

Academic Program [Oral A] | 17. Biofunctional Chemistry, Biotechnology : Oral A

📅 Tue. Mar 19, 2024 3:55 PM - 5:15 PM JST | Tue. Mar 19, 2024 6:55 AM - 8:15 AM UTC 🏢 H936(936, Bldg. 9 [3F])

[H936-2vn] 17. Biofunctional Chemistry, Biotechnology

Chair: Shunsuke Kato, Yutaka Amao

🇯🇵 Japanese

3:55 PM - 4:05 PM JST | 6:55 AM - 7:05 AM UTC

[H936-2vn-01]

Construction of copper-coordinated artificial metalloenzyme chemically modified with a pyridyl group for asymmetric reactions

○Hiroki Kubo¹, Ryusei Matsumoto¹, Yoshitsugu Morita¹, Nobutaka Fujieda^{1,2} (1. Osaka Metropolitan University, 2. Osaka Prefecture University)

🇯🇵 Japanese

4:05 PM - 4:15 PM JST | 7:05 AM - 7:15 AM UTC

[H936-2vn-02]

Creation of artificial metalloenzymes for stereoselective asymmetric reduction of a ketone compound

○Koki Matsumoto¹, Souto Kitazawa¹, Ryusei Matsumoto², Yoshitsugu Morita², Nobutaka Fujieda^{1,2} (1. Osaka Prefecture University, 2. Osaka Metro. Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:15 PM - 4:25 PM JST | 7:15 AM - 7:25 AM UTC

[H936-2vn-03]

Preparation and characterization of a cupin protein with native N-terminal on heterologous expression system

○Saito Morikawa¹, Ryusei Matsumoto², Yoshitsugu Morita², Nobutaka Fujieda^{1,2} (1. Osaka Pref. Univ., 2. Osaka Metropolitan Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:25 PM - 4:35 PM JST | 7:25 AM - 7:35 AM UTC

[H936-2vn-04]

Creation of a cupin protein bearing cross-linkage between selenocysteine and tyrosine residues

○Yuki Kinoshita¹, Hiroe Matsumoto¹, Yoshitsugu Morita¹, Nobutaka Fujieda¹ (1. Osaka Metropolitan University)

🇯🇵 Japanese

4:35 PM - 4:45 PM JST | 7:35 AM - 7:45 AM UTC

[H936-2vn-05]

Synthesis and reactivity evaluation of PEGylated artificial metalloenzymes

○Shogo Iwabuchi¹, Yoshitugu Morita², Nobutaka Fujieda^{1,2} (1. Osaka Pref. Univ., 2. Osaka Metro. Univ.)

🇯🇵 Japanese

4:45 PM - 4:55 PM JST | 7:45 AM - 7:55 AM UTC

[H936-2vn-06]

Creation of artificial hyperaccumulator using molybdenum binding proteins

○Kengo Kakiuchi¹, Keita Shimizu², Yoshitsugu Morita², Nobutaka Fujieda^{1,2} (1. Osaka Pref. Univ., 2. Osaka Metropolitan Univ.)

◆ English

4:55 PM - 5:05 PM JST | 7:55 AM - 8:05 AM UTC

[H936-2vn-07]

Synthetic Studies on Photoimmunotherapeutic Agents(VI):Synthesis of Bifunctional Silicon Phthalocyanines and Evaluation of Binding Activity for streptavidin

○Kanna Saito¹, Takahiko Matsushita^{1,2,3}, Tetsuo Koyama¹, Ken Hatano^{1,2,3}, Koji Matsuoka^{1,2,3} (1. Grad. Sci.&Engin. Saitama University, 2. Adv. Inst. Innov. Tech. Saitama University, 3. Strategic Res. Ctr. Saitama University)

◆ Japanese

5:05 PM - 5:15 PM JST | 8:05 AM - 8:15 AM UTC

[H936-2vn-08]

