

“光合成類似系による光エネルギーの 化学変換——人工光合成”

松 尾 拓*

序論:太陽光は無尽蔵無公害のエネルギー源としてその有効利用に多大の期待が抱かれているものの、天候に左右されて定常性を欠くと共に温帯でさえかなり希薄な時もあるとの理由から実用化に危惧を覚えている人も多いのが実情であろう。しかし、これまで人類が依存してきた化石燃料自体が有史前の地球で進行した光合成産物であり、長い年代をかけて蓄積・貯蔵された太陽エネルギーの生物科学の変換の産物であるのも事実である。いまさら同じ過程を踏んであらたに化石燃料を生産する訳には行かないが、光合成が一連の化学反応の連鎖から成立している以上、現代科学の粋を投入すれば葉緑体の機能に匹敵する化学系を組むことは可能であると期待される。また生物は生命の維持に必要なエネルギー変換法と蓄積形態を取らねばならぬ制約があるのに対し、人類の社会活動は燃料という多種多様な形態の使用を可能にする点ではるかに事態は有利である。したがって、太陽エネルギーを化学的手段で変換し人工燃料を合成するのはきわめて現実的な目標と云える。我々はこれを人工光合成と呼ぶことにしたい。もっとも、この人工光合成によるエネルギー蓄積に何億年もかける訳には行かぬので、太陽光の豊富な地域で効率よく運搬・貯蔵に便利な形に変換してエネルギー消費地に運ぶことが必要となる。化学的変換効率は原理から云えば100%近くにすることも可能であり、熱力学的制約から40%以上の効率を得ることができない太陽熱発電よりも理論的にはむしろ有望とも云えるのであろう。以上その原理・現状および展望について述べたい。

1. 人工光合成の原理:高等植物の光合成が進行している葉緑体内の反応はつぎのような一連の過程の連鎖から構成されている。

(1)光捕集系：色素分子が吸収した太陽光による励起

エネルギーがアンテナクロロフィル間で伝達されながら、光反応中心に伝達される。

(2)光反応中心：光励起エネルギーを利用して高活性の酸化還元種を生み出す：

(3)電子伝達系：光反応中心で生み出された酸化還元エネルギーをつぎの暗反応中心まで運び出す。

(4)暗反応中心：光反応の酸化還元エネルギーを最終生成物である高エネルギー物質に転化する。

実際にはこれらの機能を持った分子団がシラコイド膜という閉じた袋状の膜に埋め込まれ、図-1のスキームに示すように、その反応連鎖末端の一つで水が分解されて酸素が発生する。他の末端では水から供給された電子が光エネルギーの助けを借りてNADPHという高活性の還元剤を作り出し、炭酸ガスの還元過程に供給する。

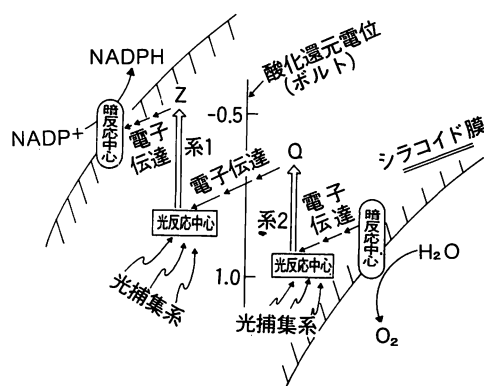


図-1 光合成系における反応連鎖のスキーム

上記の諸過程はそれぞれ100%近い高能率で駆動されており、全体が緊密な連携動作をして無駄なく製品を生み出して行く点で葉緑体の機能は精密化学の工場に例えられることも多い。これに対応する人工の系を構成することはまだ相当の困難を伴うが、水の分解で酸素と水素を得るに等しい化学プロセスが光だけで駆

