

令和 6 年 6 月 23 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14648

研究課題名(和文) 酵素と金属錯体触媒の活性点近接化による選択的酸化反応

研究課題名(英文) Proximity Effect of Enzymes and Metal Complex Catalysts on Selective Oxidation

研究代表者

田部 博康 (Tabe, Hiroyasu)

京都大学・高等研究院・特定講師

研究者番号：50803764

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本課題は、金属錯体や酵素からなる複合型触媒を調製すること目的とする。採択後、研究代表者が異動した研究室は、加熱融解し、凝固により再度結晶となる配位高分子の合成を得意としている。この材料を利用すれば、より合理的に異種触媒を同時固定し、触媒機能を融合させることができると考えた。プロトン(H<sup>+</sup>)伝導性配位高分子ガラスに鉄錯体を固定した複合型触媒を調製し、可視光応答型CO<sub>2</sub>還元反応に用いた。その結果、ガラス膜厚とCO<sub>2</sub>還元生成物であるCOの収量が比例することが分かった。この結果は、透明なガラス内部に固定された触媒まで光が届いたこと、CO<sub>2</sub>やH<sup>+</sup>がガラス膜を輸送されて内部で反応したことを示している。

研究成果の学術的意義や社会的意義

触媒担体は繰返し使用に置ける堅牢性、不溶性に着目して選定されることが多かったが、活性点を近接化する、あるいは担体のもつイオン伝導性や内部での基質拡散性を積極的に利用する例は少なかった。ガラス相のイオン伝導体に触媒を固定することで、当初課題名に掲げた通り、触媒活性点と機能性成分の近接化を実現できた。研究表題にある選択的酸化反応も、金属錯体を固定化した配位高分子ガラス膜を触媒として進行することを見出している(学会発表済)。

CO<sub>2</sub>還元反応、選択的酸化反応とも炭素循環社会の実現に資するものであり、本科研費課題で取り組んだ研究は社会的意義が大きいものであると確信している。

研究成果の概要(英文)：The aim of this Kakenhi project is preparation of composite catalysts consisting of multiple catalytic moieties such as metal complexes and enzymes. Glassy coordination polymers are good candidates to be used to simultaneously immobilize multiple catalytic components more rationally to integrate their catalytic functions. A proton (H<sup>+</sup>) conducting coordination polymer glass was chosen as a support of iron (Fe) complex acting as CO<sub>2</sub> reduction under the visible-light irradiation. The CO<sub>2</sub> reduction requires the supply of H<sup>+</sup>, indicating that the catalysis enhancement is expected by the immobilization in H<sup>+</sup>-conductive materials. The results of photocatalytic reactions showed that the yield of carbon monoxide (CO) was proportional to the thickness of the glass membranes. The results indicates that light reached the Fe-complex catalysts fixed on subsurface of the transparent glass and CO<sub>2</sub> and H<sup>+</sup> were reacted in the subsurface.

研究分野：錯体化学

キーワード：固定化触媒 酸化還元 光触媒 配位高分子

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

本課題は、金属錯体や酵素からなる複合型触媒を調製し、多段階反応を進めることを目的とする。この目的を達成するためには、(1) 酵素や金属錯体を単一の担体に固定すること、(2) 担体内部で酵素と金属錯体は狙った間隔で配置され、逆反応や副反応なく多段階反応を進行させること、の2つが重要となる。特に、酸化還元反応を多段階で進める場合は、容易に逆電子移動反応が起こることが問題となる。しかし、通常の多孔性担体に酵素と金属錯体を同時に導入、固定すると、担体内で混合物となってしまいうので都合が悪い。したがって、用いる担体の選定が非常に重要となる。

### 2. 研究の目的

当初、大きな空孔をもつ酵素をそのまま担体として利用する、メソポーラスシリカなどの無機担体を使用することを考えていた。しかし、研究代表者の異動にともない新たに所属することとなった研究室は、加熱融解し、凝固により再度結晶となる配位高分子の合成を得意としている。この材料を利用すれば、より合理的に異種触媒を同時固定し、触媒機能を融合させることができると考え、この方法も併せて検討することとした。

