

ポリロタキサンを用いた材料の開発

○小林裕一郎, 高島義徳, 山口浩靖, 原田明
自然共生超分子材料創製プロジェクト

ポリロタキサン(PR_x)は環状分子の空洞部を線状分子が貫通し、その線状分子末端を高い置換基でキャップした構造をしている。中でもグルコース6ユニットからなる環状糖である α -シクロデキストリン(α CD)とポリエチレングリコール(PEG)からなるPR_xは、その合成の簡便さから最も広く用いられている[1]。PR_xの特徴である環状分子の滑り運動を最大限に利用するためには線状分子の長さや、PR_x中の環状分子の貫通率の制御が重要である。本研究では、PR_xの貫通率制御と、PR_xの環状分子の動きを利用した迅速に回復する材料を報告する。

① PR_xの貫通率制御(Fig. 1) [2]

α CDとPEGを水中で混合し、擬PR_xを形成させた後に、PEGを縮合し、その後キャップ反応を行うことにより、環状分子の貫通数や線状分子の長さを自在に制御できる合成手法を開発した。この際にPR_x中の α CDの運動性をNMR測定での T_2 を用いて評価すると、低貫通率のPR_x中の α CDの方が、運動性が高いことが分かった。

② PR_xにより迅速に回復する材料(Fig. 2) [3]

ゲスト分子であるアダマンタン(Ad)を導入したPR_xとアクリルアミド β CDとAAMをラジカル共重合することによってPR_xとホスト-ゲスト相互作用を導入したゲルを作製した(Ad(x)PR_x/ β CD gel)。Ad(x)PR_x/ β CD gelゲルの初期の自己修復速度はホスト-ゲスト相互作用のみで構築されたゲル(Ad(x)/ β CD gel)よりも2.4倍早い速度で修復した(Fig. 3)。PR_x骨格の導入により自己修復速度の向上に成功した。

[参考文献]

1. Harada, A.; Li, J.; Kamachi, M. *Nature*. **1992**, *356*, 325-327.
2. Kobayashi, Y.; Nakamitsu, Y.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 7066-7069.
3. Kobayashi, Y.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.. *Chem. Lett.* **2018**, *47*, 1387-1390.

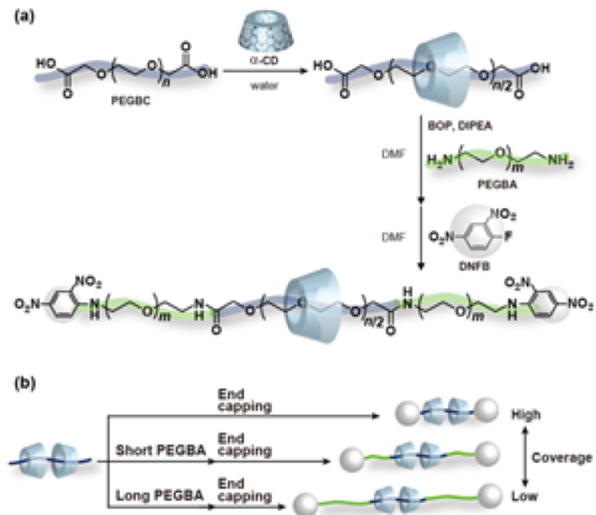


Figure 1. (a) Synthesis of PR_x. (b) Schematic image for controlling the threading ratio of the cyclic molecules in PR_x.

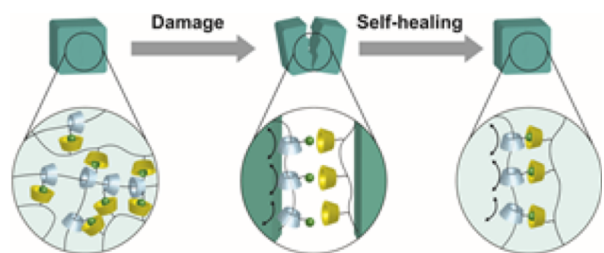


Figure 2. Schematic illustration of self-healing property of the Ad(x)PR_x/ β CD gel.

