

研究成果報告書

研 究 題 目		「高分子・酵素モデル錯体ハイブリット電極触媒」 の創製法の確立	実 施 年 度
			2025年度
代 表 研 究 者	所 属	山陽小野田市立山口東京理科大学 工学部 応用化学科	
	氏 名	竹山 知志 印	
1. 研究の目的・背景 カーボンニュートラル社会の実現には、CO₂の資源化ならびに水素製造技術の更なる発展が不可欠である。これらの物質変換を容易にするための触媒材料の開発では無機化合物が選択されがちであるが、社会的要請に早急に応えるためには従来と異なる観点からのアプローチも必要であると考ええる。 生体内金属酵素は、物質変換や小分子活性化を高効率・高選択的に行う『優れた触媒』である。2021年にN. Plumeréらが、導電性高分子に生体内金属酵素を担持させた「高分子・金属酵素ハイブリット電極触媒」を創製し、金属酵素の示す高効率・高選択的な物質変換を意のままにコントロールする方法を見出した。この方法では、目的とする反応に応じた金属酵素を導電性高分子に導入するのみで、対象とする酵素反応を制御することが可能であり、それゆえ高い注目を集めている。しかしながら「高分子・金属酵素ハイブリット電極触媒」の作成には、人工的合成が困難であり、高度な取り扱い技術を要する生体内金属酵素が必要不可欠であり、これが実用化への大きなハードルである。 一方で、錯体化学分野では、生体内金属酵素をモデル化した金属錯体(モデル錯体)を用いた酵素反応の模倣が盛んにおこなわれており、その知見の蓄積は膨大である。申請者は「高分子・金属酵素ハイブリット電極触媒」に使用する金属酵素を、対応するモデル錯体に置換することができれば、金属酵素を使用せずとも同様の活性を持つ電極触媒(「高分子・酵素モデル錯体ハイブリット電極触媒」)が創製できると考えた。 本研究の達成には、モデル錯体を高分子上に安定に固定化する技術が重要である。従来は物理吸着法や配位結合を利用した固定化法が用いられてきたが、錯体の脱離が課題であった。そこで本研究では、「静電相互作用」と「配位結合」を組み合わせた固定化手法を検討し、より錯体を強固に固定化できる手法を確立することを目指した。金属酵素の代わりに対応するモデル錯体を導電性高分子(レドックスアクティブフィルム)に固定化することで、「高分子・酵素モデル錯体ハイブリッド電極触媒」を創製することを目的とし、研究に取り組んだ。			

2. 研究成果及び考察（申請時の計画に対する達成度合を織込む）

まず、先行研究で報告されている「高分子・金属酵素ハイブリッド電極触媒」に用いられたビオロゲン-ポリビニルアルコール系レドックスアクティブフィルムを参考に、同様のフィルムを合成した。得られたフィルムをアニオン性銅(II)錯体のエタノール溶液に浸漬・乾燥し、金属錯体の固定化を試みた。

その結果、フィルムの着色は確認されたものの、錯体の導入量は極めて低いことが判明した。浸漬溶媒としてエタノールのほか、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、水、ジクロロメタンを検討したが、いずれにおいても導入量の顕著な向上は認められなかった。この要因として、本フィルムが極めて親水性であり、疎水的相互作用がほとんど期待できないことが挙げられる。すなわち、金属錯体とのファンデルワールス相互作用が十分に働かず、その結果、錯体の固定化が進行しなかったものと考えられる。

金属錯体が配位可能な部位と、導電性を担うビオロゲン部位を併せ持つレドックスアクティブフィルムの合成に取り組んだ。本研究では、図1に示す設計に基づき、ポリビニルアルコールに対して、イソシアネート基を導入したビオロゲン誘導体およびイソシアネート基を有するイミダゾール誘導体をジメチルスルホキシド中、ジラウリン酸ジブチルすず共存下で、室温中で反応させた。得られた高分子は透析膜により精製し、 ^1H NMR 測定により各機能部位の導入量を評価した。その結果、ビオロゲン部位の導入は確認されたものの、イミダゾール部位の導入は確認できなかった。反応溶媒や原料の仕込み比を変更して再検討を行ったが、いずれの条件においても目的とする両機能部位を併せ持つ高分子の合成には至らなかった。

