論文特集「光化学反応とその応用」

(日本化学会誌, 1984, (2), p. 227~232)

© 1984 The Chemical Society of Japan

光応答性高分子膜による膜電位の制御¹⁾²⁾

(1983年8月8日受理)

入江正浩*・氈受 彰・林 晃一郎

スピロベンゾピランを側鎖に含むポリ(メタクリル酸)は、水溶液中において可視光照射にตอบสนองし、高分子鎖の分子形態を可逆的に変化させる。この光応答性高分子を用いて高分子膜を作製し、膜電位の光応答挙動を検討した。可視光を照射すると、塩濃度が低い場合 ($C < 5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) において膜電位はもとの値よりも減少し、それよりも高い場合には増加することが認められた。光誘起膜電位変化量は、光強度、スピロベンゾピラン含量、水溶液の pH、および膜厚に依存し変化した。これらの実験結果から、低塩濃度側における光照射による膜電位の減少は、スピロベンゾピランの光異性化にともなう負の膜荷電の増加がその原因であり、一方、高塩濃度側における膜電位の増加は、スピロベンゾピランの光異性化にともなう高分子鎖の分子形態変化による輸率の変化がその原因であることが示唆された。

1 緒 言

生物は光を二つの異なった目的に利用している。その一つは光をエネルギー源としてとらえ、生体物質合成のために利用している。代表例は光合成である。他の一つは光を情報としてとらえ、まわりの環境を認識し、それに適応するために利用している。代表例には走光性、屈光性、視覚などがある³⁾。

有機光化学の分野においても同様に、光を合成反応のためのエネルギー源としてとらえる方向と、情報としてとらえる方向とが考えられるが、これまでの有機光化学の興味の中心は前者に集中している。著者らは光を合成反応のためのエネルギー源としてではなく情報として、いかにえると種々の反応、物性、機能制御のための信号あるいはトリガーとして用いることの可能性を検討してきた⁴⁾。

光という外的刺激に対し分子量を変えずに、分子形態あるいは極性を変えて応答し、固有の物性、機能を可逆的に変化させる分子は、光情報機能をもつ分子と呼ぶことができる。これらの分子のうち、もっとも詳細に検討されているのは、光にตอบสนองしてその高分子鎖の分子形態を変える高分子、光応答性高分子である。高分子は低分子化合物にない特有の物性、機能をもっている。光応答性高分子においては、これらの物性、機能が照射波長の選択により可逆的に制御されることになる。

光応答性高分子は光を受けとり、そのエネルギーを高分子鎖へ

伝達する光感応性官能基と幹高分子とから構成される。光感応性官能基としては、可逆的な光異性化反応にともない分子形態あるいは極性のいちじるしく変化するものが選ばれる。この構造、極性変化をひきがねとして高分子鎖の分子形態が変化し、高分子のもつさまざまな物性、機能が振動をうけることになる。

高分子鎖の分子形態を変化させるために三つの方法が検討されている。第1は、高分子鎖に含まれている官能基の構造変化(トランス $\rightleftharpoons$ シス光異性化)を利用する方法である。アゾベンゼン基を主鎖に含むポリアミド、スチルベン基を主鎖にもつポリブタジエンにつれて詳細に検討されている⁵⁾⁶⁾。第2は、光照射により高分子鎖に沿って電荷を可逆的に発生させ、それらの間での電荷反発を利用する方法である。この方法は大きい分子形態変化をひき起こすのに適しており、トリアリールメタン=ロイコヒドロキンドを光感応性官能基として用いた高分子系において試みられている⁷⁾。第3は、側鎖に含まれている官能基の極性を光照射により変化させ、高分子側鎖間の分子内相互作用力に振動を与える方法である。スピロベンゾピランを光感応性官能基として用いた高分子系が検討されている⁷⁾⁹⁾。

以上の方法により高分子鎖の分子形態が光照射により可逆的に変化すると、高分子のもつ多くの物性、機能が光制御されることになる。現在までに光制御の検討されたものを列挙すれば、つぎのようになる。

