

# 光応答性インテリジェント材料を用いた環境保全

伊藤 嘉 浩

「感じて」(sensing), 「考えて」(processing), 「働く」(actuating) のような3つの機能をあわせもつ材料がインテリジェント材料として研究されている。このような材料のひとつとして、刺激応答性高分子がある。これまでにpH, イオン強度, 電気, 温度, 化学物質濃度などの刺激に応答して、溶解・沈殿したり, 膨潤・収縮する高分子が種々合成されてきた<sup>1-3)</sup>。そのようななか, 光に応答する高分子もいくつか合成されている。これらは, 光異性化する官能基をもつような高分子である。光で, 材料物性を制御する方法は, 光が比較的制御が容易でクリーンなエネルギーであることや, 特に有機溶媒系での制御となると他の刺激を用いることが不可能なことなどから研究が進められている。ここでは, まず, 光応答性高分子について述べた後, そのゲル化物の光応答する膨潤・収縮現象を利用した水処理技術への応用, そしてそのハイブリッド化物の光応答する溶解・沈殿現象を利用した環境調和型の化学プロセス構築への応用について述べる。

## 1. 光応答性高分子

光照射により色変化が起こり, 暗所で元の色に戻る現象や, 植物の発芽や開花の際に光形態変化し, 光の方向に屈曲する現象はよく知られており, これらの光応答機構にはフォトクロミズム現象を引き起こすフォトクロミック分子が関与している。フォトクロミズム(photochromism)とは, 光の作用により, 単一の化学種が吸収スペクトルの異なる2つの異性体の間を可逆的に変化する過程において, 少なくともひとつの過程が光によりもたらせる現象であり, その現象を示す分子がフォトクロミック分子である。図1には, フォトクロミック反応の例を示す。このよ

うなフォトクロミック反応を用いて高分子を動かす光応答性高分子, 特に光応答性ゲルに関しては, 入江により詳しい総説が発表されている<sup>4)</sup>。

光異性化に伴う分子の構造変化を用いて高分子を動かす最初の試みは, 1966年スイスのMerianによって行われた。彼は, ナイロンのような合成繊維の織物をトランス⇌シス異性化するアゾ色素で染色したところ, 光照射により可逆的に伸縮できることを発見した。1967年には米国のLovrienが, アゾ色素と高分子を水溶液中に共存させると, アゾ色素のトランス⇌シス異性化により高分子の分子鎖形態が可逆的に変化するのを溶液の粘度測定から明らかにした。しかしアゾ色素の幾何異性化反応に伴う分子レベルでの構造変化をマクロなレベルの高分子材料の大きな変化へ結びつけるのは困難があった。

溶液における高分子鎖の光変形において, 最も顕著な変化のみられるのは可逆的に光イオン解離する官能基をもつ系である。そこで, 光可逆的に中性ゲル⇌イオンゲルと変換する高分子が入江らによって合成された<sup>4)</sup>。トリフェニルメタンのロイコ体は, 図1③に示すように可逆的にイオン解離する。トリフェニルメタンのロイコ体のビニル誘導体と, アクリルアミド, *N,N*-メチレンビスアクリルアミドを共重合し, ロイコ体を数mol%含むアクリルアミドゲルを作製した。このゲルを純水中に一昼夜つけ, 平衡膨潤状態にした後, 紫外線照射し, 重量, 形状変化を調べた。光照射により, 重量は水を吸って増加し, 光照射を止めると重量, 形状ともに元に戻った(図2)。

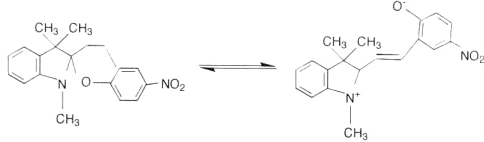
このような光反応による変形でなく, 光加熱効果によって収縮変形するゲルも作製されている。たとえば, 熱応答性のポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)ゲルへ銅クロロフィル色素を導入し, そこに可視光を照射すると急激な収縮が観測されている。これは, 色素が光を吸収すると

