

酸素発生光化学系IIの反応機構と
人工光合成に向けた課題

神谷信夫

大阪市立大学・複合先端研究機構

「社会」の持続可能性:

人間社会 民族, 国家, 政治, 経済, 戦争, , ,

「物質文明」の持続可能性:

人口, 食料, 環境, 資源, 電力, , ,

「物質」の持続可能性:

化学: 原子は不変 (化学結合でエネルギーを蓄積)

物理学: 原子は変化する (核分裂, 核融合)

「エネルギー」の持続可能性:

地球内の核分裂 (原子力発電, 地熱発電)

化石燃料 (過去の光合成産物)

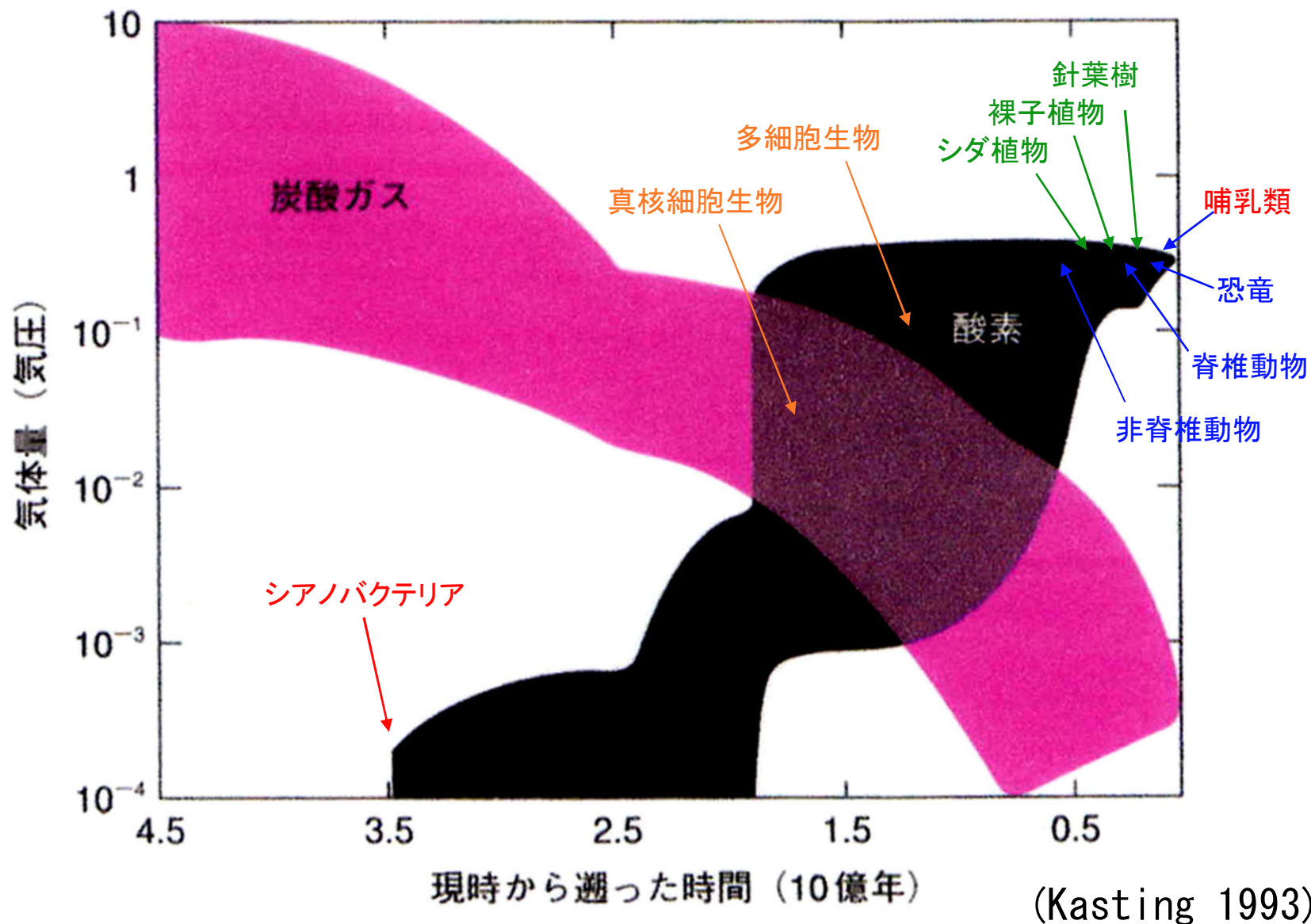
太陽光 (太陽光発電, 水力発電, 風力発電)

効率 (科学技術), コスト (経営・経済)

太陽の核融合: 寿命50億年 → 人工光合成 (究極の持続可能性)