- 5) M. Irie, Y. Hirano, S. Hashimoto, K. Hayashi, *Macromolecules*, **14**, 262 (1981); H. S. Blair, H. I. Pague, J. E. Riordan, *Polymer*, **21**, 1195 (1980).
- 6) M. Irie, W. Schnabel, *Eur. Polym. J.*, **18**, 15 (1982).
- 7) M. Irie, A. Menju, K. Hayashi, *Macromolecules*, **12**, 1176 (1979).
- 8) A. Menju, K. Hayashi, M. Irie, *ibid.*, **14**, 755 (1981).
- 9) M. Irie, K. Hayashi, A. Menju, *Polym. Photochem.*, **1**, 233 (1981).

大阪大学産業科学研究所, 567 茨木市美穂ヶ丘

- 1) この報文を“光応答性高分子(第6報)”とする。
- 2) 前報(第5報), M. Irie, H. Tanaka, *Macromolecules*, **16**, 210 (1983).
- 3) B. F. Erlanger, *Ann. Rev. Biochem.*, **45**, 267 (1976).
- 4) M. Irie, “Molecular Models of Photoresponsiveness”, G. Montagnoli, B. F. Erlanger ed., Plenum, New York (1983) p. 291.

Fig.1 Photoisomerization of 1',3',3'-trimethyl-6-nitrospiro[2H-1-benzopyran-2,2'-indoline] in polar solvents by visible light irradiation

- (1) 高分子溶液の粘性^{5)7)~9)}
- (2) 高分子水溶液の pH⁵⁾⁹⁾
- (3) 電導度⁵⁾
- (4) 高分子の溶解性²⁾
- (5) 高分子表面の親水性¹⁰⁾
- (6) 高分子単分子膜の表面張力⁵⁾¹¹⁾
- (7) 高分子の吸脱着特性¹²⁾¹³⁾
- (8) 高分子フィルムの形状¹⁴⁾¹⁵⁾

これらの物性、機能制御の具体的な応用例として、溶解性の制御はホトレジストへの応用、親水性、形状の制御は印刷への応用、また吸脱着特性の制御はクロマトグラフィーへの応用が考えられ、また検討がすすめられている。

本論文では、スピロベンゾピランを側鎖に含む光応答性高分子を用い高分子膜を作製すると、その膜電位が光照射により可逆的に変化することを見いだしたのでその結果について報告する。

スピロベンゾピランは図1に示す光異性化反応を行なう。極性溶媒中では開環したメロシアニン形が安定であり、溶液は赤色に着色する。この溶液に可視光を照射すると閉環し、無色のスピロ形へ異性化する。光照射を止め暗黒中に放置するとスピロベンゾピランはふたたび開環し、メロシアニン形が再生する。メロシアニン形が双性イオン構造であるのに対し、スピロ形は無荷電であることから、この光異性化反応にともない分子の荷電状態が変化する。

このスピロベンゾピランを側鎖に含むポリ(メタクリル酸メチル)、ポリ(メタクリル酸)の高分子鎖の分子形態が、光照射により可逆的に変化することは、すでに報告した^{7)~9)}。ポリ(メタクリル酸)の高分子鎖は水溶液中において、可視光照射により約30%収縮し、光照射を止めると元の状態に回復する。この分子形態変化にともない水溶液のpHも約0.1上昇することが認められている。このような光応答性を有する高分子を用いて高分子膜を作製し、この分子形態変化が膜電位にどのような影響を与えるかを検討した。

2 実験

2.1 高分子膜の調製

メタクリル酸 2.0 ml, エチレン=ジメタクリレート 0.2 ml, *N,N*-ジメチルホルムアミド 0.5 ml の混合溶液中に所定の濃度の1',3',3'-トリメチル-8-(メタクリロイルオキシメチル)-6-ニトロスピロ[2H-1-ベンゾピラン-2,2'-インドリン] [1] を溶解し、2枚のガラス板にはさみ込み、放射線重合法により膜を作製した。膜厚は用いるスペーサーの厚さをかえ調製した。この重合法により、スピロベンゾピランを側鎖に含む橋かけポリ(メタクリル酸)膜 [2] が作製できる。重合後、膜は 0.01 mol·dm⁻³ NaCl 水溶液中に2昼夜浸漬し、洗浄し使用した。