徳島大学工学部生物工学科 (〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1)  
E-mail: ito@bio.tokushima-u.ac.jp

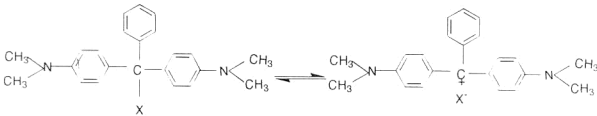
①シス-トランス異性化反応



②双極イオン生成反応



③イオン対生成反応



④開環-閉環反応



その他

- ⑤酸化還元反応：ピオローゲン
- ⑥水素移動反応：サリチリデンアニリン
- ⑦酸素付加：芳香族多環化合物

図1 光異性化反応の例.

その部分の温度が上昇し、体積相転移したためと考えられる。また色素を含まなくても、水の吸収のある YAG レーザーからの光を照射することにより、光加熱により収縮することが報告されている。

2. 水処理技術への応用

このような光応答性のゲルが久場らによって水処理の技術として研究されている<sup>5)</sup>。海域、河川、湖沼、地下水などの水環境における水質保全で特に近年、汚染物質の除去が求められるようになってきており、イオン交換樹脂、高分子凝集剤が代表的な水処理高分子材料として用いられてきた。彼らは閉鎖性水域における富栄養化を防止するための窒素除去に光応答性ゲルを用いることを考えた。これまでに生物学的窒素除去プロセスとして硝化菌と脱窒菌が有効とされてきた。ただ、硝化菌は脱窒菌に比べて増殖速度が遅く、増殖率が低いことから、硝化過程が窒素除去の律速段階となっている。高い硝化活性を維持するためには好氣的汚泥滞留時間を十分に長くする必要がある。ゲルを用いた包括固定化による硝化菌の高濃度化は、アンモニア性窒素の高速酸化および硝化反応槽の省容量化を可能にし

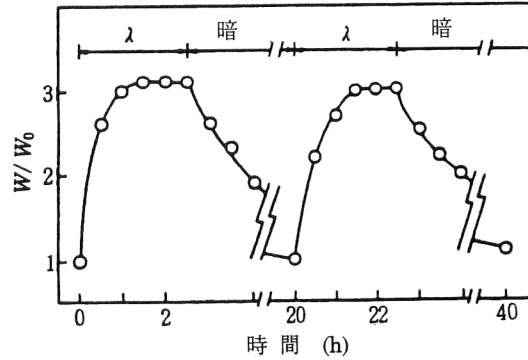
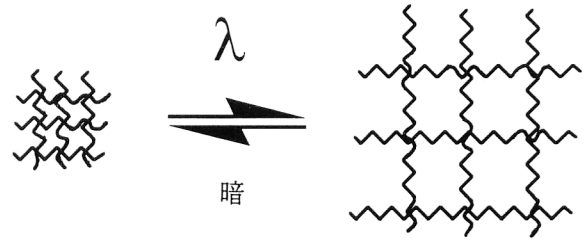


図2 光応答性ゲルの膨潤・収縮.

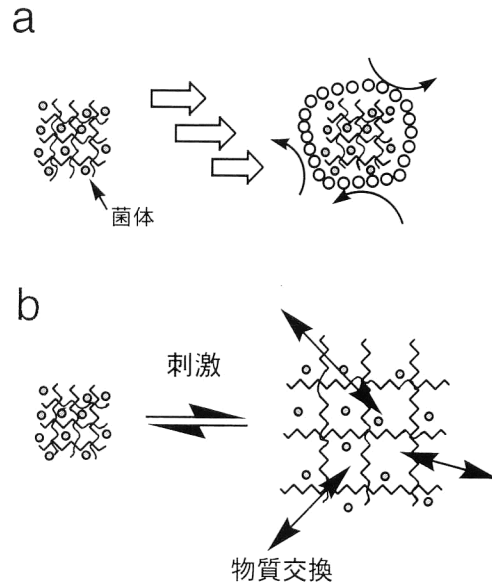


図3 菌内包光応答性ゲルの作動原理. aは、刺激応答性のないゲルに内包した場合で、被膜が形成され、物質交換阻害. bは刺激応答性ゲルに内包した場合、繰り返しの伸縮でゲル内外の物質交換が促進.

