

全く新しい分子デザインによる温度応答性高分子の開発

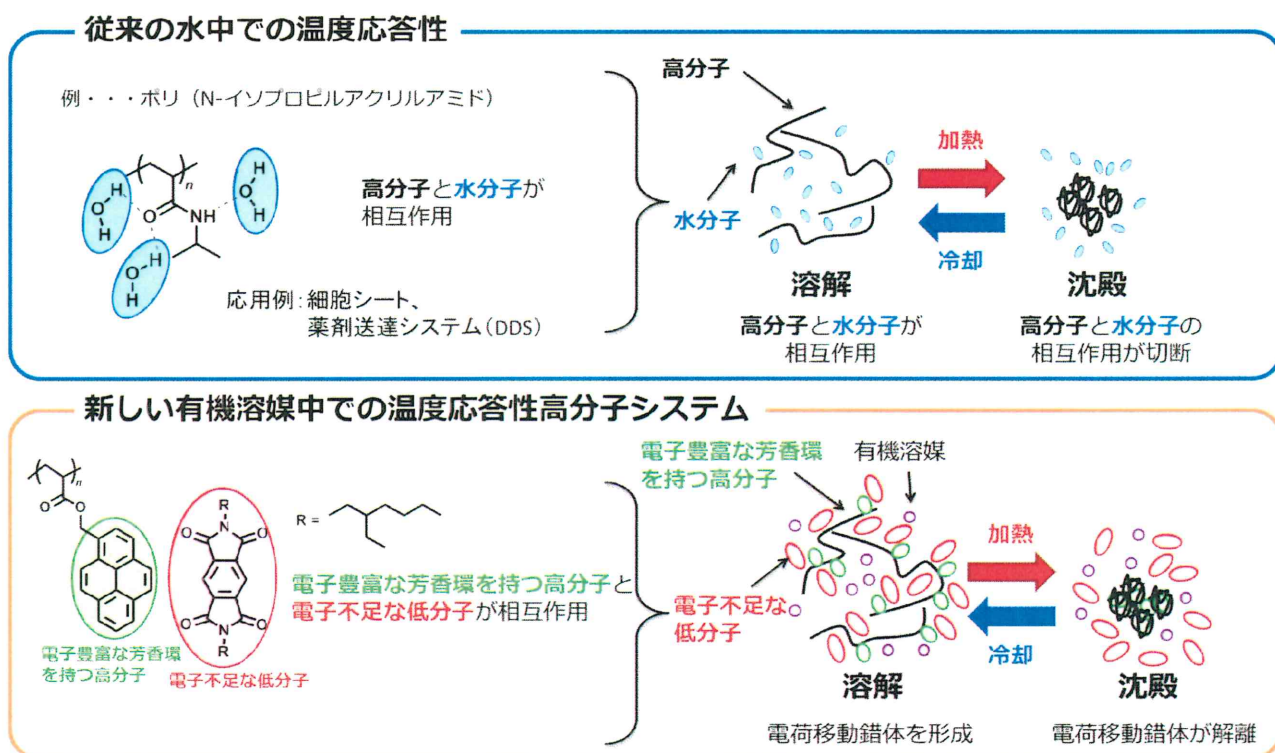
ピレン部位を有する高分子の電荷移動錯体形成を利用した温度応答性の発現

(北大院総化) 雨森翔悟、Gharib Desi Hamed、○小門憲太、佐田和己

[2E10]

(Tel : 011-706-3474)

