

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，同位体，分子化学

1. はじめに

地球生命科学分野における重要な未解決問題の一つに、生命誕生に至るまでの物質合成および集積経路の解明が挙げられる。この問題には、生命が普遍的に持つ脂質、アミノ酸、核酸塩基などの化合物が非生物적으로どのように合成されたか、アミノ酸のキラリティーがどのように発現したか、細胞膜がどのように自己集合してアミノ酸やペプチド等を取り込んだかという問いが含まれている。我々は、化合物の非生物的合成経路を解き明かすことを目的として研究を行っており、特に深海熱水噴出孔に生じる電位を利用した電気化学触媒反応に着目している。

深海熱水噴出孔では、硫化鉱物で構成されるチムニーの内部を、最大 400℃程度に達する熱水が通過している。熱水には還元性の水素等が含まれ、これがチムニーの内壁で酸化されることで電子が生じる。チムニーを構成する硫化鉱物は導電性があるため、チムニー外壁表面まで電子が到達し、そこで海水との電位差が生じる。この電位差と電子供給による還元を駆動力として反応が起こり得ると考えられている。実際に、熱水活動が起こっているチムニーの表面は負電位であることが実測されている。また、チムニーを構成する硫化鉱物は鉄、ニッケル、コバルトなど化学反応を触媒する元素が含まれており、電気化学反応が起こる可能性が示唆されている。例えば、実験室中で硫化鉄や硫化ニッケルを電気化学触媒とした化学反応が知られており、その中には生物の代謝において重要な役割を果たすクエン酸回路の出発物質であるアセチル CoA と類似した構造を持つチオ酢酸メチルの合成も含まれている[1]。

これらの化学反応を追跡するうえでは、実験室での反応実験はもちろんながら、触媒の表面微細構造の顕微分析、反応速度や反応機構の推定のための同位体実験、触媒活性を向上させるための元素添加スクリーニングなど多岐にわたる実験と観察が必要となる。また、これらの実験結果と対応付けられるような理論的な知見も必須となる。さらに、実験室での反応で実現できる条件は限度があり、実験値を元にした理論的な推定も必要になる。そこで本研究では、第一原理計算を主とした計算化学実験により、深海熱水噴出孔周りの化学反応や、分析に必要な分子のシミュレーションを行った。

2. 単分子実像イメージングの構造推定

硫化鉱物の還元など液中で起こる現象を顕微的に可視化する手法として、クライオ電子顕微鏡が用いられるようになってきている。クライオ走査電子顕微鏡（クライオ SEM）は空間分解能が 0.7 nm 程度あるが、クライオ条件では試料ホルダの振動や電子線照射によるダメージなどにより観察を安定させることは困難であり、どの程度まで細かいものが可視化できるか一致した知見は得られていない。特に、有機物の上に対象の有機物が存在する場合、電子密度差に由来するコントラストが出にくく、有機分子が電子線により分解しやすいという点が問題であった。本研究では、電子に安定かつ剛直な巨大分子なら単分子が観察できると着想し、有機半導体や発光素子として応用され剛直な π 共役系を持つ炭素架橋オリゴフェニレンビニレン（COPV）分子[2]を対象とし、テトラヒドロフラン溶液中でのクライオ SEM 観察を行った。観察結果と対応させるため、Gaussian16 を用いて COPV 分子の構造と電子状態のシミュレーションを行った（図 1）。

クライオ SEM では約 $3 \times 4 \sim 4 \times 6$ nm の粒子状コントラストが確認され、長軸方向に平行に中央部が特に強いコントラストを与えた。一方、COPV の電子状態を様々な角度から観察すると、最大で 3.6×5.6 nm、最小で 3.6×3.8 nm の粒子として観察されうること、中心の COPV 骨格の電子密度が高く、また方向によっては側鎖と COPV が重なるため二次元射影した電子密度がより高くなることが明らかとなった。この結果は SEM 観察結果と一致しており、有機単分子が観察できていることを示している。本成果は 2025 年度の学会発表を予定している。

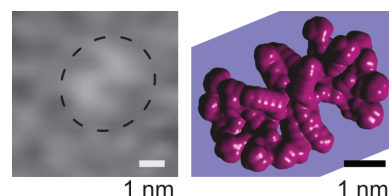


図 1. THF 中の COPV 分子可視化。(左) cryo-SEM 像。対象分子は点線内、 -190°C にて撮影。(右) COPV 分子の全電子密度。0.004 $\text{e}^{-}/\text{\AA}^3$ 面を紫で描画。スケール：1 nm

