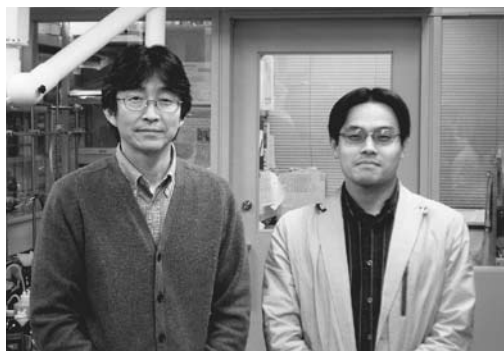




人工光合成が創り出す未来

石谷 治 研究室～化学専攻



石谷 治 教授

森本 樹 助教

化学という学間は、物理化学・無機化学・有機化学・生物化学など多岐に渡るが、石谷研究室は其中でも主に無機化学、特に錯体に関する研究を行っている。近年の錯体化学の発展には目覚ましいものがあり、これらに関する研究がさまざまな分野で応用されることが期待されているのだ。

ここでは、光触媒として働く錯体を利用して二酸化炭素などを還元したり、錯体を結合した分子により光を制御したりする技術を用いることによって、光合成の人工的な再現を目指す研究について紹介しよう。



光触媒による環境問題解決の可能性

光エネルギーと二酸化炭素と水から化学エネルギーと酸素を得る光合成。その能力を持つ故に植物は太古の昔から地球環境に多大な影響を与え、またその維持に大きく貢献してきた。そのため植物は、現在の地球にとって必要不可欠な存在となっている。

一方で近年、文明の発達に伴う大気中への二酸化炭素排出量の増加が、地球温暖化の一因ではないかと危惧されている。また、化石燃料の枯渇に起因するエネルギー不足や、世界的な食糧難の問題も顕在化してきている。

このような状況の中、光合成に関する研究が注目されているのだ。光合成は、無尽蔵にある光と二酸化炭素を材料とした反応なので、化石燃料などとは違い、そこから得られるエネルギーは持続可能なものである。また、反応過程で環境を破壊するような物質が放出されることもない。よって、光合成に関する研究は、さまざまな問題を一挙に解決する有効な打開策と成り得るのだ。

光合成研究の一分野として人工光合成があり、これは、光合成を植物の手を借りずに再現しようとするものである。石谷研究室では、光触媒を用

いて人工光合成の実現を目指している。

光触媒とは光(光子)を利用して反応を起こす触媒のことだ。代表的なものには、東京大学の本多・藤嶋両名誉教授が発見した酸化チタン(TiO_2)がある。酸化チタンは、光を利用して水の酸化や有機物の分解を引き起こす。そのため、ウイルス・細菌・汚れなどを酸化して分解する空気清浄機や外壁の塗料に利用されている。また、光を当てると親水性を持ち、水が表面で水滴とならず流れ落ちるので、ガラスや車のサイドミラーに曇り防止用のコーティングなどとして用いられている。

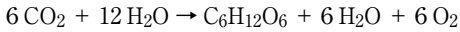
ところで、酸化チタンが光触媒として働くことが発見されたのは約30年前であり、さらに製品として実用化されたのはほんの10年前である。このように、光触媒に関する研究はまだあまり進んでいないのが現状だ。しかし、逆に言えばこのことは光触媒というものが未知の可能性を秘めた新しい分野であることを示している。

この後、石谷研究室が行っている光触媒を用いた人工光合成の研究について紹介していくが、その前に、植物が実際に行っている光合成についての説明をしよう。



自然の光合成の機構

光合成は、反応物が二酸化炭素と水、生成物が糖と酸素というシンプルな物質をやりとりする反応である。この反応は、大まかには図1のように、光化学反応とカルビン回路の2つに大きく分けられる。全体の流れをまとめると、反応式は



