

特異な分子認識により形成される自己修復性超分子ポリマー材料の創製

広島大学大学院先進理工系科学研究科 灰野岳晴

はじめに

高分子材料の物性（力学的物性，熱物性，電気物性など）は，線形，環状，分岐（星型，グラフト，デンドリマーなど）構造などの高分子のトポロジーに大きく影響を受ける。例えば，分岐構造を有する高分子は流体力学体積が同じ分子量の線形のものよりも小さく，ポリマー鎖の絡み合いが制限されるため，低い粘度やガラス転移温度，高い溶解性を示す。分岐高分子と物性の関係を解明し定量化するためには，分岐点の位置，分岐鎖の本数や種類，分子量分布などが正確に制御された分岐高分子の合成が必要である。近年，構造制御された分岐高分子をより簡便かつ正確に合成する方法として，超分子化学が注目されている。超分子化学で扱われる非共有結合的相互作用（水素結合，疎水性相互作用， π - π 相互作用，ファンデルワールス相互作用など）の可逆性により，生じる高分子に自己修復性などの多様な機能を付与することができる。本研究報告書では，我々がこれまでに行ってきた研究成果と，それらを基盤とした超分子グラフト共重合体の開発，自己修復材料への展開の基礎的知見について報告する。

1. これまでの研究成果

1.1 自己集合カプセルを用いたビフェニル誘導体の分子認識

四つのフェニルピピリジンを含むカリックス[4]レゾルシンアレーンキャビタンドは，銀イオン存在下で二量化し，自己集合カプセルを形成する（Figure 1）。^[1]自己集合カプセルはおよそ 580 Å の空孔を有し，4,4'-diacetoxybiphenyl をゲスト分子として選択的に包接する。この 1 : 1 ホスト-ゲスト会合体形成の駆動力は，ゲスト分子のアセチル基と自己集合カプセルの芳香環との CH/ π 相互作用である。

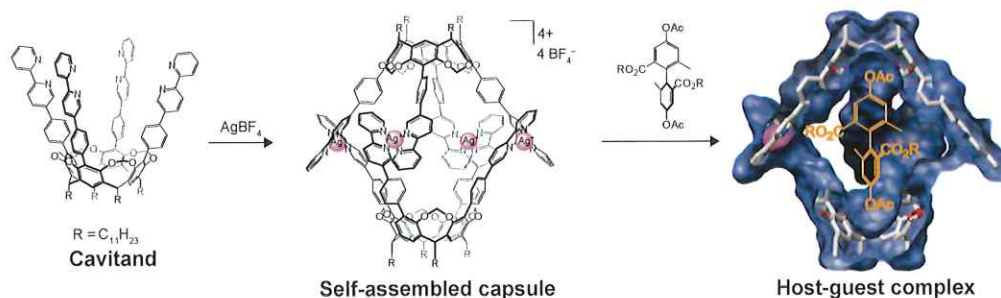
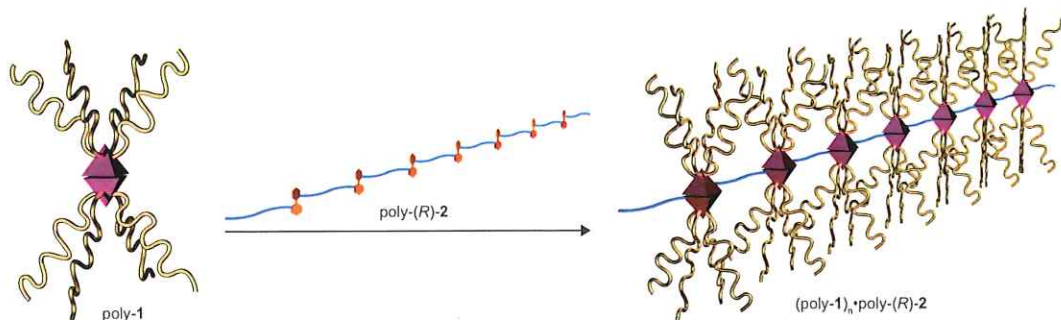


Figure 1. Schematic representation of coordination-driven self-assembly of cavitanol and host-guest complexation of the supramolecular capsule with 4,4'-diacetoxybiphenyl.^[1]

