共有結合形成を利用した異種材料間の直接接着

高島 義徳*, 原田 明**,***

Direct Adhesion Between Dissimilar Materials Using Covalent Bond Formation

Yoshinori TAKASHIMA* and Akira HARADA**,***

* 大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻 (〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1)

** 大阪大学大学院理学研究科基礎理学プロジェクトセンター (〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1)

*** JST-ImPACT (〒102-0076 東京都千代田区五番町 7 番地 K's 五番町)

*Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University (1-1, Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043)

**Project Research Center for Fundamental Sciences, Graduate School of Science, Osaka University (1-1, Machikaneyama, Toyonaka, Osaka 560-0043)

***JST, Impulsing Paradigm Change through Disruptive Technologies Program (7-1, 5, Chiyoda, Tokyo 102-0076)

1. 緒言

近年、材料間の接着で要求される機能は多く、より強力な接着だけでなく、可逆的な接着や緩やかな破断を起こす接着などがある。このような材料同士の接着の中で、一般に材料間の接着は高分子を主剤とした接着剤を用いており、表面の引っ掛かり（アンカー効果）による機械的效果や、ファンデルワールス力[†]、濡れ性といった物理的效果、あるいは化学的效果が接着力を生み出していると考えられている^{1)~12)}。一方で接着剤を用いた材料と材料の接着は二つの材料同士が直接接着しているわけではなく、接着剤を介して間接的に被着体どうしが接着している。このような接着システムは破壊メカニズムの解明において複雑であり、接着層の破壊（凝集破壊）、接着面での剥離（界面破

壊）、さらには被着体の破壊（被着体破壊・材料破壊）を区別して考察する必要がある。筆者らは、接着後の材料の強度や耐久性の向上において、被着体どうしが共有結合[†]を通して連結された直接接着が有効ではないかと考えた。

筆者らはこれまでにシクロデキストリン (CD)^{13)~15)} と疎水性分子間のホスト-ゲスト相互作用を利用して高分子ヒドロゲルの直接接着をおこなった^{16)~18)} (Fig. 1a)。これらは材料間の接着を表面に存在する CD と疎水性分子間の包接錯体形成を利用して、ゲル-ゲル間の直接接着させた。包接錯体形成を利用した接着はゲル-硬質ガラス基板間という異種材料間の接着も行えた¹⁹⁾ (Fig. 1b)。このように筆者らは非共有結合形成を用いて材料間の接着を達成した。

これらの知見をもとに、本研究では、共有結合形成を通じた異種材料間の接着を試みた。共有結合形成は置換基選

Fig. 1. Adhesion of materials using host-guest interaction. (a) Hydrogels pssessing α -CD (blue) and β -CD (red), *n*-butyl (yellow) and *t*-butyl (dark green) were shaken in the petri dish for a few minutes. The gels formed alternating self-assemblies. (b) The mechanisms of adhesion between hydrogels pssessing α -CD and glass substrate pssessing azobenzenes

択的に結合を形成する。材料界面にて共有結合形成を通じた接着が実現できれば、接着層が非常に薄く出来るため、一般的な接着で見られる接着層の凝集破壊が無く、安定で強固な接着が達成されると考えた。筆者らは有機材料として、高分子ゲルを用い、無機材料にガラスを選択し、高分子ゲル間の同種どうしの接着と異種材料間接着を試みたので紹介する。

2. 共有結合形成を利用した高分子ゲル間の接着

2.1 鈴木・宮浦クロスカップリング反応[†]を利用した高分子ゲル間の接着

筆者らは鈴木・宮浦クロスカップリング反応を利用した共有結合形成による接着を試みた。鈴木・宮浦クロスカップリング反応はパラジウム触媒と塩基などの求核種の作用により、触媒サイクルを経て、有機ホウ素化合物とハロゲン化アリールがクロスカップリングし、ビフェニル誘導体を生成する^{20)~23)}。この反応は有機合成において重要な反応の一つとして知られ、比較的温和な条件で高い反応基選択的に反応が進行する。

