



技術解説

人工光合成を目ざして — 分子システムにおける光誘起電子移動 —

坂田 祥光*

Toward Artificial Photosynthesis — Photoinduced Electron Transfer in Molecular Systems —

Key words : Artificial Photosynthesis, Photoinduced Electron Transfer, Supramolecular System, Stable Charge Separation

1. はじめに

人類は全ての生物の中で進化の頂点に立っていると昔習った記憶があるし、その様に誤解している方も多いと思う。しかし、実際には人類が最も進化しているのは神経系統の発達という点であって、化学の分野つまり生体内で種々の化学物質を生産するという点では緑色植物の方がはるかに進化しているのである。それが証拠に植物は太陽光、水、炭酸ガスを用いる、いわゆる光合成によって生命を維持するのに必要なエネルギーを獲得しているのに対し、人類を含む動物はこの点では全く無力であり、植物に寄生して生きていくと云っても過言ではない。植物の行なっている光合成が人工的に容易に達成できれば現在問題となっている地球環境の悪化やエネルギー資源の涸渇に対してかなりの部分が解決されるのではないかと期待される。しかし、現状からするとこれは夢のまた夢に過ぎない。何が問題点なのか、現状と将来の展望について解説したい。



*Yoshiteru SAKATA
1938年5月14日生
昭和37年大阪大学理学部化学科卒業
現在、大阪大学産業科学研究所
半導体材料部門、教授、理学博士、有機化学
TEL 06-877-5111 (内線 3500)

2. 生体内における光合成の機構

光合成はピコ秒 (10^{-12} 秒) から数分 (10^2 秒) に到る長い時間軸の間に行なわれ、数多くの素反応から成り立っている。光を必要とせず、時間の遅い反応は Calvin-Benson 回路としてすでに明らかにされている。一方、光によって駆動される短時間領域の部分は電子移動反応が主となっており、まだ不明の部分が多い。したがって、生体の行なっている光合成をよく理解するには電子移動について詳しく知る必要がある。光合成電子移動に関する理解を飛躍的に高めたのは光合成バクテリアの反応中心の X 線解析 (図 1) である¹⁾。この図から太陽光によって励

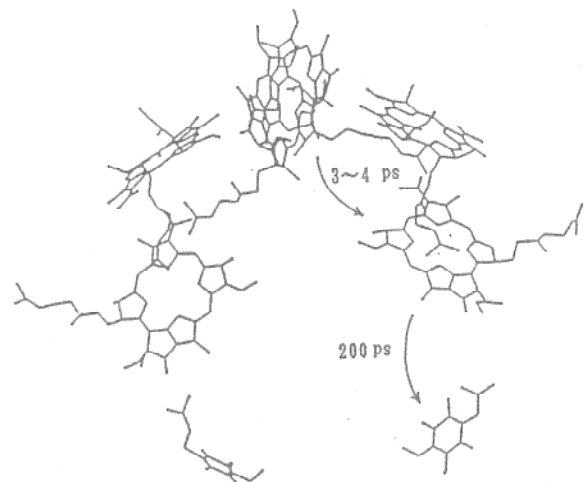


図 1 光合成細菌 *R. Sphaeroides* の反応中心の X 線解析図

起されたバクテリアクロロフィルの二量体から電子が近傍の単量体を経て、バクテリアフェオフィチンに移動し、さらにキノンへと移ることが判る。この様にして生成した電荷分離状態は長寿命であり、これを用いて他の化学エネルギーへと変換されていく。光合成の電子移動を人工的に行なおうとするには、発色団を図1の様に配列してやればよいことは誰も想像がつく。

