

研究シーズ探索プログラム 研究課題別評価書

1. 研究課題名

人工光合成を目指した高配向集光アンテナ薄膜の創製

2. 研究代表者

浅岡 定幸 (京都工芸繊維大学 大学院工芸科学研究科 准教授)

3. 研究シーズ探索成果の概要

側鎖に液晶部位を有する両親媒性ブロック共重合体薄膜の高規則性のシリンダー型マイクロ相分離構造を「骨格」として、共重合体の親・疎水鎖の連結点に位置選択的に機能性分子を導入することにより、相分離界面に機能性分子を高配向集積化する手法を確立した。これにより、ポルフィリンをシリンダー界面に集積化し、植物の光合成の初期過程を担う、クロロフィルが環状または管状に配列した集光アンテナを模した構造体を、薄膜中に作製することに成功した。得られた薄膜においては、ナノシリンダー構造に伴って光電流の顕著な増大が確認され、効率的な光捕集・電荷分離が達成されていることが示唆された。

4. 研究シーズ探索のねらい

天然の光合成反応中心には、クロロフィルが管状または環状に規則正しく配列した組織体が存在することが明らかにされており、長寿命のエネルギー移動・電荷分離状態を生成させる鍵として注目されてきた(図 1)。反応の素過程を理解するため、これまでに様々な超分子組織体が合成されてきたが、溶液中で特性を評価するに留まっており、固体膜中に決められた位置に一定の距離を保って配置する手法が確立されておらず、これらをそのままデバイス化することは非常に困難であった。

本研究では、側鎖に液晶部位を有する両親媒性ブロック共重合体薄膜の高規則性のシリンダー型マイクロ相分離構造を「骨格」として、その相分離界面にポルフィリンを固定することにより管状または環状に配列させ、同時に膜中でこれらを高配向集積化させることによって、集光アンテナ薄膜の作製法を確立することを目的とした。将来的には、生ずる長寿命励起子をエネルギー源として、シリンダー内を透過する物質を反応基質とする、立体的に規制されたナノサイズの空間を反応場とした基質選択的かつ立体選択的な物質変換反応への展開を目指すものである。

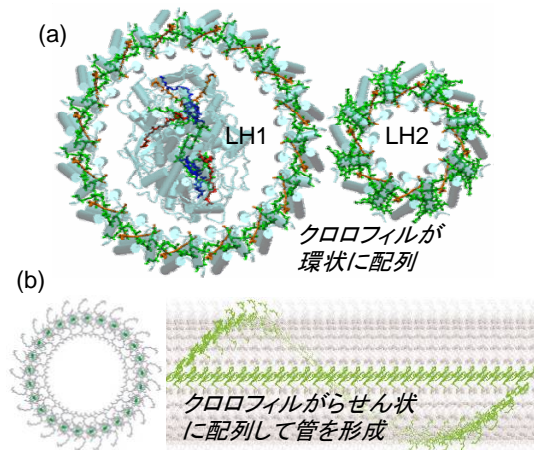


図 1 天然の光合成集光アンテナの構造
(a) 紅色光合成細菌の Bchl 環状配列 (b) 緑色光合成細菌のクロロゾーム内のロッドエレメント

5. 研究シーズ探索の方法と成果

5. 1 方法

これまでに我々は、側鎖に液晶メソゲンを有する両親媒性液晶ブロック共重合体を合成し、液晶の配向性を利用することで、薄膜中で極めて規則性の高いシリンダー型のマイクロ相分離構造を得ることに成功した。またこのポリエチレンオキシド(PEO)のシリンダードメインは最大 3 μm の膜厚を垂直に貫通しており、膜の深さ方向にも非常に規則的な構造を有している(図 2)。このマイクロ

相分離構造は以下の特徴を有している。

- (a) 基板によらず、「塗って」「熱処理」するだけで、極めて高い再現性で高規則性のマイクロ相分離構造を与える。
- (b) 極めて広い体積分率範囲でヘキサゴナルシリンダー型の相分離構造を与える。
- (c) 側鎖に導入した液晶の配向に基づき、シリンダーの配向方向が制御される。
- (d) 液晶部がスメクチックレイヤー構造を形成している。