という簡明な形となるが、実際にはいくつもの反応が複雑に組み合わさっている。以下でこれらに関する紹介を行う。

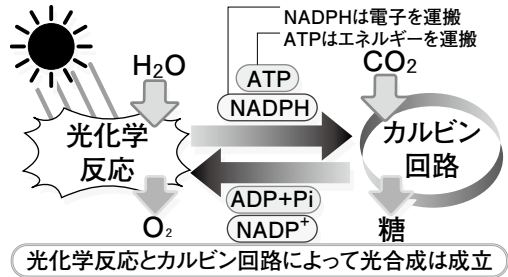


図1 光化学反応とカルビン回路の関係

光化学反応

光化学反応とは光によって水を酸化し、カルビン回路に必要な物質と酸素を作る反応だ(図2)。

まず、葉緑体内のクロロフィルと呼ばれる物質を触媒として、光エネルギーにより水の酸化が起こる。これにより、プロトン(H+)と電子(e-)、酸素(O2)が生み出される。電子は葉緑体のチラコイド膜内を経由し、酸化型の補酵素であるNADP+(ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸)を還元型のNADPHに変化させる。

また、先ほど生じたプロトンによりチラコイド膜の内と外にプロトンの濃度差が生じる。この濃度勾配による浸透圧エネルギーを利用することにより、酵素がADP(アデノシン二リン酸)とリン酸からATP(アデノシン三リン酸)を作り出すのだ。

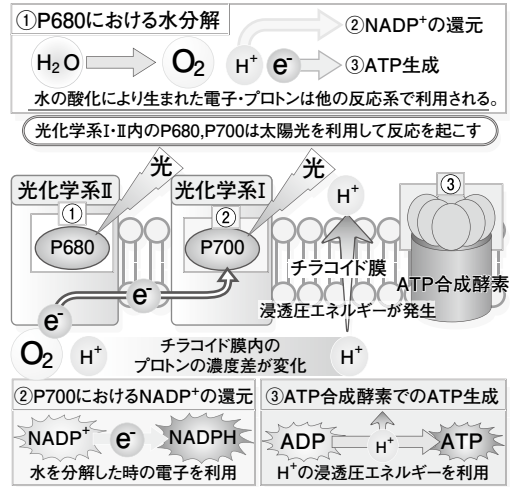


図2 光化学反応での反応

カルビン回路

一方、カルビン回路は光化学反応で生じたATPとNADPHを用いて二酸化炭素を糖という高い化学エネルギーを持つ物質に変える反応だ。図3を元に説明をしていく。

まず、チラコイド膜外の葉緑体基質で起こる①の反応により、大気中の二酸化炭素が植物中に取り込まれる。これは②の反応により、光化学反応で生成したATPからエネルギーを得て、さらに③の反応によりNADPHから電子を受け取りグリセルアルデヒド-3-リン酸になる。この物質を起点として複雑な反応が起こり、最終的に糖が生成される。この一連の反応のことをカルビン回路と呼ぶ。

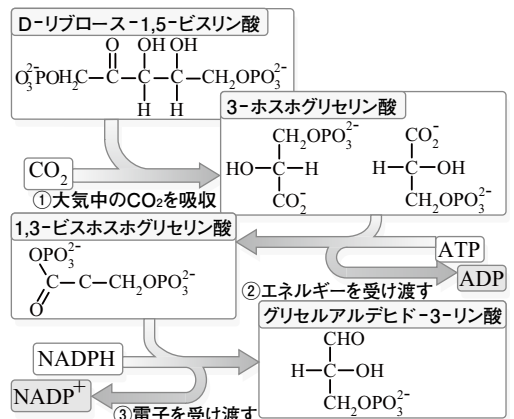


図3 カルビン回路での反応



人工光合成へ向けた石谷研究室の試み

光合成の概要は先に述べたとおりであるが、詳細についてはまだ不明な部分が多く、現在は解明のために多くの研究者が尽力しているところだ。この光合成を人の手で再現するために、石谷研究室ではさまざまな研究を行っている。

