

水と酸素の相互変換分子触媒の創製

Synthesis of Molecular Catalysts for Interconversion of Water and Oxygen

成田 吉徳 (Naruta, Yoshinori)

九州大学・先導物質化学研究所・教授



研究の概要

生物は光合成（水の酸化分解）と呼吸（酸素の還元）において化学的エネルギー変換を行っている。これらに参与する金属酵素（金属=Mn, Cu, Fe）の反応原理を酵素活性中心化学モデルにより解明し、四電子過程である水と酸素の相互変換を選択的、高エネルギー効率で実現するために、合理的設計した分子触媒創製を目指す。併せて、水素エネルギー社会の基盤構築と生命科学の双方への寄与することを目的とする。

研究分野：化学(分子触媒化学、生物無機化学)

科研費の分科・細目：複合化学・合成化学

キーワード：環境調和型反応、分子触媒、生物無機化学、光合成、酸素発生中心、呼吸、末端酸化酵素、燃料電池

1. 研究開始当初の背景・動機

地球上では35億年前から、光合成が始まり、太陽エネルギーにより水を酸化分解し、得られた電子を二酸化炭素還元に使っている。一方、好気性生物は呼吸により炭水化物より得た電子を使い酸素を還元し、生じるエネルギーを用いて生存している。この様に生物が作り上げた循環型エネルギー利用システムは次世代の環境に負荷を与えないエネルギー利用=水素エネルギー社会の規範となる。しかし、水分解と酸素還元は、いずれも四電子酸化還元過程であることから、反応制御が困難なために、エネルギー効率の低下と活性酸素種の生成、ならびに貴金属触媒を必要とするなど、その重要性に反して諸課題が未解決である。

2. 研究の目的

- (1) 高選択的・高エネルギー効率で進む光化学系IIの酸素発生中心における水の酸化・酸素発生反応をマンガン含有分子触媒により実現し、その機構と触媒に求められる要件を明らかにする。また、その効率向上により高い触媒回転数を目指す。
- (2) 末端酸化酵素活性中心と関連した多様な化学モデル分子を用いて反応中間体を解析し、酸素反応機構を明らかにする。
- (3) 合理的に設計した水の酸化・酸素還元分子触媒を創製する。
- (4) これらを通して水素エネルギー社会と生命科学への寄与を目指す。

3. 研究の方法

- (1) 末端酸化酵素(チトクロムc酸化酵素)の活性中心モデルとして、多様な銅錯体結合-鉄ポルフィリン、及び全ての残基を1分子内に含む「完全モデル分子」を合成し、酸素活性化中間体の共鳴ラマン分光法(色素レーザー、CCD検出器)やESRを用いて追跡し、中間体の構造を決定する。併せて、各残基の役割と反応機構を決定する。
- (2) 電気化学的方法(ポテンシオスタット、回転電極)により化学モデルの触媒的酸素還元能とその選択性を評価する。
- (3) 光合成酸素発生中心の機能モデルとして耐久性の高いマンガンポルフィリン二量体を合成し、化学酸化剤を用いた量論反応による反応中間体の構造決定と水中での陽極酸化による水の触媒的酸化能の評価を行う。いずれの課題もモデル分子や分子触媒が鍵を握ることから、その有機合成を効率よく行うため溶媒精製装置を導入した。

4. これまでの成果

- (1) チトクロムc酸化酵素活性点「完全モデル」における酸素活性化反応追跡による反応機構と各残基の役割の解明
チトクロムc酸化酵素活性点には4種の残基[Tyr-His, His₃Cu_B, heme a₃, His_{ax}]が存在している。酸素還元(活性化)に対するそれぞれの寄与、および銅部位を含めて生成する中間体を解明するために、全ての残基を1分子内に持つ完全モデルを合成

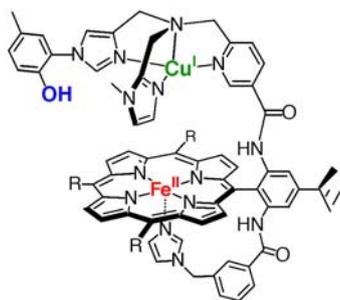


図1. 酵素活性中心に存在する全ての残基を有する「完全モデル」

した(図1)。これを用いた酸素化反応を低温で行った結果、(i) Cu^{I} , Tyr-His 共存下でヘム酸素錯体は安定であり、酸素を可逆的に脱着しない、(ii) このモデルは他に電子供与サイトを持たないことから、酵素混合原子価体と同等であり、スーパーオキシ錯体への電子供与は行わない、ことが明らかになった。これより Tyr は電子供与体としてよりプロトン供与体として機能していると結論づけた。