ここで親・疎水ブロックの連結点(赤丸)に着目すれば、界面に位置し、さらにスメクチックレイヤーに従って層状に配列しているものと考えられる。従って、この連結点にポルフィリンを位置選択的に導入すれば、ポルフィリンが環状または管状に配列した構造体を、一定の距離を保って整然と配置したナノチャンネルが、簡便に作成できものと考えられる(図3)。

本研究では、この両親媒性液晶ブロック共重合体を基に、親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した種々のブロック共重合体を設計・合成し、薄膜中において、ポルフィリンをシリンダー型の相分離界面に沿って位置選択的に集積化することを試みた。また、得られた薄膜の光エネルギー捕集・電荷分離能について、薄膜中でのポルフィリンユニットの分光学的特性と、単極での光電流特性を評価した。

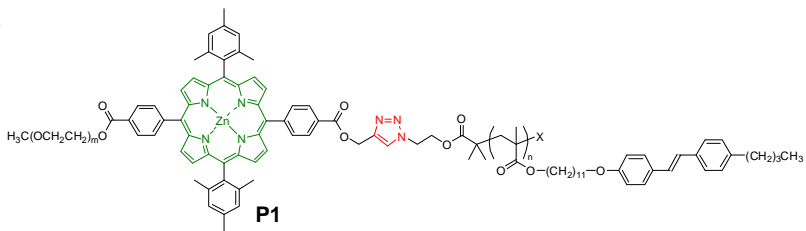
5.2 成果

(1) 親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体の分子設計

① 直鎖状ブロック共重合体

両親媒性液晶ブロック共重合体の親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入したP1についてはすでに合成に成功しており、

ポルフィリンを持たないブロック共重合体に比べ規則性は劣るものの、基板に対して垂直配向したシリンダー型のマイクロ相分離構造を与えることが判っている。この



共重合体では連結点の構造がやや複雑であるため、構造規則性を向上させるためには、連結点の構造をより単純化する必要があるものと考えた。そこで本研究ではまず、親・疎水鎖をポルフィリンの直近で Huisgen 1,3-環化付加反応によって連結することによって、P1 の二つの芳香環を削減した構造を有する P2 の合成を試みた。

図4に示した合成経路によって、反応性の異なる保護基(SiMe₃とSi^tPr₃)を導入した2つのエチニル基を5,15位に有するポルフィリンを合成し、まずSiMe₃基を選択的に脱保護した後、Huisgen反応によって親水性のPEO鎖を導入することに成功した。次いでSi^tPr₃基を脱保護し、疎水鎖の導入を試みたが、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)において分子量の増大が認められず、反応が進行しないことが判った。ポルフィリンにジ^tBuフェニル基を導入したことによって疎水

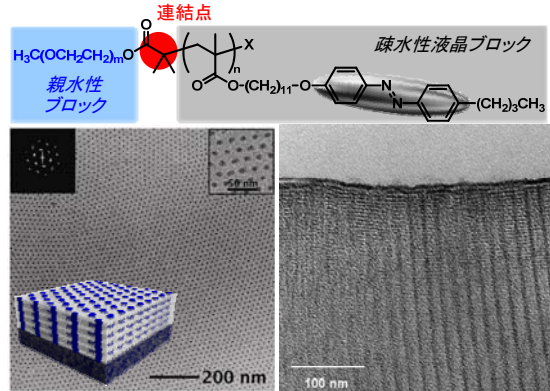


図2 両親媒性液晶ブロック共重合体の高規則性マイクロ相分離薄膜(左)とその断面(右)の透過型電子顕微鏡像(PEOドメインをRuO₄により選択染色)

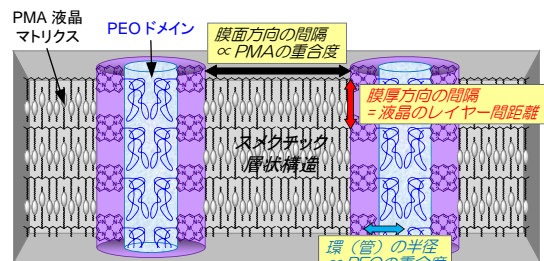


図3 連結点にポルフィリンを導入したブロック共重合体薄膜のマイクロ相分離構造: 管状のシリンダー界面に沿ってポルフィリンが環状または管状に配列

性が増していることから、PEO の導入によって両親媒性となってミセルを形成し、反応を阻害している可能性がある。今後、PEO 鎖の導入に先立って疎水鎖を導入する合成法を検討することによって、この点を明らかにする必要がある。

