

補助事業番号 2021M-112

補助事業名 2021年度 自然を模倣した高次分子集合構造を有する人工光合成モデルの構築による太陽光エネルギーの資源化 補助事業

補助事業者名 北海道大学 大学院工学研究院 材料科学部門 助教 石田洋平

1 研究の概要

太陽光を新しいエネルギー源とし、太陽電池などに代表される電気エネルギーと共に化学エネルギー(物質)として貯蔵し、必要な時に必要なエネルギーを取り出せる新エネルギー系、人工光合成系を構築することで、化石資源依存のエネルギー消費システムから自然循環エネルギーシステムへの転換を目指す。

2 研究の目的と背景

植物・光合成微生物が約27億年以上の時間をかけて地球上の二酸化炭素を光合成により固定してきた結果としての化石資源を人類は産業革命以降、極めて短期間に自身の活動の為のエネルギー源として、いわば「食いつぶし型」、「自然採取型」の消費を続けている。その結果、地球規模でのエネルギー危機への懸念と同時に二酸化炭素の大量排出による気候変動への懸念が深刻な状況になりつつある。人工光合成は、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する最も有望な方法としてその実現が渴望されている。

天然植物の光合成は理想的な化学反応の一つであり、タンパク質が色素を適切に配列・配向させることで極めて効率良く可視光を捕集し光エネルギー変換反応を実現している。また、タンパク質の柔軟性に起因し、光捕集・伝達を担う部位と物質変換反応を担う反応中心部とは互いに近接しながらも異なる空間的な配置を取っている。このような高次構造を人工的に再現するのは現状極めて困難だが、申請者独自の静電的な化学反応場を利用した分子集合体構造制御技術により従来困難だった複数の光化学過程を高効率に共役可能な人工光合成モデルの構築を目指した。

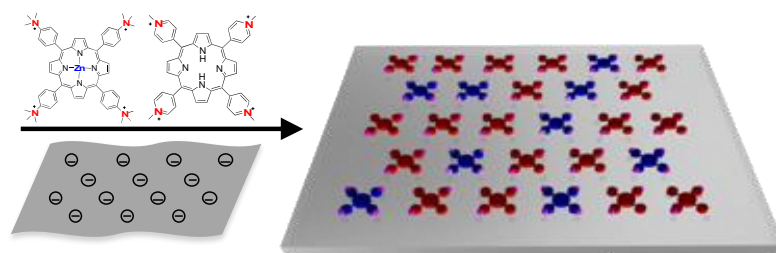
3 研究内容

(1)精密分子集合構造の開発

(<https://researchmap.jp/kumajuurou/others/37006697>)

① 2次元分子集合体のための有機分子合成、2次元分子集合体の制御

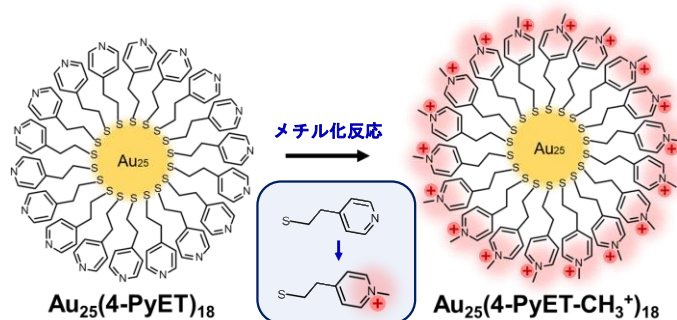
アニオン性ナノシート上に静電的に吸着・配列が可能な色素類の合成を行い、その配列構造を制御した。合成した色素をアニオン性粘土鉱物上に吸着させると、ナノシートの有するアニオン電荷量をほぼ100%中和するまで単分子的に会合せず高密度配列可能であることを吸収スペクトルにより確認した。また、発光スペクトル測定から単分子的な発光を示すことが明らかとなった。



二次元分子配列制御の概念

② 3次元分子集合体のための金属クラスター合成、3次元分子集合体の制御

金属クラスター表面で有機化学反応により表面特性を制御する手法を開発し、特にほぼ完全にカチオン化された金クラスター化合物の合成に成功した。塩化金酸、4-pyridine-ethanthiolを原料とし水素化ホウ素ナトリウムにより還元することで、新規な分子組成・金クラスターの合成に成功した。主にエレクトロスプレーイオン化質量分析により同定した。また、その表面に対しトリフルオロメタンスルホン酸メチルによるメチル化反応を行うことで、段階的に表面にカチオン性電荷を付与することに成功した。また、反応条件を最適化することで、ほぼ完全に表面がカチオン化することに成功した。その表面に対しアニオン性分子を配列した構造を作成した。



金属クラスター表面有機化学反応

4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究で得られる成果は、将来的には人類全てが受益者となる。人類は化石資源を極めて短期間に自身の活動の為にエネルギー源として消費し続けている。その結果、地球規模でのエネルギー危機への懸念と同時に二酸化炭素の大量排出による気候変動への懸念が深刻な状況になりつつある。二酸化炭素を排出しない新エネルギーの創出、特に化学エネルギーとして固定し高密度なエネルギー源として利用が可能な人工光合成は、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換する最も有望な方法として注目されている。

5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

光合成系の模倣をはじめとした高効率な光化学反応系を人工的に構築するためには生体でタンパク質が行っているような柔軟かつ高次の分子集合体制御が必須であり、申請者はこれまで、

独自の「静電場(静電的な相互作用を与える反応場)を利用した分子レベルでの構造制御」とそこから生まれる機能を研究してきた。例えば、アニオン性電荷を持つ無機粘土鉱物ナノシートに対してカチオン性有機分子を吸着させ分子間の相対距離を任意にコントロールし、適切な距離に配置された分子間での高効率な光エネルギー伝達や光電子移動などの光化学過程を制御し、人工光合成モデル系を提案してきた。また、ごく最近、表面にカチオン性置換基を有する分子組成金属クラスタ化合物の合成に世界で初めて成功し、その表面を静電場として利用し、2次元系のみならず3次元の分子集合構造制御も可能になった。本研究課題では、静電場が提供する柔軟な化学反応場を利用した申請者独自の分子集合構造制御技術を基に天然の光合成系が有する高次構造を模倣し、従来困難だった複数の光化学反応過程を高効率に共役・連結した新しい人工光合成モデルの構築を行った。

6 本研究にかかわる知財・発表論文等

- 1 **Ishida, Y.** “Manipulation of Precise Molecular Arrangements and Their Photochemical Properties on Inorganic Surfaces via Multiple Electrostatic Interactions” *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2021**, accepted. DOI: 10.1246/bcsj.20210303
- 2 Narita, K.; **Ishida, Y.**; Nukui, S.; Huang, Z.; Yonezawa, T. “Surface Menshutkin S_N2 Reaction on Basic Gold Clusters Provides Novel Opportunities for the Cationization and Functionalization of Molecular Metal Clusters” *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 11761–11765.

7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

該当なし

(2) (1)以外で当事業において作成したもの

該当なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 北海道大学大学院工学研究院

(ホッカイドウダイガクダイガクインコウガクケンキュウイン)

住 所: 〒060-8628

北海道札幌市北区北13条西8

担 当 者: 助教 石田洋平(インダヨウヘイ)

担 当 部 署: 大学院工学研究院(ダイガクインコウガクケンキュウイン)

E - m a i l: ishida-yohei@eng.hokudai.ac.jp

U R L: <https://nanoparticle.hokkaido.university>