

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材料の開発

井上正志、今田勝巳、宇山浩、浦川理、鬼塚清孝、金澤有紘、小林裕一郎、
高島義徳、寺尾 憲、橋爪章仁、原田明、山口浩靖
自然共生高分子科学プロジェクト

本研究プロジェクトでは、持続可能な高機能材料の開発を行っている。特に金属配位結合、水素結合、静電相互作用や電荷移動錯体形成等により分子間で特異的な結合を形成できる高分子を用いて、形状記憶、自己修復、力学特性のチューニングや光エネルギーを化学エネルギーに変換可能なスマート材料を開発してきた。本研究では、電子ドナー(D)と電子アクセプター(A)の間に働く相互作用を高分子の添加により制御することに成功した。

D として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、A としてメチルビオロゲン (MV^{2+}) を選択し、ここにポリビニルピロリドン (PVP)、あるいはポリ(*N*-メチル-4-ビニルピリジニウム) (P4VPMc) を添加したときの電子移動挙動をモニターした(図1)。

PVP は TPPS または ZnTPPS と低 PVP 濃度では 1 : 1 錯体を、高 PVP 濃度では 2 : 1 錯体を形成した。PVP は TPPS および ZnTPPS との間でそれぞれ水素結合あるいは配位結合により錯体を形成することがわかった。これらの錯体形成により、TPPS または ZnTPPS の基底状態での MV^{2+} との接触が妨げられ、 MV^{2+} への長距離電子移動が可能になった¹。

TPPS と ZnTPPS は共に P4VPMc と静電相互作用で錯体を形成した。過剰量の P4VPMc の存在下では、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 P4VPMc 高分子マトリックス中で分散されることがわかった。P4VPMc 中で単一分子として分散された ZnTPPS のシステムでは、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 倍以上増加した(図2)²。高分子と D との超分子的相互作用を介して、高分子マトリックス中で A への電子移動を高効率化させることができた。

参考文献：

- [1] Cao, Y.; Takasaki, T.; Yamashita, S.; Mizutani, Y.; Harada, A.; Yamaguchi, H. *Polymers* **2022**, *14*, 1191.
- [2] Cao, Y.; Sotome, H.; Kobayashi, Y.; Ito, S.; Yamaguchi, H. *J. Photochem. Photobiol. A*, **2024**, 452, 115593.

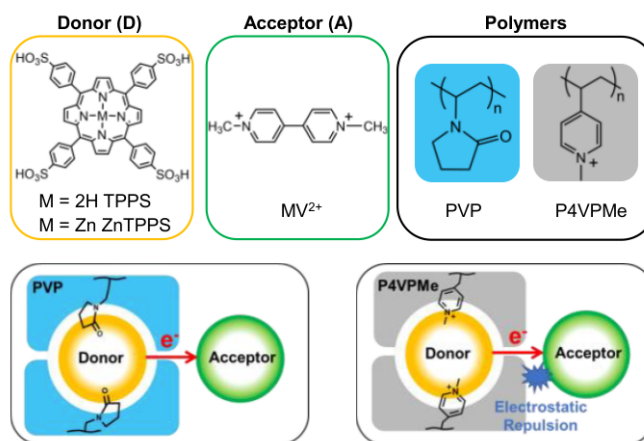


図1. 本研究で用いた電子ドナー、電子アクセプターおよび高分子の化学構造と長距離電子移動によるエネルギー変換の概念図

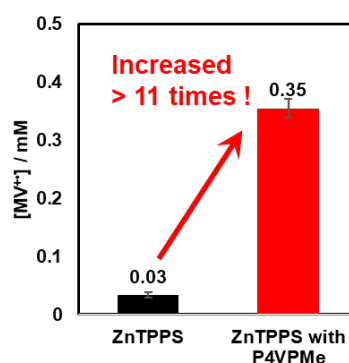


図2. カチオン性高分子添加による電子移動生成物量の増大。(左)高分子添加無し、(右)高分子存在下。

研究業績リスト

I 査読論文

Controlled Photoinduced Electron Transfer via Triplet in Polymer Matrix Using Electrostatic Interactions

Yilin Cao, Hikaru Sotome, Yuichiro Kobayashi, Syoji Ito, Hiroyasu Yamaguchi

J. Photochem. Photobiol. A, **452** (2024), 115593.

DOI: 10.1016/j.jphotochem.2024.115593

Control of Sulfur Number in Sulfur-Containing Compounds: The Effect of Base Type, Equivalent of the Base, and Reaction Solvent in Synthesizing Linear Sulfur

Ryuto Nishimura, Yuichiro Kobayashi, Ryunosuke Kamioka, Shun Hashimoto, Hiroyasu Yamaguchi

Chem. Lett., **53** (2024), upae105.