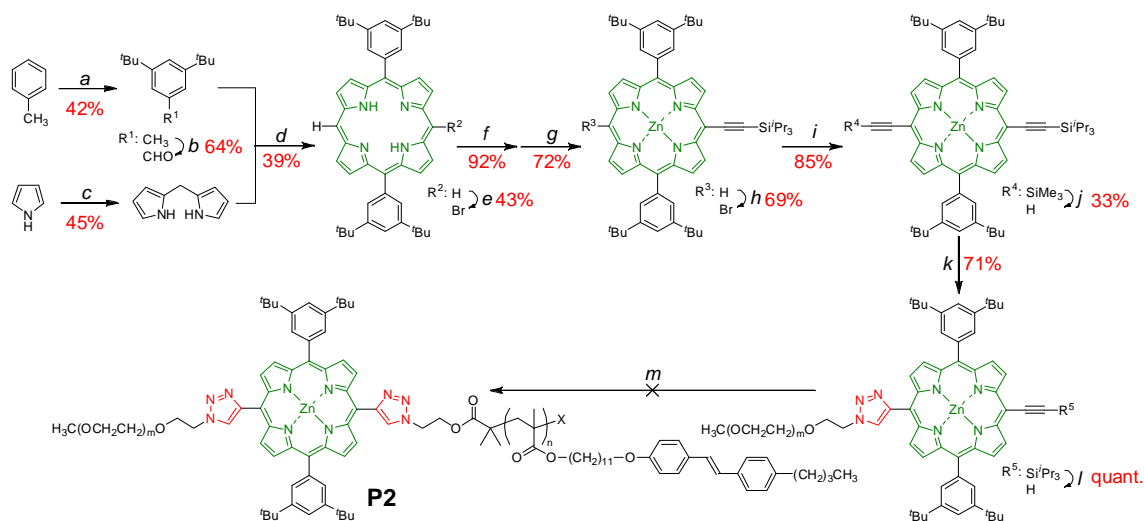


図 4 親・疎水鎖の連結点にポルフィリンを導入した直鎖状ブロック共重合体 **P2** の合成経路

(a) $t\text{BuCl}$, AlCl_3 ; (b) (1) NBS , BPO/CCl_4 ; (2) $\text{HMTA}/\text{MeOH}-\text{H}_2\text{O}$; (c) paraformaldehyde, TFA ; (d) (1) $\text{TFA}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (2) DDQ ; (e) NBS/CHCl_3 ; (f) $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{CHCl}_3-\text{MeOH}$; (g) $t\text{Pr}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$; (h) NBS/CHCl_3 ; (i) $\text{Me}_3\text{Si}-\text{C}\equiv\text{CH}$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, CuI , $\text{Et}_3\text{N}/\text{THF}$; (j) $2\text{M NaOHaq}/\text{THF}$; (k) $\text{H}_3\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})_{124}\text{N}_3$, CuBr , $\text{PMDETA}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; (l) $\text{TBAF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; (m) $\text{N}_3-\text{PMA}(\text{Stb})_{47}$, CuBr , $\text{PMDETA}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$.

② ポルフィリンを核とする星形ポリマー

直鎖構造ではポルフィリンはポリマー鎖内で自由回転できるため、相分離界面に対する相対位置を規定することは困難である。そこで図 5 のように親水性と疎水性ブロックを各 2 本有する共重合体を用いれば、2 本の疎水性ブロックが同一のスプレック層に取り込まれることから、ポルフィリンの配向方向をより精密に制御できるものと考えられる。本研究では、5,15 位に親水鎖を導入したポリマー **P3** と 5,10 位に導入したポリマー **P4** の合成を試みた。

