

## 化学の視点からみた光合成 —人工光合成研究の現状と将来—<sup>‡</sup>

東京大学 大学院 総合文化研究科

村田 滋<sup>\*</sup>

### 1. はじめに

近年、化石燃料に代わる非蓄積型エネルギー資源の開発、および低炭素社会づくりのための温室効果ガス削減の両面から、太陽光エネルギーに対する関心が一段と高まっている。それに伴って、化学の分野においても、光エネルギー変換に関する研究が活発に行われ、人工光合成をキーワードとする研究も多く見られるようになってきた。ただし、現在において、“人工光合成”という言葉は様々な意味で用いられていることに注意する必要がある。人工光合成に関する研究と称される研究は様々な展開されているが、生物が営む光合成を人工的に模倣しようとする研究に限ってみると、実はほとんど進展していないのが現状である。本稿では、光合成の化学的意義を述べたあと、これまでの人工光合成に関する研究を概観し、さらに我々のグループで進めている脂質二分子膜を反応場とする光合成の人工的模倣に関する研究を紹介する。

### 2. 化学の視点からみた光合成

#### 光合成とは何か

一般的に表記される光合成全体の化学反応式は、 $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$  と非常に単純である。しかし、この反応は多数の段階を経て進行する極めて複雑な過程であり、その段階の多くはその過程に特異的に作用する酵素が触媒として関与している。1980年代以降、生物が光合成を行なう組織の構造が分子レベルで明らかにされ、光合成のしくみが化学的に解明されてきた<sup>1)</sup>。それに伴って化学者たちも、生物が営む光合成が化学反応の集積であり、化学的に理解できる現象であるという認識に立つことができ、このしくみを人工的に模倣しようとする研究が大きく展開されることになった<sup>2,3)</sup>。

さて、光合成とは何かと問われたとき、生物学的には様々な解答が可能であろうが、最も広義には、「光合成とは、光のエネルギーによって、環境中の物質から還元力を取り出し、その還元力とエネルギーを用いて行なう代謝系を全て含む反応」となる<sup>4)</sup>。この定義は、生命現象とかかわる部分を除けば、光合成の化学的な理解とよく一致する。少し化学的に言い換えると、「光合成とは、光のエネルギーによって、正の自由エネルギー変化をもつ酸化還元過程を駆動させる光エネルギー変換システム」ということができる。緑色植物は光のエネルギーによって水と  $\text{NADP}^+$  から  $\text{NADPH}$  をつくり、これを用いて二酸化炭素  $\text{CO}_2$  をグルコース  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$  に還元している。しかし、上記の定義からもわかるように、生物にとって、あるいは化学の視点からも、光合成の意義はグルコースを生産することではなく、還元力の生産にある。化学的には、グルコースは二酸化炭素の還元体の一形態に過ぎない。光エネルギーを用いて二酸化炭素を、より簡単な構造をもつ他の還元体、たとえば一酸化炭素  $\text{CO}$ 、メタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$ 、メタン  $\text{CH}_4$  といった物質に変換するシステムも、もちろん光合成である。あるいは、二酸化炭素の代わりに水を還元するシステムをつくれば、水から水素が得られる。これらの還元物質は私達の食料にはならないが、燃料や化学製品の原料として利用できることを考えると、このようなシステムを人工的に構築しようとする研究の重要性は明らかである。

#### 人工光合成の考え方

光合成を「光のエネルギーによって、正の自由エネルギー変化をもつ酸化還元過程を駆動させる光エネルギー変換システム」と定義し、生命現象の本質的な理解と模倣によって、このようなシステムを人工的

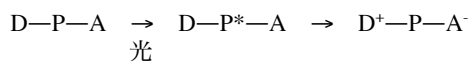
<sup>‡</sup> 解説特集「光エネルギーの新しい利用法と光合成研究の温故知新」

<sup>\*</sup> 連絡先 E-mail: cmura@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

に構築しようとする研究を人工光合成に関する研究とよぼう。模倣といっても、生命のしくみをそのまま再現しようというのではなく、適切にモデル化し、化学者が普通に用いている分子を使って同じ機能をもつ反応系を構築するのである。そのためには、以下の分子システムをつくる必要がある。

### 1) 光吸収分子と光電変換反応系

光合成生物の光化学系では、光励起された反応中心から隣接する電子受容性分子に電子移動が起こり、ここで光エネルギーは電荷分離状態がもつエネルギーに変換される。人工光合成においても、このしくみは必須である。この光電変換反応系は、光吸収分子Pと電子受容性分子A、および電子供与性分子Dの三元系D-P-Aが基本的な構造となり、次式のエネルギー変換過程を実現する。



ここでP\*は光吸収分子Pの励起状態を表す。この過程で重要なことは、電荷再結合過程を効果的に抑制し、電荷分離状態を長寿命化することである。光合成生物の光化学系では、電子伝達系によって電荷再結合過程が見事に抑制されている。