その他、各種の N3 と N4 配位子を持つ銅錯体とヘムとの反応により多様なモードでの酸素付加体の生成が明らかになり、錯体の反応性の面からの興味を持たれる。

(2) 光化学系 II 酸素発生中心(OEC)モデル

OEC に存在するマンガン4核クラスターはその構造が未解明であり、不安定である。そこで安定なマンガン錯体が得られ、多様な誘導体が合成でき、しかもマンガンイオン間距離の制御が容易なことからポルフィリン二量体を機能モデルに選び使用した。化学的酸化条件下で $\text{Mn}_2(\text{V},\text{V})$ 種(図2)を生成し、共鳴ラマンの他、XANES, EXAFS 等により構造を決定した。この高原子価体はプロトン化により瞬時に水を酸化し定量的に酸素発生を行うことが明らかとなった。その高い安定性は世界初の水の酸化 Mn 錯体触媒として有望である。

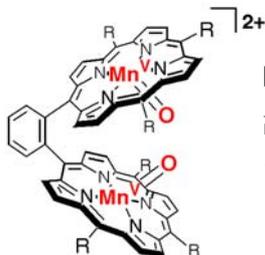


図2. 水の酸化が可能な高原子価マンガンポルフィリン二量体

5. これまでの進捗状況と今後の計画

(1) 化学モデルによるチトクロム c 酸化酵素酸素活性化サイクルの後半部分の、シュミレーションおよびモデル分子を分子触媒とした電気化学的還元条件下での挙動の評価を進める。

- (2) 新たに見出した Compound 0 [低スピン end-on 型(ヒドロ)ペルオキシ錯体]を用いて、CcO 類似系として銅(I)錯体との反応による O-O 解裂反応や有機基質との反応を進める。
- (3) マンガンポルフィリン二量体を用いた水の酸化反応機構の解明から水の触媒的酸化/酸素-水素発生効率の向上に向けて研究を展開する。
- (4) 安定性の高いマンガン(V)オキソポルフィリン二量体を合成し、その構造解析を目指す。

6. これまでの発表論文等

(研究代表者は太字、研究分担者には下線)

1. Synthetic Models of the Active Site of Cytochrome c Oxidase: Influence of a Tridentate vs Tetradentate Copper Chelate Bearing a His-Tyr linkage Mimic on the Dioxxygen Adduct Formation by Heme/Cu Complexes, J.-G. Liu, **Y. Naruta**, F. Tani, *Chem. Eur. J.* 13, 8212-8222 (2007).
2. Characterization of Phenoxyl Radical in Model Complexes for the Cu_B site of Cytochrome c Oxidase: Steady-State and Transient Absorption, UV resonance Raman, EPR, and DFT Studies for $[\text{M}^{\text{II}}\text{BIAIPBr}]\text{Br}$ Y. Nagano, J.-G. Liu, **Y. Naruta**, T. Ikoma, S. Tero-Kubota, T. Kitagawa, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (45), 14560-14570 (2006).
3. 光合成のモデル系-水の酸化による酸素発生-, 成田吉徳、現代化学 (査読なし) 7月号 (No. 424), 24-30 (2006).
4. An Elaborate Functional Model of Cytochrome c Oxidase Active Site Displaying a Unique Conversion of a Heme- μ -peroxo- Cu^{II} Species to a Heme-superoxo/ Cu^{I} . J.-G. Liu, **Y. Naruta**, F. Tani, *Angew. Chem. Int. Ed.* **44** (12), 1836-1840 (2005).
5. UV Resonance Raman Study of Model Complexes of the Cu_B Site of Cytochrome c Oxidase, Y. Nagano, J.-G. Liu, **Y. Naruta**, T. Kitagawa, *J. Mol. Struct.* 735-736, 279-291 (2005).
6. Selective Formation of a Stable μ -Peroxo Ferric Heme- Cu^{II} Complex from the Corresponding μ -Oxo Fe^{III} - Cu^{II} Species and Hydrogen Peroxide. T. Chishiro, Y. Shimazaki, F. Tani, **Y. Naruta**, *Chem Commun.* No. 8, 1079-1081 (2005).

ホームページ

<http://narutalab.ifoc.kyushu-u.ac.jp>