

人工光合成への期待[‡]

立命館大学 大学院生命科学研究科
民秋 均*

天然の光合成では、二酸化炭素と水と可視光を利用して、高エネルギー化合物（糖類など）を合成している。このような過程を模倣して、二酸化炭素と水を原料とした光化学反応によって、人工的に高エネルギー化合物（水素や炭化水素類）を合成しようとするのが、人工光合成である。エネルギーや食糧問題だけでなく、環境問題の切り札として、人類がどうしても達成しなければならない技術であり、様々な分野の研究者が連携して一日でも早い「人工光合成」の達成が望まれている。

1. はじめに

光合成は光エネルギーの変換システムであり、天然では化学エネルギーへの変換が光合成生物によって行われている。天然における光エネルギーの供給源は、太陽からの地球に降り注ぐ光であり、地表や水中に届く太陽光が利用されている（後の7で詳述）。地球自身の活動に伴う熱源近辺での輻射光を利用することも天然では可能であるが、ごく希である（海底の熱水鉱床など）。光がエネルギーであることは、通常の生活でも感じ取ることができる（例えば、日焼けや赤外線ストーブなど）。一方、食事を摂ることで生命活動を維持していることや石油を燃やして暖が取れることから、化学エネルギーの存在も判ってもらえると思う。分子の中の原子と原子の間の結合に化学エネルギーが貯えられており、分子変換（分子を形成している原子と原子の組み換え）を通して、取り込まれたり／放出されたりすることが可能である。このような化学変換（反応）では、構成原子に変化はなく、結合の仕方が変化するだけであり、原子自身が変化する核反応とは区別される（原子力エネルギー）。

光合成では、低エネルギー化合物である二酸化炭素（ CO_2 , $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ）に、水（ H_2O ）などを利用しつつ光エネルギー注入することで、貯蔵可能な高エネルギー化合物である炭水化物（糖類）が合成される（図1左）。水を利用すると、その構成酸素原子が酸素分子（ O_2 ）に変換され、酸素ガス発生を伴うことになる。二酸化炭素を構成している炭素と酸素原子の間の二重

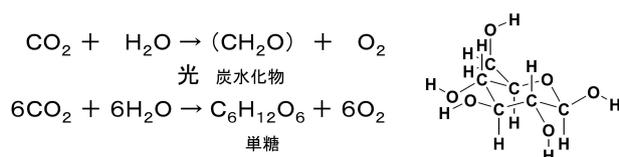


図1 光合成の反応式（左）と単糖の一つであるβ-D-グルコースの構造式（右）

結合に含まれる化学エネルギーは、糖類を構成する炭素と炭素原子／炭素と酸素原子／炭素と水素原子ならびに酸素と水素原子の間の単結合（図1右）に含まれる化学エネルギーよりも小さく、糖類の構成原子間に化学エネルギーが貯えられることになる。

光エネルギーのエネルギー変換システムには、化学エネルギーへの変換だけではなく、他のエネルギー形態への変換システムもある。例えば、電気エネルギーへの変換系である太陽電池や、熱エネルギーへの変換系である太陽光温水器などがあげられる。ここでは太陽光の化学エネルギー変換系に注目して、人工的な変換系である「人工光合成」について述べることにする。

2. 人工光合成へ

光合成生物を改変していくことは古くから行われており（品種改良）、食糧増産や嗜好適応を通して人類の発展に寄与している。最近では、遺伝子改変による品種改良が行われるようになってきている。また、光合成研究の発展に伴い、人工的に光合成を模倣しよ

[‡] 解説特集「30年後の光合成研究」

* 連絡先 E-mail: tamiaki@fc.ritsumeai.ac.jp

うとする人工光合成研究が活発になってきている。特に、何度か繰り返されてきたエネルギー危機（原油の価格高騰や供給不足）のたびに、エネルギー問題解決の切り札として脚光を浴びているが、危機の回避に伴って毎度下火になっている。20世紀末からは、環境問題（大気中の二酸化炭素濃度の上昇など）の解決のためにも、有機物（特に石油や天然ガスに代表される炭化水素類）の燃焼（火力発電）を避けようとする気運が高まっているし、さらに原子力発電は廃棄物処理や事故が起こった場合のリスクも考えて、なるべく避けたいという方向に地球規模で向かいつつある。原子力発電所が全て停止している現在の日本では、節電と火力発電のフル稼働で何とか電力をまかなっているが、以前にもましての二酸化炭素の大気中への放出との引き替えて成り立っていることを忘れてはならない（地球環境への負荷の増大）。