Visible-light controlled hydrogen production from formic acid with catalytic system of enzyme and platinum nanoparticles

○Shintaro Yoshikawa¹, Yutaka Amao² (1. Osaka City University, 2. Osaka Metropolitan University)

不斉反応のためのピリジル基で化学修飾した銅配位人工金属酵素の構築

(大阪公大院農¹・阪府大生命²) ○久保裕暉¹・松本隆聖¹・森田能次¹・藤枝伸宇^{1,2}
 Construction of copper-coordinated artificial metalloenzyme chemically modified with a pyridyl group for asymmetric reactions (¹Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University, ²Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University) ○Hiroki Kubo,¹ Ryusei Matsumoto,¹ Yoshitsugu Morita,¹ Nobutaka Fujieda^{1,2}

Artificial metalloenzymes, which combine a metal complex with a protein have attracted much attention since they can catalyze highly stereoselective reactions.¹⁾ We have constructed an artificial metalloenzyme that catalyzes stereoselective reactions by mutagenesis of TM1459, a protein with a metal-binding site consisting of a 4-His motif.²⁾ On the other hand, chemical modifications can modulate chemical environment beside amino acid substitutions. In this study, we report artificial metalloenzymes in which the vicinity of the active site of TM1459 are chemically modified with a pyridyl group and its enantioselectivity in Michael addition reaction (Fig. 1).

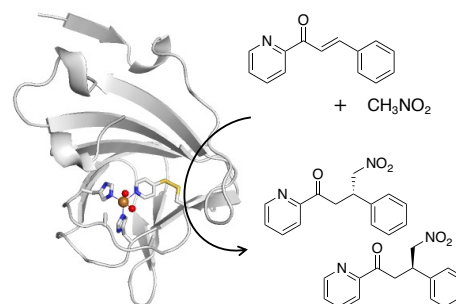


Fig. 1 Chemical modified TM1459 mutant and enantioselective Michael addition reaction.

First, an amino acid residue near the active center was replaced with cysteine and reacted with 4,4-dithiodipyridine (4-PDS). The chemical modification inversed the enantioselectivity of 3-His motif mutant. The chemically modified 2-His motif-bearing mutant showed excellent enantioselectivity (ee = 98%). X-ray crystallography revealed a structure of the chemically modified mutant.

Keywords : Artificial Metalloenzymes; Chemical modification; Asymmetric Reaction

金属錯体とタンパク質を組み合わせた人工金属酵素は、立体選択的な反応を遂行することから注目を集めている¹⁾。当研究室では、4-Hisモチーフの金属結合部位を持つタンパク質 TM1459 のアミノ酸を置換することで、立体選択的な不斉反応を触媒する人工金属酵素の構築を達成した²⁾。一方、化学修飾はアミノ酸の置換とは異なる反応場を構築することができる。そこで本研究では、TM1459 の活性中心近傍をピリジル基で化学修飾した人工金属酵素を調製し、それが触媒するマイケル付加反応の立体選択性について報告する (Fig. 1)。

まず、活性中心近傍のアミノ酸残基をシステインに置換し、4,4'-ジチオジピリジン (4-PDS) と反応させた。3-His モチーフ変異体は化学修飾により立体選択性が反転した。2-His モチーフの修飾体は高い立体選択性 (ee=98%) を示すことが明らかとなった。さらに、X 線結晶構造解析により、修飾体の立体構造を明らかにした。

1) F. Schwizer, T. R. Ward, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 142. 2) (a) N. Fujieda, S. Itoh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 7717. (b) N. Fujieda, *et al.* *Chem. Sci.*, 2023, 14, 3932.