### 2) 酸化還元触媒反応系

光エネルギーによって生じた電荷分離状態を化学的に固定するということは、光電変換反応系で生じたA<sup>-</sup>で還元反応を行い、D<sup>+</sup>で酸化反応を行うということを意味する。このためには、多電子的な酸化反応、および還元反応を実現するための触媒が必要となる。光化学系Iでは鉄-硫黄クラスターを含むフェレドキシン-NADP<sup>+</sup>還元酵素によってNADP<sup>+</sup>の二電子還元反応が達成されている。一方、酸化側の光化学系IIでは、4個のマンガン原子から構成されるクラスターにより水の四電子酸化反応が実現している。人工光合成において、最終的に酸化還元反応による物質変換をめざすのであれば、光合成生物がもつこれらの優れた酵素に代わる触媒を開発しなければならない。

### 3) 反応系のシステム化

光合成生物では、光吸収と電子伝達にかかわる分

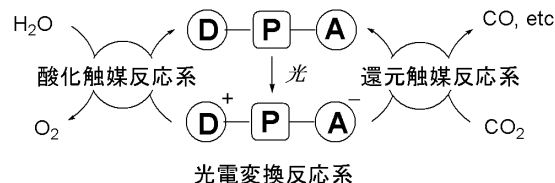


図1 人工光合成システムの概念図

光電変換反応系は、光吸収分子P、電子受容性分子A、および電子供与性分子Dから構成される。酸化触媒反応系、および還元触媒反応系は、光電変換反応系で生成したD<sup>+</sup>とA<sup>-</sup>を用いて、それぞれ多電子的な酸化反応、還元反応を触媒する。

子がタンパク質中に適切な距離と配向をもって固定され、これが光電変換が極めて効率よく行なわれる要因となっている。さらに、緑色植物では、光化学系Iと光化学系II、およびシクロクローム $b_f$ 複合体がチラコイド膜に適切に配置され、それらが有機的に連結されることによって、水の酸化とNADPHの生産を可能にしている。人工光合成においても、上記の光電変換反応系と酸化還元触媒反応系をそれぞれ構築したうえで、さらにそれらを一つのシステムとして機能させるしくみが必要となる(図1)。

### 3. 人工光合成に関する研究の現状

前項で述べたとおり、光合成を人工的に模倣するといっても様々な要素があり、実現には相当の困難があることは想像に難くない。それでも人工光合成の研究は、物理化学、無機化学、有機化学といった化学のすべての分野にかかわる領域横断的な研究課題であること、さらに生命科学やエネルギー問題、環境問題と深い関連があることから、多くの化学者の興味を集めている。現在におけるこの分野の研究を概観してみよう。

表1には、人工光合成に関する研究と称されている様々な研究について、1) 光エネルギーをどのようなエネルギーに変換するか、および2) 人工光合成システムを構築するにあたりどのような物質を用いるか、の二つの観点から分類して示した。現在、実用化に向けた研究が進んでいる色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池も、電荷分離状態を経由する光エネルギー変換システムであるから、広い意味での人工光合成といえる。また、酸化チタン(IV)をはじめとする無機半導体を用いた光酸化還元反応も、光エネルギーを用いた物質変換システムであるから、人工光合成に関す

表1 人工光合成に関する研究の分類

		どんなエネルギーに変換するか	
		光電変換 (電気エネルギー)	物質変換 (化学エネルギー)
どんな物質を用いるか	無機半導体	色素増感太陽電池	本多-藤嶋効果 光触媒・水の可視光分解
	有機超構造分子	長寿命電荷分離状態の形成 超高速励起状態ダイナミクス	
	分子システム	有機薄膜太陽電池	二分子膜を用いた 電荷分離・物質変換

る研究に含めることができる。ただし、これらのシステムは、前項で述べた光合成生物が営む光合成を模倣したシステム、すなわち光電変換反応系と酸化還元触媒反応系を独立に構築し、それらを連結した光-化学エネルギー変換システムとはかなり様子が異なる。したがって、ここでは、表1に掲げた研究を“広義の人工光合成研究”とし、生物が営む光合成を模倣したシステムの構築に関する研究を“狭義の人工光合成研究”とよぶことにしよう。表1では、右下に位置する分子システムを用いた物質変換系に関する研究が、狭義の人工光合成研究に相当する。まず、無機半導体、および有機超構造分子を用いた“広義の人工光合成研究”について、研究の現状を簡単に紹介する。なお、本稿では光エネルギーによる物質変換に焦点を絞るため、色素増感太陽電池や有機薄膜太陽電池については述べない。

無機半導体を用いる水の光分解

無機半導体を用いた光-化学エネルギー変換の研究は、1972年に我が国の本多と藤嶋によって発見された本多-藤嶋効果に始まる<sup>5)</sup>。これは、酸化チタン(IV) TiO<sub>2</sub>と白金Ptで電池を構成し、TiO<sub>2</sub>側に光照射すると電流が流れ、TiO<sub>2</sub>極から酸素が、Pt極から水素が発生するというものである。この研究は水の光分解が達成されたことから画期的な研究であったが、TiO<sub>2</sub>が紫外光しか吸収しないこと、およびエネルギー変換効率が低いことから、このままでは水素の供給源として利用することはできなかった。