光合成生物は、自身の生命活動を行うために光合成を行っており、貯蔵される化学エネルギーはさほど多くなく、太陽光から人類が利用可能な化学エネルギーへの変換効率はあまり高くない（せいぜい数%程度）。人工的に光合成システムを構築して、光エネルギーを化学エネルギーに変換できれば、変換効率の増大が期待できる。以前は、夢のエネルギー変換系としてもはやされたが、今や実現しなければならないシステムになっており、エネルギーや環境問題の解決ばかりでなく、食糧問題や紛争問題の解決ももたらすこととなるであろう。「人工光合成が地球を救う！」である。しかし、効率ばかりでなく、乗り越えるべき問題（コスト／安全性／耐久性など）をまだまだ多数抱えており、多くの研究者がそれぞれの立場で連携して、一日でも早く実現を見なければならぬ。

3. 二酸化炭素の利用へ

天然の光合成では、二酸化炭素から糖類が作られるが、糖が人間も含めた生物にとって取り扱いやすい（その代謝系を既に確立している）ためである。二酸化炭素から人工的に糖類を合成するのは結構面倒であり、糖を最終的な高エネルギー化合物として生産（つまり食糧生産）するのは、天然の光合成生物に任せるのに限る。過去の光合成生産物を起源として、長い年月を掛けて地球内部で作られてきた石油や石炭や天然ガス（最近ではシェールオイルも）が短時間で手に入れば、現在のインフラを利用できるので好都合であ

る。大気中の二酸化炭素を利用しているのだから、炭素排出量はオフセットされ、太陽光が潤沢で未利用地が広大な地域（海洋を含む）から、消費地（もしくはその近接発電所）までの高エネルギー化合物の運搬も容易である。石油や石炭や天然ガスの主成分は、炭化水素類やその酸化物（アルコール類など）であり、そのような高エネルギー化合物を、低エネルギー化合物である二酸化炭素から直接合成するのは、やはりかなり面倒である。そこで、ワンクッションを置いて二酸化炭素を化学的に変換するのが望ましい。そのポイントになるのが、「水素」である。二酸化炭素分子に水素を作用させることで、炭化水素やアルコール類を合成するのが、人工光合成の切り札になる。この際の水素は、水素分子でもいいし、水素原子を与えることができる化合物でもいい（天然ではNADPHがよく使われる）。しかも、この水素（H）は、水（H₂O）から作りたい。現在、水素ガス製造のほとんどが、安価なメタンを原料としているが、それでは光合成にならない（図2）。メタンから水素を合成し、二酸化炭素と水素からメタンを光合成しても、意味がないからである。水からの水素ガス発生について、以下で述べる。

水素製造

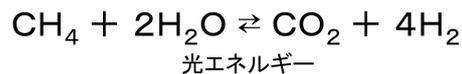


図2 メタン改質による水素ガス合成（右へ）と二酸化炭素と水素によるメタン合成（人工光合成：左へ）

4. 水の光分解による水素発生

水の電気分解は、中学校（あるいは高校）の教科書でも出てくるのでよく御存知だと思う。電解水溶液に電気を流すと、陽極から酸素／陰極から水素ガス発生するというものである。しかし、水の光分解となると、ちょっと世間での認知度が落ちる。本多-藤嶋効果という日本が世界に誇れる大発見なのですけど。水の電気分解で用いた陽極に二酸化チタン（半導体）電極を用い、その二酸化チタンに紫外線の光を照射すると、電気分解と同じように二酸化チタン表面から酸素／対極から水素ガス発生する。ご興味のある方は、光触媒に関する実験キットが市販されているし、川崎市のかながわサイエンスパークにある光触媒ミュージアムに行けば、水の光分解を実際に試すこともでき