この鈴木・宮浦クロスカップリング反応を利用するために、フェニルボロン酸(PB)とヨウ化アリール(I)を別々の高分子ゲルの側鎖に導入した。高分子ゲルの主鎖にはアクリルアミドを選択し、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を熱ラジカル重合開始剤とし、*N,N'*-メチレンビスアクリルアミドとラジカル共重合により、PBを有するPB-gel, Iを有するI-gelを合成した(Fig. 2a, Table 1, 2)。PB-gelとI-gelのPBユニットおよびIユニットの導入率は¹H field gradient magic angle spinning (FGMAS) NMR[†]測定により決定した。

得られたPB-gelとI-gelを用いて、鈴木・宮浦クロスカップリング反応により接着を試みた。PB-gelとI-gelは5×4×3 mm³に成型し、垂直に重ね、炭酸カリウム水溶液と酢酸パラジウムのアセトン溶液を添加し、所定の時間静置させた。反応経過10分後から、片方のゲルを持ち上げるだけで、もう片方のゲルの自重にも耐えて持ち上がり、接着を確認した(Fig. 2b)。一方でパラジウム触媒を添加しない場合やフェニルボロン酸、あるいは、ヨウ化アリールの何れ

かの反応性官能基ユニットが存在しない場合には接着しなかった。

Fig. 2. Adhesion between gels using Suzuki-Miyaura cross coupling reaction. (a) Chemical structure of PB-gel and I-gel. (b) Experimental procedure of adhesion between PB-gel and I-gel. (c) Experimental procedure of the wedged-shaped strain compression test. (d) Stress values between PB-gel(x)/I-gel(x) where the error bars denote the standard deviation of three samples. (e) Proposed mechanism of adhesion between PB-gel and I-gel using Suzuki-Miyaura cross coupling reaction to form the biphenyl bond at the interface

Table 1. Preparation of PB-gel(x) varying the mol% of the PB unit.

PB-gel(x)	PB		AAm		MBAAm	AIBN	PB unit*
	/mmol	/mol%	/mmol	/mol%			
PB-gel(2)	0.06	2	2.8	94	0.12	0.015	3.5
PB-gel(5)	0.15	5	2.7	91	0.12	0.015	5.7
PB-gel(10)	0.30	10	2.6	86	0.12	0.015	7.5
PB-gel(15)	0.45	15	2.4	91	0.12	0.015	12.3
PB-gel(20)	0.60	20	2.3	76	0.12	0.015	25.1

* "PB unit" is the mol% of the PB group in the PB-gel determined by FGMAS NMR.

Table 2. Preparation of I-gel(x) varying the mol% of the I unit

I-gel(x)	AA		AAm		MBAAm	AIBN	Iunit*
	/mmol	/mol%	/mmol	/mol%	/mmol	/mmol	/mol%
I-gel(2)	0.06	2	2.9	96	0.06	0.015	3.2
I-gel(5)	0.15	5	2.8	93	0.06	0.015	4.1
I-gel(10)	0.30	10	2.6	88	0.06	0.015	6.1
I-gel(15)	0.45	15	2.5	83	0.06	0.015	9.0
I-gel(20)	0.60	20	2.3	78	0.06	0.015	14.1

* "1 unit" is the mol% of the PB group in the I-gel determined by FGMAS NMR.

PB-gel と I-gel の接着強度を調べるために、先端角 45° のテフロンプランジャーでゲル界面を破断した (Fig. 2c)。高分子ゲル中のフェニルボロン酸ユニット、およびヨウ化アリールユニットの導入量が 2 から 20 mol% へ増大するにしたがって、ゲル同士の接着強度が増加した (Fig. 2d)。このように接着強度は反応性官能基の導入量に影響されており、高分子ゲル界面で鈴木・宮浦クロスカップリング反応が進行し、形成された共有結合が材料間の接着を生み出したと考えられる²⁴⁾ (Fig. 2e)。これまでの分子レベルで観測してきたカップリング反応を巨視的な接着現象として可視化できた点で意義深い。

2.2 銅触媒を用いたアジド-アルキン環化付加反応[†] (CuAAC 反応) による高分子ゲル間の接着

材料表面の濡れ性や選択する反応の極性に対する耐性を考慮すれば、材料の接触界面で共有結合形成は幅広い反応が選択できる。本項においては銅触媒を用いたアジド-アルキン環化付加反応 (CuAAC 反応)^{25)~31)} を用いて、高分子材料間の接着を試みた。

