

平成22年5月13日現在

研究種目：特定領域研究

研究期間：2006～2009

課題番号：18065017

研究課題名（和文）生体機能を範とする水中物質変換反応の開発

研究課題名（英文）Development of Bio-inspired Catalytic Reactions in Water

研究代表者

小江 誠司 (SEIJI OGO)

九州大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：60290904

研究成果の概要（和文）：本研究は、「水中・常温・常圧での水素分子の活性化」という新しい分野を開拓し、クリーンエネルギー変換システム実現への新しい道筋を提示した。本研究の業績は、化学、環境、エネルギーの分野において基礎的研究を実用的応用への発展に結びつける上で多彩な貢献を果たすものである。具体的には、ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼを範としたニッケル・ルテニウムモデル錯体を用いて、「水中・常温・常圧で水素分子のヘテロリティックな活性化を経由する触媒的な電子抽出」に初めて成功した。

研究成果の概要（英文）：The catalytic mimic of hydrogenase has been a long-standing challenge in the study of activation of hydrogen gas. The NiRu model complexes mimic the major features of hydrogenase, that is: heterolytic hydrogen activation, electron extraction, and simultaneous isotope exchange. The key mechanistic aspects are the proton-like character of the hydride intermediate, the activation of a second molecule of hydrogen gas during each cycle, and the possibility of positive ion exchange, which produces simultaneous, not sequential isotope exchange.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	34,400,000	0	34,400,000
2007年度	10,400,000	0	10,400,000
2008年度	10,400,000	0	10,400,000
2009年度	10,400,000	0	10,400,000
年度			
総計	65,600,000	0	65,600,000

研究分野：錯体化学

科研費の分科・細目：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

キーワード：水中・水素・電子・錯体・触媒

1. 研究開始当初の背景：21世紀の最重要課題であるエネルギー・資源・環境問題を解決するために、生命の機能原理を抽出・応用し、生命機能を凌駕する生体模倣機能触媒化学の創成は重要であった。また、生体模倣機能

触媒の創成は、分子触媒や固体機能触媒の開発に多大に影響を与えるだけでなく、多金属機能触媒における金属の役割・作用機構の解析にも強く関連することから協奏機能触媒化学の共通学術基盤の確立に必要不可欠で

あった。

2. 研究の目的：本研究の命題は、「選択性に優れかつ環境負荷の少ない触媒反応の開発」であり、次世代の「バイオインスパイアード触媒」を創製することであった。具体的な目的は、「将来のエネルギー源としての水素を、温和な条件（水中・常温・常圧）で活性化し、電子を取り出す生体模倣機能触媒の開発」であった。

3. 研究の方法：天然の硫酸還元菌から単離した酵素である「ニッケル・鉄ヒドロゲナーゼ」と、合成した「ニッケル・ルテニウムモデル錯体」の「構造」と「機能」を比較検討するという戦略で研究を進めた。

4. 研究成果：本研究は、「生体機能を範とする水中物質変換反応の開発」と題し、「Bioinspired Catalysis」を独自の手法で進めた。その結果、水素からプロトンと電子への活性化を行う酵素であるニッケル・鉄ヒドロゲナーゼ（[NiFe]hydrogenase）を範にし、「水中・常温・常圧で水素分子のヘテロリティックな活性化を経由する触媒的な電子抽出」に世界で初めて成功した。

本研究成果を、社会・国民に発信した【二度のプレスリリース】、【文部科学省科研費NEWS】、【雑誌特集号の刊行】を以下に記す。

(1) 【プレスリリース】日時：平成19年4月25日、場所：九州大学伊都キャンパス、説明者：小江誠司（九州大学未来化学創造センター教授）、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。タイトル：「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。