光合成による分子状酸素の蓄積

現在の生物界(栄養)と大気中の酸素は「全部」光合成で作られた



植物の光合成反応



光合成による

年間酸素産出量: 2600億トン

年間炭素固定量: 1000億トン

地球上水の総量

1.37×10^6 兆トン

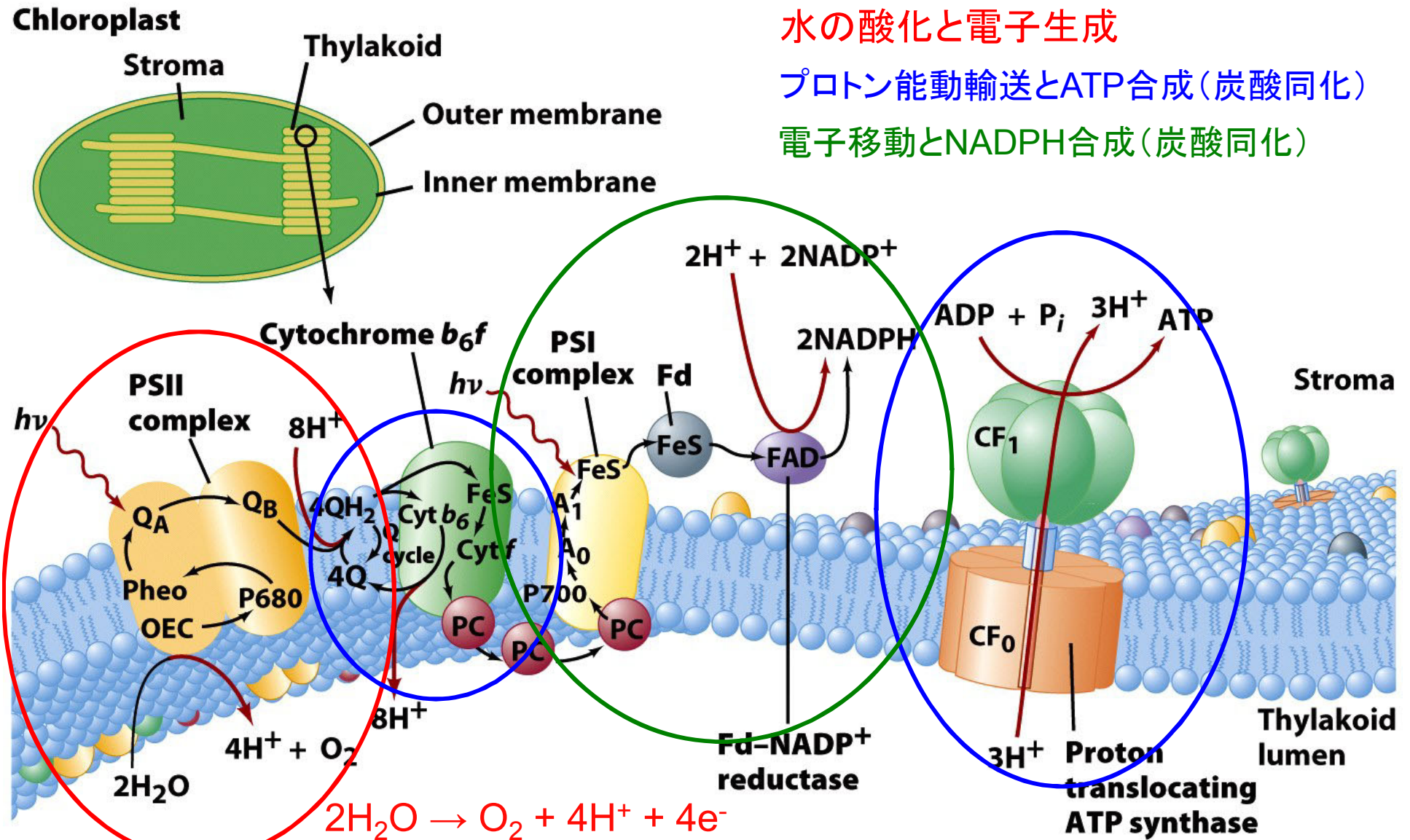
地球大気中の酸素

1,200 兆トン

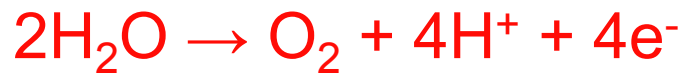
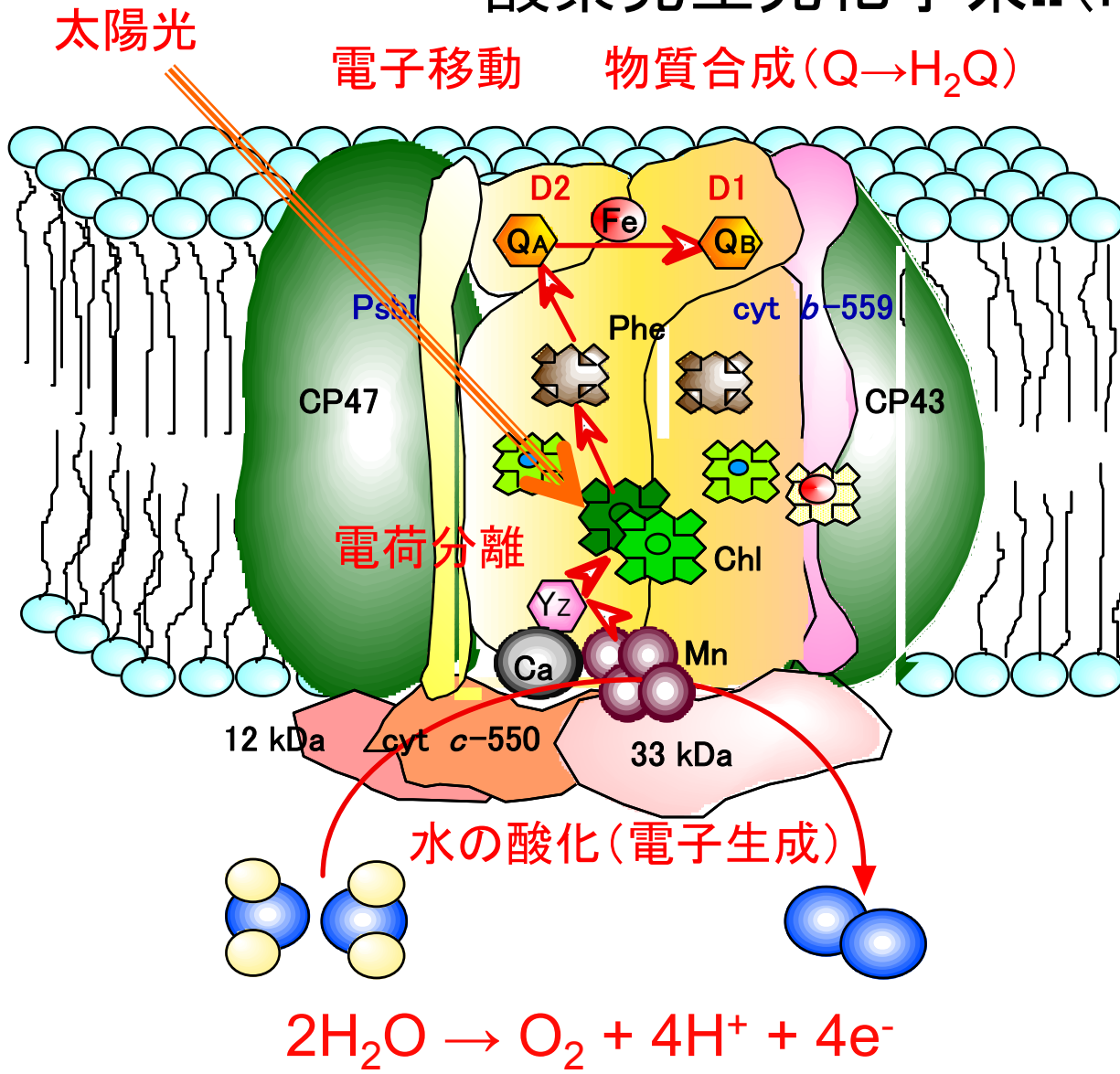