その後、可視光化とエネルギー変換効率の向上に関する研究が精力的

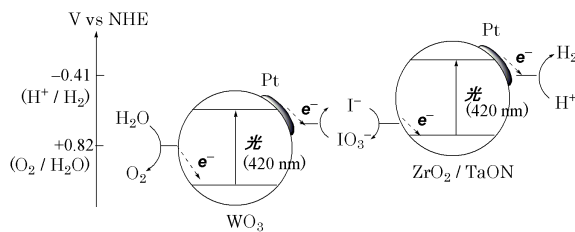


図2 堂免らによる2種類の無機半導体を用いる水の二段階可視光分解の模式図<sup>8)</sup>

に行なわれた<sup>6,7)</sup>。最も注目されている研究の一つとして、2010年に堂免らは、WO<sub>3</sub>とZnO<sub>2</sub>/TaONの2種類の無機半導体微粒子を用いることによって、量子収率6.3%で水の二段階可視光分解を達成している (図2)<sup>8)</sup>。図からわかるように、この反応のエネルギースキームは、緑色植物の光合成におけるZ-スキームを連想させる点でも興味深い。

有機超構造分子を用いる電荷分離状態の長寿命化

この研究は、光吸収分子P、電子受容性分子A、および電子供与性分子Dを共有結合で連結した有機超構造分子D-P-Aを合成し、その励起状態のダイナミクスを超高速分光法によって解析するものである。これは、光合成生物の反応中心における基本構造D-P-Aが、電荷分離状態の形成と長寿命化において重要な役割を果たしていることの検証を意図した研究である。1989年にアリゾナ州立大のグループは、光吸収部位Pとしてポルフィリン、電子供与性部位Dとしてβ-カロテン、電子受容性部位Aとしてキノンを配した図3aのような分子を合成し、選択的にPを光励起することによる電荷分離状態 D<sup>+</sup>-P-A<sup>-</sup>の生成を直接観測した。D<sup>+</sup>-P-A<sup>-</sup>の生成量子収率は0.04、寿命は300

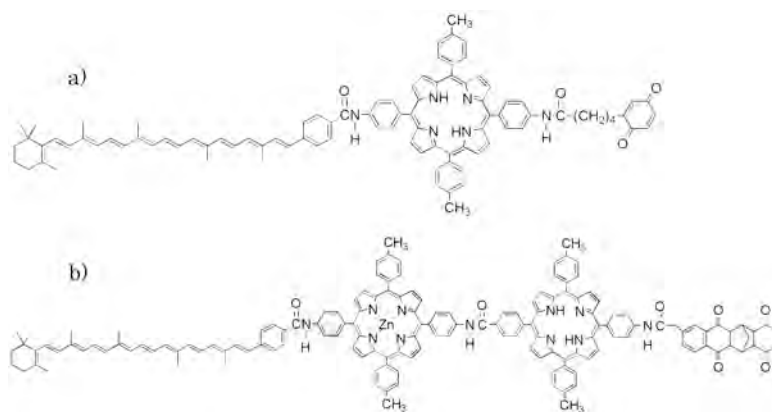


図3 光吸収分子P、電子受容性分子A、および電子供与性分子Dを共有結合で連結した有機超構造分子  
a) 三元系分子D-P-A, b) 五元系分子D-P-A1-A2-A3

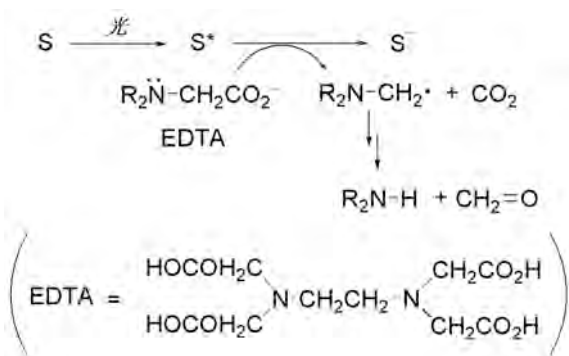


図4 犠牲試薬EDTAの構造と分解機構

Sは増感剤を表す。EDTAは光励起された増感剤S\*に電子を与えると二酸化炭素を放出して不可逆的に分解する。これによってS<sup>-</sup>が電荷再結合反応を起こすことなく、長寿命化する。

nsであり、DあるいはAを連結して正電荷と負電荷を引き離すことにより、格段に電荷分離状態が長寿命化することが実証された<sup>9)</sup>。

その後、この研究は、電子受容性分子AとしてフラーレンC<sub>60</sub>を用いることの有効性が示され、様々なD-P-C<sub>60</sub>分子が合成されてその励起状態のダイナミクスが調べられた<sup>10)</sup>。また、さらに電子伝達系を延長した分子も合成され、たとえば、図3bに示す五元系分子D-P-A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-A<sub>3</sub>では、電荷分離状態D<sup>+</sup>-P-A<sub>1</sub>-A<sub>2</sub>-A<sub>3</sub><sup>-</sup>は55 μsと著しく長寿命化することが示された<sup>11)</sup>。

酸化還元触媒反応系の開発

遷移金属の微粒子や遷移金属錯体分子には、水の還元反応や二酸化炭素の還元反応に対して触媒作用を示すものが知られている。このような触媒と適切な増感剤、すなわち光吸収分子と電子供与性分子を組み合わせることによって、光水素発生系<sup>12,13)</sup>、あるいは二酸化炭素光還元系<sup>14)</sup>を構築する研究が広く行なわれている。ただし、この分野における多くの研究では、電子供与性分子として、電子を供与することによって不可逆に分解する、いわゆる“犠牲試薬”が用いられている。代表的な犠牲試薬であるエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) の構造と分解機構の概略を図4に示す。EDTAは、その酸化体が速やかに不可逆的に分解する性質をもつ。これにより、増感剤還元体 S<sup>-</sup> の電荷再結合過程が抑制され、S<sup>-</sup>を長寿命化することができる。犠牲

