

超分子ポリマーネットワークの形成へ

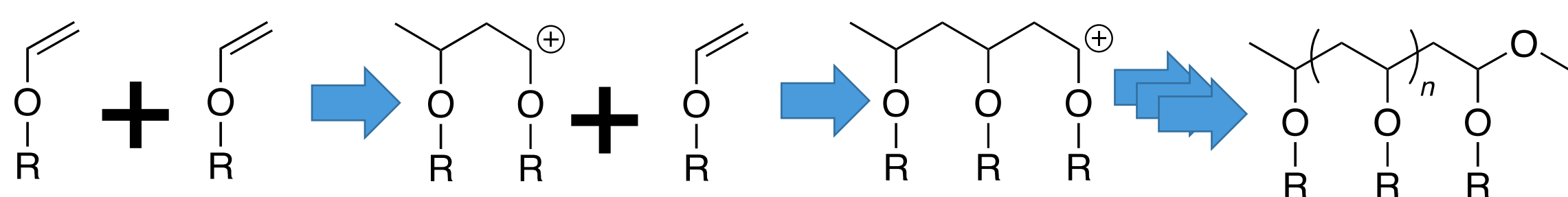
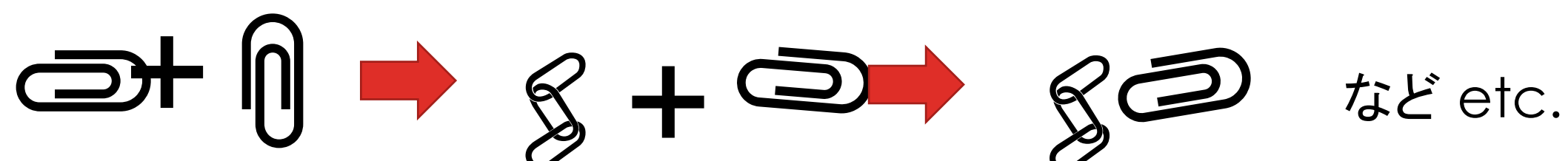
Towards the Formation of Supramolecular Polymer Networks

何を作るの？ What are we making?

- 超分子ポリマーネットワーク: 非共有結合性相互作用を介して特定の部位で接続する高分子から形成される材料である
- Supramolecular polymer network: a material made of a polymer or polymers that are connected using noncovalent interactions at distinct netpoints

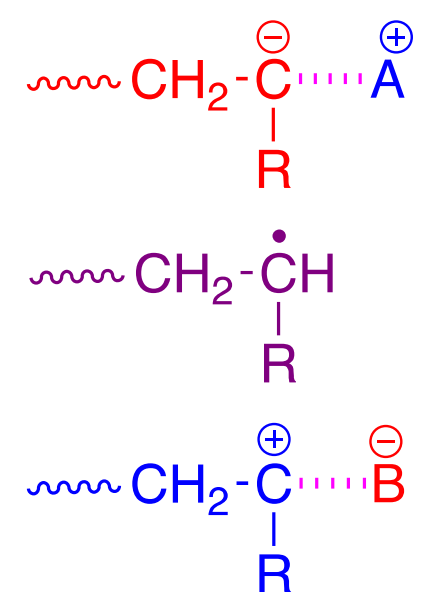
超分子 supramolecular • 分子より大きいもの
• larger than just molecules

ポリマー polymer • 分子がつながっているもの(電車のように)
• molecules strung together (like a train)

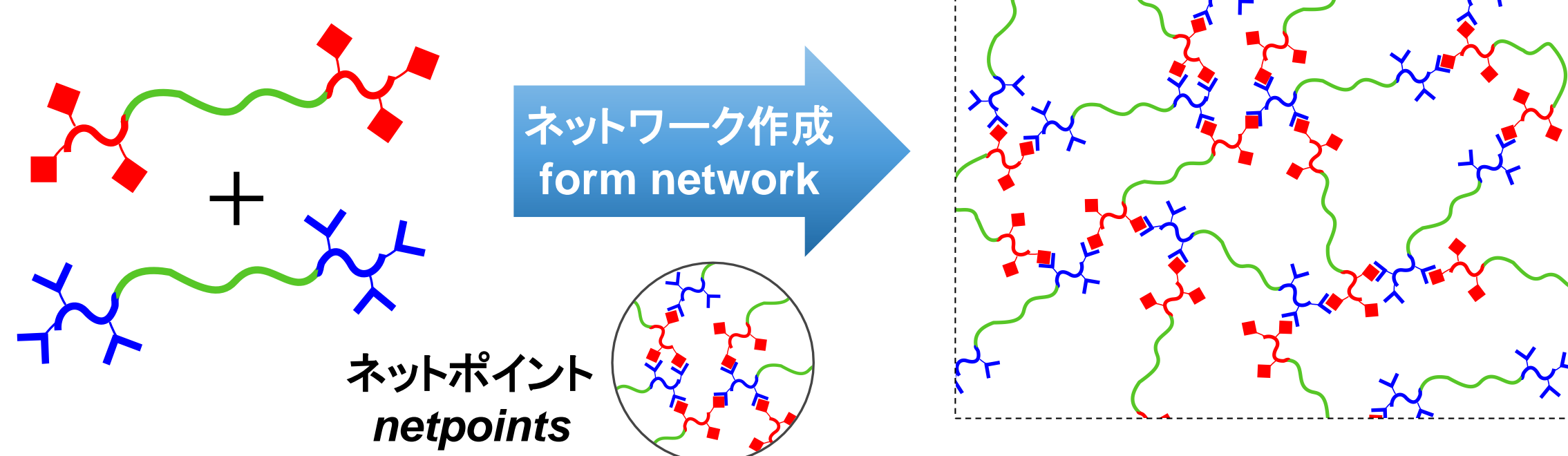


- ポリマーを合成するため色々な方法がある
- There are many methods to synthesize polymers

- アニオン法(陰イオン) anionic polymerization
- ラジカル法(不対電子) radical polymerization
- カチオン法(陽イオン) cationic polymerization