### 3. 研究の方法

酵素を固定化するために条件を検討するため、天然の金属酵素の補因子としてよく見られる鉄ポルフィリン錯体を配位高分子担体に固定することを試みた。具体的には、5,10,15,20-テトラフェニル-21H,23H-ポルフィン塩化鉄(III) (以下 Fe(TPP)Cl) と H<sup>+</sup>伝導体として近年報告された配位高分子 {Zn(HPO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(ImH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>} (ImH<sub>2</sub>= プロトン化イミダゾール、図 1A、以下 ZnPIIm) に着目した。ZnPIIm は融点まで加熱すると液体に相転移するため、任意の形状への成型、触媒成分の添加は容易である。また、液体状の配位高分子を急冷(ガラス化)すれば、ZnPIIm 内部に触媒成分を固定化できる。

調製した触媒の評価は、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)光還元反応により行った。Fe(TPP)Cl は本反応の有効な触媒として機能するとともに、d10 金属イオンである Zn<sup>2+</sup>からなる配位高分子ガラスは透明であるため高い可視光透過性を有する。

### 4. 研究成果

ZnPIIm 結晶(198.0 mg)に Fe(TPP)Cl(2.0 mg)を混合し、180°C まで加熱し粘性の高い液体を得た。余分な液体を挿取り機で除去したのち、透明基板上で冷却した。走査型電子顕微鏡(SEM)観察より、平滑な表面(図 1B、C)と、3~9 μm の膜厚を有する ZnPIIm ガラス膜が得られたことを確認した(図 1D、E、F。以下、Fe(TPP)Cl/g-ZnPIIm)。粉末 X 線回折測定から、ZnPIIm は完全にガラス化したこと、Fe(TPP)Cl も結晶が完全に溶解しガラス中に分散していることが分かった。また、3~26 μm の範囲で Fe(TPP)Cl/g-ZnPIIm 膜の厚さを自在に制御できることがわかった。g-ZnPIIm-9 は可視域に吸収を持たず、カバーガラスから剥離した g-ZnPIIm-9 は6時間で0.3 μmol の CO<sub>2</sub> 透過性を示すことを確認した。これらの結果は、Fe(TPP)Cl/g-ZnPIIm 膜が光 CO<sub>2</sub> 還元触媒として適していることを示唆している。

Fe/g-ZnPIIm-*n*、犠牲的還元剤である 1,3-ジメチル-2-アリル-2,3-ジヒドロ-1H-ベンゾ[d]イミダゾール(BIH、32 mM)を含む CO<sub>2</sub> 飽和アセトニトリル:水混合溶液(99.5:0.5 v/v, 11.0 mL)に含浸し、可視光を48時間照射することで光 CO<sub>2</sub> 還元反応を進めた。光照射開始から48時間の二酸化炭素(CO)生成量から、触媒活性と膜厚は比例することが分かった(図 1d)。一方、Fe(TPP)Cl 分子数あたりの初速度、TOF は *n* に関わらず同じであった(それぞれ  $2.1 \times 10^{-2} \mu\text{mol h}^{-1}$ 、 $1.2 \text{ h}^{-1}$ )。このことは、CO<sub>2</sub> や BIH が Fe/g-ZnPIIm-*n* 膜内に浸透して反応したことを示している。また反応後の分光学的測定および SEM 観察の結果から、Fe(TPP)Cl/g-ZnPIIm 膜の厚さやガラス構造が維持されていることが分かった。本成果は、下記の通り査読済み原著論文として公開されている(H. Izu, H. Tabe et al., Inorganic Chemistry, 2023, 62, 11342–11349)。

