

整理番号	H - J -	報告者氏名	小林 裕一郎
------	---------	-------	--------

研究課題名

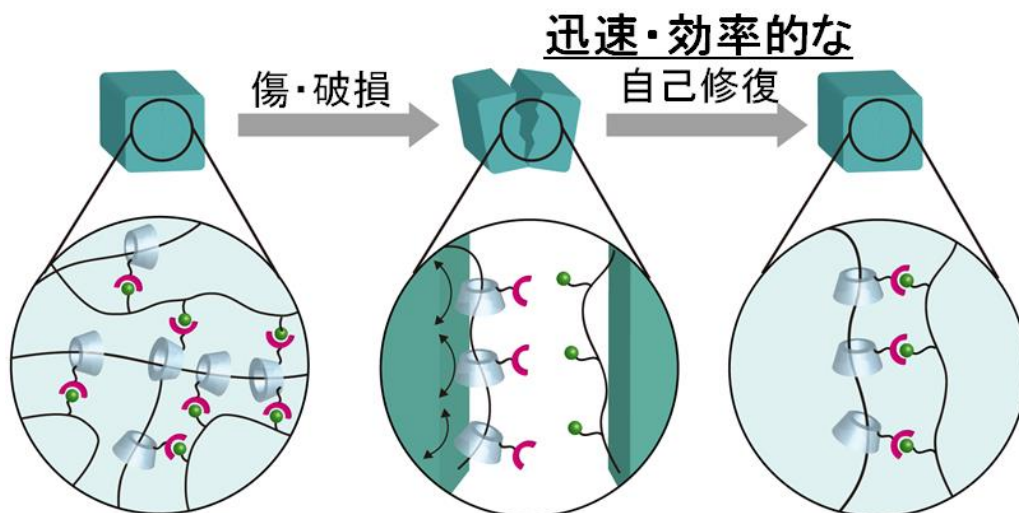
トポロジカル架橋とホスト-ゲスト相互作用を併せた超分子材料の開発

<代表研究者> 機関名：大阪大学 職名：助教 氏名：小林裕一郎

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

持続可能な社会の構築のためには材料の長寿命化が求められ、近年、自己修復材料が注目を集めている。通常材料は共有結合にて構築されているため、破損した場合は修復が起こることが無いのに対して、材料を水素結合、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用、配位結合などの結合の形成と解離が可逆的な非共有結合を用いて構築すると、結合の可逆性から自己修復性を付与することが出来る。その中で当研究室では、シクロデキストリン(CD)とそのゲスト分子のホスト-ゲスト相互作用により作成された材料が自己修復能を持つことを世界に先駆けて見出した。更に注目すべきことに、この材料は再接着後の材料強度がほぼ100%回復した。しかしながら、材料強度の回復には24時間という長い時間を要するため、より短時間で自己修復する材料の開発が必要である。本申請研究ではポリロタキサン(PRx)中の環状分子が線状分子上を回転及び滑り運動が可能であることによって、環状分子に導入された置換基が通常のパリマー中の置換基よりもターゲットと効率よく相互作用することに注目し、迅速且つ効率的に自己修復する材料を開発した。



<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

論文発表

1. Yuichiro Kobayashi, “Precise synthesis of polyrotaxane and preparation of supramolecular materials using its mobility.” *Polym. J.*, *accepted*. **(Review)**
2. Yuichiro Kobayashi, Akira Harada, and Hiroyasu Yamaguchi “Supramolecular complex formation of polysulfide polymers and cyclodextrins.” *Chem. Commun.*, **2020**, *56*, .13619-13622.
3. Yuichiro Kobayashi, Yukie Nakamitsu, Yongtai Zheng, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, and Akira Harada, “Preparation of cyclodextrin-based porous polymeric membrane by bulk polymerization of ethyl acrylate containing cyclodextrin.” *Polymer*, **2019**, *177*, 208-213.

学会発表（口頭）

1. 小林裕一郎 “世界最先端材料に触れる” 県立高校特色づくり推進事業 ～インスパイア・ハイスクール～、兵庫(兵庫県立姫路工業高等学校)、**(2020.11)**
2. 小林裕一郎・原田明・山口浩靖 “超分子硫黄ポリマー：硫黄とスチレンの共重合ポリマーとメチル化 $\alpha$ シクロデキストリンを有するポリロタキサンの合成と今後の展望、第3回高分子構造・物性相関研究会、オンライン開催、**(2020.6)** 招待講演
3. Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada “Rapid Self-healing materials consisting of polyrotaxane cross-linked by host-guest interactions” 日本化学会第99春季年会、兵庫(甲南大学)、**(2019.3)**.