そのうち、ここでは以下の研究を紹介する。

- 二酸化炭素の光還元
- 酸化型補酵素 NADP⁺ の光還元
- 光の制御
- 光エネルギーの高品位化 (Z スキーム)

二酸化炭素の光還元

光合成は二酸化炭素を材料にした反応だが、二酸化炭素自体は非常に安定で反応を起こしにくい物質だ。そこで人工光合成では、二酸化炭素を別の反応性の高いものに変える必要がある。そのための方法としては、二酸化炭素に電子を供与することによる還元が一般的だ。

石谷研究室は、人工光合成の実現に向けて植物が行う光合成とは違うプロセスで二酸化炭素を光還元することを目指している。理由としては、人工光合成においての目標が二酸化炭素から使用可能なエネルギーを作り出すことであり、最終生成物は必ずしも糖でなくても良いことがある。また、酵素のような複雑な分子を使わずに、シンプルで使い勝手の良いシステムが開発できる可能性があることも重要だ。

前述のとおり、石谷先生の目指す人工光合成は、光触媒を用いたものである。光触媒は、植物とは違う機構により二酸化炭素を光還元することができるのだ。

石谷研究室では、光触媒として金属を中心にした錯体を使用している。これらの光触媒は光を受けて励起されたときに触媒作用を示すため、励起

状態が持続する時間の長いレニウムやルテニウムを中心とした錯体が主に用いられている。

石谷研究室が開発したレニウム触媒は光子 100 個あたり 59 個の二酸化炭素を一酸化炭素に変えることができる。これは現在世界一の変換効率を誇っている。しかし、レニウムは太陽光にわずかに 5% しか含まれない高エネルギーの紫外光を主に吸収するので、触媒として実用化するためにはエネルギーの低い可視光でも反応を起こせるようにする必要がある。そこで、石谷研究室は可視光をよく吸収するルテニウム触媒をレニウム触媒と結合させることにより、この問題を解決しようとした (図 4)。このレニウム-ルテニウム触媒はより長い波長、つまり低エネルギーの光でも反応を起こすことが可能である。レニウム触媒は低エネルギーの光では反応を起こせないが、レニウム-ルテニウム触媒はこの低エネルギーの光でも光子 100 個あたり 34 個の二酸化炭素を一酸化炭素に変えることができるのだ。

また、レニウム錯体を繋げた直鎖状の多核錯体は光を照射されたとき、その光を運ぶ働きを持つことがわかっている。この直鎖状の錯体を作ろう

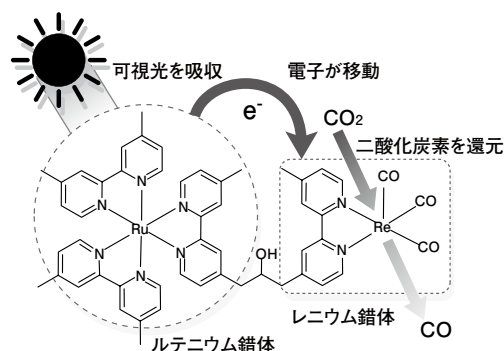
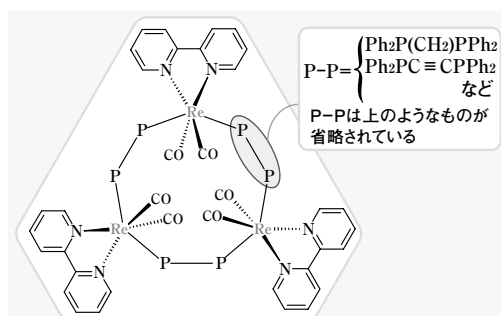


図 4 レニウム-ルテニウム触媒



上の化合物は3つのレニウム錯体が環状に結合したものである。

図 5 レニウム環状触媒

としたところ、偶然にも環状の錯体ができそう
だ(図5)。この環状の発光金属錯体は、石谷研
究室が世界で初めて発見したものである。環状錯
体は、先に述べた励起時間が直鎖状のものよりも
長く、また光を放出する能力が、3倍から4倍も
強いのだ。このような性質を持つ環状錯体を、人
工光合成における光の制御など、光を利用する分
野に応用する方法が模索されている。

