

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14006

研究課題名(和文) 分子の可逆的な結合と“すべり”を利用した超分子マテリアルの革新的物性機能の創出

研究課題名(英文) Innovative physical functional supramolecular materials with reversible non-covalent and movable crosslinking point

研究代表者

原田 明 (HARADA, Akira)

大阪大学・理学研究科・特任教授(常勤)

研究者番号：80127282

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：近年、高分子材料の作製に当たり、従来の化学架橋を駆使した材料設計ではなく、可逆的な非共有結合や可動性の架橋点を利用した材料設計が盛んに行われている。このような可逆的な結合は応力が加えられたときに、ある一点に応力が集中するのではなく、分散が図れることで、材料自身の破断歪が向上するという特徴がある。また可逆的な結合であるため、材料内部で結合が切れたとしても、再形成により、材料強度の回復や再接着などの自己修復が期待できる。本研究では、シクロデキストリン(CD)と疎水性のゲスト分子からなる包接錯体をゲルの架橋点とすることで、自己修復性や高靱性を有する超分子材料を作製した。

研究成果の概要(英文)：Functional polymeric materials constructed by non-covalent bonds have attracted considerable attention due to their beneficial stretching and self-healing properties. We chose host-guest interactions using cyclodextrins (CDs) as host molecules to realize supramolecular materials with stretching and self-healing properties. Notably, an inclusion complex of a CD and a guest molecule functions as a reversible bond in a material. Herein, we studied the relationship between the mechanical properties of the materials and host-guest interactions based on the association constants of CDs with guest molecules and molecular structures of the guest molecules. In particular, the CDAAmMe-Dod hydrogel with a dodecyl group with a long, rod-like structure showed better rupture stress and strain (1250%). The CDAAmMe-AdAAm hydrogel with a spherical adamantyl acrylamide (AdAAm) group showed better self-healing properties.

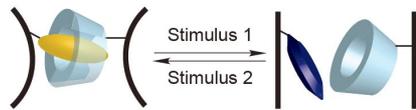
研究分野：高分子化学

キーワード：シクロデキストリン ホスト ゲスト化学 分子認識 包接錯体形成 分子接着

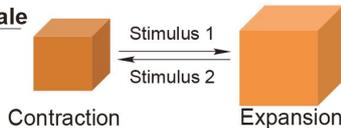
1. 研究開始当初の背景

近年、高分子材料の作製に当たり、従来の化学架橋を駆使した材料設計ではなく、可逆的な非共有結合や可動性の架橋を利用した材料設計が盛んに行われている。このような可逆的な結合は応力が加えられたときに、ある一点に応力が集中するのではなく、分散が図れることで、材料自身の破断歪が向上するという特徴がある。また可逆的な結合であるため、材料内部で結合が切れたとしても、再形成により、材料強度の回復や再接着などの自己修復が期待できる。当研究室では、シクロデキストリン (CD) と疎水性のゲスト分子からなる包接錯体をゲルの架橋点とすることで、自己修復性や高靱性、外部刺激応答性を有する超分子材料を作製した (図 1)。

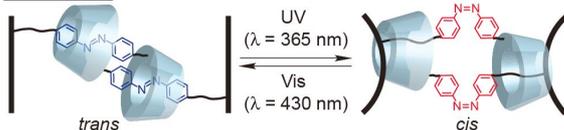
a. Change in the crosslink density  
Microscale



Macroscale



b. Sliding motion using [c2]daisy chain  
Microscale



Macroscale

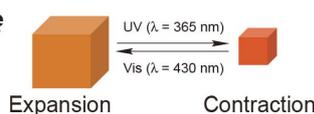


図 1. 可逆的な非共有結合(a)や可動性の架橋(b)を利用した材料設計

2. 研究の目的

可逆的な結合や機械的な結合を利用して外部刺激応答性材料の開発を目的に宿主分子である CD と、アゾベンゼン (Azo) やフェロセンなどのゲスト分子を高分子側鎖に修飾し、光刺激や酸化還元刺激に基づいて、架橋密度を可逆的に制御することによって膨潤・収縮するヒドロゲルを試みた。

可逆的な結合は応力が加えられたときに、ある一点に応力が集中するのではなく、分散が図れることで、材料自身の破断歪が向上する分子設計を施した。また可逆的な結合であるため、材料内部で結合が切れたとしても、再形成により、材料強度の回復や再接着が可能となるため、自己修復機能にも挑戦した特に本研究では、高分子側鎖に様々なゲスト分子を導入し、CD とゲスト分子の会合定数等の違いが力学物性へと及ぼす影響について検討した。