2. 本研究において実施された研究成果

高分子化学において、ポリマー構造とその物理的特性の関係を研究することは学術的に重要性が高い。特にリビングラジカル重合技術の発展により様々なトポロジーの高分子が開発されてきたことから、より高度な機能性高分子材料の開発へと関心が集まっている。こうした背景を受けて、近年高分子化学の領域においても超分子化学の概念が注目されている。超分子の特徴である結合可逆性や特異な分子認識を用いれば、精密に制御された高分子の合成をより簡便にするだけでなく、高分子材料に新規機能を付与することができる。本研究では、自己集合カプセルの分子認識を利用して超分子グラフト共重合体を合成し、自己修復性を示す超分子ポリマー材料を開発したので報告する (Scheme 1, Figure 2)。我々は、主鎖にゲスト分子を配列した poly-(R)-2 に八本のポリマー鎖をもつ poly-1 を添加すると、主鎖に存在するゲスト部位を poly-1 が包接することで超分子グラフトポリマー (poly-1)_n・poly-(R)-2 が合成できると考えた。超分子グラフトポリマーは、ポリマー側鎖が超分子結合で維持されているので、外部からの歪みは最も弱い超分子結合を解離させる。しかし、切断された超分子結合は容易に再生するので、自己修復性を示す。^[2]



Scheme 1. Representation of the formation of supramolecular graft polymer (poly-1)_n · poly-2 via the multiple molecular association of poly-1 and poly-2.^[2]

2.1 ホストポリマーとゲストポリマーの合成

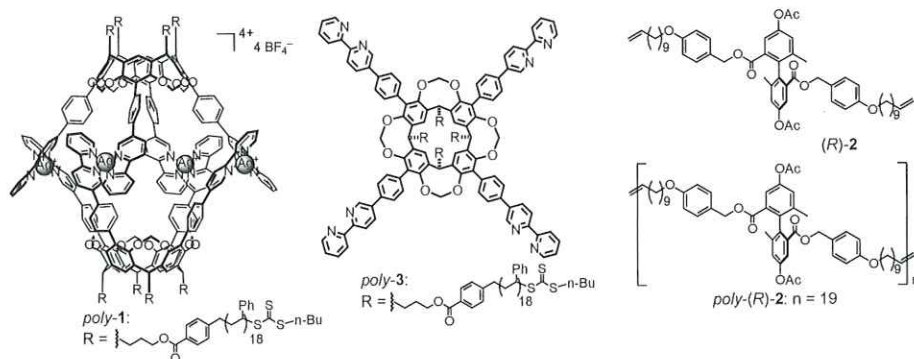
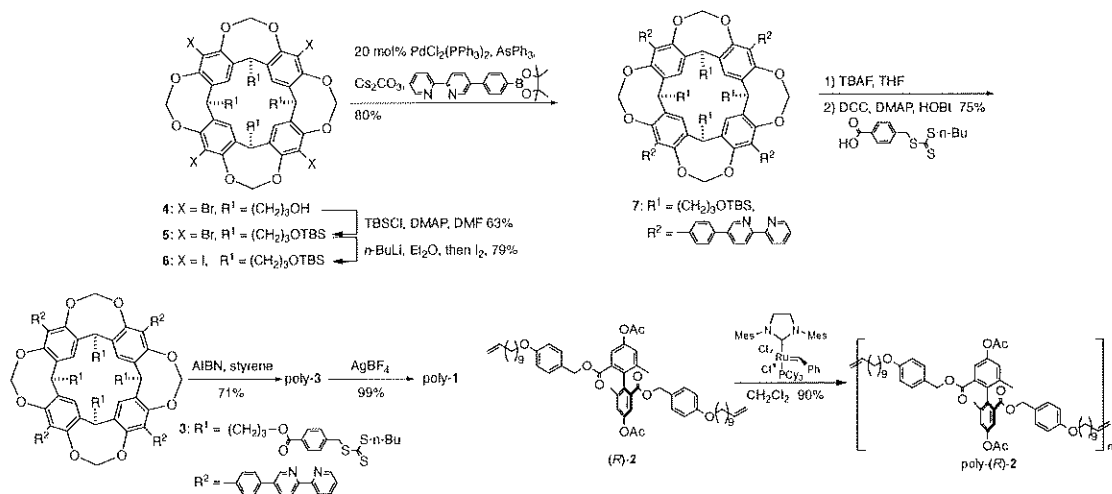


Figure 2. a) Structure of polymer-appended capsule poly-1, monomer (R)-2, polyester poly-(R)-2, and polymer-appended cavitaand poly-3. b) Representation of helix interconversion of coordination capsule 1 with (R)-G1.

