

太陽光エネルギーを駆動力とした 二酸化炭素のプラスチック原料への変換

Driven by solar energy conversion of carbon dioxide into plastic raw material

竹内未佳¹・天尾 豊²

1. はじめに

プラスチック製品はその利便性や高機能性から急速に需要が拡大し1950年以降のプラスチック生産量は83億トンを超える。生活用品に広く用いられる汎用プラスチックや、輸送機や電子機器のような一定の強度と耐熱性が求められるエンジニアプラスチックをはじめ、近年は土壌の微生物の力で最終的に水と二酸化炭素へ分解される生分解性プラスチックにも注目が集まっており、今後も新興国の経済発展に伴ってプラスチック製品の国際的な需要拡大が予測されている。その一方で、プラスチック生産の大半は石油資源を由来とする基礎化学品を原料に用いて合成されており、持続可能な社会実現の観点において枯渇資源である石油の利用は将来、資源的制約を受けるリスクを有するだけでなく、ナフサ分解による基礎化学品の合成において多量の二酸化炭素が排出されることが問題とされている。わが国においては2020年に年間4,300万トンの二酸化炭素が石油資源からの化学品製造過程において排出されており¹⁾、世界でのプラスチック製品の需要拡大から今後もプラスチック製造に帰属される二酸化炭素排出量の増加が容易に予測される。これらの背景より、原料として石油資源に頼ることのない新たなプラスチック製造手法の探索が求められており、①サトウキビやパーム油等のバイオマスを原料とするポリエステル(PE)²⁾、ポリヒドロキシアルカノエート(PHA)合成³⁾や地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を原料とするポリカーボネート⁴⁾またはポリラクトン⁵⁾合成がすでに達成されている。しかしながら、①に示す手法では可食性植物を原料に用いるため食糧問題との競合が問題点としてあげられる。そこで我々は、②に示した石油資源の代替原料として二酸化炭素を用いるプラスチック合成に焦点

を当てている。地球温暖化の原因物質として削減が喫緊の課題となっている二酸化炭素をプラスチック製品のような耐久性のある素材へと変換することは、二酸化炭素の長期固定化へと繋がり、カーボンニュートラルな社会実現に向けた大きな前進となり得る。このように二酸化炭素を原料として有用物質を生産する最も身近な例として、陸上植物や藻類の光合成があげられる。光合成とは、太陽光エネルギーを化学エネルギーへと変換し温和な条件下において二酸化炭素を還元、炭素数を拡張し最終的にはグルコースを生成する反応過程のことである⁶⁾。光合成は約30段階にも及ぶエネルギー・電子移動過程と10段階の酵素反応過程からなり、各段階の効率が約100%で進行する非常に緻密かつ驚異的な反応である⁷⁾。本稿では、光合成の反応過程を一部簡略化および模倣し、人工的な光合成モデルをデザインすることで、温室効果ガスの一種である二酸化炭素から再生可能エネルギーの代表格である太陽光をエネルギー源に用いたプラスチック原材料であるフマル酸の新たな合成手法を概説する。

フマル酸は不飽和ポリエステル樹脂や生分解性高分子として知られているポリブチレンサクシネート(PBS)の原料である優れた有機酸である。不飽和ポリエステル樹脂は繊維強化プラスチックの一種であり、その高い耐久性および強度から自動車や航空機等の輸送機に用いられる極めて重要な素材である。前述のように、二酸化炭素削減のためには、使い捨て材料ではなく建材や輸送機をはじめとする恒久的な目的で使用することがより効果的である。一方、生分解性プラスチックの一種であるPBSはわずか20日でその80%以上が土壌の微生物の働きにより最終的に水と二酸化炭素へ分解されるという高

¹⁾ 大阪公立大学 大学院理学研究科博士前期課程2回生

²⁾ 大阪公立大学 人工光合成研究センター兼大学院理学研究科教授

い生分解性を有するだけでなく、繊維との高い親和性を持ち、化学的手法による組成改変の簡便性など機能性にも優れた素材として近年注目を集めている⁸⁾。これらプラスチック製品の原料となるフマル酸は、現在工業的には無水マレイン酸を原料とする手法で生産されている。石油資源由来のベンゼンあるいは *n*-ブタンの接触気相酸化により生成した無水マレイン酸の加水分解により得られるマレイン酸を異性化することでフマル酸が合成される⁹⁾。また、石油資源に依存しない合成法としては、糖類に *Rhizopus* 属の糸状菌を作用させる発酵法を用いたフマル酸合成法¹⁰⁾も報告されているが、フマル酸の分離精製過程が複雑であることに起因する時間およびコスト面での欠点が指摘される。

