

アカデミックプログラム [B講演] | 19. コロイド・界面化学：口頭B講演

2025年3月27日(木) 10:00 ~ 11:30 会場 [C]C506(第2学舎 2号館 [5階] C506)

[[C]C506-2am] 19. コロイド・界面化学

座長：吉村 倫一、矢田 詩歩

◆ 英語

10:00 ~ 10:20

[[C]C506-2am-01]

両親媒性ランダム共重合体ミセルの多成分系セルフソーティング：動的かつ選択的な会合の制御

○菅野 陸童¹、大内 誠¹、寺島 崇矢¹ (1. 京都大学)

◆ 日本語

10:20 ~ 10:40

[[C]C506-2am-02]

リポソーム脂質二分子膜における透過速度係数および拡散係数のキャピラリー電気泳動とモーメント解析理論の組合せによる測定

○宮部 寛志¹、稲葉 隼汰¹ (1. 立教大学)

10:40 ~ 10:50

休憩

◆ 日本語

10:50 ~ 11:10

[[C]C506-2am-03]

両親媒性ペプトイドの疎水セグメントの側鎖アルキル鎖長が分子集合体形成に与える影響

○福田 蓮弥¹、奥野 陽太^{2,3}、西村 智貴⁴、岩崎 泰彦^{2,3} (1. 関西大院理工、2. 関西大化学生命工、3. 関西大先端科学技術推進機構、4. 信州大繊維)

◆ 英語

11:10 ~ 11:30

[[C]C506-2am-04]

環状オリゴマーのみで構成される自己修復超分子ポリマーガラス

○藤澤 雄太¹、Yulong Ji¹、相田 卓三^{1,2} (1. 東京大学、2. 理研CEMS)

両親媒性ランダム共重合体ミセルの多成分系セルフソーティング: 動的かつ選択的な会合の制御

(京大院工¹) ○菅野 陸童¹・大内 誠¹・寺島 崇矢¹

Multicomponent Self-Sorting of Amphiphilic Random Copolymer Micelles: Control of Dynamic yet Selective Association (¹*Graduate School of Engineering, Kyoto University*)

○Rikuto Kanno,¹ Makoto Ouchi,¹ Takaya Terashima¹

Amphiphilic random copolymers bearing hydrophilic polyethylene glycol (PEG) and hydrophobic alkyl groups as side chains fold by the association of the alkyl pendants into unimer or multichain micelles in water. The binary mixtures of PEG random copolymers with different composition and/or different alkyl pendants induce self-sorting to form discrete micelles in water¹ (Figure 1a). Recently, we further examined the self-assembly of the multicomponent mixtures of ionic random copolymers bearing quaternary ammonium cations or sulfonate anions and PEG copolymers to find the unique behaviors: the ionic copolymers and PEG copolymers co-self-assembled into ion/PEG-fused micelles in pure water, whereas the fused micelle separated into discrete ion- or PEG micelles via self-sorting in the presence of salts^{2,3} (Figure 1b). In this paper, we report multicomponent self-sorting of amphiphilic random copolymer micelles via dynamic yet selective association in water.

Keywords : Amphiphilic Random Copolymer, Polyelectrolyte, Self-Assembly, Self-Sorting, Micelle.

親水性ポリエチレングリコール (PEG) 側鎖と疎水性アルキル基をもつ両親媒性ランダム共重合体は、水中で疎水性側鎖の会合により主鎖が折り畳まれたミセルを形成する。このポリマーは、組成や疎水性側鎖の異なるポリマーを水中で混合すると、同一の構造のポリマー同士で選択的に会合 (セルフソーティング) して異なるミセルを同時に形成する¹ (図 1a)。そこで、4級アンモニウム塩 (カチオン性) やスルホン酸ナトリウム塩 (アニオン性) の側鎖をもつイオン性ランダム共重合体と PEG 側鎖型共重合体との会合挙動を調べたところ、純水中ではイオン性ポリマーと PEG 系ポリマーが共自己組織化した融合ミセルを形成し、そこへ塩を添加すると、それらのポリマーが別々のミセルへと分離 (セルフソーティング) することが明らかとなった^{2,3} (図 1b)。本発表ではこれらランダム共重合体ミセルの多成分混合系セルフソーティングについて報告する。

- (1) Terashima, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 511-519.
 (2) Kanno, R.; Terashima, T. *et al. Macromolecules* **2022**, *55*, 5213-5221.
 (3) Kanno, R.; Terashima, T. *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2024**, *146*, 30848-30859.