そこでアジド基を導入した高分子ゲル (Az-gel) と末端エチニル基を導入した高分子ゲル (E-gel) を用意した (Fig. 3a)。Az-gel と E-gel は、銅 (I) 触媒存在下にて 15 分以内に持ち上げることができ、接着した (Fig. 3b)。銅触媒を用いない場合やアジド基、および末端エチニル基の反応性官能基が導入されていない高分子ゲルは接着しなかった。

プランジャーを接着界面に挿入する破断測定にて、接着した Az-gel と E-gel の接着強度を評価した。接着したゲルの破断応力は、ゲル中のアジド基と末端エチニル基の導入量の増加にしたがって、増加した。これらの結果より、CuAAC 反応においても、高分子ゲルの接触界面にて反応が進行し、高分子材料間を接着できることが明らかとなった³²⁾ (Fig. 3c)。

Fig. 3. Adhesion between gels using Cu catalyzed azido-alkyne cycloaddition reaction. (a) Chemical structure of E-gel and Az-gel. (b) Experimental procedure of adhesion between E-gel and Az-gel. (c) Proposed mechanism of adhesion between E-gel and Az-gel using Cu catalyzed azido-alkyne cycloaddition reaction

2.3 菌頭クロスカップリング反応による高分子ゲル間の接着

2.1 項および 2.2 項にて紹介した接着方法は水系においても接着できるといった特徴がある。一方で、本接着方法は適切な反応を選択することで、媒体の極性に影響されず、接着できると考えた。そこで、有機溶媒にて膨潤した高分子ゲルを用いて、接着を試みた。用いる反応には菌頭クロスカップリング反応を選択した。菌頭クロスカップリング反応はパラジウム触媒、銅触媒、塩基の存在下、末端アルキンとハロゲン化アリールがクロスカップリングし、共有

Fig. 4. Adhesion between gels using Sonogashira cross coupling reaction. (a) Chemical structure of Is-gel and Es-gel. (b) Experimental procedure of adhesion between Is-gel and Es-gel. (c) Proposed mechanism of adhesion between Is-gel and Es-gel using Sonogashira cross coupling reaction

結合を形成する反応である^{33),34)}。

有機溶媒中での反応のため、これまで使用していたポリアクリルアミドに代わって、ポリスチレンを主鎖骨格（*p*-ジビニルベンゼンにて架橋）とするオルガノゲルを選択した。側鎖にヨウ化アリール基を導入した Is-gel と末端エチニル基を導入した Es-gel は DMF 中にて AIBN を開始剤としたラジカル共重合にて合成した (Fig. 4a)。接着反応は Ar 雰囲気下、Is-gel と Es-gel を接触させ、トリエチルアミン存在下でパラジウム触媒、銅触媒を添加して行った。その結果、両ゲルは 30 分以内に接着した (Fig. 4b)。この菌頭クロスカップリング反応を利用した接着は、触媒、ヨウ化アリール、末端エチニル基の何れかの要素が欠損した場合には実現しなかった。

Is-gel と Es-gel の接着強度の評価はクリープメーター[†]を用いた引っ張り試験を用いて行った。菌頭クロスカップリング反応の条件下で 24 時間反応後、測定したところ、反応性官能基のヨウ化アリール基、および末端エチニル基の導入量が増加するにしたがって、ゲルの接着強度は増加した。これより有機溶媒中の菌頭クロスカップリング反応を用いた接着においても、材料間を接着できることが明らかとなった (Fig. 4c)。

以上のように、材料の接触界面における共有結合形成を利用して、さまざまな共有結合や溶媒条件、接着させたい環境や材質に応じて接着出来ることが明らかとなった。

3. 共有結合形成を利用した有機—無機材料の異種材料間接着

材料間の接着において、同種の材料どうしの接着は材料

Fig. 5. Adhesion between gels and glass substrates using Suzuki-Miyaura cross coupling reaction. (a) Chemical structure of PB-Sub and I-Sub. Adhesion between PB-Sub and I-gel (b), and between I-Sub and PB-gel (c)

