

ディビジョン番号	12
ディビジョン名	触媒化学

大項目	3. 触媒反応
中項目	3-5. 生体触媒反応
小項目	3-5-1. 金属酵素反応

概要（200字以内）

生命の構造・機能には、人工物には見られない極めて精巧な「ものづくり（合成）」、「ものづかい（分解・変換）」および「リサイクル（循環）」のアイデアを見ることができる。水中・常温・常圧で「水素の酸化／プロトンの還元」、「 H_2/D_2O 同位体交換」および「オルト・パラ水素変換」を触媒する酵素であるヒドロゲナーゼを範とする水中での H_2 活性化の研究の現状と最前線、将来予測を述べる。

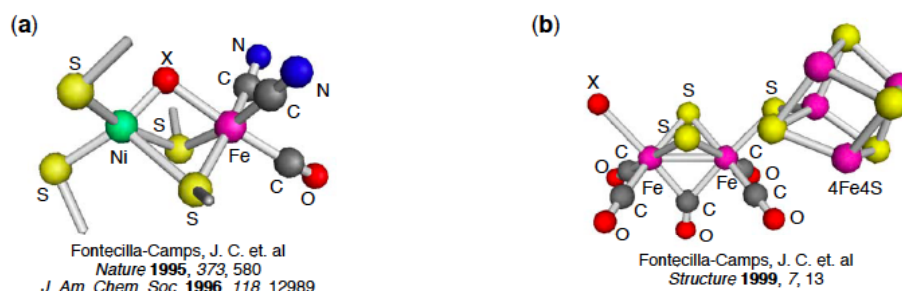


図1. (a) [NiFe]ヒドロゲナーゼ (*D. gigas*) の休止状態の活性中心構造 (Xは OH_2 、 OH または、 O^{2-})。 (b) [FeFe]ヒドロゲナーゼ (*D. gigas*) の休止状態の活性中心構造

現状と最前線

ヒドロゲナーゼは、活性中心に Ni イオンと Fe イオンを含む [NiFe] ヒドロゲナーゼと、2つの Fe イオンを含む [FeFe] ヒドロゲナーゼに分類できる。[NiFe] ヒドロゲナーゼは H_2 活性化を、[FeFe] ヒドロゲナーゼは H_2 発生を主に触媒すると考えられている。1995年、Fontecilla-Campsらは、[NiFe] ヒドロゲナーゼ (*D. gigas*) の休止状態の結晶構造を明らかにした。[NiFe] ヒドロゲナーゼの休止状態の活性中心は2つの S^2 配位子が金属イオンを架橋した $Ni(\mu-S)_2(\mu-X)Fe$ 構造である。X配位子は、 H_2 を活性化する前（休止状態）は OH_2 、 OH 又は O^{2-} であり、 H_2 を活性化した後（活性化状態）は H であると考えられている。Ni イオンは空配位座を1つ持つ八面体構造である。Fe イオンには2つのシアノ基と1つのカルボニル基が配位している。[NiFe] ヒドロゲナーゼの代表的なモデル錯体を図2に示す。Darensbourgらは、[NiFe] ヒドロゲナーゼの結晶構造が報告されると直ちに平面四角形型 Ni イオンと、4つの CO 配位子を持つ八面体型 Fe イオンが一つの S^2 配位子で架橋された $Ni(\mu-S)Fe$ 錯体を報告した（図2a）。Osterlohらは平面四角形型 Ni イオンと、2つの NO 配位子を持つ四面体型 Fe イオンが二つの S^2 配位子で架橋された $Ni(\mu-S)_2Fe$ 錯体を報告した（図2b）。2005年、巽（名大）らは、シアノ基とカルボニ

ル基の両方を有する構造モデル錯体を報告した (図 2g)。2007 年、小江 (九大) らは、X 配位子として H₂O を有する Ni (μ -S)₂(μ -X)Ru 錯体を合成し、水中・常温・常圧で H₂ をヘテロリティックに活性化し、架橋ヒドリド配位子を持つ Ni (μ -H)Ru 錯体の単離に成功した (図 2j)。

