



架け橋

中央大学 中田 明伸

人工光合成がターゲットとする水分解、CO₂還元、N₂還元などの光触媒反応は、基本的に酸化還元を組み合わせたにより成立する。光エネルギーを駆動力として、酸化反応によって得た電子を有用還元反応に供給するための架け橋となる仕掛け作りが重要である。

天然の光合成系では、光反応系 (PS) II と PS I が太陽光により励起され、前者は水の酸化、後者は NADP⁺の還元とそれに続くCO₂の還元固定化に寄与する。途中の反応を省略すると、それぞれの酸化・還元半反応は以下のように書ける。

酸化： $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

還元： $6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$

高校で学んだようにプロトンと電子を相殺する形で半反応式を四則演算すれば、光合成反応を簡単に書き下すことができる。

光合成反応： $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$

机上では容易に式変形できるが、実際の反応ではプロトンと電子を水の酸化反応系から還元反応系へと輸送する必要がある。光合成系は、チラコイド膜とシトクロム *b₆/f* 複合体を介して PS II と PS I を結合し、電子とイオンを効率よく伝達する”Z-スキーム”と呼ばれる仕組みを巧みに構築している。

では、人工的な Z-スキーム系ではどのような仕組み作りがなされているのか？

水分解系では、私が 2017-18 年度にスタッフとしてお世話になった京都大学の阿部竜先生が見出したレドックスメディエーターシステムがあげられる。湿式の太陽電池で用いられる酸化還元活性な電解質を水溶液系に適用し、水の酸化還元用の異なる粉末光触媒間の電子伝達を中継する仕組みである。現在では数多くの半導体光触媒を用いた水分解反応に幅広く適用されている[1]。

CO₂還元系では、分子と半導体の複合体光触媒を紹介する。私が学生時代ご指導いただいた東京工業大学の石谷治先生と前田和彦先生の研究室では、CO₂を還元する金属錯体と水を酸化する半導体を結合した複合光触媒を報告している。私の 4 学年上の関澤佳太先輩 (現豊田中央研究所) が立ち上げられ (CanApple ニュース (124))、私も引き継いでいくつかの複合系を報告させていただいたが、半導体から金属錯体への界面電子伝達が高効率化の鍵となる[2]。

これら人工 Z-スキーム系の創出は、人工光合成の実用化に向けて重要な寄与をもたらしている。一方これらの系は現状で十分満足なものかと問われると、答えは No である。特に電子伝達の精密制御に関しては、効率化に向けて改善の余地が大いにありと私は考える。天然光合成からさらに学び、我々が容易に扱えるほどシンプルで、かつ電極を使わずとも高効率な電子伝達を可能にし、酸化と還元の光触媒反応を結びつける画期的な架け橋作りが求められている。

私が化学は何か？最近強く意識する。独自の化合物も触媒も持っておらず、ふらふらしているが、人工光合成系における電子伝達系において色々なものをつなぐ架け橋作りを一つのコンセプトに、オリジナリティを発信していきたいと考える。幸いなことに構想した研究内容の一つを提案したところ、新学術領域「革新的光物質変換」の公募研究に採択していただいた。

2019 年度から中央大学に異動し、張浩徹先生の研究室で助教を務めている。張先生は独自のレドックス活性分子を中核にして、光反応 (CanApple ニュース (108)) も含む幅広い研究をされている方で、人工光合成の王道で凝り固まった私の頭を柔らかくする多角的なアドバイスをくださる。ついてきてくれる学生と共に、光合成の学術に橋を架ける研究を拓いていきたい。

[1] Abe, R.; Tang, J. *et al. Chem. Rev.* **2018**, *118*, 5201.

[2] Nakada, A; Ishitani, O.; Maeda, K. *et al. ACS Catal.* **2018**, *8*, 9744.