

自然共生超分子材料創製プロジェクト 年次報告

井上 正志、青島 貞人、今田 勝巳、鬼塚 清孝、佐藤 尚弘、橋爪 章仁、
山口 浩靖、高島 義徳、原田 明、○大崎 基史、小林 裕一郎
(自然共生超分子材料創製プロジェクト)

1. 超分子架橋構造による刺激応答性材料

ビオロゲンは、シクロデキストリン(CD)の分子運動に対して、スイッチング可能なエネルギー障壁として機能する。ビオロゲンを含むホストゲスト可逆架橋ヒドロゲルを作製したところ、このゲルは酸化還元刺激に応じて膨潤収縮した。空孔サイズが大きく、2つのゲスト分子を包接できる γ CDにて、特に大きな変位を示すことを見出した(図1)。

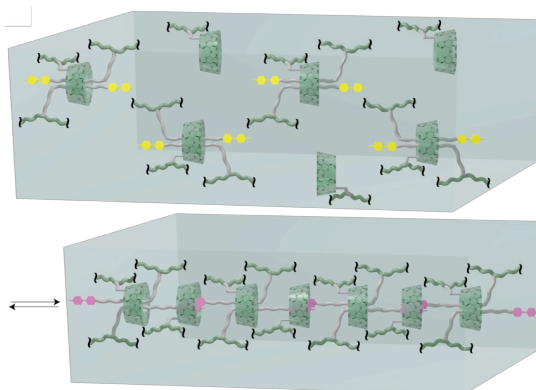


図1. 酸化還元剤で膨潤収縮するゲル。

2. 超分子架橋構造による強靱化材料の創製

ポリマーネットワークに CD 環を組み込み、高分子材料の諸特性への影響を調べた。

これまでのホストゲスト材料は、水を必要とするヒドロゲル型が主流であったが、液体のアクリルアミド誘導体をホストモノマー及びゲストモノマーと塊状重合することで、強靱で自己修復性を有する無溶媒の強靱材料を得ることに成功した(図2)。¹ 低極性の汎用モノマーに対しては、疎水化した CD モノマーを用いることで同様の塊状重合が可能であり、特に強靱化したエラストマー材料を得ることができた(図3)。^{2,3} このエラストマーはイオン液体に浸潤させることが可能であり、独自の架橋構造のために、従来の化学架橋型材料に比べて特に高い電気伝導性を示す高分子材料となった(図4)。⁴

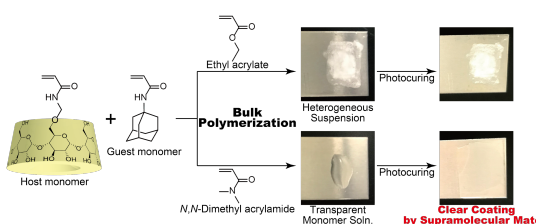


図2. ホストゲスト架橋材料による自己修復する表面塗膜。

今後、超分子材料の粘弾性等の力学物性の解明を進め、その知見に基づく分子設計から、さらなる新しい材料への発展を目指す。

参考文献

1. *ACS Applied Polymer Materials* (2020) *in press*, doi:10.1021/acsapm.9b01220.
2. *Macromolecules* **52** (2019), 2659-2668, doi:10.1021/acs.macromol.9b00471.
3. *Macromolecules* **52** (2019), 6953-6962, doi:10.1021/acs.macromol.9b01198.
4. *Macromolecules* **52** (2019), 2932-2938, doi:10.1021/acs.macromol.8b02395.

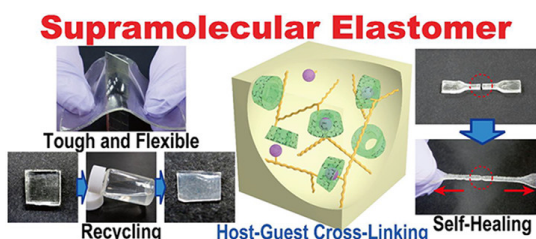


図3. 疎水性高分子への超分子材料の展開。

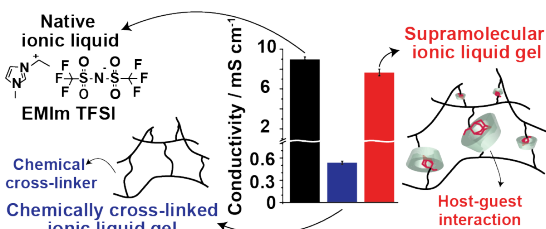


図4. イオン液体による導電性超分子材料。

研究業績リスト

I 査読論文

- Development of Atroposelective Antibodies by Immunization with a Racemic Mixture of Binaphthyl Derivatives.
Takuma Adachi, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi.
Bulletin of the Chemical Society of Japan **92** (2019), 1462-1466,
doi:10.1246/bcsj.20190135.
- Mechanical properties of supramolecular polymeric materials cross-linked by donor–acceptor interactions.
Misaki Itano, Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi.
Chemical Communications **55** (2019), 3809-3812,
doi:10.1039/C9CC01472A.
- Preparation of Supramolecular Ionic Liquid Gels Based on Host-Guest Interactions and Their Swelling and Ionic Conductive Properties.
Garry Sinawang, Yuichiro Kobayashi, Yongtai Zheng, Yoshinori Takashima, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi.
Macromolecules **52** (2019), 2932-2938,
doi:10.1021/acs.macromol.8b02395.
- Preparation of cyclodextrin-based porous polymeric membrane by bulk polymerization of ethyl acrylate in the presence of cyclodextrin.
Yuichiro Kobayashi, Yukie Nakamitsu, Yongtai Zheng, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada.
Polymer **177** (2019), 208-213,
doi:10.1016/j.polymer.2019.06.015.
- Self-healing and shape-memory properties of polymeric materials cross-linked by hydrogen bonding and metal–ligand interactions.
Yuichiro Kobayashi, Tomohiro Hirase, Yoshinori Takashima, Akira Harada, Hiroyasu Yamaguchi.
Polymer Chemistry **10** (2019), 4519-4523,
doi:10.1039/C9PY00450E.
- Functionalization of Cyclodextrin Derivatives to Create Supramolecular Pharmaceutical Materials.
Motofumi Osaki.