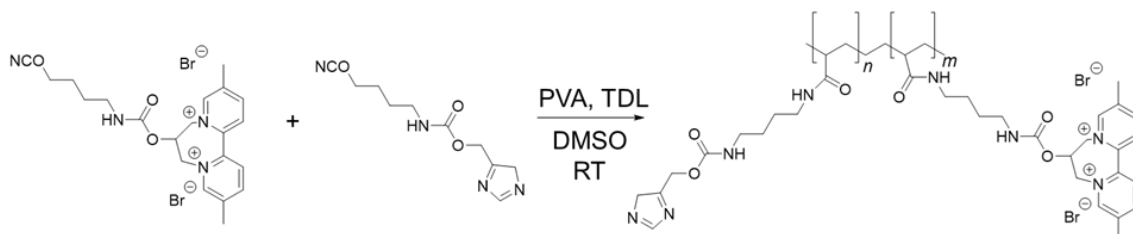


図1. 配位可能な部位と、導電性を担うビオロゲン部位を併せ持つ高分子の合成検討

本研究期間中においては、金属錯体が配位可能な部位と導電性部位を併せ持つレドックスアクティブフィルムの合成には至らなかった。しかしながら、一連の検討を通じて、導電性高分子上に金属錯体を安定に固定化するためには、金属錯体が配位可能な部位（配位サイト部位）を高分子骨格内に明確に導入することが不可欠であることが明らかとなった。

3. 経費の使用状況（申請時の計画に対する実績を記述）

申請時に購入を予定していた設備備品（グローブボックス）については、物価高騰の影響により価格が大幅に上昇し、当初予算内での購入が困難となった。そのため、研究計画および研究経費の使用内容を変更した。

代替として、試料調製に必須となる分析用精密天秤、高沸点溶媒の留去に必要な真空ポンプ一式、ならびにレドックスアクティブフィルム合成時の還流操作に用いるリフラックス用冷却水循環装置 2 台を購入した。

また、消耗品として合成用試薬および各種溶媒を購入したほか、有機合成に必要なオイルバスやマグネティックスターラーを整備し、本研究の遂行に活用した。以上のとおり、変更時に提出した支出計画に基づき、概ね計画通りに研究経費を使用した。

4. 将来展望（今後の発展性、実用化の見込み等について記述）

今後は、イミダゾール部位の導入効率向上に向けて、反応条件の最適化に加え、保護基戦略の導入や反応性の高い活性化剤の検討を行う。また、イミダゾール以外の配位子部位（ピリジン、アミン、カルボキシレート等）の導入も視野に入れ、配位様式と固定化強度の相関を体系的に評価する。これにより、導電性と配位能を両立した高機能レドックスアクティブフィルムの確立を目指す。

配位サイトと導電性を併せ持つレドックスアクティブフィルムの創製が実現すれば、多様な金属錯体を安定に固定化できる基盤材料となることが期待される。すなわち、所望の物質変換反応に活性を示す金属錯体を選択的に導入することで、目的反応に応じた電極触媒の設計が可能となる。これにより、本手法はさまざまな物質変換反応に対応可能な電極触媒開発の共通プラットフォームとして発展することが期待される。

5. 成果の発表（学会での発表、学術誌への投稿等を記載。予定を含む）

- ・今年度の日本化学会春季年会(107 回年会)で研究成果を発表予定している。

公益財団法人中国電力技術研究財団
試験研究および産業に関する調査・研究 会計報告書

所属・役職 山口東京理科大学 工学部 応用化学科 助教

氏 名 竹山 知志 印

研究題目 「高分子・酵素モデル錯体ハイブリット電極触媒」の創製の確立

に関する 2025 年 3 月 27 日～2026 年 3 月 27 日の会計を
以下のとおり報告いたします。

(単位：円)

費 目	品 名	決 算 額	使 途 ・ 内 訳 等
消耗品	tert-Butyl(formylpyridinyl)carbamate	49,500	合成用試薬
消耗費	ピバロイルクロリド他	22,649	合成用試薬
消耗品	tert-Butyl-dimethylamino-2-hydroxybenzaldehyde 他	56,683	合成用試薬
消耗品	2,6-ジアセチルピリジン他	6,666	合成用試薬
消耗品	ヘキサメチレンジイソシアナート他	37,015	合成用試薬
消耗品	Fine オイルバス 2 基、スターラー 1 台	199,617	実験用器具
消耗品	ポリ(ビニルアルコール)(n=約 1700)	1,738	合成用試薬
消耗品	マイティ・スターラー 2 台	123,640	実験用器具
消耗品	電気化学用品消耗品一式	178,381	実験用器具
消耗品	5,5-ジメチル-2,2'-ピリジン	6,853	実験用器具
消耗品	Fine オイルバス 1 基, スターラー1 台	217,922	実験用器具
消耗品	キムタオル 茶色 4 つ折りタイプ	976	実験用器具
設備備品	リフラックス用冷却水循環装置 2 点	241,120	合成用装置
設備備品	真空ポンプ一式	407,990	合成用装置
設備備品	電子天秤一式	349,250	分析用装置
合		1,900,000	

・費目・品名については、設備備品・消耗品・借料損料・資料費・旅費
など**助成申込時の費目に沿って購入品等**を記載してください。