

訪問日 2015 年 6 月 3 日

筑波大学 数理物質系 科学域 小島 隆彦 教授

研究題名：光エネルギーを利用した高効率物質変換系の構築

筑波大学・小島隆彦先生を訪ねて

大変印象に残る訪問でした。研究内容もさることながら、大学の現状の厳しさ、教育の重要性、研究に向かう姿勢など幅広く長時間に渡り、お話をうかがうことができました。研究のご説明では、過去の成果ではなく、この訪問記に書けない現在進行中の未発表内容も多く、今後何をを目指すのかを知ってみたいという先生の強い思いが感じられました。

先生の研究は人工光合成の研究です。よく行われている無機の半導体を使うのではなく、植物の光合成に模した Z スキームを分子科学の観点から電位勾配を有する超分子で実現するものです。究極の目的は、地球温暖化係数の高い有機物の酸化及び還元によって有用な有機物を作るもので、酸化反応で取り出された電子により炭酸ガスやプロトン還元するなど、水をプロトン源、酸素源とする、C 1 分子の循環をめざす構想です。

拡張 π 共役分子であるポルフィリンをベースにして、これを光エネルギーで励起して電子の流れを生み出し、これにより酸化触媒と還元触媒を同時に活性化して、酸化触媒側で電子を奪うと同時に有意義な酸化生成物を与える酸化反応を行う。一方で、還元触媒側で電子を受け取ってできた還元活性種を使って還元生成物、例えば水素とか有機物の還元生成物、還元されることで意味がでてくるものを作ります。電子が一方向に流れる仕組みを作り、ステップを入れて戻らないような細工をします。これが共有結合で繋がった分子ではなく超分子を使う理由で、ポテンシャル勾配を作り、ホッピングさせることで、逆電子移動を抑え、電荷分離状態の長寿命化を図ります。分子間の電子移動は当然拡散律速が絡みますが、超分子系は拡散の影響は極めて小さく、非断熱的光誘起電子移動が進行します。

この 2 つの物質を同時に光励起するのは天然の光合成に由来し、これを Z スキームと言います。光捕集アンテナを通じて、クロロフィルの 2 量体の P 680（波長 680 nm に吸収極大を持つ）にフォトンを集め、これが光励起され電子が飛び出し電荷分離状態になります。これが 1 ボルトのポテンシャルを持ち、寿命が 1 秒です。この 1 秒の間に 4 核マンガン-オキソクラスターを触媒とする、水の酸化による電子を取り出します（Photosystem II）。一方、Photosystem I では吸収極大が 20 nm 異なる同様のクロロフィル 2 量体（P 700）の光励起状態の還元力を利用して、カルビン回路による CO₂ 固定で還元剤として働く NADPH（Nicotinamide Adenine Dinucleotide Phosphate）を製造しています。P 700 が光励起され電子が抜けたホールに、電子移動をつかさどる電位勾配を有する超分子系からの電子が入り戻れなくなります。NADPH が自然界の万能還元剤で、これで色々な還元反応を行います。光合成の目的は水を酸化して電子を得ると同時にプロトンを作ることで、これは生物のエネルギー源になる ATP をつくるエネルギーになります。ちなみに、自然界の特徴は壊れた分子の再生産が可能なことですが、人工系では耐久性の高い分子を用いることでそれを補償します。

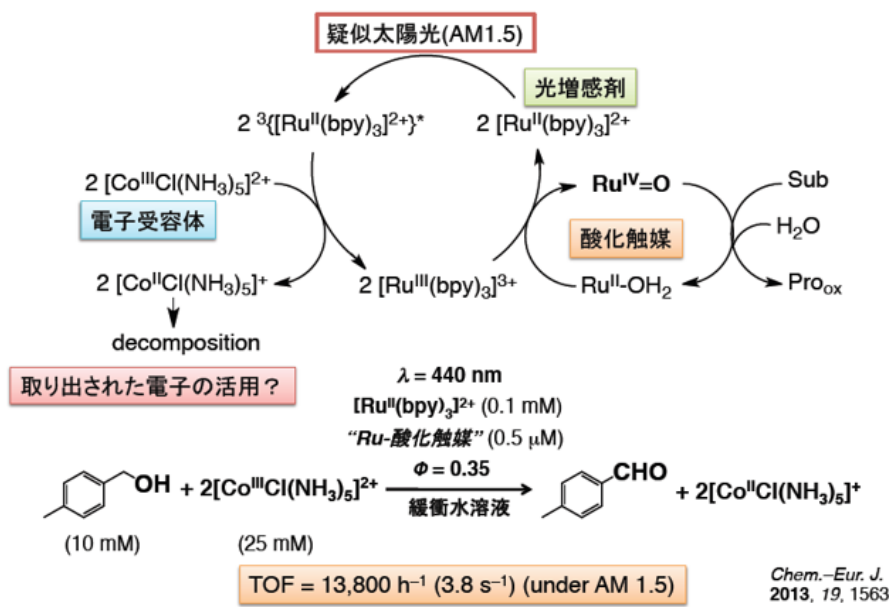
当日はこの一連の仕組みを実現するために、先生が今まで研究されてきた個別の技術の話を知ることができましたが、紙面の都合で申し訳ありませんが略させていただきます。その 1 例として光酸化触媒系の構築例を下図に示します。東日本大震災後、人の役に立つ研究を考えているそうですが、それでも大学の研究とは、大学でしかできない研究であり、まず学問をやる、テクノロジーをやるにしてもサイエンスをベースにする、1 つ 1 つの分子の顔が見える分子科学をやるのはそんな理由からだそうです。

（2015 年 6 月 3 日訪問、技術参与・飯塚）



中央が小島先生

光酸化触媒系の構築



植物の光合成

“Z-Scheme”

