

## 特別寄稿 1

## ポルフィリンと酵素ヒドロゲナーゼを利用した光水素発生反応

東京工業大学  
大学院生命理工学研究科  
あさくら のりゆき  
講師 朝倉 則行



東京工業大学  
大学院生命理工学研究科  
おおくら いちろう  
教授 大倉 一郎



## 1. はじめに

水素と酸素との燃焼反応は、燃焼熱が大きく、かつ副生成物は水のみであることから、水素は魅力的な燃料の一つである。しかしながら、期待されるほど、水素の利用は拡大していないのが現状である。その理由として、水素の生産方法の問題が挙げられる。水素は天然にはほとんど存在しないので、水素生産のために、資源とエネルギーを投入する必要がある、その生産過程で二酸化炭素も排出する。したがって、水素の燃料としての有用性と水素の生産過程における問題とのバランスの結果、現状では、限定的な利用にとどまっているといえる。これらのバランスを水素利用に傾けるためには、太陽光のエネルギーを利用した水素生産法（光水素発生反応）が有効であると考えられる。

## 2. 光水素発生反応

## 2.1 光水素発生反応の概略

光水素発生反応とは、太陽光と水を利用して水素を生産する方法である。水は、 $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$ の平衡状態にあるため、プロトン ( $\text{H}^+$ ) が存在し、プロトンに電子を与えることができれば（プロトンの還元）、水素が生産できる ( $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ )。光水素発生反応は、プロトンの還元反応を太陽エネルギーにより進行させる反応である。

まず、光水素発生反応系を構築する基盤として、植物等で行われる光合成に注目した。植物で行われる光合成反応は、細胞にある葉緑体で行われる。葉緑体内部の反応系を分子レベルで見ると、ポルフィリンが光エネルギーを吸収し（光励起状態）、電子移動を行いエネルギーが生産される。この光励起電子移動反応は、光励起1重項を経由した効率の高い反応である。これらの光励起されたポルフィリンから電子伝達体への電子移動をモデルにして、光水素発生反応の構築を行った。

図1に構築した光水素発生反応系の一例を示す。この反応系は①から④の4成分からなり、それぞれ、①電子供与体、②光増感剤ポルフィリン、③電子伝達体メチルビオローゲン、④水素発生触媒酵素ヒドロゲナーゼである。電子伝達体であるビオローゲンは光励起ポルフィリンからの電子受容でき、さらに、プロトンの還元に必要な酸化還

元電位を有しているため、最適な電子伝達体である。また、水素発生触媒である酵素ヒドロゲナーゼは、白金微粒子などの金属触媒と比べて、活性が数百倍高く、広く天然に存在するため、触媒として有用である。

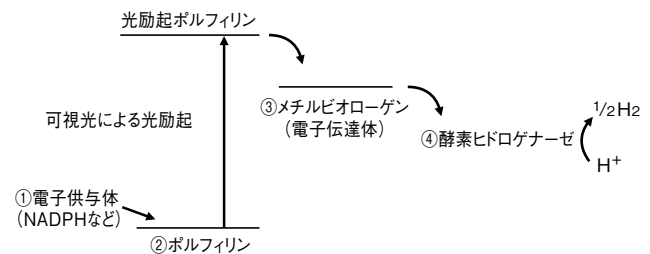


図1 4成分系の光水素発生反応

構築した光水素発生反応では、ポルフィリンを利用し光エネルギーを電子のポテンシャルエネルギーに変換し、この電子のポテンシャルエネルギーを利用してプロトンを還元する。

これらの反応において、重要な段階は、ポルフィリンからビオローゲンへの電子移動である。ポルフィリンからビオローゲンへの電子移動の効率を向上させるためには、光励起1重項を経由した反応系の構築が不可欠である。実際に水溶液中で達成することは困難であるが、これらを解決するためにポルフィリンと電子伝達体ビオローゲンを結合させた分子の設計を行った。