機械的結合により架橋され、乾燥状態でも

光刺激に応答する乾燥ゲルアクチュエータの作製にも挑戦した。この材料はアゾベンゼンを修飾した α-CD が形成する [c2]Daisy chain によって、四分岐ポリエチレングリコール (Tetra-PEG) を架橋した超分子ゲルであった。本研究では、新たにスチルベン (Sti) を修飾した α-CD が水中で形成する [c2]Daisy chain に着目した ([c2]StiCD<sub>2</sub>)。[c2]StiCD<sub>2</sub> は紫外光 UV-A (λ = 350 nm) の照射によって trans 体から cis 体へと異性化し、UV-C (λ = 280 nm) の照射によって cis 体から trans 体へと異性化する。この [c2]StiCD<sub>2</sub> を高分子化合物の架橋部位として用いることで、光刺激に対して素早く可逆的な変形を示すアクチュエータ材料の作製を目指した。

3. 研究の方法

αCD または βCD に対して *N*-ヒドロキシメチルアクリルアミドを修飾した宿主モノマー (CDAAmMe) を用いた。αCDAAmMe に対する直鎖アルキルゲストモノマーはブチルアクリレート (Bu)、ヘキシルアクリレート (Hex)、オクチルアクリレート (Oct)、ドデシルアクリレート (Dod) を選択した。また βCDAAmMe に対してはイソボロニルアクリレート (Ibr)、アダマンチルアクリルアミド (AdAm)、ヒドロキシアダマンチルアクリレート (HAdA)、エチルアダマンチルアクリレート (AdEtA) を用いた。超分子ヒドロゲル (CDAAmMe-R hydrogels) は CDAAmMe と適切なゲストモノマーを混合し、アクリルアミド (AAm)、または低 *T<sub>g</sub>* モノマーであるトリエチレングリコールアクリレート (TEGA) とのラジカル共重合により得た (図 2)。

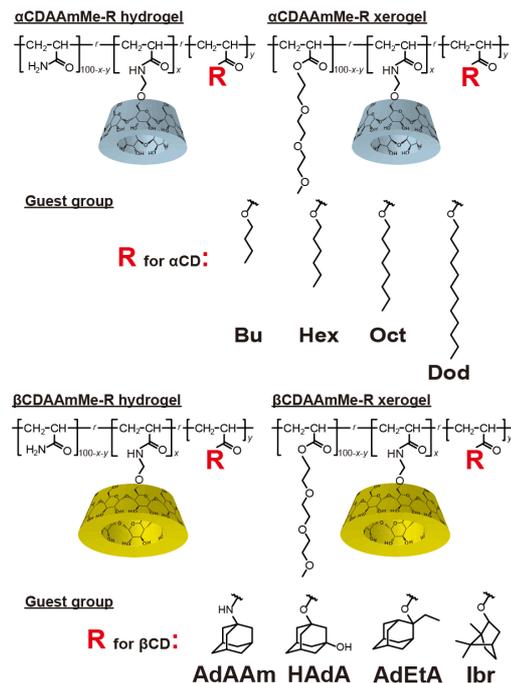


図 2. 可逆的架橋を持つ CDAAmMe-R hydrogels の化学構造

[c2]StiCD<sub>2</sub> とアミノ基を末端に持つ Tetra-PEG ( $M_w \sim 10,000$ ) を水中で縮合することで、 $\alpha$ CD により機械的に架橋された高分子ヒドロゲル ([c2]StiCD<sub>2</sub> hydrogel) を作製した (図 3)。このヒドロゲルを凍結乾燥させることで乾燥状態のゲル ([c2]StiCD<sub>2</sub> dry gel) を得た。重合の進行及びゲルの組成については、<sup>1</sup>H-FGMAS-NMR 測定を行い確認した。

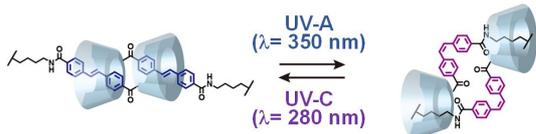


図 3. 可動性架橋材料作製のために使用する [c2]StiCD<sub>2</sub> の化学構造

#### 4. 研究成果

##### <CDAAmMe-R gel と CDAAm-R gel の比較>

CD から主鎖までのリンカーの長さが長い  $\alpha$ CDAAmMe と短い  $\alpha$ CDAAm で材料物性を比較した。その結果、 $\alpha$ CDAAmMe-Oct hydrogel と  $\alpha$ CDAAm-Oct hydrogel は化学架橋型の AAm hydrogel よりも高い応力と歪を示した (図 4)。また、 $\alpha$ CDAAmMe-Oct hydrogel のほうが  $\alpha$ CDAAm-Oct hydrogel よりも高い破断応力と歪を示した。これは、 $\alpha$ CDAAmMe の方がポリマー主鎖からの距離が長いこと、CD 部位の可動性が向上したためと考えた。

