

## ギ酸脱水素酵素が触媒する CO<sub>2</sub> 還元過程に関する研究

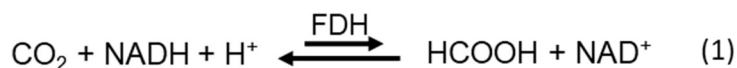
(阪市大院理<sup>1</sup>・阪市大人工光合成セ<sup>2</sup>) ○佐藤 涼平<sup>1</sup>・天尾 豊<sup>1,2</sup>

The study of mechanism for formate dehydrogenase-catalyzed CO<sub>2</sub> reduction to formate (<sup>1</sup>Graduate School of Science, Osaka City University, <sup>2</sup> Research Center for Artificial Photosynthesis, Osaka City University) ○Ryohei Sato<sup>1</sup>, Yutaka Amao<sup>1,2</sup>

Recently, CO<sub>2</sub> reduction catalytic activity of formate dehydrogenase (FDH) has been paid attention. So far, we have studied the kinetic analysis of FDH catalyzed CO<sub>2</sub> reduction. However, the catalytic mechanism of CO<sub>2</sub> reduction with FDH has not been clarified yet. It is necessary to identify reactive species of CO<sub>2</sub> (CO<sub>2</sub> molecule, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) for understanding the catalytic mechanism. In this study, we aimed to clarify CO<sub>2</sub> reduction mechanism with FDH and co-enzyme NADH (eq. 1) and examined reactive species of CO<sub>2</sub> in formate production. The CO<sub>2</sub> reduction catalytic activity of FDH was estimated from the change in NADH per unit time. In addition, a GTA buffer consisting of 3,3-dimethyl-glutaric acid, tris(hydroxymethyl)-aminomethane and 2-amino-2-methyl-1,3-propanediol, available over a wide range of pH (3.5–10), was applied in the formate production with FDH. The fractions of CO<sub>2</sub> and HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> in the solution were adjusted by the bubbling time of CO<sub>2</sub> gas and the pH of the GTA buffer. As the ratio of CO<sub>2</sub> increased, the formate production tended to accelerate, while the increase in the ratio of HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> tended to suppress the formate production. Thus, it is suggested FDH catalytically reduces only CO<sub>2</sub> molecule to formate.<sup>1)</sup>

**Keywords:** Formate dehydrogenase; CO<sub>2</sub> reduction; co-enzyme

これまでギ酸脱水素酵素(FDH)が触媒する CO<sub>2</sub> 還元反応 (式 (1)) の速度論解析が進められてきた。しかし FDH 内でいかなる触媒機構で CO<sub>2</sub> がギ酸に還元されているかは不明である。触媒機構を理解するためには CO<sub>2</sub> の反応種 (CO<sub>2</sub> 分子、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) の特定が必要である。本研究では補酵素として NADH を用いて FDH 内での CO<sub>2</sub> 還元機構を明らかにすることを目的とし、FDH が触媒するギ酸生成反応に対する CO<sub>2</sub> の反応種を検討した。FDH の CO<sub>2</sub> 還元活性は単位時間あたりの、NADH の吸収極大(340 nm)の吸光度変化から見かけのギ酸の生成量を見積もった。さらに、広域緩衝液(pH 3.5～10)である GTA 緩衝液(3,3-dimethyl glutaric acid、Tris、2-amino-2-methyl-1,3-propanediol)を用いて溶液中における炭酸種の存在率を変化させ、FDH による CO<sub>2</sub> 還元触媒活性を評価した。その結果、CO<sub>2</sub> 分子の存在率が大きくなるに従いギ酸生成速度が促進され、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> の存在率が大きくなるに従いギ酸生成速度は抑制された。したがって、FDH は CO<sub>2</sub> 還元反応の際に CO<sub>2</sub> 分子を基質として認識していることが示唆された<sup>1)</sup>。



1) R. Sato, Y. Amao, *New J. Chem.*, **2020**, *44*, 11922