本稿ではまず、二酸化炭素を原料とするフマル酸合成および合成後のフマル酸分離・精製過程の簡素化を目的とした酵素利用によるフマル酸合成手法を紹介する。我々は、TCA サイクルを構成する酵素である、フマラーゼ (FUM; EC 4.2.1.2)¹¹⁾ および脱炭酸リンゴ酸デヒドロゲナーゼ (MDH; EC 1.1.1.39)¹²⁾ に着目している。FUM は L-リンゴ酸とフマル酸の相互変換を触媒する酵素であり、L-リンゴ酸を脱水することでフマル酸を生成することができる (図1)。MDH はピルビン酸と L-リンゴ酸の相互変換を触媒する酸化還元酵素であり、天然補酵素の還元型ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH) 存在下においてピルビン酸へ炭酸水素イオンを固定することにより L-リンゴ酸を生成する (図1)。これら2種類の酵素が触媒する反応を連結することにより、二酸化炭素および非可食性バイオマス由来化合物であるピルビン酸からプラスチック原材料であるフマル酸の合成を達成している。酵素は①温和な条件下において高い基質選択性を有し、②水中で機能するというユニークな利点を持つ。したがって本手法では、利点①より反応不活性な二酸化炭素を常

温・常圧条件で有機物へ固定することができるだけでなく、利点②より水に難溶性を持つフマル酸の分離・精製過程をより簡便にすることができる。さらに本稿では、太陽光エネルギーを用いる光酸化還元系を利用して MDH の触媒する炭酸固定反応に伴い酸化される NADH を NAD⁺ から再生することにより、天然光合成の反応過程を模倣した、太陽光エネルギーを用いる二酸化炭素およびピルビン酸からの L-リンゴ酸合成について示す。最後に、この反応系に対し FUM が触媒する L-リンゴ酸脱水反応を連結することによる、図2に示す二酸化炭素およびピルビン酸を原料とした可視光駆動型ワンポットフマル酸合成法について概説する。

2. 2種類の酵素利用による二酸化炭素およびピルビン酸を原料とするフマル酸合成

2.1 FUM の触媒する L-リンゴ酸脱水反応

FUM の触媒する L-リンゴ酸脱水反応は溶媒として使用する緩衝液の種類に影響を受けることが知られている¹³⁾。ここでは HEPES-NaOH 緩衝液中でのブタ心臓由来 FUM を用いた L-リンゴ酸脱水反応について示す。試料溶液として L-リンゴ酸 (1.0 mM)、FUM (0.5 U) を含む 5.0 mL の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液 (pH 7.0) を用い 30℃ の恒温槽にて反応を開始し、生成するフマル酸はイオンクロマトグラフより定量できる。その結果、反応時間とともにフマル酸が増加し3時間の反応で 0.21 mM のフマル酸が生成する一方で、濃度平衡定数 ([フマル酸] / [L-リンゴ酸]) は 0.26 と算出されている¹⁴⁾。このように FUM を用いてフマル酸を合成することは可能であるが、水中での脱水反応ということもあり速度論的な平衡制約を受ける。

