

酸化還元酵素を範としたエネルギー変換反応の構築

徳永, 泰介

<https://doi.org/10.15017/1931871>

出版情報 : Kyushu University, 2017, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 徳永 泰介

論 文 名 : 酸化還元酵素を範としたエネルギー変換反応の構築

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

自然界の酸化還元酵素によって触媒される多くのエネルギー変換反応は、全てが人類にとって有用な化学反応である。ここでは、ギ酸脱水素酵素 (Formate hydrogen lyase, FHL) および光化学系 II (Photosystem II, PSII) に着目する。FHL はギ酸から水素を作り出す還元酵素であり、PSII は自ら電子を取り出す酸化酵素である。FHL が触媒する反応により生成する水素は、燃焼して排出される副生成物が水のみであることから、近年注目されている重要な代替エネルギー源である。また、水素は現在、おもに石油の水蒸気改質および水性ガスシフト反応により合成されているが、バイオマスからも同様に水素を製造することができ、水の電気分解を行うことによっても得られるため、水素は再生可能なエネルギー源でもある。水素を安全かつ簡便に運搬する方法として、ギ酸を可逆的に分解して水素を得る方法が研究されている。ギ酸から水素を得る反応を触媒する錯体がこれまでに多く開発されてきたが、中間体であるヒドリド種の反応性について詳細に検討されていない。一方、水が酸化されることにより酸素を生じる反応は熱力学的に不利であるため、高等植物やシアノバクテリアなどの生物による酸素発生型光合成では、光エネルギーを受けた PSII 内部の酸素発生複合体 (Oxygen evolving complex, OEC) が水を酸化、即ち電子を取り出し、変換したエネルギー源 (ATP や NADPH) を炭素固定に利用する。酸素発生型光合成生物のように水を電子源、即ち電気エネルギー源として活用できることは無尽蔵の太陽光エネルギーを電気エネルギーに変換できることを意味している。光合成を行う OEC には光によって分解しても (光障害)、修復する機構が備わっているが、修復の詳細な過程は明らかにされていない。過去の研究において Mn^{II} イオンが検出されており、 Mn^{II} モデル錯体を用いた OEC の自己修復が報告されているが、異なる酸化状態の Mn 錯体を用いた修復モデルは未開拓である。本論文では、(i) 二核ルテニウム錯体を用いたギ酸からの水素発生、および (ii) Mn^I 錯体を光障害種モデルとした OEC における光障害種の修復の反応過程のモデル研究に着目した。本論文では FHL (第 2 章) と PSII (第 3 章) の反応メカニズムの検討をテーマにした。以下に各章の概要を示す。

第 2 章では、二核ルテニウム錯体 $[Ru^I_2(CO)_4(\mu-HCOO)_2(DMSO)_2]$ を用いて基質および溶媒の同位体標識を行い、発生する水素の同位体比を測定することにより、中間体として生じるヒドリド錯体の性質を調べた。この錯体は、 H_2O 中 $80\text{ }^\circ C$ でギ酸ナトリウムと加熱することにより、ヒドリド錯体を生成する。ヒドリド錯体の生成は 1H NMR により確認した。また、錯体が二量体構造を有し二つの Ru^I 中心間が反強磁性交換相互作用していることは 1H NMR スペクトルの反磁性領域にシグナルが観測されることおよび ESR が観測されないことから確認した。ヒドリド錯体のヒドリド配位子がプロトン的な性質を有することを、 D_2O の添加で H^+/D^+ 交換することにより明らかにした。錯体は pH 1-7 の水中でギ酸から水素と二酸化炭素を発生させることを GC より明らかにし、pH 3.5 で触媒回転数 (発生した水素の物質質量/錯体の物質質量) は最大値 13.1 を示した。また、CO の放出は見

られず、系中にナノ粒子の生成は見られなかった。さらに、基質および溶媒の重水素同位体標識を行い反応性や生成物の同位体比を評価したところギ酸の C-H 結合および水の O-H 結合の解離が反応律速段階に関与していることを示唆する結果を得た。また、プロトンのな性質を帯びたヒドリド配位子の H^+/D^+ 交換および還元的脱離による水素発生を支持する結果を得た。