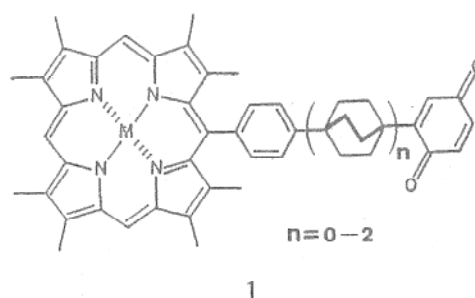
しかしこれらの発色団は膜タンパクの中に固定されていて、生体外ではその配列構造をそのまま再現することは難しく、また、これと同じ発色団の配列を持つ分子を有機化学的に合成することも至難の技である。

3. 光合成モデルによる研究

X線解析によって生体における発色団の配列が判明したので、生体試料を用いて種々の測定を行なうことにより、電子移動に関する多くの情報が得られるようになった。しかしながら、図1で示される生体系の発色団配列が最善のものかどうかは全く不明であり、もっと違った発色団による、異なった配列によっても生体類似の機能の発現が可能と思われる。その様な可能性を追求するには、種々の光合成モデル化合物を合成して、光合成電子移動を左右している多くの因子を解明し、その結果を基にして人工光合成系を構築するという研究手法が有力となっている。このような方針にしたがって、これまで数多くの化合物が合成され、電子移動に関する発色団の構造的諸因子が明らかとなってきた。以下にこれらについて述べる。

3.1 電子移動に及ぼす発色団間距離の依存性

電子移動に関する理論的取扱いから電子移動速度はドナーとアクセプターの二つの発色団間の距離 r の指数関数として表されることが指摘されていた。この点を確認するためにモデル化合物1が合成された。1においては堅固なスペーサーのために発色団間の距離は何時も一定に保たれている。1の蛍光寿命の測定より1の



電子移動速度の距離依存性は(1)式で表されることが示された²⁾。

$$k(r) = k_0 \exp[-\alpha(r - r_0)] \quad (1)$$

3.2 電子移動に及ぼす反応の自由エネルギー依存性

電子移動反応に及ぼす反応の自由エネルギー変化の影響についてはMarcusによる先駆的な理論的取扱いがある。その内容を簡単に説明しよう。電子移動反応における原系と生成系のポテンシャルエネルギーは図2の様に表わされる。この図で ΔG は反応の自由エネルギー変化、 λ は再配列エネルギー、 E_a は活性化エネルギーである。 $|\Delta G| < \lambda$ のときは図2aのようになり、 $|\Delta G|$ が大きくなると E_a は小さくなり、電子移動速度(k_{et})は大きくなる。図2b

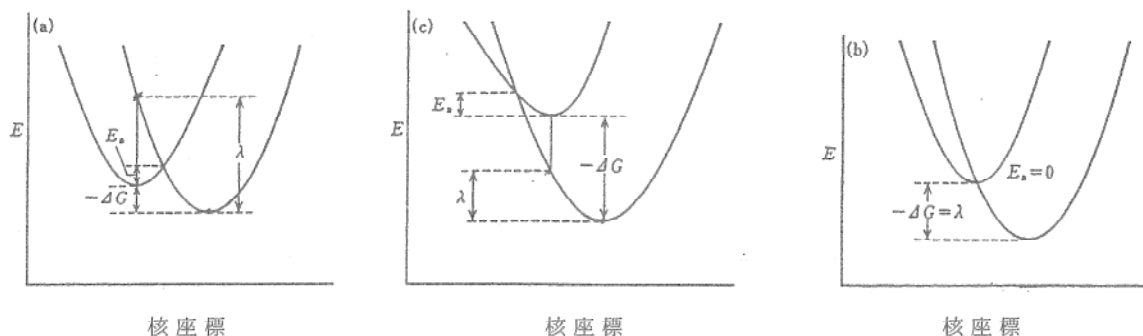


図2 反応の自由エネルギー変化 ΔG 、再配列エネルギー λ 、および活性化エネルギー E_a の関係

は $\Delta G = \lambda$ の時であり、この時 E_a は零となつて k_{et} は極大値をとる。 $\Delta G > \lambda$ のときは図2cのようになりこの領域では $|\Delta G|$ が大きくなると E_a も大きくなり、したがって k_{et} は小さくなる。以上のことから k_{et} と ΔG との関係は図3で表わされる。影をほどこした部分は特に

