピリジンペルオキシ錯体**12e**が PPh_3 を酸化して、 OPPh_3 を生成する。反応後クロロホルム相を抜き取り、 OPPh_3 の生成を $^1\text{H NMR}$ によって確認した。収率は2電子酸化剤として挙動する能力のあるロジウムターピリジンペルオキシ錯体**12e**をベースに算出した。錯体が含まれる水相は溶存の酸素を除く処理を行い、さらに水素、酸素、基質との反応を繰り返し行なった。図36に示すように、ロジウムターピリジンペルオキシ錯体**12e**は、少なくとも4回に渡って再使用できた。 OPPh_3 の全収率は、その4回目の使用時には350%であった。これは、各々のサイクルの収率が、通常2電子酸化剤であると考えられるロジウムターピリジンペルオキシ錯体**12e**をベースとすると84~90%であるからである。また、本研究の基質の酸化反応では、還元剤である水素と酸化剤である酸素を別々に系内に導入する反応系であるため、還元剤(水素)の単純な酸化を防ぐとともに、爆発の危険を回避できるという利点を有している。(Dalton Trans. 2012) (Organometallics 2012) (Chem. Lett. 2012) (特願2011-197332)

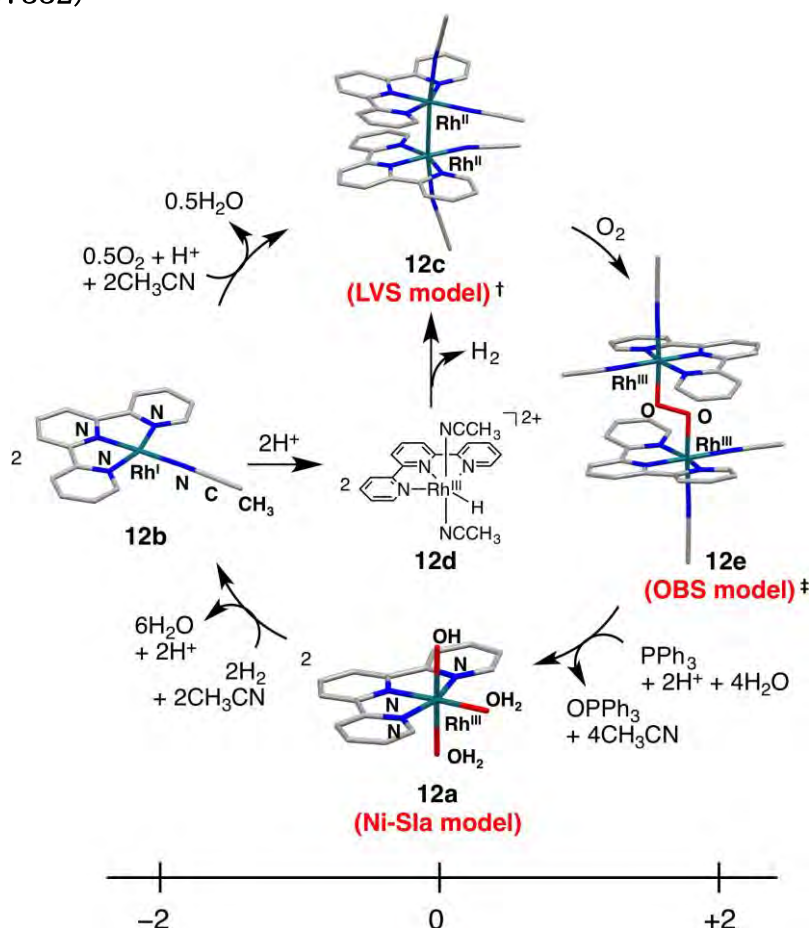


図36 ロジウム錯体を触媒とした水素による酸素の還元的活性化、†: a model complex for low-valent species、‡: a model complex for O_2 -bound species

§ 5 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌0件、国際(欧文)誌70件)

