トピックス

1 本の高分子鎖の構造と 光機能のイメージング

東北大学大学院工学研究科金属工学専攻 篠原健一

1. はじめに

多くの合成高分子は非常に優れた物性を有する有用な物質であり、すでに我々人類にとって不可欠な材料である。ところが、合成高分子は一般に、その構造が動的である（やわらかい）うえに多様であるため、分子レベルの構造と機能の相関関係を明確に議論することが難しいという問題がある。すなわち、「どのような高分子の構造が、いかなる機能を発揮しているのか？」という問いに対して、これまで直接分子レベルで明確に答えることが難しかった。そこで私は、もしポリマー1分子の構造と機能を直接観測することができれば、仮定や推測を最小限に抑えることが可能になり、最も明確にポリマーの構造と機能との相関関係を議論できるものと考えた。

一方、生体高分子であるタンパク質は、生命機能の発現に重要な役割を担っている。タンパク質が有する卓越した柔軟な機能は、タンパク質が形成しているしなやかな高次構造によって本質的に発現していると考えられている。そこで、合成高分子にタンパク質のような高次構造を形成させること、すなわち、ポリマーとタンパク質の分子融合ができれば、卓越した特異的な機能を有し、かつ機能材料として実用可能な耐久性を併せもつ高分子を創製できるのではないかと考えた。この研究は、「物質と生命のかけはし」を狙ったものであり、一連の基礎研究の成果のなから新しい概念が創出されるものと期待している。

本研究では、数ある合成高分子のなかでも特に、発光機能や導電機能を備える新しいタイプの高分子材料として、エレクトロルミネッセンス（電界発光：EL）素子やポリマー電池などに実用化され、次世代の機能材料としてますます期待されている機能性高分子である、 π

共役ポリマー（以下、単にポリマーとする）の1分子構造と機能のダイナミクスに着目した。本稿の前半では、ポリマー1分子の主鎖のヘリックスに基づく高次構造の直接観測について概説¹⁾、後半では、新たな顕微鏡²⁾を製作して行った、蛍光性ポリマー1分子の動的発光機能の直接観測について述べる³⁾⁻⁵⁾。

2. 走査型トンネル顕微鏡(STM)によるポリマー1分子のヘリックス構造のイメージング

本研究では、分子設計のうえ、新規に合成したポリマー1分子のSTM観測を実施し、ポリマーの右巻きのヘリックスと、この1次構造から4次構造までのキラル（不斉）な階層構造を直接捉え、合成高分子における4次構造の実在を証明、さらにそのヘリックスのピッチなどの直接計測をも達成した¹⁾。

STM観測に用いたポリマー [($-$)ポリ(MtOCAPA)、図1a] は、置換フェニルアセチレンポリマーの一種である。これは、($-$)-L-メントール（ハッカの主成分）を出発物質としてモノマーを合成し、これをロジウム触媒によって重合させることで得られた。このポリマーは 1×10^6 の重量平均分子量を有する高分子量体であり、主鎖の立体規則性を示すシス%は90を超え、高度にシス型に制御された主鎖をもつことがわかった。ポリマーの1次構造はプロトン核磁気共鳴 ($^1\text{H NMR}$) スペクトルで確認した。

図1bに示したポリマーの円偏光二色性(CD)および紫外可視吸光(UV-VIS.)スペクトルを見るとおり、

図1 (a) ($-$)ポリ(MtOCAPA)の化学構造、(b) ポリマーのテトラヒドロフラン溶液の円偏光二色性スペクトル(上)と紫外可視吸光スペクトル(下) カラー画像はオンラインジャーナルをご覧ください。図2、図4も)

Single Molecule Imaging of Structure and Function in a π -Conjugated Polymer

Ken-ichi SHINOHARA

Department of Metallurgy, Tohoku University

図2 (a) χ -ポリ(MtOCAPA)のキラル4次構造の走査トンネル顕微鏡像(グラファイト基板上大気中室温下)、(b)ひもモデル

キラリティーは側鎖のみならず、主鎖にも存在することがわかった。このことは、側鎖の光学活性な置換基の存在によって、重合反応の際に、主鎖に不斉が誘起されたことを示している。つまり、このCDスペクトルは、ポリマー主鎖が片方向巻きのヘリックスとしての2次構造を形成していることを示している。また、このCDシグナルの強度は試料温度が低下するにしたがって増大する、可逆的な現象であったことから、このヘリックスは柔軟であることが示唆された。