図 6 に示した各ステップの反応条件を最適化することにより、**P3** を比較的高い収率で合成する経路を確立した。一方、**P4** については、図 7 に示した経路によって合成を検討しているが、5,15 位にエチニル基とメキシカルボニルフェニル基を有する非対称なポルフィリンを合成するステップ c と、鈴木カップリングを経るステップ h の収率が低く、さらに反応条件の検討を要する。

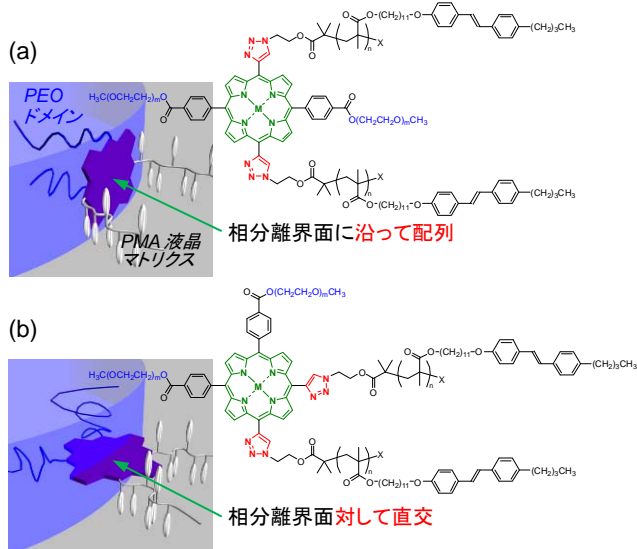


図 5 親疎水各 2 本鎖を導入した両親媒性星形ポリマーにおけるポルフィリンの相分離界面での配向方向

(a) 5,15 位、(b) 5,10 位に親水鎖を導入した場合

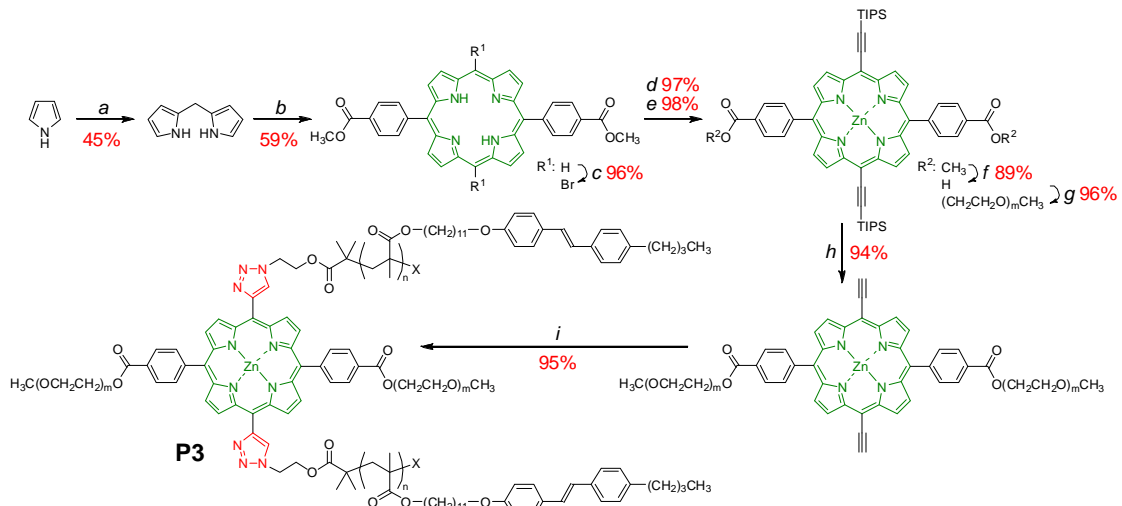


図6 5,15 位に親水鎖を有するポルフィリンを核とする星型ポリマーP3の合成経路

(a) paraformaldehyde, TFA; (b) (1) methyl 4-formylbenzoate, TFA/CH₂Cl₂; (2) DDQ; (c) NBS/CHCl₃-pyridine; (d) Zn(OAc)₂·2H₂O/CHCl₃-MeOH; (e) TIPS-≡, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Et₃N/THF; (f) 2M NaOHaq/THF; (g) (1) 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazole, *N*-methylmorpholine/CH₂Cl₂, (2) H₃C(OCH₂CH₂O)₁₂₄OH, DMAP; (h) TBAF·3H₂O/CH₂Cl₂; (i) N₃-PMA(Stb)₄₇, CuBr, PMDETA/CH₂Cl₂.