1. Kanemitsu, H.; Uehara, K.; Fukuzumi, S.; Ogo, S. 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. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17141-17147.
2. Komori, H.; Miyazaki, K.; Higuchi, Y. Crystallization and Preliminary X-ray Diffraction Analysis of a Putative Two-domain-type Laccase from a Metagenome. *Acta crystallogr.* **2009**, *F65*, 264-266.
3. Komori, H.; Miyazaki, K.; Higuchi, Y. X-ray Structure of a Two-domain Type Laccase: A Missing Link in the Evolution of Multi-copper Proteins. *FEBS Lett.* **2009**, *583*, 1189-1195.
4. Ichikawa, K.; Matsumoto, T.; Ogo, S. Critical Aspects of [NiFe]hydrogenase Ligand Composition. *Dalton Trans.* **2009**, 4304-4309.
5. Ogo, S. Electrons from Hydrogen. *Chem. Comm.* **2009**, 3317-3325. **[Feature Article] [Cover Picture]**
6. Ogata, H.; Lubitz, W.; Higuchi, Y. [NiFe] Hydrogenases: Structural and Spectroscopic Studies of the Reaction Mechanism. *Dalton Trans.* **2009**, 7577-7587.
7. Kawashima, Y.; Ohki, T.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Wakitani, Y.; Matsuura, Y.; Nakata, Y.; Takeo, M.; Kato, D.; Negoro, S. Molecular Design of Nylon-6 Byproduct Degrading Enzyme from Carboxylesterase with b-Lactamase Fold. *FEBS J.* **2009**, *276*, 2547-2556.
8. Ohki, T.; Shibata, N.; Higuchi, Y.; Kawashima, Y.; Takeo, M.; Kato, D.; Negoro, S. Two Alternative Modes for Optimizing Nylon-6 Byproduct Hydrolytic Activity from a Carboxylesterase with a b-Lactamase Fold: X-ray Crystallographic Analysis of Directly Evolved 6-Aminohexanoate-dimer Hydrolase. *Protein Science* **2009**, *18*, 1662-1673.
9. Shibata, N.; Ueda, Y.; Takeuchi, D.; Haruyama, Y.; Kojima, S.; Sato, J.; Niimura, Y.; Kitamura, M.; Higuchi, Y. Structure Analysis of the Flavodoxin from *Desulfovibrio Vulgaris* Miyazaki F Reveals Key Residues that Discriminate the Functions and Properties of the Flavin Reductase Family. *FEBS J.* **2009**, *276*, 4840-4853.
10. Kizaki, T.; Abe, T.; Matsumoto, T.; Ogo, S. A pH-Stable Ruthenium(II)-based Sensing System for Dissolved Dinitrogen. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 128-129. **[Editor's Choice]**
11. Zheng, C.; Inoki, D.; Matsumoto, T.; Ogo, S. An Acid-Stable Organoruthenium Complex Suitable as a Bidentate Building Block. *Chem. Lett.* **2010**, *39*, 130-131.
12. Kizaki, T.; Matsumoto, T.; Ogo, S. Dissolved N₂ Sensing by pH-dependent Ru Complexes. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 1339-1344.
13. Nishikawa, K.; Shomura, Y.; Kawasaki, S.; Niimura, Y.; Higuchi, Y. Crystal Structure of NADH: Rubredoxin Oxidoreductase from *Clostridium Acetobutylicum*: A Key Component of the Dioxygen Scavenging System in Obligatory Anaerobes. *Proteins* **2010**, *78*, 1066-1070.
14. Yasuhira, K.; Shibata, N.; Mongami, G.; Uedo, Y.; Atsumi, Y.; Kawashima, Y.; Hibino, A.; Tanaka, Y.; Lee, Y.-H.; Kato, D.; Takeo, M.; Higuchi, Y.; Negoro, S. X-ray Crystallographic Analysis of the 6-Aminohexanoate Cyclic Dimer Hydrolase: Catalytic Mechanism and Evolution of an Enzyme Responsible for Nylon-6 Byproduct Degradation. *J. Biol. Chem.* **2010**, *285*, 1239-1248.

15. Terawaki, S.; Kitano, K.; Mori, T.; Zhai, Y.; Higuchi, Y.; Itoh, N.; Watanabe, T.; Kaibuchi, K.; Hakoshima, T. The PHCCEX Domain of Tiam1/2 is a Novel Protein- and Membrane-binding Module. *EMBO J.* **2010**, *29*, 236-250.
16. Nishikawa, K.; Shomura, Y.; Kawasaki, S.; Niimura, Y.; Higuchi, Y. Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of NADH: Rubredoxin Oxidoreductase from *Clostridium Acetobutylicum*. *Acta Crystallogr.* **2010**, *F66*, 23-25.
17. Zheng, C.; Kim, K.; Matsumoto, T.; Ogo, S. The Useful Properties of H₂O as a Ligand of a Hydrogenases Mimic. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2218-2225.
18. Ichikawa, K.; Nonaka, K.; Matsumoto T.; Kure, B.; Yoon, K.-S.; Higuchi, Y.; Yagi, T.; Ogo, S. *Concerto Catalysis* — Harmonising [NiFe]hydrogenase and NiRu Model Catalysts. *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 2993-2994. [Cover Picture]
19. Komori, H.; Seo, D.; Sakurai, T.; Higuchi, Y. Crystallization and Preliminary X-ray Studies of Ferredoxin-NADP⁺ Oxidoreductase Encoded by *Bacillus Subtilis* yumC. *Acta Crystallogr.* **2010**, *F66*, 301-303.
20. Kanemitsu, H.; Harada, R.; Ogo, S. A Water-soluble Iridium(III) Porphyrin. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3083-3085. [Chem. Commun., Hot Article] [Chem. Commun., Top 10 Most-Accessed Articles]
21. Kawashima, Y.; Yasuhira, K.; Shibata, N.; Matsuura, Y.; Tanaka, Y.; Taniguchi, M.; Miyoshi, Y.; Takeo, M.; Kato, D.; Higuchi, Y.; Negoro, S. Enzymatic Synthesis of Nylon-6 Units in Organic Solvent Contained Low-water: Structural Requirement of 6-Aminohexanoate-dimer Hydrolase for Efficient Amide Synthesis. *J. Mol. Cat. B.* **2010**, *64*, 81-88.
22. Komori, H.; Higuchi, Y. Structure and Molecular Evolution of Multicopper Blue Proteins. *BIOMOLECULAR CONCEPTS* **2010**, *1*, 31-40.
23. Shibata, N.; Tamagaki, H.; Ohtsuki, S.; Hieda, N.; Akita, K.; Komori, H.; Shomura, Y.; Terawaki, S.; Toraya, T.; Yasuoka, N.; Higuchi, Y. Expression, Crystallization and Preliminary X-ray Crystallographic Study of Ethanolamine Ammonia-lyase from *Escherichia Coli*. *Acta Crystallogr.* **2010**, *F66*, 709-711.
24. Shibata, N.; Tamagaki, H.; Hieda, N.; Akita, K.; Komori, H.; Shomura, Y.; Terawaki, S.; Mori, K.; Yasuoka, N.; Higuchi, Y. Toraya, T. Crystal Structures of Ethanolamine Ammonia-lyase complexed with Coenzyme B₁₂ Analogs and Substrates. *J. Biol. Chem.* **2010**, *285*, 26484-26493.
25. Hirota, S.; Hattori, Y.; Nagao, S.; Taketa, M.; Komori, H.; Kamikubo, H.; Wang, Z.; Takahashi, I.; Negi, S.; Sugiura, Y.; Kataoka, M.; Higuchi, Y. Cytochrome *c* Polymerization by Successive Domain Swapping at the C-terminal Helix. *Pro. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107*, 12854-12859.
26. Ogata, H.; Shomura, Y.; Agrawal, A.G.; Kaur, A.P.; Gärtner, W.; Higuchi, Y. Lubitz, W. Purification, Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of the Dissimilatory Sulfite Reductase from *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F. *Acta Crystallogr.* **2010**, *F66*, 1470-1472.
27. Taketa, M.; Komori, H.; Hattori, Y.; Nagao, S.; Hirota, S.; Higuchi, Y. Crystallization and Preliminary X-ray Analysis of Dimeric and Trimeric Cytochromes *c* from Horse Heart. *Acta Crystallogr.* **2010**, *F66*, 1477-1479.
28. Komori, H.; Seo, D.; Sakurai, T.; Higuchi, Y. Crystal Structure Analysis of *Bacillus subtilis*

