

## 人工光合成回路を内包する高分子システムの自己集合挙動

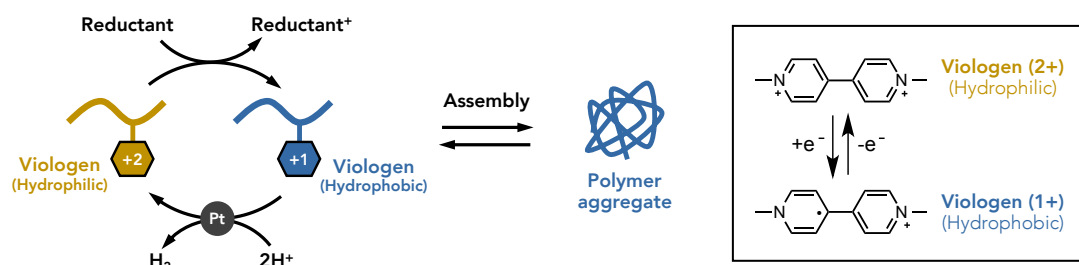
(東大院工) ○榎本 孝文・秋元 文・吉田 亮

Self-assembling Behavior of Polymer Systems Conjugated with Artificial Photosynthetic Circuits (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○Takafumi Enomoto, Aya M. Akimoto, Ryo Yoshida

Living systems are maintained by out-of-equilibrium self-assemblies driven by chemical reactions which control the association and dissociation of building blocks. In this work, we designed a viologen-containing polymer for constructing the out-of-equilibrium self-assembly system driven by a catalytic hydrogen evolving reaction. Due to their excellent electron storing ability, viologens are widely used as electron mediators for artificial photosynthetic systems, such as photochemical hydrogen evolving systems. We revealed that the viologen-containing polymer shows redox-responsive self-assembling behaviors in water at a constant temperature. In the presentation, the self-assembling behaviors of the viologen-containing polymers coupled with the hydrogen evolving reaction will be discussed.

**Keywords** : Self-assembly, Stimuli-responsive polymer, Out-of-equilibrium, Artificial photosynthesis

生体は外界から取り入れた養分をエネルギー源として個体の構造を維持する、非平衡な分子集合体である。平衡系における自己集合では熱力学的な安定性によって集合体の構造が一意的に決定されてしまうのに対し、非平衡な自己集合体ではエネルギーの流入量によってその形成と崩壊を制御することが可能であるため、高い時空間制御性を有している。本研究では、酸化還元応答性部位を持つ高分子の相転移を水の還元反応と共役させることによって、外界から供給されるエネルギーを消費しながら自己集合する高分子システムの構築に成功した (**Figure 1**)。まず、温度応答性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide)(PNIPAAm)を主骨格とする高分子に、可逆的な酸化還元特性を有するビオロゲン骨格を導入することで、酸化状態に応じて凝集状態を変化させる酸化還元応答性高分子を合成した。ビオロゲン化合物はプロトン、還元剤および白金触媒の共存下において良い電子受容体として作用し、水素発生反応の進行を促進させることが知られている。還元剤によるビオロゲン骨格の還元と、白金触媒によるビオロゲン骨格の酸化が競合する水素発生反応条件下において、ビオロゲン含有高分子は還元力を消費しながら定常的に自己集合体を形成することが明らかになった。



**Figure 1.** Schematic illustration of self-assembling processes of viologen containing polymers coupled with a hydrogen evolving reaction.