酵素モデルによる炭酸ガス固定

化石燃料の大量消費による大気中の CO_2 濃度の上昇が懸念され、二酸化炭素の有効利用が社会的に大きく要求されるようになってきている。遷移金属錯体を均一系触媒とした電気化学的ならびに光化学的 CO_2 還元反応における CO あるいは HCOOH 生成に関しては非常に多くの報告がある。また、それらの反応機構に関してもかなり詳細が明らかにされ⁽¹⁾、反応中間体の CO_2 錯体の結晶解析もなされている(図1)⁽²⁾。一方、炭素-炭素結合生成を伴った二酸化炭素固定反応に関しては研究が非常に限られており、その多くは生体から抽出した酵素を電気化学的または光化学的に還元して CO_2 固定反応を行なっている⁽³⁾。反応効率からは酵素反応が優れているが、生体系をモデルとした二酸化炭素固定反応を行ない、その反応機構を確立することは合目的な二酸化炭素固定反応への展開が期待されるとともに、化学進化の観点からも興味もたれる。本稿では、 $4\text{Fe}4\text{S}$ フェレドキシンモデルとしての $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SR})_4]^{2-}$ および $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SR})_9]^{3-}$ を触媒とした CO_2 固定による α -および β -ケト酸生成について概説する。

生体による炭酸ガス固定反応

生体による CO_2 固定には炭素-炭素結合生成を伴う。20 数種類の反応が知られているが、それらのうち代表的な固定反応としては次の3種類が考えられる。

i) すべての独立栄養生物(高等植物、藻類、光合成細菌)でみられるリブロース-1,5-二リン酸(RuDP)からの2分子の3-ホスホグリセリン酸(PGA)生成(式1)

ii) ピルビン酸と ATP との反応から生じたホスホエノールピルビン酸(PEP)への CO_2 固定によるオキサロ酢酸(OAA)生成(式2)

iii) フェレドキシンの還元力を駆動力とするアセチル

図1 ■電気化学的および光化学的 CO_2 還元反応中間体 $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{CO})(\text{CO}_2)]$ の結晶構造 — CO と HCOOH 生成の前駆体

CoA(図2)のカルボニル炭素への CO_2 固定によるピルビン酸生成(式3)

(1)

α-ケト酸生成

通常の化学反応条件下では CO_2 は求電子反応しか示

図 2 ■ $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CoA}$ の構造

さないのに対して、アセチル CoA への CO_2 固定によるピルビン酸生成 (式 3) は見かけ上、 CO_2 が求核的にアセチル CoA のカルボニル炭素を攻撃していることから、その反応機構に非常に興味をもたれる。田伏らは、水/テトラヒドロフラン混合溶媒中で $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ を電子源として、 $[\text{Fe}(\text{S}_2\text{C}_2\text{Ph}_2)_2]^{2-}$ 共存下、 $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{SC}_6\text{H}_{17}$ と CO_2 を反応させた後、溶液を NH_3 で処理すると、フェニルアラニンが微量 (収率: 0.3%) ながら生成することを見いだした (式 4)⁽⁴⁾。 $\text{PhCH}_2\text{C}(\text{O})\text{COOH}$ は

同一条件下、高収率でフェニルアラニンになることから、チオエステルへの CO_2 固定でも光合成細菌と同様に α -ケト酸が生成可能であることが示された。

最近筆者らは、 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SET})_4]^{2-}$ の 1 電子還元体は α -ケト酸生成に対してはほとんど不活性であるが、 CO_2 飽和無水アセトニトリル中で $[\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{SET})_9]^{2-}$ を -1.55 V (*vs* SCE) で 2 電子還元すると $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{SC}_2\text{H}_5$ への CO_2 固定が起こり、ピルビン酸が生成することを見いだした (式 5)⁽⁵⁾。化学的には式 5 の反応はチオエ

図 3 ■ CO_2 の $[\text{Mo}_2\text{Fe}_6\text{S}_8(\text{SET})_9]^{5-}$ への推定配位サイト
どちらかのイオンに結合する。

ステルによる CO_2 のアシル化反応と考えられるが、アシル化剤として $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{X}$ ($\text{X}=\text{Cl}$, $\text{OC}(\text{O})\text{CH}_3$, $\text{SC}(\text{O})\text{CH}_3$ など) を用いて同一条件下で式 5 の反応を行なっても $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{COO}^-$ はまったく生成しない。さらに、 $[\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{SET})_9]^{5-}$ が

CO_2 を活性化させて式 5 の反応が進行していることが明らかとなった。

$[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SET})_4]^{2-}$ と $[\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{SET})_9]^{5-}$ との触媒能の違いは、1 電子と 2 電子供与体であること以外に、前者の骨格イオウの pK_a が 9 であるのに対して後者の場合の pK_a が 11 であることから⁽⁶⁾、 CO_2 は $[\text{Fe}_2\text{Mo}_6\text{S}_8(\text{SET})_9]^{5-}$ の骨格イオウ上で活性化されていると推論される (図 3)⁽⁷⁾。

◆ β -ケト酸生成

ホスホエノールピルビン酸を経由したピルビン酸のメチル基への CO_2 固定によるオキサロ酢酸形成反応 (式 3) は、式 2, 5 の反応と異なり、必ずしも CO_2 を活性化する過程は必要ないように思われる。たとえば、式 2 と同様にケトンをエノール型に変換させた後、 CO_2 と反応させて β -ケト酸を合成する反応が知られている。ジエチルアミノ基が配位したテトラフェニルボルフィリン

