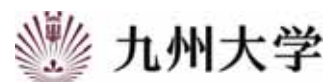


解禁時間：

テレビ・ラジオ・WEB 平成 19 年 4 月 27 日（金）午前 3 時
新聞 平成 19 年 4 月 27 日（金）付朝刊



九州大学広報室

〒812-8581 福岡市東区箱崎 6-10-1

TEL:092-642-2106 FAX:092-642-2113

MAIL:koho@jimu.kyushu-u.ac.jp

URL:<http://www.kyushu-u.ac.jp/>

PRESS RELEASE (2007/04/25)

国立大学法人九州大学
独立行政法人科学技術振興機構
独立行政法人日本原子力研究開発機構

水素活性化酵素のモデル化に成功 (水素エネルギー研究開発へ応用)

概要

国立大学法人九州大学（総長 梶山千里、以下「九州大学」という）と独立行政法人科学技術振興機構（理事長 沖村憲樹、以下「JST」という）、独立行政法人日本原子力研究開発機構（理事長 岡崎俊雄、以下「原子力機構」という）は、共同で水素活性化酵素である [NiFe] ヒドロゲナーゼ（Ni = ニッケル、Fe = 鉄）の水素活性化状態のモデルとなる化合物の合成と、その構造解析に成功しました。この研究成果は、2007 年 4 月 26 日 午後 2 時（米国東部時間）に Science オンライン版にて公開され、2007 年 4 月 27 日（米国東部時間）発行の Science 誌に掲載されます。

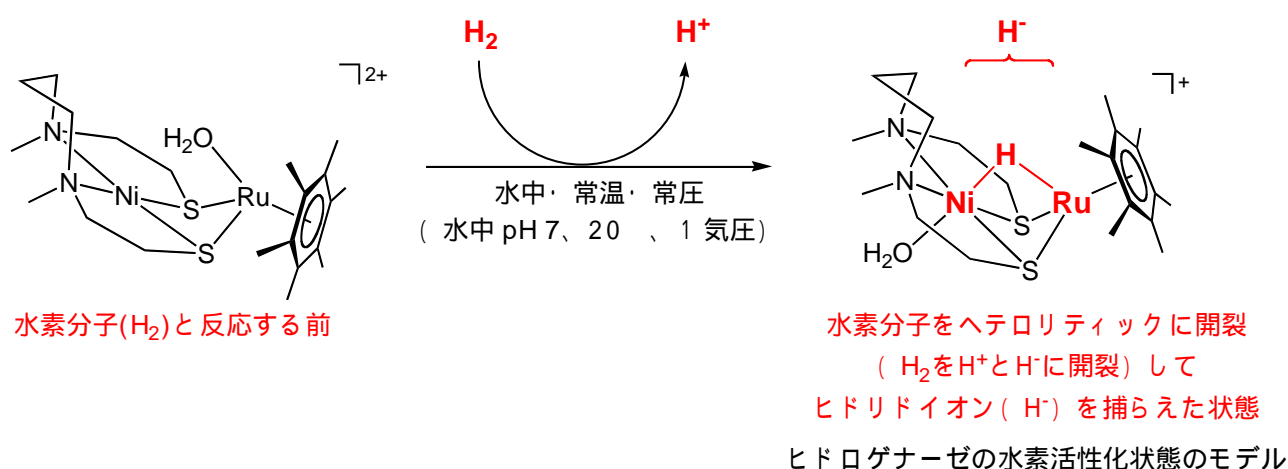
本研究は、JST 戦略的創造研究推進事業ナノテクノロジー分野別バーチャルラボの研究領域「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」と、文部科学省科学研究費補助金・特定領域研究 460「均一・不均一系触媒化学の概念融合による協奏機能触媒の創成」（協奏機能触媒）の研究の一環として、九州大学の小江誠司（おごうせいじ）教授を中心としたグループが、大阪大学および兵庫県立大学と協同で行ったものです。