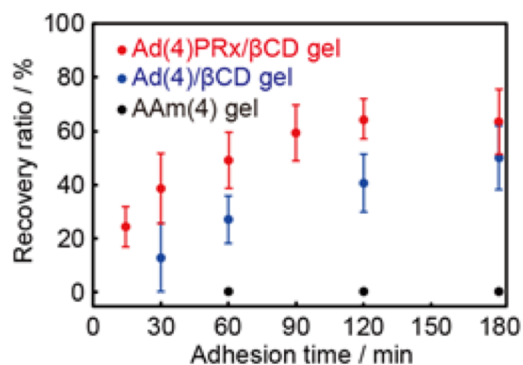


Figure 3. Plot of recovery ratios of the Ad(4)PR_x/ β CD gel (red), the Ad(4)/ β CD gel (blue), and the AAm(4) gel (black) as functions of time.

研究業績リスト

I 査読論文

1. Solvent-free photoresponsive artificial muscles rapidly driven by molecular machines
Shinji, I.; Takashima, Y.; Osaki M.; Yamaguchi H.; Harada, A.
J. Am. Chem. Soc. 2018, 2018, 140, 17308-17315
DOI:10.1021/jacs.8b11351
2. Physical and adhesion properties of supramolecular hydrogels crosslinked by movable cross-linking molecule and host-guest interactions
Kobayashi, Y.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Chem. Lett. 2018, 47, 1387-1390
DOI:10.1246/cl.180646
3. ポリロタキサンの高分子材料への応用
小林裕一郎, 高島義徳, 原田明
科学と工業 2018, 92, 283-290
4. Toward a translational molecular ratchet: face-selective translation coincident with deuteration in a pseudo-rotaxane
Hashidzume, A.; Kuse, A.; Oshikiri, T.; Adachi, S.; Okumura, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Sci. Rep. 2018, 8, 8950.
DOI:10.1038/s41598-018-27226-2
5. Mechanical properties of supramolecular polymeric materials formed by cyclodextrins as host molecules and cationic alkyl guest molecules on the polymer side chain
Takashima, Y.; Otani, K.; Kobayashi, Y.; Aramoto, H.; Nakahata, M.; Yamaguchi, H.; Harada, A.
Macromolecules 2018, 51, 6318-632
(DOI: 10.1021/acs.macromol.8b01410)
6. Adhesion of dissimilar materials through host-guest interactions and its re-adhesion properties
Takashima, Y.; Shojima, Y.; Sekine, T.; Osaki, M.; Kobayashi, Y.; Yamaguchi, H.; Sekito, T.; Hatano, K.; Nakajima, K.; Harada, A.
Chem. Lett. 2018, 47, 1255-1257
DOI: 10.1246/cl.180528
7. 分子接着技術を駆使した材料間接着
高島義徳, 大崎基史, 関根智子, 庄島靖, 原田明
日本接着学会誌 2018, 54, 201-211
8. Linear Viscoelastic Studies on a Transient Network Formed by Host-Guest Interaction
Kashiwagi, Y.; Katashima, T.; Nakahata, M.; Takashima, Y.; Harada, A.; Inoue, T.
Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics 2018, 56, 1109-1117
DOI:10.1002/polb.20180033

9. A Photoresponsive Polymeric Actuator Topologically Cross-Linked by Movable Units Based on a [2]Rotaxane

Takashima, Y.; Hayashi, Y.; Osaki, M.; Kaneko, F.; Yamaguchi, H.; Harada, A.

Macromolecules 2018, 51, 4688–4693

DOI:10.1021/acs.macromol.8b00939

10. Control of the threading ratio of cyclic molecules in polyrotaxane consisting of poly(ethylene glycol) and α -cyclodextrins

Kobayashi, Y.; Nakamitsu, Y.; Zheng, Y.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.

Chem. Commun. 2018, 54, 7066-7069

DOI:10.1039/C8CC01776J

11. Formation of Inclusion Complexes of Poly(hexafluoropropyl ether)s with Cyclodextrins

Nomimura, S.; Osaki, M.; Takashima, Y.; Yamaguchi, H.; Harada, A.