立体選択的ケトン還元反応を触媒する人工金属酵素の創製

(阪府大生命¹・大阪公大院農²) ○松本航紀¹・松本隆聖²・森田能次²・藤枝伸宇²

Creation of artificial metalloenzymes for stereoselective asymmetric reduction of a ketone compound

(¹Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University,

²Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University) ○Matsumoto Koki,¹ Ryusei Matsumoto,² Yoshitsugu Morita,² Nobutaka Fujieda²

Recently, artificial metalloenzymes which synthesized metal complexes are incorporated into biomolecules have attracted attention as a new approach to green chemistry. TM1459 protein from *Thermotoga maritima* has highly thermal stability and a metal binding site consisting of four histidines. In this study, we attempted to create an artificial ketone reductase with not only high reactivity but also high stereoselectivity by mutating three of the four histidines to alanine at this metal binding site. By combining these mutants with organometallic complexes, we screened the asymmetric hydrogenation of ketones and choose several mutants that showed high selectivity.

Keywords : Artificial Metalloenzyme; Macromolecular ligand; Asymmetric hydrogenation

近年、金属錯体をタンパク質に導入した人工金属酵素¹⁾が有機合成の新たなアプローチとして注目されている。当研究室では超高熱菌由来の TM1459 タンパク質を用い、このタンパク質が持つ 4 つのヒスチジン残基からなる金属結合部位に、直接、金属イオンや金属錯体を結合させることで、より簡便に人工金属酵素を構築する手法を開発してきた。²⁾ 本研究では、第一配位圏にある 4 つのヒスチジン残基のうち 3 つをアラニンに変異させた変異体を構築し、Ru(*p*-cym)錯体、Ir(Cp*)錯体、Rh(Cp*)錯体を導入することで、立体選択的なケトンの不斉水素化反応のスクリーニングを行った。モデル基質としては 2,2,2-trifluoroacetophenone を用いた (図 1)。Ru(*p*-cym)錯体とともに H54A/H58A/H92A 変異体を添加した際にエナンチオ過剰率は 52%を示し、立体選択性が見られた。さらに、活性中心近傍にカルボン酸を持つアミノ酸を導入することでさらなる活性向上が観測された。本発表では、これらの結晶構造解析の結果や配位圏周辺の残基にさらなる変異を導入した変異体について議論する。

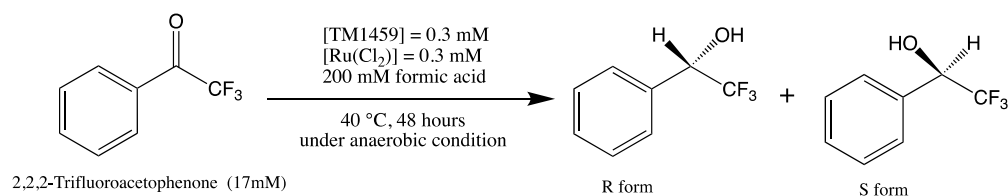


Fig 1. Aryl ketone reduction as a model reaction.

1) (a) F. Schwizer, T. R. Ward, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 142. (b) M. Hoarau, P. Faller, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 445. 2) (a) N. Fujieda, S. Itoh, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, **2017**, 139, 5149. (b) N. Fujieda, S. Itoh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 7717.

異種発現系による天然 N 末端配列を持つ Cupin タンパク質の調製と特性評価

(大阪府大生命¹・大阪公大院農²) ○森川才翔¹・松本隆聖²・森田能次²・藤枝伸宇^{1,2}

Preparation and characterization of a cupin protein with native N-terminal on heterologous expression system

(¹ Osaka Prefecture University, ² Osaka Metropolitan University) ○Morikawa Saito,¹ Ryusei Matsumoto,² Yoshitsugu Morita,² Nobutaka Fujieda^{1,2}

Recently, enzyme-based reaction systems have attracted much attention because stereo- or regio-selective chemical reactions can be achieved under mild conditions. In particular, metalloenzymes have achieved high selectivity in chemically difficult reactions. Thus, much research has been conducted on artificial metalloenzymes.¹⁾ In our laboratory, artificial non-heme metalloenzymes using the TM1459 protein from hyperthermophile have been developed that catalyze Michael addition reactions. During this research, it was suggested that the residual non-native sequence at the N-terminal side of the protein may affect the structure and reactivity.²⁾ In this study, we fused SUMO protein to N-terminal TM1459 and generated TM1459 with its native N-terminal sequence by SUMO cleavage reaction with Ulp1, a SUMO-specific protease. In this presentation, we will discuss the structure and reactivity of the native N-terminal TM1459.

