

ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼモデル錯体による水素 および酸素分子の活性化

木島, 崇宏

<https://doi.org/10.15017/1806982>

出版情報：九州大学, 2016, 博士（工学）, 課程博士
バージョン：
権利関係：全文ファイル公表済



氏 名 : 木島 崇宏

論 文 名 : ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼモデル錯体による
水素および酸素分子の活性化

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

クリーンなエネルギー媒体である水素 (H_2) は、自動車業界を始めとする多くの産業分野において、次世代のエネルギーインフラの根幹を成すものとして見なされている。燃料電池や水素添加反応など、水素分子 (H_2) をデバイスや工業反応に利用するためには、触媒を用いて H_2 酸化を促進する必要がある。現在は、 H_2 酸化触媒として希少・高価である白金が用いられているが、元素戦略的な観点から代替触媒が求められている。自然界においては、NiFe ヒドロゲナーゼ ([NiFe] H_2 ase) という酵素が、白金フリーで H_2 酸化を触媒している。また、通常の[NiFe] H_2 ase は O_2 存在下で失活するが、一部の種は O_2 存在下においても H_2 酸化活性を失わない。 O_2 耐性[NiFe] H_2 ase と呼ばれる本サブクラスは、 O_2 を活性中心において H_2O に還元することで、活性を再生すると考えられている。以上のように O_2 耐性[NiFe] H_2 ase は、 H_2 酸化及び O_2 還元二元機能を有する酵素である。これらの反応は燃料電池の電極反応と等価であることから、 O_2 耐性[NiFe] H_2 ase は学術的・産業的に重要な研究対象と言える。そのため、これまでに多くのモデル錯体が開発され、機能の再現が試みられてきた。しかし、 H_2 酸化を触媒する NiFe モデル錯体は 2 例報告されているが、 O_2 還元を触媒する NiFe モデル錯体は存在しない。また、NiFe 錯体と H_2 及び O_2 との反応の速度論的解析を行った研究は存在せず、その詳細なメカニズムは明らかとなっていない。本論文では、これまで検証が行われてこなかった、これらの研究領域について議論する (図 1-a)。第 2 章及び 3 章において、 O_2 耐性[NiFe] H_2 ase モデル錯体による O_2 還元反応を検証する。また第 4 章では、NiFe モデル錯体による H_2 及び O_2 活性化反応の速度論的解析を行い、詳細な反応メカニズムの議論を行う。以下に各章の概要を示す。

第 2 章では、NiFe 錯体による O_2 耐性 H_2 ase のモデル研究を行った。高い電子供与性を有するペンタメチルシクロペンタジエニル配位子 (Cp^*) を導入した新規 NiFe モデル錯体は、酸素分子を 2 電子還元して、活性酸素中間体を形成する。X 線構造解析および各種分光分析により、中間体は NiFe ペルオキシド錯体であることを明らかにした。この錯体は、鉄(IV)ペルオキシド錯体として初めて単離・構造解析に成功した例であり、モデル研究の領域に留まらず、錯体化学の分野に対して貴重な知見をもたらした。また、NiFe ペルオキシド錯体が、電子源およびプロトン源の存在下において、配位 O_2 分子を H_2O へ還元することを見出した。 O_2 還元の際し、 H_2O_2 を生成しないことを回転ディスクボルタンメトリーによって明らかにした。このような特性を有する理由は、電子供与性の強い Cp^* 配位子により、配位 O_2 分子の O-O 結合の開裂が促進されたためと推測される。したがって本研究の結果は、 H_2O_2 の副生成が問題となっている燃料電池カソード触媒の開発研究に対し、新たな触媒の設計指針を提供した。

第 3 章では、第 2 章の研究において不明瞭であった、NiFe ペルオキシド錯体の O_2 配位子を水へ還元し、出発錯体を再生する反応過程を解析した。NiFe 錯体の系においては、反応中間体が熱的に

不安定であるため、配位 O₂ 分子の還元反応を詳細に分析することが困難であった。本研究では、より安定な Ru 酸素錯体を用いて、O₂ 還元反応を段階的に検証することに成功した。その結果、プロトン共役電子移動反応 (PCET) による分子内酸化反応が起こっていることを明らかにした。Ru 酸素錯体は、電子源およびプロトン源の存在下において、フルベン錯体を生成する。この反応は、PCET による Cp* の C-H 結合の活性化によって進行すると考えられる。さらにフルベン錯体は、ボロヒドリドと反応することによって、出発錯体が再生することを明らかにした。本研究の結果により、NiFe ペルオキシド錯体による O₂ 還元メカニズムを提唱することができた。また、有機金属錯体による O₂ 還元メカニズムを詳細に解析した希少な例であり、O₂ 錯体の研究領域に貴重な知見を提供した。