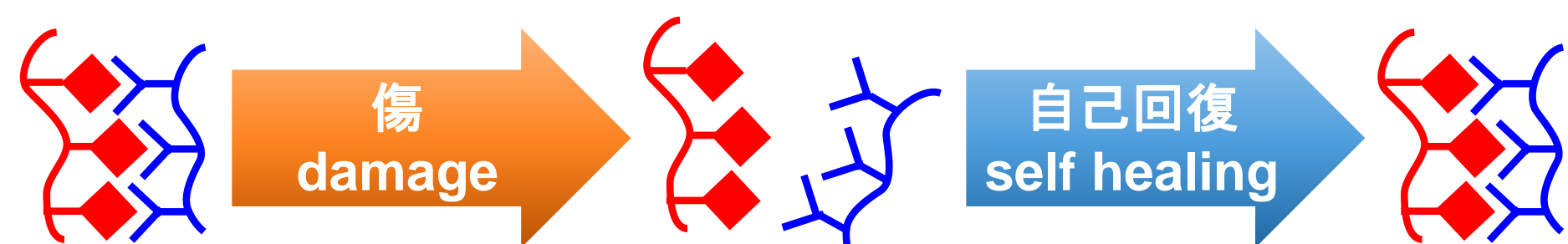


ネットワーク networks • 分子のあみ
• a net of molecules



何故作るの？ Why?

- 刺激応答性材料が作れる(例 温度応答性ゲル)
- Can create to create stimuli-responsive materials (e.g. thermoresponsive gel)
- 自己回復材料が作れる
- It is possible to create self-healing materials

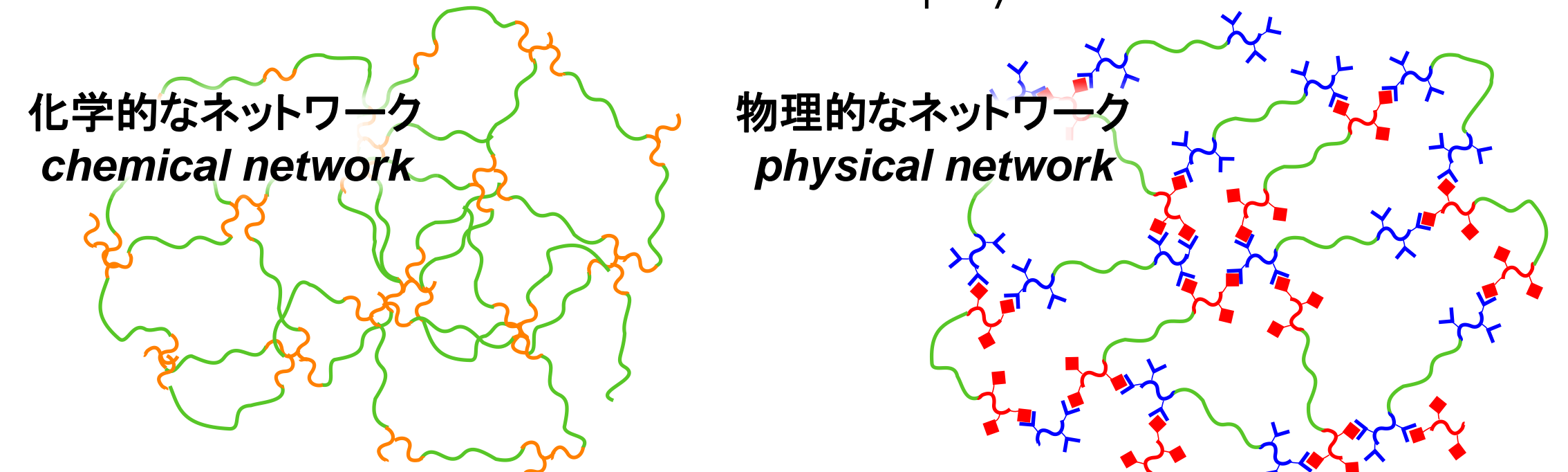


- 物理的なネットポイントにより自己回復能力を付与させやすい
- physical interactions make this comparatively easier
- 自己回復が可能なら、長持ちする→持続可能性
- If materials can heal, they can last longer → sustainability
- リサイクルが楽になる → 恒久的な架橋ではない
- Easier to recycle → not permanent crosslinks
- 以下は可能な応用
- Possible applications
 - 動けるゲル
 - やわらかいロボット!!
 - 組織工学
 - 着ける電子センサー
 - ドラッグデリバリーシステム
 - gels that move
 - soft robots
 - tissue engineering
 - wearable electronics
 - drug delivery systems