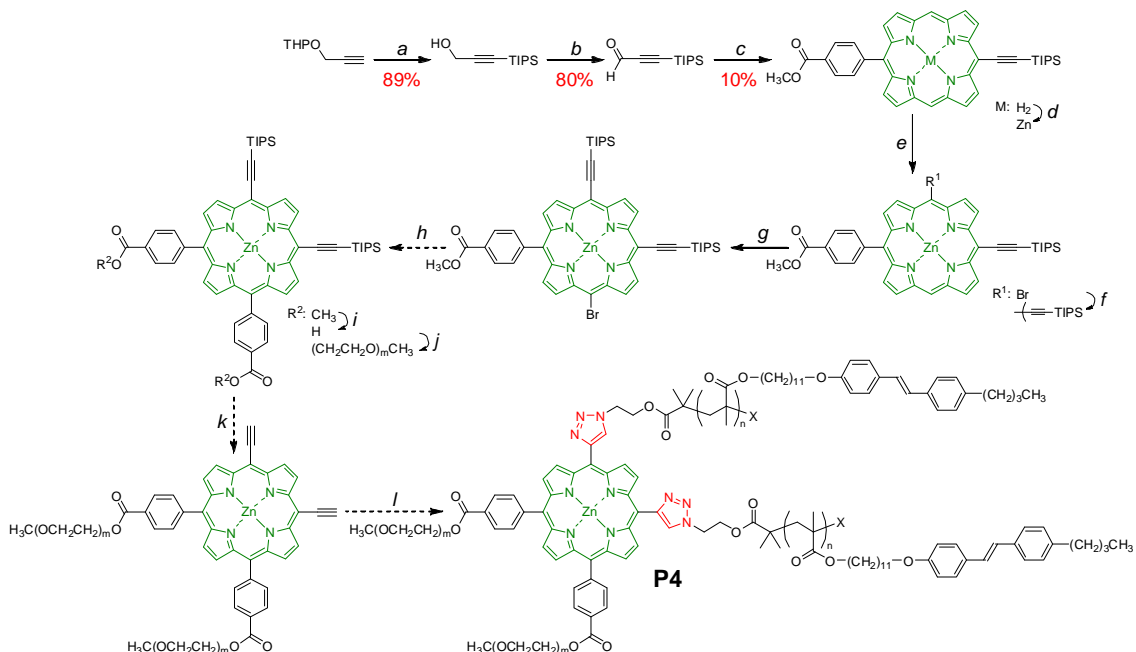


図7 5,10 位に親水鎖を有するポルフィリンを核とする星型ポリマーP4の合成経路

(a) (1) *n*BuLi/THF, (2) TIPS-Cl, (3) PPTS/MeOH; (b) Dess-Martin Periodinane/CH₂Cl₂; (c) (1) dipyromethane, methyl 4-formylbenzoate, TFA/CH₂Cl₂; (2) DDQ; (d) Zn(OAc)₂·2H₂O/CHCl₃-MeOH; (e) NBS/CHCl₃; (f) ⁱPr₃Si-C≡CH, Pd(PPh₃)₂Cl₂, CuI, Et₃N/THF; (g) NBS/CHCl₃.