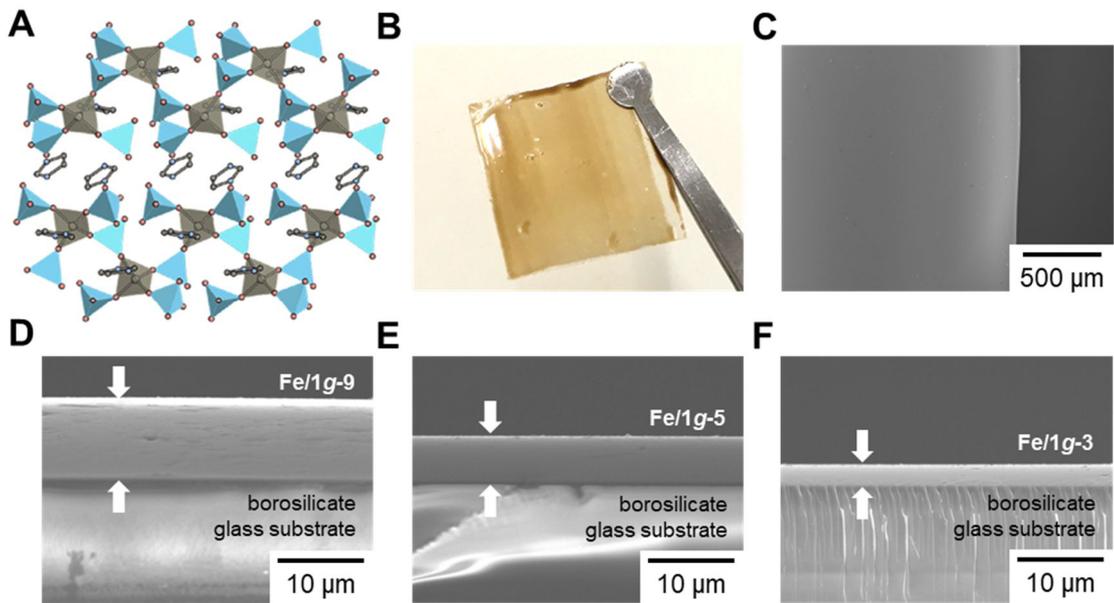


図 1. (A)  $\{Zn(HPO_4)(H_2PO_4)_2(ImH_2)\}_n$  ( $ImH_2 =$  プロトン化イミダゾール) の結晶構造 (グレー四面体: Zn、青四面体: P、黒: C、赤: O)、(B)  $Fe(TPP)Cl/g-ZnPIm$  膜、その (C) 表面走査型電子顕微鏡像および (D-F) 断面像。D、E、F はそれぞれ膜厚が 9、5、3  $\mu m$  のものである。

