



有機反応を刺激とした高分子の相分離 Organic Reactions-Induced Phase Separation on Polymers

納谷昌実¹、小門憲太^{1,2}、佐田和己^{1,2} (北大院総化¹、北大院理²)

温度応答性高分子とは、周囲の温度にตอบสนองし、その溶解性を劇的に変化させる高分子である。特にある温度以上で高分子が凝集し不溶となるものは下限臨界共溶温度 (LCST) 型と呼ばれ、ドラッグデリバリーシステムや細胞培養シートなどへの応用が期待されている。これまでに当研究室では高分子・低分子 (エフェクター)・溶媒の三成分系において高分子とエフェクター

の水素結合を利用することで、有機溶媒中において温度応答性を示す高分子 (PU、図 1a) について報告している¹。PU は側鎖に尿素官能基を有しており有機溶媒との二成分系においては不溶である。しかし第三成分としてアルコールやカルボン酸などのエフェクターを添加することにより PU は溶解し、さらに加熱によって凝集する LCST 型の温度応答性を示す。そこで本研究ではエフェクターと高分子の相分離の関係に着目し、有機反応によるエフェクターから非エフェクターへの変換または非エフェクターからエフェクターへの変換を行うことで高分子の相分離を誘起させるシステムの構築を目指した。

はじめに、シリルエーテル化反応による高分子の相分離について検討した。PU は 1-ヘキサノールをエフェクターとして有機溶媒中に溶解するが、ここにトリメチルシリルシアニド (TMSCN) を添加するとシリルエーテル化反応が起こり (図 1b)、PU の相分離が生じた。また TMSCN およびアルコールを順次添加していくことにより、高分子の相分離→溶解→相分離といったサイクルも可能であった (図 2)。

次にケージド化合物の光化学反応による高分子の相分離について検討した。PU にラウリン酸をエフェクターとして加えた LCST 型温度応答性を示す溶液に、ラウリン酸のケージド化合物である *o*-ニトロベンジルエステル誘導体を添加し照射を行った。その結果、照射時間に依存した相分離温度の上昇が観測され、ケージド化合物の光化学反応 (図 1c) によるラウリン酸濃度の上昇が PU の溶解性を増加させていることが示された。以上よりエフェクターの有機反応を用いることで高分子の相分離の制御が可能であることを見出した。

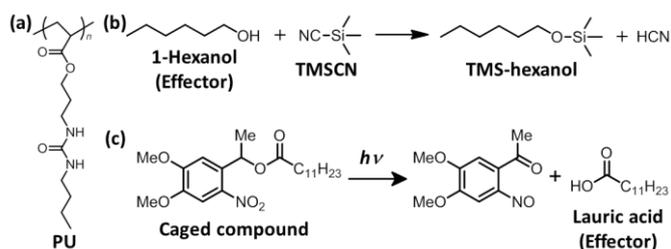


図 1. (a) 高分子 PU の分子構造. (b) 1-ヘキサノールのシリルエーテル化反応. (c) ケージド化合物の光化学反応.

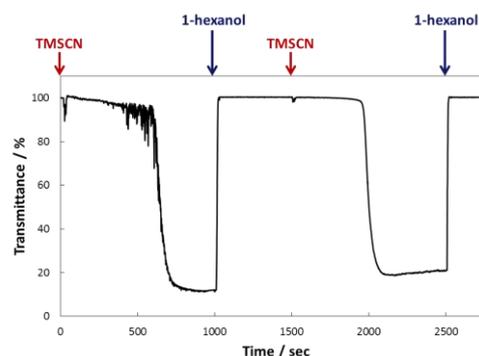


図 2. シリルエーテル化反応に誘起される高分子 PU の相分離 (透過度測定によるモニタリング).

<参考文献>

1) Amemori, S.; Kokado, K.; Sada, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8344–8347.

発表者紹介

氏名 納谷 昌実 (なや まさみ)
所属 北海道大学院総合化学院
学年 博士後期 1 年
研究室 物質化学研究室