2.2 膜電位の測定

試料膜を孔径7mmの孔を有するゴムパッキングにはさみ、図2に示すアクリル製二室型セルに装着した。両室に濃度の異なるNaCl水溶液をいれ、 $C_2/C_1 (=r)$ 値を変化させた。なお水溶液のpHは、リン酸緩衝溶液($\text{KH}_2\text{PO}_4\text{-Na}_2\text{HPO}_4$)を用いて調製した。膜電位の測定には飽和甘汞電極を両室に挿入し、低濃度側電極を接地して行なった。電極、電位計(堀場 Model F-7ss)

Fig.2 Experimental set-up for measuring photoinduced membrane potential change

L: High pressure mercury lamp, E: Calomel electrodes, M: Electrometer, R: Recorder

- 10) 根岸直樹, 常光克明, 石原一彦, 篠原 功, 岡野光夫, 片岡一則, 赤池敏宏, 桜井靖久, 高分子論文集, 37, 287 (1980).
- 11) H. Gruler, R. Vilanove, F. Rondelez, *Phys. Rev. Lett.*, 44, 590 (1980).
- 12) N. Negishi, K. Ishihara, I. Shinohara, T. Okano, K. Kataoka, Y. Sakurai, T. Akaike, *Chem. Lett.*, 1981, 681.
- 13) K. Ishihara, S. Kato, I. Shinohara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 4273 (1982).
- 14) A. Aviram, *Macromolecules*, 11, 1275 (1978).
- 15) C. D. Eisenbach, *Polymer*, 21, 1175 (1980).

Fig. 3 Absorption spectra of poly(methacrylic acid) membrane containing spirobenzopyran pendant groups in NaCl aqueous solution

$C = 10 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH : 7.0

— : In the dark before photoirradiation

..... : Under visible light ($\lambda > 470 \text{ nm}$) irradiation

および記録計のブロック図を図2に示す。測定にさいしては、両室を磁気攪拌子により十分かきまぜた。膜面への光照射は光源として 1 kW 高圧水銀灯(ウシオ 1000 D)を用い、東芝ガラスフィルター(VY-45)により波長を選択した。

2.3 吸収スペクトルの測定

吸収スペクトル測定はキャリー 118 分光光度計を用いて行なった。0.01 mol·dm⁻² NaCl 水溶液に試料膜を浸漬し、光路方向に対し膜を直角に固定し測定した。

3 結 果

3.1 吸収スペクトル

スピロベンゾピランを側鎖に含むポリ(メタクリル酸)膜の 0.01 mol·dm⁻³ NaCl 水溶液中での吸収スペクトルを図3に示す。膜は光照射前において赤色に着色しており、メロシアニン形へ開環している。この膜へ可視光($\lambda > 470 \text{ nm}$)を照射すると、赤色は退色しほぼ無色になる。これはメロシアニン形が光照射により閉環したことを示している¹⁶⁾。光照射を止め暗黒中に放置すると、半減期約 30 分でふたたびもとの吸収スペクトルに回復した。

この吸収スペクトル変化は、スピロベンゾピランを側鎖に含むポリ(メタクリル酸)の水溶液中における挙動と同じである。この結果は、橋かけ膜中においても側鎖に共有結合により導入されたスピロベンゾピランは可逆的に光異性化することを示している。

3.2 光誘起膜電位

25 wt% のスピロベンゾピランを側鎖に含む厚さ 10 μm のポリ(メタクリル酸)膜を図2に示す両セル間にはさみ、NaCl 濃度比、 $C_2/C_1 = 16$ ($C_1 : 1.95 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) の条件下で光照射を行なうと図4に示す膜電位変化が得られた。この図では照射前の膜電位を0とし、光照射による膜電位変化量を示している。光照射開始直後に一度電位は上昇し、最大値を示したのち下降をはじめ約 30 分で一定値を示した。可視光照射を止めると下降した電位はゆっくりと上昇を示し、約 30 分の半減期でもとの値に回

Fig. 4 Photoresponse of membrane potential

Poly(methacrylic acid) containing 25 wt% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{SBPI}$ crosslinked by ethylene dimethacrylate was used as the membrane.

