

令和 3 年 5 月 7 日現在

機関番号：15401

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15623

研究課題名（和文）高分子材料の破壊・疲労・劣化機構を解明する次世代のメカノプローブ開発

研究課題名（英文）Development of next-generation mechanoprobes that can contribute to elucidation of failure, fatigue, and degradation mechanisms in polymeric materials

研究代表者

今任 景一（Imato, Keiichi）

広島大学・先進理工系科学研究科（工）・助教

研究者番号：80777970

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究は、高分子材料の破壊・疲労・劣化現象の機構解明に適した機能（室温不可逆性、光可逆性、高感度検出）を有するメカノプローブ（MP）の開発を目的として実施した。MPの開発には至らなかったが、MPの中核を成す分子スイッチの合成に成功し、従来の分子スイッチを凌駕する特性（大きな構造変化、高い光スイッチ率、優れた熱安定性）を示すことを見出した。この分子スイッチを高分子に導入したところ、高分子の溶液中の構造やバルク状態の物性を光可逆的に変換することができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

アゾベンゼンに代表される分子スイッチは、化学に限らず生物学や工学などの広範な分野で利用されている。本研究で開発した新たな分子スイッチはアゾベンゼンを凌駕する機能を示し、今後、様々な応用が期待されることから学術的意義は大きい。特にソフトアクチュエーターや光可逆性接着剤の実現により、近年注目を集めるソフトロボットやリサイクル分野での貢献が考えられ、社会的意義も十分にある。

研究成果の概要（英文）：In this study, we tried to develop mechanoprobes (MPs) with functions suitable for elucidation of failure, fatigue, and degradation mechanisms in polymeric materials, such as thermal irreversibility at room temperature, photoreversibility, and highly sensitive detection of force. Although the designed MPs could not be obtained, we successfully synthesized a molecular switch, which is a central part of the MPs and showed properties superior to existing molecular switches, including large structural changes, high switching ratio, and excellent thermal stability. The molecular switch was introduced into linear polymers, enabling them to photoreversibly convert their structures in solution and physical properties in bulk.

研究分野：高分子化学

キーワード：高分子化学 メカノケミストリー メカノクロミズム メカノフォア 分子マシン 分子スイッチ 電荷移動相互作用 応力検出

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

### 1. 研究開始当初の背景

軽量で加工性に優れ、強度も大幅に向上した高分子材料は、最近では自動車や航空機の燃料を削減する構造材料としての利用も進められ、今後も持続可能な低炭素社会の実現に向けて、用途の拡大と需要の増加が期待される。しかし、概念提唱から約 100 年と他の材料と比較して歴史の浅い高分子材料の破壊・疲労・劣化現象の理解は乏しく、機構解明による耐久性・安全性・信頼性の向上は喫緊の課題である。このような背景から、力に応答して色調や発光特性が変わる分子、メカノプローブ (MP) を高分子鎖中に導入し、分子レベルで材料に生じる力を可視化する方法が世界的に研究されてきた。この方法は、材料破壊前に取替や修繕の機会を生み、事故を未然に防止するだけでなく、破壊・疲労・劣化現象の分子レベルでの機構解明にも貢献できる。これまでに、力で室温・光可逆的に色調が変わるスピロピラン (SP)<sup>[1]</sup> や一度限りの化学発光を示すジオキセタン<sup>[2]</sup> などの MP が見出されてきた。しかし、これら従来の MP は既存分子の転用であり、機構解明に必要な機能を持たず、全く貢献できていなかった。例えば、SP の力に対する異性化率 (蓄積ダメージ) は、室温逆反応や副反応が原因で力以外の環境に強く依存するため算出できず、さらに SP の低感度な色調変化は材料破壊直前の大きな力や歪みしか検出できなかった。一方、ジオキセタンの発光は一瞬で不可逆のため得られる情報は極めて少ない。

