

側鎖型液晶高分子を利用した新規光合成モデル

姫路工業大学工学部

遊佐真一

側鎖型液晶高分子を利用した新規光合成モデル

1. 研究の背景と目的

人類が抱えている最も重大で早急に解決すべき課題としてエネルギー問題が挙げられる。現在は石油・石炭などの化石燃料に依存しているが、これらのエネルギーには限りがある。そこで我々は新しいエネルギーを獲得する必要があるが、最終的にクリーンで安全なエネルギー源として考えられるのは、太陽光エネルギーしかないと思われる。しかしながら、太陽光を化学エネルギーに変換する際のロスが大きいと、コストの点から考えて太陽光エネルギーは化石エネルギーを上回ることは出来ないのが現状である。化石燃料に余裕がある間に、太陽光を効率良く化学エネルギーに変換する技術の開発が望まれる。

そこで、太陽光エネルギーの変換方法として植物の行う光合成に着目した。光合成のエネルギー移動を利用した集光と、高効率の電荷分離を模倣した人工エネルギー変換技術の確立こそが、エネルギー問題解決のための第一歩となる。光合成は、太陽光エネルギーを化学エネルギーに変換するまでに、いくつかのステップを経ている。実際の光合成では、タンパク質中で位置と配向の制御されたクロロフィルが光を吸収し、エネルギー移動を繰り返すことによって、反応中心のクロロフィルに達し、ここで電荷分離を行うことが知られている。¹⁾

ところで側鎖型液晶高分子はその側鎖にメソゲン以外の機能性基を導入することができるので、新たな機能発現が期待される高分子である。側鎖型液晶高分子の側鎖にクロモホアを導入することにより、液晶状態でクロモホアを孤立して液晶ドメイン内に取り込ませることができれば、図1に示すようにクロモホア間の相互作用を抑制できる。さらに、電子や励起エネルギーの受容体分子をクロモホアと共に液晶中に組み込むことにより、距離や配向の制御された高効率の電子移動や、エネルギー移動系を構築できる可能性がある。