Ferredoxin-NADP⁺ Oxidoreductase and the Structural Basis for Its Substrate Selectivity. *Protein Science* **2010**, *19*, 2279-2290.

29. 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**, *1*, 23-30.
30. 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 CRL4Cd2-mediated Proteolysis. *Genes to Cells* **2011**, *16*, 12-22.
31. 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*, 591-598.
32. 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*, 157-161.
33. 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 Crystallgor.* **2011**, *F67*, 758-761.
34. Shomura, Y.; Hagiya, K.; Yoon, K.; Nishihara, H.; Higuchi, Y. Crystallization and Preliminary X-ray Diffraction Analysis of Membrane-bound Respiratory [NiFe] Hydrogenase from *Hydrogenovibrio marinus*. *Acta Crystallgor.* **2011**, *F67*, 827-829.
35. 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 Crystallgor.* **2011**, *F67*, 892-895.
36. 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*, 8902-8906.
37. Isobe, K. Chemistry of Tetrasulfur Including Mysterious Rectangular S₄ Metal Complexes. *Chem. Lett.* **2011**, *40*, 1060-1066.
38. Robertson, A.; Matsumoto, T.; Ogo, S. The Development of Aqueous Transfer Hydrogenation Catalysts. *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 10304-10310. [**Themed issue on Dalton Transactions 40th Anniversary**]
39. Matsumoto, T.; Kim, K., Ogo, S. Molecular Catalysis in a Fuel Cell. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11202-11205. [**Press Release**] [**Cover Picture**] [**Television Nishinippon**] [**Asahi Shimbun, Nikkankogyo Shimbun, Nikkei Shimbun, Nikkei Sangyo Shimbun, Nishinippon Shimbun, Sankei Shimbun, and Yomiuri Shimbun**]
40. 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*, 10578-10580.
41. Ando, T.; Nakata, N.; Suzuki, K.; Matsumoto, T.; Ogo S. Ru Cyclooctatetraene Precursors for MOCVD. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 1678-1682. [**Cover Picture**]

42. 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*, 253-257. [**Press Release**]
43. 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*, 354-356. [**Selected as Articles from around the World: Japan (October 11, 2012)**]
44. Inoki, D.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Ogo, S. A *mer*-Triaqua Rh Complex with a Terpyridine Ligand. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 116-118.
45. 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*, 1861-1864. [**Angew. Chem. Int. Ed., Hot Papers**]
46. 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*, 5079-5090.
47. 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*, 4328-4334. [**Cover Picture**] [**Selected as Articles from around the World: Japan (October 11, 2012)**]
48. 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**, *7*, 1394-1400. [**Cover Picture**] [**Special Issue Dedicated to 150 Years of German-Japanese Friendship**]
49. Inoki, D.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Ogo, S. Experimental Study of Reductive Elimination of H₂ from Rhodium Hydride Species. *Organometallics* **2012**, *31*, 2996-3001.
50. 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**, *21*, 707-716. [**Protein Science, Highlight**]
51. Jeong, K.; Nakamori, H.; Imai, S.; Matsumoto, T.; Ogo, S.; Nakai, H. A Neutral Five-coordinated Organoruthenium(0) Complex: X-ray Structure and Unique Solvatochromism. *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 650-651.
52. Eguchi, S.; Yoon, K.-S.; Ogo, S. O₂-stable Membrane-bound [NiFe]hydrogenase from a Newly Isolated *Citrobacter* sp. S-77. *J. Biosci. Bioeng.* **2012**, *114*, 479-484.
53. Komori, H.; Nitta, Y.; Ueno, H.; Higuchi, Y. Purification, Crystallization, and Preliminary X-ray Analysis of Human Histidine Decarboxylase. *Acta Crystallogr.* **2012**, *F68*, 675-677.
54. Shomura, Y.; Higuchi, Y. Structural Basis for the Reaction Mechanism of S-carbamoylation of HypE by HypF in the Maturation of [NiFe]-hydrogenases. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 28409-28419.
55. Nagao, S.; Osuka, H.; Yamada, T.; Uni, T.; Shomura, Y.; Imai, K.; Higuchi, Y.; Hirota, S. Structural and Oxygen Binding Properties of Dimeric Horse Myoglobin. *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 11378-11385.