試薬を用いたS<sup>-</sup>の長寿命化は、還元触媒反応系の開発研究には有効な手段である。しかし、犠牲試薬の分解過程においてエネルギーが放出されることを考慮すると、犠牲試薬を用いた系は、反応系全体として光エネルギー変換システムとはよべないことに注意しなければならない。

白金PtやパラジウムPdの微粒子は水の還元反応の触媒作用をもつことが古くから知られており、1970年代後半には、可視光を吸収するルテニウムRu錯体を増感剤とし、メチルビオロゲン MV<sup>2+</sup> を電子伝達体、Pt微粒子を触媒とする、犠牲試薬を用いた光水素発生系が報告されている(図5)<sup>12,13)</sup>。最近では、一分子で触媒機能をもついわゆる分子触媒に関する研究が進み、水の還元反応に対して触媒作用をもつPt錯体<sup>15)</sup>や、二酸化炭素還元反応の触媒となるコバルトCo錯体<sup>14)</sup>などが報告されている。

このような還元触媒反応系の研究に比べて、酸化触媒反応系の研究はかなり遅れている。水の酸化反応に触媒作用を示す物質として、IrO<sub>2</sub>やRuO<sub>2</sub>の微粒子が知られている。最近になって、ルテニウムRuの複核錯体を分子触媒として用いる水の光酸化反応系がいくつか報告されるようになってきた<sup>16)</sup>。なお、酸化触媒反応系の研究では、電子を受容すると不可逆的に分解するペルオキソ二硫酸イオンS<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>やコバルト(III)錯体などが還元端の犠牲試薬として用いられる。

4. 二分子膜を反応場とする人工光合成の研究

すでに述べたように、光合成生物が行なっている光合成を人工的に模倣するためには、光電変換反応系と酸化還元触媒系を構築し、それらをシステム化しなければならない。このような狭義の人工光合成システムはまだ達成されていないばかりか、その研究もほとんど進んでいない。

まず、直面する問題は、光電変換反応系において、いかに電荷再結合過程を抑制し、電荷分離状態を長寿命化するかということである。犠牲試薬を用いずに、可逆的に酸化還元反応を行なう電子供与体を用

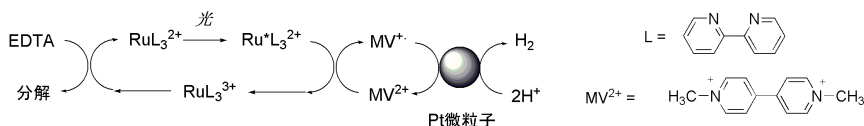


図5 ルテニウムRu錯体を光吸収分子、メチルビオロゲンMV<sup>2+</sup>を電子伝達体、Pt微粒子を触媒とする、犠牲試薬EDTAを電子供与体を用いた光水素発生系

いて長寿命の電荷分離状態を発生させるためには、やはり光合成生物がもつ反応中心のように方向性をもった電子移動を実現させ、正電荷と負電荷の距離を引き離すしくみが必要である。次に、考慮しなければならないことは、酸化還元触媒反応系と連結できるようなシステム的设计である。たとえば、図3に示したような有機超構造分子によって長寿命の電荷分離状態が実現したとしても、この分子を酸化還元触媒反応系と連結することは容易ではない。

これら二つの問題を同時に解決する方法の一つは、光合成生物がもつしくみをシステムごと模倣することである。緑色植物ではチラコイド膜に埋め込まれた光吸収分子や電子伝達系によって、全体として膜の内水相から外水相への方向性をもった電子移動を実現させ、膜の内側で水の酸化、膜の外側でNADPHの生産とカルビン回路を經由するCO<sub>2</sub>の還元を行なっている。したがって、緑色植物が営む光合成の最も根源的な姿は、「光エネルギーによって膜の内側から外側へ正の自由エネルギー変化をもつ電子移動を行なわせ、生じた電荷分離状態と、膜内外のそれぞれに配した触媒によって酸化還元反応を実現する過程」ということができる。このような考察に基づいて進められている研究が、二分子膜を反応場とする人工光合成の研究である。

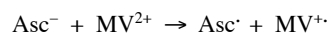
ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送

光合成生物がもつチラコイド膜を模倣した人工光合成の反応場には、ベシクルとよばれる球状脂質二分子膜を用いることができる。生体分子であるリン脂質をはじめ、ベシクルを形成する両親媒性分子は多数知られている<sup>17)</sup>。両親媒性分子を水に投じて超音波を照射すると、数千の脂質分子が自己集合化して、数十nm程度の大きさをもつ球状二分子膜が形成され

る(図6)。ベシクルの内水相は厚さ ~5 nm程度の疎水性二分子膜によって外水相と隔てられている。疎水性二分子膜は物質透過性に選択性をもち、水などの電氣的に中性な分子は比較的容易に透過することができるが、イオンの透過は極めて遅い<sup>18)</sup>。したがって、ベシクルの内水相から外水相に電子を輸送し、膜の内外に電荷分離状態を形成させることができれば、疎水性二分子膜が電荷再結合反応の障壁になり、電荷分離状態が長寿命化することが期待できる。