特許

「超分子の概念を利用した硫黄ポリマー合成における新規手法の開発」（特願 2020-082858）、小林裕一郎、原田明、山口浩靖

学会発表（ポスター）

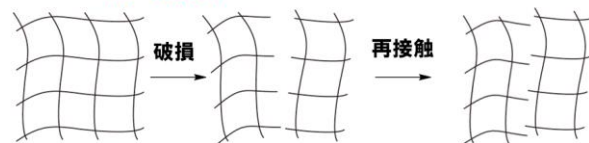
1. 小林裕一郎、原田明、山口浩靖 “硫黄とスチレンの共重合ポリマーとメチル化 $\alpha$ シクロデキストリンを有するポリロタキサンの合成とその特性評価” 第69回高分子年次大会、福岡(福岡国際会議場)、**(2020.5)**.
2. Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada “Selective adsorption of environmental pollutant by polyethyl acrylate membranes obtained by bulk polymerization of ethyl acrylate in the presence of cyclodextrin” 日本化学会第100春季年会、東京(東京理科大学)、**(2020.3)**.
3. 荒本光、大崎基史、小林裕一郎、高島義徳、原田明、山口浩靖 “1:2 ホストゲスト錯体で架橋されたヒドロゲルの酸化還元刺激応答性” 第67回レオロジー討論会、滋賀(滋賀県立大学)、**(2019.10)**.
4. 小林裕一郎、高島義徳、山口浩靖、原田明 “シクロデキストリン存在下におけるエチルアクリレートバルク重合によるシクロデキストリン誘導体を用いた高分子分離膜の作製” 第68回高分子討論会、福井(福井大学)、**(2019.9)**.
5. Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada “Self-healing properties of a supramolecular hydrogel consisting of polyrotaxane cross-linked by host-guest interactions” 第68回高分子年次大会、大阪(大阪府立国際会議場)、**(2019.5)**.
6. Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada “Rapid Self-healing materials consisting of polyrotaxane cross-linked by host-guest interactions” 日本化学会第99春季年会、兵庫(甲南大学)、**(2019.3)**.

<研究の目的、経過、結果、考察（5000 字程度、中間報告は 2000 字程度）>

持続可能な社会の構築のためには材料の長寿命化が求められ、近年、自己修復材料が注目を集めている。通常材料は共有結合にて構築されているため、破損した場合は修復が起こることが無いのに対して、材料を  $\pi$ - $\pi$  相互作用や配位結合などの可逆的な結合である非共有結合を用いて構築すると、結合の可逆性から自己修復性を付与することが出来る(図 1)。その中で当研究室では、シクロデキストリン(CD)とそのゲスト分子のホスト-ゲスト相互作用により作成された材料が自己修復能を持つことを世界に先駆けて見出した。更に注目すべきことに、この材料は再接着後の材料強度がほぼ 100%回復した。しかしながら、材料強度の回復には 24 時間という長い時間を要するため、今後予想される実践的な要求に対応するためには、より短時間で自己修復する材料の開発が必要である。

ポリマー材料の自己修復は、ポリマー中の置換基が相互作用可能な距離に近接することにより修復が起こる。そのため、自己修復の時間を短縮するためにはポリマー中の側鎖の運動性を向上させる必要がある。その運動性は、主鎖骨格、分子量、官能基導入によりある程度までは向上可能であるが、本申請では常識を凌駕するような自己修復材料の構築を目指し、ポリロタキサン(PRx)という超分子に着目した(図 2)。PRx は複数の環状分子の空洞部を線状分子が貫通し、その末端を環状分子が脱離するのを防ぐために環状分子の空洞部より大きい分子で末端を封鎖した構造をしている。この分子が通常のポリマーよりも優れている点として、環状分子が線状分子上を回転及び滑り運動が可能であることから、環状分子に導入された置換基が通常のポリマー中の置換基よりもターゲットと効率よく相互作用することが知られている。本申請では、PRx 中の環状分子に導入された置換基と相互作用する部位を、別のポリマー中に導入し、非共有結合によって架橋された材料を合成することで、PRx の特徴である環状分子の動的な機能により、迅速、且つ効率的に自己修復する材料の開発を目指した(図 3)。