2.2 MDH の触媒するピルビン酸への炭酸固定反応

前項で述べた平衡制約を解消するには、FUM の

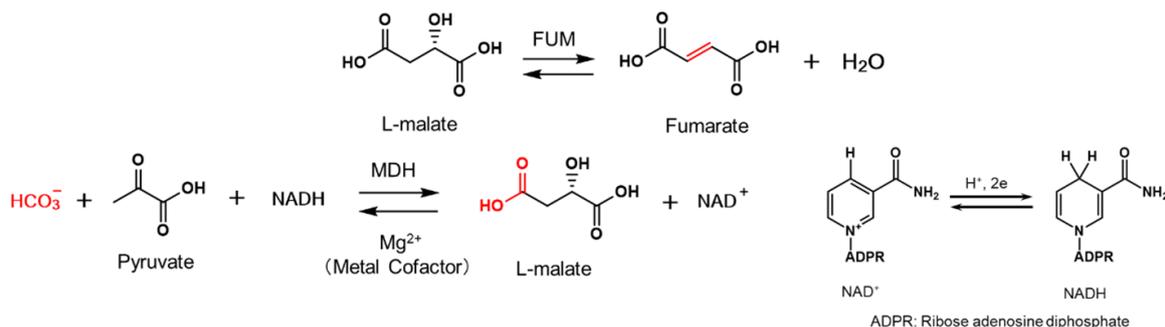


図1 FUM が触媒する L-リンゴ酸脱水反応および NADH 存在下における MDH が触媒する炭酸固定反応

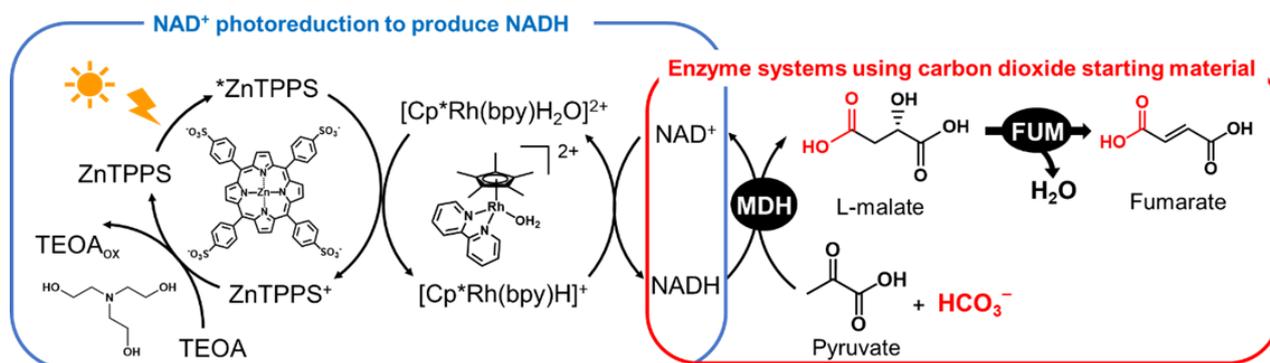
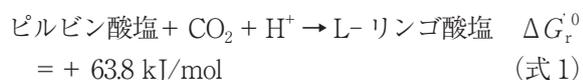


図2 MDHが触媒する炭酸固定反応およびNAD⁺光還元系を連結した二酸化炭素およびピルビン酸を原料とする可視光駆動型ワンポットフマル酸合成系

触媒するL-リンゴ酸脱水反応の前段階として、他の化合物からL-リンゴ酸を生成する反応を連結することにより、FUMの反応基質であるL-リンゴ酸を中間体として与える必要がある。そこで、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素を原料にL-リンゴ酸を生成する反応を連結することができれば、二酸化炭素を出発物質としてL-リンゴ酸を経由しプラスチック原材料であるフマル酸を合成することができる。ここでは、MDHが触媒する二酸化炭素およびピルビン酸を原料とするL-リンゴ酸合成法を紹介する。試料溶液としてピルビン酸ナトリウム(5.0 mM)、炭酸水素イオン(10 mM)、金属補因子としてMgCl₂(10 mM)、天然補酵素NADH(5.0 mM)、*Sulfolobus tokodaii*由来MDH(0.7 U)を含む5.0 mLの500 mM HEPES-NaOH緩衝液(pH 7.0)を用い30℃の恒温槽にて反応を開始し、生成するL-リンゴ酸はイオンクロマトグラフより定量できる。結果、反応時間の経過とともにL-リンゴ酸が増加し、反応1時間後には0.49 mMのL-リンゴ酸が生成する¹⁴⁾。ピルビン酸への二酸化炭素固定によるL-リンゴ酸生成は、熱力学的に安定な二酸化炭素が反応物として関与するために式1に示すような吸エルゴン反応である¹⁵⁾にも関わらず、MDHを用いることにより温和な条件下において反応不活性な二酸化炭素を有機酸へと固定することに成功している。



