

深海熱水電気化学触媒反応による生命起源の分子機構探求

課題責任者

岡田 賢 海洋研究開発機構 超先鋭研究開発部門 超先鋭研究開発プログラム

著者

岡田 賢^{*1}

^{*1} 海洋研究開発機構 超先鋭研究開発部門 超先鋭研究開発プログラム

キーワード：生命の起源，第一原理計算，電気化学還元，硫化鉱物，同位体

1. はじめに

「生命がどこでどのように誕生したか」は、科学において最大の疑問の一つである。生命誕生の場として有力な候補地はいくつか存在するが、我々はその中でも深海熱水噴出孔周辺の環境に注目している。深海熱水噴出孔では、様々なガスや金属類を含んだ熱水が、硫化鉱物を主体とするチムニーの内部を通過し、継続的に海中へと吹き出している。チムニーに含まれる金属は鉄やニッケル等の遷移金属であり、金属に還元されれば触媒能を持つ。また、硫化鉱物は金属と同様に電気伝導性があり、チムニー内壁での水素酸化等により、チムニー外壁表面に電位が生じる。そのため、原料となる単純な有機化学種や二酸化炭素等のガスの入手性、反応触媒となりうる遷移金属、反応の駆動力となる電位や電子供給という三要素が時間的にも普遍に存在しており、チムニー表面での電気化学的触媒反応は生命誕生に必要な有機化学合成の少なくとも一端を担っていたのではないかと考えられている[1]。電気化学的触媒反応の例として、鉄やニッケルの硫化物を電気化学触媒として用い、メタンチオールと二酸化炭素からチオ酢酸エステルという複雑な化合物を水熱合成することに成功している[2]。しかしながら、古海洋における熱水噴出孔周りの化学環境は明らかではなく、反応の進行に必要な温度、pH、電位、物質濃度等の各条件や、ある条件にてどの程度の反応速度で有機合成が進行するかは、実験事実から推定するしかない。実験室では取扱が比較的容易かつ短期間に実験が完了する条件が選ばれる傾向にあり、実環境を完全に模擬することは困難である。加えて、生命を構成する化合物の多くは水溶性であり、その濃集機構もよくわかっていない。本研究ではこれらの問いを、実験事実と計算化学的手法を組み合わせることで紐解くことを目指した。

2. 硫化ニッケルの部分還元と反応活性

熱水噴出孔に含まれる硫化鉱物の一つであるヒーズルウッド鉱(Ni_3S_2)は、水中で電気還元を行うと、水素発生による気泡を伴いながら部分的に還元された硫化ニッケル(NiS_PERM)となり、ヒーズルウッ

ド鉱や他の硫化ニッケル鉱物、金属ニッケルでは進行しないような電気化学反応を触媒することが知られている。しかしながら、その原子レベルでの表面構造は明らかになっていない。そこで、Vienna ab-initio simulation package (VASP)による第一原理計算を行い、活性な表面の構造を推定し、 CO_2 や CO 等のガス吸着が NiS_PERM 上で起こる理由を検討した[3]。

表面への水素吸着は硫黄上で優先的に起こり、硫黄脱離よりもエネルギー的に有利であった。また、清浄表面からの硫黄原子の脱離は+2.1V程度が必要となり、非常にエネルギー的に不利であった。一方で、一度硫黄原子が脱離した後に、その近傍の硫黄原子を還元的脱離させる場合、必要な電位は+1.4V程度まで減少した。このことは、ヒーズルウッド鉱の格子欠陥近傍で還元反応が進行しやすく、また還元反応は連続的に進行し、部分的に金属化した NiS_PERM が得られることと整合的である。また、 Ni-Ni 原子間距離は、結晶での2.5Åより短くなり、還元部位での最短距離は2.3Åであった。このように近接した Ni 原子は反応活性であり、 CO や CO_2 の吸着も近接した Ni 原子周辺で最もエネルギー的に安定であった。今後は、メタンチオール等他の化学種の吸着挙動や C-S 結合開裂、 C-C 結合形成についても検討を進めていきたい。

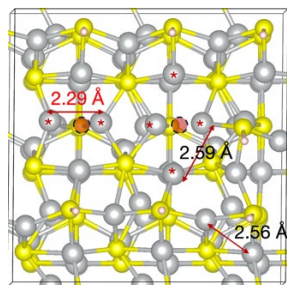


図1. NiS_PERM の表面モデル。 Ni :灰、 S :黄。 $*$ 印のある Ni 原子に接している S (赤丸点線)が電気化学還元により脱離したモデル。

3. 硫化鉄の部分還元とアンモニア吸着

アミノ酸は、生命誕生の過程で必須となる化合物の一つである。アミノ酸はカルボン酸等の有機化合物

に窒素を付加することで合成され、窒素源としてアンモニアが多用される。アミノ酸を合成するためには高濃度のアンモニアが必要であるが、アンモニアは水溶性が高いため、たとえ深海熱水噴出孔周辺や海底下で合成されたとしてもただちに水中に拡散し希釈されるため、アンモニア濃集機構の在否は生命起源の探求における謎の一つであった。我々は、アンモニアの濃集機構として、熱水噴出孔に含まれる硫化鉱物の一つであるマキナワイト(FeS)が部分的に電気還元されたもの(FeS_PERM)が、FeSの55倍のアンモニアを吸蔵すること、またアンモニアは電圧印加を止めた後にFeS_PERMから徐放されるという実験結果を得た。吸着量はFeS_PERMの表面積に存在する鉄原子サイト数の約18倍であり、単純な静電吸着では説明がつかず、結晶内部への吸着が推定された。