カプセルポリマーpoly-1とゲストポリマーpoly-(R)-2の合成は、Scheme 2に従って行った。*N,N*-ジメチルピリジン存在下で4を*tert*-ブチルジメチルシリルクロリドで処理することで化合物5を得た。5を-78°Cで*n*-ブチルリチウム作用させることでリチオ化し、ヨウ素で処理することでヨードキャビタンド6を合成した。6とフェニルピピリジンが結合したボロン酸エステル鈴木カップリングは、良好な収率でキャビタンド7を与えた。可逆的不可開裂連鎖移動(RAFT)剤が結合した安息香酸誘導体との縮合反応により、キャビタンド3を合成した。



Scheme 2. Synthesis of poly-1 and poly-(R)-2.

Lower rim にポリスチレン鎖が導入されたキャビタンド poly-3 を、3 の RAFT 重合により合成した。Poly-3 の分子量分布をサイズ排除クロマトグラフィー (SEC) により評価すると、poly-3 は M_N が $10,100 \text{ g mol}^{-1}$ で、PDI が 1.18、重合度が 18 の多分散度が小さいポリマーであることがわかった。その後、2 当量のテトラフルオロホウ酸銀存在下で poly-3 を自己集合させることで poly-1 を得た。ビフェニルゲスト部位が等間隔に配列したゲストポリマー poly-(R)-2 は、第二世代の Grubbs 触媒存在下、モノマー (R)-2 の ADMET 重合を行うことで得られた。SEC の結果から、poly-(R)-2 は $17,000 \text{ g mol}^{-1}$ の M_N を有し、重合度 19、PDI は 1.83 であることがわかった。

2.2 超分子グラフトポリマーの生成

poly-(R)-2 のビフェニルゲスト部位への poly-1 の包接挙動は ¹H NMR 分光法を用いて検討した (Figure 3)。poly-1 に poly-(R)-2 を加えると、包接された poly-(R)-2 のアセチル基と非包接アセチル基のシグナルがそれぞれ 1.3 ppm と 2.3 ppm に観測された。¹³この結果から、poly-(R)-2 のアセチル基は poly-1 の空孔内包接され、4 つの芳香環から強い遮蔽効果を受けていることが示唆された。従って、超分子グラフトポリマー (poly-

$1)_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ の形成が確認された。

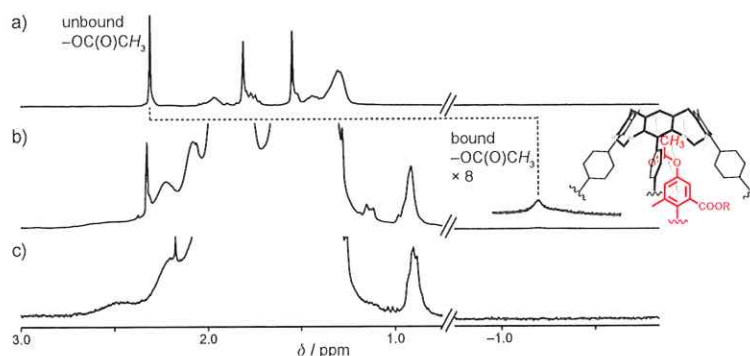


Figure 3. Partial ^1H NMR spectra of a) poly-(R)-2 (1.7 mmol L^{-1}), b) poly-(R)-2 (0.94 mmol L^{-1} for the monomer unit) with poly-1 (0.47 mmol L^{-1}), and c) poly-1 (0.47 mmol L^{-1}) in chloroform- d_1 at 293 K. The cartoon displays the partial structure of the host-guest complex. The bonds are omitted for clarity.^[2]

poly-1のらせん反転は、動的であるため、poly-1はラセミ体として存在する (Figure 4)。ところが、poly-1にpoly-(R)-2を添加すると、poly-1のビピリジン部位の π - π^* 遷移に帰属される320 nm付近の吸収に、明確な分散型のCDスペクトルを与えた。このことは、poly-1のカプセル部位にpoly-(R)-2の光学活性なゲスト部位が包接することで、poly-1のカプセル部位にらせんキラリティーが誘起されたことを示している。つまり、 $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ が生成していることがわかった。