#### 共有結合（非可逆的）



#### 非共有結合（可逆的）

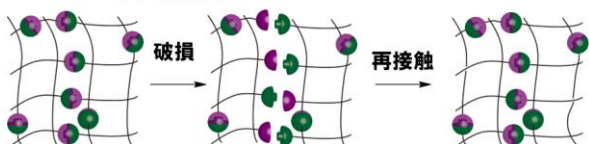


図1. 非共有結合の可逆性による自己修復。ポリマー中の官能基は運動性が低い材料の修復には時間を要する。

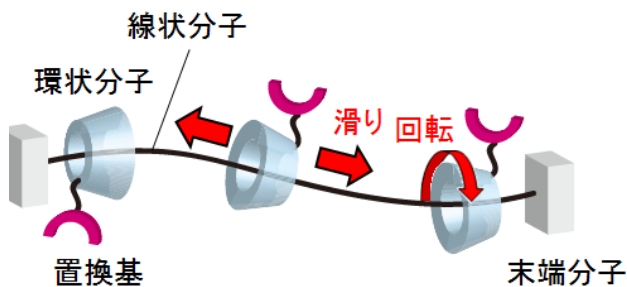


図2. ポリロタキサンの構造と特徴。環状分子が線状分子に沿って回転及び滑り運動可能なため、置換基の運動性が通常のポリマーよりも高い。

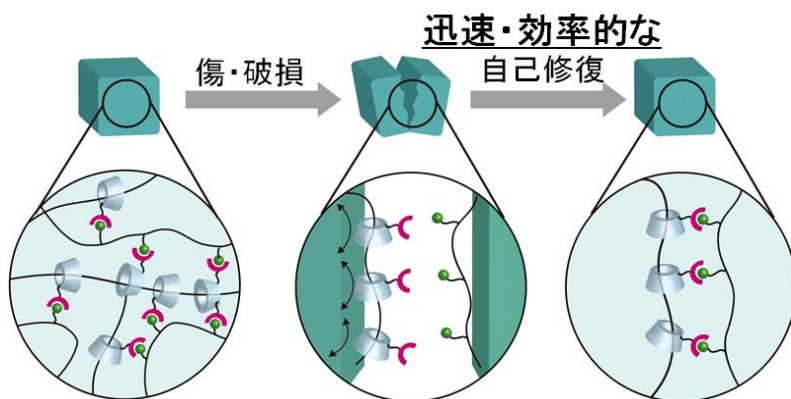


図3. PRx の動的な特徴を利用した自己修復材料の概念図。PRx 中の環状分子の運動性により迅速かつ効率的に自己修復が可能。

$\alpha$ CD とポリエチレングリコール(PEG;  $M_n$  35,000)からなる PR<sub>x</sub> を合成し、<sup>1</sup>H NMR 測定から PEG の 40 % が  $\alpha$ CD に被覆されていることを確認した。この PR<sub>x</sub> を脱水 DMSO に溶解し、*N,N'*-カルボニルジイミダゾールを添加し、室温で 24 時間攪拌した後に、その溶液へ *N,N*-ジメチルエチレンジアミン(DMEDA)とアダマンタンアミン誘導体(Ad)を添加し、更に室温で 24 時間攪拌した。反応後、溶液を水での透析(MWCO:8000)を行うことで精製し、透析膜内の溶液を凍結乾燥することで Ad と DMEDA が修飾された PR<sub>x</sub> を得た(Ad(x)PR<sub>x</sub>)。PR<sub>x</sub> への DMEDA と Ad の導入

とその数は <sup>1</sup>H NMR 測定から確認した。Ad(x)PR<sub>x</sub> と 6-アクリルアミド- $\beta$ CD ( $\beta$ CD AAm)とアクリルアミド(AAm)を水中で混合しラジカル重合することでゲルを得た(Ad(x)PR<sub>x</sub>/ $\beta$ CD gel) (図 4)。

自己修復性の確認を行った。Ad(4)PR<sub>x</sub>/ $\beta$ CD gel を切断し、その切断片同士を接触させたところ、接触後ただちゲル片が持ち上げることが可能であった(図 5 a)。このような現象はポリアクリルアミドを化学結合にて架橋したゲル(AAm(5) gel)で見られない挙動であった。この自己修復性がホスト-ゲスト相互作用に基づいていることを確認するために、切断面にアダマンタンカルボン酸ナトリウム(Ad-CONa)を添加し、同様の実験を行ったところ、ゲル片同士は接着しなかった。これは切断面のフリーな  $\beta$ CD に Ad-CONa が包接され、切断面間での  $\beta$ CD と Ad の包接錯体形成が阻害されたためであると考えられる。自己修復性を定量的に評価するために Ad(4)PR<sub>x</sub>/ $\beta$ CD gel の自己修復前後での機械強度を測定したところ、90 分で元の材料強度の 60 % まで回復することが確認された。興味深いことに自己修復挙動を主鎖がポリ AAm からなる Ad(5)- $\beta$ CD gel と比較すると、Ad(4)PR<sub>x</sub>/ $\beta$ CD gel は 10 分で 22% まで回復し、引っ張り試験を行うことが可能であったのに対し、Ad(5)- $\beta$ CD gel はそこまでの回復が見られなかった。これらの結果から、PR<sub>x</sub> を自己修復材料に導入することによって迅速且つ効率的に自己修復することが確認された。

