

## 人工光合成反応を利用した高分子集合体の時空間構造制御

(東大院工) ○榎本 孝文・秋元 文・吉田 亮

Control of Spatiotemporal Structure of Polymer Aggregates by Utilizing Artificial Photosynthetic Reactions (*Graduate School of Engineering, The University of Tokyo*) ○ Takafumi Enomoto, Aya M. Akimoto, Ryo Yoshida

Living systems are maintained by out-of-equilibrium self-assemblies driven by chemical reactions which control the association and dissociation of building blocks. In this work, we revealed that a hydrogen evolution reaction enables the control of the spatiotemporal structures of redox-responsive polymer aggregates. A viologen-containing polymer shows redox-responsive self-assembling behaviors in water at a constant temperature and forms its aggregate by consuming reductant in a hydrogen evolving system. Furthermore, the size of the aggregates can be controlled by modulating the fed of hydrogen evolving catalyst. The details of the time evolution of the chemically fueled self-assembly will be discussed in the presentation.

**Keywords** : Self-assembly, Stimuli-responsive polymer, Out-of-equilibrium, Artificial photosynthesis

生体は外界から取り入れた養分をエネルギー源として個体の構造を維持する、非平衡な分子集合体である。平衡系における自己集合では熱力学的な安定性によって集合体の構造が一意的に決定されてしまうのに対し、非平衡な自己集合体ではエネルギーの流入量によってその形成と崩壊を制御することが可能であるため、時空間制御の観点から高い優位性を有している。本研究では、酸化還元応答性部位を持つ高分子の相転移を水の還元反応と共役させることによって、外界から供給されるエネルギーを消費しながら自己集合する高分子システムの構築に成功した (Fig. 1)。まず、温度応答性高分子である poly(*N*-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) を主骨格とする高分子に、可逆的な酸化還元特性を有するビオロゲン骨格を導入することで、酸化状態に応じて凝集状態を変化させる酸化還元応答性高分子を合成した。還元剤によるビオロゲン骨格の還元と、白金触媒によるビオロゲン骨格の酸化が競合する水素発生反応条件下において、ビオロゲン含有高分子は還元力を散逸させながら定常的に自己集合体を形成することが明らかになった。また、水素発生触媒の添加量を変化させることで、自己集合体の大きさを制御できることが示された。以上の結果から、触媒反応の反応速度という速度論的パラメーターによって自己集合体の集合構造が制御できることが明らかになった。

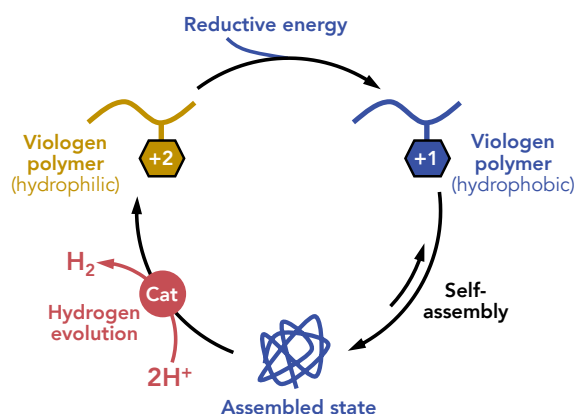


Figure 1. Schematic illustration of the self-assembling processes of viologen containing polymers coupled with a hydrogen evolving reaction.