



## ● 生体“機能”から学ぶ触媒開発 公募C班 山口 晃

産業革命以降、人類のエネルギー源は石油や石炭などの化石燃料へとシフトし、それに伴い豊かな生活を手に入れた。一方、それと引き換えに環境汚染、石油の枯渇に対するエネルギー問題など、新たな課題に直面している。もちろん人類もただ手をこまねいていたわけではなく、これらに対する解決策を模索してきた。特に CO<sub>2</sub> の削減・変換技術に関してはそれこそ 100 年以上前から試行錯誤されており、様々な目覚ましい研究が報告されている。しかしながら、いまだ上記の課題が解決されているわけではなく、まだまだ新しい技術・材料の発展が望まれている。

これまで世界中の研究者がバルク・分子を問わず様々な物質を用いて CO<sub>2</sub> 還元触媒をデザインしてきたが、さて、どのようにしてそれらの触媒のデザイン戦略、元素の選択を行っているのだろうか？近年では計算科学と組み合わせたモデル計算により、どのような化合物が活性を有するか予め予測することが可能となってきたが、筆者はデザイン戦略の一つとして本学術領域の根幹でもある「生体から学ぶ」ということを挙げたいと思う。

言わずもがな、自然界では様々な酵素が非常に穏和な条件かつ高効率で化学反応を駆動し、しかも第一周期遷移金属や Mo、W などの豊富な元素しか用いていない。人工の触媒では貴金属が一般に高い触媒活性を示すが、(筆者が無知なだけかもしれないが)貴金属を酵素の活性中心に用いている生物は聞いたことがない。自然界の生物たちは何億年にもわたる自然淘汰という名の試行錯誤を積み重ね、限られた元素から最大の活性を引き出している。これから学ばない手はない。

CO<sub>2</sub> 固定としては光合成内における Rubisco が代表的だが、CO<sub>2</sub> 還元酵素として筆者が着目しているのが CO デヒドロゲナーゼ(CODH)という、CO<sub>2</sub> と CO の相互変換を行う酵素である。この酵素の活性中心は鉄、ニッケル、硫黄という、鉱物中にありふれた元素からなり、その構造の類似性からとある鉄-ニッケル硫化鉱物がこの酵素の起源ではないか、という説まである<sup>1)</sup>。筆者もこれらの鉱物(greigite, violarite)に焦点を当てて CO<sub>2</sub> 還元触媒開発を行ってきた<sup>2)</sup>。しかし、「構造が似ている」だけでは科学的な論拠としては乏しく、活性を引き出すことは出来ない。そこで、この酵素が「如何にして高い活性を達成しているか」に関して知見を得るため、CODH の反応機構、および材料科学における反応機構、二つの観点から考察を行った。その結果、硫化物上においては中間体へのプロトン付与が最大の障壁となっていること<sup>3)</sup>、一方で CODH 内ではアミノ酸残基が CO<sub>2</sub> へのプロトン付与

を担っていることが分かった<sup>4)</sup>。

そこで、合成した鉄-ニッケル硫化物を用いてプロトン付加が可能な分子の存在下において電気化学的 CO<sub>2</sub> 還元を試みたところ、この分子が存在しない条件と比較して CO<sub>2</sub> からギ酸の生成効率が向上することが分かった。さらに、その分子の pKa よりも高い pH、すなわちこの分子の官能基がプロトン化していない条件下において同様の実験を行ったところ、活性の向上がみられなかった。したがって、官能基のプロトン化状態が活性の向上に寄与していることが分かる。このことはまさに CODH 内でアミノ酸残基が果たしている役割と類似している。したがって、生体が有する「機能」を人工材料へと付与することで、鉄硫化物というありふれた物質から触媒としての機能を引き出したといえる。

なぜギ酸の生成効率が向上したのか？まだ推察の域は出ないが、恐らく中間体へのプロトン付与機構が変化したものと考えられる。諸説あるが、CO<sub>2</sub> が電気化学的に還元される際には、O にプロトン付加が起こった場合には CO が、C にプロトン付加が起こった場合にはギ酸が生成することが計算により明らかになっている<sup>5)</sup>。したがって、プロトン供与性分子を添加した際には、最初のプロトン付加の経路が O から C へと変化した可能性がある。今後は分光学的な手法を取り入れることで詳細を明らかにしていくと同時に、より高い活性を目指していきたい。このメカニズムの解明、ならびによりよい触媒開発においては A 班の生体における知見、B 班の優れた測定技術ならびに計算手法、そしてもちろん C 班の材料合成・光電気化学の知見は大きな助けとなり得る。

CO<sub>2</sub> 還元触媒、酸化触媒(可能なら水からの電子獲得)、光吸収材料を組み合わせることで、初めて完全な光-物質変換(の一つ)は完成される。本研究の最終目標は、これらを全て普遍元素からなる材料かつ安全な系によって構築することである。本研究での成果が、今後の光-物質変換系、ひいては人類の明るい未来へと貢献できることを願い、日々研究に励んでいる。

### 参考文献

- 1) M. J. Russell et al., *Acta. Biotheor.*, **2007**, *55*, 133
- 2) A. Yamaguchi et al., *Electrochim. Acta*, **2014**, *141*, 311
- 3) A. T. Landers et al., *ACS Energy Lett.*, **2018**, *3*, 1450
- 4) P. Amara et al., *Inorg. Chem.*, **2011**, *50*, 1868
- 5) J. T. Feaster et al., *ACS Catal.*, **2017**, *7*, 4822

新学術領域「革新的光物質変換」ニューズレター  
 第2巻・第4号(通算第16号)平成31年4月1日発行  
 発行責任者: 沈 建仁(岡山大学 異分野基礎科学研究所)  
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)  
<http://photoenergy-conv.net/>