

# 超分子機能化学研究室

<スタッフ>

山口 浩靖 (教授)

小林 裕一郎 (助教)

<研究のキーワード>

- (1) 超分子錯体 (2) エネルギー変換 (3) 光誘起電子移動  
(4) ネットワークポリマー (5) 分子認識 (6) 能動輸送

<令和6年度の主な研究活動概要>

当研究室ではさまざまな分子間相互作用を利用して分子を特異的に組織化させることにより機能性触媒や材料を開発している。本年度は(1)効率の良いエネルギー変換を実現するための機能性超分子錯体の開発、および(2)外部刺激により基質が能動輸送される自己組織化超分子材料の創製を行った。

## (1) 効率の良いエネルギー変換を実現するための機能性超分子錯体の開発

グリーンエネルギーである太陽光の効率的な利用は、持続可能な発展目標の実現に繋がる。天然の光合成システムでは光エネルギーから化学エネルギーへの変換が効率良く行われている。その反応中心における初期過程では電子ドナー(D)から電子アクセプター(A)への電子移動により長寿命の電荷分離状態が生成する。高分子マトリックスとDあるいはAとの超分子的相互作用を利用することにより、人工系でも高効率の光誘起電子移動が実現できると期待される。本研究では超分子科学的相互作用でDと相互作用する合成高分子を利用することでDA間の光誘起電子移動を制御した。

テトラフェニルポルフィンテトラスルホン酸(TPPS)とその亜鉛錯体(ZnTPPS)をDに、メチルビオロゲン(MV<sup>2+</sup>)をA、ポリ(N-メチル-4-ビニルピリジニウム)(P4VPMc)を高分子マトリックスとして用いた。TPPSとZnTPPSは共にP4VPMcと静電相互作用で錯体を形成した。

P4VPMc存在下、TPPSは自己凝集体を形成するが、ZnTPPSは凝集せず単一分子として高分子マトリックス中に分散されることが励起分光法並びに蛍光寿命測定により明らかになった(図1)。

TPPSまたはZnTPPSとMV<sup>2+</sup>との電荷移

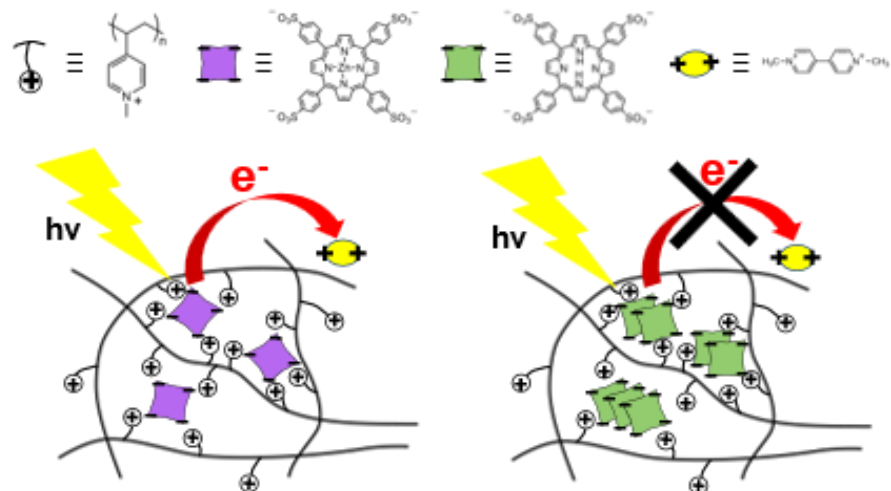


図1. ZnTPPS(左)またはTPPS(右)とP4VPMcとの錯体形成と各錯体における光誘起電子移動挙動。

動錯体形成は、ポリマー中で抑制された。基底状態では直接的な DA 相互作用が無いにもかかわらず、高分子マトリックス中で単一分子として分散された ZnTPPS の系では、P4VPMc が存在しない場合と比較して、光誘起電子移動生成物の量が 10 倍以上増大した。高分子マトリックス中に色素を分散・固定させることにより、効率良くエネルギーを変換することに成功した<sup>1</sup>。