### 2. 研究の目的

そこで本研究では、高分子材料の破壊・疲労・劣化現象の機構解明に適した機能 (①高感度な力の認識・検出、②熱不可逆性、③光可逆性) を併せ持つ MP の開発と (図 1)、高分子材料のダメージモニタリングによる上記機構解明への貢献を目指した。以下に設計した MP の特徴を述べる。従来の MP は、力の認識や検出などの全ての機能を一つの分子が担っており、そのため各機能を十分に発揮できず、得られる情報を複雑にしていた。一方、本 MP は目的の機能に合わせて複数の分子を融合させる新たな分子設計に基づき、各機能を最大化する。ヒンダードスチッフスチルベン (HSS) は、従来 MP の力に対する応答である  $\sigma$  結合解離よりも弱いエネルギーで起こる  $\pi$  結合解離により異性化し、機能①の力の高感度認識を担う。また、HSS の異性化で解離するペリレンとペリレンジイミド (PDI) 間の電荷移動 (CT) 相互作用が①の高感度検出を担う。PDI の蛍光はペリレンとの CT 相互作用で消光するが、HSS の異性化で CT 相互作用が解離すると復活する。HSS の異性化 ( $\sim$ nN) よりも微小な力で解離する CT 相互作用 ( $\sim$ pN) と、高強度の PDI 蛍光の OFF/ON が高感度検出を可能にする。さらに、熱不可逆だが光可逆性 (高い異性化率 > 90%) の HSS が②と③を実現する。つまり、②室温不可逆的に力で異性化し、③任意の場所・時間で材料物性に影響を与えることなく蓄積ダメージを光リセットできる。これらの機能は、長期にわたる解析が必要な疲労や劣化現象において特に有用で、高分子鎖の緩和などの多くの情報を提供する。

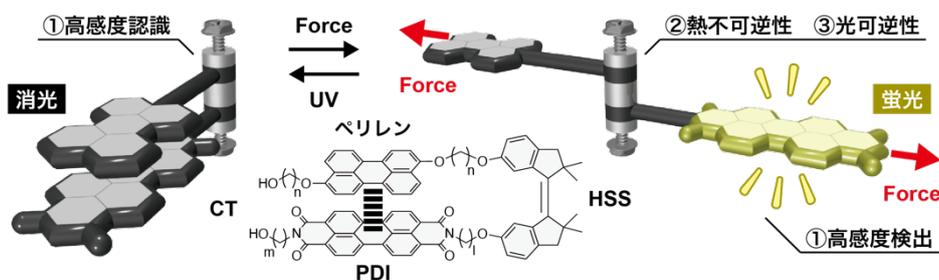


図 1. 本研究で設計した MP の概要.

### 3. 研究の方法

#### (1) MP の合成

HSS、ペリレン、PDI の各分子をそれぞれ、3、5、2 段階の反応で合成し、最後に各分子を連結させる計 11 段階の反応経路を設計して合成に取り組んだ。

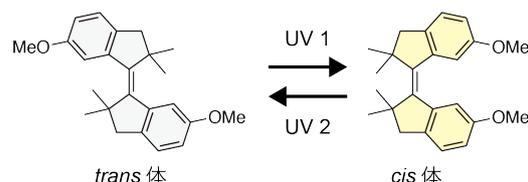


図 2. HSS-dimethoxy の光異性化.

#### (2) HSS の評価

設計した MP の中核を成す HSS の特性を把握するため、二つのメトキシ基を有する HSS (HSS-dimethoxy) について種々の測定を実施した (図 2)。HSS は *trans* 体と *cis* 体の異性体が存在する。各異性体を単離し、光異性化と熱異性化を調査した。光異性化では、*trans* 体の吸収が強い 300 と 365 nm および *cis* 体の吸収が強い 385 と 405 nm の UV 光を室温で照射し、UV-vis 吸収測定により各異性体の割合を経時的に算出した。光源には高い照度で狭い波長幅の LED を用いた。熱異性化では、種々の温度における各異性体の割合の経時変化を UV-vis 吸収測定から評価した。温度制御には、制御精度の高いアルミブロックを用いた。