さらに、脱炭酸型リンゴ酸脱水素酵素は炭酸水素イオン濃度依存性を持つことが報告されているた

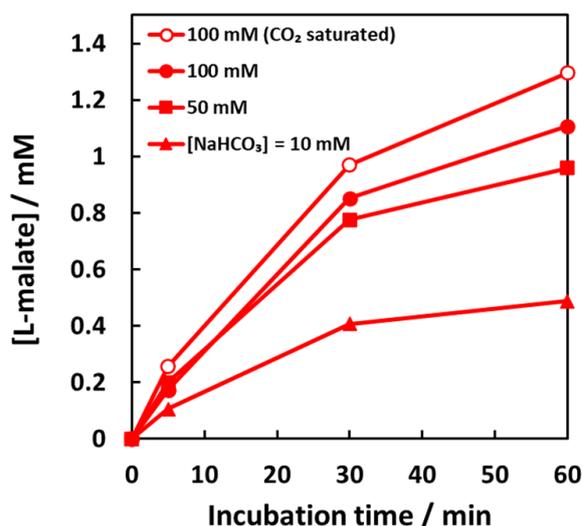


図3 MDHが触媒する炭酸水素イオンおよびピルビン酸を原料としたL-リンゴ酸合成系によるL-リンゴ酸生成濃度の経時変化に対する炭酸水素イオン濃度の影響

め¹⁶⁾、本研究で使用する*Sulfolobus tokodaii*由来MDHが触媒する炭酸固定反応における炭酸水素イオン濃度依存性が調査されている。試料溶液としてピルビン酸ナトリウム(5.0 mM)、炭酸水素イオン(10-100 mM)、金属補因子としてMgCl₂(10 mM)、天然補酵素NADH(5.0 mM)、*Sulfolobus tokodaii*由来MDH(0.7 U)を含む5.0 mLの500 mM HEPES-NaOH緩衝液(pH 7.0)を用い30℃の恒温槽にて反応を開始し、生成したL-リンゴ酸はイオンクロマトグラフより定量されている。その結果、図3に示すように炭酸水素イオン初期濃度増加とともにL-リンゴ酸が増加する傾向が見られ、炭酸水素イオン濃度100 mMの場合、1.1 mMのL-リンゴ酸が生成している(ピルビン酸変換率; 22%)。この

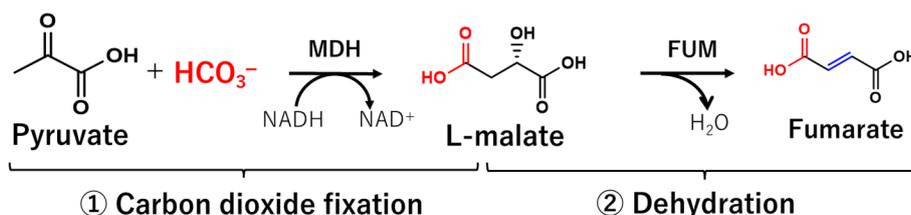


図4 2種類の酵素, MDHおよびFUMを用いる二酸化炭素およびピルビン酸を原料とするフマル酸合成系

ように, *Sulfolobus tokodaii* 由来 MDH が触媒するピルビン酸への炭酸固定反応においても炭酸水素イオン濃度依存性が明らかであることから, 反応容器内の気相部分への CO₂ ガス導入による効果が検討されている. 試料溶液としてピルビン酸ナトリウム (5.0 mM), 炭酸水素イオン (100 mM), 金属補因子として MgCl₂ (10 mM), 天然補酵素 NADH (5.0 mM), *Sulfolobus tokodaii* 由来 MDH (0.7 U) を含む 5.0 mL の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液 (pH 7.0) の入ったサンプル管内の気相部分を CO₂ ガスを用いて 10 分間置換したのち, 30℃ の恒温槽にて反応を開始している. その結果, 図3に示すように気相部分を CO₂ ガスで置換することにより, L-リンゴ酸生成が向上することが明らかとなっている. ここで, ピルビン酸から L-リンゴ酸への変換が大過剰の炭酸水素イオンを含む可逆的 1 次元反応であると仮定すると, 気相部分へ CO₂ ガスを導入した場合とそうでない場合のそれぞれの濃度平衡定数は 0.48, 0.35 と算出できる. このことは, 気相への CO₂ ガス導入により MDH の触媒する反応の進行が炭酸固定側へと傾くことで L-リンゴ酸生成が促進されることを示している.

2.3 MDH および FUM を用いた二酸化炭素およびピルビン酸を原料とする逐次的フマル酸合成

前項までの内容を踏まえ, FUM の触媒する L-リンゴ酸脱水と MDH の触媒するピルビン酸への炭酸固定を連結することで, 二酸化炭素およびピルビン酸から L-リンゴ酸を経由しプラスチック原材料であるフマル酸を合成する系が検討されている (図4). 試料溶液としてピルビン酸ナトリウム (5.0 mM), 炭酸水素イオン (100 mM), 金属補因子として MgCl₂ (5.0 mM), 天然補酵素 NADH (5.0 mM), *Sulfolobus tokodaii* 由来 MDH (0.7 U) およびブタ心臓由来 FUM (0.5 U) を含む 5.0 mL の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液 (pH 7.0) の入ったサンプル管内の気相部分を CO₂ ガスを用いて 10 分間置換したのち, 30℃ の恒温槽にて反応を開始している.

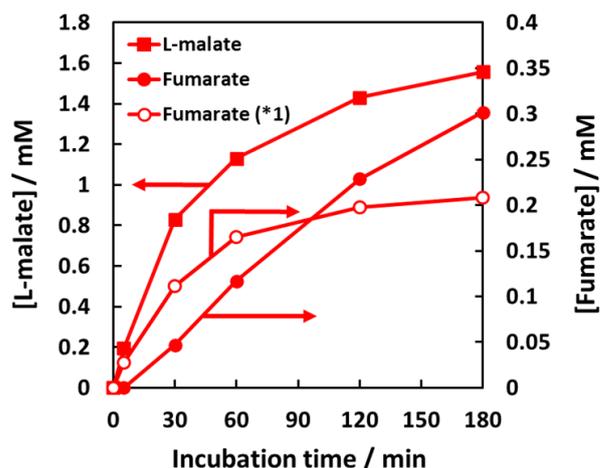


図5 MDH および FUM が触媒する炭酸水素イオンおよびピルビン酸を原料としたフマル酸合成系による L-リンゴ酸およびフマル酸生成濃度の経時変化, Fumarate (*1); 出発物質 1 mM L-リンゴ酸