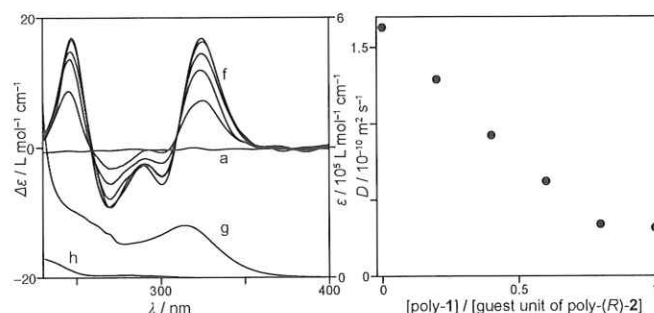


Figure 4. Left: Circular dichroism spectra of poly-1 ($9.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) in the presence of the guest unit of poly-(R)-2 (a-f: $0.0, 9.0, 18.0, 27.0, 36.0, 45.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ for the guest unit; g, h: UV/Vis absorption spectra of poly-1 ($9.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) (g) and poly-(R)-2 ($9.0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ for the guest unit) (h) in chloroform at 298 K. Right: Plots of diffusion coefficients (D) versus the degree of encapsulation of the guest unit of poly-(R)-2 ($8.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) with poly-1 in chloroform- d_1 at 298 K.^[2]

DOSY測定により $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ のサイズを評価した。Poly-(R)-2にpoly-1を加えていくと、拡散係数がおよそ $1.63 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ から $0.315 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ まで減少したことから、溶液中で $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ はpoly-(R)-2の139倍大きくなっていることが判明した。また、poly-1を0.8当量加えた段階で拡散係数の変化量が頭打ちになっていることから、poly-(R)-2のゲスト部位の八割がpoly-1に包接されていた。次に、 $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ の溶液中のグラフト構造を推定するために、Stokes-Einstein方程式に円筒

形モデルを適用した ($D = kBT(\ln p + v)/(3\pi\eta L)$, $v = 0.312 + 0.565p^{-1} - 0.100p^{-2}$)。ここで、 p は幾何学的因子であり、円筒形の長さ L と直径 d を用いて $p = L/d$ と表される。 d を算出するためにMMFFの力場でMacroModelプログラムによりpoly-1・(R)-2のモノマー単位の計算を行った (Figure 5)。その結果、(poly-1)_n・poly-(R)-2の直径はおよそ11 nmと推定された。幾何学的因子 p は4.69と算出され、 L は52 nmと見積もられた。(poly-1)_n・poly-(R)-2の繰り返し単位の長さ3.8 nmと比較すると、(poly-1)_n・poly-(R)-2の重合度は14と概算できる。これは、SECから求められた主鎖poly-(R)-2の重合度19と概ね一致した。

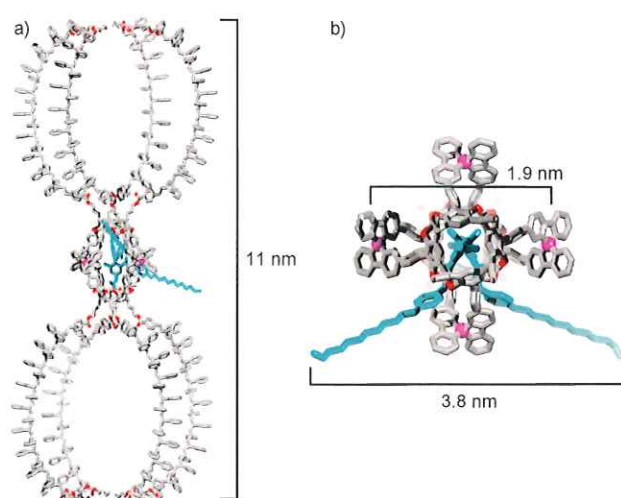


Figure 5. Calculated structures of host-guest complex poly-1·(R)-2 generated by MacroModel V.9.0 using MMFF* force field: a) top view and b) side view.^[2]