*九州大学工学部合成化学科 教授

動できることを自然が実証してくれているに等しいものであり、実現が確約された目標とも云えるであろう。またそれぞれの過程の要因はつぎに述べる通り、かなり明らかにされており、遠からず何らかの形で人工光合成が実現するものと考えられる。

2. 光捕集系の構成:光で励起された分子(A)から見てFörster半径(R_0)と呼ばれる距離以内にある条件を満たす分子Bが存在すると、Aの励起エネルギーはBへ効率よく渡される。その条件とはAの発光スペクトルの波長がBの吸収スペクトルのそれに合致することである。通常 R_0 は数 10^8 \AA 程度であり、かなりの距離をへだてて直接に接触できない分子の間でエネルギーが受け渡されることが分る。実際、葉緑体中のアンテナクロロフィルの濃度は 0.1 M 程度と云われ、100%に近い効率でのエネルギー移動を可能にしている。一方、人工の系でこれに近い所まで色素濃度を上げるとせっかく吸収された光のエネルギーが瞬時にして消えてしまう。濃度上昇に伴い分子の衝突や会合体形成などの相互作用の頻度が増大し、いわゆる濃度消光を起すのである。したがって分子運動が活潑な通常の溶液を使って目標を達成することは不可能なことが分る。 10^{-9} 秒程度の寿命しか持たないような励起分子のエネルギーを光反応系に確実に集めるためには上記のように R_0 以内の近距離にAとBを配置し、かつ分子間相互作用による失活を防止することがぜひ必要である。

この要求に対して現在二つの方向から研究が進められている。一つは高分子を用いる方法でもう一つは生体膜モデル物質によるものである。

高分子の場合は図2(A)に示すように適当な間隔で側鎖につけた色素分子を伝わってエネルギーが輸送される。一方、クロロフィルは葉緑体のシラコイド膜という生体膜に固定されてその機能を果しているのに着目したのが生体膜モデルの利用である。具体的には界面活性剤の集合体であるミセルやリン脂質の二分子膜で構成されるベシクルを用いる。膜の構成分子が供与体Aと受容体Bの間に適当に割り込んで、エネルギー移動は可能であるが失活は阻止しようとする狙いである(図-2(B))。

高分子あるいは生体膜モデル物質を用いたいずれの場合でもエネルギー移動が理論通りに確実に効率よく進行することは東工大の田附教授や筆者らによって確められた。ただ分子配列の制御がまだ十分でないために、色素会合体の形成を完全に防ぐことは出来ず、失活防止の点で改良すべき問題が残っている。しかし色素の分子構造に修飾を加えて会合を困難にしてやれば、この問題は解決することも判明して来たので、人工光捕集系の完成はもはや目前に迫ったものと考えられる。