生成する L-リンゴ酸およびフマル酸はイオンクロマトグラフより定量できる. その結果, 図5に示すように反応時間の経過とともに中間体 L-リンゴ酸およびフマル酸が増加し, 反応 3 時間後にはそれぞれ 1.56 および 0.30 mM 生成する. このことは, MDH の触媒機能により二酸化炭素およびピルビン酸から生成する L-リンゴ酸が FUM を用いて脱水されフマル酸が生成することを示している. また, FUM の触媒する L-リンゴ酸脱水において L-リンゴ酸 (1.0 mM) を出発物質とする場合, 図5に示すように反応 3 時間で速度論的平衡に達するのに対し (濃度平衡定数 ([フマル酸] / [L-リンゴ酸]) = 0.25), 前段に MDH の触媒するピルビン酸への炭酸固定反応を連結した場合には定常的にフマル酸が増加し, 濃度平衡定数 ([フマル酸] / [L-リンゴ酸]) は 0.65 と算出される. このことは, MDH の触媒する炭酸固定反応を FUM の触媒する L-リンゴ酸脱水へと連結し, L-リンゴ酸を中間体として与えることで二酸化炭素を原料にフマル酸を生成および促進できることを意味している.

3. 二酸化炭素を原料とする酵素利用型フマル酸合成系の光反応系への展開

3.1 NAD⁺光還元における気相 CO₂ ガス置換の影響

2章にて、MDH および FUM を用いた二酸化炭素を原料とするフマル酸合成系を紹介したが、MDH の天然補酵素である NADH が高価であるにも関わらず NAD⁺ へと酸化されてしまう。今までに、酵素的¹⁷⁾、電気化学¹⁸⁾、光化学的手法¹⁹⁾により NAD⁺ の還元が取り組まれており、中でも再生可能エネルギーの1つである太陽光エネルギーを利用する NAD⁺ 光還元系が注目を集めている。太陽光をエネルギー源に用いて再生される NADH を MDH の触媒する炭酸固定反応に適用することができれば、太陽光を駆動力に二酸化炭素およびピルビン酸から L-リング酸を生成することができる。これまでに、電子供与体にトリエタノールアミン (TEOA)、光増感剤に亜鉛テトラフェニルポルフィリンテトラスルホナート (ZnTPPS)、触媒に Rh 錯体 [Cp^{*}Rh(bpy)(H₂O)]²⁺ (Cp^{*} = ペンタメチルシクロジエニル, bpy = 2,2'-ビピリジル)²⁰⁾ を用いる NAD⁺ 光還元系が報告されているが、ここでは NAD⁺ 光反応系を MDH が触媒する炭酸固定反応に連結することを考え、気相二酸化炭素雰囲気下での NAD⁺ 光還元について紹介する。試料溶液として TEOA (0.20 M), ZnTPPS (10 μM), [RhCp^{*}(bpy)(H₂O)]²⁺ (10 μM), NAD⁺ (0.5 mM) を含む 5.0 mL の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液の入ったサンプル管内を二酸化炭素 (CO₂) またはアルゴン (Ar) ガスを用いて置換したのちに 30°C の恒温槽にて可視光源としてハロゲンランプを照射することで反応を開始している。生成物である NADH は 340 nm に吸収極大を持つことから、紫外可視分光光度計を用いて定量できる。また、各ガスを用いて気相を置換したのちの溶液の pH がどちらも揃うよう調製されている。結果、どちらの置換ガスを用いる場合にも可視光照射とともに NAD⁺ から NADH が生成することが確認できる一方で、気相に CO₂ ガスを導入した場合には Ar ガスの場合と比較して NADH 生成量が低いことが明らかとなっている (図 6)。光増感剤としてクロフィル a を用いるメチルビオローゲン (MV) 光還元においても気相へ CO₂ ガスを導入することにより還元効率が減少することが報告されている²¹⁾。このことから、気相への CO₂ ガス導入は NAD⁺ 光還元効率を減少させることが示

