

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14074

研究課題名(和文)パンタグラフの駆動を分子レベルで模倣した伸縮自在な機能物質の創出

研究課題名(英文)Development of stretchable materials inspired by the motion of pantograph

研究代表者

本多 智 (Honda, Satoshi)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：10711715

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、環はずみを誘起可能な環状分子機械をモノマーに、主鎖繰り返し単位が分子機械からなる主鎖型高分子機械を合成した。一方、紫外光照射下で切断されるが非照射化では再形成する共有結合を駆逐することで高分子トポロジーの組換えを数分以内に達成できる物質の開発に成功し、無溶媒下で粘弾性を制御可能な物質、さらには流動・非流動状態をも制御可能な機能物質の創製に成功した。

研究成果の概要(英文)：Ring opening polymerization of novel cyclic molecular machines with tunable ring strain was carried out and main-chain molecular machine polymers was synthesized. This study also targeted tuning of viscoelasticity based on repeatable transformation of macromolecular topology and solvent-free conversion of liquid and nonliquid states upon UV irradiation to network poly(dimethyl siloxane) was achieved.

研究分野：高分子合成

キーワード：分子機械 開環重合 高分子機械 主鎖型高分子機械 高分子トポロジー 粘弾性 流動性

1. 研究開始当初の背景

生物の構造や機能の工学応用は生物模倣技術と呼ばれる。生命らしさを物語る究極の機能は動的な振る舞いにあり、その人工物質による模倣・再現は学術的のみならず工学的にも重要な挑戦となっている。生命現象における“動き”は、マクロ、マイクロ、メゾ、そしてナノスケールに至る各階層における分子および分子集合体の複雑な変形、駆動、および相互作用の変化に支えられている。なかでも、ATP合成酵素のF₁部位の一方方向性回転運動 (Noji et al., *Nature* **1997**, 386, 299) およびコラーゲン繊維の可逆的な架橋・解架橋を通じたナマコの流動化・非流動化 (Motokawa et al., *PLoS One* **2014**, 9, e85644) は、分子レベルのコンフォメーションやトポロジーの変化を通じて“動き”を創り出している点で興味深い。

外部刺激に応答してコンフォメーションが変化して駆動する物質は分子機械として知られている。分子機械は一分子単位での比較的簡単な動きを可能にし、これまで主に溶液中での駆動現象が研究されてきた。しかし、溶液中での分子機械の駆動は、ベクトルの総和としてゼロとなり物質のマクロな“動き”とはならない。したがって、駆動の同期・増幅方法を開発することが課題となっていたが、有効な方法論は見出されていなかった。

一方、ナマコのように物質が流動化・非流動化する現象はゲル状態とゾル状態との可逆的な変化が知られてきた。こうしたゲル材料は、医療分野などでの実用化が期待され広く研究されているが溶媒成分の蒸発に伴って性質が変化する欠点がある。最近、光刺激による固液相転移を利用して流動性を制御できる低分子物質が登場し始めた。これらの物質には、溶媒を利用することなく意図したタイミングで局所のみ流動化・非流動化させられる利点がある。しかし、これら低分子物質は、固体、液体、またはそれらの混合状態となるため、粘弾性を制御することが困難だった。

2. 研究の目的

本研究では、主鎖繰り返し単位が分子機械そのものを主鎖繰り返し単位とする分子量の揃った主鎖型高分子機械 (MMMP) の合成、およびそのトポロジーとコンフォメーションを外部刺激によって自在に組換えることを目的とした。また、トポロジーとコンフォメーションの変化に基づく物質のマクロな“動き”を利用した伸縮自在な機能物質の創製を目指した。

3. 研究の方法

まず、コンフォメーション変化を物質のマクロな“動き”にまで結び付けるために、MMMP の設計・合成を実施した。分子機械をはじめとする比較的大きな原子団を繰り返し単位とする高分子の合成には、一般に重

縮合法を採用せざるを得ない。しかし、重縮合法には分子量を揃えることとトポロジーの組換えが困難な弱点がある。一方、環歪みの解消を駆動力に進行する開環重合 (ROP) 法は、分子機械を繰り返し単位に導入しうる重合法であり、原理上、様々なトポロジー形成にも有効である。しかしながら、分子機械を含む環状モノマーは中・大員環とならざるを得ず、一見、分子量の揃った MMMP の合成は困難である。そこで本研究では、分子機械の駆動により環歪みを誘起可能な環状分子機械 (CMM) の合成と、これをモノマーとする ROP を行った (図 1)。