本研究では高分子液晶のミクロ相を用いてクロロフィルのモデル化合物で合成の容易なピレンを液晶スタック中に閉じ込めることにより、クロモホア間の距離の制御を試みる。

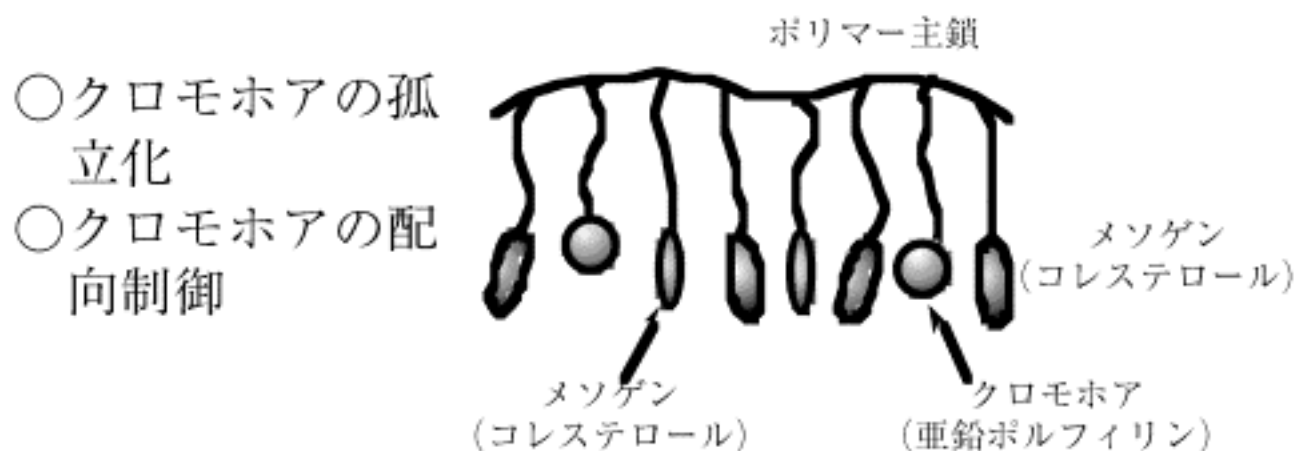


図1 側鎖型液晶高分子中にクロモホアを導入したときに期待される効果

2．研究方法・研究内容

メソゲンとして可視光に対して安定なコレステリル基を選択し、クロモホアとして合成が比較的容易で、蛍光情報からクロモホアのまわりの微環境を調べることが可能なピレンを選択した。メソゲンであるコレステリル基を屈曲性のメチレンスパーサーを介して側鎖結合したメタクリレート型のモノマーとクロモホアであるピレンを側鎖結合したメタクリレート型のモノマーを合成した。²⁾ これらのモノマーを様々な割合で仕込みランダム共重合を行うことにより図2に示す構造の共重合体を合成した。

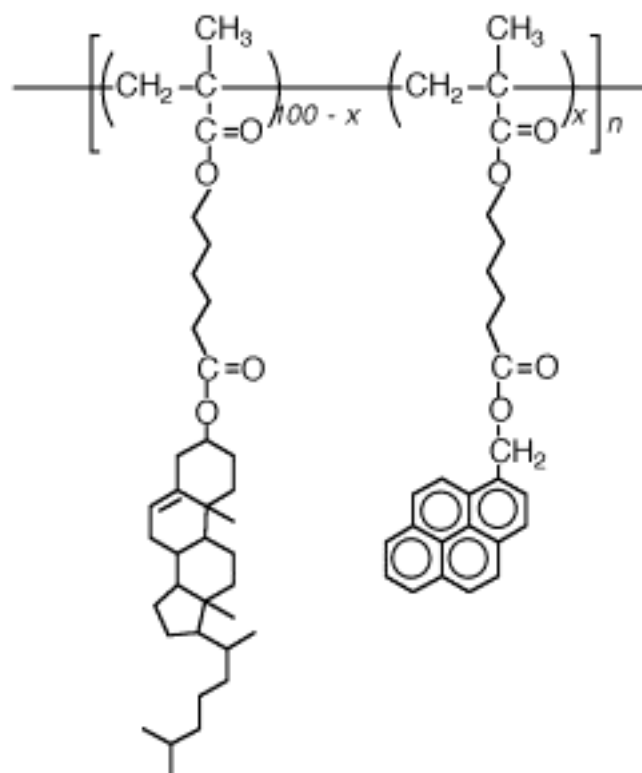


図2 ポリマーの構造

効率よく光を集光するには、ポリマー中のクロモホアのコンテンツを高くする必要がある。しかし、ポリマー中のクロモホアのコンテンツを高くすると、クロモホア間の距離や配向制御が困難となり、クロモホア間の無秩序な相互作用が起こると予想されるので、クロモホア間の相互作用が起こり始めるコンテンツをピレンの蛍光情報から調べた。

3．研究結果

合成したポリマーの分子量と分子量分布、ポリマー中のピレンのコンテンツを表1にまとめて示した。

表1 ポリマー中のピレンのコンテンツと分子量、分子量分布、エキシマ発光の相対強度 (I_e/I_m)

f_{Py} in feed (mol-%)	f_{Py} in polymer (mol-%)	M_n	M_w	M_w/M_n	I_e/I_m	
					Non-annealed film	Annealed film
0	0	32 600	59 000	1.83		
1	1.0	23 700	41 100	1.73	0.03	0.03
5	5.0	28 700	52 300	1.82	0.06	0.05
10	9.9	20 500	37 400	1.83	0.17	0.12
20	20.0	15 900	35 100	2.20	0.60	0.45
40	40.3	16 800	36 300	2.16	4.01	4.45
60	61.2	18 700	38 200	2.04	14.0	16.3
80	82.2	20 600	39 700	1.92	27.8	29.1
100	100	13 400	26 400	1.97	32.3	46.9