## 3. ポルフィリンからビオローゲンへの電子移動の改善

## 3.1 ビオローゲン結合型ポルフィリンの開発

ポルフィリンからビオローゲンへの電子移動を効率化するために、ビオローゲン結合型ポルフィリンを調製した。ポルフィリンとビオローゲンを結合させることにより、電子移動が分子内の移動となるため、効率が高まると予想される。図2にビオローゲンが結合したポルフィリンと結合していない場合との光水素発生反応の比較を示す。

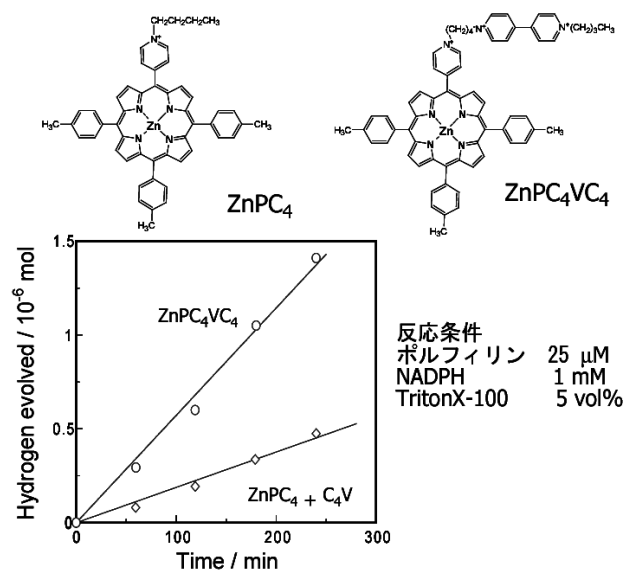


図2 ビオローゲン結合型ポルフィリンを用いた光水素発生反応

ZnPC<sub>4</sub> はビオローゲンが結合していない亜鉛ポルフィリン、ZnPC<sub>4</sub>VC<sub>4</sub> はビオローゲンが結合した亜鉛ポルフィリンである。反応溶液には、電子供与体 NADPH の他にポルフィリンを可溶化するために界面活性剤 Triton X-100 が含まれている。光水素発生反応の結果を見ると、ビオローゲンが結合していない場合と比較して、水素発生速度が2倍以上上昇した。ビオローゲンとポルフィリンが結合していない場合、光励起状態のポルフィリンとビオローゲンとの電子移動反応は、拡散速度が律速段階となるが、ポルフィリンとビオローゲンを結合させると、光励起ポルフィリンからビオローゲンへの電子移動は分子内での反応となり、拡散律速の反応ではなくなるために、反応速度が高くなったといえる。これまでに種々のビオローゲン結合型ポルフィリンについても同様に光水素発生反応を試みた結果、結合していない場合よりも反応速度が高いことがわかった。

さらに、ポルフィリンからビオローゲンへの電子移動について調べると、いずれの場合も、光励起3重項を経由した反応であった。光励起1重項を経由した反応を期待していたが、単に結合しただけでは、光励起1重項を利用できないことがわかった。したがって、水溶液中での電子移動反応を考慮した分子の設計が必要となる。

### 3.2 水溶液中での光励起1重項の利用

ポルフィリンからビオローゲンへの光励起電子移動反応では、光励起1重項を経由した反応系を構築することが重要である。しかしながら、光水素発生反応では、これまで、その実現が困難であった。電子移動反応は水溶液のような極性の高い溶媒中での速度が低いことが理由として挙げられる。つまり、ポルフィリンが光励起1重項状態を保っている数ナノ秒の間では、ビオローゲンへの電子移動が進行せず、エネルギーの低い光励起3重項状態になってしまう。光励起1重項状態のポルフィリンは、多くのエネルギーを