てきており、現在では、ポリビニルアルコールやポリエチレングリコールを用いたシステムが実下水に適用されはじめています。しかしながら、種々の研究から、実際には、これまでのゲルでは、早い時期に下水中のさまざまな物質による被覆が進行し、表層に存在する硝化菌しか処理に関与していない可能性が指摘されている (図3 a)。

そこで、代わりに刺激にตอบสนองして伸縮するゲルが用いら

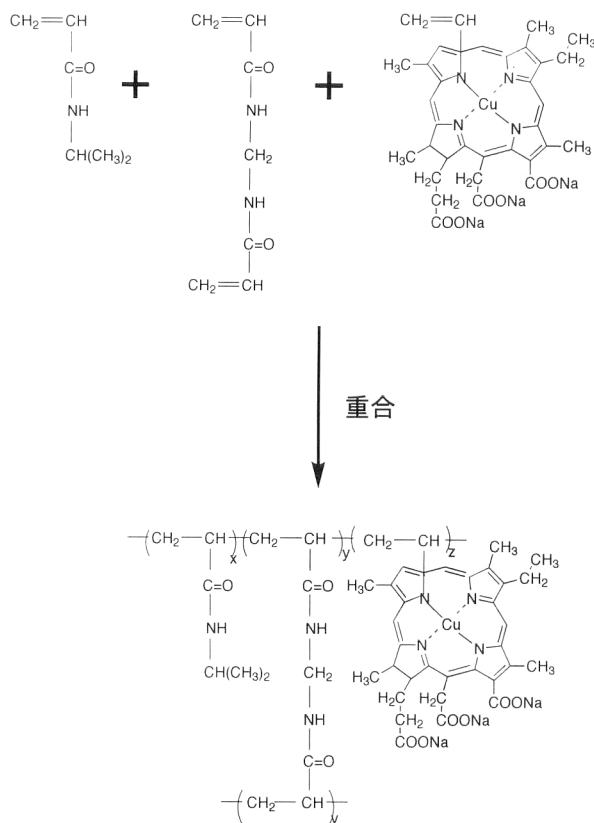


図4 銅クロロフィルを側鎖に有するポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)共重合体。

れた。刺激を繰り返し行うことによる体積相転移により、ゲル外部と内部の間の物質輸送が促進されることが期待された(図3b)。膨潤時には外部から物質供給が、収縮時には内部から物質放出が行われ、ゲル表層の微生物だけでなく、深部の微生物も活性化され、処理効率が向上すると考えられる。さらには、ゲル表層に形成されてくる他の菌類を体積相転移で乖離できる可能性もある。光応答性ゲルとしては銅クロロフィルを側鎖に有するポリ(N-イソプロピルアクリルアミド)が用いられた(図4)。このゲルは、クロロフィルが可視光を吸収し、局部的に熱エネルギーとして放熱することで体積収縮するという特徴を有する。水処理センターの生物反応槽から採取した菌体を含む活性汚泥をモノマー溶液と混合し、重合開始剤を加えて包括ゲルを調製した。

図5には調製した包括ゲルを、アンモニア酸化細菌用培地で好氣的に培養し、150 W ハロゲンランプで1時間間隔でオン・オフ照射を繰り返して硝化活性を調べた結果を示す。クロロフィル含有ゲルでは非含有ゲルに比べて、アンモニアから硝酸への硝化プロセスが活性化されていることがわかった。現在のところ、ゲルの光に応答した膨潤・収縮の程度はあまり大きくなく、この活性化がゲルの膨