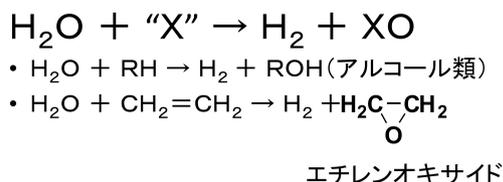


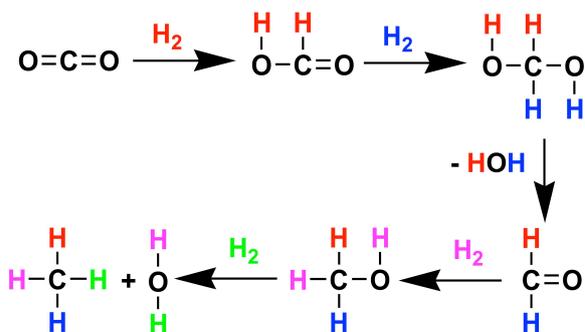
図3 水による酸化反応とそれに伴う水素ガス発生

る。一段階で水の光分解を行うためには大きなエネルギーが必要なために、この反応は紫外光でしか進行しない。天然の光合成では、Zスキームという二段階の光励起で進行させているので、可視光でも水から酸素分子と水素（化合物）を作ることができる。そこで現在、可視光で駆動する水分解に伴う水素発生用の光触媒の開発が精力的に行われている²⁾。また、光化学系IIの酸素発生型マンガクラーを模倣した水の分解系の開発も急がれているが、まだうまくいっていない。酸素ガスが同時発生することを嫌って、水による酸化反応との組み合わせによる水素発生系も検討されている（図3）。炭化水素を用いれば、アルコールやエポキシドなどの有用な酸化生成物が副成るので、利用価値が高い。但し、有用物質の副生成物としての水素発生とも言えるので、今のところ大量の水素ガス合成にはあまり向いていない。図3のXとして未利用物質の酸化受容体（犠牲剤）を用いた系の開発が期待されている。

水素分子は高エネルギー化合物であり、酸素と化合すると水になり、その際にエネルギーを放出する。燃焼によって熱エネルギーになるし（例えば水素自動車）、電気エネルギーとして取り出すことも可能である（燃料電池）。

5. 二酸化炭素のメタンへの還元

二酸化炭素を水素化していくと、図4上のスキームに従ってメタンにまで還元される。二酸化炭素の一方の炭素酸素二重結合（カルボニル基）に水素分子1分子を付加すると、ギ酸（HCOOH）となる。ギ酸のカルボニル基にさらに水素分子が付加すると、ホルムアルデヒド一水和物（CH₂(OH)₂、メタンジオールやメチレングリコールともいう）になる。気相中では水和していた水分子が直ちに脱離して、ホルムアルデヒド（HCHO）が生成する。ホルムアルデヒドは水素分子によって還元（カルボニル基への水素付加）されて、メタノール（CH₃OH）となり、生成したメタノール



- $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$ (ギ酸)
- $\text{CO}_2 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{HCHO}$ (ホルムアルデヒド) + H_2O
- $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$ (メタノール) + H_2O
- $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ (メタン) + $2\text{H}_2\text{O}$

図4 二酸化炭素の水素化

ルの炭素酸素単結合に水素分子が挿入されて、最終的にメタン（CH₄）と水が出来ることになる。つまり、二酸化炭素1分子に水素を1/2/3/4分子付加すると、ギ酸/ホルムアルデヒド/メタノール/メタンが生成することになる（図4下）。この反応は、自発的に進行するのではなく、触媒が必要である（天然では酵素がその役割を果たしている）。効率が良く/安価で/耐久性のある触媒探索が急務となっている。また、二酸化炭素の濃度が高いほうが反応は進行しやすい。鉄鉱所や火力発電所などから排出される高濃度の二酸化炭素を含むガスや水溶液などが有望視されている。あわせて、大気中の低濃度の二酸化炭素と平衡にある水溶液を利用している天然光合成系を見習うことが、今後重要になってくるであろう。なるべくエネルギーを投入せずに二酸化炭素を濃縮する技術開発も期待されている（例えば二酸化炭素に対する選択分離吸着能の高い多孔性物質など）。

生成したメタンガスは、二量化によってエタンガスにしたり、さらにそのエタンガスをエチレンガスに改変（脱水素化）したりすることも可能であり（図5）、エネルギー源ばかりでなく、各種素材の原料にもなっていく。

- 2CH_4 (メタン) \rightarrow CH_3-CH_3 (エタン) + H_2
- CH_3CH_3 (エタン) \rightarrow $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (エチレン) + H_2

図5 メタン (C1) からエタン・エチレン (C2) へ

6. 二酸化炭素の一酸化炭素への還元

上記のような水を発生源とした水素による二酸化炭素のメタンへの還元ばかりでなく、一酸化炭素合成も検討されている。二酸化炭素のカルボニル基に水素が付加すると、上述のとおりギ酸が発生するが、二酸化炭素の一方の酸素原子に形式的に水素が添加すると、一酸化炭素 (CO) と水が生成することになる (図6上)。ギ酸を一酸化炭素と水に分解したと考えてもよい (図6下)。二酸化炭素への水素添加ではなく、二電子注入 (還元) と二プロトン (水素イオン) 付加によって、一酸化炭素を合成しようとする試みも行われている。二光子 (できれば可視領域の光) による二電子還元に伴う二酸化炭素から一酸化炭素への変換が、既に金属錯体を利用して成功している³⁾。今後の発展が期待されている分野である。