(2) 製膜条件の最適化

本研究のブロック共重合体は両親媒性であることから、製膜時に用いる溶液の濃度条件(2~4wt%)ではミセルを形成している。製膜直後においてすでに不規則ながらマイクロ相分離構造を形成していることを確認しており、製膜溶液中のミセルの均一性が初期のナノ構造の均一性に直接反映されるものと考えられる。図2に示したような高規則性のマイクロ相分離構造は、液晶鎖の等方性転移点以上で熱処理することによって形成されるが、この時点でポリマー鎖が大きく移動することはもはや困難であり、生成するナノ構造の規則性は製膜直後の初期構造により大きく依存する

ものと考えられる。従ってより均一なミセルを形成させるためには、一旦臨界ミセル濃度以下の溶液を調製し、これを所定の濃度まで濃縮して製膜溶液を調製することが望ましい。

P1 はポルフィリンを有するため、ポルフィリンを持たないポリマーに比べ凝集性が高く、紫外可視吸収スペクトルを用いた散乱測定によって、臨界ミセル濃度は 10^{-5} M 程度であることが明らかとなった。そこでクロロベンゼン中に 10^{-5} M 濃度

で **P1** を十分に溶解させた後、2wt%まで濃縮して製膜溶液を調製し、これを基板上にスピコートしたところ、熱処理後の薄膜においてシリンダードメインの規則性が大幅に改善された(図 8a)。さらに透過型電子顕微鏡(TEM)像によれば、各シリンダーの周囲にポルフィリンの存在位置を示すものと考えられる、薄く染色された部分が観測された。

P3 についても同様の条件で製膜を試みたところ、シリンダー構造の形成は確認されたものの、配向方向が不均一なマルチドメイン構造が観測された(図 8b)。**P3** では 10^{-5} M クロロベンゼン溶液中においても散乱が認められ、**P1** よりも凝集性が高く、さらに低濃度まで希釈する必要があることが示唆された。今後、さらに溶媒の種類を含む製膜条件の最適化が必要である。

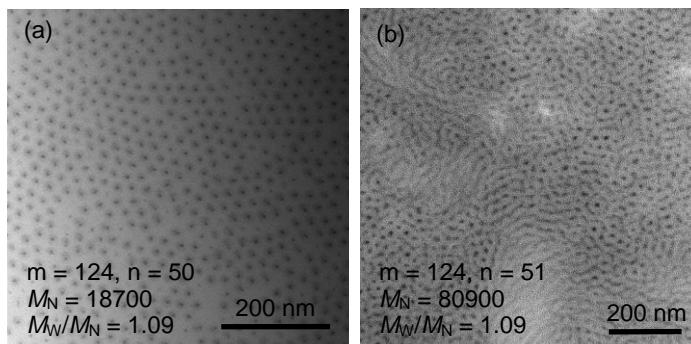


図 8 ポルフィリンを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体薄膜の TEM 像(PEOドメインを選択染色したもの)

(a) 直鎖状ブロック共重合体 **P1**; (b) 星型ポリマー **P3**

(3) 薄膜の分光学的特性と光電流測定

相分離界面に導入したポルフィリンの会合状態を評価するため、紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光スペクトルの測定を行った。

紫外可視吸収スペクトルにおいて、**P1** では 420 nm 付近に亜鉛ポルフィリンのシャープな Soret 帯が観測された。溶液中および薄膜中での熱処理前後で波長のシフトや広幅化が認められず、ポルフィリンは会合体を形成していないことが示唆された。一方 **P3** では、420 nm より長波長側にブロードな Soret 帯が観測された。ポルフィリンが J-会合体を形成した場合や軸配位子が配位した際には、Soret 帯が長波長シフトすることが知られており、ポルフィリン間に何らかの相互作用があるものと考えられる。また蛍光スペクトルにおいて、**P1** については熱処理前後で発光強度が大きく減少していることから、蛍光量子収率が減少しており、熱処理後の薄膜では励起エネルギー移動が促進されている可能性が示唆された。さらに **P3** では発光そのものが観測されなかったことから、会合体を形成することによって、よりエネルギー移動が促進されている可能性がある。

次に ITO 基板上に **P1** および **P3** の薄膜を作製し、光電流測定を行った。比較として、同じ重合度の親・疎水鎖からなるポルフィリンを持たないブロック共重合体(PEO-Stb)と、これに **P1** と同濃度の ZnTPP を混合して作製した薄膜についても測定を行った。照射光源としては、Xe ランプを光源とする分光照射装置を用い、ポルフィリンの Soret 帯に対応する 427 nm 単色光 (10 mW/cm^2) を照射した。薄膜と接触させる電解液として、電子受容体となるメチルビオロゲン(MV)を 10 mM 含む

