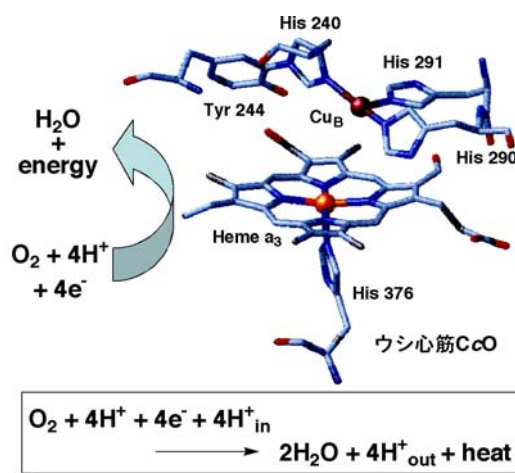


ディビジョン番号	8
ディビジョン名	生体機能関連化学・バイオテクノロジー

大項目	1. 生体機能関連化学
中項目	1-1. グリーンバイオ
小項目	1-1-3. 呼吸代謝系モデルと燃料電池触媒

概要	<p>チトクロム <i>c</i> 酸化酵素 (CcO) に代表される呼吸代謝系末端酵素の構造解明後、酵素および化学モデルによる酸素活性化機構の検証が進み、活性点近傍に存在する各残基の酸素活性化に対する機能解明が進展している。貴金属を使用しない酸素還元触媒のモデルとして有望であることから、その概念を取り入れた錯体分子を用い、円滑なプロトン共役電子移動 (PCET) により、高効率の燃料電池酸素還元触媒の創製に向けての展開が進んでいる。</p>
----	---



現状と最前線	<p>1. 末端酵素における酸素活性化とエネルギー変換 末端酸化酵素は、真核生物のミトコンドリア中に存在する呼吸鎖末端に位置し、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド還元体 (NADH, 2e⁻還元剤) とクエン酸回路中のコハク酸デヒドロゲナーゼにより生成するフラビンアデニンジヌクレオチド還元体 (FADH₂, 2e⁻還元剤) から得られる合計4電子により酸素分子を還元している^[1]。その際、酸素還元はCcOへ電子供与するチトクロム <i>c</i> の酸化還元電位 [$E^0(\text{Fe}^{\text{III}}) \approx 250 \text{ mV vs. NHE}$ (= 660 mV vs. RHE, pH 7)] で進行している。この電位は酸素四電子還元電位 [$E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 810 \text{ mV vs. NHE}$] と比較して約 560 mV (4電子還元で 51.6 kcal/mol-O₂) 負にシフトしており、この電位差分が過電圧となっている。この過電圧分の約 1/2 のエネルギーはミトコンドリア膜間のプロトン能動輸送 (4H⁺/O₂) に使われ、残りが熱エネルギーとして生物の体温維持に使われている。この様にして生成したプロトン濃度勾配はATP合成酵素においてATP一分子当たり3H⁺を用いてATPが合成される。一分子の酸素還元につき呼吸鎖全体では20H⁺が膜間で能動輸送されており、その結果20/3分子のATPが合成されている。CcOにおいては酸素の水への四電子還元が選択的に進行しており、生じるエネルギーが有効利用されているほか、活性酸素種 (O₂⁻, H₂O₂, •OH など) を副生しないなどの特徴を有する。この酵素のヘム部の分光学的研究により反応機構が提唱されているが、各構成残基の反応への寄与については今後の研究が待たれる。</p>
--------	--

2. 活性中心構造と酸素還元・プロトン輸送機構

CcO 及び類似の末端酸化酵素において活性点近傍の構造は保存されており、鉄ポルフィリンの他、 N_3Cu 錯体、His-Tyr 交差縮合体が存在しており、酸素活性化とそれに続く高原子価鉄(IV) 錯体の還元機構が提案されている(図 A) [2,3]。この活性中心は鉄-銅異核二核錯体としての酸素との反応面からの関心も強く、酸素活性化機構に対する各残基の役割の解明とともに精密な化学モデル(図 B) を用いて検討が進んでいる [4]。この酵素においては酸素還元と共役した PCET 機構で反応が進むことから、その機構の確定と化学モデルへの展開は今後の重要な課題である [3]。

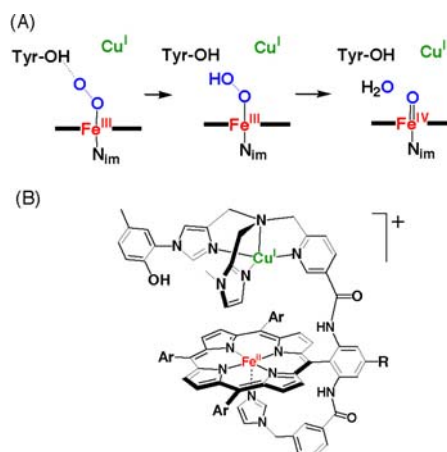


図. (A) 酸素分子活性化反応推定機構、(B) 酵素活性点の化学モデルの例。

3. 燃料電池酸素極卑金属触媒への展開

高分子電解質型燃料電池においては白金微粒子が酸素極触媒として導電性媒体の上に担持され、Nafion[®]に代表されるプロトン伝導性固体高分子膜を介して水素極と接している。白金上での酸素還元反応は非選択的であることから、起電力は 0.7~0.8 V (vs. RHE, pH 1.0, pH 7.0 換算で 0.3~0.4 V 相当) と標準酸化還元電位 $E^0(O_2/H_2O) = 1.23$ V vs. RHE と比較して大幅に低く、過電圧相当分のエネルギーが熱として失われる。現行の貴金属触媒では最大の起電力を与える四電子還元経路を選択的に取れないことによるもので、起電力の低下を引き起こすほか、各種の酸素活性種の生成により固体高分子膜劣化の原因となる。今後、貴金属使用を代替する、卑金属触媒への転換を進める上からも末端酵素反応にみられるような合理的反応を可能とする酸素極触媒やプロトン伝導体の設計提案が重要となる。

[1] S. Ferguson-Miller, G. T. Babcock, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 2889-2908. [2] T. Kitagawa, T. Ogura, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, 45, 431-479. [3] S. Yoshikawa *et al.* *Biochim. Biophys. Acta* **2006**, 1757, 395-400. [4] E. Kim, E. E. Chufan, K. Kamaraj, K. D. Karlin, *Chem. Rev.* **2004**, 104, 1077-1134.

将来予測と方向性

- ・ 5年後までに解決・実現が望まれる課題
 1. CcO における酸素還元機構、活性部位各残基の役割、およびの完全解明。
 2. 起電力、高耐久性を有する酸素還元卑金属触媒のプロトタイプのプロ案。
 3. 酵素における PCET 機構の完全解明とその化学モデルの提案。
- ・ 10年後までに解決・実現が望まれる課題
 4. エネルギー効率燃料電池酸素極触媒およびプロトン移動材料としての実用化

キーワード

末端酵素・酸素還元・化学エネルギー変換・燃料電池酸素極触媒・プロトン共役電子移動

(執筆: 成田 吉徳)