3. 人工光合成反応中心の設計:光を捕集して高活性の酸化還元活性種を生み出す反応中心はつぎの条件を満たすことが要求される。

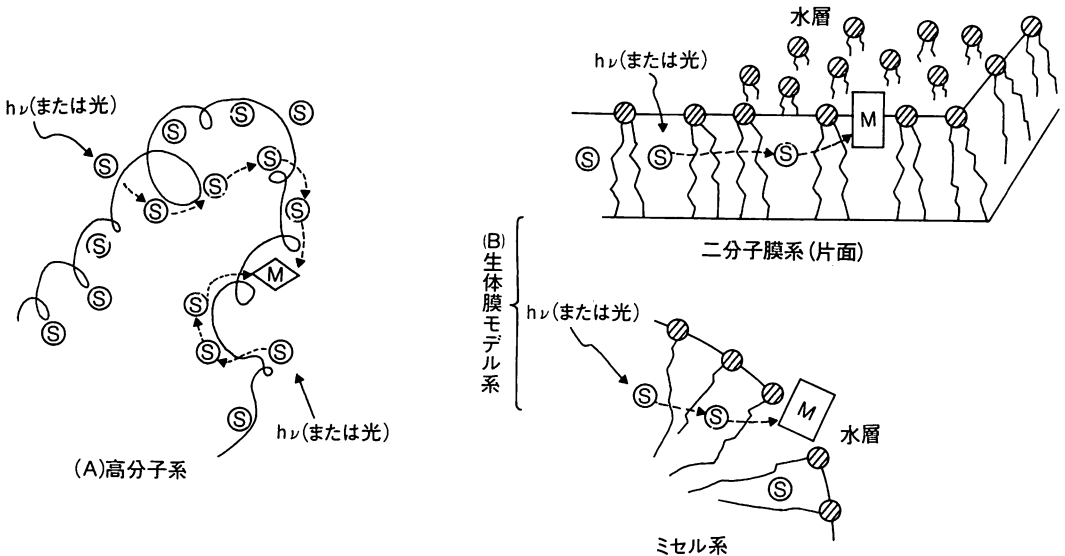


図-2 分子による光捕集系構成の模式図。Sは光捕集用色素、Mは光反応中心、点線矢印は光励起エネルギー移動の流れを示す。生体膜モデル系の斜線入り円は極性基、ジグザグの実線はアルキル鎖を意味する。

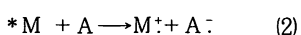
(1)光捕集系からのエネルギー移動が効率よく起ること。

(2)励起状態の寿命が長いこと。

(3)励起状態から容易に電子が放出されること。

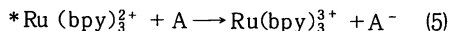
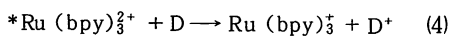
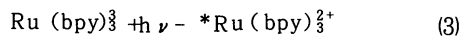
条件(1)は当然であろう。(2)と(3)は競争過程である。

(2)の方が速いと励起エネルギーは熱的失活のために費され、化学変換は妨げられる。人工光合成にとって大事なのは、目的の化学変化以外のあらゆる失活を防止することであり、その第一歩として(2)は必須条件である。光合成型の光エネルギー変換の化学過程は光反応中心からの電子放出で始まる。電子を受け取った受容体Aは



強力な還元剤となり、 M^+ は酸化剤としての役割を果たす。葉緑体の中では特殊な環境にある反応中心クロロフィルがMとして作用し、一度放出された電子は元に帰らない仕組みになっている。しかし、人工の系では M^+ と A^- の対が生成していても、ただちに A^- から M^+ への電子移動が起ってMとAに帰ってしまうことが多い。これが逆電子移動であり、励起エネルギー失活の元凶の一つである。

逆電子移動によるエネルギー失活を防ぐために種々の工夫がこらされている。これが光励起種からの電荷分離の研究である。Mとしてはクロロフィルと比較的似た化学構造と性質を有し、取り扱いやすいポルフィリンとその金属錯体および光酸化還元挙動の特異性から水の光分解触媒として近年注目されているルテニウムのポリピリジン錯体がよく用いられている。例えば、トリス(2,2'-ピリジン)Ru(II)と呼ばれる錯体(以下Ru(bpy)₃²⁺と略)の場合つぎのような反応が起る。



Dは電子供与体であり、Aは電子受容体である。つまり光励起された錯体 $*Ru(bpy)_3^{2+}$ に対して作用するのがDであれば錯体の還元、Aであれば酸化が起る。生成したRu(bpy)₃²⁺は水から水素を作る能力を有し、Ru(bpy)₃²⁺は酸素を発生できることがすでに分っている。これらの化学種が逆電子移動により元のRu(bpy)₃²⁺に帰ってしまわないようにするのが電荷分離である。

ポルフィリンあるいはその金属錯体の光励起の場合はキノン類のような電子受容体によって酸化反応が起る。そこでポルフィリン環とキノン構造を同一分子

内に組み込み、正方向の電子移動は効率よく進行するが逆電子移動は抑制できるような光化学的活性を備えた分子の研究が京大の田伏教授らにより進められ相当の成功を収めている。

