

整 理 番 号	2025-J-065	報 告 者 氏 名	灰野岳晴
---------	------------	-----------	------

研究課題名

光刺激により循環可能な高分子材料の開発

<代表研究者> 機関名：広島大学大学院先進理工系科学研究科 職名：教授 氏名：灰野岳晴

<共同研究者> なし

<研究内容・成果等の要約>

本研究では、ホスト-ゲスト相互作用に基づく超分子ポリマー材料の設計・合成を通じて、自己修復性と循環性を兼ね備えた高機能材料の創製を目指した。高強度なポリマー材料は一般に共有結合による高密度架橋によって得られる一方、共有結合のみで構成された架橋構造は再組換えや修復が困難であり、自己修復性や循環性の付与が難しい。可逆的な非共有結合であるホスト-ゲスト相互作用を利用すれば、材料強度、自己修復性、循環性を両立できる可能性がある。本研究では、超分子カプセルポリマーとゲストポリマーの会合によって形成される超分子グラフトポリマーに着目し、その合成、物性評価、自己修復挙動、および刺激応答による分解を検討した。本報告書では、これらの成果と、自己修復性超分子ポリマーネットワーク材料への展開に向けた基礎的知見を報告する。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

原著論文及び総説

- (1) Miyagi, S.; Ono, Y.; Abe, M.; Amimoto, T.; Haino, T. Mandelic Acid-Mediated Enantiomeric Enrichment of a Resorcinarene-Based Dissymmetric Coordination Capsule. *Chem. Asian J.* **2026**, *21*, e70748.
- (2) Kawasaki, M.; Ono, Y.; Amimoto, T.; Hirao, T.; Haino, T. Molecular recognition by a tris(phenylisoxazolyl)benzene derivative under flow-through conditions. *Advanced Sensor Research* **2026**, *5*, e00197.
- (3) Hirao, T.; Okishio, Y.; Ema, A.; Yoshida, M.; Kihara, S.-I.; Haino, T. Noncovalent Synthesis of Amphiphilic Block Copolymers Through Host–Guest Interactions. *Chem. Asian J.* **2026**, *21*, e70691.
- (4) Hamachi, T.; Kinoshita, T.; Tanabe, K.; Hisano, N.; Haino, T.; Fukuhara, G. A chiroptical switcher: Helical inversion of twisted porphyrin macrocycle synergistically controlled by combined stimuli of solvent and pressure. *Chem. Commun.* **2025**, *61*, 18340-18343.
- (5) Haino, T.; Hisano, N.; Hirao, T. Supramolecular Polymers Based on Molecular Recognition of Bisporphyrin Clefts. *Chem. Commun.* **2026**, *62*, 15599–15614
- (6) Hirao, T.; Haino, T. Designing Tailored Molecular Cavities Using Calix[5]arenes as Building Blocks. *Chem. Rec.* **2026**, *26*, e202500281.

国際学会での招待講演

- (1) Haino, T., "Supramolecular Chemistry of Nanographenes with Interacting Functionalities," PacifiChem2025, Honolulu, Hawaii, Dec. 15–20, 2025
- (2) Haino, T., "Development of Supramolecular Helical Polymers," PacifiChem2025, Honolulu, Hawaii, Dec. 15–20, 2025/12/19
- (3) Haino, T., "Vortex-Flow-Directed Chiral Macroscopic Ordering of Anisotropic Platelet Nanostructures of Platinum Complexes," *The 15th Taiwan-Japan Bilateral Symposium on Architecture of Functional Organic Molecules*, Hsinchu, Taiwan, Oct. 26–27, 2025

