

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究(A)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H05486

研究課題名(和文) pKaが大きく可逆変化するナノゲルの設計法の探求と高効率エネルギー変換材料化

研究課題名(英文) Development of procedures to prepare nanogel particles whose pKa value can be reversibly shifted and application of the materials for energy conversion

研究代表者

星野 友 (Hoshino, Yu)

九州大学・工学研究院・准教授

研究者番号：40554689

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 18,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、pKaが変化するナノゲルの生成原理を解明し、大きなpKa変化を示すナノゲルを設計・合成・単離する方法を探求する事を目的とした。さらにプロトンポンプの様に高効率のエネルギー変換機能を有し、安価で安定な超機能材料を実現することを目指した。平成27年は、大きなpKa変化を生じるナノゲルの生成メカニズムを解明した。平成28年は、疎水性のtertbutylacrylamideや架橋剤の導入により、pKaを変化させられることがわかった。平成29年は、ナノゲルのpKa変化を利用した温度差電池の開発に適切な酸化還元種を添加することで300mV近い電位差を生成可能であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：In this project procedures to prepare temperature responsive nanogel particles whose pKa value can be reversibly shifted in response to temperature change has been studied. We found that pKa value of carboxylic acids in the nanogel particles can be tuned by polymerization pH, amount of hydrophobic monomers and cross-linking degree. Thermo-electrochemical cells was developed using nanogel particles as electrolyte. The cells showed Seebeck coefficient of -6.2 mV K^{-1} by using the combination of proton-coupled electron transfer chemicals and the nanogel particles.

研究分野：機能性高分子

キーワード：ナノゲル プロトンインプリント pKa 温度応答性 温度差電池

1. 研究開始当初の背景

研究代表者は、感温性ナノゲル内の酸・塩基の pKa が相転移温度を境に大きく変化する事を見いだした。この pKa 変化を利用すればヘモグロビンやプロトンポンプの様に高効率なイオン・プロトン分離が可能になることが期待されている。しかし、達成した pKa 変化はプロトンポンプ内の pKa 変化より二桁以上小さかった。

2. 研究の目的

本研究では、pKa が変化するナノゲルの生成原理を解明し、大きな pKa 変化を示すナノゲルを設計・合成・単離する方法を探索する事を目的とした。さらにプロトンポンプの様に高効率のエネルギー変換機能を有し、安価で安定な超機能材料を実現することを目指した。

3. 研究の方法

ナノゲル重合時の pH、塩強度、粒子径、架橋密度、反応温度、重合速度等がナノゲルの pKa 変化に与える影響を解析し、大きな pKa 変化を生じるナノゲルの生成メカニズムを探索した。

4. 研究成果

平成 27 年は、ナノゲル重合時の pH、塩強度、粒子径、架橋密度、反応温度、重合速度等がナノゲルの pKa 変化に与える影響を解析し、大きな pKa 変化を生じるナノゲルの生成メカニズムを解明した。さらに様々な酸・塩基性モノマー、疎水性モノマー、架橋剤、開始剤を用いてナノゲルを合成し、各 pH 領域で大きな pKa 変化を起こすナノゲルの合成法を確立した (図 1)。

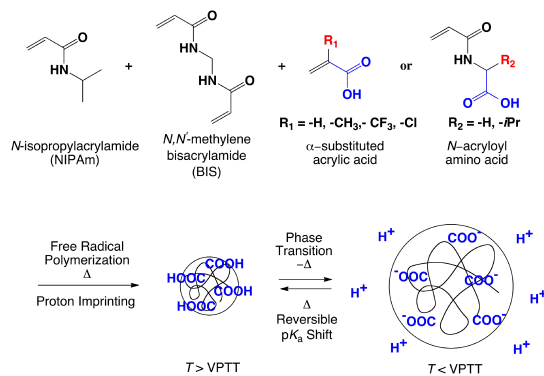


図1 様々なモノマーを用いたナノゲルの合成スキーム。

平成 28 年は、前年度の知見を拡張し、様々な pKa を有するカルボン酸含有モノマーを用いて温度応答性のナノ粒子の合成を試みた。その結果、pKa に応じて重合 pH を調整し、カルボン酸がプロトン化された状態でナノ粒子を合成すれば、常に大きな pKa 変化を生じるナノ粒子が合成できることが明らかとなった (図 2)。また、合成されたナノ