図2aにグラファイト(HOPG)基板上、室温下、大気中で捉えたポリマーの低電流STMの像を示す。バイアス電圧(V_s)は20.0 mV、トンネル電流値(I_t)を30.5 pAに保ち、探針を3.05 Hzで走査した。ポリマー鎖2本が絡み合っているようすを観察でき、さらに右巻きのヘリックスが確認できた。このヘリックスを巻いている鎖1本の幅は0.9 nmであり、このサイズは分子力場(MM)計算で最適化して得られた重合体(20量体)のポリフェニルアセチレンの主鎖骨格の幅に一致した。このことから、得られたSTM像はポリマー主鎖の π 電子軌道であることが支持され、さらにCDスペクトルで確認された2次構造らせんがさらに右巻きらせんを巻いたスーパーヘリックスの3次構造であることが明らかになった。そして、その断面の解析の結果、このスーパーヘリックスのピッチは2 nmであることがわかった。

これは分子モデルの幅(2.4 nm)に一致することから、最密構造のスーパーヘリックスであることを示している。また、スーパーヘリックスの幅は2 nmであること、そして10 nm以上の範囲にわたって厳密に右巻きスーパーヘリックスの3次構造が制御されていることまでもが明らかになった。

さらに、高分子鎖が2本、図2bに示すモデルのように、右巻きに互いに絡み合って2重らせん構造を形成しているようすが観測できた。これによって、さらに上のキラルな階層構造である、4次構造の実在を明らかにすることができた。またこれは、探針で連続して走査するたびに形状を変化させることができるほど、柔軟な π 電子共役構造体であることも確認された。

本研究により、合成高分子の1次から4次構造までのキラルな階層構造の存在が明らかにされた。この特異的な π 電子系構造の新規な電子的および光機能の発現が期待される。

3. 全反射型蛍光顕微鏡(TIRFM)による ポリマー1分子の光機能のイメージング

本研究では、 π 共役系主鎖1本の動的構造変化に伴う発光機能のイメージングを目的として、近年応用物理学の分野で発展のめざましい近接場光学を応用した近接場顕微鏡の一種である、全反射型蛍光顕微鏡(TIRFM)を製作し²⁾、新規に合成した π 共役系棒状およびらせんポリマーの1分子発光の観測を有機溶媒中で行った。

TIRFMによる1分子蛍光発光イメージングの原理について、以下に簡単に述べる。屈折率の高い石英スライドガラス($n_D^{20} = 1.458$)と屈折率の低い($n_D^{20} = 1.407$)テトラヒドロフラン(THF)溶液の界面に、臨界角以上で光を入射させると全反射が起こる。このとき、界面のTHF溶液側の近傍100 nmほどに閉じこめられた光、近接場の一種であるエバネッセント光が発生する。これを励起光として利用することで、溶液中においても背景光を極限まで抑えて、スライドガラス表面に吸着した π 共役ポリマーからの微弱な蛍光を超高感度ビデオカメラで捉えることができる。つまり、ポリマー1分子の光機能のイメージングが達成される。

3.1 ポリマー1分子の蛍光イメージング

主鎖中にアントラセン骨格を有する蛍光性ポリマー、ポリ(アリーレンエチニレン)[ポリ(AEPE)、図3a]を新規に分子設計および合成し、この顕微鏡で液中観測したところ、図3のように、このポリマーからの蛍光による輝点がいくつも観測された。輝点の明るさが異なるおもな原因は、基板表面への吸着の様式が異なるた

図3 (a) ポリ(AEPE)の化学構造, (b) 全反射型蛍光顕微鏡で捉えたポリ(AEPE)1分子の蛍光発光像(1nM テトラヒドロフラン溶液, 室温下)