Chem. Lett. 2018, 47, 322-325

DOI:10.1246/cl.171112

II 国際会議等における発表

1. Supramolecular Materials Formed by Cyclodextrin-Guest Interactions.

Akira Harada,

HeKKSaGOn (Invited)

April, 2018

大阪

2. Self-Healing Supramolecular Hydrogel: Polyrotaxane Cross-Linked By Host-Guest Interactions.

Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, "

First International Conference on 4D Materials and Systems (4DMS) (Invited)

August 26 2018

山形

3. Photo Stimuli Responsive Supramolecular Actuators Constructed By Non-Covalent or Topological Crosslinkers.

Yoshinori Takashima

First International Conference on 4D Materials and Systems (4DMS) (Invited)

August 26 2018

山形

4. Cyclodextrin-based supramolecular machines and their integration to macro-scale devices.

Akira Harada

第 79 回岡崎コンファレンス (Invited)

August 31 2018

愛知

4. Supramolecular Materials Formed by Cyclodextrin-Guest Interactions.

Akira Harada

第 14 回ベルギー—日本高分子会議 (Invited)

September 2018

Belgie,

5. Supramolecular Materials.

Akira Harada

超然プロジェクト「第 4 回 超分子による革新的マテリアル開発の拠点形成 国際シンポジウム」 (Invited)

October 18 2018

金沢

6. Supramolecular polymeric materials functionalized by host-guest interactions and its stimuli-responsive properties.

Yoshinori Takashima

The 9th RSC-CSJ Joint Symposium (第 9 回日英シンポジウム) (Invited)

October 2018

UK

7. Visible Chiral Discrimination via Macroscopic Selective Assembly.

Yongtai Zheng, Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada

28th Anniversary World Congress on Biosensors

June 2018

USA

8. A Photoresponsive Polymeric Actuator Topologically Cross-Linked by Movable Rings Based on a [2]Rotaxane Structure.

Motofumi Osaki, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada

First International Conference on 4D Materials and Systems (4DMS)

August 26 2018

山形

9. Self-Healing Supramolecular Hydrogel: Polyrotaxane Cross-Linked By Host-Guest Interactions.

Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada,

First International Conference on 4D Materials and Systems (4DMS)

August 26 2018

山形

10. Supramolecular ionic liquid gel using host-guest inclusion complexes with cyclodextrin.

Garry Sinawang, Yuichiro Kobayashi, Motofumi Osaki, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi,

Akira Harada

The 12th SPSJ International Polymer Conference

December 2018

広島

11. Supramolecular polymeric materials functionalized by host-guest interactions and its mechanical properties.

Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada

The 12th SPSJ International Polymer Conference

December 2018

広島

12. Chiral sensing, separation and further functionalization with monoclonal antibodies.

Takuma Adachi, Tomoki Odaka, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi

The 12th SPSJ International Polymer Conference

December 2018

広島

13. Novel method to prepare hydrophobic cyclodextrin-based supramolecular materials.

Junsu Park, Yoshinori Takashima, Aoi Yamada, Takuya Katashima, Tadashi Inoue, Akira Harada,
Hiroyasu Yamaguchi

The 12th SPSJ International Polymer Conference

December 2018

広島

14. Visible Chiral Discrimination via Macroscopic Selective Assembly.

Yongtai Zheng, Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada, 第 28
回日本 MRS 年次大会

December 2018

福岡

15. Self-Healing Supramolecular Hydrogel: Polyrotaxane Cross-Linked By Host-Guest Interactions.

Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada

第 28 回日本 MRS 年次大会

December 2018

福岡

Ⅲ 国内会議等における発表

1. ホスト-ゲスト相互作用による超分子マテリアルの創製

原田 明

高分子学会講演会(招待講演)

2018 年 7 月 18 日

神奈川

2. ホスト-ゲスト相互作用による超分子マテリアルの創製

原田 明

技術情報協会(招待講演)

2018 年 7 月 26 日

東京

3. α CD と PEG からなるポリロタキサンの貫通率の制御”