$C_1 = 1.95 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $C_2 = 31.2 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl, pH : 7.0

Fig. 5 Dependence of photoinduced membrane potential change on the NaCl concentration ratio (C_2/C_1) at constant C_1

Poly(methacrylic acid) containing 25 wt% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{SBPI}$ crosslinked by ethylene dimethacrylate was used as the membrane.

$C_1 = 1.95 \text{ mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl, pH : 7.0

● : Transient positive membrane potential change

○ : Final photoinduced membrane potential change

復した。この半減期は、暗黒中におけるスピロピラン形からメロシアニン形への異性化速度とよい対応関係にあり、膜電位の変化がスピロベンゾピランの異性化反応に起因していることを示している。

この正、負それぞれの膜電位変化量は用いた塩濃度比 ($C_2/C_1 = r$)、塩濃度に依存する。図5に示すように C_1 の濃度を一定にし、 r 値を変化させると、 r 値の低い所では正、負両方の膜電位変化が現われ、 $r = 17$ において正、負とも最大の変化量を示した。さらに r 値を増大させると負への膜電位変化は現われなくなり、正への電位変化のみを示した。

一方、 r 値を 16 に固定し、 C_2 の濃度を変化させたときの膜電位の挙動を図6に示す。 C_2 が $3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下においては負への膜電位変化を示したが、それよりも高濃度側においては正への電位変化のみを示した。

16) G. H. Brown, *Tech. Chem. (N. Y.)*, 3, 45(1971).

Fig. 6 Dependence of photoinduced membrane potential change on C_2 at constant NaCl concentration ratio ($C_2/C_1=16$)

Membrane is same as Fig. 5.

pH : 7.0

● : Transient positive membrane potential change
○ : Final photoinduced membrane potential change

Content of $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2\text{SBPI/mol}\%$

Fig. 7 Correlation between spirobenzopyran monomer content in the membrane and the photoinduced membrane potential change

$C_1=1.95 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C_2=125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl, pH : 7.0

図5および図6の結果をあわせ考えると、用いる塩濃度が光誘起膜電位の上昇、下降を決定する重要な因子であり、 C_2 が約 $5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 以下では負への膜電位変化を示し、それ以上では逆に正への電位変化を示すといえる。

3.3 光誘起膜電位におよぼすスピロベンゾピラン含量、pH および膜厚の効果

膜電位におよぼす光照射効果と高分子鎖の分子形態の光応答性との関連を明らかにする目的で、スピロベンゾピラン含量、pH および膜厚の光誘起膜電位におよぼす効果を検討した。これらの効果は、正への光誘起膜電位のみが発生する塩濃度領域において測定した。

図7に光誘起膜電位変化量のスピロベンゾピラン含量依存性を示した。含量の増加とともに膜電位変化量は増加しており、スピロベンゾピランの光異性化が電位変化の原因であることは明らかである。高分子鎖の分子形態の光変化もこれと同様に、スピロベンゾピラン含量の増大とともに低含量部をのぞき単調に増大している⁹⁾。

Fig. 8 Effect of pH on the photoinduced membrane potential change

Membrane is same as Fig. 5.

$C_1=1.95 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $C_2=125 \text{ mmol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl, pH : 7.0

Fig. 9 Effect of membrane thickness on the photoinduced membrane potential change.