粒子の pKa 値の変化域はモノマーの pKa 値の選択で自由にチューニングできることが明らかとなった。次に、カルボン酸含有モノマーの疎水性を変化させ、プロトンインプリント法でナノ粒子内に導入した結果、カルボン酸含有モノマーの疎水性が高いほど生成されるナノ粒子の pKa 変化域は高くなる事が分かった。これは、モノマーの疎水性によりカルボン酸が成長中の高分子鎖のより疎水性な部分に導入されるためだと考えられた。(図 3)。

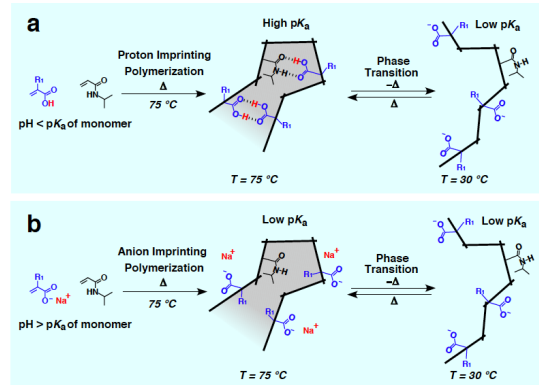


図2 高い pKa(a) および低い pKa(b) を有するナノゲル粒子の生成機構の模式図。

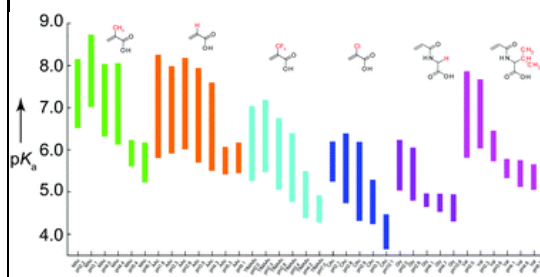


図3 様々な酸性モノマーを様々な重合 pH で導入したナノゲル粒子内のカルボン酸の pKa 値。

次に、アクリル酸と同時にカチオン性のモノマーを導入し静電相互作用によりカルボン酸の pKa を低下させることを試みた。その結果、化学量論的にカチオン性モノマーを加えることでカルボン酸の pKa を顕著に低下させることが出来ることがわかった。カチオン性モノマーの種類を検討したところカルボン酸と水素結合可能なカチオンを導入した方がカルボン酸の pKa 低下効果が大きいことがわかった。最後に、カチオン性モノマーを保護し、非イオン性のモノマーを合成した後に、プロトン化させたカルボン酸含有モノマーと複合体を形成させて重合し、最後に脱保護を行った。その結果、これまでに無く顕著にカルボン酸の pKa を低下させることができることが明らかになった。本結果は、対カチオンにより可逆的にカルボン酸の pKa を低下可能な初めての合成材料となった (図 4)。

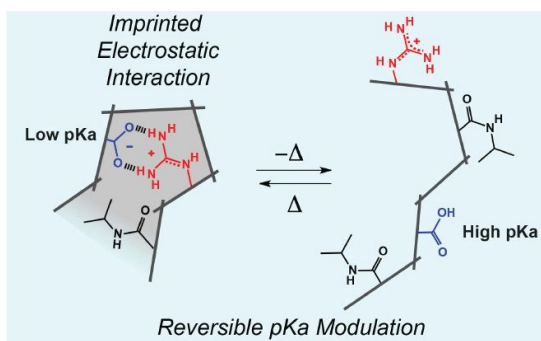


図4 疎水場にインプリントされたグアニジウム基との静電相互作用を利用したカルボン酸の可逆的pKa制御機構の模式図。

平成29年は、重合時にNIPAmより疎水性のtertbutyl acrylamide (TBAm)を導入したり、架橋剤の導入量を変化することを試みた。その結果、TBAmや架橋剤の添加により重合時の疎水性環境が効率的に維持されて、カルボン酸のpKaがこれまでにないほど低下することがわかった。架橋剤を多く添加した場合は、温度を変化させたときの構造変化が抑制され、温度変化に応答したpKaの上昇は抑制される一方で、TBAmを添加した場合は、温度に応答して非常に大きなpKaの向上が観察された。これはプロトンポンプ等のタンパク質内で起こっている効果的な官能基のpKa変化を人工系で再現した最初の例の一つとして注目されている。