## (2) 外部刺激により基質が能動輸送される自己組織化超分子材料の創製

生体組織内での基質輸送は生命の維持に重要な役割を果たしている。本研究では、分子認識と刺激応答性基質を利用してゲル中で人工的に基質を能動輸送可能なシステムを開発した。 $\alpha$ -シクロデキストリン( $\alpha$ -CD)と  $\beta$ -シクロデキストリン( $\beta$ -CD)の 2 種類のホスト分子、アダマンタンをゲスト分子として 2 種類のゲルを合成した (図 2)。これらのゲルはホスト-ゲスト相互作用により接着可能であった。この自己組織化ゲルの一方に光応答性色素であるアゾベンゼン誘導体を導入し、光を照射すると 2 つのゲル間で色素が移動し始め、もう一方のゲル中の基質濃度が高くなることを見出した (図 3)<sup>2</sup>。このような現象は比較用ゲルを用いた系では見られず、基質移動が光応答性分子とホスト分子との相互作用の強さに応じて可逆的に起こることがわかった。

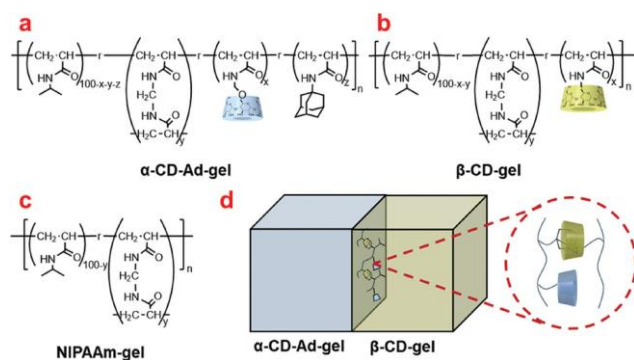


図 2.  $\alpha$ -CD とアダマンタンを導入したゲル (a)、アダマンタンと錯体を形成する  $\beta$ -CD を含むゲル (b)、ホスト分子・ゲスト分子を含まない比較用ゲル (c)、およびホスト-ゲスト相互作用による 2 種ゲルの接着 (d)。

<参考文献>

1. Cao, Y.; Sotome, H.; Kobayashi, Y.; Ito, S.; Yamaguchi, H. *J. Photochem. Photobiol. A* **2024**, *452*, 115593.
2. Li, X.; Kobayashi, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Macromol. Mater. Eng.* **2024**, *2400395*.

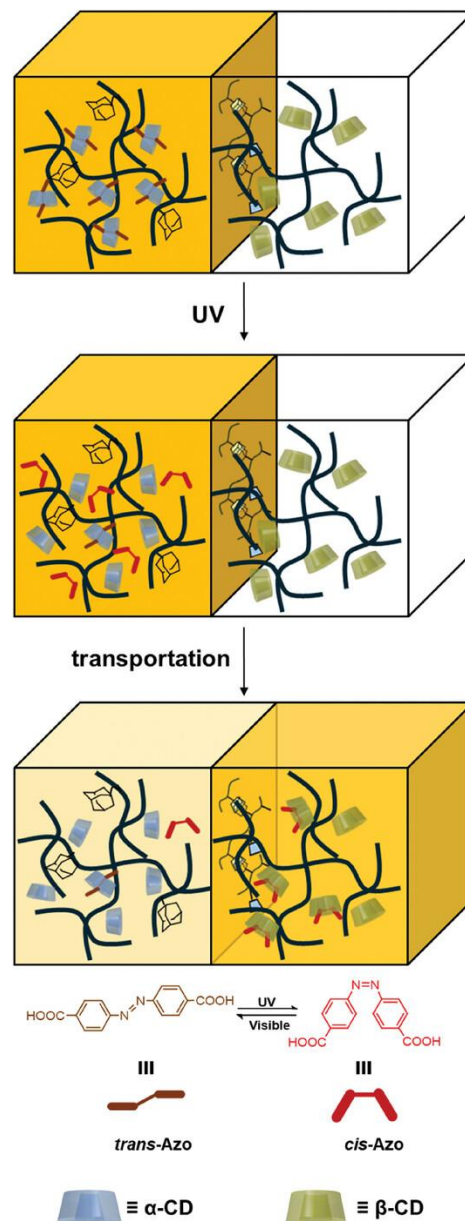


図 3. 接着したゲル内での基質の能動輸送.  $\alpha$ -CD 含有ゲル (左側の立方体) にアゾベンゼンを添加し、ここに光を照射すると  $\beta$ -CD ゲル (右側) にアゾベンゼンが移動。