2.3 超分子グラフトポリマーの熱物性

DSC測定によりポリマーおよびポリマーブレンドの熱物性を評価した (Figure 6)。Poly-1, poly-(R)-2およびpoly-3のガラス転移温度はそれぞれ77.0, 14.0, 94.1°Cであった。ポリマーブレンドpoly-1/poly-(R)-2およびpoly-3/poly-(R)-2の混和性を検討した。ポリマーブレンドpoly-3/poly-(R)-2は、poly-(R)-2のゲストユニットのモル分率が0.91に達するまでガラス転移温度を一つだけ与え、モル分率が増加するにつれてガラス転移温度は低下した。poly-(R)-2のゲストユニットのモル分率が0.97を越えると、poly-3とpoly-(R)-2に相当する94.0°Cおよび15.6°Cに二つのガラス転移温度を与えた。つまり、ポリマーブレンドpoly-3/poly-(R)-2は、poly-(R)-2のモル分率0.97を境に、二種類のポリマーが相溶状態から相分離状態となっていた。

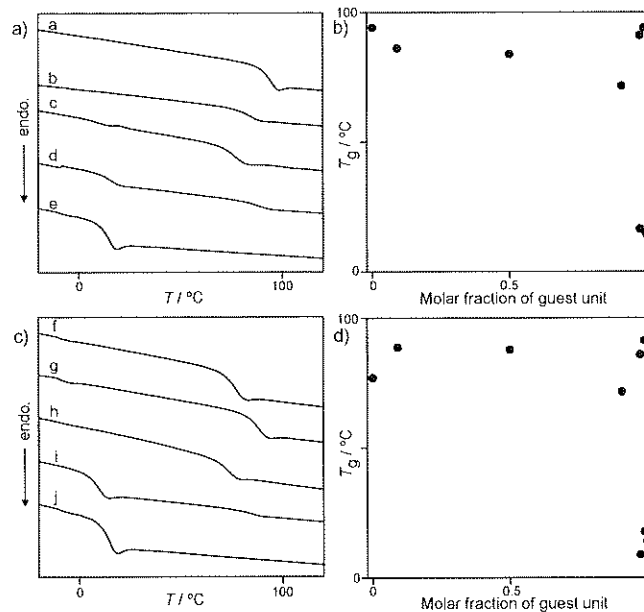


Figure 6. DSC curves for a) poly-3/poly-(R)-2 blends (a–e: molar ratios of [poly-3]/[guest unit of poly-(R)-2]=1:0, 2:1, 2:10, 2:40, 0:1) and c) poly-1/poly-(R)-2 blends (f–j: molar ratios of [poly-1]/ [guest unit of poly-(R)-2]=1:0, 1:1, 1:10, 1:40, 0:1). Plot of T_g s versus molar fraction of the guest unit of poly-(R)-2 for b) poly-3/poly-(R)-2 blends and d) poly-1/poly-(R)-2 blends. All measurements were carried out at scan rate of $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.^[2]

一方、ポリマーブレンドpoly-1/poly-(R)-2は、ポリマーブレンドpoly-3/poly-(R)-2と完全に異なるガラス転移挙動を示した。poly-(R)-2のゲストユニットあたり1当量のpoly-1をpoly-(R)-2に添加すると、ポリマーブレンドpoly-1/poly-(R)-2は88.7°Cのガラス転移温度を与え、poly-1本来のガラス転移温度より11.7°C上昇した。このガラス転移温度の上昇は、新しい化学種が存在することを示しており、バルク状態でも超分子グラフト共重合体(poly-1)_n・poly-(R)-2の形成が確認された。ポリマーブレンドpoly-1/poly-(R)-2の単一なガラス転移温度は、poly-(R)-2のモル分率が0.91に達するまで徐々に低下した。poly-(R)-2のモル分率が0.98を越えるとガラス転移温度は91.3°Cと17.6°Cに二つ観測された。これらのガラス転移温度はそれぞれ(poly-1)_n・poly-(R)-2とpoly-(R)-2のガラス転移温度に一致する。従って、ポリマーブレンドpoly-1/poly-(R)-2は超分子グラフトポリマー(poly-1)_n・poly-(R)-2を生成し、相分離状態でpoly-(R)-2が大量に存在する場合でも(poly-1)_n・poly-(R)-2は安定に存在していることがわかった。