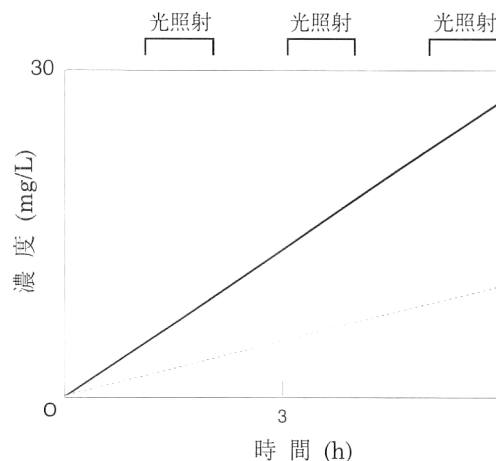


図5 光応答性ゲルに内包された菌の活性。実線は銅クロロフィル含有ゲル(光応答性)、破線は非含有ゲル。

潤・収縮の繰り返しによる物質の拡散促進だけによるとは考えにくい。今後、ゲルの構成成分を検討することにより、高性能化が期待される。

久場らは、また、富栄養化の原因となる植物性プランクトンの過剰増殖を抑制するために、光強度に応じて光遮蔽量が制御できるフォトクロミックフィルムを用いて、光合成能を減少させる取り組みも行っている<sup>5)</sup>。すでに自動車のフロントガラスやサングラスで実用化されているスピロナフトオキサジン類の1,3,3-trimethylindolino-naphthospirooxazineを、1%程度、ポリメタクリル酸メチルに混合してフィルムを作製した。このフィルムは太陽光に対しても良好なフォトクロミズムを示し、600 nm付近で75~90%の遮蔽効果を有し、植物性プランクトンの顕著な増殖抑制効果を示した。現在、さらに長波長の可視光(680 nm)を吸収できるフォトクロミック分子を用いて、フィルムを立簾として、あるいは水面上にパッチ状に浮かべる方法で、湖沼などへの河川流入入口、浄水池、農業灌漑用貯水池、養殖用生簀への設置が検討されている。

### 3. 環境調和型化学プロセスへの応用

日本化学会では、'99環境憲章を採択し、21世紀へ向けた新しい化学のあり方を提案している。その柱のひとつがグリーンケミストリーである<sup>6)</sup>。これは、米国の環境保護庁(EPA)が提案したもので、クリントン大統領が発した“Presidential Green Chemistry Challenge”宣言としてまとめられたものである。米国では96年から毎年5、6件、大統領賞の表彰が行われている。その基本概念は、環境汚染物質や危険物質を出さない・使わない物質合成プロセスへの転換、さらに環境負荷の小さいあるいは有害性の

表1 グリーンケミストリーの12箇条.

1. 廃棄物は“出してから処理”でなく，出さない
2. 原料をなるべくむだにしない形の合成をする
3. 人体と環境に害の少ない反応物・生成物にする
4. 機能が同じなら，毒性のなるべく小さい物質をつくる
5. 補助物質はなるべく減らし，使うにしても無害なものを
6. 環境と経費への付加を考え，省エネを心がける
7. 原料は，枯渇性資源でなく再生可能な資源から得る
8. 途中の修飾反応はできるだけ避ける
9. できるかぎり触媒反応を目指す
10. 使用後に環境中で分解するような製品を目指す
11. プロセス計測を導入する
12. 化学事故につながりにくい物質を使う

ない化学製品への置き換えにより，環境汚染を根元から断とうとする技術である。ものづくりを行う合成化学者が主役となって環境調和型の物質やプロセスを開発してゆこうとする考え方である。ヨーロッパでも sustainable chemistry として推進されている。表1には，提唱者で Father of Green Chemistry と呼ばれるアナスタスとワーナーの「グリーンケミストリー」で述べられている12箇条を示す。