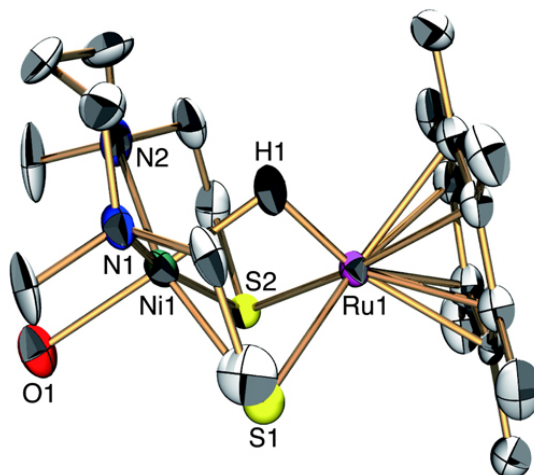


図1 本研究で開発した協奏機能触媒（Science 2007, 316, 585-587）。

(2) 【プレスリリース】日時：平成20年8月7日、場所：九州大学伊都キャンパスビッグオレンジ、説明者：小江誠司（九州大学未来化学創造センター教授）、解禁時間：テレビ・ラジオ・WEB平成20年8月9日（土）午前10時、新聞平成20年8月9日（土）付朝刊。タイトル：「水中・常温・常圧で水素から電子を取り出すニッケル系触媒の開発に成功（誰も想像しなかった電子取り出しのメカニズム）」、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）は、水中・常温・常圧で水素から電子を取り出すニッケル系触媒（ニッケル-ルテニウム複合触媒）の開発に世界で初めて成功しました。そして、その触媒反応がこれまでの燃料電池（燃料極）や水素活性化酵素（ヒドロゲナーゼ）で考えられてきたものとは全くちがうメカニズムで進行することを明らかにしました。この研究成果は、2008年8月9日午前10時（日本時間）に日本化学会速報誌Chemistry Letters オンライン版にて公開されます。本研究は、九州大学グローバルCOEプログラム「未来分子システム科学」（拠点リーダー君塚信夫）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）」（代表者碓屋隆雄）の研究の一環として、九州大学の小江誠司（おごうせいじ）教授のグループが九州大学伊都キャンパスおよび福岡市産学連携交流センターで行ったものです。

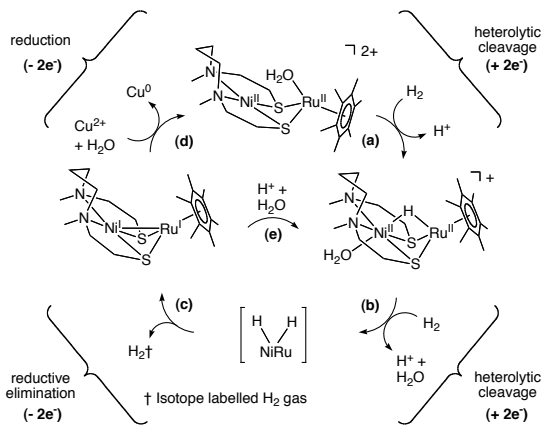


図2 「水素のヘテロリティックな活性化を二回経由する水素からの電子抽出サイクル (ステップ a、b、c、d)」と「HDとD<sub>2</sub>が同時に生成する H<sub>2</sub>/D<sub>2</sub>O 同位体交換サイクル (ステップ b、c、e)」。

(3) 【文部科学省科研費 NEWS】 2009 VOL. 1 p. 9 で紹介：平成 18-21 年度 特定領域研究「生体機能を範とする水中物質変換反応」。

図3 文部科学省科研費 NEWS 2009 VOL. 1 p. 9

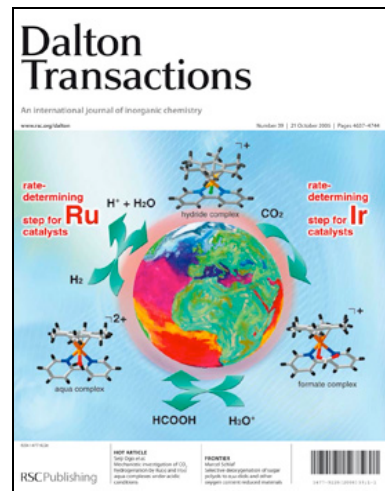
(4) 【雑誌特集号の刊行】 2010 年 3 月 28 日、英国王立化学会 Dalton Transactions 誌より、小江がゲストエディターとして、「Bioinspired Catalysis」の特集号を刊行した。本特定領域のメンバー7名 (小江、碓屋、溝部、久枝、中島、松本、伊東) から本特定領域の代表的成果となる論文が寄せられた。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 (計 15 件)

- (1) Ogo, Seiji;\* Kabe, Ryota; Hayashi, Hideki; Harada, Ryosuke; Fukuzumi, Shunichi.\* Mechanistic Investigation of CQ Hydrogenation by Ru(II) and Ir(III) Aqua Complexes under Acidic Conditions: Two Catalytic Systems Differing in the Nature of the Rate Determining Step. Dalton Transactions (2006), (39), 4657-4663. 査読あり。

Dalton Transactions Hot Article, Top 10 Most-Accessed Articleに選ばれる。Chemical Scienceで紹介。【Cover】に選ばれる。



- (2) Uehara, Keiji; Fukuzumi, Shunichi;\* Ogo, Seiji.\* Synthesis and Crystal Structure of a New Water-soluble Sulfur-containing Palladacyclic Diaqua Complex. Journal of Organometallic Chemistry (2007), 692(1-3), 499-504. 査読あり。