2.4 超分子グラフトポリマーの形態

poly-1, poly-(R)-2 および(poly-1)_n・poly-(R)-2 の形態の違いを評価するためAFMにより観測を行った (Figure 7)。(poly-1)_n・poly-(R)-2 は mica 基板上で均一なネットワーク状の構造を与えたが、poly-1 と poly-(R)-2 は凝集形態が観測された。形成され

たネットワーク構造の基板に対する高さは 1.3 ± 0.1 nm で均一であり, poly-1 のカプセルの直径 1.9 nm と概ね一致する。ネットワーク状組織を形成するファイバーの幅は 44 ± 4 nm であり, 高さよりも大きい。Figure 5 の計算構造より, ポリマー側鎖が 11 nm の幅であると仮定すると, ファイバーは $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ は少なくとも 4 つ以上バンドルし, 単一な分子層を形成する。従って, ポリスチレン鎖のからまりと $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ の構造中のホストゲスト相互作用が, 均一なネットワーク構造を形成し, ガラス転移温度を上昇させたと考えられる。

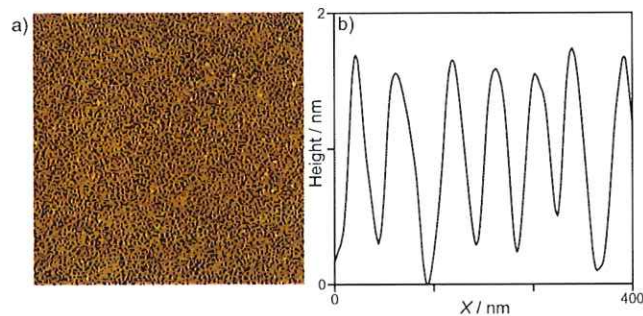


Figure 7. a) AFM image of $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ (3×3 mm) on mica, and b) height profile of the image.^[2]

2.5 超分子グラフトポリマーの機械的特性

$(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ の機械的特性をレオロジー測定により評価した (Figure 8)。まず, 4 種のポリマー poly-1, poly-(R)-2, poly-3 および $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ のひずみ掃引を示す。ゲストポリマー poly-(R)-2 はひずみ γ の値に関係なく粘性のある液体のようにふるまう。poly-1 および poly-3 は, それぞれ γ 値が 0.03% と 0.3% に至るまで貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') が共に一定で, 弾性率は線形領域であった。 γ 値が大きくなると, poly-1 および poly-3 は, それぞれ 0.8% と 0.2% のひずみの時 G' と G'' の大小関係が逆転し, 弾性率の値が急速に減少した。つまり, ひずみが増加すると, poly-1 および poly-3 の粘弾性応答は, 弾性のある固体のような挙動から粘性液体の挙動に変化する。一方, $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ は, γ 値が約 15% に達するまで弾性率は一定であり, G' と G'' の大小関係の逆転は見られなかった。この結果から, $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ のネットワーク構造によりひずみ応答の線形領域を拡張し, ゲルの典型的な挙動を示すことがわかった。

周波数に対する粘弾性応答の変化を検討した。poly-(R)-2 の粘弾性応答は, 低周波数における弾性率 G' と G'' に対しそれぞれ ω^2 と ω^1 で関連している。動的弾性率の交点から, poly-(R)-2 の典型的な最長緩和時間は 4.0 ms であることがわかった。これは, 単分散の線形ポリマー鎖が適度な長さを持ち, 粘性液体から弾性固体の挙動へ遷