大気中酸素の循環時間 4,600年

葉緑体チラコイド膜上の光合成反応の3要素



酸素発生光化学系II(PSII)



| Subunit | gene | MW(kDa) | TMH |
|------------|------|---------|-----|
| D1 | psbA | 39.6 | 5 |
| CP47 | psbB | 55.9 | 6 |
| CP43 | psbC | 51.8 | 6 |
| D2 | psbD | 39.5 | 5 |
| Cyt b559 α | psbE | 9.4 | 1 |
| Cyt b559 β | psbF | 4.9 | 1 |
| H | psbH | 7.1 | 1 |
| I | psbI | 4.3 | 1 |
| J | psbJ | 3.9 | 1 |
| K | psbK | 5.1 | 1 |
| L | psbL | 4.5 | 1 |
| M | psbM | 3.9 | 1 |
| N | psbN | 4.5 | 1 |
| X | psbX | 4.2 | 1 |
| 33kDa | psbO | 26.8 | - |
| Cyt c550 | psbV | 17.9 | - |
| 12kDa | psbU | 10.5 | - |

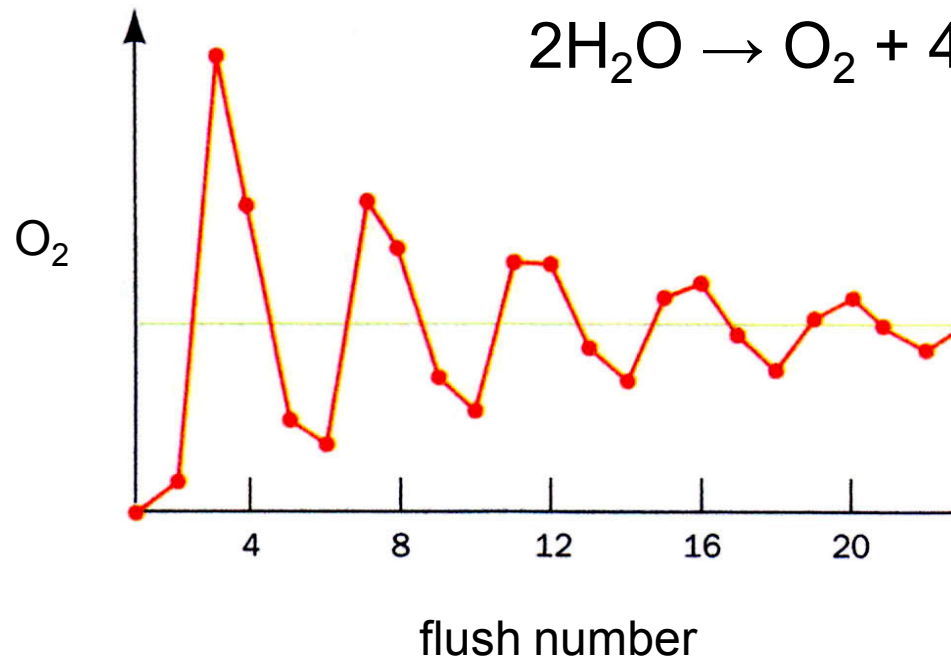
Chlorophyll, pheophytin, Mn, Ca, Cl, Fe, plastoquinone, heme, carotenoid, lipid