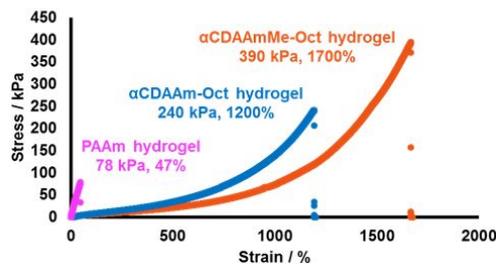
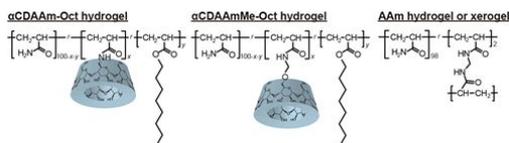


図 4. 可逆的な架橋からなる超分子材料の力学特性、CD の構造に応じて力学特性が異なる。

##### < $\alpha$ CDAAmMe-R gel における置換基と力学物性の関係>

$\alpha$ CDAAmMe-Oct hydrogel をシート状に整形後、固定したカッターの刃に強く押し付けたところ、刃はゲルシートを貫通せず、高靱性を示した (図 5)。このような高靱性の起源を調べるために、種々のアルキル側鎖を有する  $\alpha$ CDAAmMe-R hydrogels の力学物性を比較した。導入率 1 - 3 mol% のヒドロゲルでの破断応力を破断歪を比較すると、アルキル鎖長の上昇に応じて破断応力が上昇する傾向が

見られた。破断応力と会合定数の関係を見ると、会合定数の上昇に伴い、破断応力が上昇する挙動が見られた。通常、応力が上昇すると、破断歪は減少するが、 $\alpha$ CDAAmMe-Dod hydrogel において高い破断応力と破断歪の両方が上昇した。 $\alpha$ CDAAmMe-Bu hydrogel と  $\alpha$ CDAAmMe-Dod hydrogel を比較すると破断歪が上昇しており、アルキル側鎖の分子鎖長が破断歪に影響していた。

##### < $\beta$ CDAAmMe-R gel における置換基と力学物性の関係>

$\beta$ CDAAmMe-R hydrogels の力学物性を導入率 1 - 3 mol% のヒドロゲルでの破断応力と破断歪を比較した。 $\beta$ CD と各々のゲスト分子の会合定数の上昇に伴って、 $\beta$ CDAAmMe-R hydrogels の応力が上昇する挙動が観察された。一方で、 $\beta$ CDAAmMe-R hydrogels は  $\alpha$ CDAAmMe-R hydrogels で観察された高い破断歪は観測されなかった。選択したシクロアルキル基のゲスト分子は棒状の構造ではない。その結果、応力が加えられたときに  $\beta$ CD はゲスト分子を可動する領域を持たないため、破断歪が比較的抑制されたと考えられる。

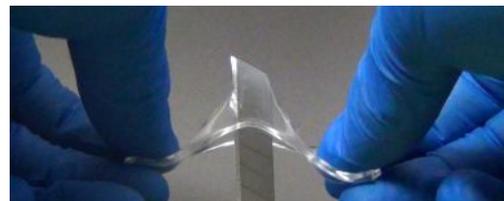


図 5.  $\alpha$ CDAAmMe-Oct hydrogel の突き刺し耐性

##### < $\beta$ CDAAmMe-R TEGA xerogel の自己修復特性>

CDAAmMe-R hydrogels の大きな特徴として、化学架橋を含まず、可逆的な結合で架橋されているところが特徴である。このような可逆的結合を利用して、 $\alpha$ CDAAmMe-Oct hydrogel の自己修復性を調べた。 $\alpha$ CDAAmMe-Oct hydrogel をカッターで破断し、破断面どうしを接触させると、再接着した。ヒドロゲルで確認された自己修復性を乾燥状態でも実現するために、ガラス転移点の低い TEGA を主鎖成分に選択し、 $\beta$ CDAAmMe-R TEGA xerogel を作製した。切断したキセロゲルの破断面を接触させると、再接着した。自己修復率は  $\beta$ CDAAmMe-AdAAm xerogel が最も高く、初期の材料強度に対して、25% まで回復することが分かった。このように再接着を通じた自己修復性は化学架橋された TEGA xerogel では観察されなかった。 $\beta$ CDAAmMe-AdAAm xerogel に導入された  $\beta$ CD とアダマンチル基の錯体形成を通して、自己修復が発現していると考えられる。