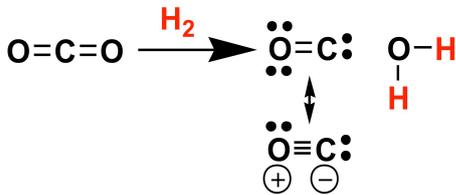


図6 二酸化炭素の一酸化炭素への還元

生成した一酸化炭素は、水素と反応することで種々の炭化水素に変換できる (フィッシャー・トロブシュ反応、図7)。石油代替品 (人造石油や合成石油ともいう) の合成法として既に工業的にも行われており、原油等の価格次第では、いつでも大量生産できる状態にある。

- $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$ (メタン) + H_2O
- $2\text{CO} + 5\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$ (エタン) + $2\text{H}_2\text{O}$
- $3\text{CO} + 7\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$ (プロパン) + $3\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{CO} + 9\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10}$ (ブタン) + $4\text{H}_2\text{O}$
-
- $n\text{CO} + (2n+1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ (アルカン) + $n\text{H}_2\text{O}$

図7 フィッシャー・トロブシュ反応

7. 太陽光の効率的な吸収

光合成は、光の吸収によって開始される光化学反応であるので、太陽光の吸収は重要である。光化学反応には、絶対的な法則が二つある。第一法則が、「入射した光のうち、吸収された光だけが反応に関

与する。」であり、第二法則が、「光の吸収は、光量子単位で起こる。」である。第一法則は当たり前のことであるが、学会でも時々これを無視した光化学反応が報告されることがある。照射光に含まれる赤外線光による溶媒の加熱に伴う熱反応が、その反応の主原因であるような場合である (特に光化学反応の効率が低いときに、加熱効果が顕在化する)。可視部に吸収のある色素分子を用いていても、分子の励起状態からの電子や励起エネルギー移動や化学反応が、注目している反応の主原因でないこともある。例えば、励起分子が基底状態に熱放出で失活して、その際に発生した熱によって反応が進行している場合があるからである。

太陽からの光エネルギーは黒体放射に基づいているので、そのスペクトルがエネルギー単位を縦軸にして物理量で表されることが多いし、教科書にも地球外と地表面での太陽スペクトルがそのように示されていることが一般的である (図8上)。しかし、光化学反応第二法則にあるように、光子数が反応には重要であるので、光化学反応を基盤としている光合成を研究する上では、縦軸を光子数で示すことが重要である (図8下)⁴⁾。光子数を縦軸にした地表面での太陽スペクトルでは、680nm付近を極大としたものになり、450

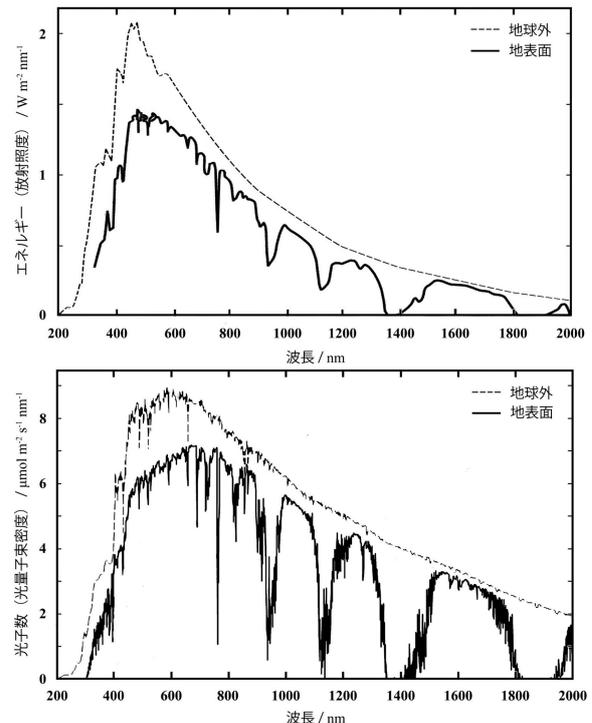


図8 太陽スペクトル：縦軸がエネルギー単位 (上) と光子数単位 (下)