光化学系IIの酸素発生反応

光合成研究で最後に残された最大の課題

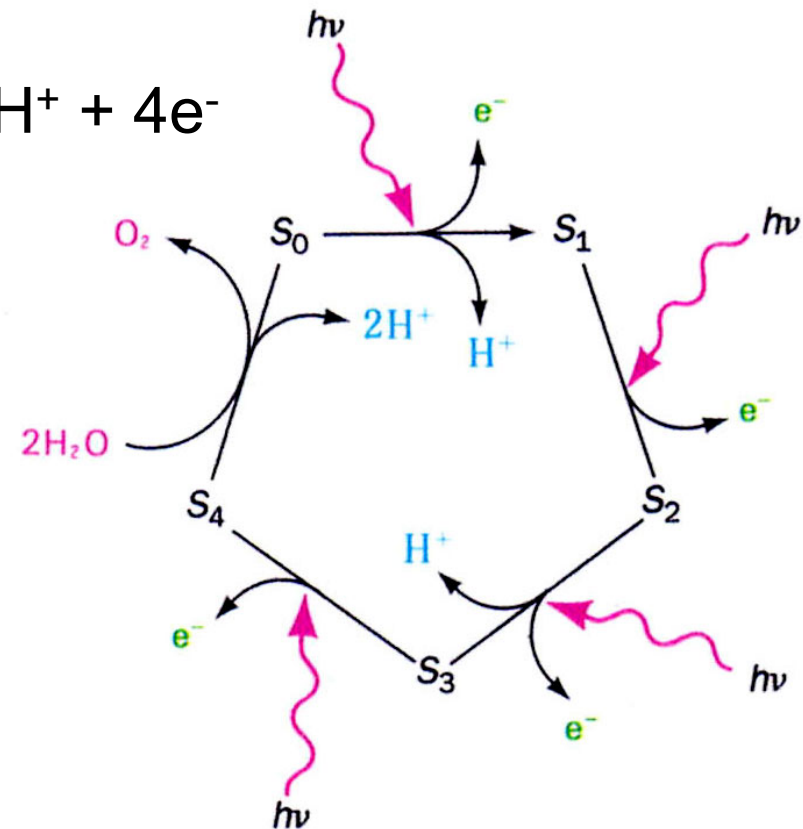
Mn₄Ca クラスターの詳細な化学構造

酸素発生の周期性

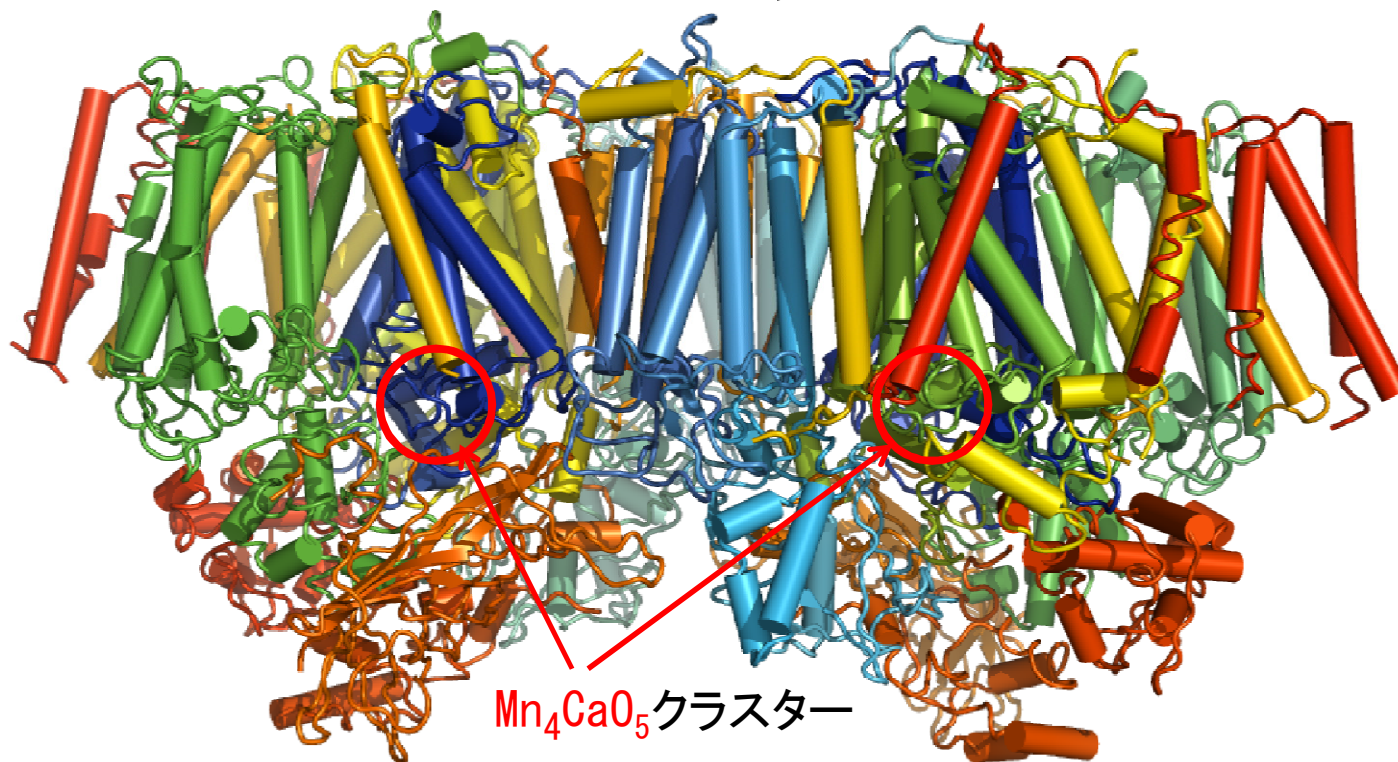
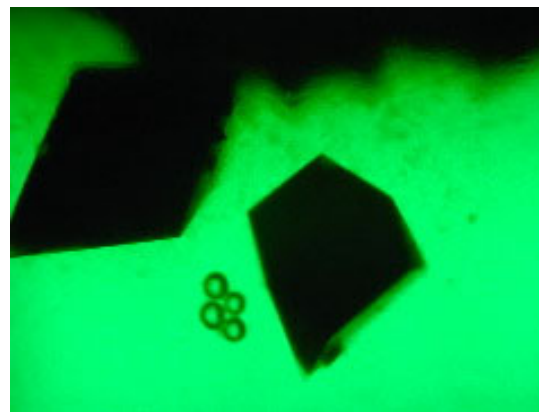
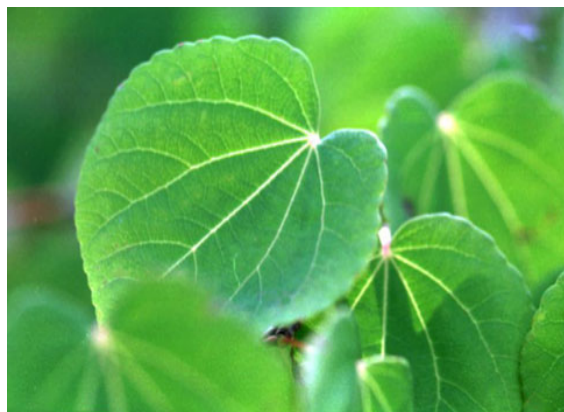


