

## ベシクル膜を反応場とする人工光合成を目指して

公募C班 滝沢 進也

緑色植物の光合成では、多様な機能性分子やタンパク質がチラコイド膜に集積し、光エネルギーを用いて水の酸化と同時にATPとNADPHが合成される(図1)。そして、生成したATPとNADPHを用いて、CO<sub>2</sub>から糖類を見事に合成している。そのような極めて複雑な系を完全な分子システムとして忠実に模倣することは一般的には不可能といわれている。しかし、その形に囚われず、“水を電子源とするCO<sub>2</sub>やプロトンの還元”など要点を押さえたシステムであれば「人工光合成」と呼ぶことができる。例えば、硬い無機半導体を用いる水の光分解は、実際に光合成が営まれる柔らかい反応場やそこに組み込まれている分子の振る舞いとは全く様相が異なる。だが一方で、天然光合成のZ-スキームが、無機半導体を用いた最先端の光触媒系で一般的な機構となっていることは大変興味深い。

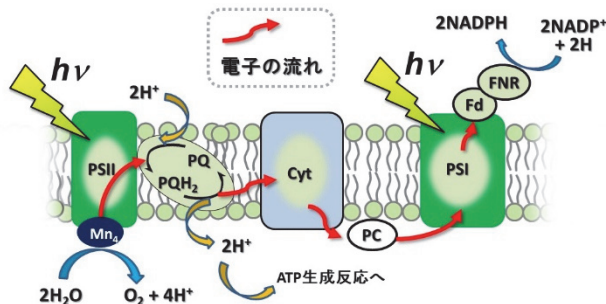


図1. 緑色植物における光合成膜の模式図

そのような研究とは対照的に、筆者が所属するグループでは、光合成生物が持つ仕組みをシステムごと模倣するという一見遠回りとも思われる研究に長年取り組んでいる。ボトムアップ的に何とか光合成の根源的な姿をモデル化できれば、光合成が反応場として脂質膜を選んだ理由のヒント、ひいては実用的な人工光合成の設計指針につながると考えているからである。具体的には、人工の両親媒性分子が水中に形成する球状脂質二分子膜(ベシクル)を光合成のチラコイド膜にみたてた反応系に注目している。そのようなベシクルを活用した研究は古くから存在し、1970年代後半から一時期盛んになったが、継続的に取り組んでいる研究グループは極めて少数である。分野横断的な技術と知見を要するため、難易度が相当高いと考えられているためかもしれない。しかし、領域内の様々なバックグラウンドをもつ研究者と交流を図ることでブレークスルーの可能性が高まるものと期待している。また、水中で形成する人工脂質二分子膜を扱っているため、B班とは異なる視点でA班とC班を橋渡しすること

ができないか共同研究の可能性を模索している。

残りの紙面で、令和2年度に採択いただいた公募研究について簡単に紹介したい。我々は、光合成膜で「ルーメン側からストロマ側への方向性を持った電子移動が起きている点」にまず着目し、ベシクルを反応場とする光誘起電子輸送系を構築している。例えば、光増感剤としてピレン誘導体をDPPCで構成される膜に取り込ませて照射すると、内水相のアスコルビン酸イオン(Asc<sup>-</sup>)から外側のメチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>)への電子輸送反応が電子交換機構によって起こる(図2)<sup>1</sup>。ここで重要なのは、光エネルギー蓄積型の反応となっている点である。また、可逆的な酸化還元過程があるAscを電子供与体としているため、膜が存在しないと直ちに逆電子移動が起こってMV<sup>2+</sup>還元体は蓄積しない。すなわち、膜が電荷再結合過程を抑制する効果的な障壁の役割を果たす。一方この系では、ピレンを光増感剤しているため可視光が使えず、さらに、その酸化還元末端を高効率な触媒反応と連動させるには至っていない。このままでは光合成膜の模倣と主張するには程遠いものと言わざるを得ない。

そこで本公募研究では、筆者らが独自に開発してきたIr錯体<sup>2</sup>などの遷移金属錯体を駆使してこの反応を可視光によって効率よく駆動させる。さらに、プロトン還元、水の酸化と連動させることを目標とする。有機化合物と金属錯体によって構成される完全な分子システムによって水の光分解を確実に達成した例は皆無であり、挑戦的であるのは間違いない。しかし、実現できれば基礎研究として重要な意義をもたらすものと信じて日々研究に邁進している。

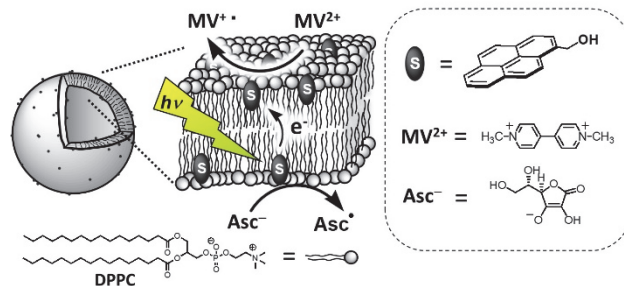


図2. ベシクル膜を横断する光誘起電子輸送反応の模式図

1. K. Watanabe, S. Takizawa, S. Murata et al. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2011**, 221, 113.
2. (a) S. Takizawa, S. Murata et al. *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 8723. (b) S. Takizawa, S. Murata et al. *Dalton Trans.* **2019**, 48, 14914.

新学術領域「革新的光物質変換」ニュースレター  
 第4巻・第3号(通算第39号) 令和3年3月1日発行  
 発行責任者: 沈 建仁(岡山大学 異分野基礎科学研究所)  
 編集責任者: 八木政行(新潟大学 自然科学系)  
<http://photoenergy-conv.net/>