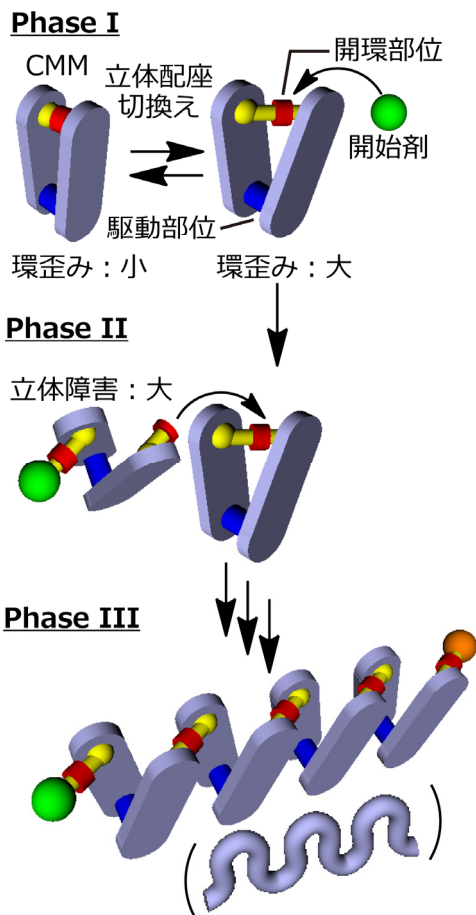


図 1 CMM への環ひずみの誘起とその ROP による MMMP の合成

一方、可逆的な架橋・解架橋反応によって流動化・非流動化するナマコに着想を得て、外部刺激による網目状・星型トポロジーの自在な組換えを通じて流動化・非流動化する物質の開発についても実施した。本研究では外部刺激によって結合の切断・再形成を制御可能な官能基を分子鎖中の任意の箇所を導入した星型高分子を合成し、その結合を切断・再形成させることで分子形状を組換えた (図 2a)。光刺激によって結合を切断・再形成可能な分子にヘキサアリアルビイミダゾール (HABI) がある。HABI に紫外線 (UV) を照射すると HABI 内の結合が切断されてトリフェニルイミダズリルラジカル (TPIR) を生

成する。TPIR は空気中でも安定に存在するラジカル種だが、UV 非照射下では再結合してまた HABI を生成する (図 2b)。本研究では、連結点に HABI を有する網目状高分子と連結点の切断によって生成する星型高分子との間で高分子トポロジーを組換え、物質の流動性制御を試みた。

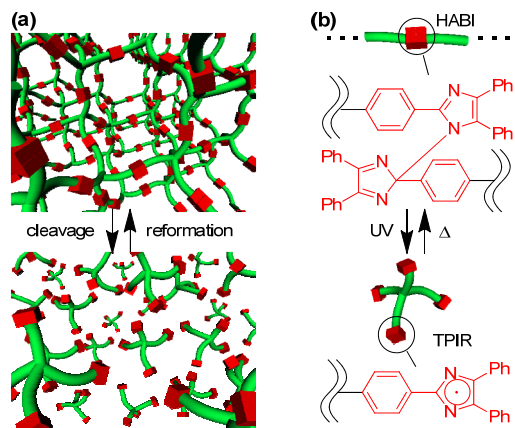


図 2 (a) 網目の切断・再生に関する概念的モード図および (b) HABI への UV 照射による TPIR の生成と再結合による HABI の再形成

4. 研究成果

コンフォメーション変化を物質のマクロな“動き”にまで結び付けるために、実施した MMMP の設計・合成において、標的とする CMM の合成に成功した。また、CMM の ROP を種々の条件で実施した結果、CMM が開環反応性を有することが分かった。得られた重合体の分子量は小さくオリゴマー程度であったが、従来にないコンセプトによって MMMP 合成に向けた方法論を開発することが出来た。