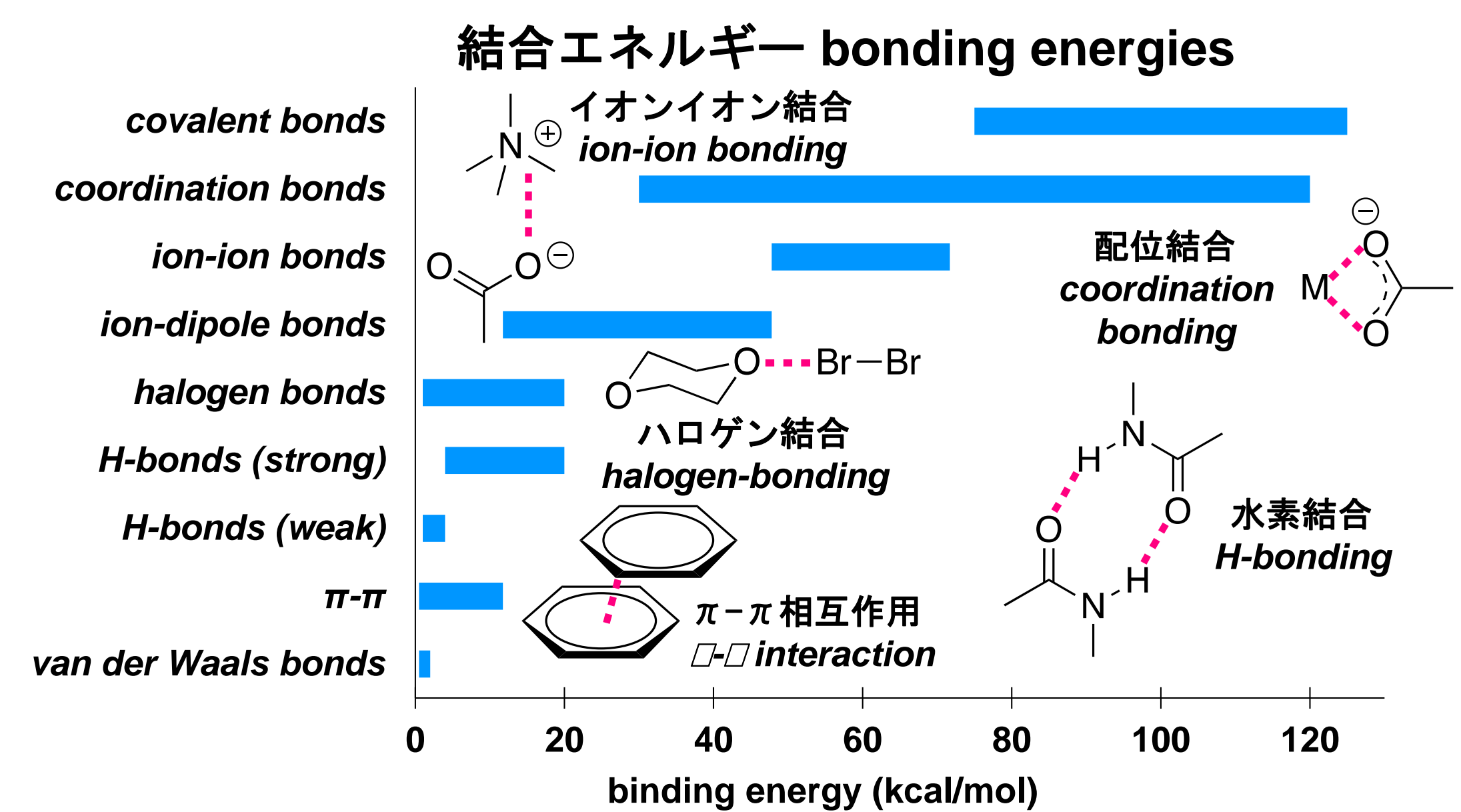
どうやってネットワークを形成するの？

How are networks formed?

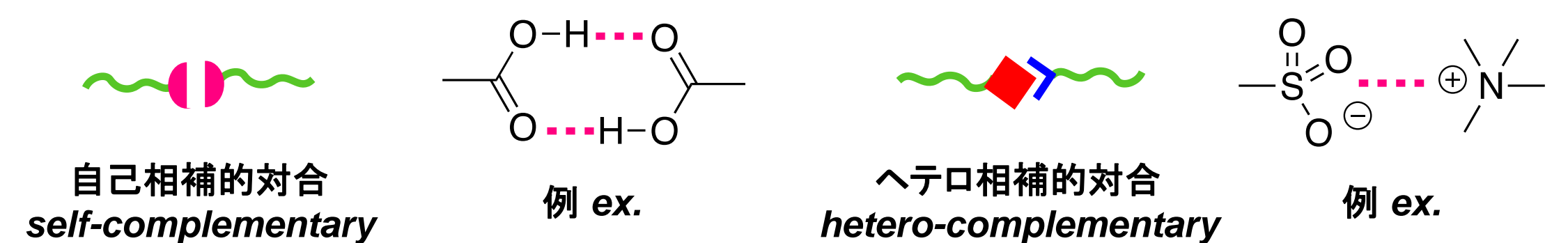
- ネットワークは化学的にまたは物理的に形成されている
- Networks can be either chemical or physical



