

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2021

課題番号：19K15629

研究課題名（和文）光加工性・光安定性・光学物性を並立する相反機能材料の開発

研究課題名（英文）Development of functional materials with conflicted properties of photoprocessability, photostability, and photofunctionality

研究代表者

正井 宏 (Masai, Hiroshi)

東京大学・大学院総合文化研究科・助教

研究者番号：70793149

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、白金錯体を架橋剤とするポリマーネットワーク材料を合成することで、光照射に対して安定な材料でありながらも、第二の刺激としての酸試薬の存在下では光加工性を示す材料を実現した。光と酸の協働的な反応によって材料のマクロ物性を制御し、光成形性、光脱着性を示すことが明らかとなった。さらに、本材料は本質的に光に安定であるため、光反応性を獲得しつつ、第二の刺激を除去した後、光機能の1つである発光性を両立する材料であることが示された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

光加工材料は材料をマイクロスケールで加工するための有用な技術であるものの、材料が光に不安定という本質的な問題点を抱えている。そのため紫外光によって材料が容易に変性するなど、材料を長期利用することが困難とされてきた。対して本研究は、加工時には光ともう一つの刺激を用いたデュアルアクティベーションによって光加工を行いつつ、加工後は片方の刺激を除去することによって、環境光に対する安定性や光物性を並立可能であった。これらは幾何的に複雑な延伸性や微細光特性を材料中に付与し、材料機能の高次元化を実現することが期待される。

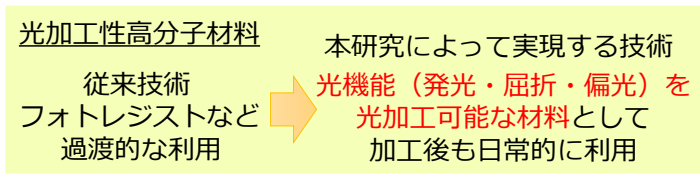
研究成果の概要（英文）：In this research, we developed polymer network materials bearing a platinum complex as a cross-linker. The polymer materials were stable to photoirradiation, whereas they were photoprocessable in the presence of an acidic additive as the second stimulus. Based on the unique reaction on the cross-linker, the macroscopic properties could be controlled with light and acid. Moreover, because of the photostability of the materials to light, the photoprocessed material could be utilized as luminescent materials, as an optical function, after removing the acid as the second stimuli.

研究分野：高分子材料

キーワード：光加工性 ポリマーネットワーク材料 発光 微細加工 ゲル 共役化合物

1. 研究開始当初の背景

光加工材料は材料をマイクロスケールで加工するための有用な技術であるものの、材料が光に不安定という本質的な問題点を抱えている。そのため紫外光によって材料が容易に変性するなど、材料を長期利用することが困難とされてきた(図1上)。本研究ではこの本質的な問題を解決するために、光のみではなく第二の刺激が共存する条件下でのみ開裂する分子を高分子中に導入する。加工時には光ともう一つの刺激を用いたデュアルアクティベーションによって光加工を行いつつ、加工後は片方の刺激を除去することによって、環境光に対する安定性や光物性を並立可能である。これによって、光加工技術で素材の特定の位置に対して形状・弾性・光物性を後天的にコントロールし、1つの材料に複数の力学・光物性をパターンニングしつつ、光に対して安定な構造材料を構築する。これらは幾何的に複雑な延伸性や微細光特性を材料中に付与し、材料機能の高次元化を実現する。



2. 研究の目的

本研究の目的は、従来トレードオフとされてきた相反機能を並立する新素材を開発することである。この実現のために、光に加えて第二の刺激(X)が共存する条件下でのみ反応が生じる特殊な分子群を高分子材料中に導入し、デュアルアクティベーションに基づく光加工(図1下)を行うことで、形状・弾性・光物性のマイクロパターンニング制御を実現する。これは加工後に刺激を除去することで、材料は高い光安定性と機能性を実現し、トレードオフとされてきた関係性を打開する。

3. 研究の方法

本研究では光に加わる第二の刺激として、安価で温和かつ除去が容易な酸という刺激に着目した。光のみではなく、酸の共存下でのみ開裂する分子を高分子中に導入する。加工時には光ともう一つの刺激を用いたデュアルアクティベーションによって光加工を行いつつ、加工後は片方の刺激を除去することによって、光に対する安定性を両立可能である。このような分子として、申請者は自身の研究の中で偶然見出した、共役骨格を有する白金アセチリド錯体に注目した。この有機金属錯体は申請者の研究によって、紫外線(UV)照射と塩化水素という2つの刺激存在下においてのみ、その結合開裂が劇的に加速するという効果が明らかとなった。本研究申請では、この金属錯体の反応性を汎用性の高分子材料の中に取り入れることで、先述したトレードオフ関係を解消する新規材料を開発する。

