

光エネルギーによって駆動する生体触媒反応

本田 裕樹

酵素や微生物といった生体触媒は、温和な条件下で高選択的かつ高効率に反応を進行させる優れた特長を有する。一方、シトクロムP450酸素添加酵素によるアルカンの水酸化や、ヒドロゲナーゼによるプロトンからの水素生成のように、反応の進行にエネルギー（NAD(P)Hなどから得られる還元力）の供給が必要な酵素では、これを如何に反応系に供給し続けるのが生体触媒の有効活用における重要な課題である。

近年、無機半導体ナノ粒子による光触媒反応を共役させることで、酵素反応の進行に必要なエネルギーを、太陽光といった無尽蔵と言える光エネルギーと安価な電子源（理想的には水）から供給する「無機-バイオハイブリッド系」について報告が相次いでいる。その適用範囲も、単一の酵素反応から微生物細胞内の複雑な代謝経路との共役まで拡大しており、この分野を示す用語として「semi-artificial photosynthesis（半人工光合成）」を目にする機会も増えてきた。

無機-バイオハイブリッド系の反応の説明に向け、まず酸化チタン（TiO₂）に金属（Pt）が担持された基本的な光触媒系（Pt-TiO₂）を用いた水の分解による水素生成を紹介する（図1a）。TiO₂にバンドギャップ以上のエネルギーをもった光が照射されると、伝導帯に励起された電子（e⁻）、価電子帯に正孔（h⁺）が生じる。ここで伝導帯と価電子帯のエネルギー準位がプロトン還元と水の酸化の酸化還元電位を挟み込む位置に存在すれば、励起電子はPt上でプロトン還元を利用して水素を生じ、一方で正孔は水を酸化し酸素が生じる反応が理論的に可能となる。ここでPtの代わりにヒドロゲナーゼを用いれば、

光と何らかの電子源によって駆動する無機-バイオハイブリッド系による水素生成系が構築できる（図1b）

TiO₂や硫化カドミウム（CdS）などの無機半導体ナノ粒子と精製された単一の酵素とのハイブリッド系には、水素生産の報告例が多く、1980年代には論文が見られる。活性中心に2つの鉄を含む[FeFe]-ヒドロゲナーゼは高活性な水素生成触媒であり、半導体ナノ粒子と組み合わせた際にはPt-TiO₂を超える水素生成効率を示す。2012年には、CdSナノ粒子の形状や表面置換基の調整により、CdSと[FeFe]-ヒドロゲナーゼ間の結合を制御し、電子伝達効率を改善させた高度な反応系が報告されている¹⁾。その他、半導体ナノ粒子を用いて、NADPH再生やアンモニア合成を行う酵素反応を光駆動する例がある²⁾。

半導体ナノ粒子を用いて、微生物内の複雑な代謝経路による物質生産を光駆動する例も報告されている。Sakimotoらは、好熱性ホモ酢酸菌 *Moorella thermoacetica* の細胞表層にCdSナノ粒子を形成させ、そのCdSナノ粒子への照射によって生じる還元力（電子源はシステイン）が、細胞内の代謝経路へ供給されることでCO₂から酢酸への変換が進行することを示した³⁾。CdSの細胞表層への形成には、微生物が有するCd²⁺の毒性回避の機構である硫化物形成能が利用される。CdSから細胞内への電子伝達過程には未解明な部分があるが、非光合成細菌の代謝経路を光エネルギーによって進行させる画期的な半人工光合成として注目された。細胞表層に形成された半導体ナノ粒子による反応と、細胞内の複雑な代謝経路とを共役させる手法は、酵母⁴⁾や大腸菌⁵⁾にも適用され、光照射下での物質生産能の向上が認められている。

無機-バイオハイブリッド系は、光と何らかの電子源から生体触媒へと必要なエネルギーを供給する有望なツールである。一方、詳細に報告を見ていくと、現状では何らかの電子源が生成物より高価である場合もある。コンセプトとして興味深い反応系であるが、今すぐ実用化といった段階にはないと思われる。当該研究の進展により、真に実用に耐える反応系へと発展することを期待したい。

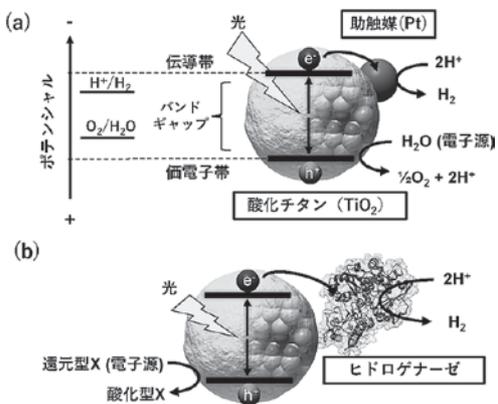


図1. 酸化チタンと金属（Pt）を用いた光触媒的水素生成（a）と無機-バイオハイブリッド系による光水素生成（b）。

- 1) Brown, K. A. *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, **134**, 5627 (2012).
- 2) Kornienko, N. *et al.*: *Nat. Nanotechnol.*, **13**, 890 (2018).
- 3) Sakimoto, K. *et al.*: *Science*, **351**, 74 (2016).
- 4) Guo, J. *et al.*: *Science*, **362**, 813 (2018).
- 5) Wang, B. *et al.*: *Adv. Energy Mater.*, **7**, 1700611 (2017).