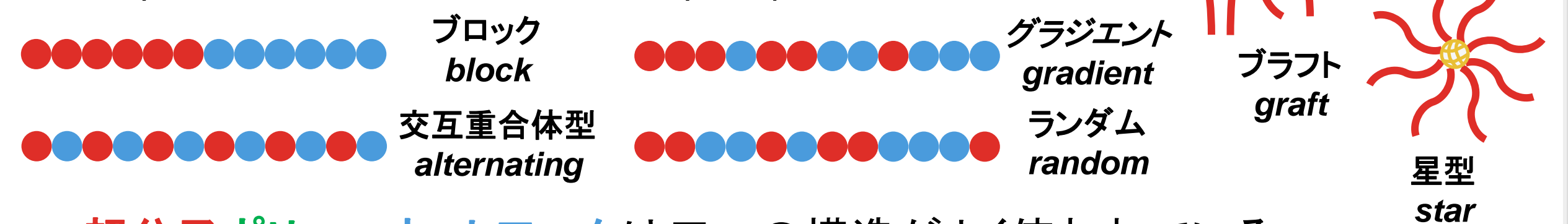
- 共有結合 covalent bonds
- 比較的強い stronger
- 一旦壊れたら、直しにくい harder to fix when broken
- 非共有結合 noncovalent bonds
- 比較的弱い weaker
- 壊れても直しやすい easier to fix when broken
- 非共有結合性相互作用は何？どれくらい強い？
- What are non-covalent bonds? How strong are they?



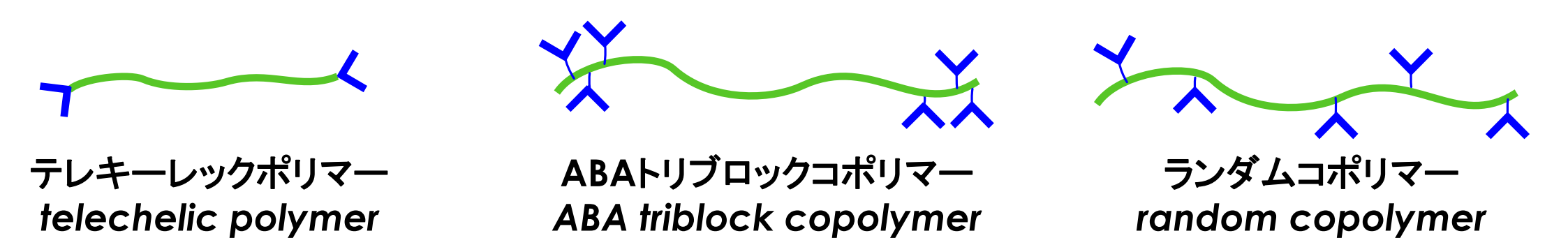
- 相補的対合によりネットポイントを作成する
- Use matching pairs of interactions to form netpoints



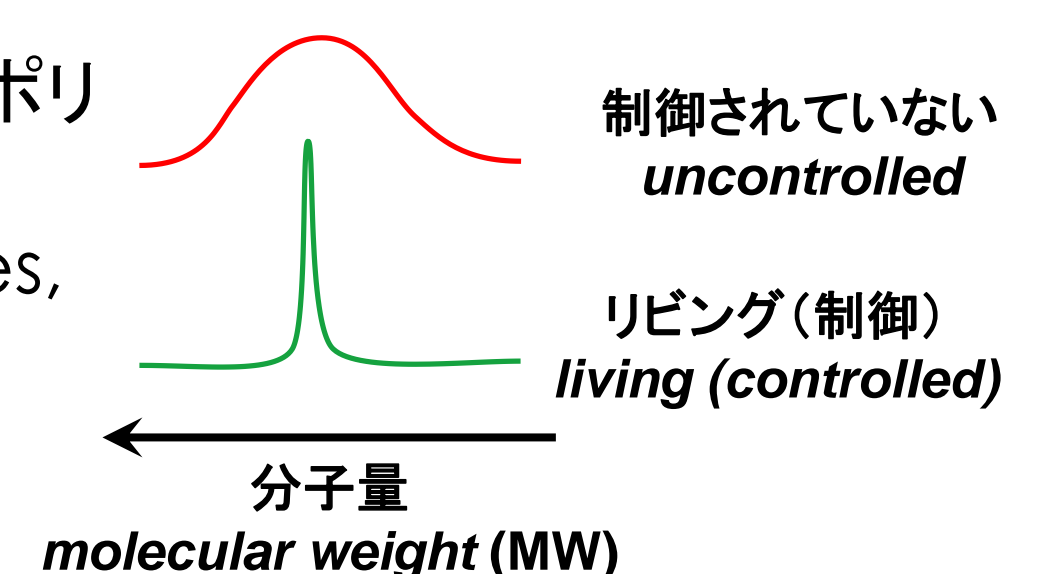
- ポリマー構造も重要である
- Polymer structure is also very important



- 超分子ポリマーネットワークは三つの構造がよく使われている
- Three common structures for supramolecular polymer network



- 設計のポリマー構造を作るため「リビングポリマー合成法」(精密な制御)が必要である
- To make designed polymer structures, "living polymerization methods" (precise control) are needed
- リビングカチオン重合法により
- Living cationic polymerization allows for
 - 精密合成 precision synthesis
 - 様々なポリマー構造 various polymer structures
 - 様々な官能基 various functional groups