電荷分離に対しては光反応の場を選ぶことも重要である。界面活性剤ミセルの表面で生じた光酸化還元生成物である M^+ と A^- の対が、界面の電場および水-有機異相界面における分配率の違いによって効率よく分離される例が近年数多く見出されている。光合成がシラコイド膜上ではじめて進行する事実を考えてみても、光化学活性分子と膜の組合せが電荷分離にはぜひ必要なことが推測される。

4. 電子伝達系の機能開発：反応中心で生成した酸化還元的一次生成物はそのままでは有効に利用できぬことが多い。したがって最終的な高エネルギー物質を生産する部位まで化学エネルギーを輸送することが必要になる。還元力を輸送する場合には電子伝達系を使用する訳であるが、その電子担体として可逆的に酸化還元を行うことのできる有機化合物が種々検討されている。また、酸化体と還元種の分離を計るために界面あるいは膜を利用することが多い。

たとえば田伏らは図-3に示すエネルギー変換型光反応系を構成している。有機液膜によって隔離された左室には光反応中心の役割を果たすポルフィリン錯体(ZnTSO₃NaPP)が還元剤と共に水溶液として存在する。光照射によってポルフィリンから放出された電子は担体であるピオローゲンの還元体の形を取って隔壁液膜内を通過し、右室のフラビン(FMN)に渡される。全体としては左室のNa₂S₂O₃による右室のFMNの還元を光で駆動する訳で、還元剤として硫化物を使うことも可能でありバクテリア型光合成に対応する

