

補助事業番号 2023M-419

補助事業名 2023年度 自発的に修復する高分子材料の開発 補助事業

補助事業者名 広島大学 大学院先進理工系科学研究科 灰野 岳晴

## 1 研究の概要

研究代表者はこれまで、有機合成化学の手法を用いて、独自の「ホストゲスト錯体」を多数合成してきた。当該事業では、その中で研究代表者が独自に開発したカリックス[4]レゾルシンアレーンを基盤としたキャビタンド分子とビアリアルゲストのホストゲスト錯体を基盤として、自発的に修復するポリマー材料の開発を目指した。

## 2 研究の目的と背景

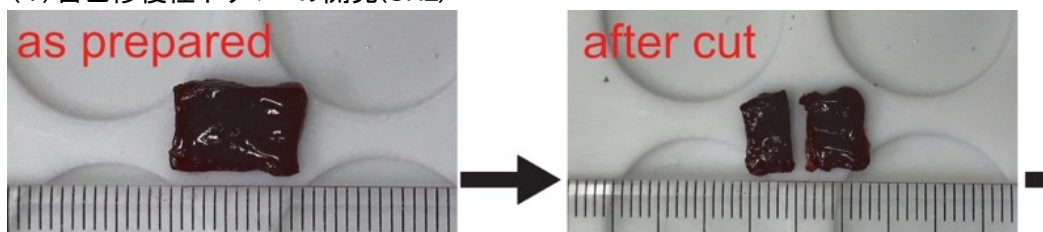
ポリマーを基盤とした材料は我々の身の回りにあふれており、今日の豊かな生活を支えるために不可欠な存在となっている。一方既存のポリマーは、材料としての使用可能な高い強度を獲得するために強固に連結されており、リサイクル性や自己修復性などの省エネルギー性能を犠牲にしている。そのため近年では、環境中に流出して止まり続ける廃プラスチック問題など、我々の生活の基盤となる地球環境に対する悪影響が明らかになってきた。したがって、持続可能な社会構造を実現するためには、リサイクル性や自己修復性などの省エネルギー性能を有するポリマー材料の開発が必須である。

このような社会的要求の中研究代表者らは、ポリマーに「弱い可逆的結合部位」を組み込む手法を提案した。研究代表者らはこれまで、可逆的結合で維持された独自の「ホストゲスト錯体」を多数合成してきた。今回、それらホストゲスト錯体を組み込んだポリマーを新たに合成する。既存のポリマー材料の持つ強度と可逆的結合の生み出す柔軟な自己修復性を融合することで、リサイクル可能で、かつ高強度な高分子材料を生み出す基盤技術の構築に取り組む。

## 3 研究内容

<https://orgchem.hiroshima-u.ac.jp/Japanese/report.html>

### (1) 自己修復性ポリマーの開発(URL)



今回合成したポリマーの再結合(自己修復)の様子を写した写真を上に示した。このポリマーは可逆的結合部位で連結されており、切断により可逆結合部位が優先的に解離する。切断面を圧着することで、可逆結合部位が再結合し、切断面が再結合(自己修復)した。自己修復後のポリマ

一の引っ張り破断強度を調べたところ、切断前のポリマーの90%以上の強度を維持していたため、自己修復機能を有するポリマー材料として機能することを明らかにした。

#### (2) 光により分解するポリマーの開発

このポリマーに組み込んだ可逆結合部位は酸により切断可能である。ポリマーに光誘起酸発生剤を混合し、光照射により酸を遊離させることで、ポリマーが融解する様子が観測された。これは可逆結合によって維持されたポリマーが分解したことを示しており、ポリマー原料の循環性を実証した。

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究では、「弱い可逆的結合部位」を組み込んだポリマーを合成し、それらが自己修復機能および素材循環性を示すことを実証した。この成果は、自己修復機能によるポリマー材料の長寿命化および特定の外部刺激を用いた低コストでのリサイクル性に繋がる基盤技術であることから、持続性社会の構築に寄与する重要な知見である。今後は、現在実社会で利用されている様々な組み合わせのポリマーを、本技術により可逆結合で連結することで、その適用範囲を拡充していくことで社会実装を目指す。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究で目指した「リサイクル性や自己修復性などの省エネルギー性能を有するポリマー材料」は、研究代表者がこれまで研究を継続してきたホストゲスト錯体の合成の発展的展開である。ホストゲスト錯体の開発は、基礎学術的研究としての側面が強い一方、本研究ではそれらをポリマーの科学と融合させることで、材料科学分野へ転換することを目指した。そのため本研究は、基礎学術研究からポリマー材料科学へと展開するための基点となる重要な位置付けにある。基礎学術的な研究を継続してきた研究代表者にとって、研究分野を転換する挑戦的な研究であったが、JKAの予算を獲得することができたため研究を遂行することができた。したがって、研究代表者の研究歴の中で重要な位置付けにあり、発展への転換点となった。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等<sup>1-33</sup>