アルミニウム錯体とケトンとを反応させると、ジエチルアミノ基の強い塩基性とアルミニウムの酸素への大きな親和性のためにケトンはエノール型でアルミニウム配位する (式 6)。さらに、電子供与性の置換基としてメチルイミダゾール (MeIm) を第 6 配位座に結合させて可視光照射すると、 CO_2 がエノール錯体と反応して β -ケト酸の錯体が生成し (式 7)、酸処理により相当する β -ケト

酸が高収率で遊離する⁽⁸⁾。

一方、ケトン β -ケト酸に変換するためには必ずしもエノール型を経由する必要はなく、カルボニル炭素に隣接した活性水素は強い塩基でプロトンとして容易に引き抜くことが可能であり、脱プロトンで生じる炭素陰イオンを CO_2 と反応させて β -ケト酸を得る反応は一般的な合成法として用いられている(式8)。したがって、不

可逆的にケトンのプロトンを消費する反応を行なえば、連続的に RC(O)CH_2^- が生成し、触媒的な β -ケト酸生成が可能となるように思われる。

硝酸イオンの同化型および異化型還元反応による NH_3 と N_2 生成は、窒素サイクルの根幹をなす2つの重要な多電子還元反応である。モデル系による NO_3^- の還元はかなり難しいと考えられているが、 NO_3^- はpH7以上の水中で定電位還元条件下、 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ あるいは $[\text{Fe}_2\text{Mo}_2\text{S}_8(\text{SPh})_9]^{3-}$ により容易に還元されて NH_3 あるいは N_2 を生成する(スキーム1)⁽⁹⁾。クラスタ

一触媒による NO_3^- と NO_2^- 還元反応では、 NO_3^- に比べて NO_2^- は圧倒的に還元され易く、活性水素を有する有機化合物をプロトン源としても NO_2^- の還元反応を起こすことが可能である。アセトニトリル中 $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_4]^{2-}$ を -1.25 V で電気化学的に1電子還元すると、末端の SPh^- と NO_2^- が置換反応を起こして $[\text{Fe}_4\text{S}_4(\text{SPh})_3(\text{NO}_2)]^{3-}$ が生成する。同一の反応を CO_2 気流中、 PhCOCH_3 と脱水剤(モレキュラーシーブ)を存在させて行なうと、 NO_2^- の異化型還元と PhCOCH_3 への CO_2 固定が同時に起こり、 N_2 と $\text{PhCOCH}_2\text{COO}^-$ がモル比約1:8で触媒的に生成する。 NO_2^- から NO^- 、 $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ 、 N_2O を経て N_2 に還元されるのに必要な8個のプロトンは8分子の PhCOCH_3 から供給されて、脱プロトンで生成した PhCOCH_2^- は CO_2 の親電子反応を受けて $\text{PhCOCH}_2\text{COO}^-$ が生成するために、化

学量論は式9のようになる⁽¹⁰⁾。脱窒菌による NO_2^- の

異化型還元反応での N_2O 生成の前駆体に関してはまだ定説がなく、いくつかの中間種が提案されているが、式9の反応では NO^- の二量化による $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ が溶液中で確認されている。

*

ここに述べた3種類の二酸化炭素固定反応はいずれも脱水条件で行なわれており、水酸基が存在するような反応系では進行しない。したがって、生命にとって最も重要な反応である、2つの水酸基を有するRuDPからのPGAへの CO_2 固定反応(式1)を化学的にシミュレートするためには式4~9は適用できず、新たな反応系を開発する必要がある。さらに、カルビン-ベンソン回路の複雑さを考慮すると、 CO_2 からグルコースへの経路は化学者にとってまだまだ非常に長い道のりを必要とするように思われる。しかしながら、効率はまだ不十分にせよ錯体を触媒とした CO_2 固定によって α -ケト酸が生成したことは、 CO_2 の化学に新たな研究分野をもたらすかもしれない。

- 1) M. Belay, J.-P. Collin, R. Ruppert & J.-P. Sauvage: *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 7461 (1986); H. Ishida, K. Tanaka & T. Tanaka: *Organometallics*, 6, 181 (1987).
- 2) H. Tanaka, H. Nagao, S.-M. Peng & K. Tanaka: *Organometallics*, 11, 1450 (1992).
- 3) I. Willner, D. Mandler & A. Riklin: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1986, 1022; K. Sugimura, S. Kuwabata & H. Yoneyama: *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2361 (1989).
- 4) T. Nakajima, Y. Yabushita & I. Tabushi: *Nature*, 256, 60 (1975).
- 5) K. Tanaka, T. Matsui & T. Tanaka: *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3765 (1989).
- 6) M. Nakamoto, K. Tanaka & T. Tanaka: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 61, 4099 (1988).
- 7) N. Komeda, N. Nagao, H. Matsui, G. Adachi & K. Tanaka: *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 3625 (1992).
- 8) Y. Hirai, T. Aida & S. Inoue: *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 3062 (1989).
- 9) S. Kuwabata, S. Uezumi, K. Tanaka & T. Tanaka: *Inorg. Chem.*, 25, 3018 (1986); K. Tanaka, N. Komeda & T. Matsui: *ibid.*, 30, 3282 (1991).
- 10) K. Tanaka, R. Wakita & T. Tanaka: *J. Am. Chem. Soc.*, 111, 2428 (1989).

(田中晃二, 岡崎国立共同研究機構分子科学研究所)