DOI: 10.1093/chemle/upae105

Self-Assembled Supramolecular Materials for Substrate Transport by External Stimuli

Xue Li, Yuichiro Kobayashi, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi

Macromol. Mater. Eng. (2024), 202400395.

DOI: 10.1002/mame.202400395

Additive-Assisted Macroscopic Self-Assembly and Control of the Shape of Assemblies Based on Host–Guest Interaction

Akihito Hashidzume, Takahiro Itami, Masaki Nakahata, Yuri Kamon, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada

Sci. Rep. **14** (2024), 20676.

DOI: 10.1038/s41598-024-71649-z

II 国際会議等における発表

Control of Photoinduced Electron Transfer via Supramolecular Complex Formation of Polymers with Electron-Donor Molecules

Hiroyasu Yamaguchi, Yilin Cao, Hikaru Sotome, Syoji Ito

Chitose International Forum 2024 (CIF24)

2024 年 9 月 3 日–4 日

Chitose Institute of Science and Technology

Functionalization of Supramolecular Complexes by Hybridization of Transition Metal Complexes with Biomolecules

Hiroyasu Yamaguchi, Yuichiro Kobayashi, Akira Harada

Chitose International Forum 2024 (CIF24)

2024 年 9 月 3 日-4 日

Chitose Institute of Science and Technology

Ⅲ 国内会議等における発表

曹藝霖, 五月女光, 伊都将司, 山口浩靖

光誘起電子移動における高分子マトリックス効果 (ポスター)

日本化学会第 104 春季年会

2024 年 3 月 18 日-21 日

日本大学船橋キャンパス

シクロデキストリンの包接現象を利用した疎水性蛍光分子の抗体への修飾とその蛍光特性
(口頭)

岩井悠馬, 小林裕一郎, 山口浩靖

日本化学会第 104 春季年会

2024 年 3 月 18 日-21 日

日本大学船橋キャンパス

重縮合による硫黄含有ポリマーの合成と硫黄数の違いによる力学特性の評価 (口頭)

神岡龍之介, 橋本駿, 西村龍人, 堀口顕義, 小林裕一郎, 山口浩靖

日本化学会第 104 春季年会

2024 年 3 月 18 日-21 日

日本大学船橋キャンパス

超分子硫黄含有ポリマーの合成とその特性

小林裕一郎, 山岸佑輝, 北野大輝, 堀口顕義, 西村龍人, 橋本駿, 神岡 龍之介, 山口浩靖
(口頭)

日本化学会第 104 春季年会

2024 年 3 月 18 日-21 日

日本大学船橋キャンパス

高効率環状ポリマー合成—シクロデキストリン誘導体との擬ポリロタキサン形成に基づく
による高濃度ポリエチレングリコールの環化反応—（口頭）

Xiao Chunlin, 小林裕一郎, 山口浩靖

日本化学会第 104 春季年会

2024 年 3 月 18 日-21 日

日本大学船橋キャンパス

逐次重合による硫黄含有ポリケトンの合成とその分解性（口頭）

橋本駿, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 73 回高分子学会年次大会

2024 年 6 月 5 日-7 日

仙台国際センター

余剰資源である硫黄を原料とした硫黄含有ポリマーの合成（口頭）

小林裕一郎, 橋本駿, 神岡龍之介, 西村龍人, 山口浩靖

第 73 回高分子学会年次大会

2024 年 6 月 5 日-7 日

仙台国際センター

抗体への蛍光分子導入における超分子錯体形成効果（ポスター）

岩井悠馬, 山口浩靖

第 73 回高分子学会年次大会

2024 年 6 月 5 日-7 日

仙台国際センター

硫黄を原料とする硫黄含有ポリマーの合成と硫黄数の違いによる物性の変化（ポスター）

神岡龍之介, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 73 回高分子学会年次大会

2024 年 6 月 5 日-7 日

仙台国際センター

高分子と電子ドナー分子との超分子錯体形成を利用した光誘起電子移動制御（ポスター）

曹藝霖, 山口浩靖

第 73 回高分子学会年次大会

2024 年 6 月 5 日-7 日

仙台国際センター

逐次重合法を用いた硫黄ポリマー合成とその特性評価(口頭)

小林裕一郎, 神岡龍之介, 橋本駿, 山口浩靖

第 70 回高分子研究発表会(神戸)

2024 年 7 月 11 日-12 日

兵庫県民会館

直鎖硫黄とジハロゲン化アルカンによる硫黄含有ポリマーの合成と連続硫黄鎖長が物性に与える影響(ポスター)

神岡龍之介, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 70 回高分子研究発表会(神戸)

2024 年 7 月 11 日-12 日

兵庫県民会館

酸化還元応答を示す金属錯体含有材料の力学特性(ポスター)

松林真伸, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 70 回高分子研究発表会(神戸)

2024 年 7 月 11 日-12 日

兵庫県民会館

シクロデキストリンの特異的な色素取り込みを利用した蛍光標識抗体の効率的な作製法(ポスター)

