

집광 고분자계(Light-Harvesting Polymer System)

서 론

인류의 필요한 에너지를 충족시키기 위해서 화석연료를 대체시키기 위한 노력으로 태양에너지를 효과적으로 이용하기 위한 연구와 광합성을 이해하기 위한 연구가 계속되어왔다. 이 연구는 태양 에너지를 화학에너지로 전환시키기 위한 다양한 연구로 이어지고 있다. 특히 이 연구에는 고분자 물질이 적합하다고 이해되고 있다. 이것은 태양에너지를 집광하고 전환기능을 갖도록 고분자를 합성할 수 있고, 목적에 맞도록 체계적인 유도체를 만들 수 있기 때문이다. 고분자 물질이 적합한 다른 한가지 이유는 광광성 고분자가 불균일체 촉매, 은화합물을 이용하지 않는 현상법, 정보기록, 전자 감지성 화면, 원격감지, 화학물질의 분석 등의 기억 성능이 있는 재료로의 개발이 기대되기 때문이다. 이러한 여러응용의 실현을 위하여 태양에너지를 효과적으로 화학에너지로 전환시키는 고분자계내의 분자나 전자의 특성에 대해서 이해하는 것이 필요하다.

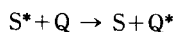
생물학적으로 에너지를 들뜨게하거나 방향성이 있는 전자의 운동을 감광하는 데에 거대분자나 초분자(supramolecular system)계가 이용된다. 이 계는 매우 복잡하며, 주기적으로 집광안테나 기능을 갖는 소단위(subunit)를 지니고 있으며 분자내에서 흡수한 에너지가 운반된다. 예를 들면 광합성 박테리아내에 있는 반응센터 Rhodospseudomonas viridis이라는 청록 조류에 있는 집광은 직접적인 에너지 전이를 위한 초분자 상이다. 이 천연물에 접근하기 위해서 집광계는 가시광선 영역에서 전자파의 강한 흡수력을 나타내야 하고 입사광은 잘 저장되어야 한다. 흡수된 다음 흡수부분인 발색단에서부터 전하가 분리될 수 있는 자리까지 옮겨가도록 빠르게 에너지가 전달되어야 한다. 한방향으로 전달된 전자는 전하를 분리시키는 역할을 하고 분리된 양전하위치에 천천히 전자가 지원되어 에너지의 손실을 적게 한다. 화학적으로 가역적인 역할을 하는 자리에 많은 전자가 저장되고 화학적으로 안정하여 같은 발색부분이 각 순환과정마다 최소한으로 분해되어 반복적으로 사용되어야 하는 것 등이다.

현재까지 여러 연구가 천연계의 작용을 모방하기 위하여 연구되었지만 접근하기까지는 거리가 멀다. 현재 대부분의 연구는 이러한 복합기능 중 몇 기능을 수행시키는데에 중점을 두고 있다. 예를 들면 대부분의 인공 집광계에서 다음의 4가지 현상에 대하여 연구한다. 즉, 에너지의 전이(transfer), 에너지 이동(migration), 전자의 전이, 전자

의 이동 등이다.

에너지 전이 및 이동

광들뜬상태에서 들뜬에너지가 (증감제로 불리기도 함, S^*) 바닥상태에 있는 주위의 분자(소광체, Q)로 에너지 전이는 간단하게 다음과 같은 반응식으로 표시된다.

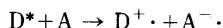


*는 들뜬상태를 표시함.

에너지의 이동은 들뜬상태에 있는 분자의 들뜬에너지가 주위에 있는 다른 분자로 옮겨가는 현상을 말한다. 이 이동에 의해서 첫 분자는 바닥상태가 되고 두번째 분자가 들뜬상태가 된다($S^* + S \rightarrow S + S^*$).

전자 전이 및 이동

전자의 전이는 전자가 풍부한 전자 주개(donor)로 부터 전자가 부족한 전자 받개(accepter)로 옮겨 가는 과정이다. 이러한 과정은 주개와 받개가 들떴을 때 가속된다. 들뜬상태에 있는 전자 주개 D^* 는 바닥상태에 있는 전자 받개 A에 전자를 주어 라디칼 양이온 D^+ 로 되고 라디칼 음이온 A^- 를 생성한다. 이 결과로 분리된 이온이 형성된다.



전자이동은 전기적으로 중성인 전자 주개가 산화된 상태에 전자를 주거나($D + D^+ \rightarrow D^+ + D$) 환원된 수용체로부터 전기적 중성물질에 전달하여 주는 과정($A^- + A \rightarrow A + A^-$)이다.

단위체 모델(Monomeric model)

그림 1에 집광 특성을 나타내는 저분자 모델이 제시되어 있다. 이 분자에서 흡광 부분인 dimethylphenylsiloxyl이 감광부분이고 그 에너지는 소광부분인 케톤기까지 전이 된다.

에너지 전이는 감광부분과 소광부분 사이에 화학결합을 통해서 일어나는 현상이라고 보고되고 있다.

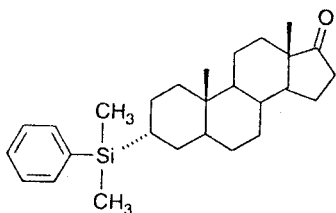


그림 1. Low molecular weight model(H. A. Morrison et al.).

저분자량 물질을 기능화 하는 것은 전자와 에너지의 전이, 이동의 효율에 미치는 입체조건에 대한 영향을 이해하기 위한 목적으로 연구되고 있다. 단일상태 혹은 삼중상태 에너지가 20Å 정도의 거리를 전이할 수 있음을 저분자량 물질로부터 확인하였다.