### (3) HSS を有する高分子の合成と評価

HSS の高分子中での特性を把握するため、二つの一級水酸基を有する HSS (HSS-dipropanol) を用いて種々の高分子中に HSS を導入した (図 3)。*trans*-HSS-dipropanol と塩化アジポイルとの重縮合やヘキサメチレンジイソシアネートとの重付加により、HSS を主鎖に複数有する直鎖状高分子のポリエステルやポリウレタンを合成した。また、*cis*-HSS-dipropanol の両端に原子移動ラジカル重合 (ATRP) 開始基を修飾した後、アクリル酸メチルの ATRP により HSS を分子鎖中央に一つだけ有する直鎖状高分子のポリアクリル酸メチル (PMA) を合成した。(2) と同様に光異性化を評価した後、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) による分子量 (溶液中での高分子鎖の広がり) や示差走査熱量 (DSC) 測定による熱物性、超音波照射による力に対する応答性などを調査した。

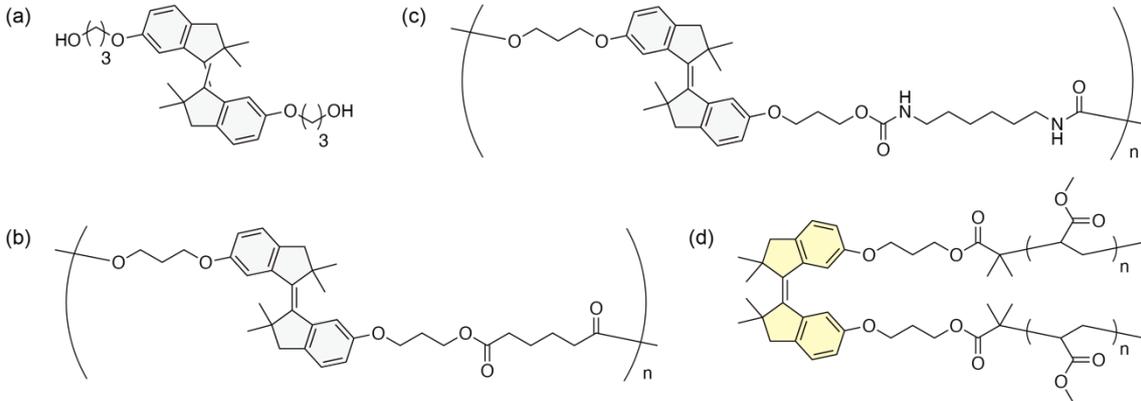


図 3. (a) *trans/cis*-HSS-propanol、(b) 重縮合で得たポリエステル、(c) 重付加で得たポリウレタン、(d) ATRP で得た PMA の化学構造。

## 4. 研究成果

### (1) MP の合成

HSS については目的分子を含めた様々な誘導体の *trans* 体と *cis* 体の単離に成功した (図 2, 3a)。一方、ペリレンと PDI については溶解性の低さから目的分子の単離には至っていない。現在、MP の合成経路全体を再設計して検討を進めている。

### (2) HSS の評価

図 4 にアセトニトリル溶液中における *trans/cis*-HSS-dimethoxy の光異性化時の UV-vis 吸収スペクトルの経時変化を示す。また、表 1 には各波長の UV 光を照射したときに光定常状態 (PSS) までに要した時間と PSS の組成を示した。*trans* 体と *cis* 体のスペクトルは大きく異なり、*trans* 体に 300 や 365 nm の UV 光を照射することで *cis* 体へと異性化し、*cis* 体の溶液に 385 や 405 nm を照射すると *trans* 体へと異性化した (図 4a, b)。300 と 405 nm の UV 光を用いた場合、各反応 (*trans*→*cis* と *cis*→*trans*) で約 90% が異性化することが明らかとなり、本研究の MP に必要な高い異性率を示すことが実証できた。一方、365 と 385 nm の UV 光を用いた場合は、約 60% や 80% の異性化に留まるものの、~20 秒と迅速に PSS に到達することがわかった。さらに、アセトニトリル溶液中において、ほとんど副反応を起こさずに繰り返し異性化することも確認した (図 4c)。また、*cis* 体の熱異性化における速度定数と平衡状態を 120~140 °C について調べ、アイリングプロットおよびファンツホッフプロットから、20 °C では異性体間の自由エネルギーに差がほとんどなく ( $\Delta G = \text{ca. } -2 \text{ kJ mol}^{-1}$ )、半減期は約 1000 年と極めて安定であることを見出した。