背景

天然の酵素である [NiFe] ヒドロゲナーゼ（注 1）は、水中・常温・常圧下で水素分子 (H_2) を、プロトン (H^+) とヒドリドイオン (H^-) 又は、2 プロトン ($2H^+$) と 2 電子 ($2e^-$) へ変換します（注 2、3）。このように、水素分子を単に燃やしてエネルギー源として利用するだけでなく、水素分子をヒドリドイオンまたは、電子として自由自在に利用することのできる [NiFe] ヒドロゲナーゼは、水素エネルギー研究開発への応用という観点から注目されています。特に、[NiFe] ヒドロゲナーゼの水素活性化状態（注 4）の構造は、人工的な水素活性化触媒の開発のヒントになると考えられています。そのような [NiFe] ヒドロゲナーゼの水素活性化状態の有力な候補として、ニッケルと鉄が、水素で架橋された Ni-H-Fe 構造が提唱されてきました。しかし、このような構造を持つ化合物はこれまで知られておらず、[NiFe] ヒドロゲナーゼによる水素活性化のメカニズムは謎に包まれていました。

内 容

九州大学の小江誠司（おごうせいじ）教授を中心とする研究グループは、鉄の代わりに同族元素であるルテニウム（Ru）を用い（注5）、水中・常温・常圧下で、[NiFe]ヒドロゲナーゼの水素活性化状態のモデル化合物（Ni-H-Ru）の合成に成功しました（下図参照）。このことは、モデル化合物が水素分子をヘテロリティックに活性化（水素分子をプロトンとヒドリドイオンに開裂）し、ヒドリドイオン（H⁻）をニッケル（Ni）とルテニウム（Ru）の間で捕らえたことを意味します。モデル化合物の構造は、水素原子に対して感度の高い中性子構造解析（注6）により明らかにしました。この結果より、[NiFe]ヒドロゲナーゼによる水素活性化においても、本研究と同様のメカニズムで水素分子が活性化されることが強く示唆されます。

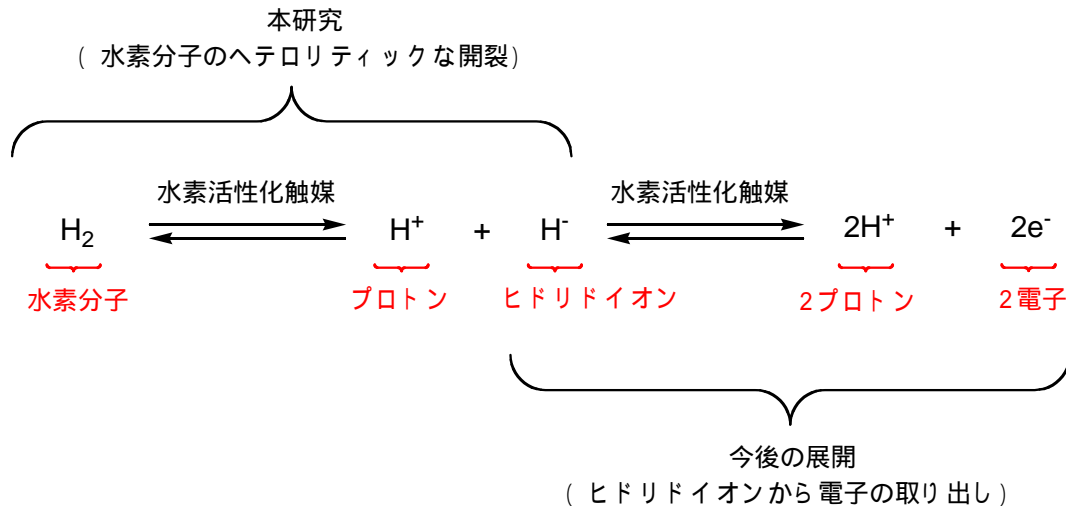


効 果

本研究によって[NiFe]ヒドロゲナーゼの水素活性化状態の構造は Ni-H-Fe であることが強く示唆されました。これにより、[NiFe]ヒドロゲナーゼによる水素活性化のメカニズムの解明が大きく進展すると期待されます。さらに、本研究の成果は、天然の酵素である[NiFe]ヒドロゲナーゼを範とする新しい水素活性化触媒の開発、および水素エネルギー研究開発への応用につながるものと期待されます。