56. Komori, H.; Nitta, Y.; Ueno, H.; Higuchi, Y. Structural Study Reveals Ser345 Determines Substrate Specificity on Human Histidine Decarboxylase. *J. Biol. Chem.* **2012**, *287*, 29175-29183.
57. Hayashi, Y.; Nagao, S.; Osuka, H.; Komori, H.; Higuchi, Y.; Hirota, S. Domain Swapping of the Heme and N-Terminal α -Helix in *Hydrogenobacter thermophilus* Cytochrome c552 Dimer. *Biochemistry* **2012**, *51*, 8608–8616 .
58. Kihira, K.; Shimizu, Y.; Shomura, Y.; Shibata, N.; Kitamura, M.; Nakagawa, A.; Ueda, T.; Ochi, K.; Higuchi, Y. Crystal Structure Analysis of the Translation Factor RF3 (release factor 3). *FEBS Letters* **2012**, *586*, 3705-3709.
59. Kim, K.; Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Ogo, S. Selective Redox Activation of H₂ or O₂ in a [NiRu] Complex by Aromatic Ligand Effects. *Organometallics* **2013**, *32*, 79-87.
60. Ogo, S.; Ichikawa, K.; Kishima, T.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Kusaka, K.; Ohhara, T. A Functional [NiFe]Hydrogenase Mimic that Catalyzes Electron and Hydride Transfer from H₂. *Science* **2013**, *339*, 682-684.
61. Nonaka, K.; T. Nguyen, N.; Yoon, K.-S.; Ogo, S. Novel “H₂-oxidizing” [NiFeSe]hydrogenase from *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F. *J. Biosci. Bioeng* **2013**, *115*, 366-371.
62. Matsumoto, T.; Kim, K.; Nakai, H.; Hibino, T.; Ogo, S. Organometallic Catalysts for Use in a Fuel Cell. *ChemCatChem*. **2013**, *5*, 1368-1373. **[Cover Picture]**
63. Inoki, D.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Ogo, S. Isolation and Crystal Structure of the Proposed Low-Valent Active Species in the H₂ Activation Catalytic Cycle. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3978-3986. **[Special Issue on Small-Molecule Activation by Reactive Metal Complexes]**
64. Nakai, H.; Kitagawa, K.; Nakamori, H.; Tokunaga, T.; Matsumoto, T.; Nozaki, K.; Ogo, S. Reversible Switching of the Luminescence of a Photoresponsive Gadolinium(III) Complex. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 8722-8725.
65. Kikunaga, T.; Matsumoto, T.; Ohta, T.; Nakai, H.; Naruta, Y.; Kwang-Hyun, Ahn.; Watanabe, Y.; Ogo, S. Isolation of a Mn^{IV} Acylperoxo Complex and Its Monooxidation Ability. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8356-8358.
66. Yatabe, T.; Kikkawa, M.; Matsumoto, T.; Nakai, H.; Kaneko, K.; Ogo, S. A Model for the Water-Oxidation and Recovery Systems of the Oxygen-Evolving Complex. *Dalton Trans.* **2014**, *43(8)*, 3063-3071. **[Cover Picture]**
67. Nonaka, K.; Yoon, K-S.; Ogo, S. Biochemical Characterization of Psychrophilic Mn-Superoxide Dismutase from Newly Isolated *Exiguobacterium* sp. OS-77. *Extremophiles* **2014**, *18(2)*, 363-373.
68. Yagi, T.; Ogo, S.; Higuchi, Y. Catalytic Cycle of Cytochrome-c3 Hydrogenase, a [NiFe]-Enzyme, Deduced from the Structures of the Enzyme and the Enzyme Mimic. *Int. J. Hydrogen Energy*, in press.
69. Nakamori, H.; Yatabe, T.; Yoon, K-S.; Ogo, S. Purification and Characterization of an Oxygen-Evolving Photosystem II from *Leptolyngbya* sp. strain O-77. *J. Biosci. Bioeng.*, in press.

70. T. Nguyen, N.; Yatabe, T.; Yoon, K-S.; Ogo, S. Molybdenum-Containing Membrane-Bound Formate Dehydrogenase Isolated from *Citrobacter* sp. S-77 Having High Stability against Oxygen, pH, and Temperature. *J. Biosci. Bioeng.*, in press.

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. 磯邊清、小江誠司、月刊バイオインダストリー、「ヒドロゲナーゼをモデルとした触媒開発」、2013年、30巻、3号、pp.13-20
2. 松本崇弘、小江誠司、化学と工業、「分子燃料電池」、2013年、66巻2月号、pp.114-116
3. 松本崇弘、小江誠司、化学、「新しい水素活性化触媒-[NiFe]ヒドロゲナーゼに学ぶ水素からの電子抽出」、2013年、68巻、8月号、pp.30-34
4. 松本崇弘、小江誠司、現代化学、「水素が好き？酸素が好き？-酵素の基礎研究から分子燃料電池の開発へ-」、68巻、8月号、pp.52-57
5. 小江誠司、Japanese Scientists in Science 2013、「ニッケル-鉄ヒドロゲナーゼの機能を模した水素からの電子・ヒドリドイオン移動触媒」、pp.17

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演(国内会議15件、国際会議17件)

<国内>

(1) 発表者:小江誠司

タイトル:水中・常温・常圧水素エネルギー変換

学会名:九重研修特別講演

場所:大分、九重研修所

年月日:平成20年11月7日

(2) 発表者:小江誠司

タイトル:常温常圧で水素からの電子抽出

学会名:私立大学戦略的研究基盤形成支援事業超領域的フィードバックによる進化型ナノサイエンス研究の拠点の設立

場所:熊本、崇城大学

年月日:平成20年12月16日

(3) 発表者:小江誠司

タイトル:水中で水素を活性化するアクアナノ触媒

学会名:日本化学会第89春期年会

場所:千葉、日本大学船橋キャンパス

年月日:平成21年3月27日

(4) 発表者:樋口芳樹

タイトル:酵素の進化:構造と活性

学会名:第34回生命の起源および進化学会学術講演会シンポジウム

場所:京都、京都大学原子炉実験所

年月日:平成21年3月18日

(5)発表者:小江誠司

タイトル:水中水素活性化

学会名:第22回名古屋コンファレンス
場所:名古屋、名古屋大学シンポジオン
年月日:平成22年11月26日

(6)発表者:小江誠司
タイトル:水素からのエネルギー:生物に学ぶエネルギーのつくり方
学会名:世界トップレベル研究拠点プログラム(WPI)6拠点合同シンポジウム
ー 最先端の科学と君たちの未来 ー
場所:福岡、福岡銀行本店大ホール
年月日:平成23年11月12日