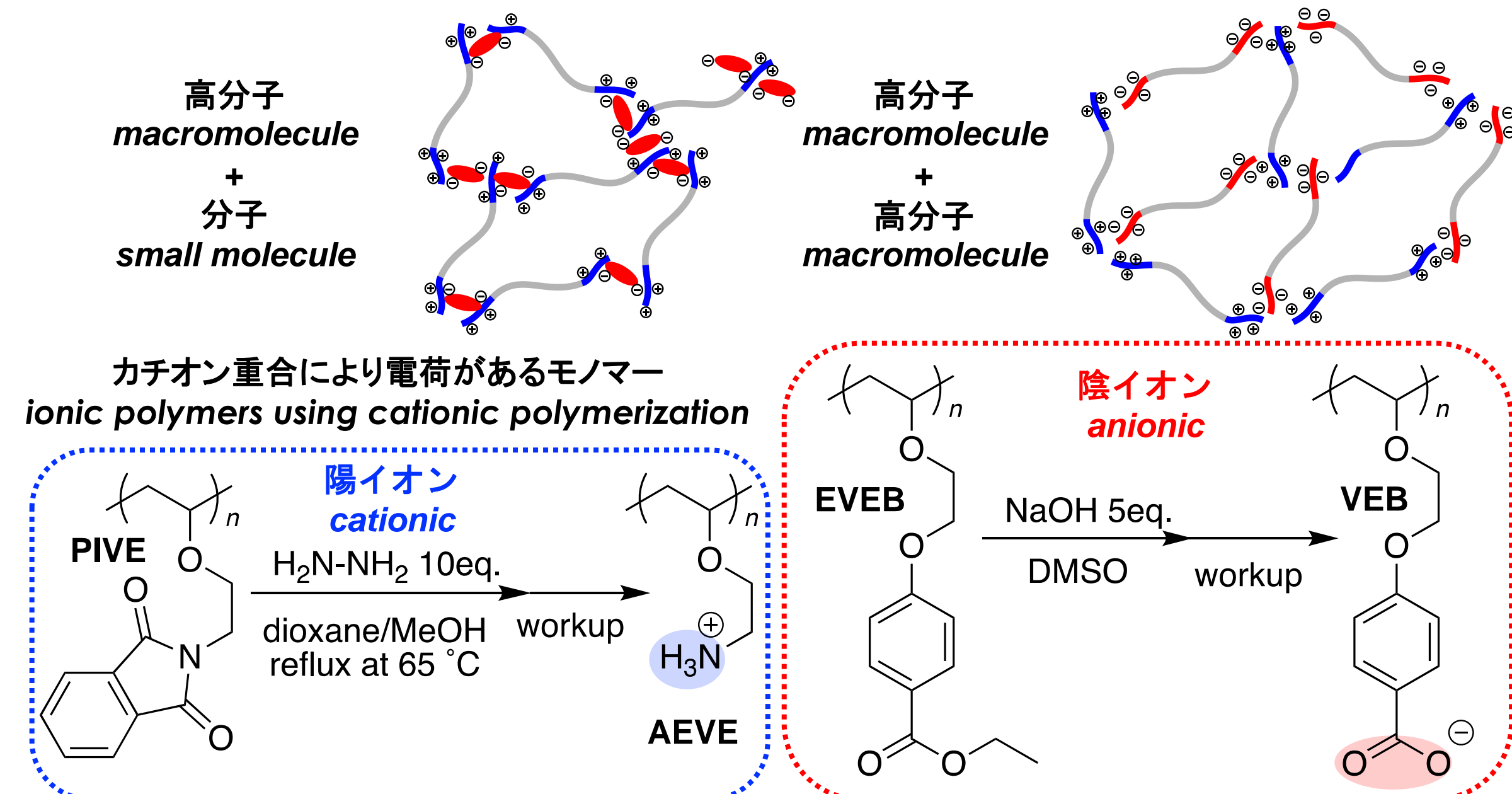


戦略 Strategy

- ① 今まで使われていない相互作用を使う
Use understudied intermolecular interactions
- ② モデル超分子ポリマーネットワークとしてイオン-イオン結合を用いているポリマーを検討する
Investigate model **supramolecular polymer networks** using polymer capable of ion-ion interactions
- ③ 欲しい相互作用が可能なモノマーを合成する
Synthesize new monomers with the interactions we want