3. 同位体分別の温度圧力依存性

化合物がどのような経路で反応してきたかは、化合物の同位体組成から推定することができる。これは、重い同位体が含まれる結合では結合振動エネルギーがわずかに

低くなることを利用した手法である。この基準となる値は量子化学計算により求められるが、地球化学分野においては水中での反応と温度依存性に興味があるため、水中での振動エネルギーを求める必要がある。水中の分子構造を模擬して振動数を計算する方法として、分子を水の誘電連続体モデル (PCM) の中に置き、その周囲に水分子を数十個配置して振動数計算を行い、複数の水分子配置の平均を取るという水滴法が広く用いられている。また、温度依存性は、振動数を同位体分別係数へと変換する式に含まれる温度項を変化させることで推定されてきた。しかしながら、水滴法では複数の水分子配置を計算する必要があることから計算コストが高い。また、水は温度・圧力により誘電率などの物性を大きく変化させるため、従来の水滴法で見ている高温領域の同位体分別係数は溶媒条件に対する正当性を欠いていた。そこで本研究では、同位体分別係数をより高速かつ正確に計算する手法として、第一溶媒和圈の水分子のみを考慮し、また誘電率など水物性の変化を PCM に取り入れるというモデルを考案した。計算は Gaussian16 を用いて行い、基底状態は B3LYP/6-31+G(d,p) にて実行し、PCM モデルへの物性値は International association for the properties of water and steam に掲載された数値を取り込む python プログラムを作成した。

計算結果を既報[5]と比較を行ったところ、分子周囲の水和水を増やすと既報の結果に近づくことが明らかとなった。また、同位体置換を行った原子が直接関与する新宿振動に含まれる原子すべてが水和するように水分子を配置することで、同位体依存性が収束することが明らかとなった。例えば、 NO_3^- において O を ^{18}O 置換した場合、N-O 振動が主な寄与であるため ^{18}O 置換した原子に 2 個の水分子を配置すれば足りる (図 2)。一方、同じ分子で ^{15}N 置換を行った場合は、関与する振動は 2 つの N-O 振動であり、すべての O を水和させる必要がある。本成果は学会発表を行い[6]、論文執筆中である。

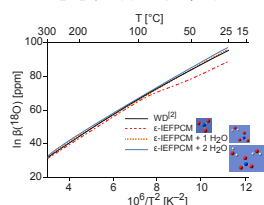


図 2. 換算同位体係数の温度依存性。 NO_3^- に対し 0-3 個の水を配位させた。従来の水滴法による結果を黒線で、PCM 法によるものを黒破線で示す。

4. 硫化ニッケルの部分置換体における還元反応および吸着活性

硫化ニッケルを部分的に電気還元したもの (NiS_PERM) は、 CO_2 還元やチオ酢酸エステル合成などの化学反応に高い活性を持つ[1]。電気化学実験から、この活性はニッケルとコバルトが混ざっている場合に最も高く、また鉄が混ざると活性が低下することが明らかとなっている。しかしながら、具体的にどのような電子状態や表面構造が

高活性に寄与しているかは明らかでなかった。そこで、硫化ニッケルの最表面ないしその直下層のニッケル原子 1 個を異なる遷移金属元素で置換した場合に、CO の吸着エネルギーおよび吸着サイトがどう変化するか VASP における第一原理計算を行った。

遷移金属元素として V から Zn までの 7 種類を選択し、2 原子の硫黄が脱離した NiS_PERM のエネルギー最安定構造において元素置換を行った。その結果、CO の吸着エネルギーは最表面直下の原子をコバルトで置換した際および最表面より 2 番目に近い原子をバナジウムで置換した際に最も高いことが明らかとなった。また、クロムや亜鉛で置換された場合、2 個硫黄を脱離させた表面のほうが 1 個脱離させた表面よりも CO が吸着しにくいことが分かった。これらの結果は実験とも定性的に一致するものであり、従来考慮されていなかった金属の組み合わせを提案するものとなっている。本成果は現在論文執筆中であり、2025 年度に学会発表を予定している。

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。COPV 分子は神奈川大学の辻勇人教授よりご提供いただいた。計算の元となる実験結果は海洋研究開発機構の北代紀夫研究員より提供いただいた。第一原理計算は小野重明研究員にご教授いただいた。関係各位に感謝する。

文献

- [1] N. Kitadai, R. Nakamura, M. Yamamoto, S. Okada, W. Takahagi, “Thioester synthesis through geoelectrochemical CO_2 fixation on Ni sulfides.” *Commun. Chem.* 4, 37 (2021).
- [2] Iwai, K. et al. “Single-Crystalline Optical Microcavities from Luminescent Dendrimers.” *Angew. Chem. Int. Ed.* 59, 12674-12679 (2020).
- [3] S. Okada, M. Nishizawa, “Efficient calculation of equilibrium isotope fractionation ratio considering pressure/temperature-dependent water properties”, Japan Geoscience Union Meeting 2024 (2024).
- [4] S. Okada, M. Nishizawa, “Rapid calculation of equilibrium isotope fractionation factor.” 第 26 回理論化学討論会 (2024).
- [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 (2024).