



夢はバラ色

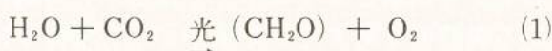
人工光合成

野 桜 俊 一*

われわれの研究室では、天然の光合成を手本にして、光エネルギーの化学エネルギーへの変換を一つの目標としている。光合成そのものもすっかりわかっているわけではないので、天然化合物の全合成のように、光合成系そのものを人工で組み立てようというのではないし、また、光合成系の成分から再構成を計ろうというのではない。光合成の行っている機能を人工系で実現して、人工系に相応しいエネルギー変換系を考えようというのである。人工光合成という言葉は大変曖昧である。光合成の機能を「光エネルギーの化学エネルギーへの変換」と広く考えると、人工光合成では生成物の目標を何においても、またどんなやり方でも良いことになる。どこまで天然のやり方を真似るかによって色々な考え方がある。例えば、太陽電池を直列につないで水の電気分解をして水素と酸素にすることも可能な一方法である。われわれの立場はもっと光合成のシミュレーションに近いアプローチを取りたいと考えているので、以下にわれわれの狙いをのべる。現在の段階はそのような狙いの中で基本的に解決すべき問題に一つ一つ取り組んでいる状態である。私は高分子合成屋であるが、この研究では高分子であろうと低分子であろうと、また有機であろうと無機であろうとこだわらない積りである。

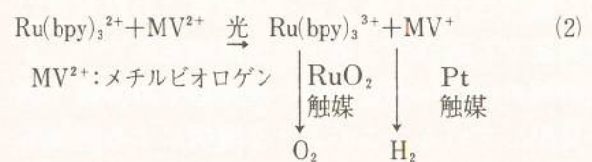
1. 水を水素と酸素に分解する

光合成では1式のように水と二酸化炭素から光のエネルギーによって炭水化物と酸素が生成



する。われわれの人工系では炭水化物の代りに

水素を発生させたい。即ち、電子ドナーとして水を使いアクセプターとしても水を使おうというのである。天然系での初期還元過程では、電子はNADP補酸素に供給されて、還元型の補酸素によるCO₂の還元が始る。NADPの還元され易さ (-0.32V vs NHE) は水の還元され易さ (-0.40V vs NHE) とたいして違わないのである。事実、天然系には水素を発生する水素細菌もいるくらいである。ただし、水よりの水素発生は2電子還元であり、酸素発生は4電子酸化であるので、実際はいずれも触媒を必要とする。前者にはPt触媒、後者にはRuO₂触媒が今のところベストといわれている。そもそもこのような水の光分解は荒唐無稽ではなく、Grazelによる2式の例がすでにあるのである。ただし、量子収率は10⁻⁴と極めて低い。その原因の一つは逆反応が拡散律速で大変速く、その防止策が難しいためである。



2. 1光子過程

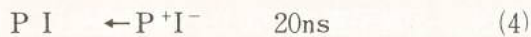
植物では光合成系といわれるシステムが2種類あり、それぞれ1光子を使って電子をくみあげている。酸素の発生と二酸化炭素の還元を行うだけでなく、エネルギー源であるATPを生産するのも光合成の特徴である。我々の場合は、ATPの生産は必要ないので、水素と酸素の酸化還元電位だけから考えた最低必要エネルギー量は1.24eVである。光子のもつエネルギーは可視部の光で1.7~3.1eVに相当するので、水素および酸素発生の過電圧やその他のロスを考えて

*野桜俊一 (Shun-ichi NOZAKURA), 大阪大学理学部高分子学科, 教授, 理学博士, 高分子化学

も、1光子で一応行けるはずである。どの位の光子エネルギーで間に合うかはシステムの効率によるが、1光子でエネルギー的に足りなくなつてはじめて2光子過程を考えればよいであろう。

3. 半導体は使わない

前述したように太陽電池を使えば水の電気分解ができる。しかし、光合成をみても半導体によるショットキー障壁のような電荷分離機構は働いていないで、別の機構が働いているようである。細菌型光合成における電子移動の最初の過程をみると、3, 4式のように励起したP*色素からI色素への電子移動は2.8ps以内と



極めて速く、電子移動状態P⁺I⁻から基底状態P Iへの逆電子移動は20nsと4桁も遅くなっている。その機構は不明であるが、Marcus理論の“逆転領域”が成立している可能性が大きい。即ち、「発熱量の大きすぎる電子移動反応はかえって起こりにくい」というものである。“逆転領域”の実現は最近ようやく実験的に二三の例が報告されているところである。われわれの研究室でも高分子を用いた色素固定系で3, 4式の例のように光正反応と逆反応で数桁違う例を見出している。このような機構による逆反応の防止のためにはPとIの酸化還元電位の選択が重要であり、さらにPとIの空間的配置も大切なファクターのようである。

4. 色素の固定—無衝突電子移動

2式の反応は均一溶液系の反応である。反応は衝突によって起こり、多くの場合拡散律速反応であつて、“逆転領域”は成立しないことが多数の例で確かめられている。最近の研究結果によると、“逆転領域”が成立するためには電子移動の相手は互に固定されていて無衝突の電子移動が起こらなければならないらしい。一方、昨年発表された細菌型の光合成中心のX線結晶解析によると、確かに色素類は蛋白質の高次構