Photochem. Photobiol. **14**, 309 (1971)

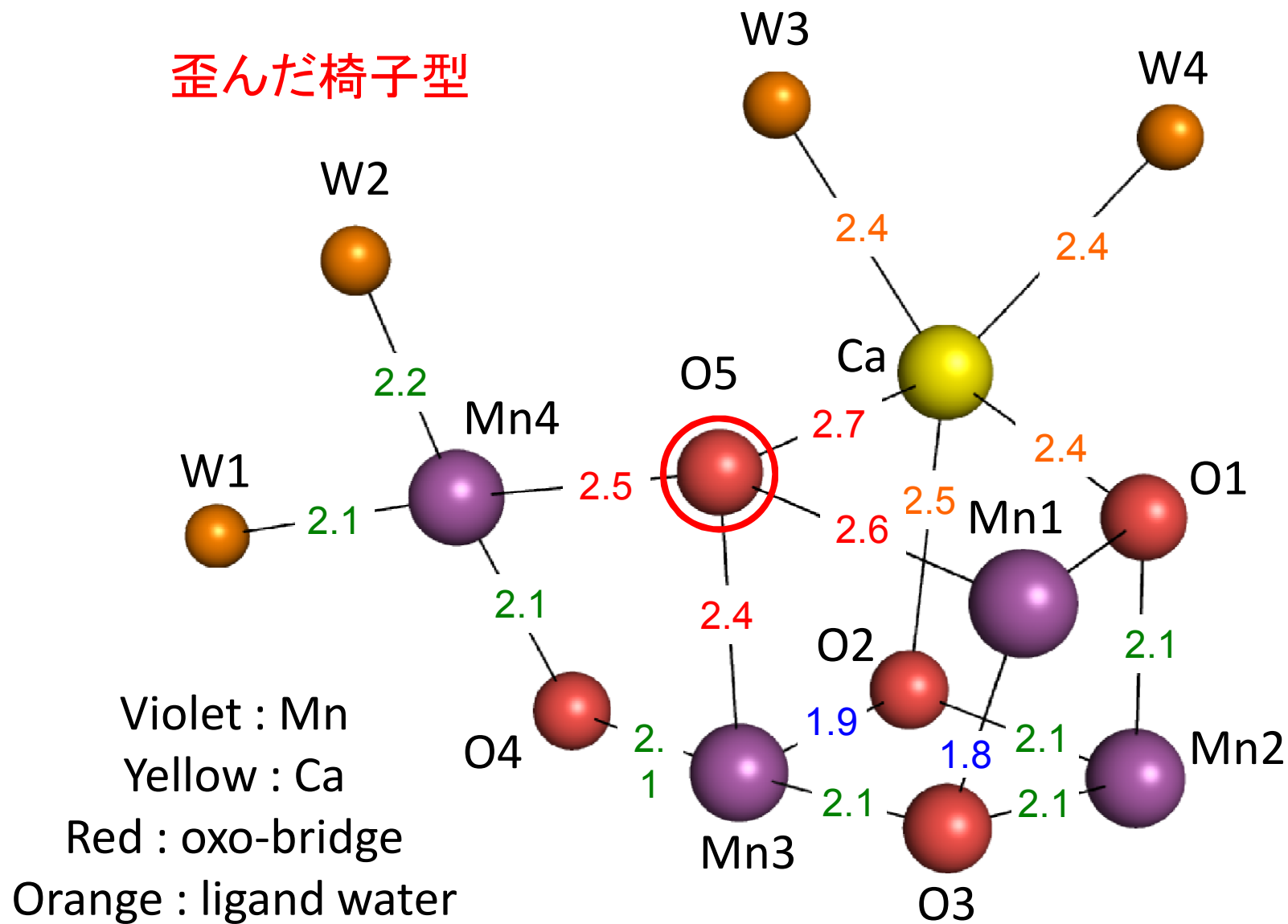
Kokサイクルモデル



光化学系IIのX線結晶構造解析

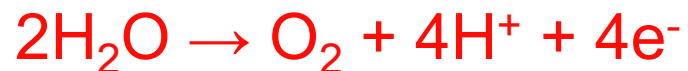
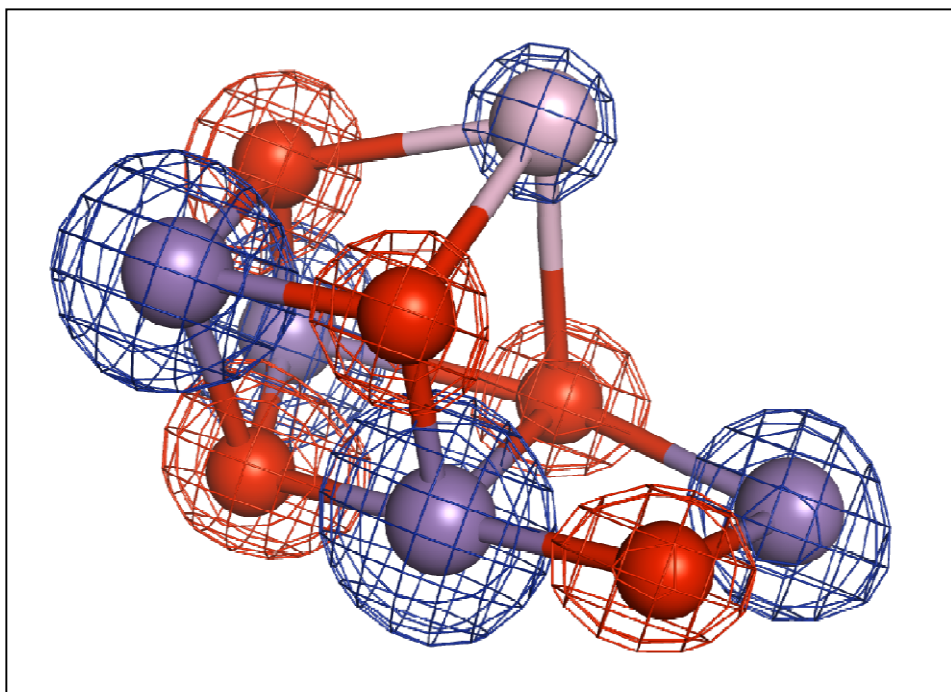