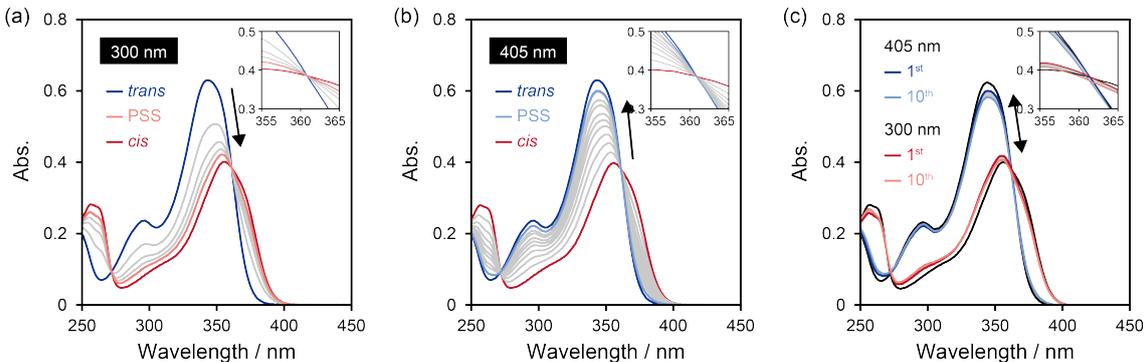


図 4. (a) *trans*-HSS-dimethoxy 溶液 ( $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) に 300 nm の UV 光を照射したときの UV-vis 吸収スペクトルの経時変化. (b) *cis*-HSS-dimethoxy 溶液 ( $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) に 405 nm の UV 光を照射したときの UV-vis 吸収スペクトルの経時変化. (c) *trans*-HSS-dimethoxy 溶液 ( $3 \times 10^{-5} \text{ M}$ ) に 300 と 405 nm の UV 光を交互に照射したときの UV-vis 吸収スペクトルの変化。

この値は、HSS と同様に光異性化で大きな構造変化を示し、広範な分野で用いられているアゾベンゼン (AB) の半減期 (~2 日) と比較して非常に長い (図 5) [3]。

表 1. HSS-dimethoxy 溶液 ( $3 \times 10^{-5}$  M) に各波長の UV 光を照射したときの PSS までに要した時間と各異性体の割合。

PSS	300 nm		365 nm		385 nm		405 nm	
	Time	Ratio	Time	Ratio	Time	Ratio	Time	Ratio
<i>trans</i>	90 s	0.13	3 s	0.40	20 s	0.80	15 m	0.91
<i>cis</i>								

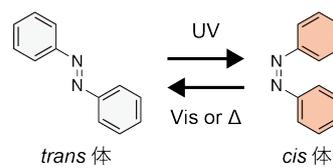


図 5. AB の光異性化.

### (3) HSS を有する高分子の合成と評価

ポリエステルとポリウレタンについては、数平均分子量 ( $M_n$ ) > 1 万、分子量分布 (PDI) = 1.5 程度の高分子を得ることができた。PMA については、 $M_n$  = 10 万程度、PDI = 1.3 程度の高分子を得た。各高分子において、HSS-dimethoxy と同様に可逆的に光異性化することを UV-vis 吸収測定から確認できた。また、ポリエステルとポリウレタンは可逆的な光異性化に伴い、 $M_n$  も数千程度可逆的に変化することを見出した。さらに、光異性化前後のガラス転移温度が室温をまたいで変化し、ガラス状態と粘性液体状態を可逆的に変換できることが明らかとなった。PMA に超音波を加えた際には、分子鎖中央の *cis*-HSS に力が加わり、*trans*-HSS へと異性化することも示唆された。現在、これらの挙動について詳細な調査を進めている。

#### <引用文献>

- [1] D. A. Davis, A. Hamilton, J. Yang, L. D. Creinar, D. Van Gough, S. L. Potisek, M. T. Ong, P. V. Braun, T. J. Martinez, S. R. White, J. S. Moore, N. R. Sottos, *Nature* **2009**, *459*, 68–72.
- [2] Y. Chen, A. J. H. Spiering, S. Karthikeyan, G. W. M. Peters, E. W. Meijer, R. P. Sijbesma, *Nat. Chem.* **2012**, *4*, 559–562.
- [3] H. M. D. Bandara, S. C. Burdette, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 1809–1825.