光合成の人工的な模倣を志向したベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の研究は、1970年代後半から行なわれている。1978年にカルビンは、長鎖アルキル基を導入してベシクル疎水場に取り込まれるように設計したルテニウムRu錯体を光吸収分子として、内水相に封じたEDTAから外水相のMV<sup>2+</sup>へと、正の自由エネルギー変化をもつ電子移動が光化学的に進行することを示した<sup>19)</sup>。この報告は、犠牲試薬EDTAを用いていることから、光エネルギー変換系としての意義は薄いだが、ベシクル疎水場を通して内水相から外水相へと光化学的に電子を輸送できることを示した点では画期的であった。

これ以降、ベシクルを反応場とする様々な光誘起電子輸送反応系が報告されたが<sup>20,21)</sup>、2000年代前半に我々のグループでは、可逆的な酸化還元過程を行なうアスコルビン酸イオンAsc<sup>-</sup>を電子供与性分子とする光誘起電子輸送反応系の構築に成功した(図7)<sup>22,23)</sup>。光照射(360 nm)によって、リン脂質からなるベシクル疎水場に取り込ませた光吸収分子ピレン誘導体PyXを励起すると、Asc<sup>-</sup>から電子移動が起こり、内水相付近にピレンラジカルアニオンPyX<sup>-</sup>が発生する。PyX<sup>-</sup>の電子は電子交換によって疎水場を横断し、外水相付近にあるPyXに輸送され、最終的にメチルビオロゲンMV<sup>2+</sup>をその一電子還元体MV<sup>+</sup>へと還元する。MV<sup>+</sup>は波長 604 nm に吸収極大をもつ鮮やかな青色をもち、この吸収を手掛かりに光誘起電子輸送反応の進行を追跡することができる。酸素を除いておけば、MV<sup>+</sup>は安定に存在する。この系で進行する全体の反応は次式で示される。



この過程は正の自由エネルギー変化(ΔG = + 12.7 kcal mol<sup>-1</sup>)をもつ電子移動過程であり、光照射しな

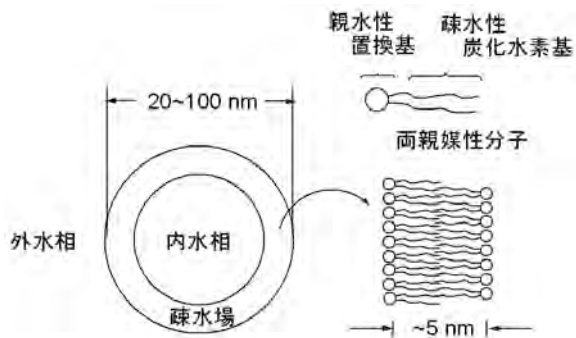


図6 ベシクルの構造



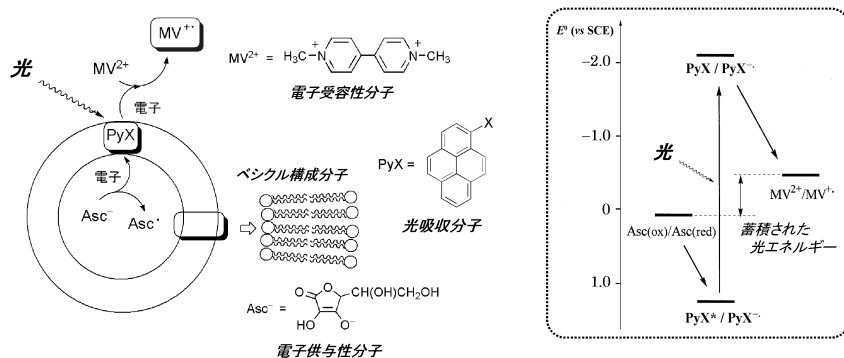


図7 ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応系の模式図とエネルギー図

光照射によって、内水相の電子供与性分子から外水相の電子受容性分子へと正の自由エネルギー変化 ( $\Delta G = + 12.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) をもつ電子移動反応が進行し、光エネルギーは電荷分離状態のもつエネルギーとして蓄積される。

ければ進行しない。また、ベシクルという反応場がなければ、励起されたPyXに対するAsc<sup>-</sup>からの電子移動によりPyX<sup>-</sup>とAsc<sup>-</sup>が生成しても、直ちに電荷再結合過程が進行するため、MV<sup>•+</sup>は蓄積しない。この電子移動過程が観測されたのは、ベシクルを反応場とすることによって、内水相から外水相へと方向性をもった電子移動過程が実現したためである。

これまでの光合成に関する考察に照らして考えると、図7に示した光誘起電子輸送反応システムは、光合成の光電変換反応を適切にモデル化した系であることがわかる。さらに、ベシクル界面は触媒分子を固定する足がかりとなるので、ベシクルは“狭義の人工光合成研究”のために適した反応場であるといえる。

### 人工光合成への展開

図7に示したベシクルを反応場とする光誘起電子輸送システムは、光合成の基本的な要素を満たしているが、以下の点において人工光合成システムとして不完全である。

まず、ピレン誘導体は可視光領域に吸収がないため、この光誘起電子輸送システムは可視光では駆動しないことがあげられる。次に、この電子輸送反応の量子収率は、現在のところ最適な反応条件でも0.1程度であり、量子収率1で進行する光合成生物の光化学系における光電変換反応系には遠く及ばない。第三に、MV<sup>•+</sup>やAsc<sup>•</sup>は一電子還元反応、あるいは一電子酸化反応によって生じた不安定な化学種である。人工光合成を実現する、すなわち光エネルギーを化学エネルギーとして固定するためには、この光誘起電子輸