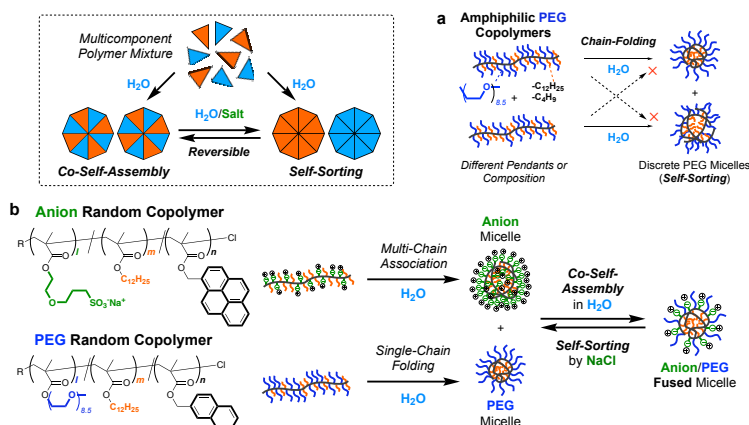


Figure 1. (a) Self-sorting of PEG random copolymers in water. (b) Reversible co-self-assembly and self-sorting of an anion random copolymer and a PEG random copolymer in water.

リポソーム脂質二分子膜における透過速度係数および拡散係数の キャピラリー電気泳動とモーメント解析理論の組合せによる測定

(立教大理) ○宮部寛志・稲葉隼汰

Determination of Permeability and Transbilayer Diffusion Coefficient across Lipid Bilayers of Liposomes by Using Capillary Electrophoresis with Moment Analysis Theory
(Faculty of Science, Rikkyo University) ○Kanji Miyabe, Shunta Inaba

A moment analysis method was developed for the determination of permeation rate constants and transbilayer diffusion coefficients across the lipid bilayers of liposomes. The values of permeation rate constant and transbilayer diffusion coefficient of carbamazepine across the lipid bilayer of liposomes consisting of 1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (POPC) and phosphatidylserine (PS) were determined by analyzing the first absolute and second central moments of elution peaks of carbamazepine measured by liposome electrokinetic chromatography with moment equations. It was experimentally confirmed by using parallel artificial membrane permeability assay and Caco-2 cells that carbamazepine is permeable across lipid bilayers.

Keywords : *Moment Theory; Lipid Membrane Permeability; Liposome Bilayer; Transbilayer Diffusivity; Liposome Electrokinetic Chromatography*

リポソームは薬物輸送システム(DDS)の薬物キャリアとして利用されている。DDSの重要な機能の一つは薬物徐放であり、リポソーム脂質二分子膜における薬物透過現象は薬物徐放性能に関連する。このため、リポソーム脂質二分子膜における物質透過現象の詳細な究明が求められている。また、リポソームは人工細胞のモデル物質としても利用されており、その脂質二分子膜における物質透過速度の解析は脂質二分子膜や細胞膜を通しての物質移動や情報伝達の機構解明等に関する研究の進展にも寄与するものと期待される。

そこで本研究では、リポソーム脂質二分子膜における物質透過速度を測定するためのモーメント解析法を開発した。リポソームを擬似固定相として使用するリポソーム動電クロマトグラフィー(LEKC)系における溶質ピークの一次絶対および二次中央モーメントをモーメント理論に基づき解析して脂質二分子膜の溶質透過性を評価した。1-palmitoyl-2-oleoyl-*sn*-glycero-3-phosphocholine (POPC) と phosphatidylserine (PS) を混合して(80/20 mol%) リポソームを調製した。その脂質二分子膜におけるカルバマゼピン(溶質)の透過速度定数を求め、さらにその値から膜透過拡散係数を求めて本解析法の有用性を実証した。なお、カルバマゼピンがリポソーム脂質二分子膜を透過することは parallel artificial membrane permeability assay (PAMPA) や Caco-2 細胞を用いる膜透過性試験で確認されている。