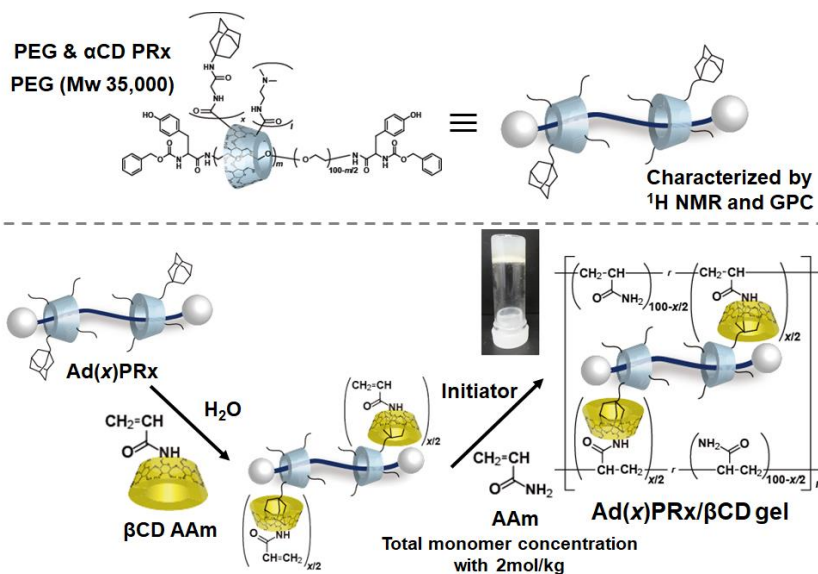


図4. PR<sub>x</sub> 骨格を含む超分子ヒドロゲルの合成

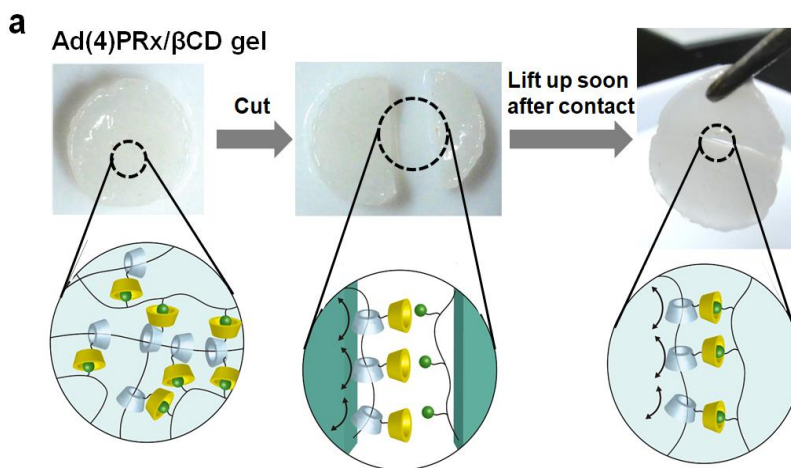


図5. (a) 超分子ヒドロゲルの自己修復挙動。



上述した前年度までの結果に加え、PRx 合成の過程で得られた CD 誘導体を利用した興味深い結果も得られて成果報告を行った。

学産業におけるエネルギー消費は年々増加しており、その約 40% が蒸留操作による分離・精製に費やされている。そのため、さまざまな混合物から特定の分子の分離・センシングを可能にする分離材料に多大な関心が寄せられている。CD は疎水性の分子を空孔へ選択的に取り込むことが知られている(分子認識)。また、CD の水酸基は他の官能基に自在に変換でき、溶解する溶媒の調整やポリマー修飾も可能である。この特徴を利用し、2年目の研究期間内では、CD の分子認識と置換基を修飾可能な特徴を利用して、簡便に CD を有する分離膜を作製する手法を開発した(図6)。

