

工学部応用化学科第五講座 工学研究科生命・物質工学専攻 生命物理化学講座



研究室紹介

福住 俊 一*

1. はじめに

本講座は、この研究室紹介を執筆段階では応用化学科第五講座(工業物理化学)であり、平成6年5月に私が講座担当になりました。しかし、大学院重点化に伴い、平成7年度からは新たに設置される大学院専任専攻としての生命・物質工学専攻に所属し、講座名も生命物理化学講座に変更になります。こうした事情から研究室名を両方併記しました。

近年の目覚ましい科学技術の進歩により、各専門領域が深化するとともに、一方で従来の枠組みを越えた新たな学際領域が急速に発展しつつあります。特に生命と化学、物理との接点はいよいよ深まりつつあります。本講座では化学と物理の接点としての物理化学と、さらに生命との接点を探り、物理化学の立場から生命にどこまで近づけるかを指向した研究を進めています。

現在、職員は福住俊一教授、伊東忍助教授、末延知義助手の合計3名、また大学院生、学部4年生合わせて10名で研究を行っています。当研究室では田中敏夫名誉教授ご在任当時から、物理化学を基礎とした生体模倣化学(Biomimetic Chemistry)を中心に研究を行ってきました。生命現象が化学反応から成り立つことは言うまでもありませんが、その化学反応は高度に完成

された生体触媒である酵素により制御されています。また、その酵素は補酵素があってはじめて駆動するものが多くあります。特にニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD)補酵素およびその還元体NADH(図1)は生体内の電子伝達を司る重要なものであり、我々の生命の維持はまさにこの補酵素の働きによるものです。生体内の電子の伝達機構を知ることは、生命現象を理解する上で大切であるのみならず、エネルギー・資源問題の解決にもつながる重要な研究課題です。電子伝達は電子移動により起こりますが、化学反応の中で最も基本的な反応である電子移動が、最も高度に制御された生体反応においても基本となります。当研究室では以下に述べるように、様々な電子移動反応機構の解明とその制御に関する研究を行い、その電子移動化学の研究成果を基に、化学がどこまで生命現象にせまれるか、またいかに生体の模倣から発展し、新たな創造へと研究を発展させることができるかを模索しています。

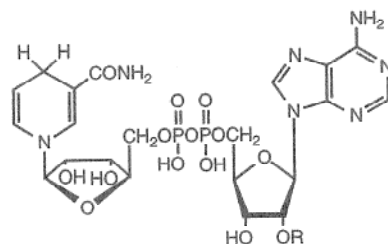


図1 代表的な補酵素 NADH: R=H, NADPH: R=PO₃H₂

2. 研究内容

1. 電子移動化学の基礎と応用

通常、電子移動反応は速い反応であり、そのため電子移動をさらに加速する触媒は必要がないと考えられていた。実際、電子移動が可逆な

* Shunichi FUKUZUMI

1950年1月18日生

昭和53年東京工業大学大学院理工学研究科修了

現在、大阪大学工学部、応用化学科、教授、工学博士、電子移動化学・物理化学

TEL 06-879-7368



場合、発エルゴン過程のとき ($\Delta G_{\text{e}}^0 < 0$) に電子移動が起こり、その速度は速い場合が多い。また、吸エルゴン過程の場合 ($\Delta G_{\text{e}}^0 > 0$) は、平衡が原系に偏るため反応は実際には起こらない。しかし、電子移動が不可逆の場合、すなわち結合開裂、生成を伴う場合は、電子移動が吸エルゴン過程であっても全体の反応は起こりうる。その場合、電子移動過程が触媒作用を受ければ、全体の速度が加速されることになる。このような電子移動過程に対する触媒作用は、生体内電子伝達系においても重要な役割を果たしていると考えられる。

一般に電子供与性分子の結合性軌道から電子が奪われた場合には、その化学結合が開裂する。また、電子受容性分子の反結合性軌道に電子が入った場合にもその化学結合が開裂する。従って、電子供与性分子から電子受容性分子への電子移動の結果、両者の化学結合が開裂し、新たな結合生成が起こる。同様な結合生成は協奏的にも起こりうるが、電子移動は分子間の相互作用が非常に小さくても起こる点に最大の特長がある。また、電子移動過程を制御する因子については理論的解明が進んでいるため、その反応設計は精密に行うことが可能である。ちなみに1992年度のノーベル化学賞は電子移動理論の確立に顕著な功績のあったカリフォルニア工科大学のマーカス教授に与えられている。しかし、多くの化合物について、その電子移動特性（結合の開裂様式、酸化還元電位、再配列エネルギーなど）はまだわかっていない。また、電子移動過程を触媒分子により制御し、さらに後続反応も含めた精密な反応設計をするとなると、研究課題はまだ非常に多い。