唆される。

3.2 二酸化炭素を原料とする可視光駆動型 L-リング酸合成

前項で紹介した NAD⁺ 光還元を MDH の触媒するピルビン酸への炭酸固定反応に適用することで、太陽光を駆動力に用いるピルビン酸および二酸化炭素からの L-リング酸合成を紹介する。試料溶液として TEOA (0.20 M), ZnTPPS (10 μM), [RhCp^{*}(bpy)(H₂O)]²⁺ (10 μM), NAD⁺ (0.5 mM), ピルビン酸ナトリウム (5.0 mM), 炭酸水素イオン (100 mM), 金属補因子として MgCl₂ (5.0 mM), *Sulfolobus tokodaii* 由来 MDH (0.7 U) を含む 5.0 mL の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液の入ったサンプル管内を CO₂ または Ar ガスを用いて置換したのちに 30°C の恒温槽にて可視光源としてハロゲンランプを照射することで反応を開始している。生成物である L-リング酸はイオンクロマトグラフより定量できる。また、各ガスを用いて気相を置換したのちの溶液の pH がどちらも揃うよう調製されている。その結果、どちらの置換ガスを用いる場合にも可視光照射とともに L-リング酸が増加する (図 7)。このことは、可視光照射により生成する NADH を補酵素として用い、MDH の触媒機能によって二酸化炭素およびピルビン酸から L-リング酸が生成したことを意味している。一方で、図 7 に示すように CO₂ ガスを気相部分へ導入する場合には、L-リング酸生成が促進されることが明らかとなっている。前項で述べたように、CO₂ ガスを気相へ導入する場合の NAD⁺ 光還元では NADH 生成量が減少するこ

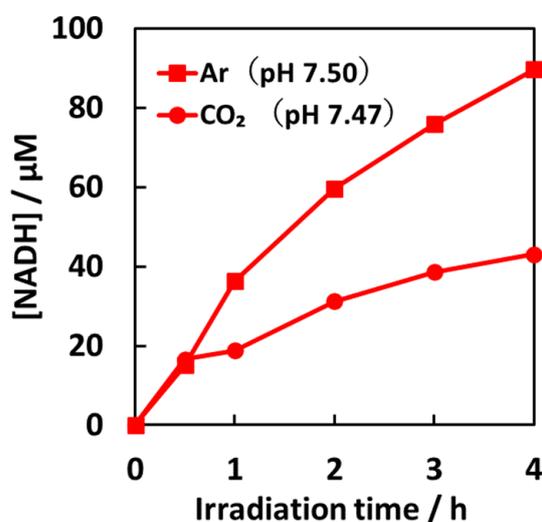


図 6 TEOA, ZnTPPS, [RhCp^{*}(bpy)(H₂O)]²⁺ を用いた NAD⁺ 光還元系での NADH 生成濃度の経時変化に対する気相ガスの影響

とがわかっている。しかしながら、可視光駆動型 L-リンゴ酸合成においては CO₂ ガスを気相へ導入する場合に Ar ガスの場合と比較して、L-リンゴ酸生成が促進される。このことから、CO₂ ガスは NAD⁺ 光還元へ影響を及ぼすものの、MDH の触媒する炭酸固定反応に与える影響の方がより大きいと示唆される。

3.3 二酸化炭素を原料とする可視光駆動型フマル酸合成

最後に、前項で取り上げた反応系に FUM の触媒する L-リンゴ酸脱水反応を連結することで、太陽光を駆動力に用いたピルビン酸および二酸化炭素からの L-リンゴ酸を経由するフマル酸合成を紹介する。試料溶液として TEOA (0.20 M), ZnTPPS (10 μM), [RhCp⁺(bpy)(H₂O)]²⁺ (10 μM), NAD⁺ (0.5 mM), ピルビン酸ナトリウム (5.0 mM), 炭酸水素イオン (100 mM), 金属補因子として MgCl₂ (5.0 mM), *Sulfolobus tokodaii* 由来 MDH (0.7 U), ブタ心臓由来 FUM (0.5 U) を含む 5.0 mL の 500 mM HEPES-NaOH 緩衝液の入ったサンプル管内を CO₂ ガスを用いて置換したのちに 30℃ の恒温槽にて可視光源としてハロゲンランプを照射することで反応を開始している。生成物である L-リンゴ酸およびフマル酸はイオンクロマトグラフより定量できる。その結果、可視光照射とともに L-リンゴ酸およびフマル酸が増加し、光照射 5 時間で L-リンゴ酸およびフマル酸はそれぞれ 0.19 mM および 48 μM 生成する (図 8)。L-リンゴ酸は光照射時間と共に生成する一方で、その生成速度が次第に減少するのに対し、フマル酸生成濃度は光照射時間に対し

て直線的に増加することから、L-リンゴ酸は本反応系において中間体として作用していることが示唆される。さらに光照射を続けると 25 時間後には 94 μM のフマル酸が生成しており、FUM (1.3 nM) の触媒回転数 (TON) は 72,868, 触媒回転頻度 (TOF) は 0.81 s⁻¹ と算出される²²⁾。以上より、酵素を効果的に用いることで二酸化炭素およびピルビン酸から可視光照射によりプラスチック原材料であるフマル酸を合成できている。