今後の展開

今後は、本研究で示した水素活性化状態 (Ni-H-Ru) から、2 電子 ($2e^-$) を取り出す系の構築を進めます。最終的には、水中・常温・常圧という温和な条件で、水素分子 (H_2) をヒドリド (H^-) 源、および電子 (e^-) 源として自在に使用できる水素活性化触媒の開発にチャレンジします。



水中・常温・常圧という温和な条件

研究領域

JST 戦略的創造研究推進事業 チーム型研究 (CREST)

ナノテクノロジー分野別バーチャルラボ

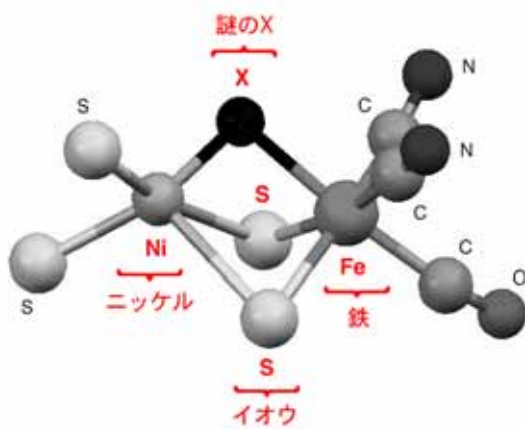
研究領域: 「環境保全のためのナノ構造制御触媒と新材料の創製」(研究総括: 御園生 誠)

研究課題名: 水中での精密分子変換を実現するナノ遷移金属触媒創製

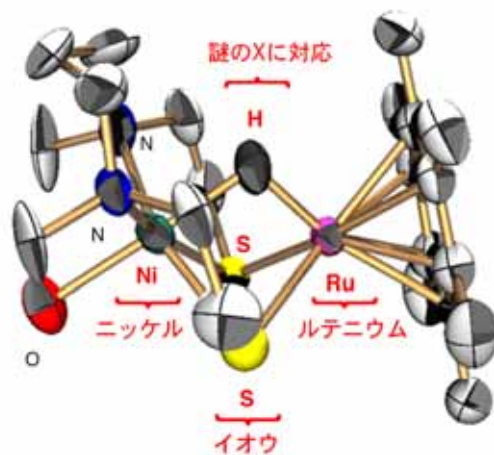
研究実施期間: 平成14年度~平成19年度

用語解説

(注1) ヒドロゲナーゼは、その活性中心にニッケル (Ni) と鉄 (Fe) を含む [NiFe] ヒドロゲナーゼと、2つの鉄を含む [FeFe] ヒドロゲナーゼに2種類に分類できます。1995年に Fontecilla-Camps らによって、[NiFe] ヒドロゲナーゼの結晶構造が明らかにされました(下図 a)。それによると、[NiFe] ヒドロゲナーゼの活性中心の構造は2つのイオウ (S) と、1つの謎の X がニッケルと鉄を架橋した $\text{Ni}(\mu\text{-S})_2(\mu\text{-X})\text{Fe}$ 構造です。謎の X 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^- (ヒドリドイオン) であると考えられています(下図 b)。