酸素発生 Mn_4CaO_5 クラスターの結合距離

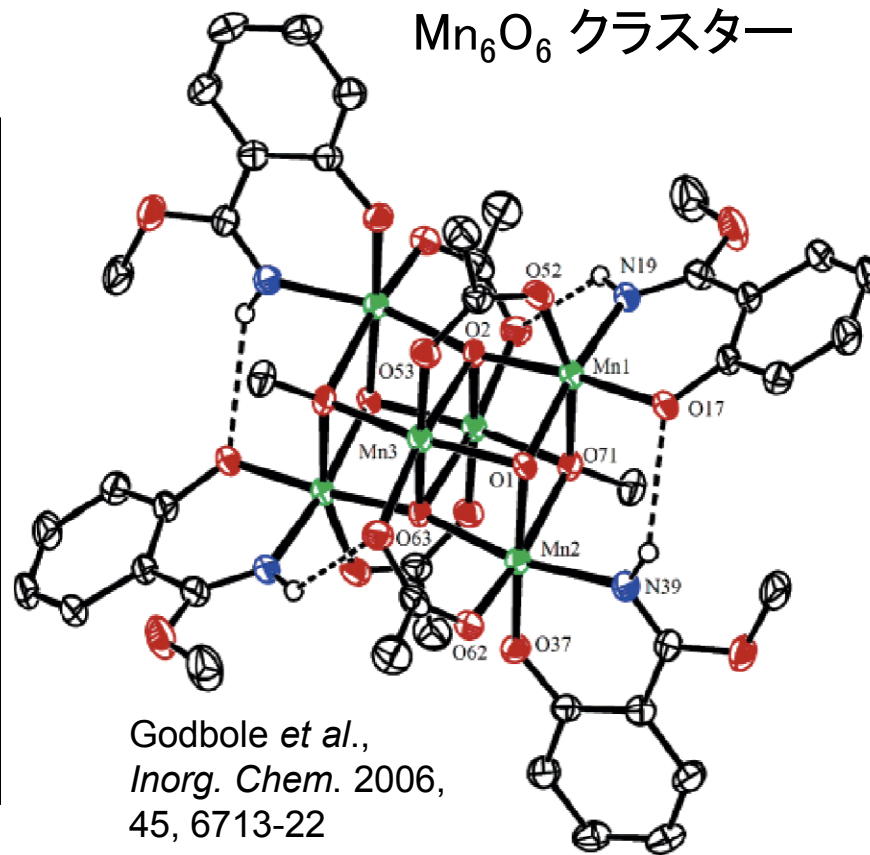


バイオミメティクス:「太陽光から燃料へ」

酸素発生 Mn_4CaO_5 クラスタ



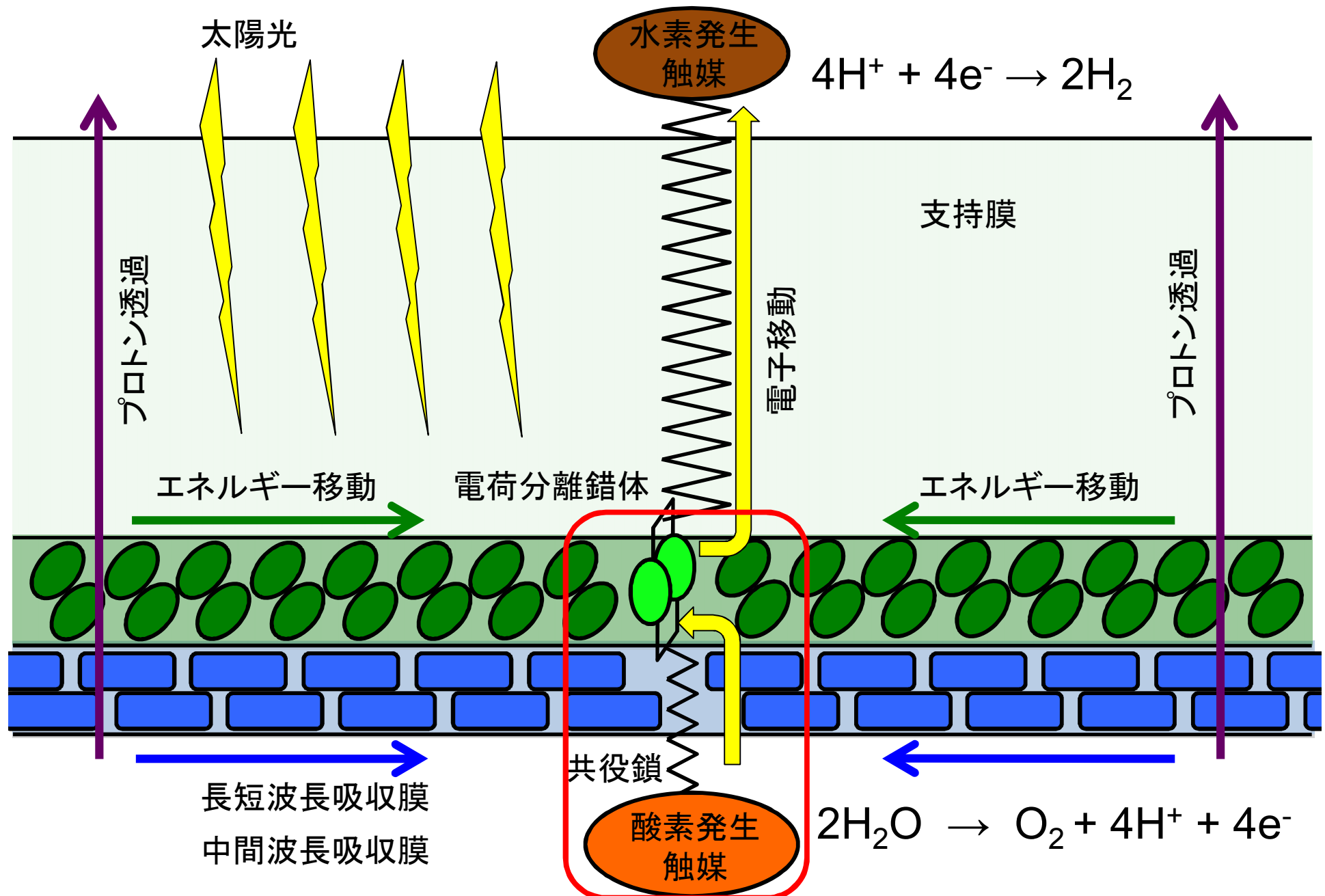
Mn_6O_6 クラスタ



Godbole *et al.*,
Inorg. Chem. 2006,
45, 6713-22

Mn_4CaO_5 クラスタで発生した電子で物質を合成
太陽光エネルギー \longrightarrow 水素分子 (メタノール) \longrightarrow 燃料電池