(7)発表者:樋口芳樹
タイトル:酸素耐性膜結合型[NiFe]ヒドロゲナーゼのX線結晶構造解析(水素エネルギー利用に向けた基礎科学的研究)
学会名:関西サイエンス・フォーラム
場所:大阪、(社)関西経済同友会会議室
年月日:平成23年11月29日

(8)発表者:小江誠司
タイトル:水素からの電子抽出
学会名:2011年度触媒学会北海道支部札幌講演会
場所:札幌、北海道大学
年月日:平成23年12月9日

(9)発表者:小江誠司
タイトル:自然の知恵を技術へ
学会名:みんなの科学広場 in 唐津2012
場所:唐津、唐津市ふるさと会館
年月日:平成24年2月12日

(10)発表者:樋口芳樹
タイトル:微小重力環境下でのナイロン分解酵素の高品質結晶生成の実例と今後の取り組みについて
学会名:第12回日本蛋白質科学会年会
場所:名古屋、名古屋国際会議場
年月日:平成24年6月22日

(11)発表者:小江誠司
タイトル:水素・酸素活性化と分子燃料電池
学会名:「ナノ界面技術の基盤構築」研究領域 第2回公開ワークショップ
場所:東京、科学技術振興機構
年月日:平成24年12月10日

(12)発表者:小江誠司
タイトル:ヒドロゲナーゼ機能モデル錯体による触媒的水素活性化とエネルギー創出
学会名:日本化学会第93春期年会
場所:滋賀、立命館大学、びわこ・くさつキャンパス
年月日:平成25年3月22日ー25日

(13) 発表者:小江誠司

タイトル: Inspired by Nature— New Energy Sources from Hydrogenase Model Complexes

学会名: The 1st International Symposium of the Advanced Graduate Program on Molecular Systems for Devices

場所: 福岡、ヒルトン福岡シーホーク

年月日: 平成25年3月28日-29日

(14) 発表者:小江誠司

タイトル: 水素からの電子抽出

学会名: 分子研シンポジウム2013

場所: 岡崎、自然科学研究機構岡崎コンファレンスセンター

年月日: 平成25年5月31日-6月1日

(15) 発表者:小江誠司

タイトル: 水素および水からの電子抽出

学会名: 第1回東北大学リーディング大学院研究会

場所: 宮城、仙台、東北大学

年月日: 平成26年2月21日-23日

<国際>

(1) 発表者:小江誠司

タイトル: Electrons from Hydrogen

学会名: 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry

場所: 名古屋、愛知、日本

年月日: 平成21年7月25日-30日

(2) 発表者:小江誠司

タイトル: Electrons from Hydrogen

学会名: Asian International Conference on Coordination Chemistry, Organometallic Chemistry, and Inorganic Chemistry

場所: 大阪、日本

年月日: 平成22年3月28日

(3) 発表者:小江誠司

タイトル: Electrons from Hydrogen

学会名: The 5th Asian Biological Inorganic Chemistry Conference (AsBIC-V)

場所: 台湾、高雄

年月日: 平成22年11月1日-5日

* (4) 発表者:小江誠司

タイトル: Hydrogen activation in water

学会名: Pacificchem 2010

場所: アメリカ、ハワイ、ホノルル

年月日: 平成22年12月15日-20日

(5) 発表者:小江誠司

タイトル: Electron extraction from hydrogen

学会名: Pacificchem 2010

場所: アメリカ、ハワイ、ホノルル

年月日:平成22年12月15日-20日

(6) 発表者:磯邊清

タイトル:Absolute Asymmetric Photoisomerization of a Photochromic Rhodium Dithionite Complex in Chiral Crystals

学会名:Pacificchem 2010

場所:アメリカ、ハワイ、ホノルル

年月日:平成22年12月15日-20日

(7) 発表者:小江誠司

タイトル:Electron from Hydrogen -A Remarkable Insight into Hydrogenase

学会名:International Symposium on Chemistry of Reductases IV

場所:名古屋、名古屋大学物質科学国際研究センター

年月日:平成23年1月21日

(8) 発表者:小江誠司

タイトル:Electrons from hydrogen

学会名:France-Japan Coordination Chemistry Symposium

場所:フランス、レンヌ

年月日:平成23年6月28日-7月2日

(9) 発表者:小江誠司

タイトル:Energy from Hydrogen

学会名:The third Dalton Transactions International Symposium

場所:大阪 大阪大学、福岡 九州大学

年月日:平成23年11月14日-16日

(10) 発表者:小江誠司

タイトル:Biomimetic Fuel Cell

学会名:第1回 I²CNER Annual Symposium 2012, I²CNER International Workshop2012

場所:福岡、九州大学

年月日:平成24年1月31日、2月2日

(11) 発表者:小江誠司

タイトル:Biomimetic Hydrogen Activation

学会名:I²CNER Satellite Kick-Off Symposium

場所:アメリカ、イリノイ、シャンペーン

年月日:平成24年3月6日-7日

(12) 発表者:小江誠司

タイトル:Molecular Catalysis in a Fuel Cell

学会名:9th Japan-China Joint Symposium on Metal Cluster Compounds (9th JCSMCC)

場所:日本、福岡、ヒルトン福岡シーホーク

年月日:平成24年8月13日-16日

(13) 発表者:小江誠司

タイトル:Platinum Catalysts vs. Enzymes and their Models

学会名:世界トップレベル研究拠点平成24年度プログラム委員会(2012WPI Program Committee Meeting)