YAKUGAKU ZASSHI **139** (2019), 165-173,
doi:10.1248/yakushi.18-00168-3.

II 国際会議等における発表

- ・ **MATERIALS RESEARCH MEETING 2019 (MRM)**
2019年12月10日(火) - 14日(土), 横浜シンポジア, 神奈川県横浜市中区
 - ・ C4-P13-011
○Garry Sinawang, Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Akira Harada,
Hiroyasu Yamaguchi
Supramolecular Ionic Liquid Elastomer based on Host-Guest Interactions
- ・ **PhotonIcs & Electromagnetics Research Symposium (Progress In Electromagnetics Research Symposium)**
June 17(Mon)-20(Thr) 2019, Faculty of Engineering of the University of Rome, Rome, Italy
 - ・ 1A15
Yoshinori Takashima
Creation of Functional Photostimuli Responsive Supramolecular Materials Based on Host-guest Interactions
(Invited Lecture)

III 国内会議等における発表

- ・ **第67回 レオロジー討論会**
2019年10月16日(水) - 18日(金), 滋賀県立大学, 滋賀県彦根市
 - ・ P49
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9回 CSJ 化学フェスタ 2019**
2019年10月15日(火) - 17日(木), タワーホール船堀, 東京都江戸川区
 - ・ P2-076
○伊藤 賢人・高島 義徳・山口 浩靖・原田 明
スチルベン・アゾベンゼンにより架橋された光刺激応答性新規材料の作製・機能評価
P7-100
○金 昌明・以倉 峻平・Garry Sinawang・大崎 基史・高島 義徳・原田 明・

山口 浩靖

ホストゲスト相互作用を用いた高強度自己修復性ウレタン材料の作製

- ・ **第 68 回 高分子討論会**
2019 年 9 月 25 日(水) - 9 月 27 日(金), 福井大学 文京キャンパス, 福井県福井市
 - ・ 1ESA03
○Yilin Cao · Tomoe Takasaki · Yoshinori Takashima · Hiroyasu Yamaguchi
Control of photoinduced electron transfer by the complex formation of water-soluble porphyrin with polyvinylpyrrolidone
 - ・ 3Pc081
○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の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 回高分子学会年次大会**
2019 年 5 月 29 日(水) - 31 日(金), 大阪府立国際会議場, 大阪府大阪市北区
 - ・ 1L06
○Yuichiro Kobatashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada
Self-healing properties of a supramolecular hydrogel consisting of polyrotaxane cross-linked by host-guest interactions.
 - ・ 2Pd060
岡林 志穂 · 松尾 貴史 · 高島 義徳 · 原田 明 · ○山口 浩靖
Hoveyda-Grubbs 触媒に対するモノクローナル抗体の作製
- ・ **第 17 回ホスト・ゲスト・超分子化学シンポジウム**
5 月 18 日(土) - 19 日(日), 金沢歌劇座, 石川県金沢市
 - ・ 1P49
○曹 藝霖 · 高崎 友絵 · 高島 義徳 · 山口 浩靖
ポリビニルピロリドン存在下のポルフィリン誘導体とメチルビオローゲン間の光誘起電子移動
- ・ **日本化学会第 99 春季年会**
2019 年 3 月 16 日(火) - 31 日(金), 甲南大学 岡本キャンパス, 兵庫県神戸市東灘区
 - ・ 3I1-04
○Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada
Rapid Self-healing materials consisting of polyrotaxane cross-linked by

- host-guest interactions.
- ・ 1PB-035
○米井 進・以倉 峻平・高島 義徳・大崎 基史・原田 明・山口 浩靖
ホスト-ゲスト含有ヒドロゲルの接着率の含水量依存性
- ・ 1PC-063
○Yuichiro Kobayashi, Yoshinori Takashima, Hiroyasu Yamaguchi, Akira Harada
Rapid Self-healing materials consisting of polyrotaxane cross-linked by host-guest interactions.
- ・ **ImPACT 伊藤プログラム最終成果報告会 ～革新的素材「しなやかなタフポリマー」の実現～**
2019年1月15日(火), ザ・グランドホール, 東京都港区
 - ・ 原田 明・○小林 裕一郎・Zheng Yongtai・高島 義徳・山口 浩靖
ポリロタキサンによるポリマーのタフネス化

IV 著書

(該当なし)

V 受賞と知的財産

受賞

- ・ 伊藤賢人
第9回 CSJ 化学フェスタ 2019 優秀ポスター発表賞
2019年10月15日(火) - 17日(木)

知財

- ・ 特願 2019-188135 2019年10月11日
- ・ 特願 2019-199311 2019年10月31日
- ・ 特願 2019-162441 2019年9月5日
- ・ 特願 2019-162442 2019年9月5日

VI その他研究業績、発表文献

- ・ 大阪大学大学院理学研究科 大崎 基史・高島 義徳
CSJ 化学フェスタ 産学官 R&D 紹介
2019年10月15日(火)～17日(木)

- ・ 大阪大学大学院理学研究科 大崎 基史
革新的強靱性と自己修復性をもつ新規超分子で新製品を！
イノベーション・ジャパン 2019 展示
2019年8月29日(木)～30日(金)