FeS_PERM内部でのアンモニア吸着を検証するため、VASPによる第一原理計算を行った[4]。FeSは層状の正方晶系鉱物であり、 $4 \times 4 \times 1$ 超格子を構造最適化した後の層間距離は $2.53 \text{ \AA}$ であった。ここから硫黄原子を1個除去したFeS_PERMでは、結晶格子の変形が起き、層間距離も $2.40 \text{ \AA}$ へと減少した。除去した硫黄近傍にアンモニアを配置し構造最適化を行ったところ、層間距離は $2.48\text{--}2.60 \text{ \AA}$ へと増加し、電気還元前と同等の値となった。この層間距離はX線粉末結晶構造解析の結果とも定性的に一致した。また、アンモニアの吸着エネルギーは -1.34 eV とエネルギー的に有利であり、電圧印加によるアンモニアの静電的吸着だけでは説明できない徐放性を説明する。

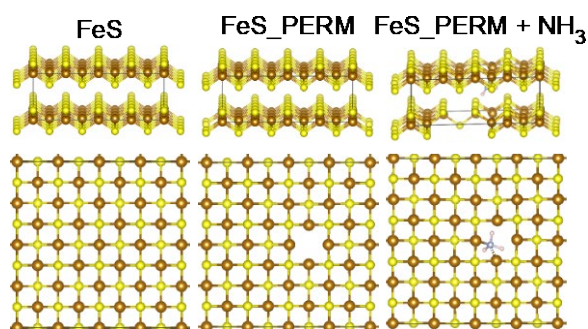


図2. FeS(左)、FeS_PERM(中央)、アンモニア吸着したFeS_PERM(右)の構造。Fe:茶、S:黄、N:青、H:桃。

4. 同位体分別の温度圧力依存性

古環境や現代の海洋環境で物質がどのような経路を辿ったかを知る手法の一つとして、同位体組成分析がある。化合物間での同位体置換は重い同位体のほうが遅いため、化合物が変化した経路に応じて同位体組成が変化する。これまで、同位体分別を計算する手法として、水滴法という手法が用いられてきた。これは、対象とする分子の周囲に数十個の水

分子を配置し、誘電連続体モデル(PCM)のもとで水を含んだ構造をある温度のもとで最適化させ、振動数を計算し、そこから同位体分別の指標である換算分配関数比 β を算出するというものである。 β を算出する式には温度項が含まれており、化合物の同位体依存性から生成温度を推定できる。しかしながら、深海では温度とともに圧力も異なり、また水の沸点など物性も圧力に依存する。さらに、水の配位構造も温度依存性があり、常温の分子構造と高温での分子構造が一致する保証もない。そのため、分子構造の温度・圧力依存性を取り入れられていない水滴法は不正確ではないかという疑念が生じる。

そこで、PCM計算のパラメータである比誘電率を温度・圧力に依存する形で取り入れ、各条件で構造最適化を行うことで、より確からしい β の算出を試みた。Gaussian16を用いて密度汎関数法による基底状態計算を、B3LYP/6-31+G(d,p)にて実行し、既報[5]と比較を行った。詳細については検討中[6]であるが、昇温に伴い水の沸騰による急激な比誘電率の変化と、高温にて溶媒水分子の配位数が減少することに相当する2つの屈曲点が β に見られた。また、本計算では水滴法に比べて計算時間を1/10程度に短縮することに成功した。本手法を他の窒素酸化物・水素化物等に適用し、環境中、特に高温・高圧環境での窒素サイクルを推定する手がかりとして発展させていきたい。

謝辞

本研究の一部は、JSPS 科研費(若手)23K13211の支援を得て行った。計算の元となる実験結果を提供していただいた北台紀夫、高萩航、同位体計算について有益な議論をしていただいた西澤学、計算手法の指導を頂いた小野重明各位に感謝する。

文献

- [1] M. Yamamoto, R. Nakamura, T. Kasaya, H. Kumagai, K. Suzuki, "Spontaneous and Widespread Electricity Generation in Natural Deep-Sea Hydrothermal Fields." *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 5725-5728 (2017).
- [2] N. Kitadai, R. Nakamura, M. Yamamoto, S. Okada, W. Takahagi, "Thioester synthesis through geoelectrochemical CO₂ fixation on Ni sulfides." *Commun. Chem.* **4**, 37 (2021).
- [3] S. Okada, W. Takahagi, S. Ono, N. Kitadai, "Surface structure and reduction mechanisms of CO₂ reduction on partially electroreduced nickel surface." 日本化学会第102春季年会, A204-4am-15 (2022).
- [4] W. Takahagi, S. Okada, Y. Matsui, O. Shigeaki, K. Takai "Extreme accumulation of ammonia on electroreduced mackinawite: An

abiotic ammonia storage mechanism in early ocean hydrothermal systems.” *Proc. Natl. Acad. Sci.* **120**, e2303302120 (2023).

[5] Y. He, Y. Zhang, S. Zhang, Y. Liu, “Predicting nitrogen and oxygen kinetic isotope effects of nitrate reduction by periplasmic dissimilatory nitrate reductase.” *Geochim. Cosmochim. Acta* **293**, 224-239 (2021).

[6] S. Okada, M. Nishizawa, “Equilibrium isotope fractionation ratio calculated by polarized continuum model considering water properties at high temperature and pressure.”

日本化学会第 104 春季年会, H937-2vn-1 (2024).