PSIIを模倣した逆燃料電池のイメージ



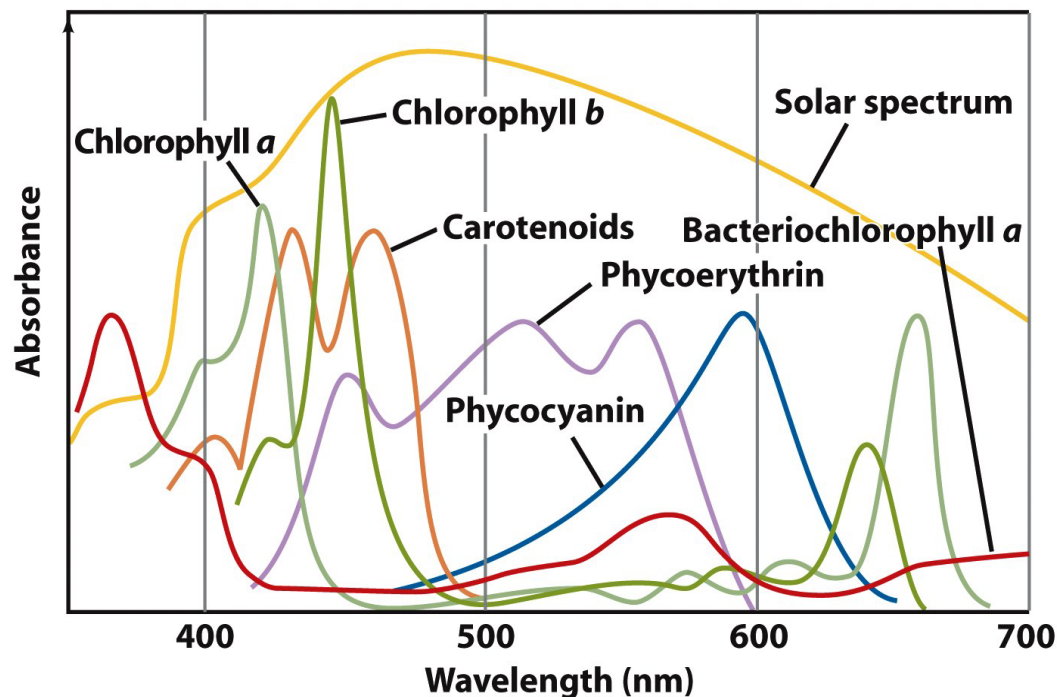
人工光合成に向けたモジュール開発とシステム化

機能性モジュール

- (1) 酸素発生クラスター(反応機構の情報必要)
- (2) 電荷分離錯体(酸素発生クラスターと共役鎖で結合)
- (3) 水素発生触媒(電荷分離錯体と導電性繊維で接続)

システム化の要素

- ① 長短波長吸収膜(クロロフィルのアンテナ)
- ② 中間波長吸収膜(カロテン, フィコビリソーム)
- ③ 導電性繊維(電子移動系色素)
- ④ プロトン透過性支持膜(チラコイド膜)