リポソームはリン脂質モノマーが自己集合した動的なシステムであるため、その脂質二分子膜における物質透過現象の解析はリポソームに何等かの化学修飾や物理的作用を加えることなく、リポソームが本来あるべき状態で行う必要がある。本法ではLEKC実験の際に溶質やリポソームの固定化や蛍光標識化が不要で、両者は化学的に未修飾の遊離した本来の状態で相互作用する。また、本法ではリポソームそのものをLEKC系の擬似固定相として使用しており、人工膜を使用するPAMPA等とは異なる。本法では、本来の状態におけるリポソームの脂質二分子膜そのものを観測場とする実験データの測定が可能である。さらにデータ解析については、curve-fitting等の試行錯誤的な方法ではなく、モーメント理論の適用によりLEKCデータから脂質二分子膜における透過速度定数や膜透過拡散係数を解析的に求めることができる。

両親媒性ペプチドの疎水セグメントの側鎖アルキル鎖長が 分子集合体形成に与える影響

(関西大院理工¹・関西大化学生命工²・関西大先端科学技術推進機構³・信州大繊維
⁴) ○福田 蓮弥¹・奥野 陽太^{2,3}・西村 智貴⁴・岩崎 泰彦^{2,3}

Amphiphilic Peptoid with Different Crystalline Alkyl Side-Chains Affected the Construction of the Self-Assemblies (¹ Graduate School of Science and Engineering, Kansai University, ² Faculty of Chemistry, Materials and Bioengineering, Kansai University, ³ ORDIST, Kansai University, ⁴ Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University) ○Renya Fukuda¹・Yota Okuno^{2,3}・Tomoki Nishimura⁴・Yasuhiko Iwasaki^{2,3}

Recent studies have shown that amphiphilic block copolymers with crystalline hydrophobic segments can form anisotropic self-assemblies. In this study, we synthesized amphiphilic diblock peptoids with poly(sarcosine) as the hydrophilic segment and peptoids with linear alkyl groups (carbon numbers: 4, 6, 8) on the side chains as the crystalline segment to examine the effect of alkyl chain lengths on self-assembly morphology in water (see below). Self-assemblies were prepared by the injection method, followed by heating the dispersed solution to induce crystallization of the hydrophobic peptoids. Transmission electron microscopy revealed that spherical structures were formed in all samples immediately after injection, which then transitioned to sheet structures upon heating. In particular, wide-angle X-ray scattering and selected area electron diffraction confirmed the crystallization of the hydrophobic segments within the sheet structures. Furthermore, in the case of carbon number 4, a phase transition to a tubular structure occurred via the formation of a sheet structure. The hydrophobic fraction ($n / (n + m)$) of the constituent polymers is considered to significantly contribute to the construction of the tubular structure. We will further discuss how the number of carbons in the side chain affects the nanostructure when the number of carbons is 6 and 8 in our presentation.
Keywords : Peptoid; Nanostructure; Self-assembly; Crystallization-driven self-assembly; Two-dimensional material

結晶性疎水部を有する両親媒性ブロック共重合体は、水中で結晶誘起自己集合化によって異方性分子集合体を形成し得ることが知られている。本研究では、親水性部位としてポリサルコシンを、疎水性・結晶性部位として側鎖が直鎖アルキル基（炭素数 4, 6, 8）であるペプチドを有する両親媒性ブロックペプチドを設計し、疎水性ペプチドの側鎖アルキル鎖長が、水中で形成する分子集合体の構造に与える影響を調査した（上図）。インジェクション法で分子集合体を作製し、その後分散溶液を加熱することで疎水性ペプチドの結晶化を誘起した。透過型電子顕微鏡の観察から、疎水性領域がいずれのサンプルにおいても、インジェクション直後は小胞構造であり、加熱後はシート構造に転移することを確認した。特に、シート構造では広角X線散乱および制限視野電子回折により、疎水性領域の結晶化が確認された。さらに、側鎖の炭素数が 4 である場合において、シート構造の構築を経てチューブ状構造へと相転移した。チューブ構造の構築には、構成ポリマーの疎水性分率 ($n / (n + m)$) が大きく寄与していると考えられる。本発表では、疎水性側鎖の炭素数が 4 である場合に加えて、6 および 8 である場合に分子集合体構造にどのように影響を与えるかについて詳細に議論する予定である。

