

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 6 年 4 月 4 日現在

機関番号：13302

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18998

研究課題名（和文）コイル・グロビュール転移を電子輸送駆動源とした人工光合成ゲルの設計

研究課題名（英文）Design of artificial photosynthetic gels driven by coil globule transition for electron transport

研究代表者

桶蔭 興資（Okeyoshi, Kosuke）

北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授

研究者番号：50557577

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：持続可能な社会の実現に資するため、高分子の相転移挙動を導入した人工光合成システムを設計した。高分子のコイル・グロビュール転移を電子輸送の駆動源とすることで、電子移動にかかる拡散律速の問題解決を目的としている。この能動的な電子輸送モデルは、精密な高分子設計に基づいたもので、マーカス理論が示す有効な電子伝達距離の条件を満たす有用な分子制御となった。実際の葉緑体にあるチラコイド膜が複数の機能分子間に与える反応場のように、本研究の高分子ネットワークも電子輸送において重要な役割を果たすと考えられる。

研究成果の学術的意義や社会的意義

環境エネルギー問題を背景に、太陽光エネルギーを用いた水の完全分解に関する研究では、可視光の利用や物質変換の反応場が重要課題とされてきた。太陽光によって無尽蔵にある水から水素と酸素をつくる技術が成熟すれば、水素エネルギー社会や究極の物質循環系への移行が現実的となる。そこで我々は、光合成を行う葉緑体の高次構造にインスパイアされ、そのエネルギー変換に着目した。ここで、反応場として高分子網目を精密に導入することは学術的にも重要課題である。

研究成果の概要（英文）：In order to contribute to the realization of a sustainable society, we designed an artificial photosynthesis system that incorporates phase transition of polymers. By using the coil-globule transition of polymers as the driving force for electron transport, we aim to solve the problem of diffusion-limited electron transport. This active electron transport model is based on precise polymer design, and it would become a useful molecular control that satisfies the effective electron transfer distance conditions estimated by Marcus theory. Similar to the reaction field provided by the thylakoid membrane of actual chloroplasts, polymer networks are expected to play an important role in the electron transportation among multiple functional molecules.

研究分野：高分子科学、光化学、ソフトマター

キーワード：相転移 高分子 酸化還元 電子 触媒 水素 イソプロピルアクリルアミド ビオロゲン

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

1990年代以降、人工筋肉や人工軟骨など生体を模倣した機能性ゲルが創製され、ケモメカニカルゲルなどエネルギー変換材料への展開が期待されている。同時に、温度やpHなど様々な外部刺激に応答するゲルが作製され、細胞足場材料やドラッグデリバリーシステムが提案されてきた。これらを踏まえ、物質やエネルギーの授受が可能な開放系マテリアルとして高分子網目の利用価値が再度見直されている。一方、持続可能な社会の実現が渴望されている今日、太陽光エネルギーの変換技術が最重要課題である。そこで申請者は、実際の光合成が「葉緑体」組織が実現している様に、可視光照射により水から水素と酸素の発生「水の完全光分解」を実現する様な「人工光合成ゲル」の創成を目指し、高分子ネットワークを用いて設計している。これまでに、光エネルギーによって水から水素生成するゲルと酸素生成するゲルの作製にそれぞれ成功しており、水素生成では、全体のエネルギー変換効率 13%を達成し、世界最高クラスの成果が得られている。

葉緑体を持つ光化学系の電子伝達に倣った人工の電子伝達反応(例えば、光誘起水分解： $2\text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$)は、複数の機能分子(光増感分子、電子伝達分子、二種類の触媒)から構成される。この複数の機能団を介する特徴は、光による水分解として有名な酸化チタン等の無機系と異なる点である。電子の授受が逆反応や副反応ではなく、複数の機能分子の間で優先的に正反応が進むことが必要である。そこで直近の研究において、高分子が伸長/収縮する相転移挙動を利用した電子輸送システムを提案した。さらにこの相転移挙動が、電子移動反応のマーカス理論に基づく電子移動の有効距離の範囲内で起これば、能動的な電子輸送が期待できる。

2. 研究の目的

コイル・グロビュール転移を駆動源とした電子輸送組織を構築する。ここでは、高分子の転移挙動を電子輸送の駆動源とした高分子担持型の触媒ナノ粒子を作製する。電子輸送分子ピオロゲンの酸化/還元変化に誘起される高分子のコンフォメーション変化(伸張/収縮)を利用して電荷分離メカニズムを構築する。高分子を用いることで、拡散に依存していた律速段階の解決を目的とする。

3. 研究の方法

以下1-3の通り、高分子とナノ粒子の合成とその評価を進め、電子輸送組織を構築した。

1) 電子輸送分子を持つ高分子 poly(NIPAAm-co-AAm-co-Viologen) (PNAV) の精密合成と相転移挙動の評価、2) PNAV がグラフトされた Pt ナノ粒子の作製との評価、3) 光化学反応時、Viologen から Pt までの電子輸送距離を理論評価。