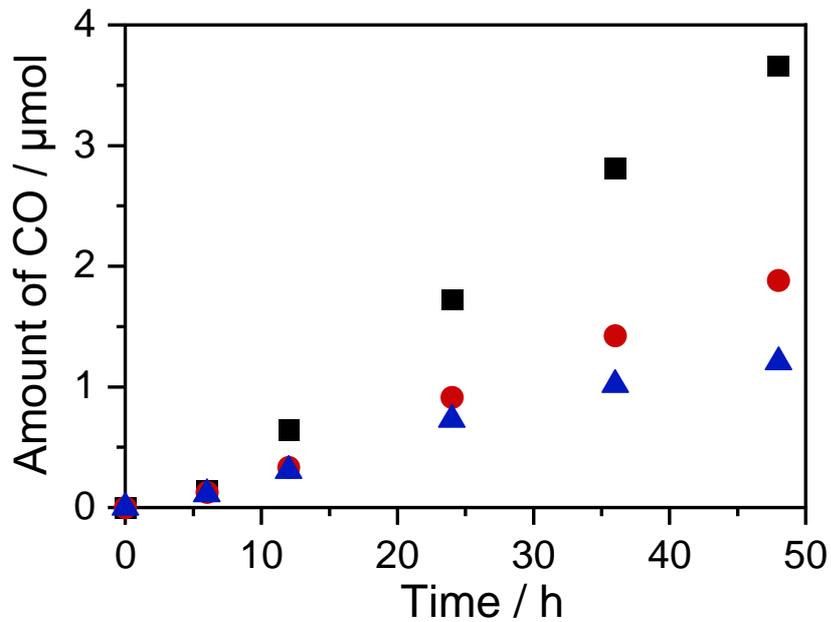


図 2.  $Fe(TPP)Cl/g-ZnPIm$  ( $2.2\text{ cm} \times 2.2\text{ cm}$ ) を犠牲的還元剤である BIH を含むアセトニトリルに浸漬し、 $CO_2$  雰囲気下可視光を照射した際の一酸化炭素 (CO) 生成量。□、●、▲ はそれぞれ膜厚が 9、5、3  $\mu m$  の  $Fe(TPP)Cl/g-ZnPIm$  を用いた際の生成量を示す。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計12件（うち査読付論文 12件 / うち国際共著 1件 / うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Fan Zeyu, Wei Yong-Sheng, Tabe Hiroyasu, Nakatani Tomotaka, Das Chinmoy, Yamada Hiroki, Horike Satoshi	4. 巻 35
2. 論文標題 Formation of Porosity toward Acetylene upon Vitrification of Non-porous Photochromic Coordination Polymer Crystals	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry of Materials	6. 最初と最後の頁 3859 ~ 3866
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c03510	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Izu Hitoshi, Tabe Hiroyasu, Namiki Yuji, Yamada Hiroki, Horike Satoshi	4. 巻 62
2. 論文標題 Heterogenous CO2 Reduction Photocatalysis of Transparent Coordination Polymer Glass Membranes Containing Metalloporphyrins	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 11342 ~ 11349
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.inorgchem.3c00700	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Watanabe Yuki, Goto Tatsuhiko, Xia Jingxin, Ogiwara Naoki, Tabe Hiroyasu, Horike Satoshi, Noda Yasuto, Uchida Sayaka, Kageyama Hiroshi	4. 巻 52
2. 論文標題 Bismuth Substitution in HSB01 with Positively-charged Oxide Clusters	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 430 ~ 433
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.230077	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Tabé Hiroyasu, Seki Yusuke, Yamane Mari, Nakazono Takashi, Yamada Yusuke	4. 巻 14
2. 論文標題 Synergistic Effect of FeII and MnII Ions in Cyano-Bridged Heterometallic Coordination Polymers on Catalytic Selectivity of Benzene Oxygenation to Phenol	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 158 ~ 163
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcllett.2c02939	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Watcharatpong Teerat, Pila Taweesak, Maihom Thana, Ogawa Tomohiro, Kurihara Takuya, Ohara Koji, Inoue Tadashi, Tabe Hiroyasu, Wei Yong-Sheng, Kongpatpanich Kanokwan, Horike Satoshi	4. 巻 13
2. 論文標題 Coordination polymer-forming liquid Cu(2-isopropylimidazolate)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Chemical Science	6. 最初と最後の頁 11422 ~ 11426
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2sc03223f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Seki Yusuke, Tabe Hiroyasu, Yamada Yusuke	4. 巻 126
2. 論文標題 Mechanism for Catalytic Stability Enhancement of FeIII[CoIII(CN)6] by Doping Divalent Ions for Organophosphate Hydrolysis	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5564 ~ 5574
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.2c00772	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taba Hiroyasu, Yorozu Shoma, Yamada Yusuke	4. 巻 126
2. 論文標題 Heterogeneous Catalysis of Lanthanoid Ions for the Hydrolysis of p-Nitrophenyl Phosphate Enhanced by Incorporation to Cyano-Bridged Heterometallic Coordination Polymers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 4365 ~ 4373