送反応系を酸化還元触媒反応系と連結しなければならない。

我々のグループでは、これらの点を改良して、この光誘起電子輸送反応系を、光合成を人工的に模倣した高効率な光エネルギー変換システムへと進化させるための研究を継続している。反応系の高効率化と高機能化の研究は、図8に示したような四つの観点に基づいて行なわれている。

以下にそれぞれについて、最近の成果を簡単に述べる。

### 1) 増感剤

ピレン誘導体PyXは有機光化学における一重項増感剤としてしばしば用いられており<sup>24,25</sup>、一重項励起状態の寿命が比較的長いこと、光物理的性質や光化学的反応性がよく知られていること、また様々な置換基の導入が可能で系統的な研究が可能である、といった利点をもつ。様々な置換基XをもつPyXについて、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の増感剤としての性能をMV<sup>•+</sup>の生成初速度により比較し

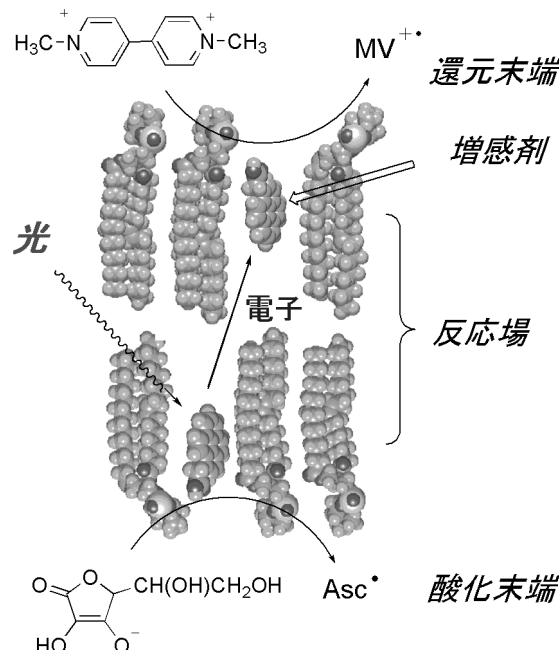


図8 ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応の模式図とその高効率化・高機能化のための改良点

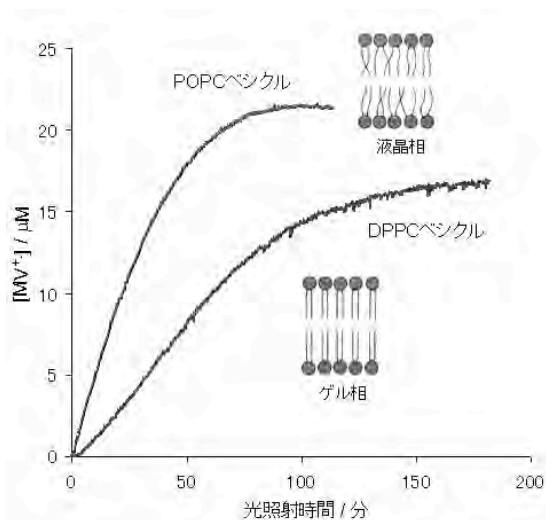


図9 ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応における光照射に伴うMV<sup>2+</sup>還元体の蓄積 (増感剤: PyCH<sub>2</sub>OH)

た。その結果、ピレン自身 (X = H) ではMV<sup>+</sup>の生成が見られず、電子輸送反応の増感剤として機能するためには、Xとして-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Hや-CH<sub>2</sub>OHなどの親水性置換基が必要であることが判明した。この結果は、図8に示すように、内外水相の電子供与性分子、電子受容性分子とPyXとの電子移動反応過程はベシクル界面で進行し、この過程を効率よく進めるためには、増感剤をベシクル界面に固定するための親水性置換基が必要であることを意味している。また、吸収の長波長化についても検討を行なっている。PyXのXとしてピレン環と共役できるカルボニル基C=Oをもつ置換基を導入すると、吸収端を400 nm付近まで伸ばすことができるが、可視光化のためには、増感剤の分子骨格を基本的に変更する必要がある。

## 2) 反応場

ベシクルを構成するリン脂質の構造を変えるとベシクルの性質が変化し、それに伴って光誘起電子輸送反応の効率も変化する。特に、リン脂質の疎水基の構造を変えると、ベシクルのゲル-液晶相転移温度が変化し、疎水場の流動性を制御することができる<sup>26)</sup>。たとえば、疎水基として2本の長鎖アルキル基をもつリン脂質DPPCのゲル-液晶相転移温度は41°Cであり、室温では疎水場は流