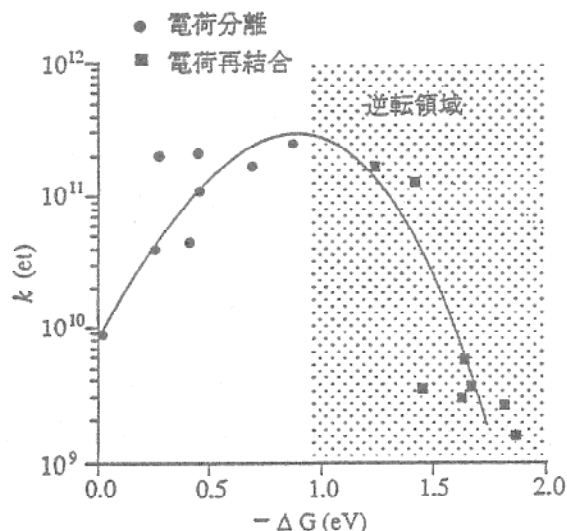
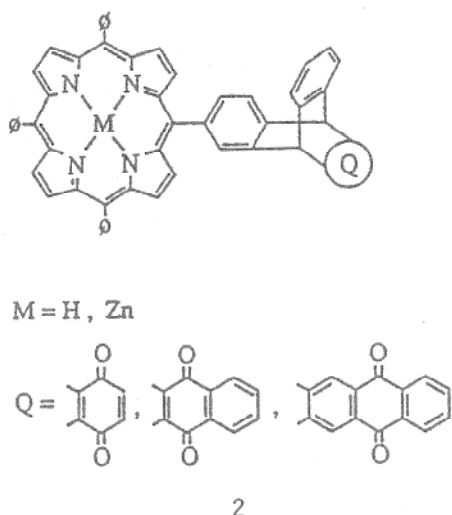


図3 2における反応の自由エネルギー (ΔG) と電子移動速度 (k_{et}) との関係

Marcusの逆転領域 (inverted region) と呼ばれる。図3の結果はモデル化合物2の合成によっても確認されている³⁾。生体系においては前向

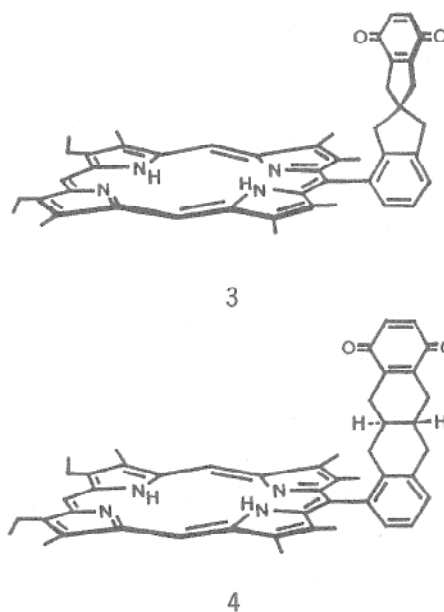


きの電子移動の速度は逆向きのものに比べて約1,000倍も速い。これは生体系ではドナーとアクセプターの発色団をうまく選んで前向き電子移動ではなるだけ k_{et} の値が極大値に近い

$-\Delta G$ 値を持つように、逆向きの電子移動では極大値から離れた位置にあって小さい k_{et} を持つようにしていることを示している。したがって、適切な吸収波長・酸化還元電位を持つ発色団対を選んでやれば生体系の発色団を使用する必要性は必ずしもないのである。