4. おわりに

本稿では、2 種類の酵素 MDH および FUM を用いる二酸化炭素および非可食性バイオマス由来化合物であるピルビン酸からのプラスチック原材料合成について概説した。さらに、この反応系に対して太陽光エネルギーを利用した NAD⁺ 還元系を適用することにより、二酸化炭素およびピルビン酸を原料とする太陽光を用いたプラスチック原材料の光化学合成手法を紹介した。本手法では、再生可能エネルギーの代表格である太陽光を駆動力に用いて従来石油資源から合成されるプラスチック原材料のフマル酸を二酸化炭素から合成するため、地球温暖化の原因物質である二酸化炭素削減に繋がるだけでなく化石燃料非依存型社会構築への貢献も期待でき、プラスチック合成の新たな手法となることが期待される。また、実用化を見据えた観点からは、反応効率の向上および石炭火力発電所等で排出された低濃度 CO₂ を濃縮することなくそのまま原料として利用することで、二酸化炭素利用技術としての有用性が保証される。今後は、律速段階である L-リンゴ酸脱

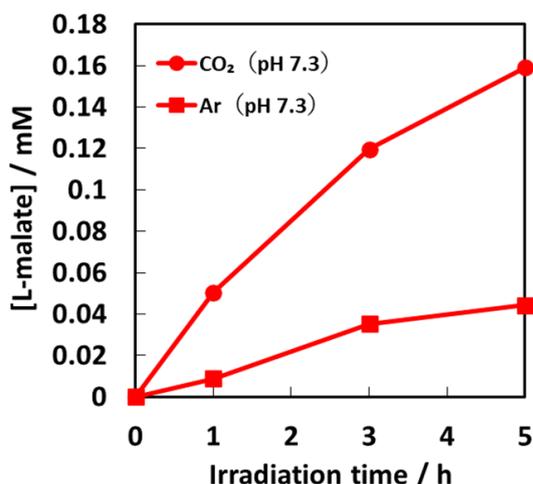


図7 ピルビン酸および二酸化炭素を原料とする可視光駆動型 L-リンゴ酸合成系による L-リンゴ酸生成濃度の経時変化に対する気相ガスの影響

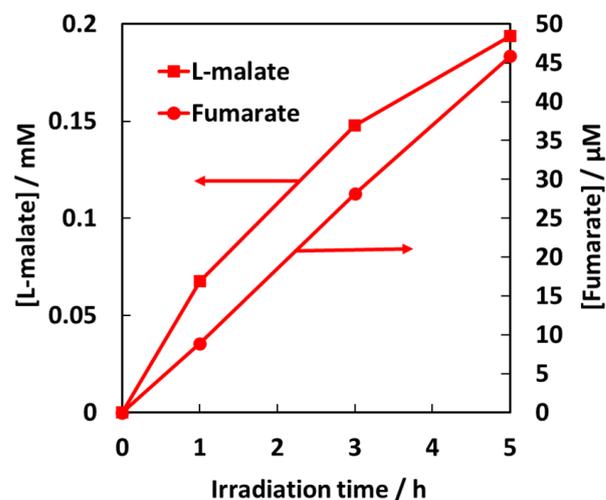


図8 ピルビン酸および二酸化炭素を原料とする可視光駆動型フマル酸合成系による L-リンゴ酸およびフマル酸生成濃度の経時変化

水反応を促進することで反応効率の向上を目指すとともに、可視光駆動型 L-リンゴ酸合成に対する気相 CO₂ ガスの濃度依存性を調査することで石炭火力発電所に由来する低濃度 CO₂ ガスの直接利用へと展開されることを期待する。