また、生物膜モデル物質であるリン脂質の二分子膜を用いた電子伝達系の開発も進められている。この系ではつぎのような利点が挙げられる。

(1)二分子膜界面は先に述べた界面活性剤ミセルの表面と類似の性質を有しており、光反応中心を固定して電荷分離を促進することが可能である。

(2)膜の厚みは50 Å程度に過ぎず電子輸送が比較的容易である上に、酸化還元種を隔離する能力は高い。

(3)膜の表裏でそれぞれ光酸化還元を行わせ、両者を電子伝達系で連絡すれば植物の光合成に匹敵するエネルギー蓄積型の光化学変換が可能である。

このような利点を踏まえ、さきに述べたルテニウム錯体の光酸化と光還元反応をリン脂質二分子膜と組合せ

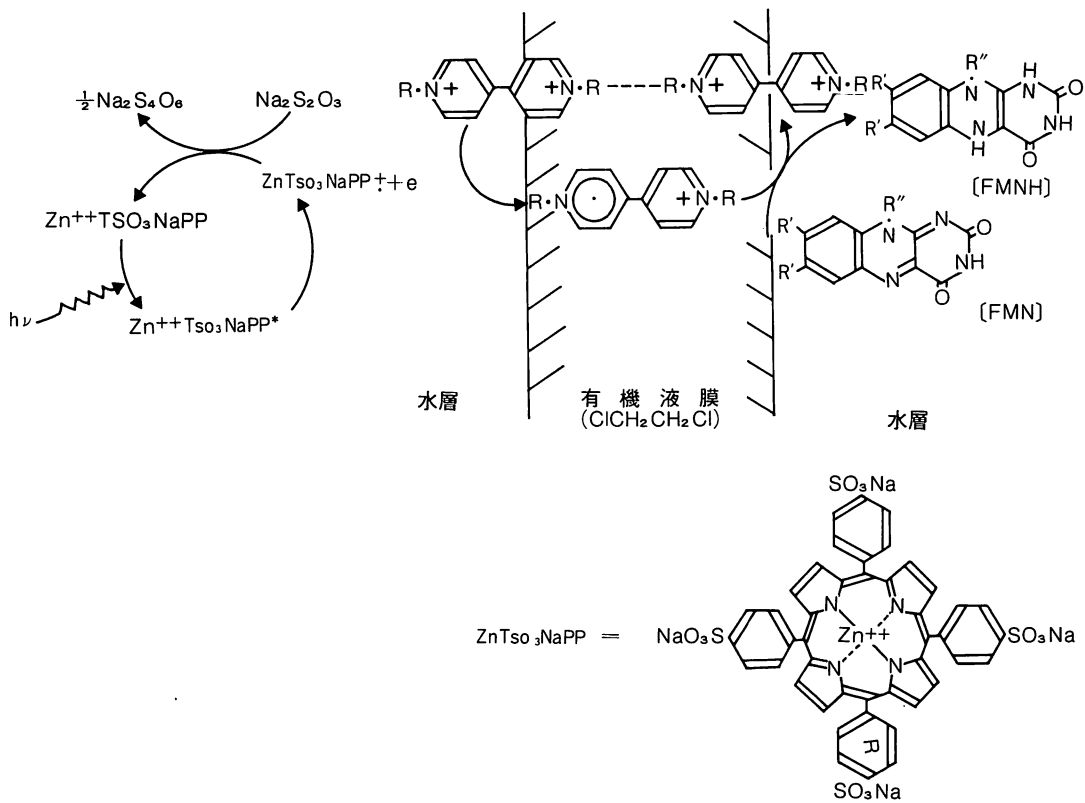


図-3 液膜を介しての光電子輸送によるエネルギー変換の例。(田伏ら Tetrahedron Lett., 21 373 (1980))

た光エネルギー変換器の開発がカリフォルニア大学の Calvin 教授および筆者らのグループで進められている。仕組は図-4に示す通りである。リン脂質二分子膜内壁でルテニウム錯体の光酸化が起り、放出された電子は外壁の還元反応に用いられるので、膜の内側に酸化剤が生成し外側に還元剤が蓄積される仕組である。これは図-1に示した光合成の仕組によく対応していること

がお判り戴けるであろう。外側に運び出された還元力はメチルビオローゲン (MV^{2+}) の還元体を得るのに用いられるが、これはつぎに述べるように水中で水素の生産に導くことができる。二分子膜中の電子伝達はアロキサジン類などを用いれば非常に容易に進行することが最近判明しており、所期の二光子型エネルギー変換法が実用化するのもそう遠くないであろう。これ

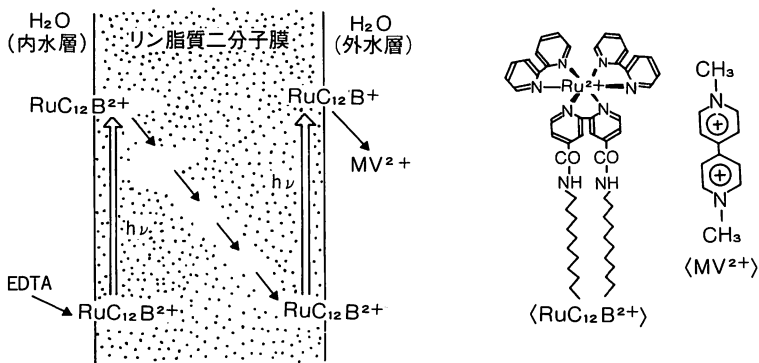
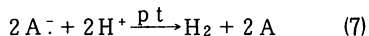
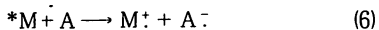


図-4 リン脂質二分子膜を用いる二光子型エネルギー変換のスキーム (松尾ら, J.Coord. Chem, 9 (1980), 印刷中)。

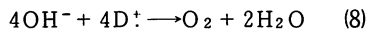
が完成すれば、変換した光エネルギーを加成的に利用できるため、捕捉した光より短波長の光に対応するエネルギーを使うことが可能になる。これはまさしく高等植物の光合成における光エネルギー変換法の基本を実現したことになり、その意義は大きい。

