

単一分子蛍光分光法を用いたポリ(*N*-イソプロピル アクリルアミド)水溶液の相分離ダイナミクスの研究

(北大院総合化学¹・広大院理²・ルーバンカトリック大³・北大院理⁴・JST さきがけ⁵)
 多田 貴則¹, 勝本 之晶², ホフケンス ヨハン³, 雲林院 宏³, グーセンス カレル³,
 東海林 竜也⁴, 喜多村 昇^{1,4}, 坪井 泰之^{1,4,5}

Phase separation dynamics of aqueous thermoresponsive polymer solutions studied by single-molecule fluorescence spectroscopy

(Hokkaido Univ.¹, Hiroshima Univ.², K. U. Leuven³, JST-PRESTO⁴)

Takanori Tada¹, Yukiteru Katsumoto², Johan Hofkens³, Hiroshi Uji-i³, Karel Goossens³, Tatsuya Shoji¹, Noboru Kitamura¹, Yasuyuki Tsuboi^{1,4}

【序】 分子内に親水基と疎水基の両方を有する高分子の水溶液は、温度変化に対して可逆的な相転移・相分離挙動を示すことがある(Fig. 1)。この温度応答現象は、物理化学の見地から興味深いだけでなく、薬物放出システムなどへの応用も期待されることから、これまでに様々な研究が行われてきた。しかしながら、その相転移や相分離のダイナミクスに関する知見は未だほとんど得られていない。我々はこれまでに、独自にレーザー温度ジャンプスペクトロスコピー／フォトメトリー計測システムを開発し、標記高分子 (PNIPAM) の水溶液を主な対象として相転移と相分離の時定数を高精度で決定してきた¹⁻⁴。最近では、PNIPAM の立体規則性が相分離ダイナミクスに及ぼす効果を調べ、立体規則性をわずかに高めるだけで相分離速度が顕著に加速されることを見出した⁵。この加速機構を理解するために、蛍光相関分光法 (FCS) 並びに単一分子蛍光追跡法 (STM) を用いて、溶液中の高分子の空間的不均一性を評価した結果、興味深い結果が得られたので報告する。

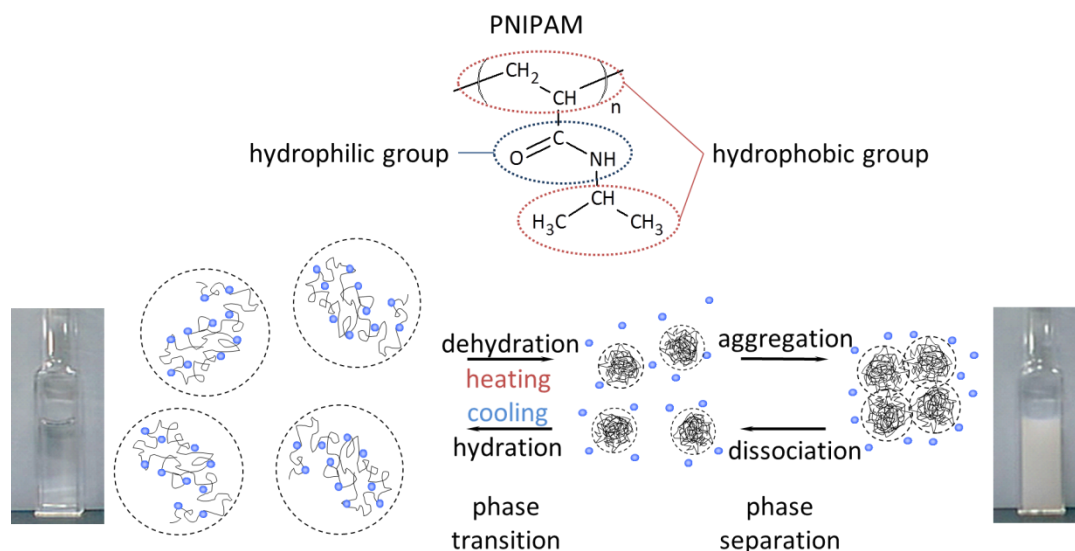


Fig. 1 Chemical structure of PNIPAM and schematic illustration of thermo-responsive phase transition and phase separation.