キャビタンドポリマー poly-10 および超分子カプセルポリマー poly-1 の合成は、図2に示す経路に従って行った。Sherman により開発された手法に従い、レゾルシノール **3** とジヒドロフラン **4** の環化縮合により得られるレゾルシニアレーン を臭素化して、レゾルシニアレーン **5** を合成した。続いて、**5** にプロモクロロメタンを作用させてフェノール性ヒドロキシル基を架橋した後、水酸基をシリル基で保護し、臭素をヨウ素に変換することでキャビタンド **6** を得た。さらに、ホウ素化ビピリジン **7** と **6** の鈴木-宮浦カップリング反応により四つのビピリジン部位を導入し、続く脱保護によってキャビタンド **8** を得た。四つの水酸基に連鎖移動剤を導入して重合開始部位を付与したキャビタンド **9** を合成し、可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により四本のポリスチレン鎖を導入したキャビタンドポリマー poly-10 を得た。キャビタンド poly-10 に 2 当量の AgBF_4 を作用させることで、自己集合型超分子カプセルポリマー poly-1 の合成を達成した。

ii) 主鎖にビアリール部位を有するゲストポリマー poly-2 の合成

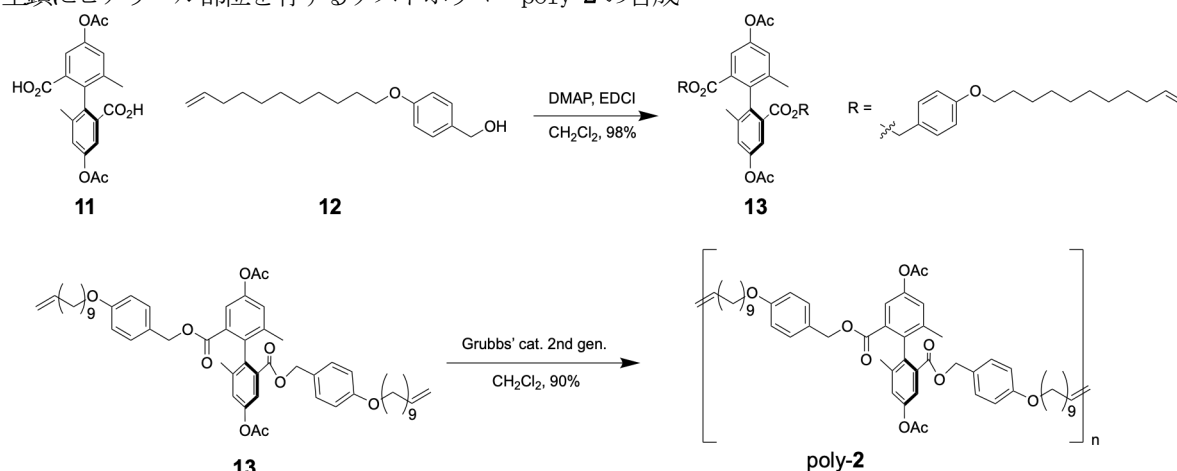


図 3. 主鎖にビアリール部位を有するゲストポリマー poly-2 の合成

主鎖にビアリール部位を有するゲストポリマー poly-2 の合成は、図3に示す経路に従って行った。既報の方法に従って合成したビアリール **11** と、末端にアルケンを有する *p*-アルコキシベンジルアルコール **12** を脱水縮合し、両末端にアルケンを有するビアリールゲスト分子 **13** を得た。続いて、Grubbs 触媒を用いて **13** をメタセシス重合し、目的とする poly-2 を合成した。

iii) 合成したポリマーによる超分子グラフトポリマーの調製

合成した超分子カプセルポリマー poly-1 と poly-2 を溶液中で混合し、poly-1_n·poly-2 の形成を検討した。poly-1_n·poly-2 の生成は、¹H NMR 測定により poly-2 のアセトキシ基のメチルプロトンに由来するシグナルを追跡することで確認した。poly-2 単独の溶液では、アセトキシ基のメチルプロトンに由来するシグナルが 2.3 ppm 付近に観測された。一方、poly-1 と poly-2 の混合溶液では、当該シグナルが -1.2 ppm 付近へ大きく高磁場シフトした。この高磁場シフトは、poly-2 のアセトキシ基が poly-1 のカプセル構造が提供する遮蔽領域に置かれていることを示しており、poly-2 のビアリール部位が poly-1 のカプセル部位に包接されたことを示唆する。以上より、超分子グラフトポリマー poly-1_n·poly-2 の構築に成功した。