##### 原著論文

- (1) Suzuki, N.; Taura, D.; Furuta, Y.; Ono, Y.; Miyagi, S.; Kameda, R.; Haino, T. Temperature-Dependent Left- and Right-Twisted Conformational Changes in 1 : 1 Host-Guest Systems: Theoretical Modeling and Chiroptical Simulations. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202413340.
- (2) Ito, M.; Manabe, J.; Inoue, K.; Hirao, T.; Haino, T.; Akutagawa, T.; Takahashi, K.; Nakamura, T.; Nishihara, S. Single-crystal-to-single-crystal transformation based on ionophore-like transport. *Chem. Lett.* **2025**, *54*, upae252.
- (3) Hsiao, L.-C.; Lee, C.-H.; Mazmanian, K.; Yoshida, M.; Ito, G.; Murata, T.;

Utsunomiya-Tate, N.; Haino, T.; Tate, S.-I.; Hsu, S.-T. D. Impacts of D-aspartate on the aggregation kinetics and structural polymorphism of amyloid  $\beta$  peptide 1-42. *J. Mol. Biol.* **2025**, *437*, 169092.

(4) Hisano, N.; Kodama, T.; Koya, S.; Haino, T. Helical Supramolecular Polymers Formed via Head-to-Tail Host-Guest Complexation of Chiral Bisporphyrin Monomers with Trinitrofluorenone. *Chem. Eur. J.* **2025**, *30*, e202404210.

(5) Fujii, N.; Hisano, N.; Hirao, T.; Kihara, S.-I.; Tanabe, K.; Yoshida, M.; Tate, S.-I.; Haino, T. Controlled Helical Organization in Supramolecular Polymers of Pseudo-Macrocyclic Tetrakisporphyrins. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2025**, *64*, e202416770.

(6) Yudai, O.; Hirao, T.; Kawata, N.; Haino, T. Latent Porosity of Planar Tris(phenylisoxazolyl)benzene. *Nat. Commun.* **2024**, *15*, 8314.

(7) Tanabe, K.; Hisano, N.; Haino, T. Synthesis and cooperative guest binding of tetrameric porphyrin macrocycle. *ChemistrySelect* **2024**, *9*, e202305211.

(8) Tan, Q.; Koishihara, N.; Omagari, S.; Hirao, T.; Haino, T.; Vacha, M. Spectrally selective leakage of light from self-assembled supramolecular nanofiber waveguides induced by surface plasmon polaritons. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 4295-4302.

(9) Shimoyama, D.; Sekiya, R.; Inoue, S.; Hisano, N.; Tate, S.-I.; Haino, T. Conformation Regulation of Trisresorcinarene Directed by Cavity Solvation. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202402922.

(10) Sekiya, R.; Haino, T. Assessment of Edge Modification of Nanographene. *ChemPhysChem* **2024**, *25*, e202400792.

(11) Sekiya, R.; Haino, T. Application of Exciton Coupling for Characterization of Nanographene Edge. *ChemPhysChem* **2024**, *25*, e202300740.

(12) Hirao, T.; Kishino, S.; Yoshida, M.; Haino, T. Chiral Induction of a Tetrakis(porphyrin) in Various Chiral Solvents. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202403569

(13) Harada, K.; Sekiya, R.; Haino, T. Kinetic Resolution of Secondary Alcohols Catalyzed at the Exterior of Chiral Coordinated Capsules. *Chem. Eur. J.* **2024**, *30*, e202304244.

(14) Harada, K.; Ono, Y.; Sekiya, R.; Haino, T. Selective Encapsulation of Carboxylic Acid Dimers within a Size-regulable Resorcinarene-based Hemicarcerand. *Chem. Commun.* **2024**, *60*, 6603-6606.

(15) Fujimoto, H.; Hirao, T.; Haino, T. Supramolecular polymerization behavior of a ditopic self-folding biscavitand. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, *97*, uoad016.

(16) Arimura, S.; Matsumoto, I.; Sekiya, R.; Haino, T. Intermediate Color Emission via Nanographenes with Organic Fluorophores. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2024**, *63*, e202315508.