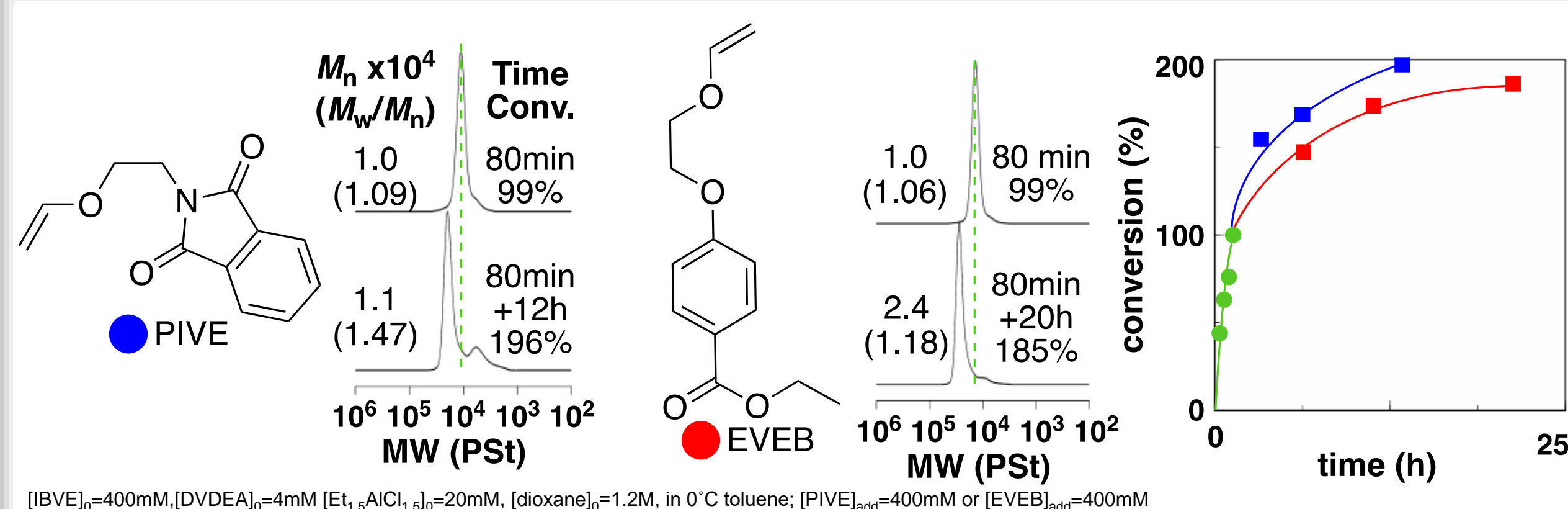
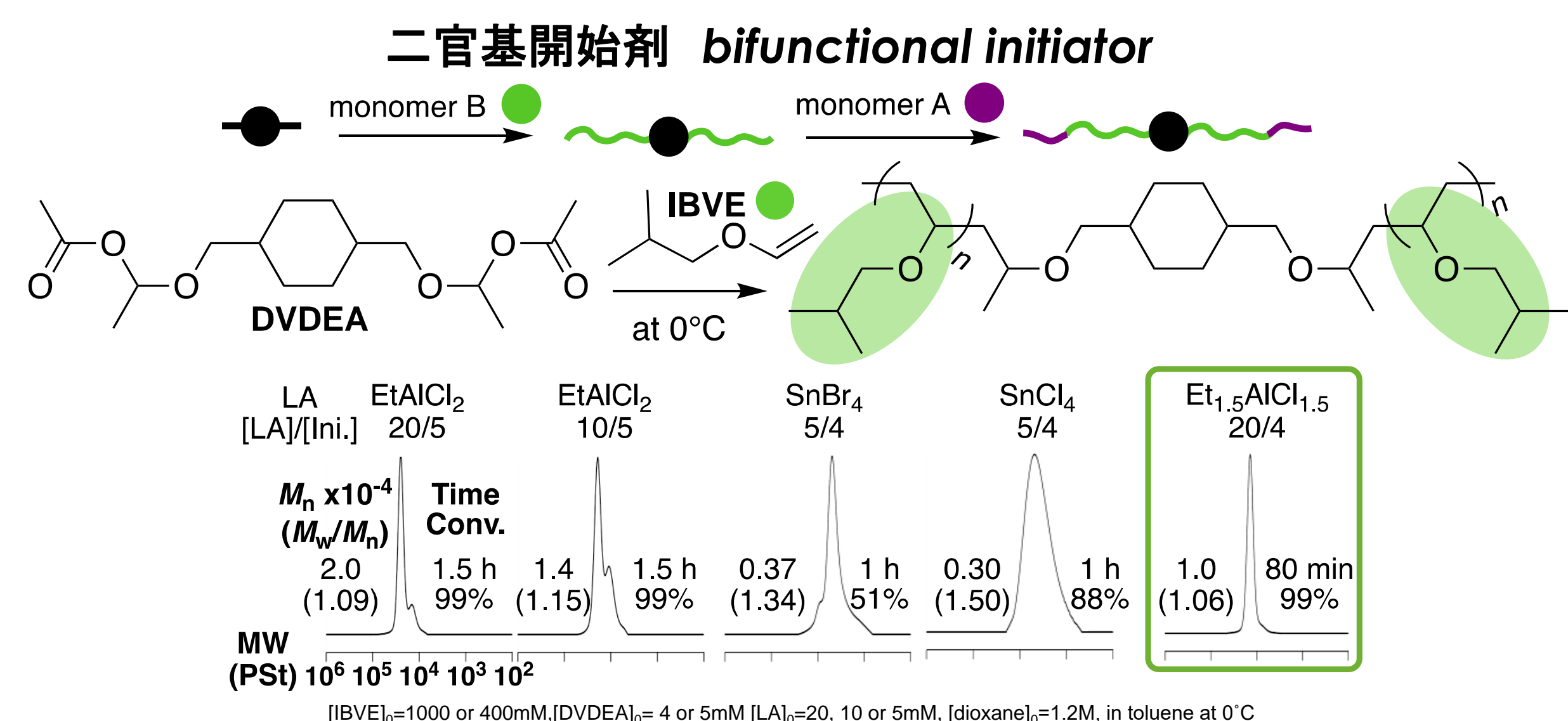
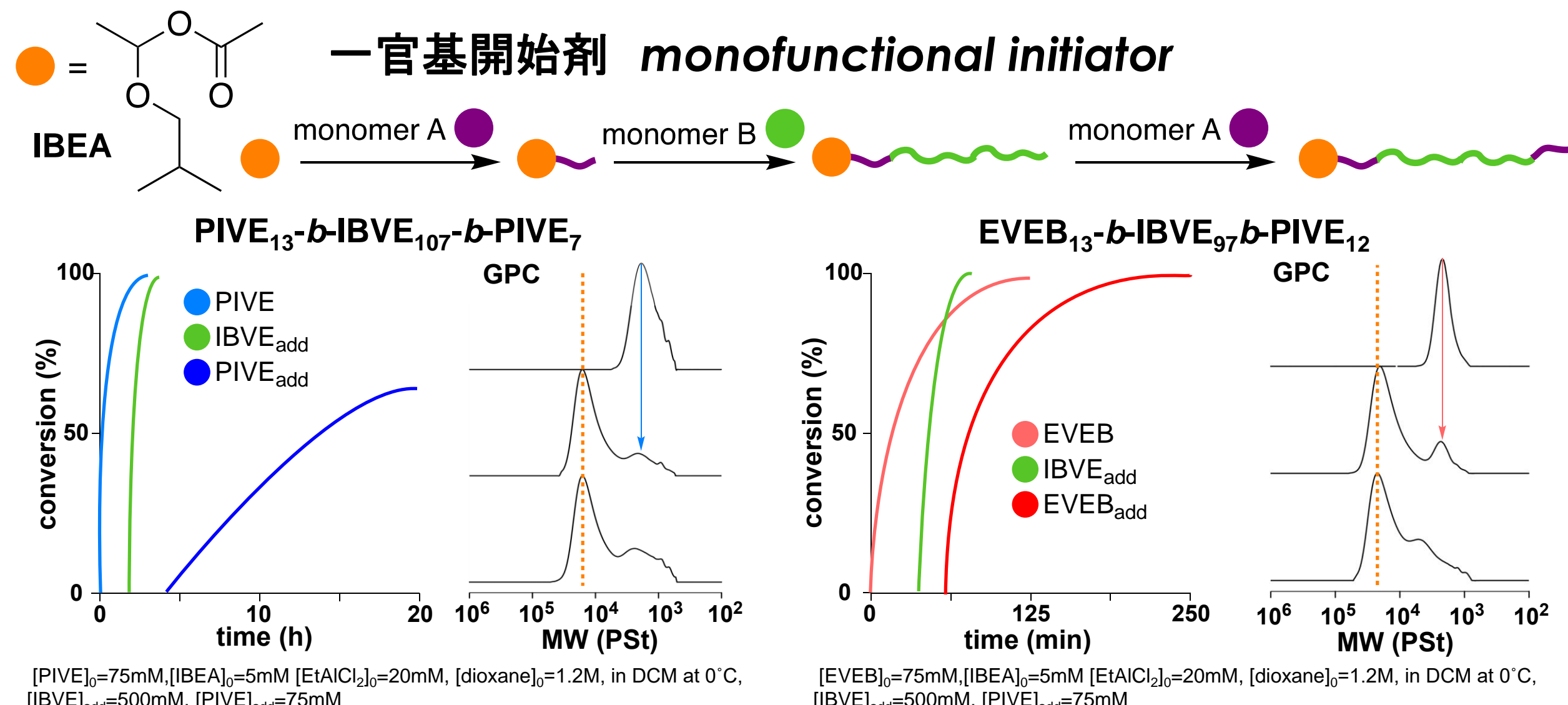
イオン-イオン相互作用 Ion-Ion Interactions