Keywords : Artificial Metalloenzymes; Macromolecular Ligands; SUMO

近年、選択的な化学反応を温和な条件で達成できることから、酵素を用いた反応系が注目を集めている。特に金属酵素は、多くの反応において高い選択性を達成しており¹⁾、人工金属酵素にも注目が集まっている。当研究室においても、超好熱菌由来の TM1459 タンパク質を用い、マイケル付加反応などを触媒する人工非ヘム金属酵素を開発してきた。その中で、タンパク質の N 末端側に存在するタグ切断部位の残存が構造や反応性に影響を与える可能性が示唆され、詳細な特性評価のために余剰配列の残らない TM1459 精製系が必要と考えた。²⁾ 本研究では、生物に普遍的に存在するユビキチン様タンパク質 SUMO を TM1459 に融合したタンパク質を大腸菌で発現させた。さらに SUMO 特異的なプロテアーゼである Ulp1 によって SUMO 切断反応を行うことで、天然の N 末端配列を有する TM1459 を単離することを目指した。塩濃度などの最適化後、精製した SUMO-TM1459 融合タンパク質に対して Ulp1 を添加すると切断が見られ、天然の N 末端配列を有する TM1459 の生成が予想された。イオン交換クロマトグラフィーでの溶出位置はタグ残存型のものとほとんど変化がなかったものの、ESI-MS でその分子量を確認すると 13109 であり、計算値 13109 と一致した。本発表では、このようにして精製した N 末端天然型 TM1459 の構造や反応性について議論する予定である。

1) (a) F. Schwizer, T. R. Ward, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, 118, 142. (b) M. Hoarau, P. Faller, *et al.*, *Coord. Chem. Rev.* **2016**, 308, 445. 2) N. Fujieda, S. Itoh, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, 59, 7717.

セレノシステインとチロシン残基が架橋されたクピンタンパク質の創製

(大阪公大院農¹⁾) ○木下結貴¹・松本紘依¹・森田 能次¹・藤枝伸宇¹

Creation of a cupin protein bearing cross-linkage between selenocysteine and tyrosine residues (¹*Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University*) ○Yuki Kinoshita¹, Hiroe Matsumoto¹, Yoshitsugu Morita¹, Nobutaka Fujieda¹

Selenocysteine (SeCys) is the selenium analog of cysteine which is seen mainly in the active site of oxidoreductases such as glutathione peroxidase and thioredoxin reductase. Since its selenol moiety is more acidic and has lower redox potential than those of the thiol group of cysteine, it is quite reactive and susceptible to air-oxidation. Although SeCys are incorporated in specific proteins by a complicated translation machinery in natural system, the overproduction of several SeCys-containing proteins has been performed in the *E. coli* BL21(DE3) *cysE* mutant. On the other hand, we have created artificial metalloenzyme with a cross-linked structure between tyrosine and cysteine formed by post-translationally chemical modification, using cupin protein from hyperthermophiles as a starting point. In our previous study, we have shown that the 106th cysteine residue near the active center and the 60th tyrosine introduced by site-directed mutagenesis formed a cross-link. In this study, we tried to prepare a protein in which the 106th cysteine was replaced with selenocysteine. Here, we will report evaluation of the occurrence of SeCys-Tyr crosslinkage.

