



光合成研究の周辺

富山大学 柘植清志

このニュースにわざわざ書くまでもない事であるが、現在、光合成に注目が集まっている。とは言うものの、注目している人々の全てが、光アンテナ中でのクロロフィルの美しい配列や、OECの歪んだ椅子構造に興味を持っているわけではなく、むしろ、環境問題やエネルギー問題の一部として捉えられた「光合成＝光を利用した有用な物質の合成」として、注目しているように思われる。高変換効率のエネルギーキャリアの創出、半導体光触媒や太陽電池と金属触媒を利用した水分解、二酸化炭素固定の研究は、まさに人工光合成であり、この分野の発展が今後の人間活動に欠かせないものになると思われる。

一方で天然の複雑な光合成システムを見ると、光を利用した物質合成という観点以外からでも、驚嘆することが余りに多い。光がクロロフィルに吸収されて光アンテナ系に沿って反応中心まで行く経路、複数回にわたって酸化された後、一気に複数個の結合を切断・生成して酸素を放出するマンガン-カルシウムクラスター、酸化還元能のある物質による電子リレーを経た後のNADP⁺の還元、これらと同時に生成するプロトン勾配を利用したATP合成、など人の手の及ばない精妙な反応に限られた空間で続けざまに進行している。これらの過程の多くは、生体の利用できる限られた有機化合物で支えられている。その中で鍵となる部分に金属錯体が顔を出しており、金属錯体を専門に研究しているものとしては、錯体も役に立つという実例が示されているようで心強い、と同時に、このような化学反応の塊を見ていると、科学・化学として我々の到達すべき「お題」が突きつけられているように思われる。

現在、我々のグループでは光アンテナ系を「お題」として発光性金属錯体中でのエネルギー移動について研究を行っている。我々の研究では、類似の発光ユニットをもつ銅と銀の配位高分子が同形結晶を生成することを利用して、二種の発光ユニットを合わせ持つ配位高分子を合成した。この配位高分子では、銀発光ユニットがドナー、同発光ユニットがアクセプターとして働き、1個の銅発光ユニットがおよそ100個の銀発光ユニットからエネルギーを受け取るアンテナ系となることがわかった[1]。一方で、類似の系を構築してもこのようなアンテナ効果が全く見られない例もあり、なぜこのようなことが進行するかについて、現在種々の混合系を作って、発光ユニット間のエネルギー移動制御について知見を得ようとしている。エネルギー移動制御、即ち励起状態の移行を制御できれば、発光素子の効率制御やセンシングなどにも利用できるのではないかと考えている。

天然のクロロフィルとは似ても似つかない化合物でエネルギー移動の制御を研究しても、何時も考えさせられるのが、もう一つの大きなお題「配置」である。生き物は配列制御されたタンパク質を構築して空間配置を制御しているが、これを使わずにユニットを並べるとしたらどうできるのかについては、多くの研究者の方々により研究が進められている。この「配置」の問題は、電子伝達、プロトン伝達など光合成の他の過程でも鍵を握るものであり、我々も結晶構造、分子構造をベースになるべくシンプルなアイデアで、配置の問題に取り組めればと考えている。

「アンテナ」、「配置」の他にも「P-O結合からのエネルギーの取出し」など大きなお題は沢山あり、周辺にいる研究者としてはポイントを突いた化合物系を作って少しでも光合成研究の厚みに貢献したいと考えている。

1) S. Shibata *et al.*, *Inorg. Chem.*, **2015**, *54*, 9733.