この応答性金属錯体を合成化学的手法に基づき合成する。錯体両端には高分子材料との反応点を構築することで、高分子材料中に導入する。高分子としては、ポリアクリル・ポリメタクリル酸メチルなど汎用性の高い骨格を採用し、光応答性錯体を少量添加することで光加工性を付与したゲルを得る。得られた材料に対して紫外線(UV)照射と塩化水素共存下で結合を開裂することで、材料ネットワークの切断や機能性部位の切断を行う。ネットワークを支える架橋点を部分的に切断した場合、架橋密度が変化しヤング率変化がもたらされる。これを意図した位置に作用させることで、形状変化や膨潤のプログラム化を後天的にもたらし技術の創成につながる。一方で、高分子側鎖が持つ発光部位を切除することで、光照射部位のみ選択的に発光性を制御可能となるなど、その汎用性は多岐に及ぶ。さらにフォトマスクを用いて光照射位置を制御することで、従来技術では困難な材料中の光物性に対する後天的パターンニングを実現する。このように1つの材料中に複数の力学・光物性をパターンニングしつつ、得られた材料から塩化水素を簡便に除去することで、光に対して安定な材料を構築する。光応答部位は塩化水素非存在下では光照射下であっても長期にわたって安定に存在するため、従来材料における相反性質を解消する新素材を実証する。

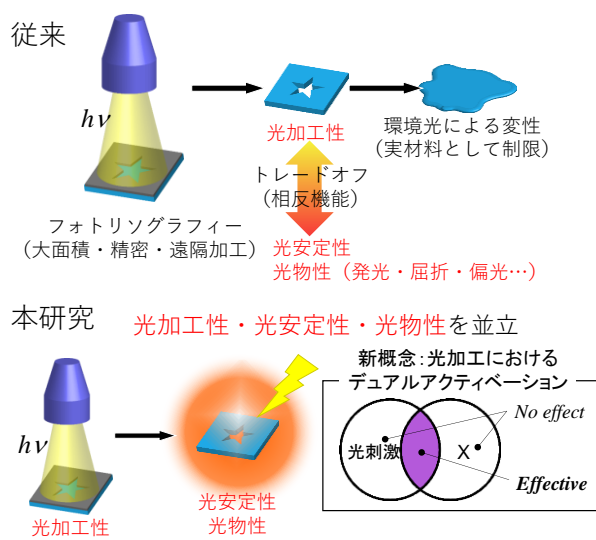
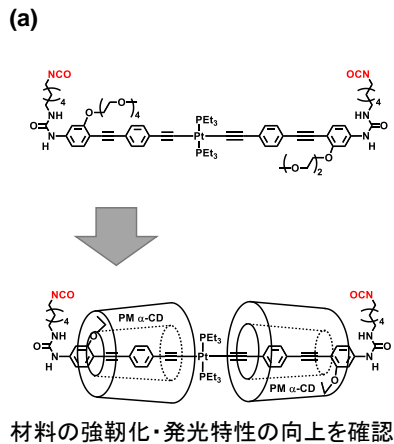


図1 従来型光加工性材料の問題点と本研究の概念図

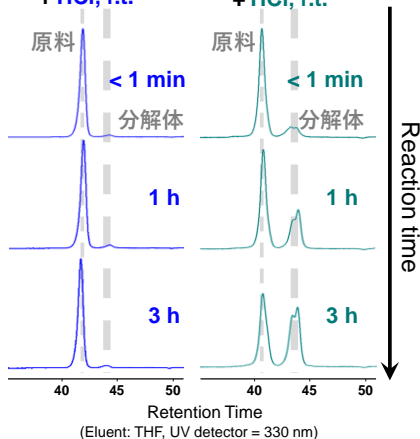
4. 研究成果

申請者は共役分子と遷移金属錯体を用いた研究を行う中で、白金錯体を用いた発光型 HCl ガスセンサ材料を開発した。このセンサは HCl によって白金アセチリド錯体が分解することを鍵としている。その際偶然にも、この白金アセチリド錯体分解反応が共役部位励起の光照射によって加速することを見出した。その一方で、本ユニットをポリマーネットワーク材料の架橋点として高分子材料へと導入した際に、酸単独の刺激に対する安定性が不十分であることが問題点として顕在化した。デュアルアクティベーションによる光加工を実証する上では、より定量的な解析が求められることから、材料は酸単独刺激に対する高い頑強性が要求される。そこで、酸単独刺激に対する安定性向上のために、環状構造を有する分子による立体的な保護を行った。これは過去の知見によって、材料の発光性や靱性を向上することが明らかとなっており (図 2a)、今回この技術を酸耐性向上のために用いることとした。

白金アセチリド錯体に対して、塩化水素存在下における安定性の評価を、サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用いて行った (図 2b)。立体保護を持たない錯体を塩化水素に 1 時間程度作用させたところ、錯体の分解に由来して小さなサイズの生成物が長保持時間領域に観測されたのに対して、環状分子で保護した架橋剤は、塩化水素存在下 3 時間以上安定に存在した。以上から、架橋剤は立体的な保護によって酸に対する安定性が向上し、酸と光を用いたデュアルアクティベーションの評価を定量的に行うことが可能となった。