Keywords: *Selenocysteine; Post-translational chemical modification; Cross-link Formation*

セレノシステインは、システインのセレンアナログであり、グルタチオンペルオキシダーゼやチオレドキシン還元酵素など、酸化還元酵素の活性部位に存在している。セレノシステインの側鎖であるセレノール基は、システインのチオール基に比べて、酸解離しやすくかつ酸化還元電位が低いため、中性の水中でも反応性が高い。そのため、前述の酵素活性中心などにおいて触媒残基の一つとして機能している。また、天然においては、セレノシステインが複雑な機構でタンパク質に導入されることが知られている。しかしながら、大腸菌のシステイン要求株である BL21(DE3) *cysE* を用いるとシステイン非存在下では、システインの代わりにセレノシステインが導入されたタンパク質が生合成されることが知られている。¹⁾

一方、当研究室では超好熱菌由来のクピンタンパク質を土台として用い、翻訳後化学修飾を受けて形成されたチロシンとシステインとの架橋構造を持つ新たな人工金属酵素の開発を行ってきた。TM1459 クピンタンパク質の4つのヒスチジンのうち1つをアラニンに変異させるとともに、近傍にチロシンを導入したタンパク質を作成してきた。当研究室の先行研究では、このタンパク質に銅イオンを取り込ませることで、活性中心近傍に存在する106番目のシステイン残基と部位特異的変異により導入した60番目のチロシンが架橋を形成することを明らかにしている。そこで本研究では、セレノシステインに注目し、106番目のシステインをセレノシステインに置換したタンパク質を調製し、その架橋構造についての評価を行った。

1) (a) Sabine Müller *et al.*, *Biochem.*, **1994**, 33, 3404. (b) Marie-Paule Strub *et al.*, *Structure*, **2003**, 11, 1359.

PEG を結合した人工金属酵素の合成と反応性評価

(阪府大生命¹・大阪公大院農²) ○岩渕祥吾¹・松本隆聖²・森田能次²・藤枝伸宇²
 Synthesis and reactivity evaluation of PEGylated artificial metalloenzymes (¹*Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University*, ²*Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University*) ○ Shogo Iwabuchi,¹ Ryusei Matsumoto,² Yoshitsugu Morita,² Nobutaka Fujieda²

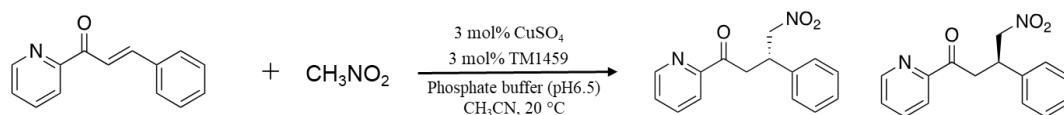
Artificial metalloenzymes are bio-hybrid catalysts that combine proteins and metal complexes.¹⁾ We have developed an artificial metalloenzyme using TM1459, a protein from hyperthermophiles.²⁾ On the other hand, modification of a protein with polyethylene glycol (PEG) stabilized the protein structure but reduced the activity.³⁾ In this study, we report preparation of artificial metalloenzymes with PEG site-specifically bound near the interface of the dimer or at a highly fluctuating position of TM1459 and reactivity in a stereoselective Michael addition catalyzed by the PEGylated artificial metalloenzyme (Scheme. 1).

First, the amino acid residue of TM1459(H52A/C106D) was replaced with cysteine and reacted with maleimide-terminated PEG. The PEGylated mutants were identified by SDS-PAGE analysis and size exclusion chromatography. The Michael addition reaction was performed using the PEGylated mutants. The PEGylation at K31C or E114C position in the TM1459 mutants enhanced the stereoselectivity.