移しながらポリマー鎖が絡み合ったネットワークを形成する挙動を示す。poly-1 および poly-3 の粘弾性応答は、 G' と G'' に対しそれぞれ $\omega^{1/2}$ で相関している。周波数に関わらず、 G' は G'' より僅かに大きいことから、Rouse 鎖の絡み合っていない濃厚溶液またはガラス状の動きと同様の液状の動きを表している。周波数に対して poly-1 および poly-3 の弾性率には明確な線形領域はないが、一方で $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ の G' は 100 Hz まで明確な線形領域があり、 G'' よりも一桁値が大きいことから、超分子グラフトポリマーは他のポリマーと比較して非常に弾性のある特性を示している。

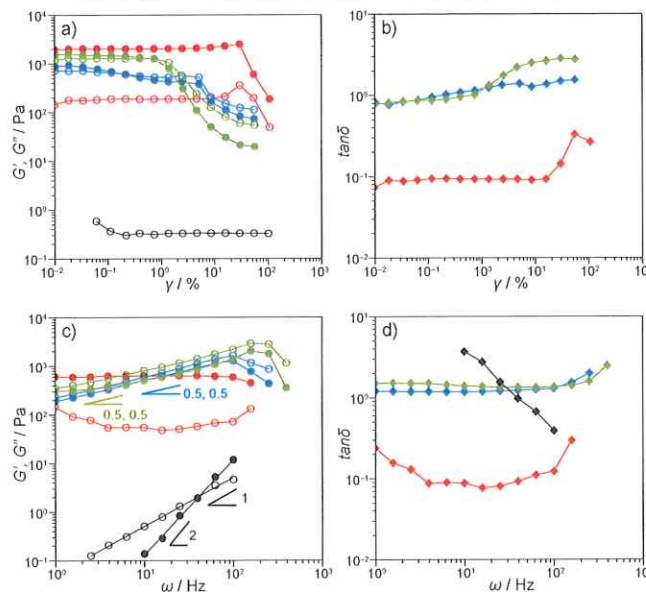


Figure 8. Dynamic viscoelastic responses of poly-(R)-2 (black), poly-3 (green), poly-1 (blue), and $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ (red) at 15 mm in 1,1,2,2-tetrachloroethane. Solid circles denote storage moduli (G') while open circles denote loss moduli (G''). All the rheological properties were measured at 20 °C. a) Dynamic frequency sweep curve at $\omega = 2$ Hz, b) $\tan \delta$ at dynamic frequency sweep curve at $\omega = 2$ Hz, c) dynamic strain sweep curve at $\gamma = 0.5$ %, and d) $\tan \delta$ at dynamic strain sweep curve at $\gamma = 0.5$ %.^[2]

一般に、カプセル分子とビフェニルスト分子のホストゲスト錯体の解離による緩和時間は、溶液中でポリマー鎖が絡み合った時の緩和時間に比べて短い。また、ポリスチレン鎖は、CH- π 、 π - π スタッキング、van der Waals などの弱い非共有結合相互作用しかもたない。しかし、 $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ のグラフト構造は非共有結合で維持されていても、結果として粘性応力が著しく増加し、溶液中で弾性挙動を示すことがわかった。

2.6 超分子グラフトポリマーの自己修復能および機械的特性

超分子グラフトポリマー $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ は、クロロホルム、1,2-ジクロロエタン、1,1,2,2-テトラクロロエタンなどのハロゲン溶液中でゲル化した (Figure 9)。ゲルは poly-(R)-2 のゲストユニットに対し 1 当量の poly-1 を混合し、1 日室温で静置す