Content of spirobenzopyran monomer in the membrane is 25 wt%.
pH : 7.0

図8に光誘起膜電位変化量のpH依存性を示す。pH=6.7付近で変化量はもっとも大きく、酸側、アルカリ側いずれの側でも電位変化量は減少している。このpH依存性は分子形態の光変化のpH依存性とよい対応を示している⁹⁾。すなわち、高分子鎖の光収縮はpH=6.8で最大変化量を示し、酸側、アルカリ側で変化量は減少した。

膜厚の光誘起膜電位変化量におよぼす効果を図9に示す。膜厚を10 μm から70 μm にまで変化させると、膜電位変化量は約80%に減少した。

4 考 察

スピロベンゾピランを側鎖に含むポリ(メタクリル酸)の高分子鎖は、水溶液中において可視光照射により収縮し、暗黒中においてふたたびもとの形態に回復する。その収縮の割合は系のpHに依存し、分子形態が compact form $\rightleftharpoons$ coil 転移するpH領域(pH=6.5~7.0)において最大となる。この分子形態変化は側鎖に含まれるスピロベンゾピラン含量に依存し、含量の増大とともに増加し、20 mol% スピロベンゾピランを含む場合、還元粘度は約30%減少することが認められている⁹⁾。

この分子形態変化は、スピロベンゾピランがメロシアン形からスピロ形へ光異性化するにともない極性が減少し、高分子側鎖間の疎水性相互作用が強まった結果と考えられている。スピロベンゾピランの可逆的光異性化反応が膜状態においても水溶液系と同様に実現したことから、本実験系で用いた膜系においても分子形態変化が光照射により誘起されている可能性がある。

スピロベンゾピランとリン脂質を混入したアセチルセルロース膜において、光誘起膜電位が測定されている^{17)~19)}。この膜系においては可視光照射によるメロシアン形からスピロ形への異性化反応にともない膜電位は負の方向へ減少している。この負への電位変化は可視光照射により負の膜荷電が増加し、その結果、Donnan 電位が変化したことによるとされている¹⁷⁾。

膜電位は次式で表わされる²⁰⁾。

$$\Delta\phi = \frac{RT}{F} \left[-\ln \gamma + \ln \frac{-\theta + \sqrt{\theta^2 + 4C_2^2}}{-\theta + \sqrt{\theta^2 + 4C_1^2}} + (2t_- - 1) \times \ln \frac{(1-2t_-)\theta + \sqrt{\theta^2 + 4C_2^2}}{(1-2t_-)\theta + \sqrt{\theta^2 + 4C_1^2}} \right]$$

ここで、 C_1 , C_2 は電解質濃度、 R は気体定数、 T は絶対温度、 F は Faraday 定数、 $\gamma = C_2/C_1$, θ は膜相の荷電密度、 t_- は膜中における陰イオンの輸率で、膜中での陽イオンおよび陰イオンの有効移動度をそれぞれ l_+ , l_- とすれば $t_- = l_-/(l_+ + l_-)$ である。

膜電位は Donnan 電位と拡散電位の和で表わされ、上式の第1項と第2項が Donnan 電位であり、第3項が拡散電位を表わしている。 $C \ll |\theta|$ の領域では拡散電位の寄与はほとんどなく、Donnan 電位のみの寄与となる。一方、 C と $|\theta|$ が等しくなる付近から Donnan 電位の寄与は減少しはじめ、 $C \gg |\theta|$ の領域では Donnan 電位の寄与はほとんどなく、拡散電位だけの寄与になる。

スピロベンゾピラン-リン脂質混合膜の結果^{17)~19)}をあわせ考えると、本実験で得られた低い塩濃度領域での可視光照射による膜電位の下降と高い塩濃度領域での膜電位の上昇は、つぎのように考えられる。

$5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 以下の低い塩濃度領域においては、混合膜系¹⁷⁾と同様に本実験系においても可視光照射により負の膜荷電が増加し、その結果、Donnan 電位が変化し、膜電位は負の方向へ

減少したと考えられる。

一方、高い塩濃度領域においては、拡散電位が光照射により摂動を受け、正の光誘起電位変化が生じたと考えられる。混合膜系では塩濃度の増加にともない光誘起膜電位変化量は減少し、非対称膜¹⁸⁾の場合、 $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ の濃度でもはや電位変化は生じていない。これは混合膜系においては光照射による輸率(t_-)の変化がないため、Donnan 電位の寄与の小さい高塩濃度領域では膜電位変化は発生しないとされている¹⁷⁾¹⁸⁾。さきに述べたように本実験系では、スピロベンゾピランを含むポリ(メタクリル酸)の高分子鎖の分子形態が光照射により変化し、輸率(t_-)に変化の生じたことが予想される。拡散電位の寄与の大きい高い塩濃度領域において光誘起膜電位が正へ増加したことは、 t_- が光照射により増加したことを示している。