$\gamma$ CD の水酸基をアセチル化することで(PAc $\gamma$ CD)、エチルアクリレート(EA)に溶解し、バルク重合により CD を含む分離膜を得た(CD membrane (BP); 図7)。CD を含まない PEA 膜は環境汚染物質であるビスフェノール A (BPA) をほとんど吸着しなかったのに対し、CD membrane (BP) は BPA を吸着した(図8)。CD の分子認識能による水中からの BPA の選択的な吸着を示唆している。興味深いことに PAc $\gamma$ CD と PEA をクロロホルムに溶解し、溶液キャスト法で得られた CD 膜(CD membrane (SC))よりも CD membrane (BP) は多くの BPA を吸着した。これは、CD membrane (BP) の比表面積が CD membrane (SC) よりも大きかったことに起因する。バルク重合可能な CD を作製することによって、環境汚染物質を水中から分離する膜を簡便に作成することに成功した。

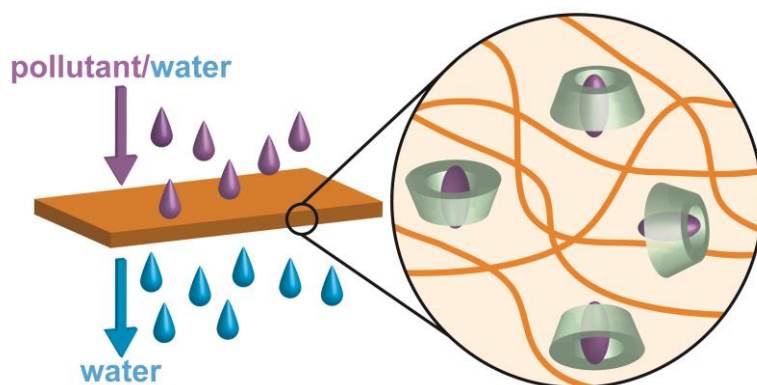


図6. CD を有するポリマー膜による水中からの化学汚染物質の除去

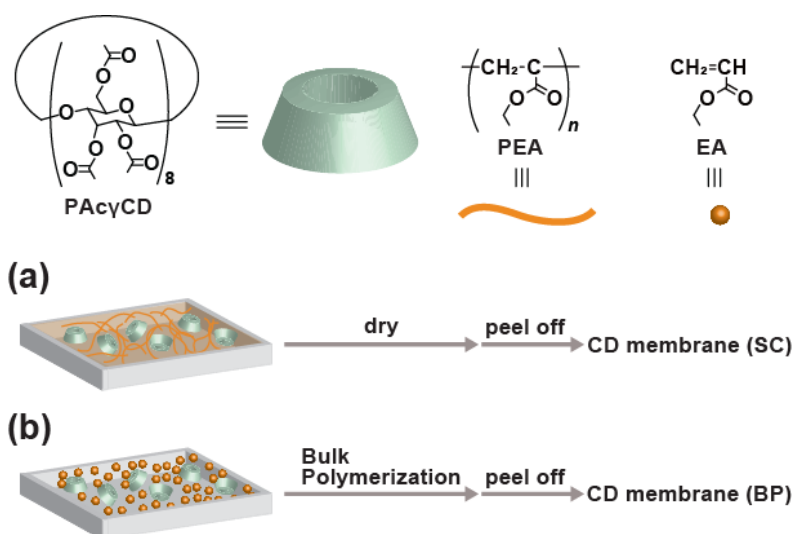


図7. CD を有するポリマー膜。(a) 溶液キャスト法[CD membrane (SC)]及び(b)バルク重合法[CD membrane (BP)]により作製

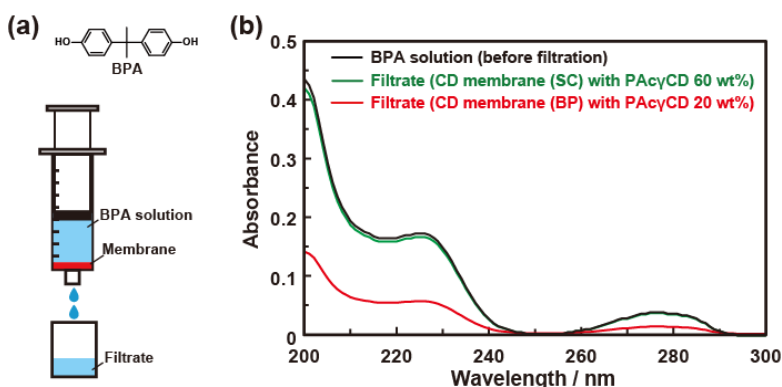


図8. (a) CD を有するポリマー膜による BPA 分離の実験。(b) BPA 溶液の UV-Vis スペクトル[分離前(黒)、CD membrane (SC) を用いた分離後(green)、CD membrane (BP) を用いた分離後(red)]。