5. 高エネルギー物質の生産と暗反応中心：以上のようにして取り出された光エネルギーはまだ一電子酸化還元体の形に止まっており、貯蔵・運搬などにはかならずしも便利ではない。一般に利用される高エネルギー物質あるいは人工燃料はもっとも簡単な水素の場合でさえ二電子移動の産物であり、光で誘起された一電子移動反応との接点として多電子変換のための触媒の存在が必要である。このような暗反応触媒の開発にはフランスの Lehn 教授やスイスの Grätzel 教授などヨーロッパ勢の活躍が目立っている。日本では分子研などで活発に研究が進められている。

水素生産に関しては白金コロイド、PtO₂あるいはヒドロゲナーゼを触媒として存在させると、既述のポルフィリンやルテニウム錯体の光励起によりかなりの効率で水素を得ることが多数報告されている。大部分の場合、脂肪族アミンや EDTA などの還元剤が添加してあるので、実質的にはこれらの還元剤の不可逆的光酸化による水素生産であるが、つぎに示すように水の還元分解を原理的に確立した点で重要である。電気化学に例えれば、



陰極側の反応が完成したことになる。これに対し、水の酸化的分解による酸素の発生はつぎの反応で示される。



電気化学で云えば陽極側の反応になるが、この反応の触媒がなかなか見出されなかった。最近やっと RuO₂ などの酸化触媒が有効なことが分り、今後の急激な発展が期待されている。これらの触媒を利用して反応(7)と(8)を組み合わせれば、つぎのように光を用いて水から酸素と水素を得る理想的サイクルを駆動できる筈である(図-5)。

このほかロジウムの錯体を用いる反応なども研究されているが、現在の所は上述のように固体触媒を使った方が圧倒的に有利なようである。TiO₂などの半導体粉末を触媒として炭酸ガスの光還元や種々の有機化合物の光酸化が可能であるという報告も急増しているがこれも光酸化還元反応と固体触媒の結びつきが重要な

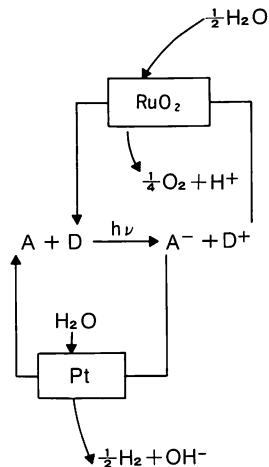


図-5 光酸化還元サイクルと触媒の組合せによる水からの水素生産
(M. Grätzel ら, J. Am. Chem. Soc., 101, 7214 (1979))

ことを裏書している。

結論と展望：数年前迄は夢物語と思われていた人工光合成も最近の急速な研究の展開によって現実性が大きいに高まりつつある。前述の通り、水の還元分解による水素生産がきわめて容易に行われるようになったのがその一例であろう。現在では、いわば試験管規模での実験がほぼ完成の域に近づいた段階である。当面の問題を、水の光分解による水素製造の場合を例にとつて挙げておく。

- (1) 水の酸化分解を容易に遂行する実用的光化学触媒系の開発。
- (2) 光酸化と光還元を協奏的に駆動し、かつそれぞれの生成物を別箇の空間に分離蓄積する反応制御法および反応器構成材料の確立。
- (3) 光化学系の濃度を高めた場合における光の利用効率向上。

すくなくともこれらの問題が解決されれば人工光合成の基礎技術は確立し、つぎは収率の向上および使用材料の改善という応用技術の展開に移る訳である。昨今の研究の進展状況よりみて、予想外に早く10年以内にはその段階に到着する気配が濃厚である。

参考文献

- 1) Melvin Calvin "Simulating Photosynthetic Quantum Conversion" Acc. Chem. Res., 11, 369 (1978).
- 2) Melvin Calvin "Synthetic Chloroplasts" Int. J. Energy Res., 3, 73 (1979).
- 3) 田伏岩夫, 松尾拓共編 "明日のエネルギーと化学—人工光合成" 化学増刊 82, 化学同人(1979).