失いながら光励起3重項状態になる。したがって、光エネルギーを有効に利用するには、水溶液中で光励起1重項経路の電子移動を実現することが重要である。

図3(a)のような水溶性ポルフィリンを用いた場合、ビオローゲンへの電子移動は光励起3重項経路で進行する。主な原因として、電子移動の際の solvent cage の形成が不利であるため電子移動が遅いこと、結合しているビオローゲンが分子内で二量化することが挙げられる。Solvent cage とは、電子移動の際に溶媒分子によって形成される疎水的空間である。大別すると、低極性溶媒中では形成速度が高く、水のように極性の高い溶媒では形成速度が低い。したがって、親水性ポルフィリンの光励起状態からビオローゲンへの電子移動において、solvent cage の形成が律速段階となる。その結果、寿命の短い光励起1重項経路での電子移動は進行せず、光励起3重項経路で進行してしまう。

分子レベルで反応を効率化するためには、solvent cage の形成を制御することが不可欠である。そこで、図3(b)に示すビオローゲン結合型ポルフィリンを調製した。このポルフィリンの構造は、ビオローゲン末端はアミノ基を有し親水性で、ポルフィリン骨格は疎水性である。したがって、ポルフィリン部分は水分子を排除するので、solvent cage の形成に有利である。

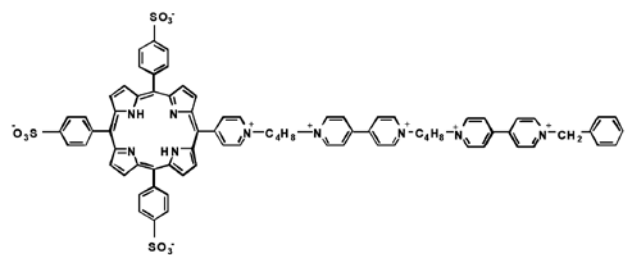


図3 (a) 親水性ポルフィリンを利用したビオローゲン結合型ポルフィリン

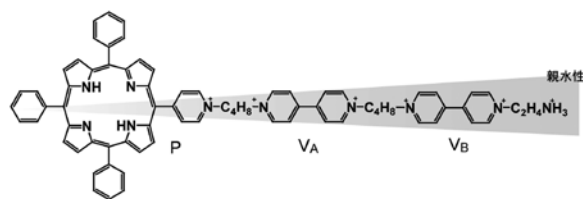


図3 (b) 疎水性ポルフィリンを骨格としたビオローゲン結合型ポルフィリン

このビオローゲン結合型疎水性ポルフィリンの光励起3重項寿命および蛍光寿命を測定した結果を表1に示す。ビオローゲン結合型ポルフィリンの光励起3重項寿命はビオローゲンが結合していない場合と同様であることから、光励起3重項からの電子移動は進行していないことがわかった。さらに、ビオローゲン結合型ポルフィリンの蛍光寿命がポルフィリンのみの場合と比較して短くなっていることから、光励起1重項経路でのみ電子移動が進行することがわかった。また、水溶液中で蛍光寿命がさらに短いことが

ら、電子移動が促進されているといえる。これは、水中で solvent cage の形成に有利であることを示しており、このピオローゲン結合型疎水性ポルフィリンの特徴が顕著に見られた。

表1 光励起3重項寿命と蛍光寿命

	Triplet lifetime / $\mu$ s	Fluorescence lifetime / ns
P in DMF	90	10.2
P+V-V (30 $\mu$ M)	37	10.2
P-V <sub>A</sub> -V <sub>B</sub> in DMF	92	7.2
P-V <sub>A</sub> -V <sub>B</sub> in H <sub>2</sub> O	89	3.1

さらに、光水素発生を行った結果効率の良い水素発生反応が進行した(図4)。このことから、光励起1重項を利用した光水素発生反応が進行することがわかった。このピオローゲン結合型疎水性ポルフィリンを用いて、1分子あたりの反応効率が上昇させ、分子レベルでの反応系の改良が出来る。

