



ソフトマテリアルで人工光合成システムを組み立てる

東京大学 榎本 孝文

天然の光合成では、チラコイド膜に精密に配置されたアンテナタンパク質や電子伝達系、酸素発生中心が協働することで、効率的な光-化学エネルギー変換が達成されています。これらの構成要素の精密配置を実現するためには、タンパク質や脂質二重膜といった、ソフトマテリアルが形成する反応場の存在が欠かせません。筆者は、合成高分子やハイドロゲルのような人工ソフトマテリアルをプラットフォームとし、色素や酸化還元触媒、電子メディエーターなどを適切に集積化させた人工光合成デバイスの開発を行っております。本稿では、高分子ミセルを反応場として利用した研究に関して紹介させていただきます。

両親媒性の高分子が自己組織化によって形成する高分子ミセルは、その媒質に対する分散性の高さのために、種々の機能性分子を可溶化するための担体として広く用いられています。また、高分子ミセルは両親媒性の高分子を構成単位とするため、両親媒性小分子によって形成される通常のミセルに比べて分子設計の自由度が高く、導入できる機能性分子の量も多いという優位性を有しています。そこで、本研究では、人工光合成反応を構成する「色素」および「酸化還元触媒」をこの高分子ミセルの外殻部に集積化することで、効率的な光反応場の構築を試みました^[1] (図1)。

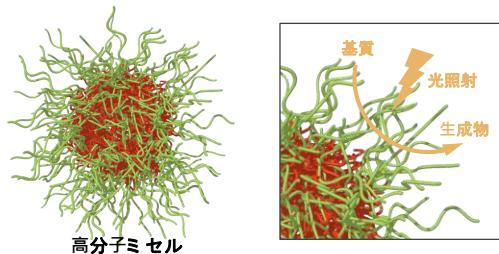


図1. 高分子ミセルを利用した光反応場のイメージ図。

高分子ミセルを利用する利点の一つとして、ミセルの内核部分を化学的に架橋してしまえば、有機溶媒中であってもミセル構造を利用することが出来る、という点があります。今回の系では、外殻部に可溶化鎖と色素・触媒担持サイトを有するコア架橋ミセルを合成し、これに対して有機溶媒中で色素であるトリスビビリジンルテニウム誘導体および水素発生触媒であるコバロキシム誘導体を段階的に修飾することで、光水素発生ミセルを作製しました。

コバロキシムの担持量の異なる複数種類の高分子ミセルを作製し、ルテニウム色素由来の発光の消光度合いを調査したところ、全ての高分子ミセルにおいて発光の消光が確認されました。これは、高分子ミセル上において、ルテニウム色素とコバロキシム触媒が十分に近接して配置されていることを意味しております。更に詳細な解析の結果、ミセル上ではコバロキシム錯体が数百 mM の高濃度で集積化されていることが明らかとなりました。

最後に、これらの高分子ミセルの分散液に対して、犠牲還元剤の共存下で 420 nm 以上の可視光を照射したところ、全ての高分子ミセルにおいて光照射に伴う水素の発生が確認されました。また、触媒の耐久性を示す触媒回転数は、高分子ミセル上のコバロキシム錯体の導入量に対して極大値を取ることが明らかとなりました。この結果は、高分子ミセル上のルテニウム色素とコバロキシム触媒の比率に最適値があることを意味しています。消光実験の結果と合わせて解析することで、この導入量依存性は高分子ミセルの構造的特徴に由来していることが示唆されました。

これらの結果は、ソフトマテリアルの構造的特徴が光触媒活性を支配しうる可能性を示しています。この研究を足がかりに、ソフトマテリアルの構造によって人工光合成反応を自在に制御出来るような、新たな反応制御戦略を開拓したいと考えています。

[1] T. Enomoto, A. M. Akimoto and R. Yoshida, *in preparation*.