iv) 超分子グラフトポリマーの機能評価

合成したカプセルポリマーpoly-1, ゲストポリマーpoly-2, および超分子グラフトポリマーpoly-1_n·poly-2の物性を評価した。まず, 示差走査熱量分析 (DSC) により各ポリマーのガラス転移温度を測定した。カプセルポリマーpoly-1とゲストポリマーpoly-2のガラス転移温度は, それぞれ77.0 °Cおよび14.0 °Cであった。一方, poly-2とpoly-1の混合によって得られる超分子グラフトポリマーpoly-1_n·poly-2は, 88.7 °Cにガラス転移温度を示した。超分子グラフトポリマーpoly-1_n·poly-2は, poly-1とpoly-2のブレンドであるにもかかわらず, poly-1よりも11.7 °C高いガラス転移温度を示したことから, 分子間相互作用によって維持された超分子グラフト構造が, ポリマー主鎖および側鎖の運動性を大きく変化させていることが明らかとなった。

超分子グラフトポリマーpoly-1_n·poly-2から調製したゲルの自己修復挙動を検討した。このゲルは切断後, 再び切断面を接合すると速やかに界面が修復した。しかし, 完全な自己修復には長時間を要した。調製直後のゲルは285 %まで延伸した後破断した。ところが, 再接合後に切断面はすぐに再生したが, 破断歪みはすぐには回復しなかった。接合時間を1, 4, 12, 24時間と順次延長すると, 破断ひずみは115, 180, 209, 258 %と増加した。すなわち, 本超分子ゲルの自己修復は進行するものの, その速度は比較的遅いことが明らかとなった。

ゲルが切断されると, 引張りにより延伸したポリマー鎖はエントロピー的に不安定な状態となる。自己修復は, この不安定状態を緩和し, 熱力学的に安定な状態へ戻る過程である。接合時間の延長に伴って破断ひずみが増大したことから, ゲルネットワークの構造修復には, 主鎖および側鎖の解離・再会合平衡が関与していると結論した。

v) 光刺激による超分子ゲルの解体

poly-10と銀イオンの混合により得られる超分子カプセルポリマーpoly-1は, poly-2と混合することで超分子グラフトポリマーpoly-1_n·poly-2を形成した。別途合成した側鎖ポリスチレンが長いpoly-1を用いると, 超分子ゲルの強度も増加した。一方, Ag⁺とビピリジンとの配位結合によって維持された超分子カプセルポリマーpoly-1は, 酸または塩基の添加により容易に分解してpoly-10を与える。キャビタンドpoly-10はpoly-2のゲスト部位に対する結合能を有しないため, カプセル構造を分解できれば, 超分子グラフトポリマー構造も分解できる。そこで, 紫外光照射により分解して酸を発生する試薬を共存させ, 紫外光照射による超分子ゲルの分解挙動を調べた。365 nmの紫外光を照射すると超分子ゲルは溶解した。この結果は, ゲル化が超分子グラフトポリマー構造に起因していることを示しており, 光刺激により超分子ゲルがpoly-10とpoly-2の単純なポリマーブレンドへと解体されることで, 本系が循環型材料として機能し得ることを示唆している。

3. 将来展望

本研究により, 超分子カプセルポリマーとゲストポリマーの可逆的相互作用を基盤とする超分子グラフトポリマーの構築, ならびにその自己修復性と刺激応答的分解挙動を明らかにした。今後は, ホスト-ゲスト相互作用の結合強度と交換速度を精密に制御することで, より高次の分子トポロジーおよびポリマーネットワーク構造を設計し, 物性との定量的相関を解明する。また, 自己修復過程を支配する速度論的因子を明確化し, 力学特性と修復速度を両立させる材料設計指針の確立を目指す。さらに, 光・熱・化学刺激に応答する多機能化や, 可逆的分解・再構築を利用した循環型材料への展開を通じて, 本系を持続可能な高機能ソフトマテリアルへ発展させる。

4. 謝辞

本研究は, 公益財団法人泉科学技術振興財団の助成を受けて実施したものであり, ここに深く感謝申し上げます。