

令和 3 年 5 月 21 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2019～2020

課題番号：19K22232

研究課題名（和文）カルビンサイクルの機能模倣によるCO<sub>2</sub>から糖の人工光合成研究課題名（英文）Artificial photosynthesis of sugar from CO<sub>2</sub> by functional mimicry of the Calvin cycle

研究代表者

中西 周次（Shuji, Nakanishi）

大阪大学・太陽エネルギー化学研究センター・教授

研究者番号：40333447

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、天然光合成のカルビンサイクルに倣い、自己触媒的な化学反応サイクルの設計に取り組んだ。実験および数理の両面からのアプローチを実施した。実験に関しては、酸性～中性条件において高速にサイクル反応を進める遷移金属触媒を見出した。従来、このサイクル反応は塩基性条件でしか有意な速度で進行しなかったが、本発見に基づき、今後より人工光合成に適した中性条件での展開が可能となった。また、数理的アプローチに関しては、ホルモース反応系を記述する微分方程式モデルを構築し、種々の条件での結果予測が行えるようになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、糖を生成する化学反応サイクルを中性pHで駆動することに成功した。これは、将来的にCO<sub>2</sub>から糖（食料）の化学合成を実現する上で重要な成果である。現状、CO<sub>2</sub>からの糖の生産は、大量の水・栄養・土地・エネルギーを要する農業（光合成プロセス）に依存しており、近い将来、今後の世界人口の増加を支えられなくなる懸念されている。二酸化炭素を原料とした糖の化学合成は、低コストかつ高速な糖生産の実現をその将来像として見据えており、本研究はそうした技術革新のブレークスルーになると期待される。

研究成果の概要（英文）：In this study, we attempted to design an autocatalytic chemical reaction cycle that mimics the Calvin cycle of natural photosynthesis based on experimental and mathematical approaches. In the experimental approach, we found transition metals can serve as catalysts that promote the artificial reaction cycle under neutral pH conditions. Although the abiotic reaction cycle has been known to proceed at a significant rate only under basic conditions, we have thus achieved to drive the reactions under neutral conditions, which are more suitable for artificial photosynthesis. Regarding the mathematical approach, we have successfully developed a differential equation model describing the abiotic reaction cycle, enabling us to predict of the dynamic behavior of the reaction cycle under various conditions.

研究分野：電気化学

キーワード：化学反応サイクル 人工光合成

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

人工光合成の実現が人類にとって重要なチャレンジであることは言うまでも無い。現状では、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  などの有機小分子が人工光合成の主な生成物であり、天然光合成で得られる糖などの複雑な有機物(食料・エネルギー)の合成は未だ実現されていない。天然光合成では複雑な有機化合物が得られるが、その  $\text{CO}_2$  還元固定化戦略は、従来型人工光合成のものとは決定的に異なっており、その本質は反応触媒サイクルを構築・利用している点にある。

光合成生物における有機物合成の舞台であるカルビンサイクルにおいては、RubisCO の働きにより  $\text{C}_5$  化合物 (RuBP) と  $\text{CO}_2$  から  $\text{C}_6$  化合物中間体が合成される ( $\text{CO}_2$  のアルドール付加反応)。この  $\text{C}_6$  中間体は対称分子であり、中央の C-C 結合が逆アルドール反応で開裂することにより 2 分子の  $\text{C}_3$  化合物 (3-PGA) が生成する。その後、5 分子の 3-PGA から 3 分子の RuBP が再生され、反応サイクルが完結する。結果的に、このサイクルが一周する間に、1 分子の RuBP から 1.2 分子の RuBP 自身が自己触媒的 (自己増幅的) に合成される。

### 2. 研究の目的

本研究では、光合成のカルビンサイクルにおけるこうした  $\text{CO}_2$  還元固定化戦略に倣い、自己触媒過程を内包する非生物反応であるホルモース反応サイクルをベースとした  $\text{CO}_2$  から糖の人工光合成の実現を目指す。ホルモース反応は、アルドール付加反応に基づくアルデヒドからの糖の合成反応であり、塩基性条件下において二価金属イオンに触媒される。この反応をベースとした反応サイクルと  $\text{CO}_2$  の光還元反応とを融合することで、 $\text{CO}_2$  を出発物質とした糖の人工光合成が実現される。

### 3. 研究の方法

ホルモース反応は、アルドール付加反応に基づくアルデヒドからの糖の合成反応であり、塩基性条件下において二価金属イオンに触媒される。この反応をベースとした反応サイクルと  $\text{CO}_2$  の光還元反応とを融合すれば、カルビンサイクルのような「 $\text{CO}_2$  を出発物質とする自己触媒反応サイクル」が形成される。これが本研究の核となるアイデアである。

ホルモース反応は塩基性条件において進むことが従来から知られている。最初の反応である  $\text{HCHO}$  二量化の反応速度が極めて遅く、 $\text{Ca}^{2+}$  などの二価金属イオン触媒が必要とされる。しかし、一度、二量化反応が進むと、後続反応は塩基により無秩序に進行してしまう。従って、糖の生成を導くホルモース反応を制御するためには中性条件で機能する触媒探索が不可欠である。本研究では、中性条件でイオンとして存在する遷移金属に着目し、そのホルモース反応触媒活性を調べた。その際、数理的アプローチを部分的に採用し、系が満足すべき条件を特定することを目指した。