場所:日本、東京、フォーシーズンズホテル椿山荘 東京
年月日:平成24年10月24日

(14) 発表者:小江誠司

タイトル:Molecular Catalysis in a Fuel Cell

学会名:The 2nd International Conference on MEXT Project of Integrated Research on Chemical Synthesis “Molecular Functions in Complex Systems”

場所:日本、愛知、名古屋大学野依記念学術交流館

年月日:平成24年12月10日-11日

(15) 発表者:小江誠司

タイトル:From Nature to Technology—Activating Dihydrogen by Hydrogenase Model Complexes

学会名:¹²CNER International Workshop2013 Advanced Materials Transformations

場所:日本、福岡、¹²CNER Building

年月日:平成25年1月31日

(16) 発表者:小江誠司

タイトル:Activating H₂ by Hydrogenase Model Complexes

学会名:1st International Symposium on Chemical Energy Conversion Processes (ISCECP-1)

場所:日本、福岡、¹²CNER Hall・Hakozaki Campus (Central Library Audiovisual Hall)

年月日:平成25年6月12日-13日

(17) 発表者:小江誠司

タイトル:Inspired by Nature — New Energy Sources from Photosystem II and Hydrogenase Model Complexes

学会名:I²CNER & ACT-C Joint Symposium — Advanced Molecular Transformations for Sustainable Energy Future —

場所:日本、福岡、I²CNER Hall

年月日:平成26年1月30日

② 口頭発表(国内会議15件、国際会議0件)

<国内>

(1) 発表者:市川幸治

タイトル:新規[NiFe]ヒドロゲナーゼモデル錯体の合成と性質

学会名:第59回錯体化学討論会

場所:長崎、長崎大学

年月日:平成21年9月25日-27日

(2) 発表者:松本崇弘

タイトル:Extraction of Electrons from Hydrogen in Water

学会名:PreICBIC, Frontiers in Bioinorganic Chemistry

場所:福岡、Hilton Fukuoka Sea Hawk hotel

年月日:平成21年7月24日

(3) 発表者:樋口芳樹

タイトル:ナイロンオリゴマー分解酵素の精密構造解析 ～新規酵素機能の創成を目指して～

学会名:第10回日本蛋白質科学会年会

場所:札幌、札幌コンベンションセンター

年月日:平成22年6月16日-18日

(4) 発表者:小江誠司

タイトル:水中での水素活性化

学会名:第60回錯体化学討論会

場所:大阪、大阪国際交流センター

年月日:平成22年9月27日-30日

(5) 発表者:安藤達也

タイトル:Ru Cyclooctatetraene Complexes for Metal Organic Chemical Vapor Deposition

学会名:第61回錯体化学討論会

場所:岡山、岡山理科大学

年月日:平成23年9月17日-19日

(6) 発表者:金敬穆

タイトル:分子触媒の燃料電池への応用

学会名:第61回錯体化学討論会

場所:岡山、岡山理科大学

年月日:平成23年9月17日-19日

(7) 発表者:野中鏡士朗

タイトル:新規[NiFeSe]ヒドロゲナーゼの精製と特性評価

学会名:第61回錯体化学討論会

場所:岡山、岡山理科大学

年月日:平成23年9月17日-19日

(8) 発表者:樋口芳樹

タイトル:ゼータサイザーでタンパク質のオリゴマー化を解析する

学会名:日本結晶学会年会

場所:北海道、北海道大学

年月日:平成23年11月24日

(9) 発表者:小江誠司

タイトル:アクア触媒と界面

学会名:「ナノ界面技術の基盤構築」研究領域 第1回公開ワークショップ

場所:東京、科学技術振興機構

年月日:平成24年1月25日

(10) 発表者:金敬穆

タイトル:酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼのモデル研究

学会名:第62回錯体化学学会討論会

場所:富山、富山大学

年月日:平成24年9月21日-23日

【学生講演賞受賞】

(11) 発表者:江口滋信

タイトル:酸素耐性[NiFe]ヒドロゲナーゼの精製と特性評価

学会名:第62回錯体化学学会討論会

場所:富山、富山大学

年月日:平成24年9月21日-23日

(12) 発表者:小江誠司

タイトル:応化部門研究紹介1 分子燃料電池の創製

学会名:理化学研究所-九州大学ワークショップ -グリーン・ライフと機能材料-

場所:福岡、福岡市産学連携交流センター

年月日:平成25年7月5日

(13) 発表者:菊永孝裕

タイトル:新規触媒による過酸化水素の直接合成

学会名:第63回錯体化学会討論会

場所:沖縄、琉球大学

年月日:平成25年11月2日-4日

【学生講演賞受賞】

(14) 発表者:ジョンキフン

タイトル:5配位 Rh(I)錯体による触媒的 C-F 活性化

学会名:第63回錯体化学会討論会

場所:沖縄、琉球大学

年月日:平成25年11月2日-4日

(15) 発表者:小江誠司

タイトル:燃料電池用分子触媒の創製

学会名:ナノ界面が生み出す次世代機能 CREST「ナノ界面技術の基盤構築」領域研究第3回公開シンポジウム

場所:東京、秋葉、富士ソフトアキバホール

年月日:平成25年12月16日-12月17日

<国際>

なし。

③ ポスター発表(国内会議7件、国際会議4件)

<国内>

(1) 発表者:木平清人

タイトル:翻訳終結因子 RF3の構造生物学

学会名:第9回日本蛋白質科学会年会

場所:熊本

年月日:平成21年5月21日

(2) 発表者:木平清人

タイトル:生物酵素の構造-機能相関の解明と産業利用への挑戦-宇宙空間で調製した高品質結晶による超高分解能結晶解析-

学会名:兵庫県立大学シンポジウム

場所:神戸、兵庫

年月日:平成21年9月11日

(3) 発表者:市川幸治

タイトル:[NiFe]ヒドロゲナーゼのモデル研究

学会名:第61回錯体化学討論会

場所:岡山、岡山理科大学
年月日:平成23年9月17日-19日

(4) 発表者:菊永孝裕
タイトル:高原子価マンガンサレン錯体の合成と性質
学会名:第61回錯体化学討論会
場所:岡山、岡山理科大学
年月日:平成23年9月17日-19日

