



人工光合成研究の拡がり

都立大 高木慎介

ここ 10 年ほどで、人工光合成研究はその認知度を大いに高め、実際に、人工光合成研究にまつわる多数の研究結果が報告されている。直接、人工光合成に関わる素晴らしい研究はたくさんあるが、実際には、その研究から派生した、もしくは、その周辺研究から得られた成果も見逃すことができない。化学という学問においては、目的とした実験結果が得られずとも、はからずも興味深い結果が得られることも多い。筆者も、人工光合成に関連する研究(1)を続けているが、そのような、人工光合成を意識した研究の中から、幾つもの、熱中できる化学現象を見出してきた。本稿では、著者が携わってきた人工光合成の“周辺”の研究結果(2, 3)を示すことで、人工光合成研究の化学全体への貢献について、その一端でも示すことができればと思う。

(1)人工光捕集-分子性光触媒連結系の構築¹

例えば、紅色光合成細菌においては、その光捕集系や反応中心において、分子の配列が重要な役割を果たしている。人工光合成分野のみならず、分子の配列(分子間距離、配向)制御は、化学反応全般において興味深い課題である。筆者は、無機ナノシート上に、サイズマッチング則²を利用して、光捕集系と分子性光触媒を配置して、その連結を実現した(図1)。

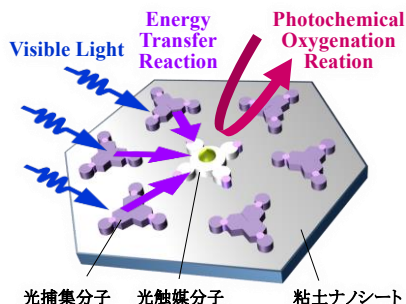


図1 人工光捕集-光物質変換連結系

(2)無機ナノシートによる発光増強現象³

1の研究により、色素分子を原子レベルで平滑なナノシート上に、無会合、かつ、高密度に配置する技術を確認することができた。すると、ナノシート上での、色素の

興味深い性質が顕となってきた。そのうちのひとつが、発光増強、および、励起状態の長寿命化である。図2には、フェニルビオロゲンの、ナノシートなし(左)、ナノシートあり(右)の場合の発光の様子を示した。この現象は、基底状態、および、励起状態のポテンシャルエネルギー曲面(PES)が、ナノシートにより大きく変化したことによる。我々は、この現象を表面固定誘起発光(Surface-Fixation Induced Emission (S-FIE))³と名づけている。



図2 ナノシートの添加による発光増強

(3)無機ナノシートによる光異性化制御⁴

ナノシート上の分子は、静電的に、また、立体的に大きな効果を受ける。カチオン性アゾベンゼン誘導体のナノシート上での光異性化挙動を観察すると、*trans*から*cis*への異性化は抑制され、*cis*から*trans*への異性化は促進された。その結果、光照射により、ほぼ *trans* 体のみを得られることがわかった。この事実は、ナノシートにより、分子内光反応 PES が制御しうることを示している。

ここでは、わずか数例の例を示すスペースしかないが、ナノシートにより、分子間反応⁵やタンパク質⁶の性質が大きく変わることも見出されている。もともとは、人工光合成をターゲットとした研究が大きな拡がりを見せている。光化学は、時間と距離に大きく依存する化学であり基礎研究との相性が大変優れている。このような波及効果も人工光合成研究の大きな魅力の一つだと思われる。

¹ ACS Omega 2018, 3,18563.

² Langmuir 2013, 29, 2108. (Invited Feature Article)

³ J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 2017, 339, 67. (Invited Feature Article)

⁴ Chem. Commun. 2014, 50, 314.

⁵ Langmuir 2021, 37, 11978.

⁶ Langmuir 2020, 36, 8384.