



電極上での光合成反応

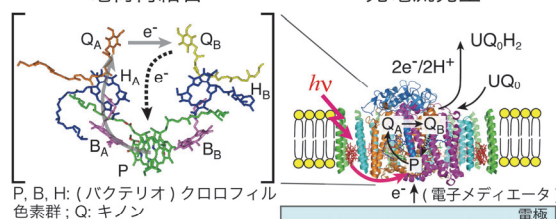
名古屋工業大学 出羽 毅久

「クロロフィルは光合成をする色素」だと理科の時間に聞いた。「あの緑のヤツね。水と二酸化炭素と光で糖ができるらしいが、クロロフィルは何をしているんだろう？」当時は生物の教科書を眺めても全く理解できず、興味も持てず。その仕組みを知って驚いたのは大学院生になって、「光合成反応中心」の立体構造（1988年ノーベル化学賞）を知った時。タンパク質の中にクロロフィルが他の色素とともに配列し、クロロフィル二量体が光励起→色素間電子移動反応を起こす。まるで光電子部品のような見事な分子配列に驚いた。次に驚いたのは、光を集める「光収獲系複合体」の構造。クロロフィルがリング状に整然と配列し、色素間を光エネルギーが超高速（サブピコ秒）で移動する「光素子」である。さらに、上述の「光電子部品」と「光素子」が一体化したクロロフィル-タンパク質複合体があり、光の吸収、伝達、電子移動反応を効率よく起こす。化学屋としては非常に魅力的な光電子デバイスである。動作機構はおおよそ分かっている。人工系で使えるかな・・・？

「光合成反応中心（以下 RC）」内のクロロフィルは光励起により 1.5~2V のエネルギーを獲得し、その後電荷分離反応、電子とプロトンの輸送を経て、最終的に光エネルギーは電気化学エネルギーへと変換される。では、RC を電極上に置けば、高エネルギー電子を取り出せることができるだろうか？電子がエネルギーを失ってしまう前に取り出すことができれば、有効な還元反応（H⁺から H₂、還元型補酵素のヒドロキノン生成¹⁾²⁾が触媒的にできるはず。電極上に RC を固定し、光照射してみた（右上図）。数 nA cm⁻² 程度光電流が発生した。その後、電極-RC 間の電子メディエーターを工夫することなどで、1μA cm⁻² 程度まで向上した。

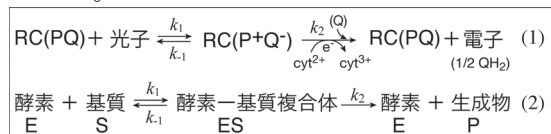
「でも、なんか大したことねーな。もっと光電流が出てても良いはずなのに...」

RC 内での電荷分離反応と RC の光サイクルによる電荷再結合 光電流発生



図：光合成反応中心複合体 (Reaction Center: RC) の光励起による電荷分離反応と電荷再結合（左図）と電極上での RC の酵素的な光サイクルによる光電流発生。電子の流れは実線、電荷再結合は破線で描かれている。右図は光捕集系 (LH1) を有する RC (LH1-RC) である。²⁾

「RC は電極上できちんと働いているのだろうか？」実験をやっているうちにいろいろと疑問が出てきた。光電流と光量依存性を調べると、ミカエリス-メンテン型の酵素反応で光電流発生反応を記述できることが分かった。



酵素反応における基質をここでは光子と考え、光子と反応して生じた電荷分離状態を酵素-基質複合体 (RC(P⁺Q⁻))、逆反応を電荷再結合、生成物としての電子をヒドロキノン (QH₂) として放出する過程と電極による還元をターンオーバー過程と考えることができる (式 1, 2)。解析結果から、電極上の 4 割の RC が光電流発生に寄与し、触媒回転速度 $k_2 = 46 \text{ s}^{-1}$ 、最大量子収率 33% で機能していることが分かった²⁾。溶液中の RC が $k_2 = 1000\text{--}2000 \text{ s}^{-1}$ で回転することを考えると、まだまだ RC のポテンシャルを人工系で引き出せていないということもわかった。

天然の優れた光電子デバイスを電極などの人工系でストレス無く駆動させるようにするにはどうしたら良いのか、また、天然の機能を超越のようにできるのか？天然の光合成機能をしたたかに利用するために、化学が取り組むべき課題が見えてきた。

(1) Ihara, et al., *Photochem. Photobiol.* **2006**, *82*, 676.

(2) Noji, et al., *J. Phys. Chem. B.* **2018**, *122*, 1066.