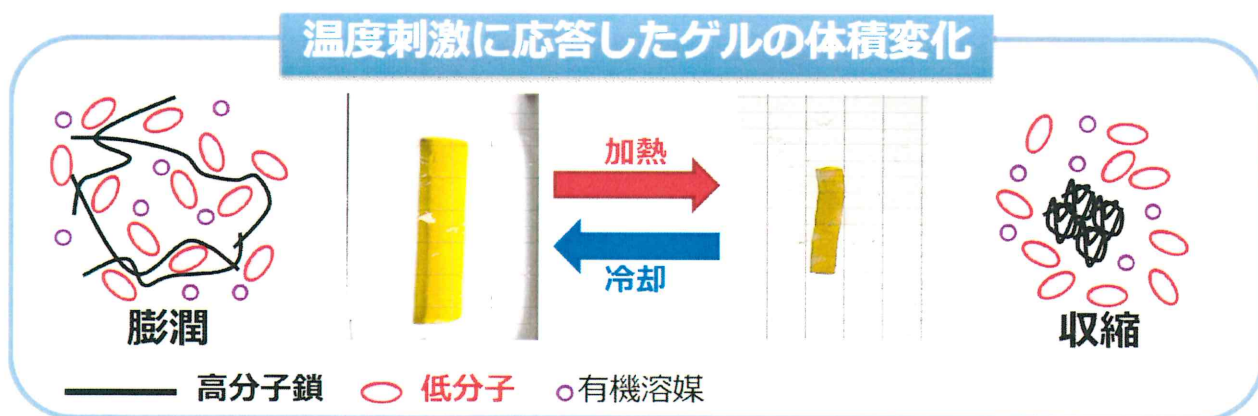
北海道大学総合化学院の大学院生の雨森翔悟、Gharib Desi Hamed、小門憲太助教、佐田和己教授らのグループは、分子間相互作用のデザインによる全く新しい温度応答性高分子システムの開発に成功した。電子豊富な芳香環を側鎖に持つ高分子と、それと相互作用できる電子不足の低分子化合物が電荷移動錯体を形成し、この電荷移動相互作用が熱の刺激によって形成-解離することで、高分子の溶解性や膨潤度が劇的に変化する温度応答性が発現する(下図参照)。この温度応答現象はさまざまな高分子と低分子、そして溶媒に適用可能であり、温度応答性高分子を開発する上で重要な設計指針となることが期待される。



従来の水溶媒での温度応答性高分子に代表的なものとして、ポリ N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPAM) が挙げられる(上図参照)。PNIPAM は水溶液を加熱していくと 32°C 付近で沈殿が生じ、再び冷却すると溶液(溶解状態)に戻る。この性質を利用してさまざまな応用が展開されており、スマートマテリアルの一つとして例えば薬剤放出システム(DDS)などへの応用が活発に研究されている。しかしながら、これらの研究は水溶液中では盛んに行われているものの、非水溶媒中での温度応答性高分子の

研究例は極めて少ない。これは、温度応答性高分子の温度応答性の起源が高分子と水分子との相互作用（水素結合）の加熱による切断から生じており、したがって水溶液中に比べて水素結合しにくい非水溶媒系では温度応答性高分子を設計することが難しいことに起因する。

我々はこの原理を逆手に取り、高分子と低分子との相互作用が温度応答性の発現に重要であることに着目し、従来の水素結合を芳香環の電荷移動相互作用に置き換えることで、高分子と相互作用の弱い有機溶媒中で高分子の温度応答性を得ることに成功した。具体的な分子設計としては電子豊富な芳香環を側鎖に持つ高分子に対して、電子不足な低分子化合物を添加することで、有機溶媒であるトルエン中で室温付近での温度応答が観察された。トルエン中、電子豊富な芳香環を側鎖に持つ高分子に電子不足な低分子化合物を添加すると、高分子の電子豊富な芳香環と電荷移動錯体を形成し、高分子と低分子の間に強力な相互作用が働くことで溶解する。この電荷移動相互作用が、一般的な温度応答性高分子と水分子の相互作用に対応している。水溶液中では加熱すると高分子と水分子の相互作用が弱くなることで、高分子が溶解できなくなって温度応答性が発現するが、我々の系では加熱すると電子豊富な芳香環を有する高分子と電子不足な低分子間の相互作用が弱くなり、高分子が溶解できなくなることで温度応答性が発現する。この考え方を応用すれば、高分子と添加する低分子の組み合わせを設計することで、溶媒の種類によらず様々な系で温度応答性を発現させることが可能であると考えられる。また、この高分子を3次元的に架橋することで、加熱によって収縮、冷却によって膨潤するゲルマテリアルを作成することにも成功した（下図参照）。



本研究の考え方を応用すると、さまざまな高分子と低分子、そして溶媒の組み合わせに対し、自在に温度応答性を付与できると考えられ、その適用範囲は非常に広い。従来、水中に限定されていた温度応答性高分子という機能性分子を非水溶媒系の化学に展開できることで、グリーンケミストリーを指向した回収容易な金属触媒反応系や温度センサーの構築などが期待できる。

<適用分野>

触媒を担持した温度応答性材料、温度センサー、温度応答性カラム