参考文献

- 1) 国立環境研究所温室効果ガスインベントリオフィス編, 環境省地球環境局総務課脱炭素社会移行推進室監修「日本国温室効果ガスインベントリ報告書 (2022 年)」
- 2) Y. Kikuchi, M. Hirao, C. M. Cappra et al., Environmental performance of biomass-derived chemical production: A case study on sugarcane-derived polyethylene, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **46** (4), 319-325, 2013
- 3) M. A. Hassan, L. Yee, K. Sudesh et al., Sustainable production of polyhydroxyalkanoates from renewable oil-palm biomass, *Biomass and Bioenergy*, **50**, 1-9, 2013
- 4) M. Tamura, Y. Nakagawa, K. Tomishige, Direct CO₂ Transformation to Aliphatic Polycarbonates, *Asian Journal of Organic Chemistry*, **11** (11), 1-20, 2022
- 5) K. Nozaki, New polymers made from carbon dioxide and alkenes, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **94** (3), 732-1141, 2021
- 6) 片桐 毅之, 天尾 豊, 炭素-水素結合を活性化し二酸化炭素を結合する光触媒・生体触媒複合系, *光化学 = Photochemistry: 光化学協会誌*, **51** (1), 12-19, 2020
- 7) 天尾 豊, 電子メディエーターの光レドックスを介した酵素触媒「による「二酸化炭素の還元, *酵素工学ニュース*, **82**, 12-17, 2019
- 8) 沖野 義郎, ポリブチレンサクシネート (PBS) 系グリーンプラの特徴と最新情報, *環境技術*, **34** (6), 406-410, 2005
- 9) K. Lohbeck, H. Haferkorn, W. Fuhrmann and N. Fedtke, Maleic and fumaric Acids, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, Germany, **40**, 2011
- 10) N. Yakeishi, Fumalic Acid. HC-COOH = HOOC-CH, *Journal of Synthetic Organic Chemistry, Japan*, **43** (10), 967-968, 1985
- 11) O. Kolaj-Robin, S. R. O'kane, T. Soulimane et al., Biochemical and biophysical characterization of succinate: Quinone reductase from *Thermus thermophilus*, *Bioenergetic*, **1807** (1), 68-79, 2011
- 12) M. A. Tronconi, M. C. G. Wheeler, C. S. Andreo et al., NAD-malic enzymes of *Arabidopsis thaliana* display distinct kinetic mechanisms that support differences in physiological control, *Biochemical Journal*, **430** (2), 295-303, 2010
- 13) S. Beeckman, E. V. Driessche, Pig heart fumarase contained two distinct substrate-binding sites differing in affinity, *Journal of Biological Chemistry*, **273** (48), 31661-31669, 1998
- 14) M. Takeuchi, Y. Amao, Biocatalytic fumarate synthesis from pyruvate and CO₂ as a feedstock, *Reaction Chemistry & Engineering*, **7**, 1931-1935, 2022
- 15) R. K. Thauer, K. Jungermann, K. Decker, Energy conservation in chemotrophic anaerobic bacteria, **41** (1), 100-180, 1977
- 16) Y. Morimoto, K. Honda, X. Ye, K. Okano, H. Ohtake, Directed evolution of thermotolerant malic enzyme for improved malate production, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **117** (2), 147-152, 2014
- 17) K. Hofstetter, J. Lutz, I. Lang, B. Witholt, A. Schmid, Coupling of biocatalytic asymmetric epoxidation with NADH regeneration in organic-aqueous emulsions, *Angewandte Chemie*, **43** (16), 2163-2166, 2004
- 18) N. Williams, K. Hahn, J. Gu, Surface reorganization of transition metal dichalcogenide nanoflowers for efficient electrochemical coenzyme regeneration, *ACS Applied Materials & Interfaces*, **15** (3), 3925-3933, 2023
- 19) T. Katagiri, Y. Amao, Visible light driven selective NADH regeneration using a system of water-soluble zinc porphyrin and homogeneous polymer-dispersed rhodium nanoparticles, *New Journal of Chemistry*, **45** (35), 15748-15752, 2021
- 20) S. H. Lee, J. H. Kim, C. B. Park,

Coupling photocatalysis and redox biocatalysis toward biocatalyzed artificial photosynthesis, *Chemistry A European Journal*, **19** (14), 4392-4406, 2013

- 21) I. Tsujisho, M. Toyoda, Y. Amai, Photochemical and enzymatic synthesis of formic acid from CO₂ with chlorophyll and dehydrogenase system, *Catalysis Communications*, **7** (3), 173-176, 2006
- 22) M. Takeuchi, Y. Amai, Visible-light-driven production of fumarate from CO₂ and pyruvate using a photocatalytic system with dual biocatalysts, *Sustainable Energy and Fuels*, **7** (2), 335-379, 2023

著者略歴



竹内未佳（たけうちみか）大阪公立大学大学院理学研究科・博士前期課程2年。2022年大阪市立大学理学部化学科卒業，同年大阪公立大学大学院理学研究科博士前期課程へ進学。研究テーマは，酵素を用いた二酸化炭素固定による有用物質合成のための光反応系構築。



天尾豊（あまおゆたか）1997年3月東京工業大学大学院博士後期課程修了博士（工学）。同年4月神奈川科学技術アカデミー研究員，1998年2月航空宇宙技術研究所研究員，2001年2月大分大学工学部講師，准教授を経て2013年4月大阪市立大学教授，2022年4月より現職。可視光エネルギーを利用した二酸化炭素の有用物質生産への展開研究を進める。