の濡れ性や材質の極性が同じであるため、比較的容易に実現できると考えられる。一方で硬さの異なる材料どうしや平滑性の高い材料どうし、さらには有機材料と無機材料の接着などは難易度が高い。前項では有機材料である高分子ゲルどうしの同種材料間の接着であった。接触界面で行われた共有結合形成の結果から推察するに、条件を整えることで反応が進行し、異種材料間の接着が期待される。そこで、本項ではソフトマテリアルである高分子ゲルと無機材料である硬質ガラス基板間の接着を試みたので紹介する。

3.1 鈴木・宮浦クロスカップリング反応を利用した高分子ゲル—ガラス間の接着

鈴木・宮浦クロスカップリング反応を用いて、高分子ゲルと無機ガラス基板の接着を行った。高分子ゲルには、先の 2.1 項と同様に反応性の置換基としてフェニルボロン酸基、もしくはヨウ化アリール基を修飾した PB-gel と I-gel を用いた。ガラス基板はオゾン処理による表面の有機物の除去と親水化を行った後、3-アミノプロピルトリエトキシシランもしくは 3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシランを表面修飾した。その後、反応性置換基であるフェニルボロン酸、またはヨードアニリンを縮合させることにより、PB 基板 (PB-Sub)、および I 基板 (I-Sub) を作製した (Fig. 5a)。ガラス基板上の反応性置換基は X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 測定により修飾を確認した。基板上にホウ素、およびヨウ素の存在を確認し、PB、および I が修飾されていることを確認した。

これらの基板と I-gel、または PB-gel と組み合わせて接着試験を行った。I-gel の上に PB-Sub を重ね、炭酸カリウム水溶液、酢酸パラジウムのアセトン溶液を添加した。その

結果、反応開始1時間後には、I-gelとPB-Subは接着した (Fig. 5b)。基板上のフェニルボロン酸基と、ゲル中のヨードアニリン基を逆にしたI-SubとPB-gelの組み合わせにおいても接着した (Fig. 5c)。一方で、触媒である酢酸パラジウムが無添加の場合やボロン酸基、またはヨウ化アリール基といった反応性官能基が導入されていない基材を用いた場合は接着しなかった。

ガラス基板と高分子ゲルの接着強度は引っ張り試験により評価した。ガラス基板をサンプルステージに固定し、ゲルを治具で挟み引っ張り、破断応力を測定した。破断応力

はゲル側の反応性置換基の導入量が増加するに伴い、増加した。一方で、反応性置換基の濃度が上昇するにしたがって、被着体である高分子ゲルの破壊が見られた。

このような異種材料間の共有結合形成を通じた直接接着は、従来の接着剤を用いた材料間の接着と大きく異なる特徴を持つ。例えば、シアノアクリレート系接着剤を用いて、高分子ゲルとガラス基板を接着させた場合、接着するが、DMSOなどの溶解力の強い有機溶媒に浸漬させると、接着剤が溶解し、それぞれの被着体は解離した (Fig. 6a)。しかし、本項中で述べた鈴木・宮浦クロスカップリング反応を用いてガラス基板と高分子ゲルを接着させた場合は、有機溶媒浸漬後も被着体どうしが解離することは無かった (Fig. 6b)²⁴⁾。

3.2 銅触媒を用いたCuAAC反応による高分子ゲル-ガラス間の接着

先の鈴木・宮浦クロスカップリング反応に続いて、CuAAC反応を用いて、高分子ゲルと無機ガラス基板の接着を行った。高分子ゲルには、Az-gelとE-gelを選択した。ガラス基板はオゾン処理後、3-アミノプロピルトリエトキシシランもしくは3-グリシジルオキシプロピルトリエトキシシラン表面修飾基板に対して、アジド基、もしくは末端エチニル基を縮合した。得られたアジド基板 (Az-Sub)、および末端エチニル基板 (E-Sub) (Fig. 7a) に対して、Az-gel、またはE-gelと組み合わせて接着試験を行った。Az-gelの上にE-Subを重ね、銅 (I) 触媒を添加したところ、反応開始

Fig. 6. The photographs of the PB-Sub and I-gel (15) after the adhesion experiment using Suzuki-Miyaura cross coupling reaction (a) and commercially available adhesive (b)

Fig. 7. (a) Chemical structure of Az-Sub and E-Sub. (b) CuAAC reaction between the E-gel(10) and the Az-Sub (E-gel(10)/Az-Sub), and (c) between the Az-gel(10) and the E-Sub (Az-gel(10)/E-Sub). (d) Measurement procedure of the initial friction load between the hydrogels and functional glass substrates. Initial friction loads of (e) E-gel(x)/Az-Sub and (f) Az-gel(x)/E-Sub