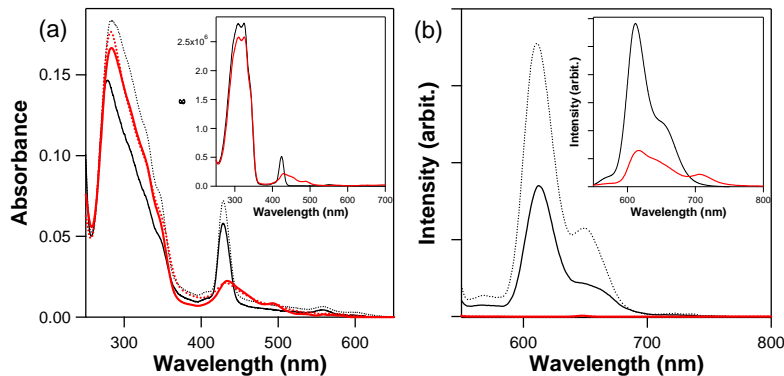


図 9 ポルフィリンを導入した両親媒性液晶ブロック共重合体の(a)紫外可視吸収および(b)蛍光スペクトル (赤線) **P1**, (黒線) **P3**; (破線) 熱処理前および(実線)後の薄膜のスペクトル。併せてクロロホルム溶液中のスペクトルをそれぞれ図中右上に示した。

NaCl 水溶液を用い、対極に白金ワイヤ、参照極に Ag/AgCl を用いた 3 極式の構成で測定を行った。

図 10 に示したように、PEO-Stb では光電流は観測されず、これに ZnTPP を P1 と同じ濃度になるように加えたものでも、わずかな光電流応答しか観測されなかった。これに比べ P1 では顕著な光電流の増大が認められた。薄膜表面の AFM 観察により、これらの薄膜は、いずれも垂直配向シリンダー型のマイクロ相分離構造を形成していることを確認しており、薄膜内部での MV の拡散速度は同程度であるものと考えられることから、P1 においてポルフィリンを相分離界面にポルフィリンを位置選択的に集積化することによって、集光・電荷生成効率が向上したものと考えられる。薄膜表面の AFM 像によれば、P3 ではシリンダーの配向方向が完全に垂直に制御できておらず、その結果 P1 よりも低い光電流値を示したものと考えられる。今後、製膜条件を最適化することによって、完全垂直配向を実現できれば、シリンダー内部での MV の拡散速度が向上し、光電流特性が改善されるものと考えられる。

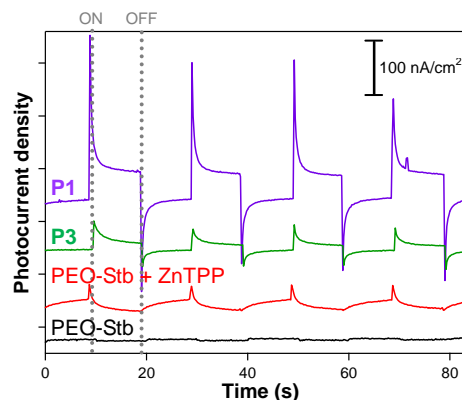


図 10 両親媒性液晶ブロック共重合体薄膜の光電流特性 (紫)P1; (緑)P3; (黒)P1 と同じ重合度の親疎水鎖からなるポルフィリンを持たないブロック共重合体; (赤)これに P1 と等量の ZnTPP を添加したもの

6. 自己評価

両親媒性液晶ブロック共重合体薄膜の高配向性シリンダー型マイクロ相分離構造を維持しつつ、その相分離界面に位置選択的にポルフィリンを集積化することによって、環状または管状に配列させるという当初の開発目標はほぼ達成できたものと考えている。ポルフィリンユニット間の会合状態や相対配置の精密制御には未だ至っていないが、直鎖型と星型ポリマーとは異なる会合状態をとることが明らかとなっており、今後分子設計をさらに詳細に検討する必要がある。長寿命励起子の生成の確認については時間分解分光測定を待つ必要があるが、ポルフィリンを界面に位置選択的に集積化したナノシリンダー構造の形成によって、光電流の顕著な増大が確認され、効率的な光捕集・電荷分離が達成されていることが示唆された。