【実験】 試料には、ラジカル重合により合成したアタクチック PNIPAM (*a*-PNIPAM, メソ(*m*):ラセモ(*r*)= 46 : 54)の水溶液と、ルイス酸触媒を用いた RAFT 重合により合成したイソタクチックリッチ PNIPAM (*i*-PNIPAM, *m* = 49~55%)の水溶液を用いた。蛍光プローブとして高分子相に分配されるペリレンジイミド誘導体を極少量 (数 nM) 添加した。顕微鏡の共焦点領域に進入してきた蛍光分子からの発光をアバランシェフォトダイオードで検出することで、蛍光分子の並進拡散係数を測定した。

【結果・考察】 Fig. 2 は *a*-PNIPAM 水溶液中における蛍光相関の測定結果である。室温での *a*-PNIPAM 水溶液中の蛍光分子は、単一速度成分を持って拡散していることが明らかとなった。このことから *a*-PNIPAM は、相分離前は高分子鎖間に特別な相互作用は存在せず、水に均一に溶解していることが確認された。一方、室温での *i*-PNIPAM 水溶液中の蛍光色素は、相分離前から2つの速度成分を有して水溶液中を拡散していることが明らかとなった (Fig. 3)。このことから、*i*-PNIPAM は均一と思われた水溶液内においても、高分子鎖間で局所的なマイクロネットワークを形成しており、このネットワークによって相分離速度が加速されることが示された。さらに、*i*-PNIPAM 水溶液中では相分離後、 $\tau = 42$ ms (拡散係数 $D = 0.20 \mu\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) という極めて遅い拡散成分が観測された。これは、高分子鎖が互いのネットワークによって固定され、分子運動が凍結されたに近い状態と言える。つまり、*i*-PNIPAM は特異的な相互作用によって物理的に架橋した物理ゲルを形成することが明らかとなった。以上の結果は、単一分子蛍光イメージングの実験結果からも支持されている。

【まとめ】 本研究により、立体規則性をわずかに高めた PNIPAM は水溶液中において、局所的なマイクロネットワークを形成し、このネットワークによって相分離速度を加速させることが明らかとなった。このような、溶液中の高分子構造は他の測定方法では解析することは容易ではなく、本系において単一分子蛍光分光が非常に有用であることが示された。

- [1] Y. Tsuboi, et al., *J. Phys. Chem. B*, 2008, 112, 2562.
- [2] Y. Tsuboi, et al., *Chem. Phys. Lett.* 2009, 468, 42.
- [3] Y. Tsuboi, et al., *Macromol. Chem. Phys.* 2012, 213, 374
- [4] Y. Tsuboi, T. Tada, et al., *Macromol. Chem. Phys.* in press 2012.
- [5] 多田、喜多村、勝本、坪井、第 60 回高分子学会年次大会、2F12

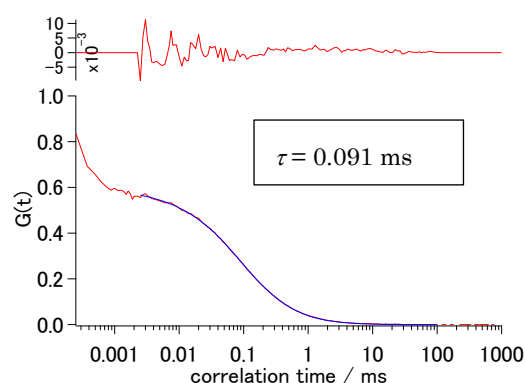


Fig. 2 FCS functions($G(t)$) for aqueous *a*-PNIPAM solution below the clouding point, where τ is the diffusion time of dye molecule.

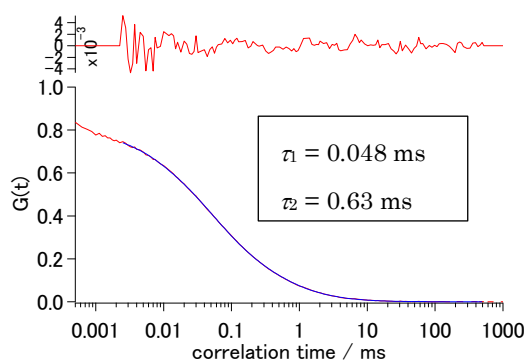


Fig. 3 FCS functions($G(t)$) for aqueous *i*-PNIPAM solution below the clouding point, where τ_1 and τ_2 are the diffusion time of slow and fast components of dye molecule, respectively.