ることで調整した。

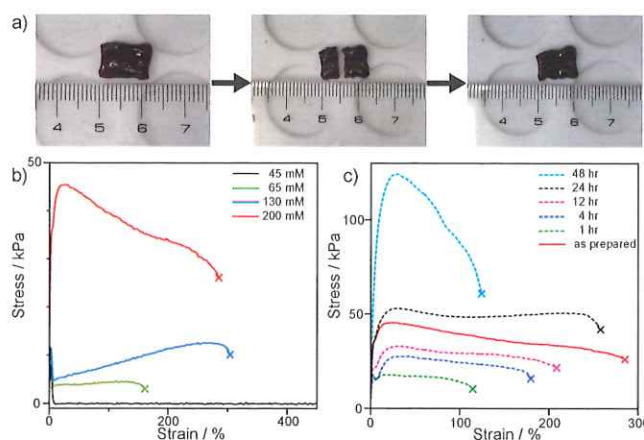


Figure 9. Mechanical properties of $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$. a) Appearance of the setting of the self-healing test of $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ gel at 45 mm in 1,1,2,2-tetrachloroethane (Supporting Information, Figure S7). b) The stress-strain curves of $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ gels at 45 mm (black line), 65 mm (green line), 130 mm (blue line), and 200 mm (red line). c) The stress-strain curves of $(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ gels at 200 mm. The tensile tests were measured at a tensile rate of 10 mm s^{-1} for a sample of width 5 mm, thickness 2 mm and length 20 mm at 20°C .^[2]

$(\text{poly-1})_n \cdot \text{poly-(R)-2}$ のゲルの機械的特性と伸長性を 45, 65, 130, および 200 mM の濃度での引張試験により評価した。45 mM および 65 mM のゲルはヤング率が低すぎるため測定不可能であった。130 mM および 200 mM のゲルは、それぞれ 0.039 kPa と 18 kPa のヤング率を与え、機械的特性を大幅に向上させた。65, 130, および 200 mM のゲルの降伏点を比較すると、濃度の上昇に伴い 4.5, 16, 46 kPa と増加したことから、ゲルの濃度が引張強度に影響を与えることが判明した。一般に溶媒和はホストとゲストの相互作用および側鎖の絡み合いの速度論的および熱力学的安定性を決定づける。ゲルの濃度依存の引張強度は、溶媒和がホストゲスト相互作用および側鎖の絡み合いと競合し、その熱力学的安定性を低下させることを示している。

ゲルの自己修復挙動を調査した。45, 65, および 130 mM のゲルは、切断の後、その断面を直接接触させると、約 10 分以内に再結合し自己修復した。65 および 130 mM のゲルは伸長により切断されたが、その後 5 回まで再結合により回復した。200 mM のゲルの自己修復速度は他の低濃度のゲルよりも遅かった。調整したゲルを引張試験にかけると、285%の破断点で 46 kPa まで伸長した。破断したゲルは 1 時間再結合し自己修復した結果、115%の破断点で 18 kPa の引張強度を与えた。その後、修復時間を 4, 12, および 24 時間と増加させると、破断点はそれぞれ 180, 209, および 258% と増加した。48 時間静置すると、調整したゲルよりも引張強度は 124 kPa 大きくなった。

ゲル切断時、引張によりポリマー鎖は伸長し、その結果ひずみが生じエントロピー的に不安定な構造が形成される。この不安定な構造は、自己修復により元の安定な状態に復元される。引張強度の増加に伴い破断点が増加したことから、構造の再構成には、主鎖と側鎖の結合に由来する特定の可動性が必要である。低濃度では、ホスト-ゲスト構造やポリマー側鎖が高濃度条件の時より迅速に絡み合い再結合できる。この結果、低濃度ゲルでは高い自己修復性を示すが、引張強度は小さくなると考えられる。

以上のように、自己集合超分子カプセルの分子認識は、超分子ポリマーの構成単位を成す非常に有効なホスト-ゲスト相互作用となることを明らかにした。今回、超分子カプセルをポリマー構造の結合部位をして利用することで、全く新しい超分子グラフトポリマーを開発することができた。特に、超分子結合の可逆性は、自己修復現象発現の鍵となっており、このことは可逆的超分子結合が高分子の多様な物理的性質を制御できることを示唆している。これまでの超分子化学の歴史を振り返れば、多様な超分子結合が報告されており、高分子化学と超分子化学の融合により新しい超分子ポリマー材料の科学が大きく発展することが期待される。^[4]

[文献]

- [1] Y. Tsunoda, M. Takatsuka, R. Sekiya, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56*, 2613-2618.
- [2] N. Nitta, M. Takatsuka, S.-i. Kihara, T. Hirao, T. Haino, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59*, 16690-16697.
- [3] N. Nitta, M. Takatsuka, S. I. Kihara, R. Sekiya, T. Haino, *ACS Macro Lett.* **2018**, *7*, 1308-1311.
- [4] R. Sekiya, K. Harada, N. Nitta, T. Haino, *Synlett* **2022**, *33*, 518-530.