(5) 発表者:江口滋信
タイトル:一酸化炭素脱水素酵素系による水素生成
学会名:第61回錯体化学討論会
場所:岡山、岡山理科大学
年月日:平成23年9月17日-19日

(6) 発表者:ジョンキフン
タイトル:5配位 Ru(0)錯体を示すソルバトクロミズム
学会名:第62回錯体化学討論会
場所:富山、富山大学
年月日:平成24年9月21日-23日

(7) 発表者:北川和宏
タイトル:光応答性 Gd 錯体を示す新奇フォトクロミック現象
学会名:第63回錯体化学討論会
場所:沖縄、琉球大学
年月日:平成25年11月2日-4日
【ポスター受賞】

<国際>

(1) 発表者:大須賀久織
タイトル:Biding ligand at the active site of [NiFe] hydrogenase
学会名:14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry
場所:名古屋、愛知
年月日:平成21年7月25日-30日

(2) 発表者:竹田翠
タイトル:Crystallization and X-ray analysis of ATP-sulfurylase from sulfate-reducing bacteria.
学会名:International Symposium on Chemistry of Reductases IV
場所:名古屋、名古屋大学物質科学国際研究センター
年月日:平成23年1月21日

(3) 発表者:樋口芳樹
タイトル:An attempt to solve the ultra-high resolution crystal structures of nylon-oligomer hydrolases using the crystals grown in space
学会名:14th International Conference on the Crystallization of Biological Macromolecules
場所:アメリカ、アラバマ、ハンツビル
年月日:平成24年9月26日

(4) 発表者:江口滋信

タイトル: Characterization of a New O₂-tolerant [NiFe]hydrogenase from *Citrobacter* sp. strain S-77

学会名: 4th Asian Conference on Coordination Chemistry (4th ACCC)

場所: 韓国、済州島、国際コンベンションセンター

年月日: 平成25年11月4日－7日

(4)知財出願

国内出願 (4件)

(5)受賞・報道等

①受賞

- (1) 第5回(平成20年度)日本学術振興会賞(JSPS 賞)、小江誠司、平成21年3月9日
- (2) 平成24年度日本化学会第30回学術賞、小江誠司、平成25年3月23日
- (3) 平成25年度科学技術分野の文部科学大臣表彰(科学技術賞研究部門)、小江誠司、平成25年4月16日

②マスコミ(新聞・TV等)報道(プレス発表をした場合にはその概要もお書き下さい。)

- (1) 平成21年1月31日、西日本新聞、「第5回(平成20年度)日本学術振興会賞(JSPS 賞)受賞」(小江誠司)
- (2) 平成23年9月13-14日、テレビ西日本・朝日新聞・読売新聞・西日本新聞・日本経済新聞・産経新聞・日刊工業新聞・各新聞社 WEB、プレスリリース「分子触媒を用いた燃料電池を開発」(小江誠司)
- (3) 平成23年10月17日、毎日新聞・日本経済新聞・産経新聞・神戸新聞・茨城新聞、プレスリリース「酸素耐性膜結合型[NiFe]ヒドロゲナーゼの X 線結晶構造解析-水素エネルギー利用に向けた基礎科学研究-」(樋口芳樹)
- (4) 平成25年2月8日、読売新聞、朝日新聞、毎日新聞、日本経済新聞、西日本新聞、日刊工業新聞、平成25年2月15日、科学新聞、平成25年2月21日、日本経済新聞、プレスリリース「水素から電子を取る貴金属フリー触媒を開発-水素活性化酵素の完全モデル化に成功-(貴金属ルテニウムの代わりに価格 1/4000 の鉄を使用)」(小江誠司)

§ 6 研究期間中の活動

6. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

年月日	名称	場所	参加人数	概要
平成 20 年 10 月 7 日	チーム内ミーティング (非公開)	伊丹空港	2	研究打合せ
平成 20 年 10 月 17 日	チーム内ミーティング (非公開)	チッソ株式会社 水俣研究所	9	研究打合せ
平成 20 年 10 月 21 日	チーム内ミーティング (非公開)	羽田空港	3	研究打合せ
平成 20 年 11 月 12 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究打合せ
平成 20 年 11 月 25 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	5	研究打合せおよび 実験
平成 20 年 12 月 4 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	4	研究打合せおよび 実験
平成 21 年 2 月 20 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	5	研究打合せおよび 実験
平成 21 年 3 月 25 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	5	研究打合せおよび 実験
平成 21 年 7 月 1 日	福岡市産学連携交流セ ンター開設 1 周年記念 講演会	福岡市産学 連携交流セ ンター	100	講演会および交流会
平成 21 年 7 月 15- 16 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大場グループ)
平成 21 年 8 月 1 日	第 4 回未来化学創造セ ンターシンポジウム	福岡市産学 連携交流セ ンター	100	講演会および体験 実験
平成 21 年 11 月 28 日	施設見学会	福岡市産学 連携交流セ ンター	20	講演会および体験 実験
平成 21 年 12 月 22 日	チーム内ミーティング (非公開)	チッソ株式会 社 研究開発本 部	3	研究進捗報告 (小江・大場グループ)
平成 22 年 1 月 18 日	チーム内ミーティング (非公開)	熊本大学	3	研究進捗報告 (小江・樋口グループ)
平成 22 年 7 月 12 日	出前講義	福岡県立福 岡高校	290	研究紹介
平成 22 年 8 月 8 日	オープンキャンパス	九州大学	6	体験実験 水素こうそvs燃料電池
平成 22 年 9 月 1 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・樋口グループ)