動性の低いゲル状態にある。一方、2本の疎水基のうち1本に二重結合をもつリン脂質POPCでは、ゲル-液晶相転移温度は-3°Cに低下し、疎水場は液晶状態にあり、脂質分子は横方向に自由に流動している。このようなリン脂質の構造の、光誘起電子輸送効率に対する影響を調べるため、同一の増感剤を用いて、DPPCおよびPOPCベシクルを反応場に用いて電子輸送反応を行った。図9に示すように、光誘起電子輸送反応は、ベシクル疎水場がほとんど流動性のないDPPCベシクル中でも、流動性の高いPOPCベシクル中と同程度に進行した。この結果は、増感剤が横方向に移動できないDPPCでは、ベシクルが形成される際に増感剤の集合化が起り、図8に示すように増感剤が内外で接近した位置に存在する領域が形成され、その領域で電子輸送反応が進行していることを示唆している。この領域は、光合成生物のチラコイド膜に存在する光化学系タンパク質複合体に相当する部分が自然に形成されたものと見ることができ、興味深い。

## 3) 還元末端

前述したとおり、MV<sup>2+</sup>の一電子還元体MV<sup>+</sup>は、Pt微粒子を触媒とする水の還元反応の電子伝達体として機能する。したがって、原理的には、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応系にPt微粒子を添加すれば、光水素発生系が完成する。しかし、物事はそう簡単ではない。Pt微粒子は一般に、凝集を防ぐために界面活性剤で保護されているので、ベシクルを溶解させる作用をもつ界面活性剤を共存させることは電子輸送反応系の効率を著しく低下させることになる。また、光誘起電子輸送系では、内水相にAsc<sup>-</sup>を高濃度に溶かすために、ベシクル分散液のイオン強度がかなり高くなっている。このような条件ではPt微粒子は容

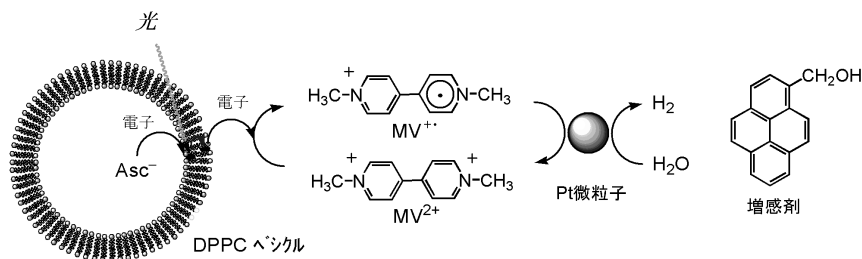


図10 ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送反応系と、白金微粒子を用いる還元触媒反応系の連結による光水素発生システム

内水相 [AscNa] = 0.20 M, 外水相 [MV<sup>2+</sup>] = 20 mM, [Pt] = 10 mM, Tris-HCl緩衝液 (pH 7.5)

易に凝集してしまう。

このような困難を克服するために、Pt微粒子の調製法、内水相に封じるAsc<sup>-</sup>の濃度、さらに緩衝液の濃度やpHを様々に検討した結果、少量ながら水素が発生する条件を見出すことができた(図10)。この系は、犠牲試薬ではなく、可逆的に酸化還元反応を行なう電子供与体から供給された電子と光エネルギーを用いて、水を水素に還元する光エネルギー変換システムといえることができる。推定される水素発生の量子収率は0.16%程度であり、まだ改良を重ねる必要がある。現在、Pt微粒子の代わりに分子触媒を用いる光水素発生系を検討している。

#### 4) 酸化末端

我々の光誘起電子輸送反応系は、アスコルビン酸イオンAsc<sup>-</sup>以外にも、システインなど可逆的に酸化還元反応を行なう電子供与性分子を用いることができる。電子供与性分子の酸化電位とMV<sup>2+</sup>還元体生成初速度とは相関があり、電子供与性が高いものほど生成初速度が大きくなる傾向が見られた。

#### 4. おわりに

東京大学教養学部では3年ほど前から、生命環境科学系の佐藤直樹先生の主宰による“光合成の科学”と題する全学自由ゼミナールが行なわれている。生命科学の分野で光合成研究の最先端におられる先生方が、交代で様々な角度から光合成を解説するユニークなゼミナールである。生命科学の先生方の寛容なお心から、門外漢である筆者もそのゼミナールに加えていただき、1コマ分、人工光合成の話をしている。最初は、生命科学に興味のある学生にとって人工光合成など、所詮、化学者の遊びに過ぎないと受け取られるのではないかと危惧していた。しかし、講義後の感想を見ると、彼らの多くは、この研究の意義や面白さをちゃんと理解してくれていることがわかって安堵した。人工光合成の話聴いて、改めて生命の偉大さを認識したという感想もあれば、是非、将来このような研究をしてみたいという学生もいた。

筆者の願いとして、光エネルギー変換システムの人工的な構築は人類に課せられた課題であること、そしてその優れた手本が我々の身のまわりの植物にあることを、できるだけ多くの若い人々に知って欲しいと思う。太陽光エネルギーを用いて水から水素を取り

出すシステム、あるいは二酸化炭素をメタノールに還元するシステム、その実用化はたとえ何百年先になろうとも、化学者たちは、人工光合成に関する研究の歩みを止めてはならないと思う。

Received September 30, 2010, Accepted November 04, 2010, Published December 31, 2010