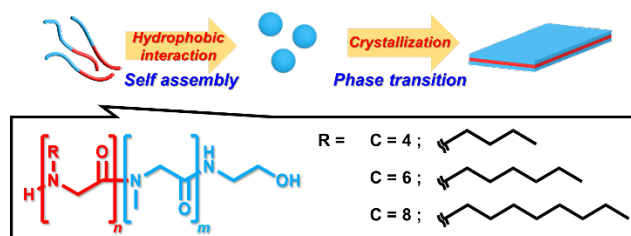


Fig. Strategies for molecular design and nanostructure construction in this research.

Self-Healing Supramolecular Polymer Glass Composed of Only Macrocycles

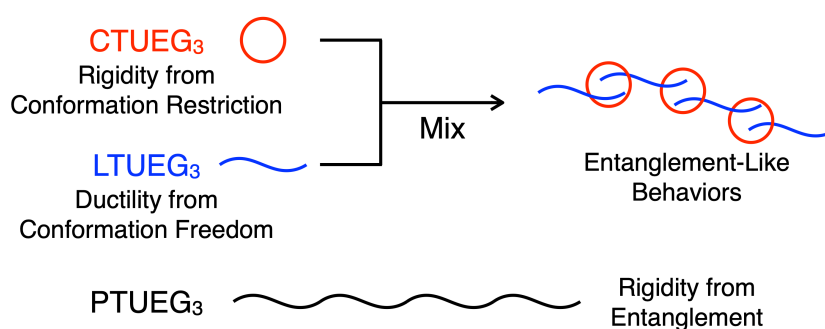
(¹The University of Tokyo, ²RIKEN CEMS)

○Yuta Fujisawa,¹ Yulong Ji,¹ Takuzo Aida^{1,2}

Keywords: Self-Healing; Supramolecular Polymers; Hydrogen-Bonding Interactions; Macrocycles; Structure-Property Relationship

The precise architectural control of polymers has been a key focus in synthetic polymer chemistry due to the potential for novel polymer topologies to unlock unique properties. Cyclic polymer architectures, which lack end groups, have garnered particular interest for their ability to exhibit distinct material properties. However, efficient and practical methods for synthesizing cyclic polymers remain a significant challenge.¹ Therefore, the potential of cyclic molecules as materials has not been deeply explored.

People believe that polymeric materials show high mechanical properties because they have complicated chain entanglement. Here, we serendipitously discovered the formation of cyclic oligomers (CTUEG₃), analogous to mechanically robust poly(ether thiourea) (PTUEG₃),² exhibited rigid properties despite the absence of chain entanglement. We optimized the synthesis route and succeeded in obtaining a specific ring size of CTUEG₃ on a gram scale, enabling detailed investigations including mechanical and rheological measurements. Comparisons with the linear oligomer LTUEG₃ and PTUEG₃ highlighted the rigidity of CTUEG₃ due to its conformational restrictions and clarified its unique properties. Furthermore, we also investigated the properties of the mixture of CTUEG₃ and LTUEG₃. The obtained results from rheological measurements cannot be explained by simple summation of CTUEG₃ and LTUEG₃ properties, indicating the formation of rotaxane structures. We will focus on the fundamental interest in CTUEG₃ from a viewpoint of materials science.



1) Tezuka, Y.; Oike, H. Topological Polymer Chemistry. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 1069.

2) Y. Yanagisawa, Y. Nan, K. Okuro, T. Aida, *Science* **2018**, 359, 72.