造の中に固定されていて、例えば、3, 4式のPとIの中心間距離は13Åである。このように色素類の間隔を適当に固定しようとする高分子の出番が大いにありそうである。前節で触れた高分子を用いた色素固定系はこのような方針にそつて設計されたもので、以下にやや詳しく述べてみよう。

疎水性のフェナントレン基と親水性のスルホン酸基を側鎖に持つポリマーを合成すると、このような両親媒性ポリマーは水溶液中で組織構造をつくる。フェナントレン基が集まって疎水性領域を形成し周りに親水性のポリアニオンが分布する(第1図)。これに電子ドナーのMV²⁺を

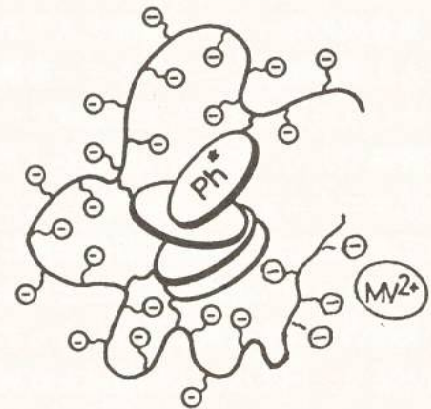
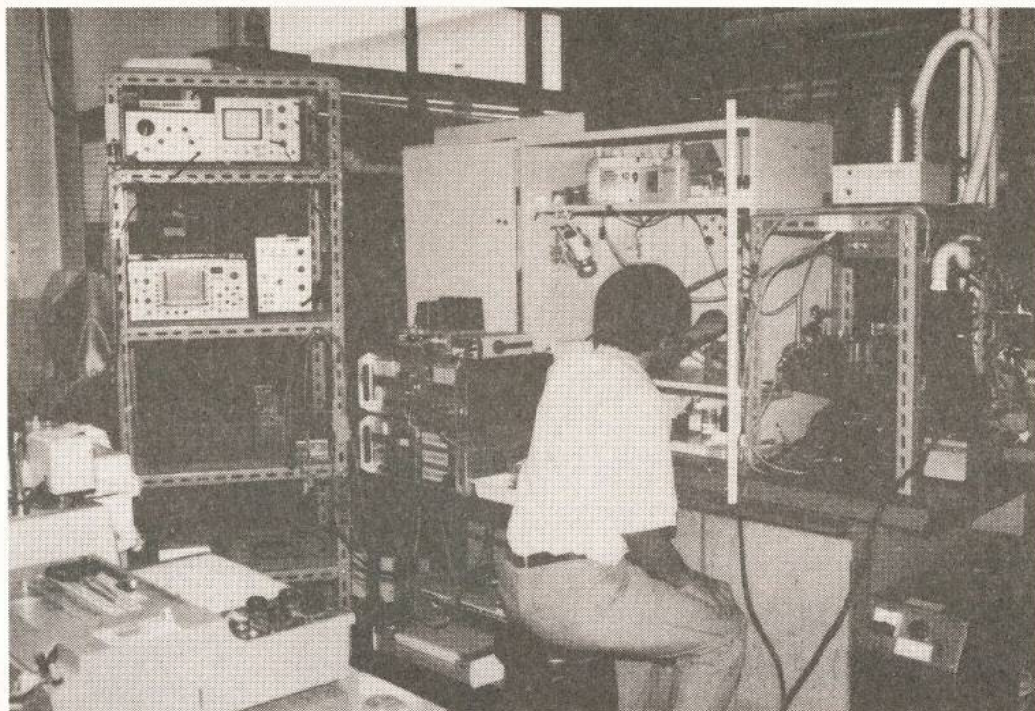


図1 両親媒性ポリマーとメチルビオロゲン(MV²⁺所)

加えると、静電引力によりMV²⁺は周辺のポリアニオンに固定される。この状態でフェナントレンを光励起すると、ns以下のオーダーでMV²⁺への電子移動が起こりMV⁺を生成する。逆反応によるMV⁺の消滅はμsのオーダーであつた。このような逆反応防止の結果はフェナントレンとMV²⁺の酸化還元電位が“逆転領域”の条件を満足し、かつ無衝突電子移動の条件をも満たした結果と思われる。

5. ま と め

上の例のフェナントレンは水を光分解するためのドナー色素としては十分ではない。可視部の光を吸収せずカチオンが水中で十分安定ではないからである。しかしともかく、天然系で働いていると思われる原理が人工系でも使えることがわかつた。このようにして、一歩一歩人工光合成への道を踏み締めて行こうというのがわ



われわれの夢である。

人工光合成のプロジェクトはそもそも幾つかの専門分野での識見の総合が必要である。無機、有機、物理化学の各分野のそれぞれの立場の発言が当然あるべきであると考え、従って今後は、色々な専門分野の人々がよってたかってこなすべきグローバルな規模のプロジェクトになることを夢見ている。

日本は資源を持たないで科学技術立国を標榜する国である。エネルギー問題にも率先して努

力を集中すべきではなかろうか。

私がここに述べたようなmission-orientedな研究に携わるようになったのは、昭和46年以後のことである。一つにはそれまでの研究過程で目標を設定すると研究がやりやすくなることを経験していたからであるし、エネルギー問題をテーマに選んだのは、齊藤信彦氏の「高分子」の巻頭言「人類の終焉をみつめて科学と技術を」に大いに共鳴するところがあったためである。