さらに、温度変化に応じたカルボン酸のpKa変化を利用して温度差電池の開発を行った。ナノ粒子溶液に温度差を印加するとナノ粒子内のカルボン酸のpKa変化に応じたpH勾配を溶液中に形成可能であった。さらに、適切な酸化還元種を当該溶液に添加することで30~50程度の温度差で300mV近い電位差を生成可能であることが明らかとなった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計5件)

(1) Masahiko Nakamoto, Tadashi Nonaka, Kenneth J Shea, Yoshiko Miura, Yu Hoshino, Design of Synthetic Polymer Nanoparticles that Facilitate Resolubilization and Refolding of Aggregated Positively Charged Lysozyme, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol. 138, No.2, 2016, pp. 4282-4285, 10.1021/jacs.5b12600

(2) Haejoo Lee, Yu Hoshino, Yusuke Wada, Yuka Arata, Atsushi Maruyama, Yoshiko Miura, Minimization of Synthetic Polymer Ligands for

Specific Recognition and Neutralization of a Toxic Peptide, *Journal of the American Chemical Society*, 査読有, Vol. 137, 2015, pp. 10878-10881, 10.1021/jacs.5b05259

(3) M. Yue, K. Imai, Y. Miura, Yu Hoshino, Design and Preparation of Thermo-Responsive Vinylamine-Containing Microgel Particles for Reversible Absorption of Carbon Dioxide, *Polymer Journal*, 査読有, Vol. 49, 2017, pp. 601-606, 10.1038/pj.2017.28

(4) M. Yue, K. Imai, C. Yamashita, Y. Miura, Yu Hoshino, Effects of Hydrophobic Modifications and Phase Transitions of Polyvinylamine Hydrogel Films on Reversible CO₂ Capture Behavior: Comparison between Copolymer Films and Blend Films for Temperature-Responsive CO₂ Absorption, *Macromol. Chem. and Phys*, 査読有, Vol. 218, 1600570-1600570, 10.1002/macp.201600570

(5) Yu Hoshino, Miyoshi Takaaki, Nakamoto Masahiko, Miura Yoshiko, Wide-range pKa tuning of proton imprinted nanoparticles for reversible protonation of target molecules via thermal stimuli, *J. Mater. Chem. B*, Vol. 5, 2017, pp. 9204-9210, 10.1039/c7tb02107k

〔学会発表〕(計34件)

(1) 星野 友, Development of Temperature-Responsive Microgel Films for Reversible CO₂ Absorption, I2CNER INTERNATIONAL WORKSHOP on Recent Progress on Membrane Separation and CO₂ Capture(招待講演)(国際学会), 2015年07月16日、九州大学

(2) 星野 友, 今村和史, 山下知恵, Yue Mengchen, 浜崎央, 三浦佳子, 高効率な二酸化炭素分離の為にアミン含有ゲル粒子フィル

ムの大容量化、第47回化学工学会 秋季大会、
2015年09月17日、北海道大学

(3) Yu Hoshino, Development of Energy Efficient
CO2 Absorbents Consisting of
Temperature-responsive Microgel Particles、98th
Canadian Chemistry Conference and
Exhibition(招待講演)(国際学会)、2015年06月
14日、Ottawa, Canada

(4) Yu Hoshino, Design of Synthetic Polymer
Nanoparticles that Recognize Target
Biomacromolecules and Ions 9th International
Symposium on Nanomedicine (ISNM) 2015 Mie
University(招待講演)(国際学会)、2015年12月10
日、三重大学

(5) Yu Hoshino, Mengchen Yue, Takaaki
Miyoshi, Yoshiko Miura, Protein-mimic
strategies to design hydrogel particles that
reversibly captures target ions , Pacificchem
2015(国際学会)、2015年12月12日、Honolulu
USA

(6) 星野友、タンパク質を模倣したナノゲル粒
子のpKa制御と機能開発、日本化学会第97 春
季年会特別企画講演生命化学が先導する分
子機能創成の最先端:生体機能・生体分子を超
えるためのアプローチ(招待講演)、2017年03
月16日、慶応大学