また、電子受容体の導入や自立膜化、触媒反応部位の設計についても初期的な成果が得られており、今後、光電変換膜や人工光合成系の構築を目指した物質変換膜へと展開するための道筋をつけることができたものと考えている。

7. PO の見解

液晶の自己組織化を利用して、光合成のアンテナ分子の集合体を人工的に得ようというアイデアは面白い。アンテナ分子を組織化する試みは多くあるが、液晶を用いていることのユニークさがある。自己組織化で活性部位を多重に揃えられそうな結果がえられたので、競争が熾烈な分野でもあり、今後はその活性を人工的・意図的に発現させる努力へ一旦注力するのがよいのではないか。自己組織化にこだわると、全体を見ず、部分のみを見ながら走ってしまうことが懸念される。用途を限定した構造の最適化、プロセスの最適化をはかることにより、課題を抽出し、再度自己組織化の高度化を目指すのがよいと思われる。

8. 研究成果リスト

(1)論文(原著論文)発表

(2)特許出願

(3)口頭発表

①学会

国内 8 件, 海外 1 件

- ・「ポルフィリンを核とする両親媒性液晶ブロック共重合体のナノ相分離構造」
山田駿介, 青谷正嗣, 小村元憲, 彌田智一, 浅岡定幸
第 90 回日本化学会春季年会, 近畿大学, 3 月 27 日
- ・「マイクロ相分離界面を利用したポルフィリンの環状集積化」
青谷正嗣, 彌田智一, 小村元憲, 浅岡定幸
第 90 回日本化学会春季年会, 近畿大学, 3 月 27 日
- ・「ポルフィリンを核とする両親媒性液晶ブロック共重合体のナノ相分離構造」
山田駿介, 青谷正嗣, 小村元憲, 彌田智一, 浅岡定幸
第 59 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 5 月 28 日
- ・「マイクロ相分離界面を利用したポルフィリンの環状集積化」
青谷正嗣, 彌田智一, 小村元憲, 浅岡定幸
第 59 回高分子学会年次大会, パシフィコ横浜, 5 月 26 日
- ・「垂直配向ナノシリンダー構造薄膜材料の精密分子設計」
浅岡定幸, 青谷正嗣, 泉谷佑, 山田駿介, 山田武, 吉田博久, 小村元憲, 彌田智一
第 59 回高分子討論会, 北海道大学, 9 月 17 日
- ・「マイクロ相分離界面を利用したポルフィリンの環状集積化法の開発」
青谷正嗣, 山田駿介, 小村元憲, 彌田智一, 浅岡定幸
第 59 回高分子討論会, 北海道大学, 9 月 17 日
- ・「垂直配向ナノシリンダー構造薄膜材料の精密分子設計」
浅岡定幸; 青谷正嗣, 泉谷佑, 山田駿介, 小村元憲, 彌田智一
第 54 回日本学術会議材料工学連合講演会, ハートピア京都, 10 月 25 日
- ・「マイクロ相分離界面を利用したポルフィリンの環状集積化法の開発」
青谷正嗣, 山田駿介, 小村元憲, 彌田智一, 浅岡定幸
第 19 回ポリマー材料フォーラム, 名古屋国際会議場, 12 月 2 日
- ・"Regiospecific Accumulation of Porphyrins at the Normally Oriented Cylindrical Microphase Segregation Interface in the Liquid Crystalline Amphiphilic Block Copolymer Film"
Masashi Aotani, Motonori Komura, Tomokazu Iyoda, Sadayuki Asaoka
Pacifichem 2010, Honolulu (Hawaii), USA, Dec. 18th.

②その他

国内 件, 海外 件

(4)その他の成果(受賞、著書、招待講演、特記事項等)

- ・招待講演
"Molecular design of amphiphilic LC block copolymers giving normally oriented cylindrical nanostructures with high aspect ratio"
Sadayuki Asaoka, Masashi Aotani, Tasuku Izutani, Shyunsuke Yamada, Takeshi Yamada, Hirohisa Yoshida, Motonori Komura, Tomokazu Iyoda
ISIMME 2010, Changzou, China, Sep. 20th.