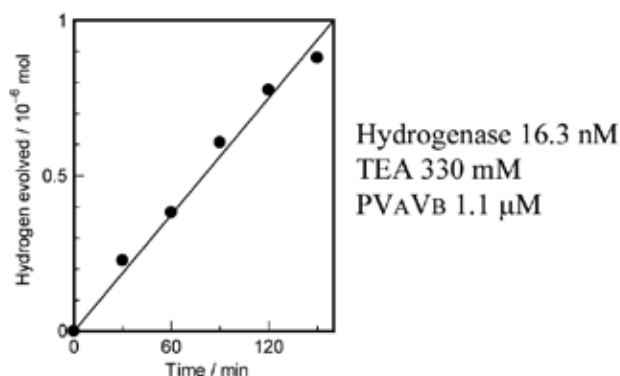


図4 ピオローゲン結合型疎水性ポルフィリンを用いた光水素発生反応

#### 4. 太陽光を利用した水の分解反応への応用

光水素発生反応系の最終的な目標は、水素発生と酸素発生を組み合わせた水の完全分解である。水素と酸素が同時に生産し、水素と酸素の燃焼エネルギーを回収し利用できれば、エネルギー生産とエネルギー消費が相補関係となる。つまり、太陽光さえがあれば、反応系に補充すべき成分はなくなり、持続的なエネルギー生産が確立されるであろう。

現状の光水素発生反応では反応を持続させるには電子供与体を供給し続ける必要がある。したがって、電子供与体をリサイクルできれば、循環可能となる。

光合成では、光を利用し水の酸化反応(酸素発生)と  $\text{NADP}^+$  から  $\text{NADPH}$  への還元反応が進行する。その結果、電子の収支はゼロとなり、循環型の反応が成り立っている。 $\text{NADPH}$  は光水素発生反応の電子供与体となるので、この生体反応を利用し、 $\text{NADP}^+$  から  $\text{NADPH}$  をリサイクルできる。

図5に現在までに構築できた循環反応モデルを示す。酸素発生反応系には、ホウレンソウから抽出したグラナを利用した。グラナでは、光による水の酸化反応が進行し酸素が発生する。その際、引き抜かれた電子を利用して  $\text{NADP}^+$  が還元され  $\text{NADPH}$  が生産される。この  $\text{NADPH}$  は光水素発生反応における電子供与体として利用できる。光水素発生反応では、 $\text{NADPH}$  が酸化され  $\text{NADP}^+$  となるが、グラナを用いた酸素発生反応において、再び  $\text{NADPH}$  へと還元される。このようにして、水の完全分解が可能となった。現時点では、同一反応溶液で酸素発生と水素発生を行えないが、この反応系を基盤にして、生体分子を利用した水の分解反応が達成できると期待される。

ポルフィリンと酵素ヒドロゲナーゼを利用した光水素発生反応を利用した反応は、水の酸化反応だけではなく、他の酸化反応とも組み合わせることが出来る。生体内では、糖、セルロース、アルコールなどの代謝過程に多様なデヒドロゲナーゼが働いており、それが中心となった酸化反応において、 $\text{NADPH}$  もしくは  $\text{NADH}$  を生産している。したがって、これらの酸化反応系と光水素発生反応を組み合わせることにより、多様な水素生産法を構築することもできる。エネルギー生産の多様性という点において、生体分子を利用した光水素発生反応は重要である。

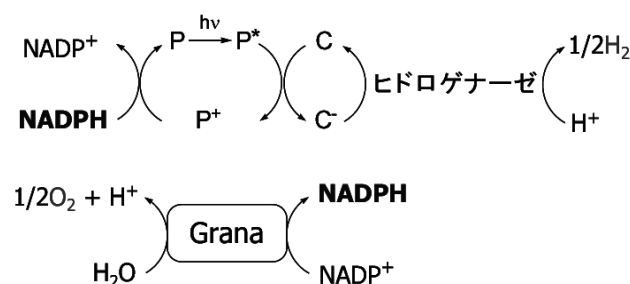


図5 光による水の分解反応  
(光水素発生反応と水の酸化反応との組み合わせ)

この特別寄稿は、「公益信託 ENEOS 水素基金」の2007年度の研究助成対象となられた先生方に寄稿をお願いし、快諾いただいたものです。

(NEOS Technical Review 編集事務局)