4. 研究成果

本研究では、2 nm 以内の電子輸送を能動的に起こす高分子システムを精密設計した(図)。ここでは、三元系高分子 PNAV が結合した白金ナノ粒子を作製した。高分子鎖のモノマー数や構成比を整えることで、白金ナノ粒子表面からピオロゲンまでの距離を制御できる。光エネルギーが供給されピオロゲンが電子を得ると、触媒の白金ナノ粒子まで迅速に運び、水素生成する仕組みである。PNAV の相転移挙動を電子輸送として利用したプロセスとして、I) 電子を得たピオロゲン近傍の高分子が収縮する。II) この高分子の一部はナノ粒子表面に固定されているため、電子を得たピオロゲンをナノ粒子表面へ触手のように引き寄せられる。III) ピオロゲンが電子をナノ粒子に渡した後、この高分子は伸長して元に戻る。他方、このナノ粒子は水素生成の触媒として働く。このI~IIIがサイクリックに進む。従来の研究では、拡散律速に依存した受動的な電子移動が介在してしまっていたが、今回のシステムでは、高分子がナノ粒子表面に固定されたことでその能動的な電子輸送が可能となった。2 nm 以内の距離で電子移動が著しく高まることは、理論だけでなく実証実験でも報告されてきたが、この距離を制御する能動系はこれまで無かった。様々な光エネルギー変換システムが展開されている中で、有用な分子制御モデルと期待される。

本研究の核心は、高分子の刺激応答性を活用し、能動的電子移動「電子輸送」を精密設計したことにある。葉緑体の光化学系組織が 8 nm 程度の膜厚の二分子膜で実現していることにインスパイアされた人工的な実モデルである。この高分子が連結したナノ触媒システムは、光誘起水素生成だけでなく、水分解など人工光合成反応にとって有用である。さらに、電気化学反応や分子認識など幅広い応用が可能である。太陽光を利用した水素エネルギー社会の推進や、生体組織からインスピレーションを得た次世代ソフトマテリアルの創製が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Hagiwara Reina, Nishimura Shun, Okeyoshi Kosuke	4. 巻 60
2. 論文標題 Precise design of copolymer-conjugated nanocatalysts for active electron transfer	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 280 ~ 283
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d3cc05242g	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 萩原 礼奈、桶蔭 興資	4. 巻 50
2. 論文標題 能動的に電子輸送する精密高分子と人工光合成	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Medical Science Digest	6. 最初と最後の頁 40-41
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計12件（うち招待講演 7件/うち国際学会 6件）

1. 発表者名 Kosuke Okeyoshi	
2. 発表標題 Polymeric sol-gel designs inspired by phase transition in living systems	
3. 学会等名 22nd iCeMS International Symposium - Self-Assembly Science for Unlocking Life's Secret（招待講演）（国際学会）	
4. 発表年 2024年	

1. 発表者名 桶蔭 興資、萩原 礼奈、西村 俊	
2. 発表標題 コイル・グロブユール転移を利用した電子輸送ナノ触媒システムの高分子設計	
3. 学会等名 第72回高分子討論会	
4. 発表年 2023年	

1. 発表者名 Reina Hagiwara, Thi Kim Loc Nguyen, Leijie Wu, Kosuke Okeyoshi
2. 発表標題 Phase transition in polymeric systems for bioinspired materials working with water
3. 学会等名 ACS Fall Meeting 2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kosuke Okeyoshi, Reina Hagiwara, Shun Nishimura
2. 発表標題 Design of copolymer-conjugated nanocatalysts for photoinduced electron transfer
3. 学会等名 The 13th SPSJ International Polymer Conference (IPC2023) (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 桶藪 興資
2. 発表標題 自然環境に在るエネルギー変換系と高分子ゾル-ゲル設計
3. 学会等名 第179回ラドテック研究会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 桶藪 興資
2. 発表標題 自然環境に在るエネルギー変換と高分子ゾル-ゲル設計
3. 学会等名 日本接着学会 東北・北海道支部講演会 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桶蔭 興資
2. 発表標題 自然環境に在る生体エネルギー系と高分子ゾル-ゲル設計
3. 学会等名 第71回高分子年次大会 高分子学会70周年記念講演 (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Okeyoshi, Koji Ogura, Yuming Wu, Isamu Saito, Yoshiya Tonomura, Yoshifumi Katsushima
2. 発表標題 Polymeric organization for biomimetic materials working with water
3. 学会等名 International Congress on Pure & Applied Chemistry, Kota Kinabalu 2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Kosuke Okeyoshi
2. 発表標題 Polymeric sol-gel design inspired by bioenergy systems in nature
3. 学会等名 B CUBE seminar (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 桶蔭 興資
2. 発表標題 バイオミメティックポリマーマテリアル：自然環境エネルギーの活用
3. 学会等名 第15回循環高分子会議 (招待講演)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	西村 俊 (Shun Nishimura) (20610067)	北陸先端科学技術大学院大学・先端科学技術研究科・准教授 (13302)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------