## 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計7件)

- (1) "A pseudo-rotaxane of  $\alpha$ -cyclodextrin and a two-station axis molecule consisting of pyridinium and decamethylene moieties, and its deuteration in deuterium oxide." Hashidzume, A.; Kuse, A.; Oshikiri, T.; Adachi, S.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Tetrahedron*, **2017**, 73, 4988-4993. (doi:10.1016/j.tet.2017.05.044)
- (2) "Cyclodextrin." Hashidzume, A.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Comprehensive Supramolecular Chemistry II*; Elsevier: Oxford, **2017**, 269-316. (doi:10.1016/B978-0-12-409547-2.13829-6)
- (3) "Movable Cross-Linked Polymeric Materials from Bulk Polymerization of Reactive Polyrotaxane Cross-Linker with Acrylate Monomers." Koyanagi, K.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Macromolecules*, **2017**, 50 (15), 5695-5700, (doi:10.1021/acs.macromol.7b00797)
- (4) "Supramolecular Materials Cross-Linked by Host-Guest Inclusion Complexes: The Effect of Side Chain Molecules on Mechanical Properties." Takashima, Y.; Sawa, Y.; Iwaso, K.; Nakahata, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Macromolecules* **2017**, 50(8), 3254-3261. (doi:10.1021/acs.macromol.7b00266)
- (5) "Direct Adhesion of Dissimilar Materials Using Sonogashira Cross-coupling Reaction." Sekine, T.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem.Lett.* **2016**, 45, 1250. (doi:10.1246/cl.160637)
- (6) "Self-healing materials formed by cross-linked polyrotaxanes with reversible bonds." Nakahata, M.; Mori, S.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem.* **2016**, 1, 766-775. (doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.chempr.2016.09.013)
- (7) "Highly Flexible, Tough, and Self-Healing Supramolecular Polymeric Materials Using Host-Guest Interaction." Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, 37, 86-92. (doi:10.1002/marc.201500473)

〔学会発表〕(計22件)

- (1) 2CIL04. 原田 明・高島 義徳・山口 浩靖. ホスト(シクロデキストリン)-ゲストゲルの調製. 第26回ポリマー材料フォーラム [2017年(木) - 17日(金), 大阪国際交流センター, 大阪府大阪市]
- (2) P3-089. 池尻 伸治・高島義徳・原田明・山口 浩靖. 架橋点の滑走を駆動力とする光刺激応答性高分子材料の作製・評価. 第7回CSJ化学フェスタ2017 [2017年 タワーホール船掘, 東京都江戸川区]
- (3) P9-096. 以倉 峻平・高島義徳・原田明・山口 浩靖. 無溶媒条件下における可動性架橋材料の作製. 第7回CSJ化学フェスタ2017 [2017年 タワーホール船掘, 東京都江戸川区]
- (4) 1V04. 荒本 光・高島義徳・原田明・山口 浩靖. 可動性と可逆性の架橋から形成された超分子材料の力学特性と酸化還元応答性の評価. 第66回高分子討論会 [2017年 愛媛大学, 城北キャンパス 愛媛県松山市]
- (5) 1V05. 池尻 伸治・高島義徳・原田明・山口 浩靖. 架橋点間の伸縮により駆動する光刺激応答性高分子材料の作製と評価. 第66回高分子討論会 [2017年 愛媛大学, 城北キャンパス 愛媛県松山市]
- (6) 2Pd066. 林 祐輝・高島義徳・原田明・山口 浩靖. ロタキサン構造の機械的な架橋に基づくゲルネットワークの力学特性および刺激応答性. 第66回高分子討論会 [2017年 愛媛大学, 城北キャンパス 愛媛県松山市]
- (7) P1-27. 池尻伸治・高島義徳・山口浩靖・原田明. 架橋点間距離の変化により駆動する光刺激応答性高分子材料の作製. 第34回シクロデキストリンシンポジウム [2017年愛知学院大学 楠本キャンパス, 愛知県名古屋市中区]
- (8) C-15. 池尻 伸治・高島 義徳・原田明・山口 浩靖. 環分子のスライドにより駆動する光刺激応答性高分子材料の作製. 第63回 高分子研究発表会(神戸) [2017年 兵庫県民会館, 兵庫県神戸市]
- (9) C-17. 林 祐輝・高島 義徳・原田明・山口 浩靖. ロタキサン構造により機械的に架橋されたゲルネットワーク. 第63回 高分子研究発表会(神戸) [2017年兵庫県民会館, 兵庫県神戸市]
- (10) Pb-17. 以倉 峻平・高島 義徳・原田明・山口 浩靖. 可動性架橋点を有する超分子材料の作製とその力学特性評価. 第63回 高分子研究発表会(神戸) [2017年兵庫県民会館, 兵庫県神戸市]
- (11) P286. Shinji Ikejiri, Yoshinori