から900nmまでの領域で光子の数が多ことが判る。680nmはクロロフィルaの長波長領域における強い吸収帯であるQy帯の吸収極大とほぼ一致しており、光合成生物がクロロフィルaを利用している理由の一端とも考えられる。一方、クロロフィルの短波長領域における強い吸収帯であるソーレー帯は、通常450nmよりも短波長側にあるので⁵⁾、このソーレー帯での光吸収に伴う光化学反応は、あまり有効でないことが判る。従来のエネルギー量を単位にした太陽スペクトルでは、短波長の光ほどエネルギー量が大きいため過剰評価されていたきらいがある。光合成研究では、光子数を縦軸にした太陽スペクトルを用いることを薦めたい(特に教科書で)。

光子数を縦軸にした地表面での太陽スペクトルを眺めると、光合成生物の光吸収戦略がよく見えてくる。バクテリオクロロフィルaを構成色素としている紅色細菌では、900nm領域までの光を利用しているが、その波長までは光子数がかなり多いので、そのような紅色細菌が生育するのに有利である。大気中の水の吸収によって950nmと1100nm近辺の光がほとんど届かないが、その間隙の1000nm付近の光(光子数は最大値の高々3割減)を、バクテリオクロロフィルbを構成色素としている紅色細菌が効率的に吸収することができ、やはり生育にとって有利に働く。1200nmや1600nm付近にも未利用な光が結構あるので、これを利用した人工光合成(あるいは光合成生物の変異体)の開発が待たれている。

450nm以上の波長領域の光は、通常カロテノイドやピリン類(フィコビリソーム)が吸収できるので、そのような化合物が効率的な光吸収色素となる。一方、クロロフィルの中にも、450nm以上の光を効率よく吸収できるものがある。その一つが、バクテリオクロロフィルeを構成色素としている緑色細菌である。この色素分子はJ型の自己会合体を形成して、500nm付近に大きな吸収帯を有しており、太陽からの光を効率よく吸収することが可能である。最近そのような緑色細菌の遺伝子改変が可能になっており^{6,7)}、太陽光をより効

率的に光吸収することができる光合成細菌がお目見えする日が近いかもしれない。

8. おわりに

「人工光合成」は数年後に実現できるわけではなく、30年後には実現していなくてはならないシステムである。異分野の研究者もどんどん参加して、なるべく早く目処をつけなければならない。微力ながら、そのお手伝いをしたいと考えている(<http://artificial-photosynthesis.net/>参照)。その恩恵を私は受けることがなさそうであるが、子孫のためにも負の遺産ではなく、明るい未来を提供することが、私たちの年代の研究者の義務である。30年後も研究を続けている若い方々の参入を切に願っている。

Received November 7, 2013, Accepted November 26, 2013,
Published December 31, 2013

参考文献

1. Fujishima, A. and Honda, K. (1972) Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238, 37–38.
2. Kato, H., Sasaki, Y., Shirakura, N. and Kudo, A. (2013) Synthesis of highly active rhodium-doped SrTiO₃ powders in Z-scheme systems for visible-light-driven photocatalytic overall water splitting. *J. Mater. Chem. A* 1, 12327–12333.
3. Morimoto, T., Nishiura, C., Tanaka, M., Rohacova, J., Nakagawa, Y., Funada, Y., Koike, K., Yamamoto, Y., Shishido, S., Kojima, T., Saeki, T., Ozeki, T. and Ishitani, O. (2013) Ring-shaped Re(I) multinuclear complexes with unique photofunctional properties. *J. Am. Chem. Soc.* 135, 13266–13269.
4. Chen, M. and Scheer, H. (2013) Extending the limits of natural photosynthesis and implications of technical light harvesting. *J. Porphyrins Phthalocyanines* 17, 1–15.
5. 民秋 均 (2011) クロロフィル—構造・反応・機能—(三室守 編集) pp 282–292, 裳華房, 東京.
6. 原田二朗、民秋 均 (2013) ついに発見! 幻のクロロフィル. *化学* 68(3), 48–53.
7. Harada, J., Mizoguchi, T., Tsukatani, Y., Noguchi, M. and Tamiaki, H. (2012) A seventh bacterial chlorophyll driving a large light-harvesting antenna. *Sci. Rep.* 2, 671; DOI:10.1038/srep00671.

Artificial Photosynthesis and Movement toward Its Realization

Hitoshi Tamiaki*

Graduate School of Life Sciences, Ritsumeikan University