

基盤研究（S）

課題名：水と酸素の相互変換分子触媒の創製

研究代表者：成田 吉徳（なるた よしのり）

所属機関・部局・職：

九州大学・先導物質化学研究所・教授

研究期間：平成17年4月1日～22年3月31日



研究の意義と目的

植物は太陽エネルギーと水を還元剤（電子源）に用いて光合成により、水の四電子酸化を低電位で行い還元剤(NADPH)と化学エネルギー(ATP)を生産している。一方、生物の呼吸においては、酸素をエネルギー効率よく化学エネルギーへと変換している（図1）。このように水と酸素の相互変換反応を化学エネルギー生産、利用に用いることは、普遍的でかつ環境に負荷を全く与えない理想的な仕組みである。生体内においてこれら両反応に関与する金属酵素反応を規範として、人類の化学エネルギー利用体系を新たに構築するために、化学モデルを用いてその機構解明するとともに高いエネルギー効率で反応を行う分子触媒の提案を本研究の目的とする。

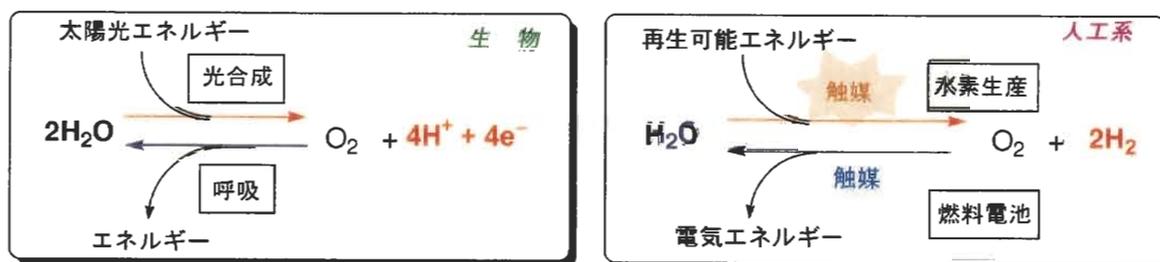


図1. 水と酸素の相互変換による化学エネルギー利用体系：生物と人工系の比較

本研究の必要性、特色、独創的な点、予測される成果と意義

生物体内における水と酸素の相互変換反応は最もエネルギー効率が高い4電子反応過程を通り進行している。光合成における水の酸化分解は人工的には水の電気分解反応に対応し、呼吸における酸素の反応は燃料電池における酸素極反応に対応する。しかし、これら人工的な変換反応は多電子過程の反応制御ができないことから物理化学的に必要とされる（生じる）電位と比較して、大きな過電圧を生じているため、利用できるエネルギーのかなりの部分を熱エネルギーとして失いエネルギー変換効率が低い。特に、水の酸化分解は化石資源を原料としない水素製造に必須の方法であり、今後の水素社会に欠かすことの出来ない技術であるため、エネルギー効率よく低電位で水の酸化を行う触媒が求められている。また、現行の実用触媒においては貴金属の利用が必須であるが、将来の実用を考えると金属酵素にみられるように卑金属触媒により実現可能とする必要がある。

生物が長年の進化の過程で見いだした水と酸素の相互変換反応は上記の要件を満たしていることから、その解明を第一義の目的として完全人工合成による金属酵素モデル錯体を用いて、水と酸素の相互変換反応に新たな展開を目指している（図2、3）。化学モデルを用いることにより、

複雑な構造と低温での反応が不可能な酵素を用いた研究では得られない、反応性の高い活性中間体の直接観測による反応研究が出来ることから、生命科学への大きな寄与が出来るのみならず、その自由な分子触媒設計を可能とすることから多彩な展開と、実用的触媒設計に向けて有益な指針を得られることが期待できる (図4)。

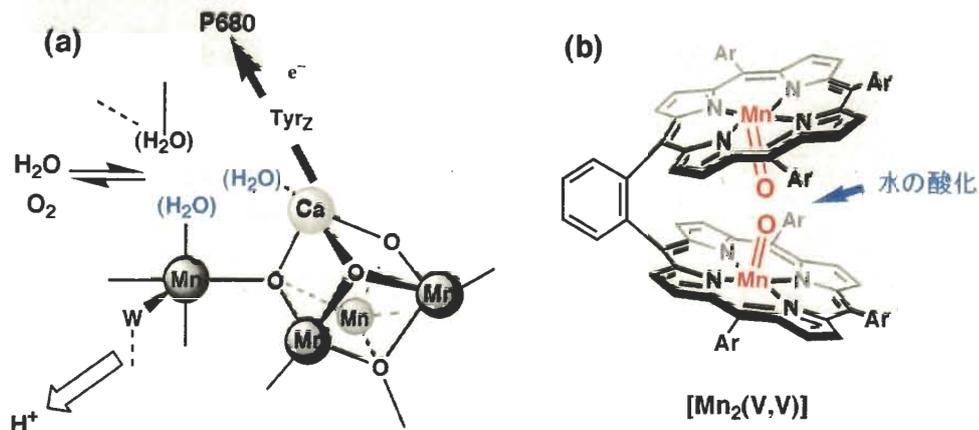


図2. ラン藻光合成系II中の酸素発生錯体模式図 (a)と水の酸化機能モデルとしてのビスマンガンポルフィリンの高原子化活性中間体 (b)。

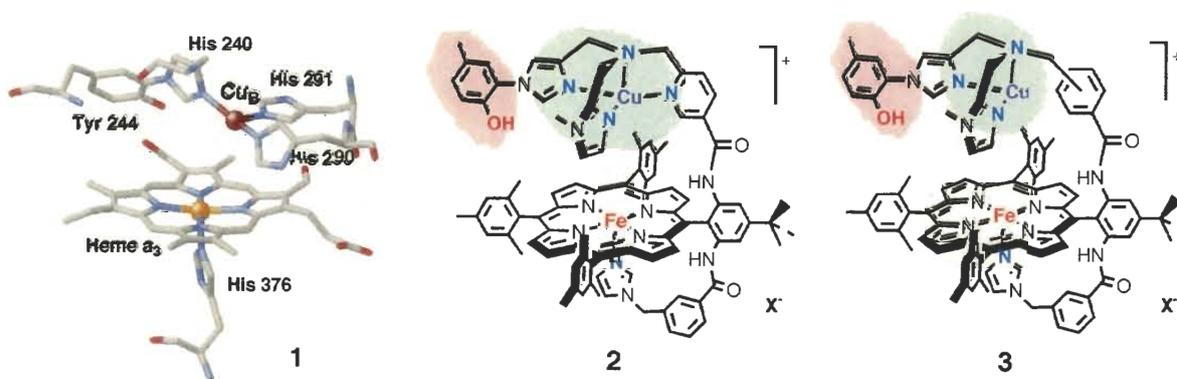


図3. 呼吸に関与するウシ心筋チトクロムc酸化酵素の活性中心構造 (1)と、新たに合成・反応検討する化学モデル (2, 3)



図4. 本研究の展望