レニウムやルテニウムを用いた錯体は前述のと

おり光触媒として適しているが、両者とも高価な
金属であるため、それらを使った触媒を製品化す
ることは現実的ではない。しかし、それらでより
効率の良い錯体を作ることが可能となり、なおかつ
その反応機構を解明することができれば、ルテ
ニウムと同じ8族である鉄などの安価な金属でも
光触媒が作れるようになる可能性は十分にある。
そうなれば、実用化の道は一気に開くこととなる
だろう。今はその準備段階にあると言える。

酸化型補酵素 NADP⁺ の光還元

植物は NADPH の形で電子を蓄え、運搬して
いるが、人工で NADP⁺ を NADPH に還元する
ことは今まで不可能であった。一般に光触媒は、
光が当たると電子が励起され、電子の受け渡し
がされやすい状態となる。このとき NADP⁺ は電
子を受け取りやすいため、光触媒から電子を受
け取り、ラジカルという不対電子を持つ分子に
なってしまうのだ。ラジカルを持った NADP⁺ は
お互いに引き合い、二量体となってしまうため、
NADPH に還元されなかったのである。

しかし、石谷研究室が開発した NADP⁺ 還元光
触媒は植物同様ヒドリド(H⁻、H⁺と2個の電子)
だけを移動させることができ、ラジカルを発生さ
せずに反応を起こすことができる。

この触媒はトリエチルアミンという還元剤をル
テニウムに配位させたものになっている。これ
に光を当てると触媒に変化が起き、ヒドリドを
NADP⁺ と類似の構造を有する NADP⁺ モデル化
合物に与えるので、電子移動を伴わずに NADPH
モデル化合物に還元することができるのである。

また、還元後はトリエチルアミンの酸化物が外れ
て配位子が一つ抜けた状態になるのだが、別のト
リエチルアミンが再びその位置に配位し元通りに
なるので、光触媒として成り立つのである。この
ように、還元剤を配位子として触媒に取り込んで
おくことで、電子移動を伴わない光還元反応を実
現できたのだ。

さらに驚くべきことは、この還元過程で生じた
NADPH モデル化合物は、全て植物の光合成と同
じ生成物分布を持つということだ。一般に、ヒド
リドを渡す還元剤を NADP⁺ に使用したときは、
ヒドリドによって還元される場所が NADP⁺ の
中に複数あるので、さまざまな異性体が生じる。
しかし、石谷研究室が開発したこのプロセスでは、
触媒と NADP⁺ モデル化合物との立体構造的な作
用により、一つの異性体しか生成しない。

これは石谷先生自身も予想していなかった意外
な発見である。また、この性質を利用することで、
光合成の研究に留まらない、新しい還元プロセス
創生の可能性が出てくるのだ。

光の制御

植物は葉に当たった光を使って実際にどのよう
に光合成を行っているのだろうか。葉に含まれる
クロロフィルが光を用いて水の酸化を行っている
ことは最初に述べた。ではクロロフィルの中で光
反応を起こす部分(図2で P680, P700 と示される、
光合成中心と呼ばれる場所)のみが光を吸収して
水の酸化を引き起こすのであろうか。実はそうで
はないことがわかっている。植物はこれらの周りに
アンテナ複合体と呼ばれる物質を持ち、その中
に規則的に配置された分子は光を光合成中心へと
導くような働きを行う。すなわち、植物は葉全体

に当たった光を利用して効率よく光合成を行って
いるのである。

人工光合成の実用化を目指すためには、このよ
うに光を集中させ光合成の効率を上げるために、
光を一方向に移動させたり、また保持したりする
技術が必要なのだ。レニウム多核錯体に関する研
究の項で述べたように、錯体には光を運ぶ働きが
確認されていて、石谷研究室では錯体を用いた光
の制御の実現を目指して研究が行われている。こ
れらの技術は光を扱う情報通信の分野にも応用さ
れる可能性があり、さらなる発展が望まれる。