Keywords : Artificial Metalloenzymes; Polyethylene Glycol; Stereoselective Michael Addition Reaction

人工金属酵素はタンパク質と金属錯体を組み合わせたバイオハイブリッド触媒である¹⁾。これまで我々は超好熱菌由来のタンパク質 TM1459 を用いた人工金属酵素を開発してきた²⁾。一方、ポリエチレングリコール (PEG) をタンパク質に結合するとタンパク質の構造は安定化されるが、活性が低下することが問題である³⁾。そこで本研究では、TM1459 の二量体の界面付近や揺らぎの大きい位置に部位特異的に PEG を結合させた人工金属酵素を合成した。それらを触媒に用いて、立体選択的なマイケル付加反応における反応性を明らかにすることを目的とした (Scheme. 1)。

まず、TM1459(H52A/C106D)の上述のアミノ酸残基をシステインに置換し、マレイミド基を末端にもつ PEG と反応させた。SDS-PAGE およびサイズ排除クロマトグラフィーにより、PEG が結合した変異体を同定した。得られた PEG 修飾体を用いて、マイケル付加反応を実施した。興味深いことに、TM1459 変異体の K31C あるいは E114C の位置で PEG を結合すると、立体選択性が向上することが明らかとなった。



Scheme 1. Michael addition reaction as a model reaction.

1) F. Schwizer, T. R. Ward, *et al.*, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 142. 2) N. Fujieda, *et al.*, *Chem. Sci.*, **2023**, *14*, 3932. 3) A. Zaghmi *et al. Mater. Today Chem.* **2019**, *12*, 121.

モリブデン結合タンパク質を利用した人工ハイパーアキュムレーターの創製

(大阪府大生命¹・大阪公大院農²) ○垣内 憲吾¹・清水 奎多²・森田 能次²・藤枝 伸宇^{1,2}

Creation of artificial hyperaccumulator using molybdenum binding proteins (¹Graduate School of Life and Environmental Sciences, Osaka Prefecture University, ²Graduate School of Agriculture, Osaka Metropolitan University) ○Kengo Kakiuchi¹, Keita Shimizu², Yoshitsugu Morita², Nobutaka Fujieda^{1,2}

Molybdenum is a rare metal with a high melting point and large electrical resistance. It is used in a variety of fields. However, the estimated amount of molybdenum deposits is highly limited. The methods of their recovery and collection are still required. The molybdenum storage protein from a nitrogen-fixing bacterium has heterohexameric structure consisting of α , β subunits. This protein has a large central cavity where molybdenum is incorporated and stored in the form of polyoxometalate, a polymerized form of molybdate. In this study, to create artificial hyperaccumulator, we co-expressed this protein and the ABC transporter that takes up molybdate simultaneously in *E. coli* strain BL21(DE3). We will discuss the cell membrane permeability of molybdate and the storage of molybdenum in the *E. coli* cell.

Keywords : *Hyperaccumulator, Molybdenum storage protein, ABC transporter*

モリブデン(Mo)は、前周期遷移金属に属するレアメタルの一種であり、高い融点および大きな電気抵抗を持つため、合金鋼や半導体基盤などに用いられる重要な資源である。しかし、モリブデンは地殻中の存在量が少なく偏在性のため、必ずしも安定した供給体制にあるとは言えない。また処理過程で行う焙焼による環境負荷も大きな問題である。そのため、低環境負荷・低コストでレアメタルを収集・再回収する方法が求められている。一方で、自然界に目を向けてみるとハイパーアキュムレーターと呼ばれる特定の金属を集積する生物が存在する。こういった背景のもと、本研究では、モリブデン酸(MoO_4^{2-})を蓄えることが可能なモリブデン貯蔵タンパク質(Mosto)に着目した。このモリブデン貯蔵タンパク質は、中心部分に大きな空洞を持っており、この空洞にモリブデンが取り込まれ、貯蔵される。先行研究において、*Azotbacter vinelandii* 由来 Mosto が、約 150 原子の Mo を貯蔵することが知られているものの、これらの貯蔵過程に関する詳細なメカニズムは解明されていない。本研究では、このタンパク質 Mosto と、モリブデンを取り込む ABC トランスポーターを大腸菌 BL21(DE3)株に共発現させ、人工のハイパーアキュムレーター創生を目指した。Mosto のみを発現させた細胞はモリブデン酸を取り込むことができなかったが、モリブデンを取り込む ABC トランスポーターである ModABC を発現させると 10 μM のモリブデン酸が 4.0 μM まで減少し、さらには共発現させると 0.24 μM まで減少した。本発表では取り込み機構など詳細を議論する予定である。