山口浩靖, 岩井悠馬

第 18 回バイオ関連化学シンポジウム

2024 年 9 月 12 日-14 日

つくば国際会議場

疎水性蛍光分子の抗体への修飾とその蛍光特性にシクロデキストリンが与える影響(ポスター)

岩井悠馬, 原田明, 山口浩靖

第 40 回シクロデキストリンシンポジウム

2024 年 9 月 19 日-20 日

東京大学駒場キャンパス

2,2'-ビピリジンを含む架橋材料の酸化還元特性と力学特性(口頭)

松林真伸, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 73 回高分子討論会

2024 年 9 月 25 日-27 日

新潟大学五十嵐キャンパス

硫黄を原料とした逐次重合による硫黄含有ポリマーの合成とその分解性評価(口頭)

橋本駿, 堀口顕義, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 73 回高分子討論会

2024 年 9 月 25 日-27 日

新潟大学五十嵐キャンパス

高分子材料の超分子的架橋によって誘起される刺激応答性とエネルギー変換能(口頭)

山口浩靖, 曹芸霖, 平瀬智大, 板野美咲, 小林裕一郎

第 73 回高分子討論会

2024 年 9 月 25 日-27 日

新潟大学五十嵐キャンパス

ポリスルフィドポリマーの室温水中合成とそのリサイクル特性(ポスター)

神岡龍之介, 西村龍人, 木田拓充, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 73 回高分子討論会

2024 年 9 月 25 日-27 日

新潟大学五十嵐キャンパス

主鎖中の硫黄数が異なるポリマーとカーボンプラックとの複合体の導電性および力学特性(ポスター)

松田侑大, 小林裕一郎, 北嶋奨羽, 岡弘樹, 山口浩靖

第 73 回高分子討論会

2024 年 9 月 25 日-27 日

新潟大学五十嵐キャンパス

硫黄を原料とした硫黄含有高分子材料の創製と自己修復性評価(口頭)

小林裕一郎, 橋本駿, 神岡龍之介, 西村龍人, 北野大輝, 堀口顕義, 山岸佑輝, 山口浩靖

第 73 回高分子討論会

2024 年 9 月 25 日-27 日

新潟大学五十嵐キャンパス

廃棄硫黄を原料とした硫黄含有ポリマーの低環境負荷合成法の開発(口頭)

小林裕一郎, 橋本駿, 神岡龍之介, 西村龍人, 北野大輝, 堀口顕義, 山岸佑輝, 山口浩靖

第 73 回高分子討論会

2024 年 9 月 25 日-27 日

新潟大学五十嵐キャンパス

硫黄含有ポリマーの硫黄数による物性への影響とそのリサイクル特性(ポスター)

神岡龍之介, 西村龍人, 木田拓充, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 33 回ポリマー材料フォーラム

2024 年 11 月 14 日-15 日

京都市勧業館「みやこめっせ」

単体硫黄を原料とした逐次重合による硫黄含有ポリケトン合成とその分解性評価(ポスター)

橋本駿, 小林裕一郎, 山口浩靖

第 33 回ポリマー材料フォーラム

2024 年 11 月 14 日-15 日

京都市勧業館「みやこめっせ」

硫黄含有ポリマー/カーボンブラック複合体の物性および再加工性の評価(ポスター)

松田侑大, 小林裕一郎, 北嶋奨羽, 岡弘樹, 山口浩靖

第 33 回ポリマー材料フォーラム

2024 年 11 月 14 日-15 日

京都市勧業館「みやこめっせ」

IV 著書

Biofunctional Polymer Complexes: Functional Antibody Supramolecules

Functional Macromolecular Complexes, Kimihisa Yamamoto (Editor), Hiroshi Nishihara (Editor)

Hiroyasu Yamaguchi

Royal Society of Chemistry, UK, 2024 年 11 月発行, Chapter 8, 154-172.

DOI: 10.1039/9781837675142-00154

V 受賞と知的財産

小林 裕一郎, 西村龍人, 山口浩靖

第 33 回 CERI 最優秀発表論文賞（日本ゴム協会）

二官能性アセチレン誘導体と直鎖硫黄を用いた硫黄含有ポリマーの合成

2024 年 5 月 30 日

特許名称：Host-Group-Containing Polymerizable Monomer, Polymer Material, Method for Producing Same, and Clathrate Compound and Method for Producing Same

発明者： Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi, Yoshinori Takashima, Suguru Nomimura, Hikaru Aramoto, Ryohei Ikura, Yuichiro Kobayashi, Yukie Nakamitsu

出願人： Osaka University

特許番号： 12054571

特許付与日： 2024 年 8 月 6 日

VI その他研究業績、発表文献

小林裕一郎, 山口浩靖

超分子硫黄含有ポリマー

化学と工業（日本化学会）, **77** (2024), 141.