

環境配慮活動（研究トピックス）

【サステイナブルイノベーション研究領域の桶葎興資准教授、
物質化学フロンティア研究領域の西村俊准教授】

9 精密な高分子設計による能動的電子輸送が終始可能に — 高分子が触手のように電子を授受 —

【ポイント】

- ・精密に合成された高分子が能動的に電子を輸送するナノシステムを設計
- ・実際の葉緑体に倣った光エネルギー変換システムの構築が期待

サステイナブルイノベーション研究領域の博士前期課程大学院生 萩原礼奈、桶葎興資准教授、物質化学フロンティア研究領域の西村俊准教授らは、「電子を輸送する」高分子-金属ナノ粒子の複合組織を設計しました。ここでは、三元系のヘテロ高分子が触媒ナノ粒子表面に結合しており、能動的な電子輸送システムとして機能します。従来の研究では、電子伝達には2 nm以内で著しく効率的になることが分かっていたのですが、この距離を制御する能動的なシステムはありませんでした。本研究の高分子は電子の授受に伴って相転移を起こし、能動的に触媒粒子との距離を変化させます。このようなナノシステムは、可視光エネルギーによる水の分解や水素生成の触媒作用のみならず、電池など電気化学反応を伴う系や人工酵素の系に展開することで、様々なエネルギー変換システムに有用と期待されます。

桶葎准教授らの研究グループはこれまでに、持続可能社会の実現に向けて人工光合成の高分子によるシステム構築に挑戦してきました。実際の光合成を行う葉緑体が持つ電子伝達組織、および電子移動に関するマーカス理論に学び、今回、2 nm以内の電子輸送を能動的に起こす系を高分子の精密な合成を通して構築しました。まず、三元系のヘテロ高分子を精密に合成し、これが結合した触媒ナノ粒子を作製しました(図)。この高分子は、相転移を起こす部位、ナノ粒子と結合する部位、そして電子を授受する部位から構成されます。ここで、高分子中のビオロゲン分子が電子を得ると、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す。プロセスとしては、I) 電子を得たビオロゲン分子近傍の高分子が収縮します。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、電子を得たビオロゲンはナノ粒子表面へ触手のように引き寄せられます。III) ビ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ります。他方、このナノ粒子は水素生成の触媒として働きます。このI~IIIがサイクリックに進みます。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いましたが、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終始可能となりました。2 nm以内での電子移動において、著しく高い有効性が認められることは、理論だけでなく実証実験でも報告されていましたが、この距離を制御する能動系はこれまでありませんでした。今回、高分子が触手の様に電子を捉えて触媒が電子を食べるような、アクティブなナノシステムが提案されました。

本成果は、2023年12月13日(英国時間)に科学雑誌「Chemical Communications」誌(RSC社)のオンライン版で公開されました。

【今後の展開】

高分子の相転移を用いた電子の能動輸送は、エネルギー変換系(光エネルギーから水素生成等)だけでなく、次世代バッテリーなど様々な先端材料にとって有用なナノシステムと期待されます。

右上図：三元系のヘテロ高分子Poly(NIPAAm-co-AAm-co-Viologen)(PNAV)。相転移を起こす部位N、ナノ粒子と結合する部位A、そして電子を授受する部位Vから構成される。

右下図：高分子PNAVが結合した白金ナノ粒子。光捕集分子などから電子を得たPNAV(PNAV⁺)は収縮し白金ナノ粒子に近づき電子を渡す。その際、PNAV²⁺となると伸長してナノ粒子表面から離れる。この能動的な電子の授受を繰り返す。