光エネルギーの高品位化（Zスキーム）

植物の光合成の光化学反応において、電子は葉緑体のさまざまな部分を経由して最終的にNADP⁺の還元に使われるが、その過程で電子は2回光エネルギーによって励起される。この反応を図にすると、Zの文字を倒した形に見えることから、これはZスキームと呼ばれている（図6）。

太陽光の大部分を占める可視光は紫外光と比較してエネルギーが低い。したがって、可視光を用いた水の酸化によって生じる電子は十分な還元力を持っていないため、2回に分けて電子のエネルギーを上げることで電子の還元力を強めなければならないのである。

植物はこのように可視光を利用することでNADP⁺を還元することを可能にしているのだ。可視光のエネルギーで多様な反応を起こすことができるため、この技術は人工光合成においても有用である。人工光合成の実用化に向けてこのZスキームを再現しようと研究が進められている。

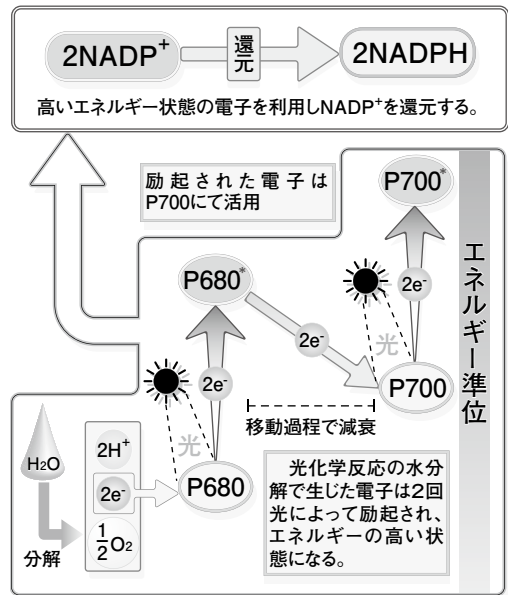


図6 Zスキーム機構

人工光合成実現への展望

これらさまざまな研究による成果があがってきてはいるものの、まだ人工光合成は実現の段階には至っていない。

光合成は主に水の酸化を行う光化学反応と、二酸化炭素を還元するカルビン回路という2つの段階に分かれている。植物はその2つを巧みに組み合わせることによって光合成を成り立たせているのだ。水の酸化については、首都大学東京の井上靖夫教授らのグループが可視光で効率良く反応を起こすシステムを開発することに成功しており、また二酸化炭素の還元については前述のように、石谷研究室の光触媒が良い働きをすることがわ

かっている。こうした個々の反応についてはかなり効率が上がってきているのであるが、植物のようにそれらをまとめあげる技術がまだ生まれていないのだ。そのため、今の段階では人工光合成の実現は難しい。

しかし、将来これらの困難が解消され、人工光合成が実現されることになれば、エネルギー問題など人類の抱えるさまざまな問題が解決され、地球環境の保持、さらには人類の存続に大きく寄与することは間違いないだろう。その大きな目標を達成するために、石谷研究室では日々さらなる研究がなされている。

人工光合成の実現を目指して、現在、科学技術振興機構の支援のもと「水を電子源とする人工光合成システムの構築」というプロジェクトが始動しています。石谷先生は光触媒を用いた二酸化炭素の還元部分を担っていて、光触媒を用いた研究に対する期待が大きいことが分かります。

今回の取材で伺ったさまざまな光触媒に関する研究はとても興味深いものでした。環境問題が強

く叫ばれる現在において、光触媒を用いた人工光合成の研究は、まさに必要とされるものなのだと実感しました。

最後になりましたが、快く取材に応じて下さり、質問に対しても丁寧かつ迅速に応じて下さったことを、この場を借りて厚く御礼申し上げます。そして、石谷先生の研究の今後の発展を御祈り申し上げます。 (関 新之介)