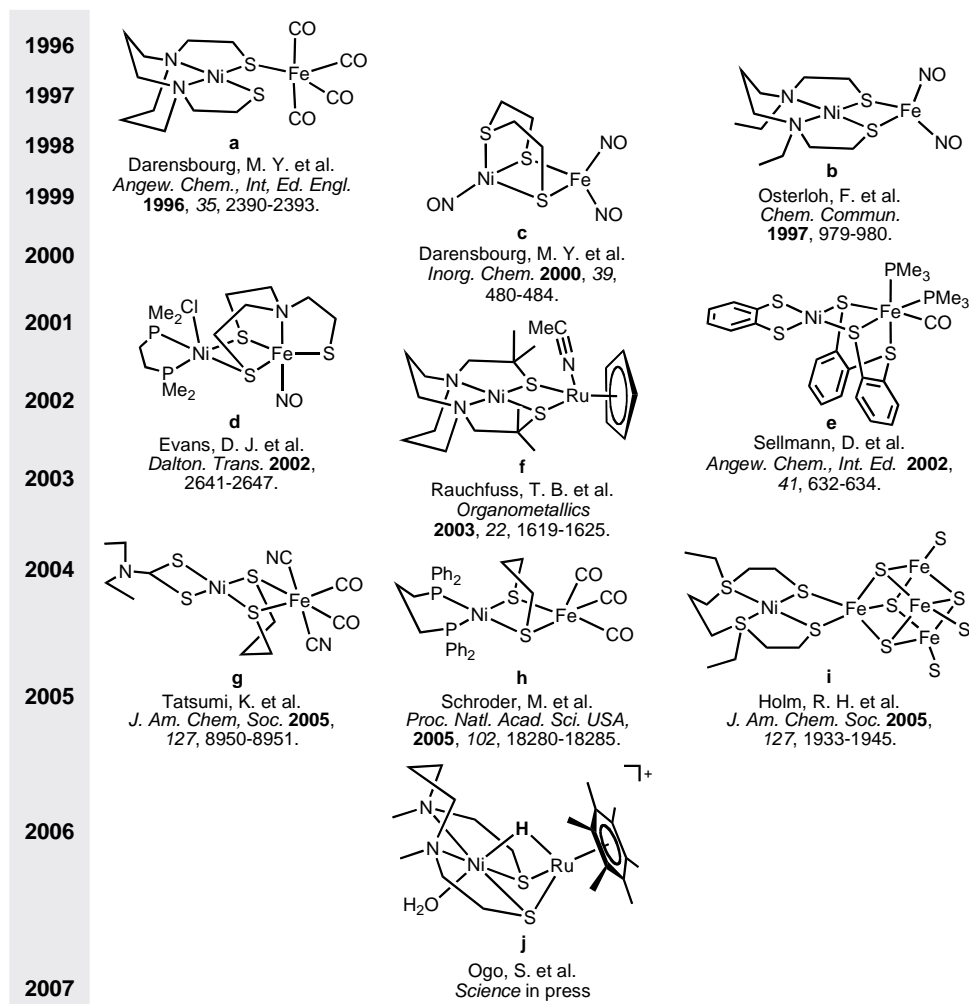


図 2. [NiFe]ヒドロゲナーゼの代表的なモデル錯体

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

ヒドロゲナーゼの Ni (μ -S)₂(μ -X)Fe ユニットが H₂ を活性化するメカニズムの解明

- ・ 10 年後までに解決・実現が望まれる課題

水中・常温・常圧で H₂ をヘテロリティックに活性化し、電子を取り出す。

キーワード

水素・水中・電子・ヒドリド・ヒドロゲナーゼ

(執筆者：小江 誠司)