平成 22 年 9 月 16 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・樋口グループ)
平成 22 年 10 月 14 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 22 年 10 月 27 日	出前講義	広島県立尾 道北高校	240	研究紹介
平成 22 年 11 月 13 日	施設見学会	福岡市産学 連携交流セ ンター	20	講演会および体験 実験
平成 23 年 2 月 9 日	チーム内ミーティング (非公開)	チッソ株式会 社水俣研究 所	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 23 年 2 月 24 日	チーム内ミーティング (非公開)	チッソ株式会 社 研究開発本 部	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 23 年 3 月 23 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・樋口グループ)
平成 23 年 4 月 27 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 23 年 5 月 9 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・樋口グループ)
平成 23 年 5 月 24 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 23 年 6 月 17 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 23 年 8 月 7 日	オープンキャンパス	九州大学	8	体験実験 次世代エネルギーを つくろう
平成 23 年 9 月 9 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・樋口グループ)
平成 23 年 9 月 23 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 24 年 1 月 26 日	チーム内ミーティング (非公開)	JNC 株式会 社	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 24 年 6 月 18 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・樋口グループ)
平成 24 年 8 月 4 日	オープンキャンパス	九州大学	8	体験実験 次世代エネルギーを つくろう
平成 24 年 11 月 27 日	福岡新テクノロジー創成 シンポジウム	福岡市産学 連携交流セ ンター	120	講演
平成 24 年 12 月 19- 20 日	チーム内ミーティング (非公開)	JNC 株式会 社水俣研究 所	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)

平成 25 年 8 月 4 日	オープンキャンパス	九州大学	8	体験実験 次世代エネルギーを つくろう
平成 25 年 4 月 5 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 25 年 5 月 9 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・田中グループ)
平成 25 年 6 月 4 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・田中グループ)
平成 25 年 6 月 30 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 25 年 10 月 2 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	2	研究進捗報告 (小江・加藤グループ)
平成 26 年 1 月 22 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 26 年 3 月 18 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	2	研究進捗報告 (小江・大島グループ)
平成 26 年 3 月 27 日	チーム内ミーティング (非公開)	九州大学	3	研究進捗報告 (小江・田中グループ)

§ 7 最後に

当該 CREST 研究では、概ね当初のマイルストーンに沿って研究は進展した。当初の研究目標を前倒しで達成できたことから、中間評価のアドバイスによって新しい研究テーマを追加した。研究は予想していた以上に進展し、非常に有意義な成果が得られたと考えている。今後は本 CREST で構想以上に進展した研究について、さらに展開していく予定である。本プロジェクトの運営については、相補的に研究を遂行できるグループと共に本 CREST を立ち上げたことから、円滑に研究を展開することができた。また研究費の配分やその使い方は研究を進めるために適切であったと考える。

また CREST 開始後、博士課程進学者が急増しており、H25 年度 10 月の時点では、博士課程の学生数は 12 人である(図38)。CREST による様々な支援によって、当研究室の学生は博士課程進学を希望し、CREST 研究を通じて専門的知識だけでなく幅広い知見を得ることができた。その結果、CREST 研究が格段に進展するという相乗効果が生まれた。このように本 CREST は、研究を推進させるだけでなく、若手研究者の人材育成にも強く影響を与えている。

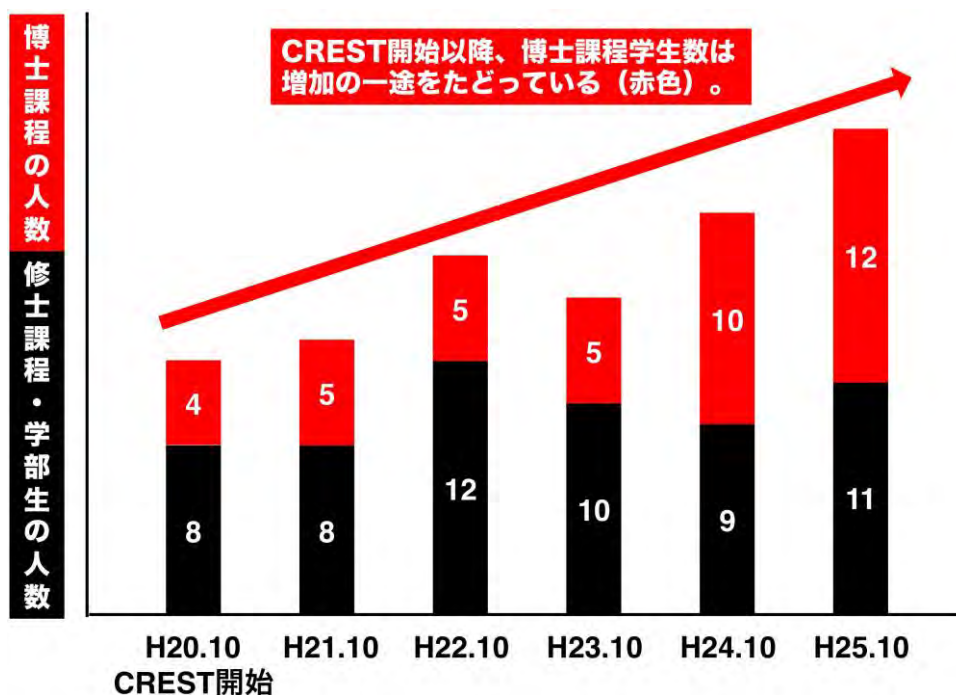


図37 CREST 開始後からの小江研究室の博士課程進学者と修士課程・学部生の人数の推移