



# News letter

文部科学省科学研究費補助金 新学術領域研究  
 領域略称「人工光合成」領域番号 2406  
 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換：  
 実用化に向けての異分野融合

## 光化学系 II の構造機能解析と人工光合成デバイスの開発

神谷信夫 (大阪市立大学)

X線結晶構造解析は、現在の構造生物学を進める主要な手法のひとつである。構造生物学は、生物を構成する機能単位の3次元構造を基礎にして生命現象を解明しようとするものであり、その発端は1953年に発表されたDNAの2重らせんモデルにあると考える研究者も多い。確かにその後、新たに勃興した分子生物学から構造生物学への流れは、「構造から機能へ」をスローガンに掲げて著しい発展を遂げてきた。しかしながら、ワトソンとクリックがDNAの2重らせん構造から遺伝現象の本質を説明することができたのは、遺伝物質の核酸を構成する塩基の組成がアデニンとチミン、グアニンとシトシンでほぼ等しいことなど、それまでの長い期間に蓄積されていた膨大な研究データに依存していることを考えると、現在進行している様々な研究領域にも「機能-構造-機能」のスパイラルがあると思われる。天然の光合成における水分解・酸素発生に関しても事情は同じである。21世紀初頭の10年以上に及ぶX線結晶構造解析から、それまでの200年にわたって蓄積されたデータを統一的に説明するものとして、光化学系II(PSII)とそれに内包された酸素発生錯体(OEC,  $Mn_4Ca$  クラスタ)の構造が明らかにされた。現在はこれを基礎にしてOECの酸化状態の変化、すなわちKokサイクルに従った反応機構の議論が盛んに行われており、水の4電子酸化に対する理解が飛躍的に進みつつある。

一方、地球に降り注ぐ太陽光のエネルギーで水から電子を引き抜き、その電子により化合物を合成する人工光合成の研究現場では、複数の「機能-構造-機能」のスパイラルが絡み合ったネットワークを形成しているように思われる。太陽光による光反応は1電子プロセスであるのに対し、原子間結合の切り替えを伴う化学反応には2個の電子からなる電子対の移動が関係しており、プロセスの基本原理が大きく異なるため、光反応と化学反応を一度に行う人工光合成システムは必然的に複数の機能単位から構成されることとなる。地球に到達する太陽光の光子密度は低いため、人工光合成システムの全体的な反応効率を高めるためには、光捕集系を開発して光子密度を上昇させるか、光を受けて電荷分

離する反応中心の密度を上げるか、いずれかの方策がとられる。前者は、高効率であるが高コストの電荷分離中心や、化合物を合成する触媒を働かせるためのものであり、後者は、酸化半導体の広大な反応表面を利用して水から水素を発生させる光触媒を開発する際の戦略である。いずれにしても我々が目指す人工光合成システムは、少なくとも、光捕集系、電荷分離中心、水を酸化する触媒、水や二酸化炭素から水素や有機物を合成する触媒の4つの機能単位が組み合わされたものとなる。このそれぞれに「機能-構造-機能」のスパイラルがあり、それらを絡み合わせたネットワークは1段階高い次元にある。3次元空間に住む我々には4次元空間を想像する能力は無いが、仮に我々が2次元空間の住人とした場合、3次元の球が2次元空間を通過すると、直径の異なる円が次々に現れるように見えるという例えは大変興味深い。3次元に住んでいる我々には、4次元にある人工光合成システムの全容を認識することはできないのかもしれない。しかしながらもしそうであるなら、3次元の世界では、それぞれの研究者が思いつく要素を組み合わせて独自の人工光合成システムを生み出し、その性能向上をはかるとともに、他のシステムとの間でコストを含めた性能比較を行い、本来4次元にあって見えない人工光合成システムに対して研究の進展をはかることが我々にとりうる戦略なのではないか？

最近我々の研究グループでは、PSIIの構造機能解析と並行して、PSIIとギ酸脱水素酵素(FDH)を直径50 nm程度の多孔質ガラスに別々に埋め込み、それらを電気的に連結した人工光合成デバイスの開発を始めた。PSIIには電荷分離中心、OECとともに、多数のクロロフィルからなる光捕集系が組み込まれているため、上記の構成により水から酸素、二酸化炭素からギ酸が合成されれば、人工光合成システムのひとつとなり得る。もちろんこの構想では、多孔質ガラスに吸着したPSIIとFDHの安定性の確保、PSII-アノード電極間、カソード電極-FDH間の電子移動効率の向上など克服すべき多くの課題に遭遇すると予想されるが、それらの予想に臆すること無く、まずはこの3次元世界で自前のシステムを生み出すことを目指したいと考えている。

新学術領域「人工光合成」ニュースレター  
 第3巻・第7号(通算第31号)平成27年10月1日発行  
 発行責任者: 井上晴夫(首都大学東京 都市環境科学研究科)  
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)  
<http://artificial-photosynthesis.net/>