(7) 星野友、アミン含有ゲル粒子フィルムによ
る二酸化炭素分離技術、一般財団法人石炭エ
ネルギーセンター「先進的CO2分離回収技
術」勉強会(招待講演)、2016年10月21日、一般
財団法人石炭エネルギーセンター

(8) 星野友、省エネルギーのCO2分離の為のナ
ノゲル塗布膜の開発、第10回中四国若手CE合
宿(招待講演)、2016年09月28日、山口

(9) 星野友、タンパク質の様な動的機能を有
するハイドロゲルナノ粒子の設計、第65回 高
分子討論会(招待講演)、2016年09月14日、神
奈川大学

(10) 星野友、タンパク質の様な機能を有する
材料を汎用性のプラスチック原料から合成で
きるか?、東京工業大学生命理工学融合セミナ
ー(招待講演)、2016年08月29日、東工大

(11) Yu Hoshino, Design of Synthetic Polymer
Nanoparticles that Function as Molecular
Chaperones Asian International
Symposium-Natural Products Chemistry,
Chemical Biology/Biofunctional Chemistry and
Biotechnology-(招待講演)(国際学会)、2017年03
月18日、慶応大学

(12) Yu Hoshino, Development of Hydrogel
Films Consisting of Enzyme-Mimic Nano Gel
Particles for Energy Efficient CO2 Separation、
IWAMSN2016(招待講演)(国際学会)、2016年11
月09日、ベトナム、

(13) Yu Hoshino, Design of Nanogel Particles for
Capture and/or Release of Target Molecules/Ions、
CIMTEC 2016(招待講演)(国際学会)、2016年06
月06日、ペルー、

(14) Yu Hoshino, Toshiki Jibiki, Takaaki Miyoshi,
Masaaki Nakamoto Yoshiko Miura, Tuning pKa
Value of Bronsted Acids in Hydrogel
Nanoparticles by Ion Imprinting Strategy、
Gelsympo 2017(国際学会)、2017年03月07日、
日大

(15) Yu Hoshino, Masahiko Nakamoto, Yoshiko
Miura, Design of Synthetic Polymer
Nanoparticles with Dynamic Functions as
Enzymes、The 11th SPSJ International Polymer
Conference(国際学会)、2016年12月16日

福岡

(16) T. Miyoshi, M. Nakamoto, Yu Hoshino, Y. Miura, Active Proton Transport by Liquid Membrane of Temperature-Responsive Nanogel Particles, The 11th SPSJ International Polymer Conference(国際学会)、2016年12月15日、福岡

(17) Yu Hoshino, T. Gyobu, K. Imamura, I. Taniguchi, and Y. Miura, Development of Nanogel Membranes for CO₂ Separation, AMS10(国際学会)、2016年07月27日、奈良

(18) Yu Hoshino, Tuning pK_a of Bronsted Acids in Temperature-Responsive Hydrogel Particles by Proton- and Ion-Imprinting Strategy, 255th ACS National Meeting & Exposition(招待講演)(国際学会)、2018年

(19) Benshuai Guo, Fan Gao, Teppei Yamada, Yoshiko Miura, Yu Hoshino, Thermo-Electrochemical Cell Development by Using Temperature Responsive Nanogel, The 15th Pacific Polymer Conference(国際学会)、2017年

(20) Mitsunori Moribe, Naoki Gondo, Masahiko Nakamoto, Yu Hoshino and Yoshiko Miura, Improvement of reversible salt absorption efficiency of temperature responsive gel particle composite membrane, 2017

Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers(18th) and Fibers(16th)(国際学会)、2017年

(21) Ryutaro Honda, Tomohiro Gyobu, Hideto Shimahara, Yoshiko Miura, Yu Hoshino, Effect of Composition of Gel Particles on the Immobilization of Carbonic Anhydrase, 2017 Kyushu-Seibu/Pusan-Gyeongnam Joint Symposium on High Polymers(18th) and Fibers(16th)(国際学会)、2017年