われわれは，表1の第5条の補助物質を減らし，第6条の特に分離に使うエネルギーを節約し，第9条のできるだけ触媒を利用するという点で「グリーンケミストリー」上有用と思われる方法論のひとつを考案した。それは，光刺激に応答して異性化する光応答性高分子を酵素に結合したハイブリッド酵素を合成し，有機溶媒中で沈殿・溶解を繰り返し制御できることを見いだしたことである<sup>7)</sup>。酵素

## 溶解 沈殿

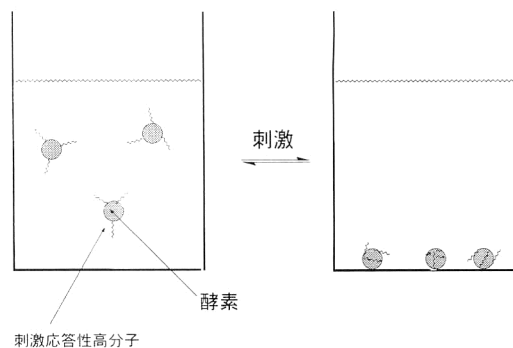


図6 刺激により溶解・沈殿が制御できるハイブリッド酵素。溶解時に触媒反応を行い，回収時に沈殿。

は，近年，特異性が高く，常温常圧で化学反応を触媒でき，有機溶媒中でも触媒作用を有することがわかってから，有機合成化学においても重要な触媒のひとつに位置付けられるようになってきている<sup>8)</sup>。また，酵素は，天然由来で自然界で容易に分解され，汚染を残さない利点もある。しかしながら，この酵素は，沈殿状態のまま使用するか，化学修飾を施して完全に溶解させて使用するしかなかった。沈殿状態のままでは，不均一反応となり，効率は低くなる。一方，溶解状態で用いると，繰り返し利用する場合に回収が困難となったり，回収に手間を要することになる。そこで，図6に示すように，触媒反応時は溶解しており，回収前には刺激に応じて沈殿させる方法が望ましくなる。このようなアイデアは，すでに水溶液中では，pH，熱，