- 反対の電荷同士は引き合う
- Opposites charges attract
- Aブロックに電荷があるABAトリブロックコポリマーを使うと、超分子ポリマーネットワークが形成できる → 二つの方法がある
- ABA triblock copolymers with a charged A block should allow for network formation → can form via 2 different mechanisms



*ポリマー合成後、脱保護反応は行う post-polymerization deprotection reaction

- Aブロックに電荷を有するABAトリブロックコポリマーを合成するため、二つの方法を検討した
- We investigated two approaches to synthesize ABA triblock copolymer synthesis with a charged A block



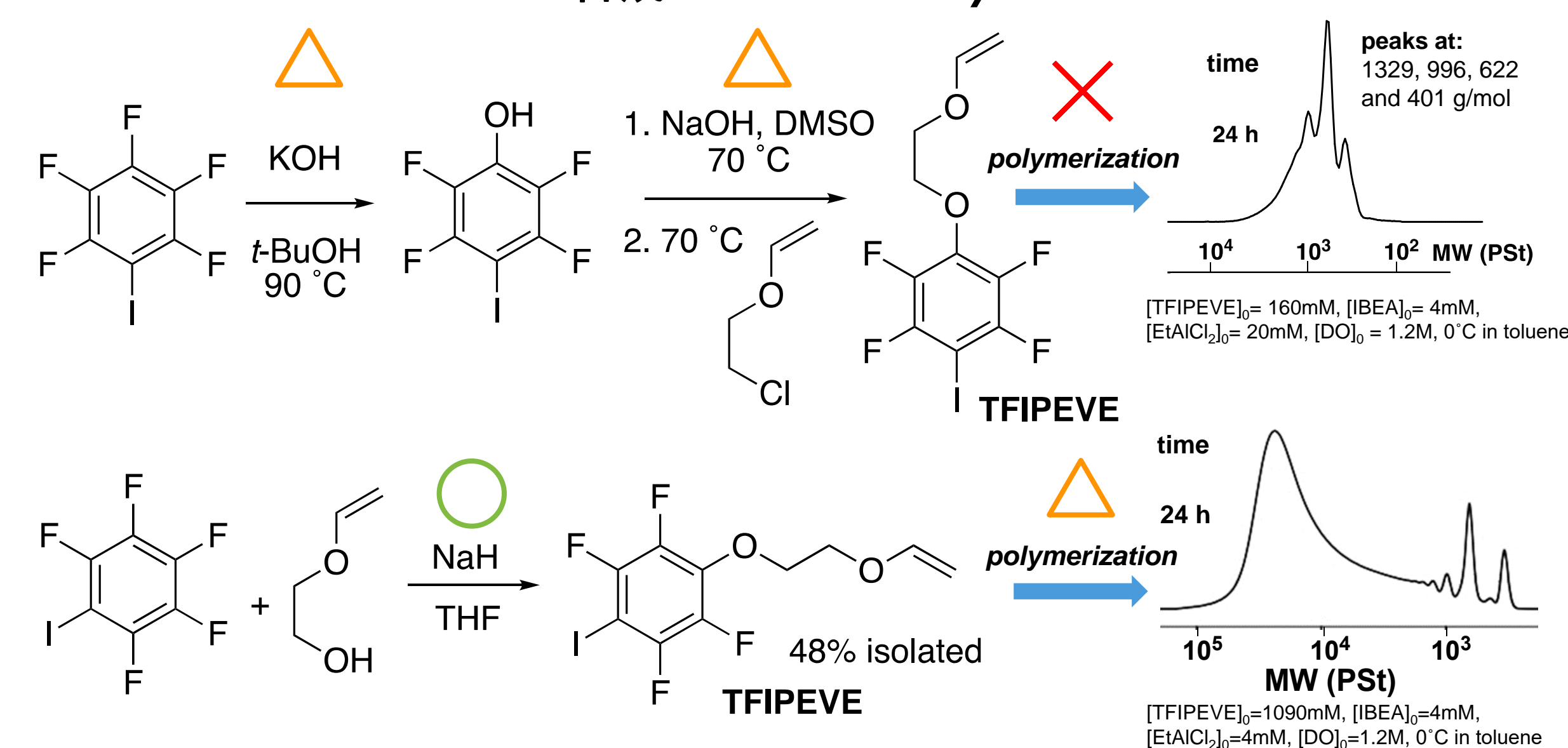
脱保護後 after deprotection	THF	DCM	water	acetone	toluene
VEBIBVEVEB	○	○	X	○	X
AEVEIBVEAEVE	X	X	○	X	X