当研究室ではこうした観点から、電子移動過程を制御して新規な効率的酸化還元反応を開発することを目的に、これまで電子移動機構および電子移動に対する触媒作用に関する一連の研究を行ってきた。その研究成果の一部を例示する。

- (1) NADH 補酵素モデル化合物の電子移動酸化機構の解明：ラジカルカチオンの EPR 測定に初めて成功、その構造・電子状態と反応性との関係を明らかにした。

- (2) NADH 補酵素モデル化合物から酸素分子への非酵素的電子伝達に成功
- (3) アルコール脱水素酵素のモデル化に成功
- (4) 熱および光電子移動に対する金属イオンおよびプロトンの触媒作用を初めて明らかにし、それを利用した新しい種々の酸化還元反応系を開発
- (5) フラビン補酵素モデル化合物による新たな光触媒作用機構の解明
- (6) 電子移動による金属-炭素結合の活性化とその利用
- (7) 電子移動過程を含む種々のラジカル連鎖反応機構の解明とその応用
- (8) 電子移動過程に対する反応場の効果：DNA 反応場、マイクロポーラスクリスタル反応場など
- (9) 電荷移動錯体の電子移動反応中間体としての役割一負の温度効果の発見

2. 新しい電子伝達分子の開発と応用

生体内酸化還元過程に係わる補酵素は NADH やフラビンの他にも、新規な補酵素がいくつか発見されている。当講座の伊東助教授は応用精密化学科の大城名誉教授の研究室（現小松研究室）に助手として在籍した時期から、これらの複素環オルトキノン構造を有する新規な補欠分子族 PQQ（ピロロキノリンキノン）および TTQ（トリプトファントリプトフィルキノン）などを取り上げ（図2）、それらの機能解明と応用について一連の研究を精力的に進めてきた。特に TTQ のモデル化に初めて成功し、その機能および生合成過程の解明に顕著な業績を挙げている。

当研究室ではさらに (1) PQQ 類縁体の新規光機能、(2) ガラクトース酸化酵素の新規な補

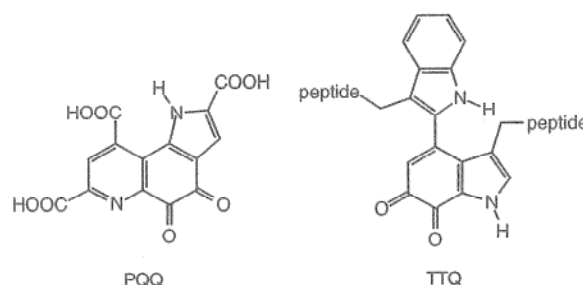


図2 新規補酵素 PQQ および TTQ

欠分子の機能解明と活性中心の精密モデル化, (3)新規補酵素類縁体の電子移動化学, (4)ドーパミンB-ヒドロキシラーゼの化学的シミュレーションなどについて有機化学, 錯体化学, 物理化学を総合した手法で強力に研究を推進している。

3. お わ り に

生命現象に学びながら, その科学的理解, さらに理想的には生命を越えるような新しい科学システムを創造するためには, 従来の研究分野の枠組みにとらわれず, 広く総合的な立場から研究を推進する必要を痛感しています。ただし, そのためにはある特定の新たな視点から研究を進めることも重要になります。当研究室では化学反応の中でも最も基本的である電子移動過程について研究を推進することが, 生命現象の理解, さらにその応用としての新たな創造に繋

がると考えています。また, 化学はあくまで物質が基本ですので, 有機・無機両方について分子・材料設計を行いながら研究を進める必要があります。従って, 私の電子移動化学を中心とする物理的・化学, 伊東忍助教授の有機合成化学, また末延知義助手(応用化学科足立研究室で博士取得)の無機材料化学の専門背景を融合して, 生命物理化学の新学際領域を発展させるべく意欲的に研究に取り組んでいます。また, 国際共同研究も積極的に行っています。これまで, フランス(マルセーユ大学), イタリア(Ancona大学)と共同研究を行い, 現在はドイツ(Technische Hochschule), アメリカ(ヒューストン大学)とも共同研究を行っています。さらに大学院重点化に伴う新たな物質・生命工学専攻の講座としての特色を最大限活用し, 生物・物理分野との共同研究にも積極的に取り組んでいきたいと考えています。