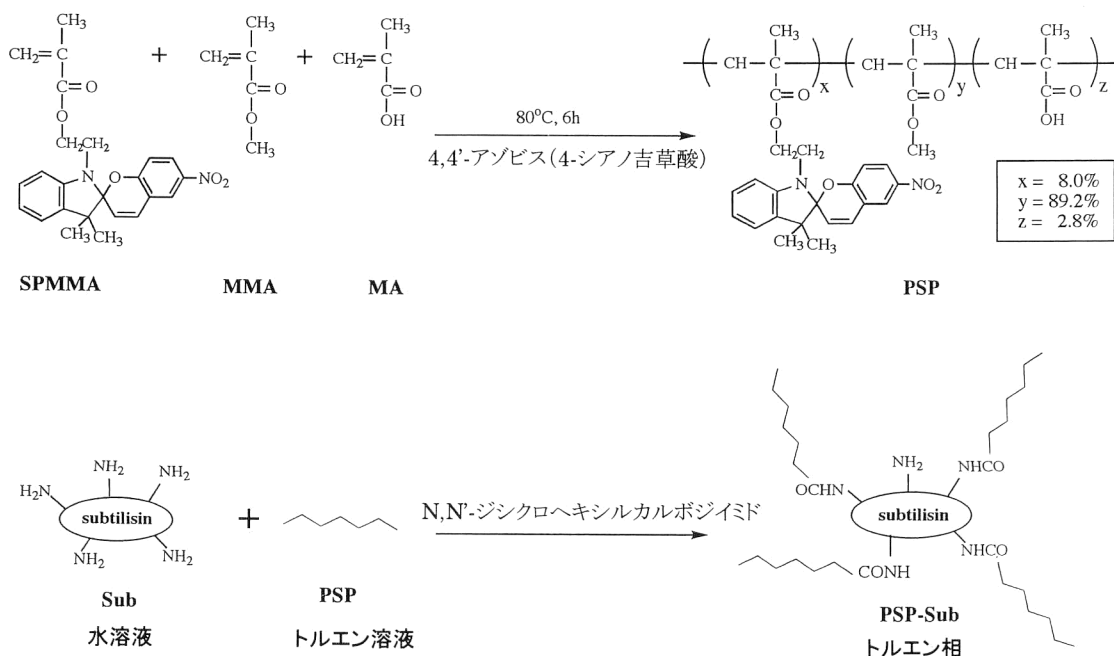


図7 スピロピラン含有高分子 (PSP) を合成 (上) し，それを酵素 subtilisin に結合してハイブリッド化 (下)。

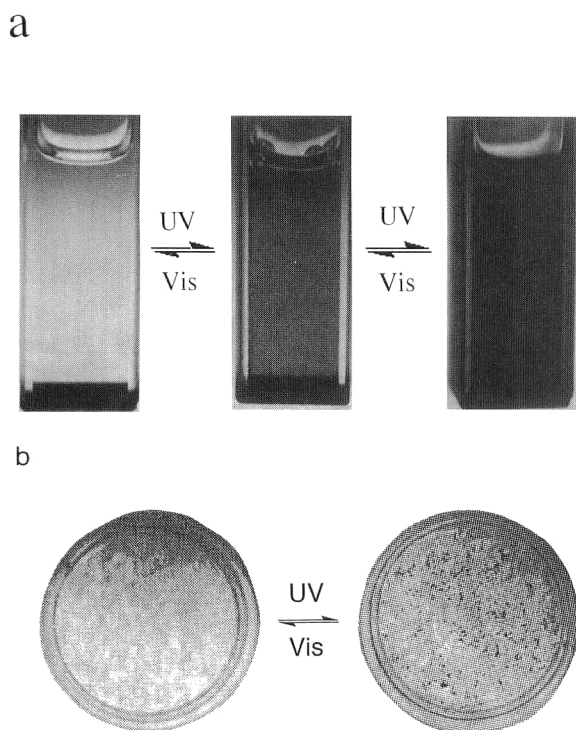


図8 ハイブリッド酵素の光応答. aは色変化過程, bは溶解・沈殿過程.

イオン添加などによる溶解・沈殿制御として報告されていたが、有機溶媒中では報告例がなかった<sup>9)</sup>。

そこでわれわれは、光応答性高分子が有機溶媒中での溶解制御には適していることを見だし、これを酵素の溶解・沈殿制御に応用した。図7には、合成したハイブリッド酵素の合成方法を示す。スピロピラン誘導体を含む高分子化合物(図7中のPSP)は、図1②のように異性化し、有機溶媒中ではイオン化した場合に不溶性となり、脱イオン化状態では溶解性になる。図8には、UV光を照射することによりイオン化がおり、色変化して沈殿が生じることを示す。また、図9に示すように、この変化は可逆的で、可視光を照射すると、逆に脱イオン化がおり、溶解した。溶解より沈殿に時間がかかるのは、この場合は、不均一な沈殿に光が十分に照射されるのに時間を要するためと考えられる。このような溶解・沈殿の過程は何度も繰り返すことができ、5回程度の繰り返しでは、まったく触媒活性の減少はなかった。

同様なハイブリッド化により、酵素以外にもさまざまな不均一系触媒の溶解制御が可能になると考えられる。また、近年盛んになっているコンビナトリアル化学にも用いられる新しい有機合成用の高分子支持体としても有用になる。これまでの有機合成では高分子支持体は、不溶性固体として扱われ固相法に用いられるのが主であった。最近に