Fig. 8. Adhesion between the E-gel (10) and the Az-Sub. (a) Adhered E-gel(10)/Az-Sub object using the CuAAC reaction is immersed in DMSO. E-gel(10) remains on the Az-Sub after soaking in DMSO. (b) Adhered E-gel(10)/Az-Sub object using a cyanoacrylate adhesive immersed in DMSO. E-gel(10) is dropped from the Az-Sub after soaking in DMSO

24 時間後には、Az-gel と E-Sub は接着した (Fig. 7b)。基板上的アジド基と、ゲル中の末端エチニル基を逆にした Az-Sub と E-gel の組み合わせにおいても接着した (Fig. 7c)。一方で、触媒無添加の場合やアジド酸基、または末端エチニル基が導入されていない基材は接着しなかった。

ガラス基板と高分子ゲルの接着強度は摩擦試験により評価した。ガラス基板をサンプルステージに固定し、テフロンブラシでゲルを掃引することで、接着力を測定した (Fig. 7d)。接着力はゲル側の反応性置換基の導入量が増加するに伴い、増加した (Fig. 7e and f)。

Az-Sub と E-gel の組み合わせにおいても、シアノアクリレート系接着剤を用いた接着との比較を行った (Fig. 8a)。前項の鈴木・宮浦クロスカップリング反応を用いたガラス基板と高分子ゲルの接着と同様に、CuAAC 反応を用いた場合にも有機溶媒浸漬後も被着体どうしが解離することはなかった (Fig. 8b)。

これらの異種材料間の接着は両者が共有結合で接合されていることで、あたかも新しい一つの物質のように振る舞うためと考えられる。このように共有結合形成を通じた異種材料間の接着は、接着の根本からして異なると考えられる。

4. 結 論

以上のように、本研究では、接着剤を用いずに、被着体間を共有結合により直接接着させた。反応には鈴木・宮浦クロスカップリング反応やアジド-アルキン環化付加反応 (CuAAC 反応)、さらには菌頭クロスカップリング反応を用い、それぞれの反応による材料間の直接接着について紹介した。今回、3 種類の反応を紹介したが、もちろん縮合反応も選択することが可能であり、接着の適用範囲は広い。

このような直接接着の大きな特徴は接着層が薄く、異種材料間の接着に対しても容易に対応できる点である。接着した材料どうしは結合を通して接合されているという点で異種材料どうしでありながらも、あたかも新しい物体を構築できている点が興味深い。今後、これまでに接着できなかった材料どうしを接着する技術として発展することを期待している。

(2016.1.20- 受理)

文 献

- 1) W. Brockmann, P. L. Geiß, J. Klingen, and B. Schröder: "Adhesive Bonding: Adhesives, Applications and Processes," Wiley-VCH, Weinheim, 2009
- 2) H. Onusseit, et al.: "Adhesives, 1. General in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry," Wiley-VCH, Weinheim, 2010
- 3) S. D. Bergman and F. Wudl: "Mendable polymers," J. Mater. Chem., Vol. **18**, p. 41, 2008
- 4) M. W. Urban: "Stimuli-responsiveness, Self-healing, and Signaling in Polymer Networks," Prog. Polym. Sci., Vol. **34**, p. 679, 2009
- 5) S. Burattini, B. W. Greenland, D. Chappell, H. M. Colquhoun, W. Hayes, W.: "Healable Polymeric Materials: a Tutorial Review," Chem. Soc. Rev., Vol. **39**, p. 1973, 2010
- 6) M. W. Urban, Eds.: "Handbook of Stimuli-Responsive Materials," Wiley-VCH, Weinheim, 2011
- 7) W. H. Binder, Eds.: "Self-Healing Polymers: From Principles to Applications" Wiley-VCH, Weinheim, 2013
- 8) P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, and L. Leibler: "Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly," Nature, Vol. **451**, p. 977, 2008