めと考察している。これら輝点のある一点についての発光強度の時間変化を追跡したところ、この発光はおよそ20ビデオフレーム(1フレーム=1/30 sec)まで一定の強度を保っていたが、その後、突然背景光のレベルにまで低下した。この結果は、ガラス基板表面から溶媒中へのポリマー分子の解離過程を見ているものと考察した。これがポリマー1分子の解離過程でなければ、このように1段階で発光強度が低下する可能性は低い(もしこれが会合体の解離過程であれば、発光強度は多段階で低下すると考えられる)。さらに、良溶媒であるテトラヒドロフラン(THF)を溶媒に用いていること、そして溶液濃度が 10^{-9} mol/lと希薄であることから、本観測条件においてポリマー分子が会合体を形成している可能性は低い。さらに、試料濃度に比例して観測される輝点数が変化したこと、輝点の発光強度の分布に試料濃度依存性がなかったことより、ポリマー1分子の直視が達成されたものと考察した。さらにこの現象は他の輝点に関しても同様に生じた³⁾。また別途合成した、らせん主鎖を有するポリマーについても同様な結果を得た⁴⁾。

3.2 ポリマー1分子の蛍光分光

図4にポリマーの液中における1分子蛍光スペクトルの時間変化を示した。6つのスペクトル[図4(1)~(6)]はそれぞれ2秒間の積算を行うことで得られたもので、大きく以下の3つのタイプ(A, B, C)に分けることができた。

図4 ポリ(AEPE)1分子の蛍光スペクトルの動的挙動(室温下メタノール中, 各スペクトルの積算時間: 2秒)

- (A) 短波長側から長波長側へしだいに発光強度が低下している。
- (B) 発光波長極大が570 nm付近に現れている。
- (C) 光強度が完全に背景光レベルにまで低下した。

ここで、(A)はポリマー1分子が基板ガラス表面上で強く吸着されている状態、ついで(B)は基板上では

弱く相互作用をしていて、ポリマー1分子が溶媒中でブラウン運動しているのに比較的近い状態、そして最後に(C)はポリマー1分子が基板上から解離した状態と考えた。ここで特筆すべきは、上記のポリマー1分子の発光スペクトル変化が秒のオーダーで生じたという事実である⁵⁾。

溶液中におけるポリマー1分子の発光機能、ならびにその動的変化を実証することができた。このポリマー1分子からの発光現象は、溶液中における熱ゆらぎに基づくミクロブラウン運動を利用したものと考えている。これはまさに生体タンパク質分子が機能を発現させている原理である。将来、この新しい概念に基づく、溶液中において単一分子で機能する「単一分子機能材料」として応用される可能性を示した。

本研究の真の狙いは、未知の現象の発見に基づく超高効率光機能材料 - 分子デバイス - の創成と、これを応用した新しいフォトンクス産業の開拓にある。すなわち、2020年頃に限界を迎えると予測されている人類の存亡をかけた最大の課題、エネルギー・環境問題解決のための、無尽蔵のクリーンエネルギーである太陽光を利用したエネルギー変換材料そして太陽光エネルギーを駆動源とするデバイスの創出をめざす。

現在、独立して実施していた上述の研究2. と3. を融

合させ、ポリマー1分子の構造と機能の同時観測実験系の確立を進めている。

謝 辞

本研究を遂行するにあたり、共同研究者として多大なる協力を賜りました、筑波大学物理工学系および東京大学大学院工学系研究科 重川秀実先生、ならびに東北大学大学院工学研究科および同学際科学研究センター 樋口秀男先生、および科学技術振興事業団1分子過程プロジェクト 和沢鉄一博士に、この場を借りて、厚く御礼を申し上げます。

文 献

- 1) Shinohara, K., Yasuda, S., Kato, G., Fujita, M. and Shigekawa, H. (2001) *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 3619.
- 2) Funatsu, T., Harada, Y., Tokunaga, M., Saito, K. and Yanagida, T. (1995) *Nature* **374**, 555.
- 3) Shinohara, K., Yamaguchi, S. and Higuchi, H. (2000) *Polym. J.* **32**, 977.
- 4) Shinohara, K., Yamaguchi, S. and Wazawa, T. (2001) *Polymer* **42**, 7915.
- 5) Shinohara, K., Kato, G., Minami, H. and Higuchi, H. (2001) *Polymer* **42**, 8483.