#### 引用文献

1. 垣谷俊昭・三室 守 (2000) 電子と生命 pp 17-111, 共立出版.
2. Collings, F., and Critchley, E. Ed., (2005) *Artificial Photosynthesis*, Wiley.
3. Hammarström, L., and Hammes-Schiffer, S. Ed., (2009) *Acc. Chem. Res.* 42, pp 1859-2029.
4. 園池公毅 (2008) 光合成とは何か pp 221-227, 講談社.
5. Fujishima, A., and Honda, K. (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238, 37-38.
6. Bard, A. J., and Fox, M. A. (1995) Artificial photosynthesis: Solar splitting of water to hydrogen and oxygen, *Acc. Chem. Res.* 28, 141-145.
7. Kudo, A., and Miseki, Y. (2009) Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting, *Chem. Soc. Rev.* 38, 253-278.
8. Maeda, K., Higashi, M., Lu, D., Abe, R., and Domen, K. (2010) Efficient nonsacrificial water splitting through two-step photoexcitation by visible light using a modified oxynitride as a hydrogen evolution photocatalyst, *J. Am. Chem. Soc.* 132, 5858-5868.
9. Gust, D., Moore, T. A., and Moore, A. L. (1993) Molecular mimicry of photosynthetic energy and electron transfer, *Acc. Chem. Res.* 26, 198-205.
10. Liddell, P. A., Kuciauskas, D., Sumida, J. P., Nash, B., Nguyen, D., Moore, A. L., Moore, T. A., and Gust, D. (1997) Photoinduced charge separation and charge recombination to a triplet state in a carotene-porphyrin-fullerene triad, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 1400-1405.
11. Gust, D., Moore, T. E., Moore, A. L., Macpherson, A. N., Lopez, J. M., DeGraziano, J. M., Gouni, E., Bittersmann, E., Seely, G. R., Gao, F., Nieman, R. A., Ma, X. C., Demanche, L. J., Luttrull, D. K., Lee, S.-J., and Kerrigan, P. K. (1993) Photoinduced electron and energy transfer in molecular pentads, *J. Am. Chem. Soc.* 115, 11141-11152.
12. Kirch, M., Lehn, J.-M., and Sauvage, J.-P. (1979) Hydrogen generation by visible light irradiation of aqueous solutions of metal complexes. An approach to the photochemical conversion and storage of solar energy, *Helv. Chim. Acta* 62, 1345.
13. Kiwi, J., and Grätzel, M. (1979) Protection, size



- factors, and reaction dynamics of colloidal redox catalysts mediating light induced hydrogen evolution from water, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 7214-7217.
14. Matsuoka, S., Yamamoto, K., Ogata, T., Kusaba, M., Nakashima, N., Fujita, E., and Yanagida, S. (1993) Efficient and selective electron mediation of cobalt complexes with cyclam and related macrocycles in the *p*-terphenyl-catalyzed photoreduction of CO<sub>2</sub>, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 601-609.
  15. Sakai, K., and Ozawa, H. (2007) Homogeneous catalysis of platinum(II) complexes in photochemical hydrogen production from water, *Coord. Chem. Rev.* **251**, 2753-2766.
  16. Xu, Y., Duan, L., Tong, L., Åkermark, B., and Sun L. (2010) Visible light-driven water oxidation catalyzed by a highly efficient dinuclear ruthenium complex, *Chem. Commun.* **46**, 6506-6508.
  17. Kunitake, T. (1992) Synthetic bilayer membranes: Molecular design, self-organization, and application, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 709-726.
  18. 葛生道生 (1996) 生体膜-生命の基本形を形づくるもの pp 1-25, 吉岡書店.
  19. Ford, W. E., Otovos, J. W., and Calvin M. (1978) Photosensitized electron transport across phospholipids vesicle walls, *Nature* **274**, 507-508.
  20. Robinson, J. N., and Cole-Hamilton D. J. (1991) Electron transfer across vesicle bilayers, *Chem. Soc. Rev.* **20**, 49-94. b)
  21. Lymar, S. V., Parmon, V. N., and Zamaraev, K. I. (1991) Photoinduced electron transfer across membranes, *Topics in Current Chemistry* **159**, 1-65.
  22. Yoshida, A., Harada, A., Mizushima, T., and Murata, S. (2003) Electron transport across vesicle bilayers sensitized by pyrenes: Design and syntheses of unsymmetrically substituted bifunctional pyrenes acting as excellent sensitizers, *Chem. Lett.* **32**, 68-69.
  23. Mizushima, T., Yoshida, A., Harada, A., Yoneda, Y., Minatani, T., and Murata, S. (2006) Pyrene-sensitized electron transport across vesicle bilayers: dependence of transport efficiency on pyrene substituents, *Org. Biomol. Chem.* **4**, 4336-4344.
  24. Murata, S., Nakatsuji, R., and Tomioka, H. (1995) Mechanistic studies of pyrene-sensitized decomposition of *p*-butylphenyl azide: Generation of nitrene radical anion through sensitizer-mediated electron transfer from amines to the azide, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 793-799.
  25. Ikeda, S., Murata, S., Ishii, K., and Hamaguchi, H. (2000) Mechanistic studies of the pyrene-sensitized photodecomposition of *N*-phenylglycine: Acceleration of the photodecomposition by the addition of an electron acceptor, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **73**, 2783-2792.
  26. 大西俊一 (1993) 生体膜の動的構造 [第2版] pp 67-88, 東京大学出版会.

Photosynthesis from the Viewpoint of Chemistry  
- Overview of Studies on Artificial Photosynthesis -

Shigeru Murata\*

Graduate School of Arts and Sciences, The University of Tokyo