### 4. 研究成果

上述したように中性領域での  $\text{HCHO}$  の二量化は極めて遅い。しかし、反応開始剤として微量のグリコールアルデヒドを使用し、かつレトロアルドール反応を活性化する触媒を系内に導入すれば、図 1 に示す反応サイクルが中性条件でも進行し、 $\text{HCHO}$  から糖の継続的生産が可能になると考えた。この仮説の妥当性を数値シミュレーションによって検証した上で、レトロアルドール反応を活性化する触媒探索を行った。

$\text{C}_4$  化合物のエリトロースを  $\text{C}_2$  のグリコールアルデヒドに開裂するレトロアルドール反応に活性のある触媒候補としては  $\text{MoO}_2$  を採用した。その結果、 $\text{MoO}_2$  を用いて pH を適切に調整した場合のみグリコールアルデヒドが生成することが

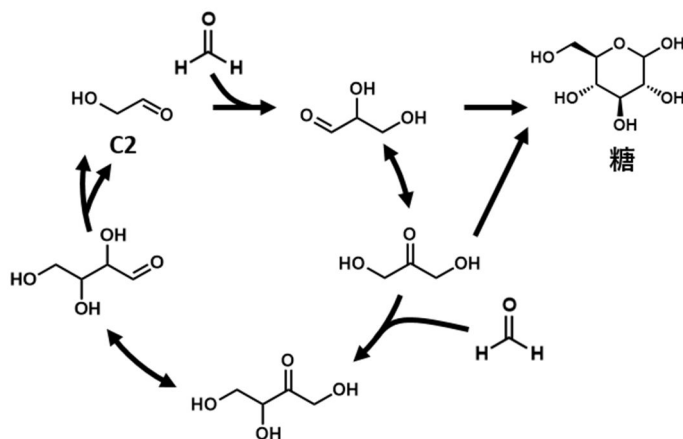


図 1 ホルモース反応における  $\text{HCHO}$  から糖の生成経路 (一部)

明らかになった。そこで次に、ホルモース反応系内に  $\text{MoO}_3$  を触媒として加えることで、実際に反応が進行するかどうかを検証した。その結果、系内に  $\text{MoO}_3$  と開始剤の両方が含まれる場合のみ、基質が大きく減少し、反応が進行することが認められた (図 2 a)。また、グリコールアルデヒド ( $\text{C}_2$ ) の濃度の経時変化を追跡したところ、この場合にも、 $\text{MnO}_2$  と開始剤の両方がふくまれるときにおいてのみ、その濃度が過渡的に増加することが確認された (図 2 b)。重要なこと

に、C2 は仕込み濃度以上に増加した。この結果は、目論見通り、反応サイクルが中性条件下で回転したことの証左である。

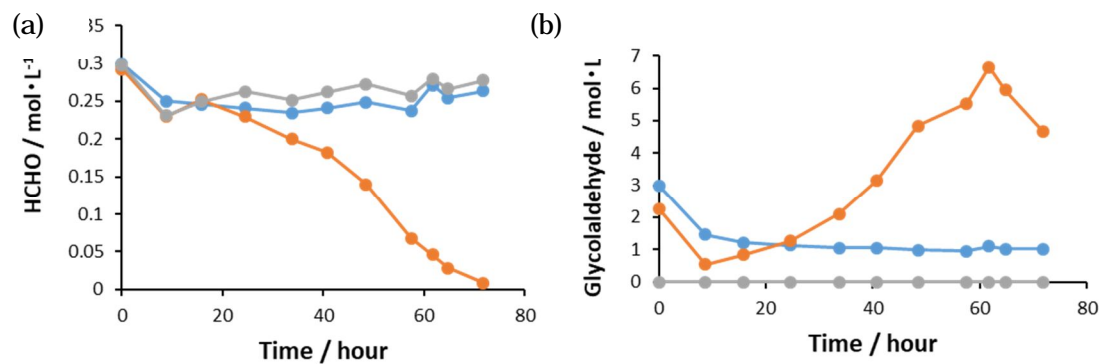


図2 (a)HCHO 濃度、および(b)グリコールアルデヒド濃度の経時変化。灰色：MoO<sub>3</sub> なし・開始剤なし、青色：MoO<sub>3</sub> なし・開始剤あり、橙色：MoO<sub>3</sub> あり・開始剤あり

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 4件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 中西周次
2. 発表標題 Catalytic reaction networks mimicking photosynthetic electron transport chain
3. 学会等名 235th ECS Meeting (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中西周次
2. 発表標題 植物のバイオリズムとシステム応用
3. 学会等名 第80回応用物理学会秋季学術講演会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中西周次
2. 発表標題 光合成微生物が示す振動現象と人工光合成
3. 学会等名 明治大学先端数理科学インスティテュート現象数理学研究拠点共同研究集会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中西周次
2. 発表標題 Spatio-temporal symmetry breaking in electrochemical reactions
3. 学会等名 The 8th ELSI Symposium: Extending View of Catalysis, (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	小川 知之  (Ogawa Toshiyuki)  (80211811)	明治大学・総合数理学部・専任教授   (32682)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------