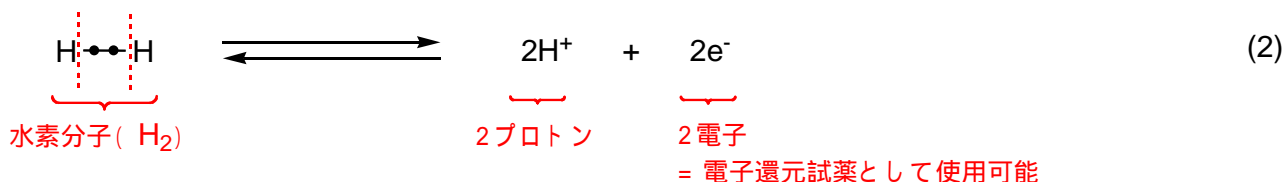
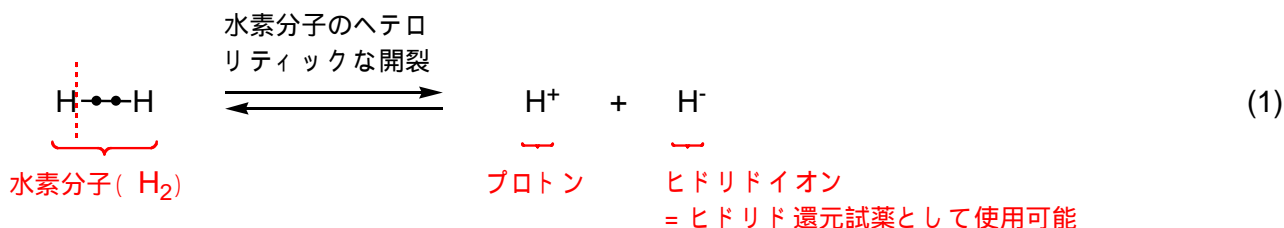
(a) 天然の酵素である [NiFe] ヒドロゲナーゼの活性中心の構造



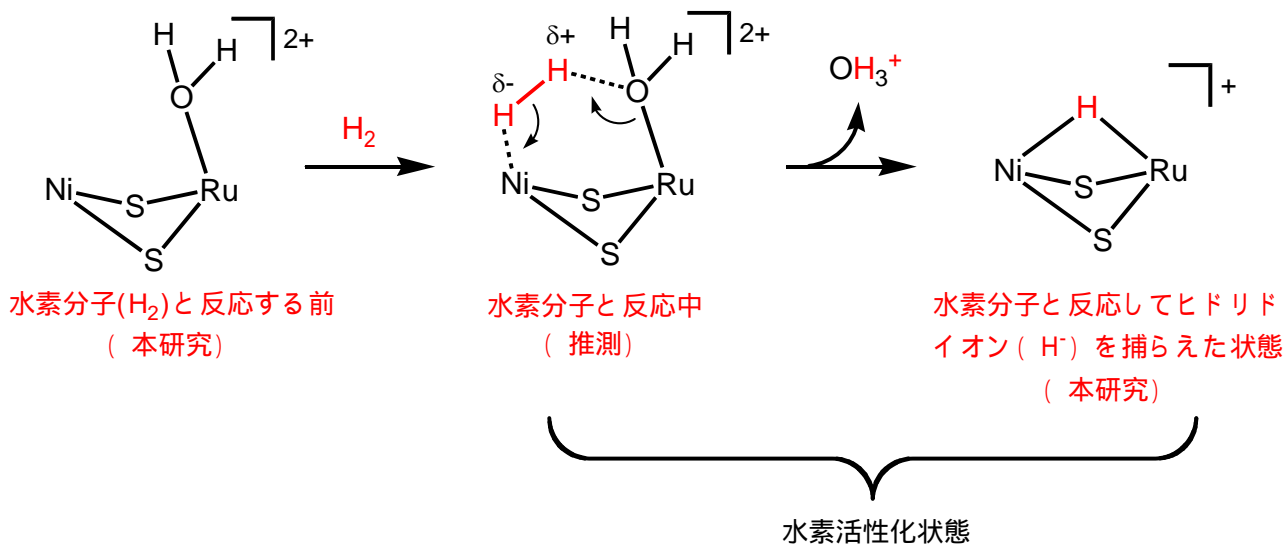
(b) 本研究で合成した [NiRu] 化合物 (水素活性化状態のモデル化合物: $\text{X} = \text{H}$) の構造