このことを確かめるため、 $\gamma=2$, $C_1 > 0.25 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ と $C \gg |\theta|$ の成立する条件下で光照射前後の膜電位を測定し、 $(F/RT) \Delta\phi$ の塩濃度 ($1/C_1$) 依存性を求めた。 $C \gg |\theta|$ の条件下で切片からは t_- が傾きから θ が求められる¹⁹⁾²⁰⁾。その結果、光照射により t_- が 0.44 から 0.49 に上昇することが認められた。

高分子鎖が収縮すれば細孔の拡大を誘起し、膜中でのイオンの移動度は増大する。細孔の拡大が t_- を増加させる機構は現在のところ不明であるが、この膜では陰イオンの移動度が陽イオンの移動度よりも低いため、両イオンともに移動度が増大した結果、見かけ上、 t_- の増大をもたらしたのではないと思われる。

光誘起電位に対し分子形態の変化が影響をおよぼしていることは、膜電位変化量の pH 依存性からも支持される。スピロベンゾピランを混合した非対称膜系においては、pH が酸性側においてのみ光誘起電位が発生しており¹⁸⁾、中性領域ではほとんど 0 になっている。一方、本実験系では、光誘起電位変化は pH=6.7 において最大となり、それより酸性側では減少している。このことは高い塩濃度領域における光誘起膜電位変化は、スピロベンゾピランの光異性化による膜荷電変化によるものでなく、高分子鎖の分子形態変化によるものであることを示唆している。

低い塩濃度領域において可視光照射直後に現われた正への膜電位変化は、高いスピロベンゾピラン濃度を採用したため、光照射初期において照射側へ膜表面のみが退色し、過渡的に非対称膜が生成した結果と考えられる。逆方向から光照射をすると、この膜電位変化が消失したこともこの機構を支持している。照射側において負の膜荷電が増大すると Donnan 電位は増大し、見かけ上膜電位の上昇が現われる。しかし照射時間を長くすると膜は均一に退色し、いずれの側においても Donnan 電位は変化し、その結果、膜電位は負に減少したと考えられる。

17) S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki, *J. Mem. Sci.*, **1**, 289 (1976).

18) S. Kato, M. Aizawa, S. Suzuki, *ibid.*, **2**, 39(1977).

19) 加藤誠志, 相沢益男, 鈴木周一, 高分子論文集, **34**, 793 (1977).

20) 中垣正幸, 宮田堅司, 薬誌, **93**, 1105(1973).

Special Articles on
Photochemical Reactions and Applications

Photoinduced Reversible Potential Change across Poly(methacrylic acid)
Membrane Having Spirobenzopyran Pendant Groups†

Masahiro IRIE*, Akira MENJU and Koichiro HAYASHI

*The Institute of Scientific and Industrial Research,
Osaka University; Mihogaoka, Ibaraki-shi 567 Japan*

Potential difference across poly(methacrylic acid) membrane having spirobenzopyran pendant groups was measured under visible light irradiation ($\lambda > 470$ nm) and in the dark. The membrane potential was found to decrease by visible light irradiation in the low NaCl concentration region ($C < 5 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³), while it increased in the high concentration region. The photoinduced membrane potential change was reversible and in good correlation with the change in absorbance of spirobenzopyran pendant groups at 513 nm. Salt concentration dependence of the membrane potential and maximum membrane potential change at pH of 6.7 have suggested that the photoinduced change in the high NaCl concentration region is caused by the change of ion transport number resulted from the conformational change of polymer chains, while in the low concentration region the membrane potential change is caused by the charge density change of the membrane derived from photoisomerization of spirobenzopyran pendant groups.

† Photoresponsive Polymers. VI.