3.3 電子移動の発色団相対配置の依存性

図1から判るように生体系では電子移動に関与する発色団はある特定の配置をもって膜タンパクの中に固定されている。発色団のこのような配置が電子移動にどの程度影響をもたらすかを見積る唯一の方法はモデル化合物による検討であるが、適切なモデル化が難しく、これまでこの効果についてはよく判っていないかった。最近、ポルフィリンとキノン環とを堅固な骨格で結んだ二種のモデル化合物3,4が合成され、こ



の点が検討された⁴⁾。3,4においてはポルフィリンとキノン環の両端間の距離はほぼ等しく、(3:6.4Å, 4:6.3Å), 両発色団を結ぶ最短の結合数も3,4と共に6本と等しい。したがって、電子移動に関与する諸因子のうち、両発色団の相対配置以外は同じである。蛍光寿命より見積った両者の電子移動速度は3が4よりも9倍速い。このことより発色団の相対配置は電子移動に対して大きな効果を及ぼすことが明らかとなった。

3.4 多段階電子移動過程の存在

図1からわかるように生体系では電子移動過

程が多段階となっている。短い距離内に存在する発色団間を電子が順次移動していき最終的にはカチオン部とアニオン部との距離が遠く隔たった電荷分離状態が実現する。正負両電荷間の距離が長い(35 Å)ためこの状態からの逆電子移動は遅く(100ms), 電荷分離状態の長い寿命間に化学反応を行なうことができる。多段階の電子移動過程を一個の分子の中に組み込むことによって電荷分離状態の寿命が長くなることは5の合成によって最初に確かめられた⁵⁾。しかしながら, この化合物においては発色団を結びつけている架橋鎖が柔軟なため, まるまって正負両電荷間の距離が短い立体配座をとるためか電荷分離状態の寿命はそれほど長くない。その後, 堅固なスペーサーを持つモデル化合物が合成され, いずれも長寿命の電荷分離状態を持つことが示された(図4)。

まとめることが出来る。

- ①発色団間の距離は短い方が良い。
- ②Marcusの逆転領域をうまく利用して前向き電子移動は速く, 逆電子移動は遅いような酸化還元電位を持つ発色団対を選ぶ。
- ③二つの発色団の相互配置は直交しているよりも, 平行の方が良い。
- ④多段階の電子移動過程を必ず分子中に組み込むこと。

それではこれらの条件を満たすような化合物を設計し, 合成したとして, 次に問題となるのはこのような分子からどの様にしてエネルギーを取り出すかである。実はこれが現段階で最も難しい問題である。生体ではこれらの発色団は外側と内側の区別をもって膜中を貫通して配列されている。したがって, 人工系においてもこれに似た工夫が必要となる。これまでに試みら