보다 복잡한 뭉치배열(cluster array)에는 여러개의 빛 흡수 자리(multiple light absorption sites)가 있고 그 자리에서 단위 에너지 포착기(trap)로 전이되고 그렇게 함으로써 집광 효과는 증대되게 한다.

전자전이분자(electron-transfer molecules)내에 3개에서 5개까지의 단위로 구성되어 있는 것도 있다. 그림 2에서 각기 다른 기능을 하는 단위로 이루어진 계이며 carotenoid가 bisporphyrin과 bisquinone에 연결되어 있다. 여기에 두개의 주개 A가 있고, 감광부분 B, 받개 C로 구분되어있다.

Diporphyrin을 polyene과 bisquinone에 공유결합시켜 전하를 30Å이상 분리시켜 10^{-6} 초까지 분리된 상태로 유지시킬 수 있는 화합물도 합성되었다. 받개와 주개를 공유결합시키지 않고 주쇄에 물리적으로 층간삽입시켜 유지시킬 수 있는 경우도 있다. 그 예로는 DNA를 주쇄로 하여 층간삽입된 판상의 방향족 사이에서 전자를 전이시키는 경우이다.

고분자계 조립체(Polymer-based assemblies)

한개의 주개와 받개를 갖는 분자를 합성하여 자연계를 모방하여 에너지나 전자 전이를 가능하게 하는 인자를 찾기

위함이다. 이 고분자 조립체에서 에너지나 전자의 분리 및 전이거리가 1μm이상의 그 메카니즘이나 속도에 영향을 주는 인자에 관한 정보는 아직 거의 알려지지 않았다.

고분자 모델은 세가지의 에너지의 전이 메카니즘을 갖는다(그림 3). 감광부분과 소광부분은 공유결합으로 연결되어 있다.

첫째로는 공간을 통해서(A), 둘째로는 결합을 통해서(B), 셋째로는 감광부분과 소광부분 사이에 직접 접촉을 통해서(C) 전이가 이루어지는 경우이다. 저분자량의 문제점이었던 전자간의 분리거리가 증가될 가능성이 있어 에너지의 손실, 전자의 역류 등이 방지될 수 있을 가능성이 있다. 또하나의 가능성은 하나의 큰 분자내에 많은 전하가 머물러 있을 수 있다면 물을 분리해 내거나 이산화탄소를 환원 하는 것과 같은 다중전자가 촉매반응에 이용될 수도 있다.

유연성 고분자에서 일어나는 여러 문제를 피하기 위하여 보다 경직성 고분자계를 이용하는 것이 바람직한 것으로 알려졌다. R. H. Grubbs 등이 개환중합반응을 이용 경직성 고분자계로는 단순분산된 블록 공중합체를 합성한 예이

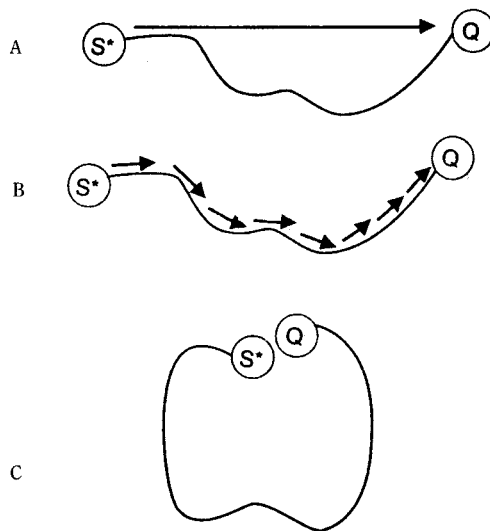


그림 3. Polymeric models providing three energy transfer routes.

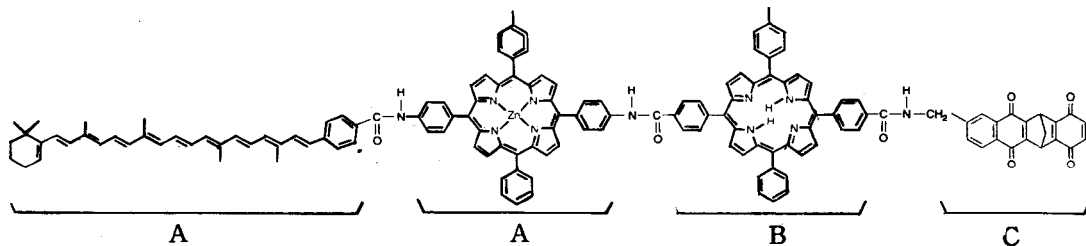
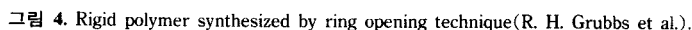


그림 2. Electron-transfer molecule with five subunits(Devens Gust et al.).



전 망

한층 지능화된 고분자 구조를 모델화 하는 연구가 계속될 것이다. 예를 들면, 고분자 물질과 저분자 촉매의 산화-환원 광발생 기능이 그것이다. 최근에 고분자 합성기술과 분석기술이 발달함에 따라 분자내 전하와 에너지 이동에 대한 역학적 설명이 가능하게 되었다. 이러한 분야의 발전에 도움으로 효과적인 인공집광을 위한 중요한 정보를 얻어내어 응용에 크게 기여할 것으로 기대된다.

〈전남대학교 양갑승〉

205