(注2) 「ヒドリドイオン (= 水素化物イオン = H^-)」とは、マイナスの電荷を持つ水素イオンのことです。

(注3) 「水素分子 (H_2) を、プロトン (H^+) とヒドリドイオン (H^-) へ変換」とは、下記1式のことです。「水素分子のヘテロリティックな開裂」と言います。「水素分子 (H_2) を、2プロトン (H^+) と2電子 (e^-) へ変換」とは、下記2式のことです。



(注4) 「水素活性化状態」とは、酵素又はモデル化合物において、水素分子が開裂（本研究では、水素分子がプロトンとヒドリドイオンにヘテロリティックに開裂）する状態のことです（下図参照）。



(注5) これまでにヒドロゲナーゼの活性中心と同様の $\text{Ni}(\mu\text{-S})_2\text{Fe}$ ユニットを持つ化合物を用いて H_2 を活性化し、 Ni-H-Fe 化合物を合成した例はありません。なぜなら、そのような化合物は空気中の酸素に不安定であると考えられるからです。本研究では、試行錯誤の結果、鉄の代わりに同族元素であるルテニウムを用い比較的安定な Ni-H-Ru 化合物の合成に至りました。

(注6) 「中性子構造解析」とは、単結晶に中性子を照射することで得られた散乱中性子から、単結晶を構成する分子の詳細な3次元構造を得る分析法です。原子、分子が規則正しく並ぶことで形成された「単結晶」に中性子を照射すると、隣り合う分子で散乱された中性子同士が干渉することで「ブラッグ反射」と呼ばれる回折模様が多数得られます。このブラッグ反射の強度を測定し、計算機で解析を行うことで単結晶を構成する分子の3次元構造を得ることができます。同様の実験はX線でも行われていますが、X線の散乱強度が原子の持つ電子の数で決まるのに対し、中性子の散乱強度は原子核と中性子との相互作用の強さで決まります。すなわち、X線では電子を多く持つ金属原子がはっきり見えるのに

対し、中性子では中性子との相互作用が強い水素原子等をはっきりと見ることができます。このため、中性子回折は水素の位置の決定に重要な役割を果たします。特に今回の研究で構造決定したもののように金属原子のすぐ隣に水素原子が位置するような化合物では、X線では金属原子からの散乱が水素原子に比べて極めて大きいため水素原子の有無が不明瞭になります。これに対し、中性子では水素原子が2個の金属原子を架橋している様子を明確に観察できました。

お問い合わせ先

小江 誠司(おごう せいじ)

九州大学未来化学創造センター 教授

TEL : 0 9 2 - 8 0 2 - 3 2 9 5 FAX : 0 9 2 - 8 0 2 - 3 3 0 8

E-mail : ogo-tcm@mbox.nc.kyushu-u.ac.jp

安藤 利夫(あんど う としお)

独立行政法人科学技術振興機構 研究プロジェクト推進部 特定領域担当

TEL : 0 4 8 - 2 2 6 - 5 6 2 3 FAX : 0 4 8 - 2 2 6 - 5 7 0 3

【報道担当】

九州大学 広報室 臼杵純一

TEL : 0 9 2 - 6 4 2 - 2 1 0 6 FAX : 0 9 2 - 6 4 2 - 2 1 1 3

独立行政法人科学技術振興機構 広報・ポータル部 広報課 福島三喜子

TEL : 0 3 - 5 2 1 4 - 8 4 0 4 FAX : 0 3 - 5 2 1 4 - 8 4 3 2

独立行政法人日本原子力研究開発機構 広報部 報道課 西川信一

TEL : 0 2 9 - 2 8 2 - 9 4 2 1 FAX : 0 2 9 - 2 8 2 - 4 9 3 4