20% wt.

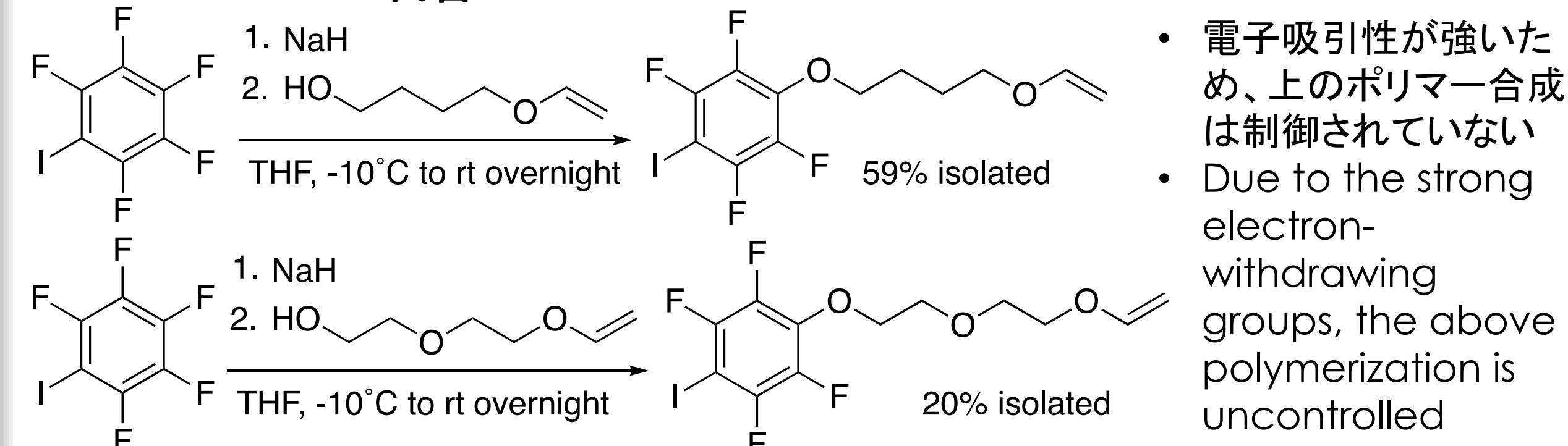
ハロゲン結合 Halogen-Bonding

- ハロゲンとは? What is a halogen? (F, Cl, Br, I)
- ハロゲン結合: ハロゲンのシグマホールと高電子密度原子(酸素または窒素)の相互作用
- Halogen bond: an interaction between the σ -hole of a halogen and an electron rich atom (oxygen or nitrogen)
- なぜ利用する? Why?
 - 水素結合と同等の結合の強さ strength comparable to H-bonding
 - 強さを調整しやすい(電子吸引基を増やすとシグマホールが大きくなる) easily tunable strength (add electron withdrawing groups to grow the σ -hole)
 - 疎水性環境に使いやすい(水素結合を使う材料とは逆性質) can use in hydrophobic environments (unlike H-bonding-based materials)

モノマー合成 monomer synthesis



代替モノマー alternative monomers



これからの研究 Future Work

- 合成したABAトリブロックコポリマーの自己組織化を検討する
- 合成したハロゲン結合のモノマーを重合し、ネットワークの形成を研究する
- 形成した超分子ポリマーネットワークの自己回復を検討する
- Investigate the structures formed from the ABA triblock copolymers
- Polymerize the halogen-bonding monomers and research their network formation
- Investigate the self-healing properties of networks formed