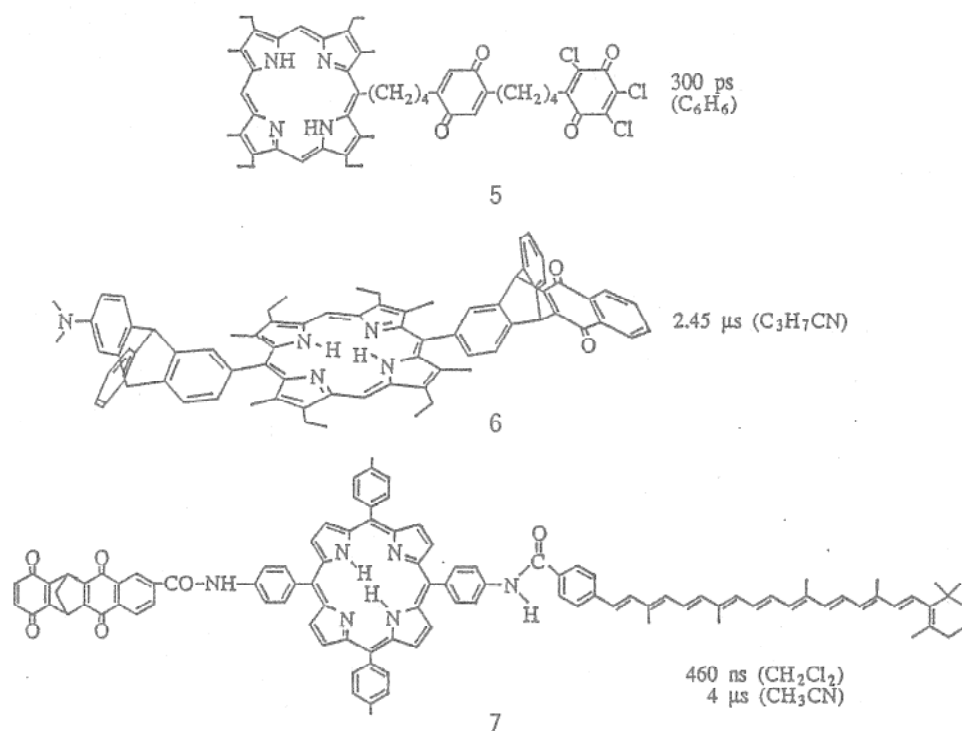


図4 多段階電子移動過程を含むモデル化合物と電荷分離状態の寿命

4. 人工光合成系の構築

3.1~3.5で得られた結果を基にして人工光合成系の構築に向けての光エネルギー変換分子触媒とも呼ぶべき分子の設計指針は次のように

れた例をいくつか紹介しよう。

平面二分子膜中に「分子触媒」を入れ(図5)この膜を隔壁によって酸化剤と還元剤とが隔てられているセル中の隔壁部分の小さい穴(1 mm)にほどこす。膜の部分にレーザー光を

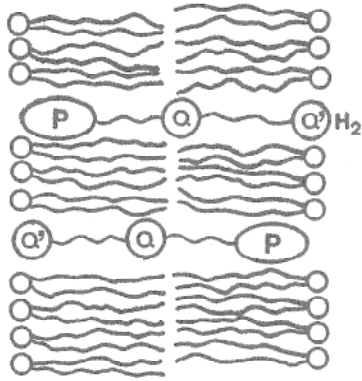


図5 二分子膜中の化合物5の存在状態

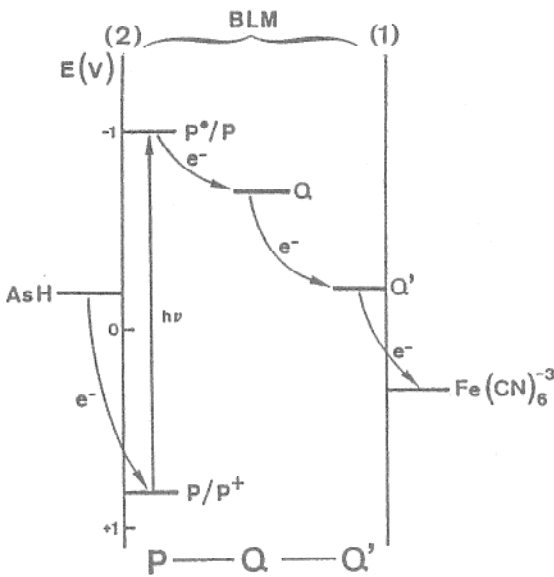


図6 二分子膜中の電子移動の概念図
P-Q-Q'は化合物5を表わす

照射すると図6に示した様な電子の移動が起こり、酸化剤と還元剤中に浸した電極間に電流が流れる⁶⁾。ここで問題なのは「分子触媒」の方向が膜中でそろっていないことであり、このために半数の分子の活性が失われる。また、平面二分子膜の安定性が悪いことも問題点である。

Langmuir-Blodgett膜(LB膜)中へ発色団を埋め込むことも行われている(図7)⁷⁾。LB膜の場合は電子の流れの方向を一方向に規制できる点で平面二分子膜に比べて有利である。しかし、LB膜には集合配列の欠陥場所があるとされており、問題点も多い。

