

1D04

和周波発生分光法による温度応答性高分子表面の水の構造評価

(物材機構・WPI-MANA¹、北大院総合化学²)

○野口秀典^{1,2}、脇悠介²、坂口和靖²、魚崎浩平^{1,2}

【はじめに】生体内でのタンパク質をはじめ、ソフトマターの構造・機能発現において周囲の水が大きな役割を果たしている事は良く知られており、界面の水の構造を明らかにすることの重要性は十分認識されている。しかし、ソフトマターが実際に存在する水環境下でソフトマター自身とその表面近傍の水（界面の水）の構造を直接的に決定・議論することはこれまでほとんど行われていない。本研究はソフトマターの機能材料としての表面に関する基礎情報はもちろん、生命活動における水の役割という生物学的に重要な問題に対する新たな知見を得ることを目的とし、界面選択的な振動分光法である和周波発生（Sum Frequency Generation: SFG）分光法を「ソフトマター界面」へ適応することで、ソフトマター自身と界面の水の構造を明らかにし、分子間相互作用（水素結合等）に関する情報を得ることを目指している。¹⁻⁶ 今回は、SFG 分光法を温度応答性高分子膜へ適用した例について報告する。

【SFG 分光法による温度応答性ポリマーの構造評価】

温度応答性ポリマーの代表であるポリイソプロピルアクリルアミド（PNIPAM）は水素結合性部分を有し、水分子がポリマー鎖のまわりに強く付着し、その結果室温において水に溶解している。しかし、温度を上げると水素結合が切断され、水と相分離し縮んでしまう。この相転移温度を境に表面が親水性から疎水性へと変化する

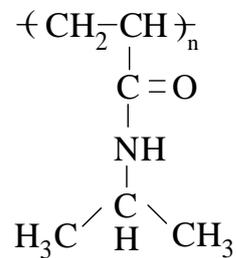


図1 PNIPAM

が、特に PNIPAM ではこの相転移温度が 32°C と生理温度に近いので、医学や薬学の分野で広く利用されている。本研究では、界面選択的な振動分光法の一つである和周波発生（SFG）分光法を用い、温度変化にともなう PNIPAM の構造変化およびそれにともなう界面の水の構造変化をその場追跡し比較検討した結果について報告する。

【実験】石英プリズム基板上にグラフト重合により固定化した PNIPAM 薄膜を温度可変 SFG 分光セル（図2）にセットし PNIPAM の温度を制御しながら SFG 測定を行った。SFG 測定には、可視パルス光（532 nm, 25 ps, 0.1 mJ）と OPG/OPA/DFG 装置により得た波長可変赤外光（900~4000 cm⁻¹, 25 ps, 0.2 mJ）を試料表面に集光させ、発生した SFG 光を光電子増倍管（PMT）により検出した。

【結果・考察】 図2に Ar ガスフロー下で測定した PNIPAM の CH 伸縮振動領域の SFG スペクトルを示す。2871 cm^{-1} 、2906 cm^{-1} 、2945 cm^{-1} および 2974 cm^{-1} にそれぞれ、PNIPAM の側鎖にイソプロピル基に由来するバンドが観測されたことから、石英基板上にグラフト重合により PNIPAM 薄膜が形成されていることが確認された。この薄膜を純水と接触させ、20 $^{\circ}\text{C}$ と 35 $^{\circ}\text{C}$ で測定した PNIPAM/水界面の OH 伸縮振動領域の SFG スペクトルを図3に示す。3200 cm^{-1} と 3400 cm^{-1} 付近にブロードなピークが観測された。PNIPAM は 32 $^{\circ}\text{C}$ を境に低温側ではイソプロピル基周辺の水分子がクラスター構造を形成し親水性に、また高温側では水和した水が脱水和し、疎水性基同士凝集により疎水性になることが知られている。今回 35 $^{\circ}\text{C}$ で観測された 3400 cm^{-1} のピークの増加は、イソプロピル基周辺の水和構造の乱れを反映したものと考えられる。

【参考文献】

- (1) S. Ye, S. Nihonyanagi and K. Uosaki, *PCCP*, **3**, 3463 (2001).
- (2) H. Noguchi, T. Okada, and K. Uosaki, *Faraday Discuss.*, **140**, 125 (2006).
- (3) H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, and H-Z. Yu, *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 8016 (2008).
- (4) H. Noguchi, H. Minowa, T. Tominaga, J. P. Gong, Y. Osada and K. Uosaki, *PCCP*, **10**, 4987 (2008).
- (5) H. Asanuma, H. Noguchi, K. Uosaki, YF. Huang, and H-Z. Yu, *J. Phys. Chem. C*, **113**, 21155 (2009).
- (5) H. Noguchi, K. Taneda, H. Minowa, H. Naohara, K. Uosaki, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 3958 (2010).
- (6) Y. Tateishi, N. Kai, H. Noguchi, K. Uosaki, T. Nagamura, and K. Tanaka, *Polym. Chem.* **1**, 303 (2010).

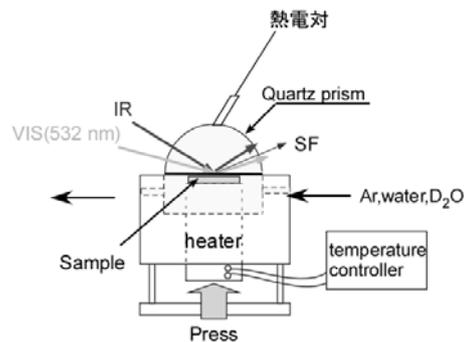


図2 温度可変 SFG 分光セ

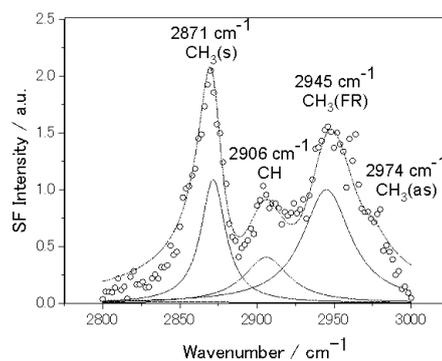


図3 PNIPAM の CH 伸縮振動領域の SFG スペクトル

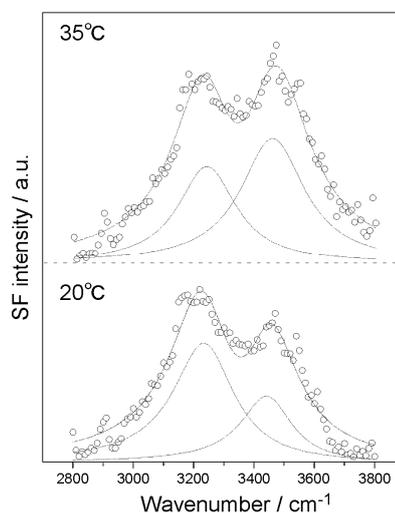


図4 各温度での PNIPAM/水界面の OH 伸縮振動領域の SFG スペクトル