大阪市立大学・複合先端研究機構

「アーティフィシャル・リーフ」

モジュール開発

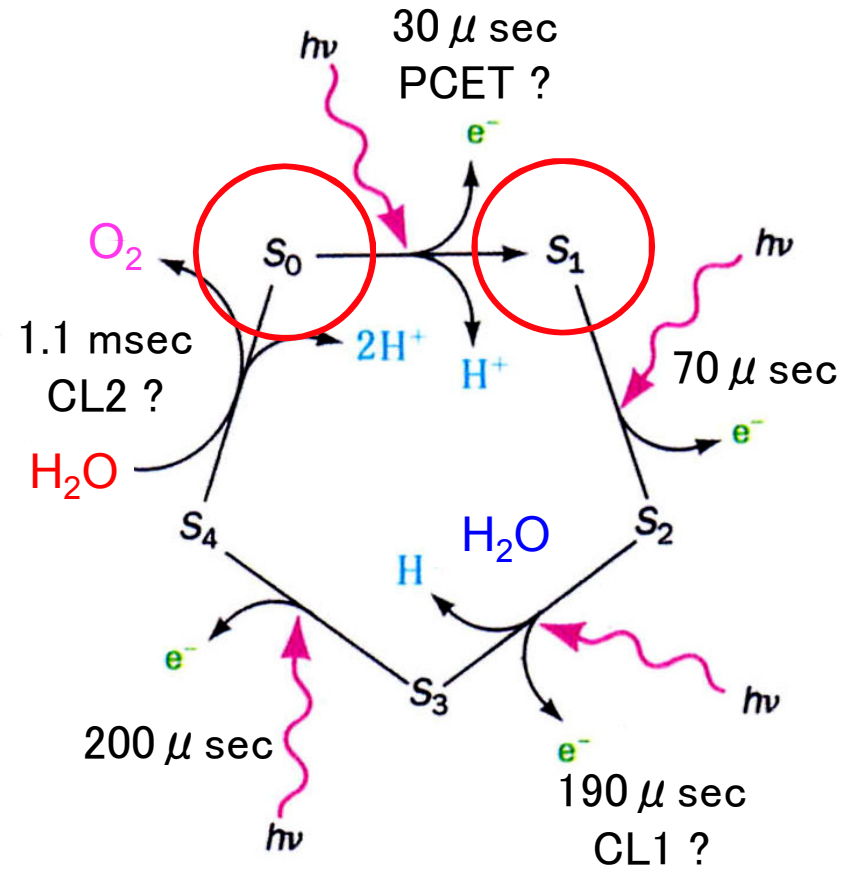
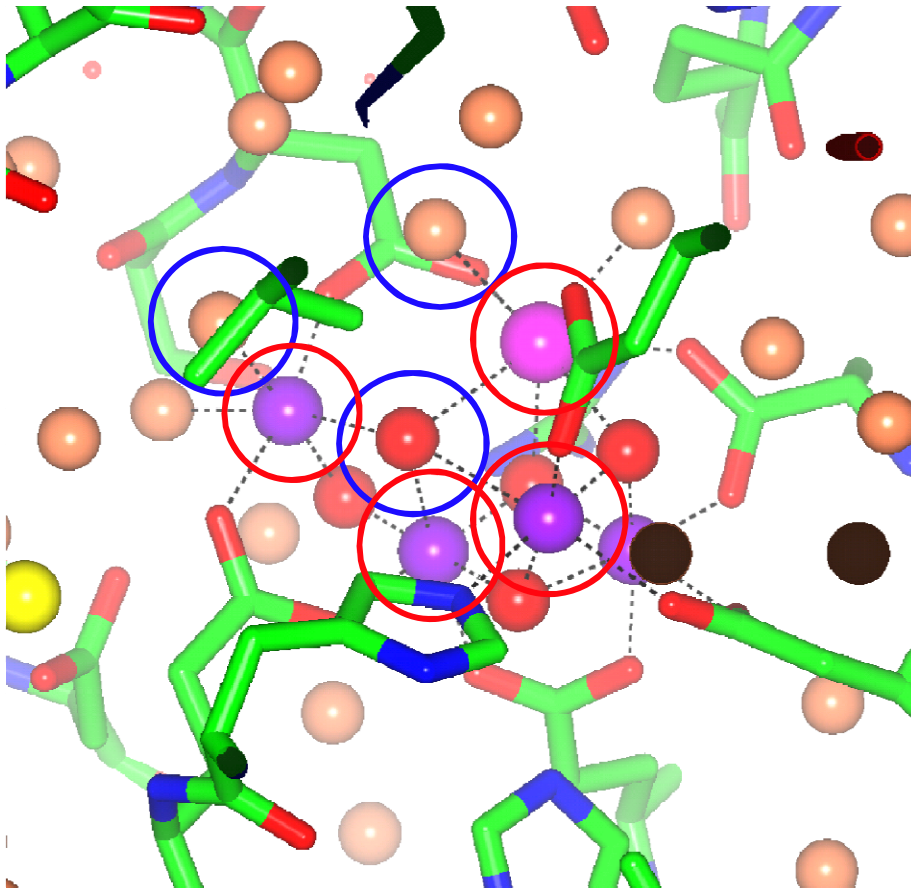
システム化と高効率化

(産学官連携の模索)

水分解機構：人工光合成に向けた課題

酸素発生触媒のデザイン(最小限の必須要素は何か?)

Mn₄CaO₅クラスター酸素発生機構の実証



ERLのフェムト秒パルスによるポンプ・プローブ実験

- (1) PSIIナノ結晶の飛行制御
- (2) 可視光レーザーによる Mn_4CaO_5 クラスターの酸化状態変化
- (3) ERL-X線レーザーによる回折・散乱測定
- (4) 回折・散乱X線像の高速検出
- (5) 回折・散乱X線像の高速計算処理