-SHや-N≡C基が特定の金属原子と親和性があり、これらの官能基を持つ化合物の溶液に金属板を浸すだけで単分子膜が生成する⁸⁾。すでにフェロセンやポルフィリン環などを持つ

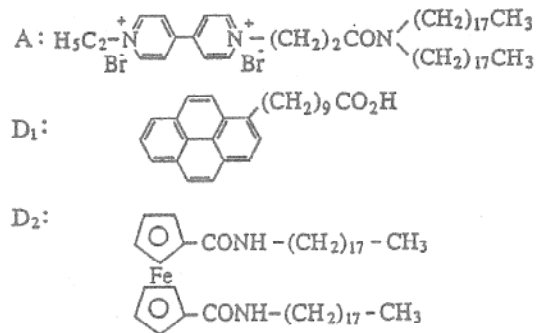
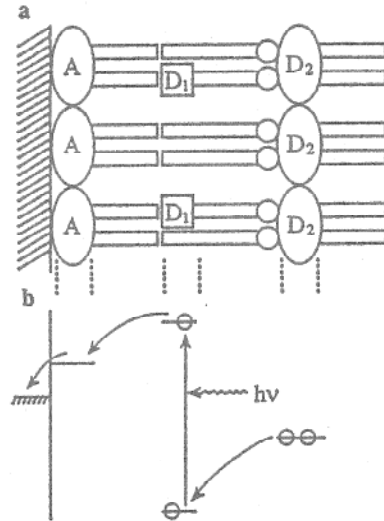


図7 LB膜の構造と電子移動の概念図

化合物の単分子膜が作製されている⁹⁾ので同様にして電荷分離機能を持つ分子の単分子膜を金属表面上に形成させることも可能となるだろう。

5. おわりに

以上、人工光合成について、光誘起電子移動に始まり、安定な電荷分離状態の達成とその利用という点に絞って概観した。

人工光合成については、現在のところ、光合成初期過程の機構の理解が深まった段階であり、生じた長寿命の電荷分離状態の利用についてはその実現はかなり先になると思われる。将来、上述したような「分子触媒」のシステム化に成功すれば光機能性物質として多方面への応用が期待され、新しい局面が開かれるであろう。

参考文献

- 1) C.-H. Chang, D. M. Tiede, J. Tang, J. R. Norris, and M. Schiffer, FEBS

- Lett., **205**, 82 (1986).
- 2) A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Gellar, J. J. Hopfield, and P. B. Dervan, *J. Am. chem. Soc.*, **106**, 6090 (1984).
 - 3) M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, W. A. Svec, and E. B. Pewitt, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 1080 (1985).
 - 4) Y. Sakata, H. Tsue, Y. Goto, S. Misumi, T. Asahi, S. Nishikawa, T. Okada, and N. Mataga, *Chem. Lett.*, **1991**, 1307.
 - 5) S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, A. Karen, T. Okada, and N. Mataga, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 7771 (1983).
 - 6) P. Seta, E. Bienvenue, A. L. Moore, P. Mathis, R. V. Bensasson, P. A. Liddel, P. J. Pessiki, A. Joy, T. A. Moore, and D. Gust, *Nature*, **316**, 653, (1985) ; Y. Sakata, H. Tatemitsu, E. Bienvenue, and P. Seta, *Chem. Lett.*, **1988**, 1625.
 - 7) M. Fujihira, K. Nishiyama, and K. Yamada, *Thin Solid Films*, **132**, 77 (1986).
 - 8) J. J. Hickman, C. Zan, D. Ofer, P. D. Harvey, M. S. Wrighton, P. E. Laibinis, C. D. Bain, and G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 7271 (1989).
 - 9) D. K. Luttrull, J. Graham, J. A. DeRose, D. Gust, T. A. Moore, and S. M. Lindsay, *Langmuir*, **8**, 765 (1992).