各モノマーの単量体反応性比はコレステリル基を含むモノマー (r_1) が1.01でピレニル基を含むモノマー (r_2) が1.07だったので、得られたポリマーは完全なランダム共重合体であった。

合成した各ポリマーの液晶性を調べるためにDSC測定と偏光顕微鏡観察を行った。図3に各ポリマーのDSCの測定結果から得られた転移温度をポリマー中のピレンのコンテンツに対してプロットした図を示す。ポリマー中のピレンのコンテンツが40 mol %以下の場合にはDSCと偏光顕微鏡観察で、液晶相が観測されたが、コンテンツが40 mol %を超えると液晶相は観測されなくなった。

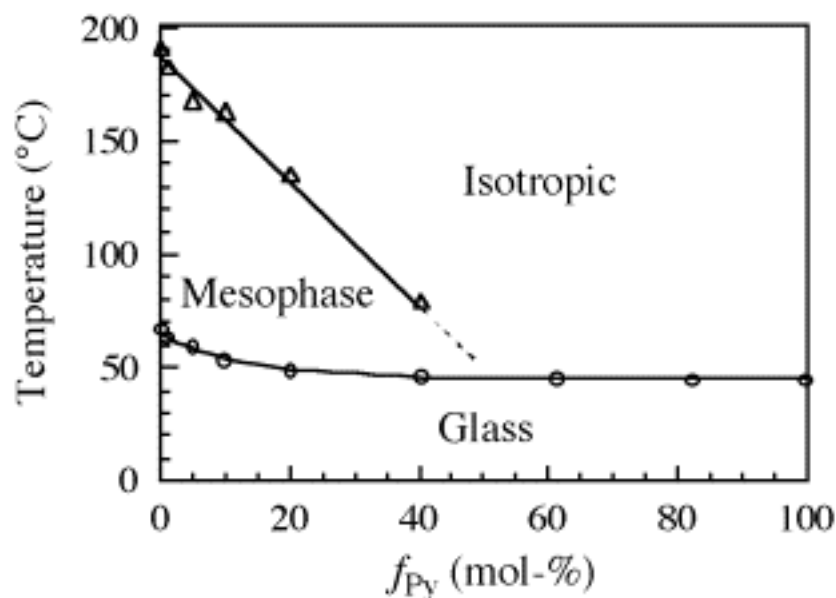


図3 ポリマー中のピレンのコンテンツ (f_{Py}) と相転移温度の関係

本研究でクロモホアとして用いたピレンは励起一重項状態のピレンと基底状態のピレンとの間で励起二量体（エキシマ）を形成することが知られている。³⁾エキシマからの発光は通常モノマー発光より長波長側に観測される。ポリマー側鎖に導入したピレンが液晶ドメイン中に孤立して取り込まれていることを確認するためにポリマーのフィルムを作製し、アニールすることによりポリマーを液晶状態にし、すばやく室温にもどすことで液晶状態を凍結保持させた。このフィルムの蛍光スペクトルを測定し、ピレンのモノマー発光に対するエキシマ発光の相対強度 (I_e/I_m) の変化を調べて表1にまとめて示した。図4には典型的なポリマーフィルムの蛍光スペクトルの例を示した。ポリマー中のピレンのコンテンツが1 mol %の場合はエキシマ発光はほとんど観測されず、アニール前後でピレンの蛍光スペクトルに変化は見られなかった、一方、ポリマー中のピレンのコンテンツが20 mol %のポリマーの場合は、アニールを行うと未処理のフィルムに比べてエキシマの相対発光強度の減少が観測された。これは、ピレンがコレステリル基の形成する液晶ドメイン中に孤立して取り込まれ、ピレン間の相互作用が抑制されたためだと考えられる。また、ポリマー中のピレンのコンテンツが40 mol %を超えると、アニールを行ってもエキシマ発光の相対強度の減少は観測されなかった。したがって、クロモホア間の相互作用を液晶ドメインにより抑制するためには、ポリマー中に導入できるクロモホアのコンテンツは20 mol %以下に抑える必要があることが確認できた。

