

## 審査の結果の要旨

氏 名 桶 蔭 興 資

生体内物質を組織化させ化学物質の伝達機能を果たす代表例として光合成を行う葉緑体があげられ、これまで種々の光エネルギー変換システムが考案されている。特に水の完全光分解により水素を生成し、次世代エネルギーとして利用する試みが世界的に展開されている。分子論的観点やシステム論的観点から試みられているが、全システム化および効率化の実現は困難とされている。これに対し、光合成を行う葉緑体は、高度に階層化された電子伝達組織を持つことで高次なエネルギー変換を達成している。したがって、人工光合成の実現には、階層的に形成された構造を考慮する必要がある。本論文では、ゲルを用いて可視光誘起による電子伝達回路を持つ三次元網目構造を構築し、可視光照射により水から水素と酸素を発生する人工光合成ゲル（人工葉緑体）の実現を目指している。高分子の網目構造を利用して、光エネルギー変換回路の構成要素間における静電相互作用を制御し、電子伝達が円滑に進行するように機能分子が近接した構造が設計されている。光エネルギー変換システムに必要な4つの構成要素（酸素発生触媒： $\text{RuO}_2$ ／光増感剤： $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ／電子伝達剤：Viologen／水素発生触媒：Pt ナノ粒子）を逐次ゲル内部に導入して可視光照射実験を行い、水素発生ゲルシステムと酸素発生ゲルシステムが構築されている。本論文は、以下の6章から成る。

第1章では、本研究の背景と目的について述べている。背景となる人工光合成、および機能性ゲルに関する先行研究を紹介するとともに、バイオミメティックな観点からのマテリアル設計戦略と、人工光合成システムにゲルを用いる利点について述べている。さらに、全システム化に向けたゲルの構造設計とその高分子が反応回路に寄与するメカニズムについてまとめている。

第2章では、可視光誘起による水素発生ゲルシステムの構築について述べている。反応回路に必要な構成要素（ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ ／Viologen／Pt）をゲル内部に導入し、その内部構造の設計を行っている。まず、構成要素がゲル内部に固定化されたゲルシステムの方が溶液システムより効率的に水素を生成したことを示している。この効率化の要因として、ゲル内部における構成要素が近接された構造であることと、高分子網目による安定分散効果が働くことが議論されている。また、電子伝達部位も網目に組み込んだゲルシステムにおいて、水素生成までの電子伝達能を検証し、高分子鎖のコンフォメーション変化を駆動力とした電子伝達メカニズムが提唱されている。

第3章では、水素発生ゲルシステムにおける光反応の温度制御について述べている。本章では、外界からのエネルギー授受に着目され、温度と光がシステムに与える影響が議論されている。まず、主鎖網目に低温で水溶性となる温度応答性の高分子 poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm)を用いることで、温度の違いにより網目が光反応に及ぼす効果を検証している。低温域で可視光を照射した際は、光反応が生起して水素が生成し、高温域では、水素が生成し

なかったことを確認し、速度論的解釈がなされている。さらに、このゲルシステムにおいて、温度切り替えによる光反応の ON-OFF 制御を実現している。また、可視光照射から水素を生成するゲルシステムの変換効率（約 13%）を導出している。

第 4 章では、ナノゲル微粒子を用いて水素発生ナノシステムを構築について述べている。本章では、階層的なゲルシステムの構築に向けて、自己組織化による高次構造形成が可能なナノゲル微粒子を用い、新たな組織構造形成のプロセスを提唱している。Poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)<sub>3</sub>) nanogel の高分子網目が広がった状態で、Pt ナノ粒子を静電相互作用によりゲル内部に導入し、Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> と Pt が近接する構造を持たせて、効率的な水素発生ナノゲルシステムを実現している。

第 5 章では、可視光誘起による酸素発生ゲルシステムの構築について述べている。システムを構成する各機能団 (RuO<sub>2</sub>/Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup>) を円滑に連携させるため、アニオン性界面活性剤で分散された RuO<sub>2</sub> ナノ粒子と poly(NIPAAm-co-Ru(bpy)<sub>3</sub>) macromonomer によって複合体を作製している。まず、ナノ粒子のアニオン性表面とカチオン性分子である光増感部位の静電相互作用による効果と、高分子鎖の凝集抑制効果について議論しており、安定分散化された複合体の構造評価がなされている。この複合体を固定化したゲルにおいて可視光照射による酸素発生を確認し、円滑な電子伝達回路を内包した酸素発生ゲルシステムの構築を実現している。

第 6 章は、本研究の総括であり、本論文全体の内容をまとめるとともに、人工光合成システムにゲルを導入する有用性についてまとめられている。

以上のように本学位請求論文において、人工光合成システムの構築にゲルが有用であることが明らかにされたと同時に、人工光合成ゲルの設計によってバイオメテックマテリアル創製の新たな指針が打ち出されている。これにより人工光合成に関する研究分野をはじめ、光化学分野、機能性材料分野へ大きな波及効果をもたらすと期待される。また、地球環境問題が大きくなっている今日、エネルギー問題を解決するマテリアル創出に大きく貢献するものと期待される。よって本論文は博士（工学）の学位請求論文として合格と認められる。