第 3 章では、 $Mn^I(\text{cyclam})$ 錯体、 $[Mn^I(\text{cyclam})(CO)_2]^+$ および $[Mn^I(\text{cyclam})(CO)_3]^+$ について、 O_2 および H_2O との反応性についてビス OEC モデルとされる (μ -オキソ) $Mn_2^{III,IV}$ 錯体を生じるかどうか検討した。 $[Mn^I(\text{cyclam})(CO)_3]^+$ に光照射することにより CO の放出を伴って $[Mn^I(\text{cyclam})(CO)_2]^+$ が生成した。IR、UV-vis 吸収スペクトル、ESI 質量分析および X 線結晶構造解析にて合成の確認を行った。X 線結晶構造解析により、ジカルボニル錯体を生成することでカルボニル配位子の C-O 結合距離が長くなることを確認した。錯体中の cyclam 配位子が三座から四座の配位子として Mn^I 中心に配位することで、N 原子の σ 供与により Mn^I の電子密度が上昇したことを示している。サイクリックボルタンメトリーからも Mn^I 中心の電子密度が高くなったことを示す結果を得た。二つの錯体について、 H_2O および O_2 に対する反応性を評価した。 $[Mn^I(\text{cyclam})(CO)_3]^+$ は H_2O および O_2 のどちらとも反応しなかった。一方、 $[Mn^I(\text{cyclam})(CO)_2]^+$ は H_2O とは反応せず O_2 と反応し、二核 $Mn_2^{III,IV}$ ビス(μ -オキソ)錯体を生成した。同位体標識した $^{18}O_2$ を $[Mn^I(\text{cyclam})(CO)_2]^+$ と反応させたところ、生成した二核錯体の μ -オキソ配位子は $^{18}O_2$ 由来であることが ESI 質量分析より確認された。

本論文では、二核 Ru^I 錯体を用いてギ酸からの水素発生を行い、同位体標識により中間体ヒドリド錯体の反応性を明らかにした。プロトンの性質を有する中間体ヒドリド錯体からの還元的脱離による水素発生は、ギ酸からの効率的な水素発生の研究に貢献するものである。また、OEC 光阻害種のモデル錯体による O_2 が寄与する修復メカニズムは、従来の研究に対して異なる酸化数を有していても OEC モデル錯体へ修復されることを示す。この成果は、OEC のリカバリーシステムの解明に貢献する。今後、本論文で得られた成果が、効率的な水素発生、また生化学における OEC の機能解明、ひいては効率的な物質変換に繋がることを期待する。

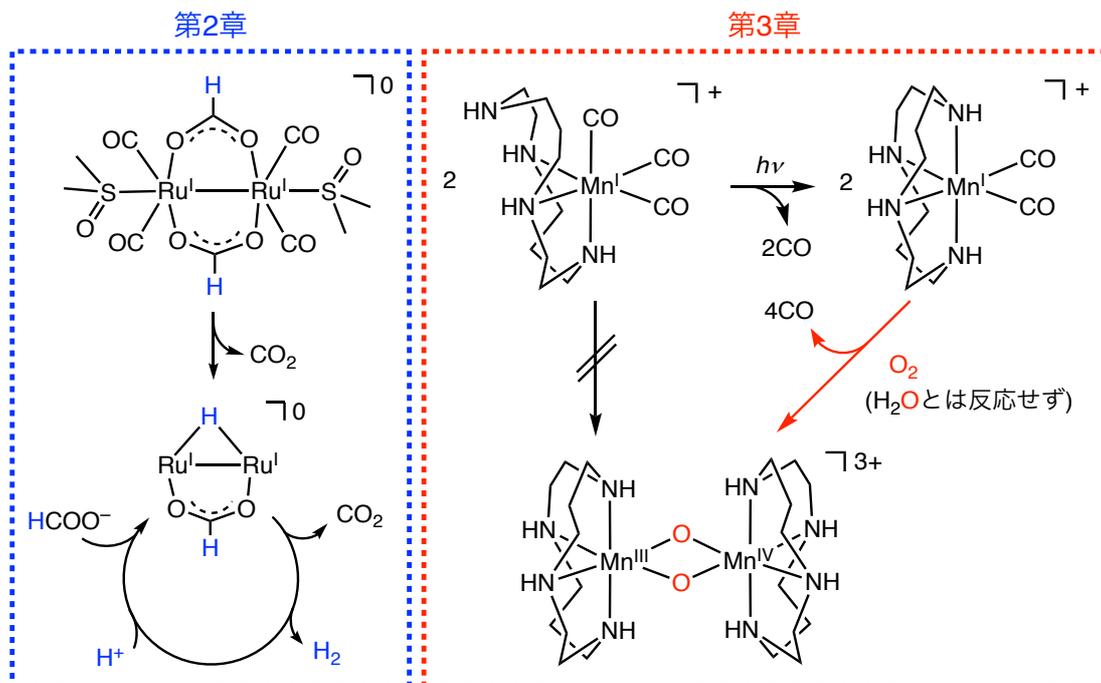


図 1. 本論文の結果の概略. FHL の機能を模倣した二核 Ru 錯体によるギ酸からの水素発生メカニズム (第 2 章)、酸素発生複合体における光阻害種の Mn^I モデル (第 3 章).