

審査の結果の要旨

氏名 大岡 英史

本論文において、学位請求者（大岡英史）は多電子移動反応の制御因子を分光電気化学及び酵素遺伝学の観点から論じ、その内容について研究発表を行った。本論文の内容は以下の 5 章から構成されている。

第 1 章では研究の背景、目的、及び学位請求論文の概要が記述されている。特に多電子移動反応の重要性を人類社会の持続可能性向上という観点からのみならず、生体機能や生命活動の理解という観点からも述べているのは興味深い。また、既存の多電子移動論 (d-band 理論) の手法とその課題が詳説されており、以降の章における研究内容の意義付けが明確にされている。

第 2 章は、アモルファス型酸化イリジウム(IrO_x)の酸素発生機構をもとに、3d 金属触媒と 4d/5d 貴金属触媒の相違について論じたものである。既存の多電子移動論(d-band 理論) では、人工酸素発生触媒の中で高い活性を示す IrO_x と、その代替材料として期待されている MnO_2 との活性相違を説明することが困難である。そこで、 MnO_2 の律速段階が Mn^{2+} から Mn^{3+} を生成する金属イオンの価数変化であることに着想を得、両者の活性相違の起源は、電荷の貯蔵の容易さである、との仮説を立て、その検証を目的として IrO_x の酸素発生機構について検討を行った。その結果、 Ir^{3+} から Ir^{4+} 、そして Ir^{5+} を生成する電荷貯蔵は酸素発生の律速段階よりも有利な化学プロセスであることが分かった。また、*in situ* 光導波路分光測定を行った結果、律速段階は Ir^{5+} の電子状態変化であり、金属イオンの価数変化ではないことが明らかとなった。このような価数変化が律速とならない反応機構は MnO_2 とは対照的であるが、これは IrO_x をはじめとする 4d/5d 貴金属材料は、その低スピン電子配置により e_g 軌道に不対電子が含まれることが少ないためと考えられる。また、金属イオンの価数変化を有利に進めることで、反応速度がどのように変化するか、ということについても解析的に議論されており、「中間体の蓄積により速度論的活性向上が期待できる」、という新規モデルが提唱されている。これは熱力学を中心に構築されてきた既報の触媒設計指針とは全く異なるものであり、今後の多電子移動触媒開発への貢献が期待される。

第 3 章では、酸素発生触媒と組み合わせることを想定した、二酸化炭素還元についての検討が記載されている。大気中の二酸化炭素の還元による有用物質生産は現在大いに着目されている一方、水素発生反応との競合が大きな課題となっている。ここで、水素発生反応はプロトンが基質となる場合と、水分子自身が基質となる場合が考えられるにも関わらず、従来では両者が区別されてこなかったため、競合反応の選択性の pH 依存性など、実験事実を説明することが困難な報告が多数されている。そこで本章では、銅回転電極系を用いることで、水分子の還元、そしてプロトンの還元を区別し、それぞれにおける二酸化炭素還元との競合を評価した。その結果、プロトン還元は水分子の還元よりも活性化障壁が小さく、二酸化炭素の競合を受けない一方、プロトンの拡散が律速となるため、水素発生の主経路とならないことが明らかとなった。これは、二酸化炭素還元の選択性制御における局所 pH の重要性を示す結果であり、今後の選択性向上に対して重要な示唆を与えるモデルである。

第 4 章では、光化学系 II (PS II)、そしてシトクロム C オキシダーゼ (COX) についての酵素遺伝学的検討をもとに、酸素発生反応と酸素還元反応の可逆性・対称性について論じたものである。生体光合成酵素 PS II は酸素発生反応を、好気呼吸酵素 COX は酸素還元を担う酵素である。両反応は互いの逆反応であるため、d-band 理論からは同一の活性中心で駆動できることが予測される。しかし、実際には酸化マンガンに類似した活性中心が PS II で活用されているのに対し、COX はヘム鉄と銅を含む活性中心を有する。この相違について知見を得るため、酵素の遺伝子構造が安定性と関連するという着想のもと、遺伝子構造解析を行った結果、PS II は COX 以上に安定性を重視して最適化されたことが明らかとなり、このことからヘム鉄よりも酸化分解に安定な酸化マンガン類似の活性中心を選択したと考えられる。この安定性を重視した光合成戦略は、ミドリムシの光運動性における波長依存性とも共通していると考えられ、生体系における多電子移動制御の階層性を明らかにする結果である。

最後に第 5 章では、本研究の総括及び多電子移動反応と持続可能性についての展望が論じられている。

以上の内容から、本論文は多電子移動反応を新たな切り口から検討し、人工多電子移動触媒の設計指針を提供しただけでなく、生体多電子移動制御についても新たな知見を提供するものである。よって、本論文は、博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。