1) Ulrich, E., & Klaus, S., 2012. JACS, 134, 9768

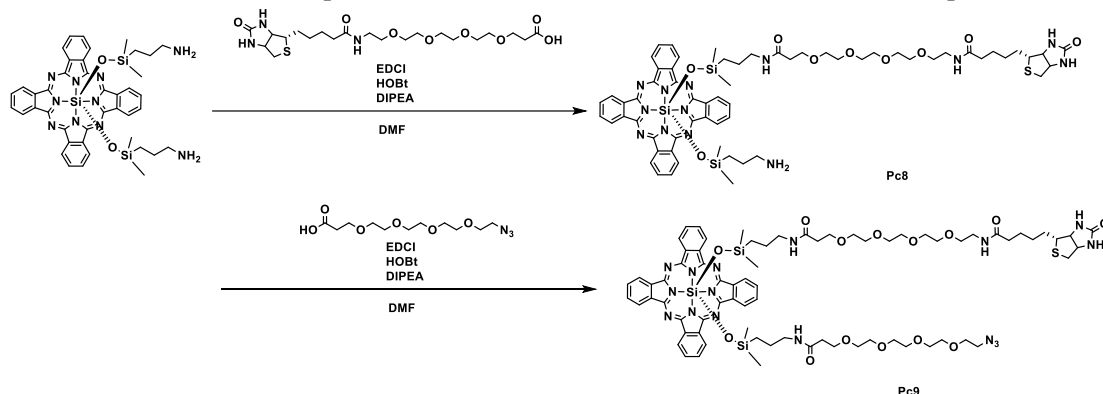
Synthetic Studies on Photoimmunotherapeutic Agents (VI): Synthesis of Bifunctional Silicon Phthalocyanines and Evaluation of Binding Activity for streptavidin

(¹Grad. Sci.&Engin. Saitama University, ²Adv. Inst. Innov. Tech. Saitama University, ³Strategic Res. Ctr. Saitama University) ○ Kanna Saito¹, Takahiko Matsushita^{1,2,3}, Tetsuo Koyama¹, Ken Hatano^{1,2,3}, Koji Matsuoka^{1,2,3}

Keywords: Silicon phthalocyanine; Photoimmunotherapy; Streptavidin; VHH antibody; Multivalent

Photoimmunotherapy is a cancer treatment for head and neck cancers. In this treatment, a drug called IR700, which has a silicon phthalocyanine (SiPc), is combined with IgG antibodies and administered to cancer patients. The drug then binds to EGFR on the surface of cancer cells, and irradiation of 690 nm light causes a photochemical reaction¹⁾. This reaction reduces the hydrophilicity of the drug and promotes partial cell breakdown and disappearance due to degeneration of antibody or aggregation of the drug²⁾. The advantage of this treatment is that it suppresses side reactions because of causing a photochemical reaction at the side of cancer cells, and research is being conducted as a new cancer treatment. However, the difficulty of preparation of the drug and its low water solubility are problems. In this study, use of selective reactions and synthesis of protein-containing silicon phthalocyanine (SiPc) derivatives were performed in order to solve above problems.

Compound **Pc8** was synthesized by amide condensation reaction of **Pc2** with Biotin linker containing PEG spacer³⁾. Subsequent condensation with an azide linker containing PEG spacer³⁾ with **Pc8** gave **Pc9**. In addition, the azide linker was condensed with **Pc2** to afford the corresponding bivalent azides. Furthermore, the synthesized compound (**Pc8** and **Pc9**) was reacted with streptavidin in buffer. The details of the results will be presented.



