

○寺島崇矢（京大院工）

両親媒性高分子・共重合体は、水中で疎水性部位の会合によりミセルやベシクルなどのナノ構造体を形成する。これまで我々は、親水性ポリエチレングリコール（PEG）鎖と疎水性アルキル基を側鎖とする両親媒性ランダム共重合体が、水中で疎水性側鎖の会合により主鎖が折り畳まれた小さなミセル（~10 nm）を形成し、次の特異な会合挙動を示すことを見出してきた：（1）組成や側鎖構造、鎖長により、ミセルのサイズと会合数を精密制御できる（図 1a）<sup>1)</sup>。（2）組成や側鎖の異なる共重合体の共存下において、同じ構造のポリマー同士が選択的に会合（セルフソーティング）して、別のミセルを同時に形成する（図 1b）<sup>2)</sup>。このセルフソーティングは、水中複雑環境において、分子集合体を選択的かつ動的に構築する技術として有効である。

そこで我々は、両親媒性ランダム共重合体が水中で自己組織化して形成するミセルを「水圏機能材料」と定義し、精密かつ動的な自己組織化やセルフソーティングを実現するミセルや、そのミセルを基盤とする自己組織化材料を創出してきたので報告する。

**共自己組織化とセルフソーティングの可逆制御システム** 親水性 4 級アンモニウム塩と疎水性ドデシル基をもつカチオン性ランダム共重合体を設計し、水中での自己組織化挙動を調べた（図 1c）<sup>3)</sup>。

この共重合体（DP=90, ドデシル基：47 mol%）は、PEG 鎖共重合体と同様にドデシル基の会合によりサイズが制御された多分子会合ミセルを形成した（ $M_{w,H_2O} = 214000$ ,  $N_{agg} = 7.6$ ）。このカチオン性ミセルは、PEG 鎖ミセルの存在下、次のとおり、塩の有無に应答する革新的な自己組織化挙動を示した。

- ・カチオン性ミセルと PEG 鎖ミセルは、水中で共自己組織化して特定サイズの融合ミセルを形成。
- ・融合ミセルは、過剰のカチオン性 or PEG 鎖ミセルと共存（セルフソーティング）する。
- ・融合ミセルに塩を加えると、カチオン性ミセルと PEG 鎖ミセルへ分離（セルフソーティング）。
- ・この共自己組織化とセルフソーティングは、水中で塩の有無により可逆的に制御可能。

このように、カチオン性共重合体/ミセルは、水中の塩の有無に応じて会合相手を組み替える特性をもつ。本システムは、水中において外部環境/刺激により、異なる分子集合体を可逆的に制御構築する手法として有効であり、特定の集合構造を選択的に構築する従来のセルフソーティングとは一線を画す。当日は、両親媒性ポリマーミセルの精密構築<sup>4)</sup>と自己組織化材料<sup>5)</sup>についても紹介する。

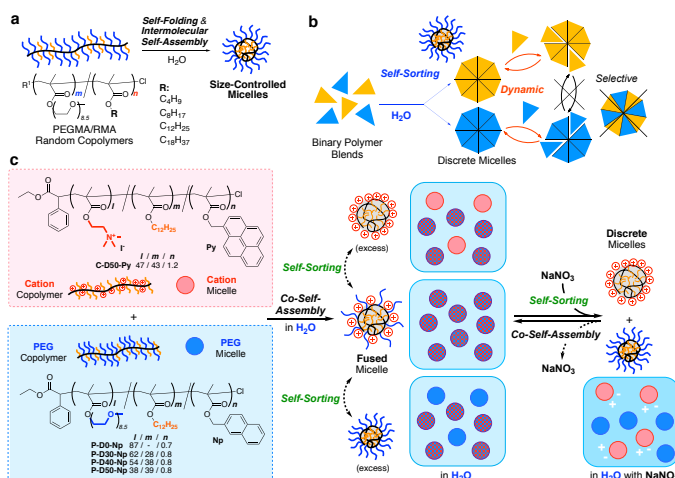


Figure 1. (a) Self-assembly and (b) self-sorting of amphiphilic random copolymers into micelles in water. (c) Co-self-assembly and self-sorting systems of cation and PEG random copolymer micelles in water.

- 1) S. Imai, Y. Hirai, C. Nagao, M. Sawamoto, T. Terashima, *Macromolecules* **2018**, *51*, 398-409.
- 2) S. Imai, M. Takenaka, M. Sawamoto, T. Terashima, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 511-519.
- 3) R. Kanno, K. Tanaka, T. Ikami, M. Ouchi, T. Terashima, *Macromolecules* **2022**, *55*, 5213-5221.
- 4) M. Hibino, K. Tanaka, M. Ouchi, T. Terashima, *Macromolecules* **2022**, *55*, 178-189.
- 5) M. Shibata, T. Terashima, T. Koga, *Macromolecules* **2021**, *54*, 5241-5248.

## PROFILE

寺島崇矢（京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻 准教授）

①学歴・職歴：京都大学大学院工学研究科高分子化学専攻，博士後期課程 博士（2007），助教（2007-2018），准教授（2018-現在）、②専門分野：精密高分子合成，高分子自己組織化，精密重合、③主な受賞歴：（公社）高分子学会 平成 23 年度高分子研究奨励賞（2012），平成 28 年度科学技術分野の文部科学大臣表彰 若手研究者賞（2016），（公財）野口研究所 2020 年度野口遵賞（2021）④論文：*ACS Macro Lett.* 2021, 10, 1524-1528. *J. Ore. Sci.* 2020, 69, 529-538. *JACS* 2018, 140, 8376-8379.