(17) Takahashi, S.; Sekiya, R.; Haino, T. Effects of Edge Functionalization of Nanographenes with Small Aromatic Systems. *ChemPhysChem* **2023**, *24*, e202300066.

(18) Nitta, N.; Kihara, S.-i.; Haino, T. Synthesis of Supramolecular  $A_5B_n$  Miktoarm Star Copolymers by Host-Guest Complexation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *62*, e202219001.

(19) Moriguchi, H.; Sekiya, R.; Haino, T. Substituent-Induced Supramolecular Aggregates of Edge Functionalized Nanographenes. *Small* **2023**, *19*, 2207475.

- (20) Hisano, N.; Kodama, T.; Haino, T. Negative Homotropic Cooperativity in Guest Binding of a Trisporphyrin Double Cleft. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202300107.
- (21) Hirata, S.; Kusaka, R.; Meiji, S.; Tamekuni, S.; Okudera, K.; Hamada, S.; Sakamoto, C.; Honda, T.; Matsushita, K.; Muramatsu, S.; Ebata, T.; Kajiya, D.; Saitow, K.-i.; Ikeda, T.; Hirao, T.; Haino, T.; Watanabe, M.; Inokuchi, Y. Lanthanide and Actinide Ion Complexes Containing Organic Ligands Investigated by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **2023**, *62*, 474-486.
- (22) Hirao, T.; Kishino, S.; Haino, T. Supramolecular Chiral Sensing by Supramolecular Helical Polymers. *Chem. Commun.* **2023**, *59*, 2421-2424.
- (23) Harada, K.; Sekiya, R.; Haino, T. Molecular Recognition Process in Resorcinarene-based Coordination Capsules. *Chem. Eur. J.* **2023**, *29*, e202302581.
- (24) Arimura, S.; Matsumoto, I.; Nishitani, S.; Sekiya, R.; Haino, T. Induction of Chirality on Nanographenes. *Chem. Asian J.* **2023**, *18*, e202300126.

#### 総説

- (25) Sekiya, R.; Arimura, S.; Moriguchi, H.; Haino, T. Chirality Generation on Carbon Nanosheets by Chemical Modification. *Nanoscale* **2025**, *17*, 774 - 787.
- (26) 灰野岳晴 超分子化学から超分子ポリマー材料へ. *Journal of Synthetic Organic Chemistry Japan* **2024**, *82*, 834-837.
- (27) Haino, T.; Nitta, N. Supramolecular Synthesis of Star Polymers. *ChemPlusChem* **2024**, *89*, e202400014.
- (28) Hirao, T.; Haino, T. Supramolecular porphyrin constructs based on a bis(porphyrin) cleft molecule. *J. Porphyr. Phthalocyanines* **2023**, *27*, 966 - 979.
- (29) Haino, T. Cooperativity in molecular recognition of feet-to-feet-connected biscavitands. *Pure Appl. Chem.* **2023**, *95*, 343-352.

#### 書籍

- (30) Ikeda, T.; Haino, T. Chiroptical Supramolecular Assemblies. *Chiral Luminescence* **2024**, *1*, 315-335.
- (31) Hirao, T.; Yoshida, M.; Haino, T. Synthesis of Supramolecular Polymers. *Springer Handbook of Functional Polymers* **2024**.
- (32) 灰野岳晴; 新田菜摘 自己修復性超分子グラフトポリマー材料. *低分子ゲル・超分子ゲルの設計開発と応用* **2023**.
- (33) Hirao, T.; Haino, T. Development of Supramolecular Polymers with Unique Chain Structures. *Supramolecular Nanotechnology: Advanced Design of Self-Assembled Functional Materials* **2023**, *3*, 1085-1100.

## 7 補助事業に係る成果物

(1) 補助事業により作成したもの

なし

8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名： 広島大学大学院先進理工系科学研究科(ヒロシマダイガクダイガクインセンシンリコウケイカガクケンキュウカ)

住 所: 〒739-8526

東広島市鏡山1-3-1

担 当 者: 役職名 教授 灰野 岳晴(ハイノ タケハル)

担 当 部 署: 広島大学大学院先進理工系科学研究科 化学プログラム(ヒロシマダイガクダイガクインセンシンリコウケイカガクケンキュウカ カガクプログラム)

E - m a i l: haino@hiroshima-u.ac.jp

U R L: <https://orgchem.hiroshima-u.ac.jp/Japanese/>