- 9) S. Burattini, H. M. Colquhoun, J. D. Fox, D. Friedmann, B. W. Greenland, P. J. F. Harris, W. Hayes, M. E. Mackay, and S. J. Rowan: "A Self-Repairing, Supramolecular Polymer System: Healability as a Consequence of Donor- Acceptor π - π Stacking Interactions," *Chem. Commun.*, 6717, 2009
- 10) S. Burattini, B. W. Greenland, D. H. Merino, W. Weng, J. Seppala, H. M. Colquhoun, M. Hayes, M. E. Mackay, I. W. Hamley, and S. J. Rowan: "A Healable Supramolecular Polymer Blend Based on Aromatic π - π Stacking and Hydrogen- Bonding Interactions," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **132**, p. 12051, 2010
- 11) M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, and S. Wedere: "Optically Healable Supramolecular Polymers," *Nature*, Vol. **472**, p. 334, 2011
- 12) Q. Wang, J. L. Mynar, M. Yoshida, E. Lee, M. Lee, K. Okuro, K. Kinbara, and T. Aida: "High-Water-Content Moldable Hydrogels by Mixing Clay and a Dendritic Molecular Binder," *Nature*, Vol. **463**, p. 339, 2010
- 13) K. A. Connors: "The Stability of Cyclodextrin Complexes in Solution," *Chem. Rev.*, Vol. **97**, p. 1325, 1997
- 14) J. Szejtli: "Introduction and General Overview of Cyclodextrin Chemistry," *Chem. Rev.*, Vol. **98**, p. 1743, 1998
- 15) H. Pringsheim: "Chemistry of the Saccharides," McGraw Hill, New York, 1932
- 16) A. Harada, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, and H. Yamaguchi: "Macroscopic Self-Assembly through Molecular Recognition," *Nat. Chem.*, Vol. **3**, p. 34, 2011
- 17) H. Yamaguchi, Y. Kobayashi, R. Kobayashi, Y. Takashima, A. Hashidzume, and A. Harada: "Photoswitchable Gel Assembly Based on Molecular Recognition," *Nat. Commun.*, Vol. **3**, p. 603, 2012
- 18) Y. Zheng, A. Hashidzume, Y. Takashima, H. Yamaguchi, and A. Harada: "Switching of Macroscopic Molecular Recognition Selectivity Using a Mixed Solvent System," *Nat. Commun.*, Vol. **3**, p. 831, 2012
- 19) Y. Takashima, T. Sahara, T. Sekine, T. Kakuta, T. Nakahata, M. Otsubo, Y. Kobayashi, and A. Harada: "Supramolecular Adhesives to Hard Surfaces: Adhesion Between Host Hydrogels and Guest Glass Substrates Through Molecular Recognition," *Macromol. Rapid Commun.*, Vol. **35**, p. 1646, 2014
- 20) N. Miyaura, K. Yamada, and A. Suzuki: "A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides," *Tetrahedron Lett.*, Vol. **20**, p. 3437, 1979
- 21) N. Miyaura and A. Suzuki: "Stereoselective synthesis of arylated (E)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst," *Chem. Comm.*, Vol. **19**, p. 866, 1979
- 22) A. Suzuki: "Organoboron compounds in new synthetic reactions," *Pure. Appl. Chem.*, Vol. **57**, p. 1749, 1985
- 23) N. Miyahara and A. Suzuki: "Review for Suzuki Coupling Reaction," *Chem. Rev.*, Vol. **95**, p. 2457, 1995
- 24) T. Sekine, T. Kakuta, T. Nakamura, Y. Kobayashi, Y. Takashima, and A. Harada: "A Macroscopic Reaction: Direct Covalent Bond Formation between Materials Using a Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction," *Sci. Rep.*, Vol. **4**, p. 6348, 2014
- 25) H. C. Kolb, M. G. Finn, and K. B. Sharpless: "Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions," *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 2004, 2001
- 26) L. W. G. Lewis, G. Green, F. Grynszpan, Z. Radic, P. R. Carlier, P. Taylor, M. G. Finn, and K. B. Sharpless: "Click Chemistry In Situ: Acetylcholinesterase as a Reaction Vessel for the Selective Assembly of a Femtomolar Inhibitor from an Array of Building Blocks," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. **41**, p. 1053, 2002
- 27) Z. Demko and K. B. Sharpless: "A click chemistry approach to tetrazoles by Huisgen 1,3-dipolar cycloaddition: synthesis of 5-sulfonyl tetrazoles from azides and sulfonyl cyanides," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. **41**, p. 2110, 2002
- 28) V. V. Rostovtsev, L. G. Green, V. V. Fokin, and K. B. Sharpless: "A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective "Ligation" of Azides and Terminal Alkynes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. **41**, p. 2596, 2002
- 29) Q. Wang, T. R. Chan, R. Hilgraf, V. V. Fokin, K. B. Sharpless, and M. G. Finn: "Bioconjugation by Copper(I)-Catalyzed Azide-Alkyne [3 + 2] Cycloaddition," *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. **125**, p. 3192, 2003
- 30) P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. J. Fréchet, K. B. Sharpless, and V. V. Fokin: "Efficiency and fidelity in a click-chemistry route to triazole dendrimers by the copper(i)-catalyzed ligation of azides and alkynes," *Angew. Chem. Int. Ed.*, Vol. **43**, p. 3928, 2004
- 31) D. D. Diaz, S. Punna, P. Holzer, A. K. McPherson, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, and M. G. Finn: "Click chemistry in materials synthesis. 1. Adhesive polymers from copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition," *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, Vol. **42**, p. 4392, 2004
- 32) T. Sekine, Y. Takashima, and A. Harada: "Direct covalent bond formation between materials using copper(I)-catalyzed azide alkyne cycloaddition reactions," *RSC Adv.*, Vol. **5**, p. 56130, 2015
- 33) K. Sonogashira, Y. Tohda, and N. Hagihara: "A convenient synthesis of acetylenes: catalytic substitutions of acetylenic hydrogen with bromoalkenes, iodoarenes and bromopyridines," *Tetrahedron Lett.*, Vol. **50**, p. 4467, 1975
- 34) K. Sonogashira: "Development of Pd-Cu catalyzed cross-coupling of terminal acetylenes with sp²-carbon halides," *J. Organomet. Chem.*, Vol. **653**, p. 46, 2002