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Imato Keiichi, Ohira Kazuki, Yamaguchi Masakuni, Enoki Toshiaki, Ooyama Yousuke	4. 巻 4
2. 論文標題 Phenazine-based photosensitizers for singlet oxygen generation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Materials Chemistry Frontiers	6. 最初と最後の頁 589 ~ 596
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/c9qm00685k	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imato Keiichi, Yamanaka Ryota, Nakajima Hidekazu, Takeda Naoya	4. 巻 56
2. 論文標題 Fluorescent supramolecular mechanophores based on charge-transfer interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemical Communications	6. 最初と最後の頁 7937 ~ 7940
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D0CC03126G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Imato Keiichi, Nakajima Hidekazu, Yamanaka Ryota, Takeda Naoya	4. 巻 53
2. 論文標題 Self-healing polyurethane elastomers based on charge-transfer interactions for biomedical applications	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymer Journal	6. 最初と最後の頁 355 ~ 362
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41428-020-00432-4	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 4件/うち国際学会 3件）

1. 発表者名 Keiichi Imato
2. 発表標題 Force-Reporting and Self-Healing Materials Based on Charge-Transfer Interaction
3. 学会等名 2019 Hiroshima University-Pusan National University Joint Symposium on Sustainable Materials (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今任景一, 山中凌大, 中島英和, 武田直也
2. 発表標題 高分子材料に生じる力を検出可能な蛍光色素間の電荷移動相互作用に基づくメカノプローブの開発
3. 学会等名 2019年度 色材研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiichi Imato
2. 発表標題 Force-Reporting and Self-Healing Polymeric Materials Based on Charge-Transfer Interaction
3. 学会等名 The National Central University-Hiroshima University Joint Symposium 2019 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 今任景一
2. 発表標題 力や光に応答する機能性高分子材料の開発
3. 学会等名 2019年度 高分子・ハイブリッド材料研究センター (PHYM) 若手フォーラム (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Keiichi Imato, Ayane Sasaki, Ayumu Yamane, Ichiro Imae, Yousuke Ooyama
2. 発表標題 Thermally stable and photoresponsive molecular machines for manipulating polymer structures and properties
3. 学会等名 The 14th International Symposium on Organic Reactions and the 44th Symposium on Organic Electron Transfer Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 佐々木綾音, 今任景一, 今榮一郎, 大山陽介
2. 発表標題 熱安定な光応答性分子マシンを有する高分子の合成と評価
3. 学会等名 第69回高分子学会年次大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今任景一
2. 発表標題 電荷移動相互作用に基づく力に応答する機能性高分子材料の開発
3. 学会等名 2020年日本化学会中国四国支部大会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>今任景一 (Keiichi Imato) の個人ページ URL: <a href="https://kimato.info">https://kimato.info</a></p> <p>researchmap URL: <a href="https://researchmap.jp/keiichi_imato">https://researchmap.jp/keiichi_imato</a></p> <p>新化学技術推進協会 第8回新化学技術研究奨励賞 受賞</p> <p>2019年度色材研究発表会 優秀講演賞 受賞</p>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	大山 陽介  (Ooyama Yousuke)		

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	今榮 一郎  (Imae Ichiro)		
研究協力者	平井 智康  (Hirai Tomoyasu)		
研究協力者	佐々木 綾音  (Sasaki Ayane)		
研究協力者	山根 歩夢  (Yamane Ayumu)		
研究協力者	石井 祥  (Ishii Akira)		

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関