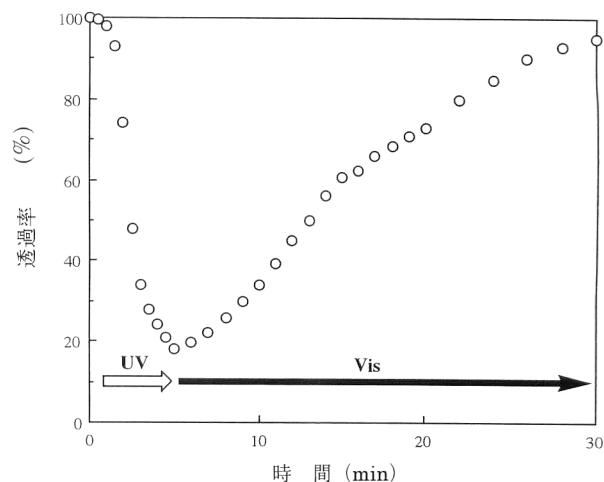


図9 ハイブリッド酵素の光応答の経時変化.

なって、反応時の効率を高めるために、ポリエチレングリコールのような完全な溶解型支持体を用い逐次反応を行い、反応終了後の回収時に高分子支持体が溶解しなくなるような溶媒を大量に加えて沈殿させる方法が開発されてきた<sup>10)</sup>。しかし、この場合も大量の溶媒を必要とし、エネルギーも消費するので、必ずしも「グリーンケミストリー」として最適とはいえない。本研究で開発されたような溶解・沈殿制御型高分子支持体がこのような場合にも用いられれば、光刺激により簡単に濾過の操作だけで繰り返し利用ができるようになることが期待される。

環境を保全・改善する技術は、汚染の測定・解析技術と除去・対策技術の2つに加えて、汚染物質を発生しない技術からなる。病気にとえれば、「診断」と「治療」と「予防」の3つである。ここで述べた水処理技術は「治療」に、グリーンケミストリーは「予防」に相当する。おのおのまだまだ研究段階であるが、光がグリーンで制御しやすいことを考えると、知恵を絞ることにより、光制御材料は環境保全を目的とした新しい技術になると期待できる。

## 文 献

- 1) 伊藤嘉浩：“高分子ブラシのグラフト化による多孔性膜への刺激にตอบสนองした物質透過性の付与”，高分子論文集，**55** (1998) 171-181.
- 2) 伊藤嘉浩：“高分子ゲルの微細加工”，高分子加工，**47** (1998) 497-502.
- 3) 伊藤嘉浩：“刺激応答性高分子のパターン変化”，高分子論文集，**56** (1999) 617-625.
- 4) 入江正浩：“光応答性高分子ゲル”，ゲルテクノロジー，阿部正彦，村勢則郎，鈴木敏幸編集(サイエンスフォーラム，1997) pp. 31-36.
- 5) 久場隆広：未来志向型材料としての機能性高分子ゲルを応用した水質変換システム，平成9，10年度科学研究費補助金，

- 基盤研究 (C) (2) 研究成果報告書 (1999).
- 6) 日本化学会, 化学技術戦略推進機構訳編: グリーンケミストリー (丸善, 1999).
  - 7) Y. Ito, N. Sugimura, O. H. Kwon and Y. Imanishi: "Enzyme modification by polymers with solubilities that changes in response to photoirradiation in organic media," *Nature Biotechnol.*, **17** (1999) 73-78.
  - 8) C.-H. Wong and G. M. Whitesides: *Enzymes in Synthetic Organic Chemistry* (Pergamon, 1994).
  - 9) Y. Ito: "Solubility control of enzyme by conjugation with stimuli-responsive polymers," *J. Biomat. Sci., Polym. Ed.*, (in press).
  - 10) D. J. Gravert and K. D. Janda: "Organic synthesis on soluble polymer supports: Liquid-phase methodologies," *Chem. Rev.*, **97** (1997) 489-509.

(1999年9月7日受理)