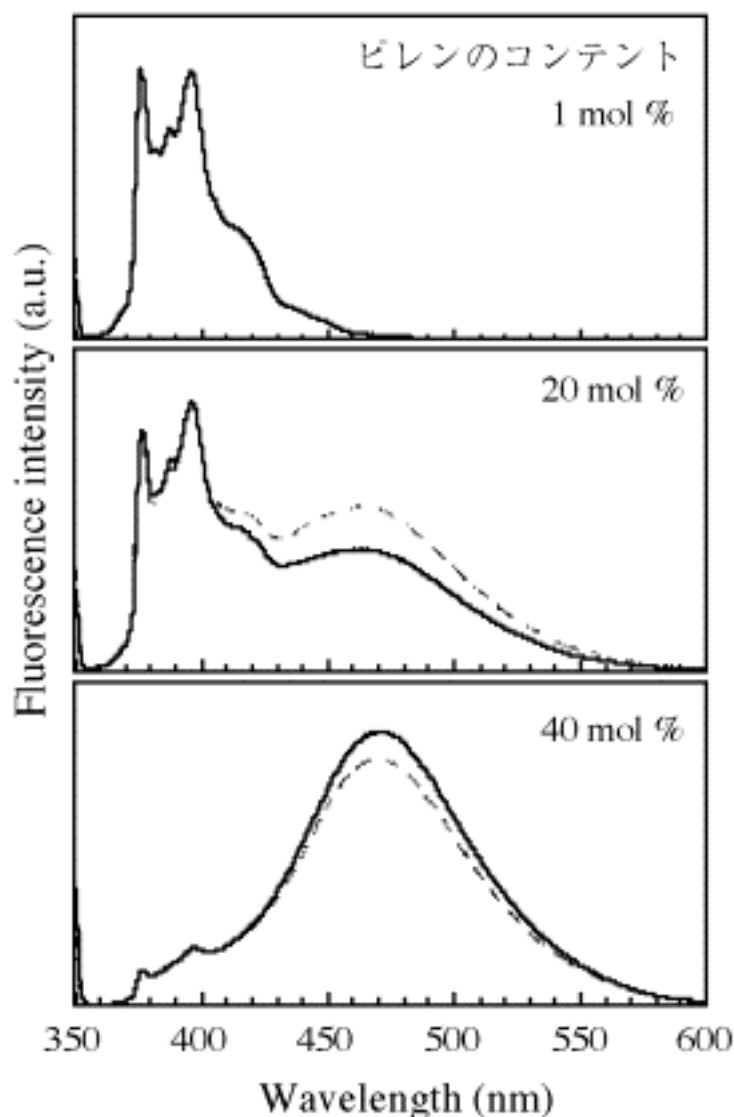


図4 ポリマーフィルムの蛍光スペクトル 実線：アニール後、破線：アニール前

4．研究がもたらす効果および波及効果

コレステリル基を側鎖に含む側鎖型液晶高分子中にメソゲンではないクロモホアを導入すると、程度クロモホア間の相互作用を抑制できることが確認された。したがって今後研究が進展し、クロモホアとしてクロロフィル等を用いることが可能になれば、側鎖型高分子液晶中での距離と配向の規制された集光系と電荷分離状態の達成が可能となり人工光合成系構築が期待される。

5．謝辞

本研究における蛍光測定およびデータの解析には、大阪大学大学院大学理学部森島洋太郎教授の御指導と研究室の方々の御協力を得ました。ここに心から感謝致します。

6 . 参考文献

- 1) 宮地重遠、現代植物生理学 1 光合成、朝倉書店、東京 (1999)
- 2) S. Yusa, M. Kamachi, Y. Morishima, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 37, 47 (1999)
- 3) J. B. Brinks, Acta Physica Polonica, XXXIV, 603 (1968)