- (3) Ogo, Seiji;\* Kabe, Ryota; Uehara, Keiji; Kure, Bunsho; Nishimura, Takashi; Menon, Saija C.; Harada, Ryosuke; Fukuzumi, Shunichi; Higuchi, Yoshiki; Ohhara, Takashi; Tamada, Taro; Kuroki, Ryota. A Dinuclear

Ni( $\mu$ -H)Ru Complex Derived from H<sub>2</sub>. Science (2007), 316(5824), 585-587. 査読あり。

Science Perspective, Angewandte Chemie, International Edition, 2007, 46, 8942-8944 Highlight, C&EN NEWS, Chemistry World, 日刊工業新聞、西日本新聞で紹介。

- (4) Kure, Bunsho; Fukuzumi, Shunichi; Ogo, Seiji. \* A New Water-soluble and Acid-stable Dinuclear Organoiridium Dinitrate Complex. Chemistry Letters (2007), 36(12), 1468-1469. 査読あり。
- (5) Kure, Bunsho; Matsumoto, Takahiro; Ichikawa, Koji; Fukuzumi, Shunichi; Higuchi, Yoshiki; Yagi, Tatsuhiko; Ogo, Seiji. \* pH-Dependent Isotope Exchange and Hydrogenation Catalysed by Water-soluble NiRu Complexes as Functional Models for [NiFe]hydrogenases. Dalton Transactions (2008), (35), 4747-4755. 査読あり。

Dalton Transactions Hot Article, Top 10 Most-Accessed Articleに選ばれる。  
Chemical Scienceで紹介。

- (6) Matsumoto, Takahiro; Kure, Bunsho; Ogo, Seiji. \* Extraction of Electrons from H<sub>2</sub> with a Ni<sup>I</sup>Ru<sup>I</sup> Catalyst. Chemistry Letters (2008), 37(9), 970-971. 査読あり。

毎日新聞、日経新聞、西日本新聞、読売新聞、日本化学会のホームページ、Chemistry LettersのEditorial 2009で紹介。

- (7) Kanemitsu, Hironobu; Uehara, Keiji; Fukuzumi, Shunichi; Ogo, Seiji. \* Isolation and Crystal Structures of Both Enol and Keto Tautomer Intermediates in a Hydration of an Alkyne-carboxylic Acid Ester Catalyzed by Iridium Complexes in

Water. Journal of the American Chemical Society (2008), 130(50), 17141-17147. 査読あり。

- (8) Ichikawa, Koji; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji. \* Critical Aspects of [NiFe]hydrogenase Ligand Composition. Dalton Transactions (2009), (22), 4304-4309. 査読あり。
- (9) Ogo, Seiji \* Electrons from Hydrogen Chemical Communications (2009), (23), 3317-3325. 査読あり。

Feature Articleに選ばれる。文部科学省、科研費 NEWS 2009 VOL.1 p.9、平成18-21年度 特定領域研究「生体機能を範とする水中物質変換反応」で紹介。【Cover】に選ばれる。



- (10) Kizaki, Tetsuro; Abe, Takeru; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji. \* A pH-Stable Ruthenium(II)-based Sensing System for Dissolved Dinitrogen. Chemistry Letters (2010), 39(2), 128-129. 査読あり。

Chemistry LettersのEditor's Choiceに選ばれる。

- (11) Zheng, Chunbai; Inoki, Daisuke; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji. \* An Acid-Stable Organoruthenium Complex Suitable as a Bidentate Building

Block. Chemistry Letters (2010), 39(2), 130-131. 査読あり。

- (12) Kizaki, Tetsuro; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji. \* Dissolved  $N_2$  Sensing by pH-dependent Ru Complexes. Dalton Transactions (2010), 39(5), 1339-1344. 査読あり。
- (13) Zheng, Chunbai; Kim, Kyoungmok; Matsumoto, Takahiro; Ogo, Seiji. \* The Useful Properties of  $H_2O$  as a Ligand of a Hydrogenases Mimic. Dalton Transactions (2010), 39(9), 2218-2225. 査読あり。
- (14) Ichikawa, Koji; Nonaka, Kyoshiro; Matsumoto Takahiro; Kure, Bunsho; Yoon, Ki -Seok; Higuchi, Yoshiki; Yagi, Tatsuhiko, Ogo, Seiji. \* Concerto Catalysis - Harmonising [NiFe]hydrogenase and NiRu Model Catalysts. Dalton Transactions (2010), 39(12), 2993-2994. 査読あり。

Dalton Transactions Themed issue on Bioinspired Catalysis (小江がゲストエディター) . 【Cover】に選ばれる。