(22) 星野友, タンパク質を模倣したナノゲル粒子の分子認識機能設計、第162回 東海高分子研究会講演会(招待講演)、2017年

(23) 星野友, タンパク質の様な動的機能を有する合成ナノ粒子の設計、高分子学会関西支部若手会(招待講演)、2017年

(24) 星野友, タンパク質を模倣したナノゲルの機能設計、ゲルワークショップ イン 松山(招待講演)、2017年

(25) Benshuai Guo, Fan Gao, Teppei Yamada, Yoshiko Miura and Yu Hoshino, Thermo-Electrochemical Cell Development by Using Temperature Responsive Nanogel, 第66回高分子討論会、2017年

(26) 森部 十徳、権藤 直樹、仲本 正彦、星野友、三浦 佳子、低温排熱により再生可能な脱塩用ナノゲル膜の塩 収着量の大容量化、第66回高分子討論会、2017年

(27) 本田 竜 太郎、行部 智洋、島原 秀登、星野 友、三浦 佳子、炭酸脱水酵素固定化ゲル粒子の開発、第66回高分子討論会、2017年

(28) 地曳 俊紀、仲本 正彦、星野 友、三浦 佳子、両イオン性ゲル粒子における タンパク質を模倣した可逆的なpK_a制御、第66回高分子討論会、2017年

(29) 星野友, タンパク質の様な動的機能を有する ハイドロゲルナノ粒子の設計 ~汎用性モノマーを用いた分子認識材料の設計~, 高分子同友会(招待講演)、2017年

(30) 森部十徳, 権藤直樹, 仲本正彦, 星野友, 三浦佳子, 温度応答性ゲル粒子からなる可逆脱塩材料の設計、第54回化学関連支部合同九州大会、2017年

(31) 本田竜太郎、行部智洋、渡邊猛、今村和史、山下知恵、谷口育雄、星野友、三浦佳子、pKaの異なるゲル粒子を積層させた薄膜のCO₂透過流束の律速段階の検討、第54回化学関連支部合同九州大会、2017年

(32) Yu Hoshino、Tuning pKa of Bronsted acids in stimuli responsive nanogel particles by proton- and ion-imprinting strategy for reversible capture of target molecules、Affinity 2017(国際学会)、2017年

(33) 星野友、郭本帥、高帆、山田鉄兵、君塚信夫、三浦佳子 第66回高分子学会年次大会、低温排熱の高効率回収を実現する ゲル相転移駆動型の温度差電池の開発、第66回高分子学会年次大会、2017年

(34) Yu Hoshino、Development of Protein-Mimic Nanoparticles for Effective CO₂ Separation、23rd iCeMS International Symposium(招待講演)(国際学会)、2017年

〔図書〕(計7件)

(1) 権藤直樹、仲本正彦、三浦佳子、星野友、化学工業社、ケミカルエンジニアリング、2015

(2) 山下知恵、三浦佳子、星野友、株式会社加工技術研究会、コンバーテック、2016

(3) Yuichi Manaka, Takashi Funaki, Takurou N. Murakami, Naohiro Kameta, Yu Hoshino、ELSEVIER、Supra-materials Nanoarchitectonics、346、2016

(4) 星野友、生命化学研究レター、タンパク質の様な機能を有する高分子ナノ粒子の設計原理 ~プラスチック抗体・酵素の実現を目指して~、6、2016

(5) 仲本正彦、三浦佳子、星野友、Bioscience & Industry、タンパク質の脱凝集を促進するプラスチックシャペロン、2、2016

(6) 星野友、行部智洋、今村和史、谷口育雄、三浦佳子、ケミカルエンジニアリング、CO₂可逆吸収材料「アミン含有ゲル粒子」のCO₂選択透過膜への応用、7、2016

(7) 星野友、化学と工業、凝集したタンパク質を巻き戻すプラスチックシャペロン、2、2016

〔産業財産権〕

出願状況(計1件)

名称：電解液および発電装置

発明者：星野友、郭本 帥、山田鉄兵、高帆

権利者：九州大学

種類：特許

番号：特願2017-028444

出願年月日：2017年02月17日

国内外の別：国際

〔その他〕

ホームページ等

<http://hyoka.ofc.kyushu-u.ac.jp/search/details/K003810/english.html>

6 . 研究組織

研究代表者

星野友 (HOSHINO Yu)

九州大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：40554689