小林 裕一郎・中満 幸恵・高島 義徳・山口 浩靖・原田 明

第 67 回 高分子年次大会

2018 年 5 月 23 日-25 日

名古屋国際会議場

4. シクロデキストリンとビオロゲン誘導体の包接錯体により架橋された酸化還元応答性アクチュエータ

荒本 光・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 67 回 高分子年次大会

2018 年 5 月 23 日-25 日

名古屋国際会議場

5. シクロデキストリンと光応答性分子を用いた超分子材料の作製

岡野 七海・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 67 回 高分子年次大会

2018 年 5 月 23 日-25 日

名古屋国際会議場

6. シクロデキストリンモノマーを用いた無溶媒重合による超分子架橋材料の作製とその力学特性評価

以倉 峻平・呑村 優・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 67 回 高分子年次大会

2018 年 5 月 23 日-25 日

名古屋国際会議場

7. シクロデキストリンとビオロゲン誘導体の包接錯体により架橋された高強度酸化還元応答性アクチュエータ

荒本光・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 7 回 JACI/GSC シンポジウム

2018 年 6 月 14 日-15 日

ANA クラウンプラザホテル神戸

8. ビオロゲン修飾アルキル鎖とシクロデキストリンの包接錯体を架橋点とした超分子ヒドロゲル

荒本光・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 35 回シクロデキストリンシンポジウム

2018 年 9 月 4 日-5 日

山梨大学

9. シクロデキストリン及び疎水性ゲスト分子の違いによる超分子ヒドロゲルの力学物性の変化

小西 昂・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 35 回シクロデキストリンシンポジウム

2018 年 9 月 4 日-5 日

山梨大学

10. シクロデキストリンの包接錯体により架橋された超分子ヒドロゲルの力学物性と酸化還元応答性

荒本光・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

11. シクロデキストリンとスチルベンを利用した超分子材料の作製とその光応答性

岡野 七海・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

12. ホスト-ゲスト包接錯体で架橋されたイオン液体ゲル

シナワン ガーリー・小林裕一郎・大崎 基史・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

13. シクロデキストリンモノマーを用いた無溶媒重合による超分子架橋材料の作製とその力学特性評価

以倉 峻平・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

14. 光刺激性応答性新規超分子材料の作製

伊藤 賢人・高島 義徳・原田 明・山口 浩靖

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

15. 高分子の架橋制御により生み出される超分子ソフトマテリアルの機能

高島 義徳・山口 浩靖・原田 明

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

16. ホスト-ゲスト相互作用によって架橋されたポリロタキサンを含む超分子ゲルの自己修復性挙動

小林裕一郎・高島 義徳・山口 浩靖・原田 明

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

17. 新規な作製方法を取り入れた疎水性シクロデキストリン超分子材料の物性評価

朴 峻秀・高島 義徳・山口 浩靖・原田 明

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

18. シクロデキストリンと種々の疎水性分子を側鎖に導入した超分子ヒドロゲルの作製とその力学物性評価

小西 昂・高島 義徳・山口 浩靖・原田 明

第 67 回高分子討論会

2018 年 9 月 12 日-14 日

北海道大学

IV 著書

1. Functional supramolecular materials formed by non-covalent bonds

Yoshinori Takashima, Yuichiro Kobayashi, Motofumi Osaki, Akira Harada

Designed Molecular Space in Material Science and Catalysis

Springer, 183-225, 2018.

2. 超分子形成でキズを復元する自己修復高分子材料とその応用・展開

高島義徳、大崎基史、原田明

新しい構造や機能を有する高分子・有機材料の設計、その可能性

技術情報協会

2018 年 12 月(予定)

3. 超分子ポリマーの種類と構造, メカニズム, その応用, その可能性

小林裕一郎、山口浩靖、原田明

新しい構造や機能を有する高分子・有機材料の設計、その可能性

技術情報協会

2018 年 12 月(予定)

4. ホスト-ゲスト相互作用を利用した刺激応答性超分子材料

高島義徳、大崎基史、中畑雅樹、原田明

刺激応答性高分子ハンドブック

エヌ・ティーエス

2018 年 12 月

V 受賞と知的財産

受賞

1. 荒本 光

第 67 回高分子年次大会、優秀ポスター賞

2018年5月

2. 荒本 光

第7回 JACI/GSC シンポジウム、優秀ポスター賞

2018年6月

知的財産

VI その他研究業績、発表文献

1. BS フジ、ガリレオ X、「驚異の自己治癒材料 傷が自然に修復？その仕組みと可能性」、2018年7月22 & 29日
2. 大阪大学共創 DAY@EXPOCITY「大阪大学とあそぼう」にて「⑦切ってもつながるポリマー」として発表、2018年11月17日
3. イノベーションストリーム KANSAIにて「切れても繋がる」不思議な『自己修復ポリマー』として発表、2018年11月18-20日
4. 近経局主催シーズ発表会にて「自己修復ポリマー」として発表、2019年1月15日