一方、光刺激で切断・再生可能な共有結合を含む HABI を分子鎖中に持つ網目状ポリジメチルシロキサン (PDMS) を合成した (図 3 上)。続いて、網目状 PDMS に 365 nm の UV を照射することで、HABI の開裂とそれに伴う TPIR 対の生成過程を調べた。また、この反応に伴って網目状から星型にトポロジーが変換される過程 (図 2 下) における PDMS の流動状態の変化および粘弾性の変化を調べた。その結果、網目状および星型高分子トポロジーの組換えに伴い、粘弾性が大きく変化することも突き止めた。さらに、温度変化を伴わず溶媒成分にも頼ることなく高分子形状を組換えることのみによって物質を流動・非流動させることにも世界に先駆けて成功した。

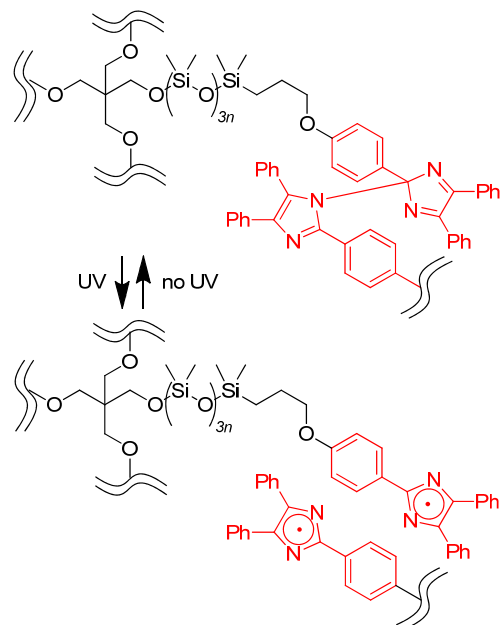


図 3 UV₃₆₅ 照射の有無による網目状・星型 PDMS の

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- ① Satoshi Honda, Nobuaki Tanaka, Taro Toyota, Synthesis of Star-Shaped Poly(*n*-Butyl Acrylate) Oligomers with Coumarin End Groups and Their Networks for a UV-Tunable Viscoelastic Material, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **56**, **2018**, 9–15, 査読有
DOI: 10.1002/pola.28777
- ② 本多智、豊田太郎、光で流動・非流動状態を制御する高分子材料——ナマコをヒントに生みだされた次世代の新素材、*化学*、**73**、**2018**、32–36, 査読無
<https://www.kagakudojin.co.jp/book/b351844.html>
- ③ Satoshi Honda, Taro Toyota, Photo-triggered solvent-free metamorphosis of polymeric materials, *Nat. Commun.*, **8**, **2017**, 502, 査読有
DOI: 10.1038/s41467-017-00679-1
- ④ 本多智、生体分子の形状に倣った高分子形状の組換えに基づく新規機能性材料の創出、*Colloid & Interface Communication*, **42**, **2017**, 10–12, 査読有
<https://colloid.csj.jp/newsletter/vol-42-no-2%E7%9B%AE%E6%AC%A1/>

[学会発表] (計 5 件)

- ① Satoshi Honda, Environmentally-Benign Polyesters and Polycarbonates with Nonlinear Macromolecular Architectures, BIT's 8th Annual Global Congress of Catalysis 2017, 2017年10月
- ② 本多智、高木秀彰、豊田太郎、星型-網目間の高分子形状変換に伴うポリジメチルシロキサンの流動・非流動機構、第66回高分子討論会、2017年9月
- ③ Satoshi Honda, Taro Toyota, Isothermal reversible softening and hardening of polymer gels and networks based on photo-triggered repeatable macromolecular architectural transformation, 254th ACS National Meeting & Exposition, 2017年8月
- ④ 本多智、田中信明、豊田太郎、主鎖結合様式の星型-網目高分子間変換に立脚したポリジメチルシロキサンの光誘起液状化・固化、第66回高分子学会年次大会、2017年5月
- ⑤ 田中信明、本多智、豊田太郎、固化・液状化の光制御を目指した四分岐星型および網目高分子間分子形状変換、第66回高分子学会年次大会、2017年5月

[図書] (計0件)

なし

[産業財産権]

なし

[その他]

ホームページ等

https://researchmap.jp/satoshi_honda/

6. 研究組織

(1) 研究代表者

本多 智 (HONDA, Satoshi)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：10711715

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし

(4) 研究協力者

なし