1) Y. Nakamura, *et al.*, *Molecular Cancer Therapeutics*, **2017**, *16*, 408-414.

2) M. Kobayashi, *et al.*, *ChemPlusChem*, **2020**, *85*, 1959-1963.

3) D. Li, *et al.*, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **2019**, *11*, 36435-36443.

酵素及び白金微粒子を触媒としたギ酸分解に基づく光制御型水素製造

(大阪市大¹・大阪公大²) ○吉川 真太郎¹・天尾 豊²

Visible-light controlled hydrogen production from formic acid with catalytic system of enzyme and platinum nanoparticles (¹*Osaka City University*, ²*Osaka Metropolitan University*)

○Shintaro Yoshikawa,¹ Yutaka Amao²

Hydrogen has been considered as a next-generation energy. However, it is gas under ambient conditions and has problems in terms of storage and transportation. Therefore, studies of hydrogen carriers, useful for hydrogen storage and shipping, have been widely developed. Especially, formic acid, synthesized from hydrogen and carbon dioxide and decomposed easily by using catalysts, is recognized as a promising hydrogen carrier. According to a previous study, hydrogen production based on formic acid decomposition catalyzed by platinum nanoparticles dispersed with polyvinylpyrrolidone (Pt-PVP) has difficulty controlling hydrogen production. Additionally, it needs strong acidic solution to produce hydrogen with efficiency¹⁾. In this study, we suggested hybrid catalytic system containing formate dehydrogenase (FDH), zinc *meso*-tetra(4-sulfonatophenyl)porphyrin (ZnTPPS) and Pt-PVP (Fig. 1), and visible-light controlled hydrogen production from formic acid with this system in neutral pH region was accomplished. **Keywords :** Hybrid catalysis; Biocatalysis; Formic acid; Photoreaction; Hydrogen release

次世代エネルギーとして注目されている水素は、常温常圧で気体であるため、体積エネルギー密度が小さく、貯蔵や運搬に課題がある。そこで、水素を体積エネルギー密度の大きい水素キャリアに変換し、必要な際に再び水素を取り出す技術が研究されてきた。特に、ギ酸は水素と二酸化炭素から合成可能であり、触媒を用いると簡単に水素を放出するため、優れた水素キャリアの1つであると考えられる。しかしこれまでの研究では、ポリビニルピロリドンで分散したコロイド状白金ナノ粒子 (Pt-PVP) が触媒するギ酸分解に基づく水素製造について、強酸性のギ酸溶液を利用することや触媒添加後の反応制御が困難であることが課題として挙げられている¹⁾。そこで本研究では、ギ酸脱水素酵素 (FDH)、水溶性亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルフォネート (ZnTPPS)、Pt-PVP で構成される複合触媒系 (図1) を用いて、中性領域におけるギ酸分解に基づく可視光制御型の水素製造を達成した。

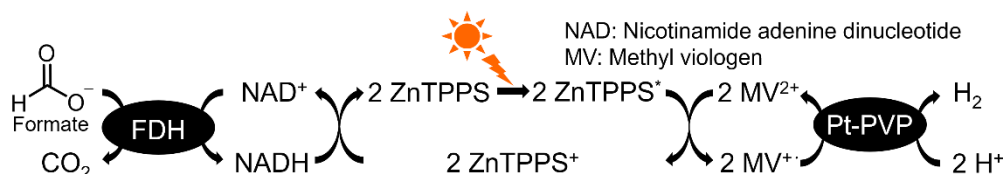


図1 FDH と ZnTPPS 及び Pt-PVP から構成される複合触媒系を用いたギ酸分解に基づく可視光制御型水素製造

1) Y. Minami, Y. Amao, *Sustainable Energy & Fuels*, **2020**, 4, 3458.

2) S. Ikegami, *et al.*, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2019**, 18, 2673.