- Takashima, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi. "Preparation of photo-responsive supramolecular materials generated by sliding motion of supramolecular polymer chains." International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry (ISMSC) in conjunction with ISACS [2017年ケンブリッジ, イギリス]
- (12) A63. 以倉 峻平・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖. 可動性架橋点を持つ超分子材料の作製とその力学特性評価. 第6回 JACI/GSC シンポジウム [2017年東京国際フォーラム, 東京都千代田区]
- (13) 1J23. 池尻 伸治・高島 義徳・山口 浩靖・原田 明. 架橋点間距離の変化を駆動原理とする光刺激応答性超分子材料の作製. 第66回高分子学会年次大会 [2017年幕張メッセ, 千葉県千葉市]
- (14) 2Pc073. 林 祐輝・高島 義徳・山口 浩靖・原田 明. ロタキサン構造により機械的に架橋された光刺激応答性ゲルアクチュエータ. 第66回高分子学会年次大会 [2017年幕張メッセ, 千葉県千葉市]
- (15) Invited Lecture. Akira Harada. "Supramolecular Materials: Self-healing and Stimuli-responsive Polymeric Materials through Host-Guest Interactions." 253th ACS San Francisco [2017, Moscone Center, San Francisco, USA]
- (16) 1A3-17. 池尻 伸治・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖. 分子鎖のスライドを駆動力とした光刺激応答性超分子ゲルアクチュエータの作製. 日本化学会第97春季年会 [2017年慶應義塾大学日吉キャンパス, 神奈川県横浜市]
- (17) 1A3-18. 林 祐輝・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖. ロタキサン構造により機械的に架橋された光刺激応答性ゲルアクチュエータ. 日本化学会第97春季年会 [2017年慶應義塾大学日吉キャンパス, 神奈川県横浜市]
- (18) Plenary lecture. Akira Harada. "Supramolecular Gels Formed by Host-Guest Interactions." 11th International Gel Symposium [2017年日本大学 津田沼キャンパス, 千葉県習志野市]
- (19) F-10. Shinji Ikejiri, Kazuhisa Iwaso, Yoshinori Takashima, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi. "Polymeric actuator based on topological crosslink by rotaxane." 11th International Gel Symposium [2017年 日本大学 津田沼キャンパス, 千葉県習志野市]
- (20) 2L12. 澤友樹・岩曾一恭・中畑雅樹・高島義徳・原田明・山口浩靖. ホスト-ゲスト錯体を架橋点とするソフトマテリアルの作製と側鎖の種類による影響. 第65回高分子討論会 [2016年神奈川大学 横浜キャンパス, 神奈川県横浜市]
- (21) 0-25. Masaki Nakahata, Yoshinori Takashima, Akira Harada. "Highly Flexible, Tough, and Self-Healable Supramolecular Polymeric Materials Using Host-Guest Interaction." Polymer Networks Group meeting 2016 [2016, KTH Campus, Stockholm, Sweden]
- (22) PP-21. Kazuhisa Iwaso, Yoshinori Takashima, Akira Harada. "Preparation of Hydro or Xero Gel Actuator Consisting of [c2]Daisy Chains." The 2nd International Symposium on Synthetic Two-Dimensional Polymers S2DP-2 [2016, Todaiji Temple Cultural Center, Nara, Japan]
- (23)
- [図書](計 0件)
- [産業財産権]  
出願状況(計 0件)  
取得状況(計 0件)
- [その他]  
ホームページ等  
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/harada/index.html>
6. 研究組織
- (1)研究代表者  
原田 明 (HARADA AKIRA)  
大阪大学・理学研究科・教授  
研究者番号: 80127282
- (2)連携研究者  
高島 義徳 (TAKASHIMA YOSHINORI)  
大阪大学・大学院理学研究科・講師  
研究者番号: 40379277