†用語解説

ファンデルワールス力：原子，イオン，分子間に働く引力または反発力 [2] の中で，双極子と双極子の相互作用，双極子とそれによる誘起双極子との相互作用，誘起双極子と誘起双極子との相互作用を総称する。

共有結合：原子どうしで互いの電子を共有することによって生じる化学結合を指す。

鈴木・宮浦クロスカップリング反応：パラジウム触媒を用い，有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化合物を，クロスカップリングさせる反応。条件が比較的温和であり官能基選択性も高く，数あるパラジウムカップリングのなかでも使いやすい反応である。

FGMAS NMR (Field gradient magic angle spinning)：高速 MAS により半固体試料の高分解能測定が可能となり，プロトン核や炭素核に関する情報を得るのに有効な分析手法

アジドアルキン環化付加反応：[3+2] 双極子付加環化反応の一種。きわめて高収率かつ高い官能基選択性で進行する反応。適切な銅 (I) 触媒の添加によって，末端アルキンの場合には 100 万倍近く反応が加速される。

クリープメータ：材料に歪を掛けたときの堅さや脆さを物性値としてとらえる測定器。

著者紹介

高島義徳（たかしま よし のり）
大阪大学理学研究科高分子科学専攻 助教
2003 年 大阪大学大学院理学研究科（高分子科学専攻）を修了（博士（理学））。
日本学術振興会特別研究員 PD，大阪大学大学院理学研究科助手を経て，2007 年より大阪大学大学院理学研究科助教。

原田 明（はらだ あきら）
大阪大学大学院理学研究科附属基礎理学プロジェクト研究センター 特任教授
1977 年 大阪大学大学院理学研究科（高分子学専攻）を修了（博士（理学））。
大阪大学理学部教務職員，IBM 研究所客員研究員（兼任），コロラド州立大学客員研究員（兼任），大阪大学産業科学研究所助手，大阪大学理学部助手，大阪大学理学部助教授，大阪大学大学院理学研究科助教授，大阪大学大学院理学研究科教授，大阪大学大学院理学研究科附属基礎理学プロジェクト研究センター センター長（兼任），大阪大学ナノサイエンスデザイン教育研究センター センター長（兼任）を経て，2015 年より大阪大学大学院理学研究科特任教授。