第 4 章では、NiFe 錯体が H₂ 及び O₂ と反応して反応中間体を形成する段階 (H₂ 及び O₂ の活性化) を、速度論的に解析した。まず、Fe 配位子の立体的効果・電子的効果を制御することにより、H₂ 及び O₂ に対する反応選択性を付与した。Fe 配位子として、π 酸性のトリアルキルホスファイトを選択した場合は、H₂ を活性化する (図 1-b の青字部分)。一方、電子供与性の高いシクロペンタジエニル系配位子を選択した場合は、O₂ を活性化する (図 1-b の赤字部分)。また、H₂ および O₂ 活性化反応の速度論的解析を行うことにより、両反応ともヒドロゲナーゼ同様のミカエリス-メンテン型の飽和挙動を示すことを明らかにした。この結果により、NiFe モデル錯体が [NiFe]H₂ase と等価の反応を行っていることが証明され、NiFe 錯体によるモデル研究の重要性が示された。さらに、一連の NiFe 錯体の電気化学的特性や、活性化反応の熱力学パラメーターを明らかにすることにより、Fe 中心の電子密度が低いほど H₂ 活性化反応が速く、Fe 中心周辺の立体障害が小さいほど O₂ 活性化反応が速いことを見出した。この結果は、より効率的な NiFe 錯体の開発を行うための、重要な錯体設計指針を与えた。

本論文において報告した研究結果によって、[NiFe]H₂ase モデル研究の基礎的な領域は網羅されたとと言える (図 1)。さらに第 4 章においては、より高効率の NiFe 錯体を開発するための設計指針を提供することができた。これらの成果が、[NiFe]H₂ase モデル研究の深化に寄与することができれば幸いである。今後 [NiFe]H₂ase モデル研究が、燃料電池などの次世代型デバイス開発に貢献し、水素エネルギー社会への移行を促進する“触媒”となることを期待する。

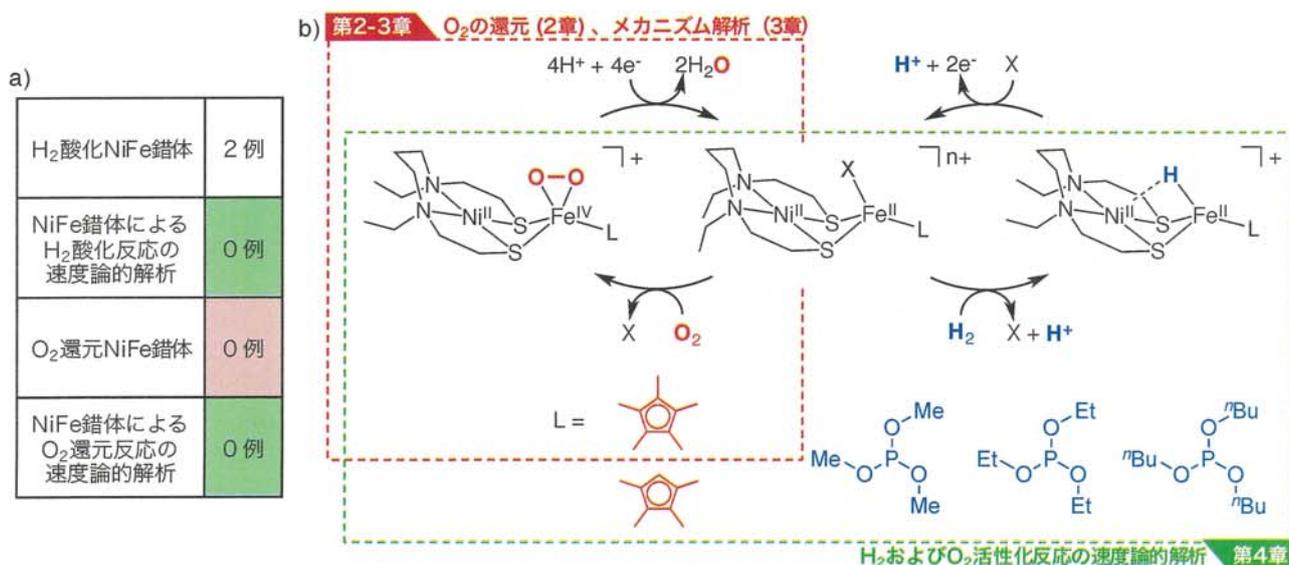


図 1 [NiFe]H₂ase のモデル研究の現状と本論文の研究領域. a) モデル研究の現状。編み掛けの部分が本研究の領域である. b) 本論文の結果の概略. NiFe 錯体による O₂ 還元反応 (第 2 章)、O₂ 還元メカニズムの解析 (第 3 章)、NiFe 錯体による H₂ 及び O₂ 活性化反応の速度論的解析 (第 4 章)。