- (15) Kanemitsu, Hironobu; Harada, Ryosuke; Ogo, Seiji. \* A Water-soluble Iridium(III) Porphyrin. Chemical Communications (2010), 46(18), 3083-3085. 査読あり。

Chemical Communications Hot Article  
に選ばれる。

[学会発表] (計 41 件)

- (1) 表題: Aqueous Hydrogenation of Carbon Dioxide Catalyzed by Water-Soluble Aqua Complexes under Acidic Conditions  
場所: アメリカ、ハワイ、ホノルル  
発表先: Pacificchem 2005  
年月日: 平成 17 年 12 月 13 日～平成 17 年 12 月 23 日  
形式: 口頭発表  
発表者: 小江誠司
- (2) 表題: 水中での水素分子の活性化—検討の経過と結果—  
場所: 福岡、九州大学  
発表先: 特定領域研究「協奏機能触媒」第 3 回公開シンポジウム  
年月日: 平成 19 年 12 月 13 日～平成 19 年 12 月 14 日  
形式: 口頭発表  
発表者: 小江誠司
- (3) 表題: Activation of Hydrogen in Water  
場所: アメリカ、モンタナ、モンタナ大学  
発表先: International Symposium on Bioorganometallic Chemistry (ISBOMC' 08)  
年月日: 平成 20 年 7 月 6 日～平成 20 年 7 月 10 日  
形式: 口頭発表 (招待講演)  
発表者: 小江誠司
- (4) 表題: 水中での水素の活性化  
場所: 沖縄、琉球大学  
発表先: 2008 年度錯体化学若手の会夏の学校  
年月日: 平成 20 年 7 月 30 日～平成 20 年 8 月 1 日  
形式: 口頭発表 (招待講演)  
発表者: 小江誠司

- (5) 表 題 : Hydrogen Activation in Water  
場 所 : 石川、金沢大学角間キャンパス  
発表先 : 第 58 回錯体化学討論会「New Paradigm of Bioinorganic Chemistry」  
年月日 : 平成 20 年 9 月 20 日～平成 20 年 9 月 22 日  
形 式 : 口頭発表 (英語セッション、招待講演)  
発表者 : 小江誠司
- (6) 表 題 : 水素からの電子抽出  
場 所 : 札幌、北海道厚生年金会館  
発表先 : 第 21 回万有札幌シンポジウム  
年月日 : 平成 21 年 7 月 4 日  
形 式 : 口頭発表 (招待講演)  
発表者 : 小江誠司
- (7) 表 題 : Electrons from Hydrogen  
場 所 : カナダ、アルベルタ、バンフ  
発表先 : Japan-Canada Coordination Space Symposium (JaCCS 2009)  
年月日 : 平成 21 年 7 月 9 日 (発表日)  
年月日 : 平成 21 年 7 月 8 日～平成 21 年 7 月 11 日 (開催日)  
形 式 : 口頭発表 (招待講演)  
発表者 : 小江誠司
- (8) 表 題 : Electrons from Hydrogen - A Remarkable Insight into Hydrogenase  
場 所 : 愛知、名古屋大学  
発表先 : 14th International Conference on Biological Inorganic Chemistry (14th ICBIC)  
年月日 : 平成 21 年 7 月 27 日 (発表日)  
年月日 : 平成 21 年 7 月 25 日～平成 21 年 7 月 30 日 (開催日)  
形 式 : 口頭発表 (招待講演)  
発表者 : 小江誠司

[図書] (計 2 件)

- (1) 小江誠司「生体機能を範とする水中物質変換反応の開発」ファインケミカル (シーエムシー出版) 2007, Vol. 36, No. 6, 58-64.
- (2) 小江誠司「水素の世界」ものづくり化学の不思議と夢 (クバプロ) 2007, 58-63.

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名 称 : ヒドリド金属錯体および低原子価金属錯体、並びにそれらを用いて、水素分子から電子を取り出す方法、基質を水素化する方法、および重水素から水素を製造する方法  
発 明 者 : 小江誠司 (90%)・大場智之 (10%)  
権 利 者 : 国立大学法人九州大学・チッソ株式会社  
種 類 : 特許  
番 号 : 2008-58438  
出願年月日 : 平成20年3月7日  
国内外の別 : 国内

○取得状況 (計 0 件)

[その他]  
ホームページ等  
<http://web.cstm.kyushu-u.ac.jp/ogo/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者  
小江 誠司 (SEIJI OGO)  
九州大学・大学院工学研究院・教授  
研究者番号 : 60290904
- (2) 研究分担者 : なし。  
(3) 連携研究者 : なし。