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.1c10369	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Matsuoka Hikaru, Tomita Osamu, Tabe Hiroyasu, Suzuki Hajime, Yamada Yusuke, Abe Ryu	4. 巻 426
2. 論文標題 Cobalt Hexacyanoferrate as an Effective Cocatalyst Boosting Water Oxidation on Oxynitride TaON Photocatalyst Under Visible Light	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry	6. 最初と最後の頁 113753
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jphotochem.2021.113753	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Ikeyama Shusaku, Tabe Hiroyasu	4. 巻 4
2. 論文標題 Kinetic Analysis of Nitrite Reduction Reactions by Nitrite Reductase Derived from Spinach in the Presence of One-Electron Reduced Riboflavin	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sci	6. 最初と最後の頁 13
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/sci4010013	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Shimoyama Yoshihiro, Koga Kenji, Tabe Hiroyasu, Yamada Yusuke, Kon Yoshihiro, Hong Dachao	4. 巻 4
2. 論文標題 RuO2 Nanoparticle-Embedded Graphitic Carbon Nitride for Efficient Photocatalytic H2 Evolution	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 11700 ~ 11708
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.1c02301	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Yamaguchi Ryota, Tanaka Rika, Maetani Mayu, Tabe Hiroyasu, Yamada Yusuke	4. 巻 23
2. 論文標題 Efficient Capturing of Hydrogen Peroxide in Dilute Aqueous Solution by Co-crystallization with Amino Acids	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 CrystEngComm	6. 最初と最後の頁 5456 ~ 5462
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1CE00688F	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Taba Hiroyasu, Oshima Hiroyuki, Ikeyama Shusaku, Amao Yutaka, Yamada Yusuke	4. 巻 510
2. 論文標題 Enhanced Catalytic Stability of Acid Phosphatase Immobilized in the Mesospaces of a SiO2-nanoparticles Assembly for Catalytic Hydrolysis of Organophosphates	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Molecular Catalysis	6. 最初と最後の頁 111669
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mcat.2021.111669	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計23件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 田部博康、竝木裕司、伊豆仁、堀毛悟史
2. 発表標題 ポルフィリン錯体を含む配位高分子ガラスを不均一触媒とした二酸化炭素還元
3. 学会等名 第132回触媒討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 竝木裕司、田部博康、伊豆仁、堀毛悟史
2. 発表標題 Heterogeneous Catalysis of Coordination Polymer Glass Membranes for Photocatalytic CO <sub>2</sub> reduction
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田部博康、ATTAWILAI Karnjana、堀毛悟史
2. 発表標題 Eutectic Systems of Coordination Polymer Crystal Mixtures
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 影山こと葉、西口大智、田部博康、堀毛悟史
2. 発表標題 Thermal behavior and lithium-ion conductivity of dinitrile-based metal-organic frameworks
3. 学会等名 錯体化学会第73回討論会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田部博康、竝木裕司、伊豆仁、堀毛悟史
2. 発表標題 Photocatalysis of coordination polymer glass membranes involving metalloporphyrins for CO <sub>2</sub> reduction
3. 学会等名 Asian Conference of Coordination Chemistry 9 (国際学会)
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 竝木裕司、田部博康、堀毛悟史
2. 発表標題 光触媒型膜-電極接合体へのプロトン伝導性配位高分子の適用
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 田部博康、ATTHAWILAI Karnjana、堀毛悟史
2. 発表標題 配位高分子二元系の共融現象
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 佐藤敬、稲垣孝治、藤生浩綺、金甫根、田部博康、篠崎良太、深澤愛子、堀毛悟史、岡本拓巳
2. 発表標題 側鎖官能基を持つプロトン伝導性共有結合性有機構造体(COF)の合成と低湿下での水保持特性
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 藤生浩綺、金甫根、西尾隆宏、渡辺弘紀、田部博康、篠崎良太、堀毛悟史、岡本拓巳
2. 発表標題 プロトン伝導性共有結合性有機構造体(COF)膜の配向評価
3. 学会等名 日本化学会 第104春季年会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 田部博康、山田裕介
2. 発表標題 Synergistic effect of two metal ions with open sites in cyano-bridged coordination polymers for benzene oxygenation to phenol
3. 学会等名 MOF/COF-Taiwan 2023 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Sara Saif Ali Khalid AlShuraili, Hiroyasu Tabe, Satoshi Horike
2. 発表標題 CO2 Electrolysis by Iron-Porphyrin Complexes Incorporated in Coordination Polymer Glasses
3. 学会等名 日本化学会 第103春季年会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田部 博康
2. 発表標題 多孔性材料を利用した複合型光触媒系の構築
3. 学会等名 光機能材料研究会第90回講演会「光触媒研究の新展開そして未来へ」(招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田部 博康
2. 発表標題 ナノ空間材料を利用した複合型触媒系
3. 学会等名 石油学会ジュニア・ソサイアティ (JPIJS) コロキウム2022 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 影山 こと葉、Nattapol Ma、田部 博康、堀毛 悟史
2. 発表標題 結晶融解を示す配位高分子の合成とリチウムイオン伝導特性
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 浦井 一樹、伊豆 仁、田部 博康、堀毛 悟史
2. 発表標題 プロトン伝導性配位高分子ガラスの薄膜化
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 伊豆 仁、田部 博康、竝木 祐司、梶原 隆史、堀毛 悟史
2. 発表標題 金属錯体触媒を内包したガラス状配位高分子の調製
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 小原 広太郎、伊豆 仁、田部 博康、堀毛 悟史
2. 発表標題 鉄イオンと柔軟な架橋配位子からなる配位高分子の相転移挙動
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田部 博康
2. 発表標題 可視光応答型酸素発生反応を目指した配位高分子 金属硫化物複合体の調製
3. 学会等名 新学術領域研究「光合成分子機構の学理解明と 時空間制御による革新的光 物質変換系の創製」第4回最終公開シンポジウム
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Hiroyasu Tabe, Hiroyuki Oshima, Yusuke Yamada
2. 発表標題 Immobilization of acid phosphatase in mesospaces of silica-nanoparticles assembly to enhance catalytic stability
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田部 博康、大島 滉主、山田 裕介
2. 発表標題 多孔性シリカナノ粒子集合体への加水分解酵素の固定化による安定性向上
3. 学会等名 第128回触媒討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 向井 美樹, 田部 博康, 田中 里香, 山田 裕介
2. 発表標題 カウンターカチオンによるアニオン性配位高分子トポ ロジーの制御
3. 学会等名 錯体化学会第71回討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田部 博康
2. 発表標題 ボトムアップ型多孔性材料への加水分解酵素固定化による不均一触媒の調製
3. 学会等名 大阪市立大学人工光合成研究センター 第 1 回若手研究者研究発表会 (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Yusuke Seki, Hiroyasu Tabe, Yusuke Yamada
2. 発表標題 Catalytic stability of FeIII[CoIII(CN6)] enhanced by doping divalent metal ions for hydrolysis of organophosphates (6 /
3. 学会等名 18th Japan-Korea Sposium on Catalysis (18JKSC) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 触媒学会	4. 発行年 2023年
2. 出版社 朝倉書店	5. 総ページ数 544
3. 書名 触媒総合事典	

〔産業財産権〕

〔その他〕

Hiroyasu Tabe, Ph.D. | Horike Lab.  
<https://www.horike.icems.kyoto-u.ac.jp/members/hiroyasu-tabe>  
所属研究室ウェブサイト  
<https://www.horike.icems.kyoto-u.ac.jp/>  
所属研究機関研究者データベース  
<https://kdb.iimc.kyoto-u.ac.jp/profile/ja.c67a6ffe3e2c0fe6.html>  
researchmap  
<https://researchmap.jp/htabe>

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------