(b) 保護された架橋剤 保護のない架橋剤



(c)

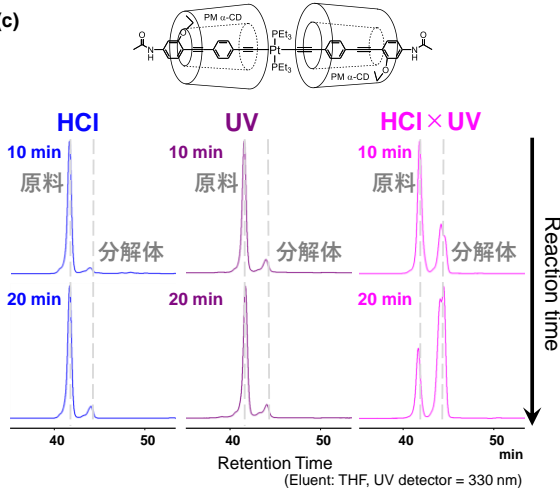


図 2 (a) 立体的な白金アセチリド錯体保護の概念図 (b) 保護の有無による酸単独刺激に対する安定性の差 (c) 化合物に対するデュアルアクティベーション効果

実際、架橋剤のモデル化合物に対して、酸刺激のみ、光刺激(365 nm 照射)のみ、酸+光刺激の 3 つの条件における変化を、先ほどと同様に SEC によって解析したところ、酸刺激のみ、光刺激のみに対しては 20 分後も分解はほとんど生じなかったのに対して、酸+光刺激に対しては劇的な分解が観測された (図 2c)。以上のことから、本ユニットを架橋剤として、ポリマーネットワーク材料におけるデュアルアクティベーションによる加工実証を行うこととした。

高分子母材としてはポリメタクリル酸メチルを選択し、白金アセチリド錯体を架橋剤とするポリマーネットワーク材料の合成を行った。メタクリル酸メチルモノマーに対して、0.1 mol% の割合で白金アセチリド錯体から成る架橋剤を混合し、重合開始剤として AIBN を用いたラジカル反応によって、ゲル材料を構築した (図 3)。このように特異な物性を示す機能性ユニットを、汎用材料母材に少量添加することで、高付加価値材料を与えることが可能である。

重合に伴う白金アセチリド錯体の環境変化を調べるため、 ^{31}P CP/MAS NMR 測定による解析を行った。ゲルを乾固させた固体に対して、 ^{31}P CP/MAS NMR スペクトルを測定したところ、カップリング値 $^1J(^{195}\text{Pt}, ^{31}\text{P}) = 2391 \text{ Hz}$ の単一ピークが 13.00 ppm に観測され、白金アセチリド錯体がゲル中に導入されたことが示された。即ち、ラジカル反応を伴うゲル化反応後においても、ポリマーネットワーク中で白金アセチリド錯体はその構造を保持していることが明らかとなった。

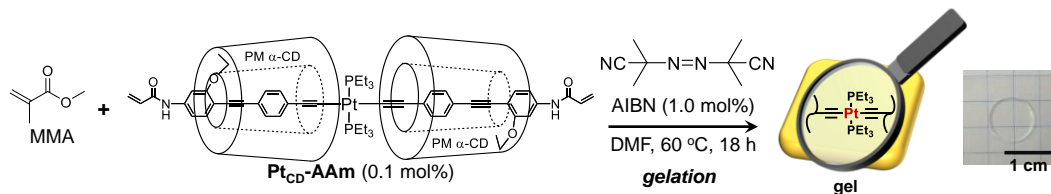


図3 デュアルアクティベーション可能なゲルの合成スキームとゲルの写真

続いて作製したゲルの刺激応答性を調べるため、酸もしくは光の単独刺激、または酸+光の二刺激を作用させ、その変化を調べた。ポリマーネットワーク材料の架橋点が切断された場合、ネットワーク網目サイズの増加に伴いゲル材料の膨潤度が上昇することが知られている⁸。従って、評価は次式から算出される平衡膨潤度 s を用いて行った。

$$s = Ms/Md \quad (Ms \text{ は膨潤時の質量、} Md \text{ は乾燥時の質量を示す})$$

図4aは、初期の膨潤度 s_0 で規格化されたゲルの規格化膨潤度 $S (= s/s_0)$ を縦軸、刺激作用時間を横軸に表す。365 nm 光を照射させた場合、20分にわたってゲル材料の S は1.1-1.2の値で一定であった。同様に、塩化水素溶液中 35 °C に加熱した条件下であっても、ゲル材料の S は約1.0の値で一定であった。対照的に、は酸+光の二刺激を同時に作用させた場合は、10分、20分にわたりゲル材料の S が1.8、2.5に増大した。このような膨潤挙動は、二刺激作用下においてのみ、架橋密度が低下したことを示している。

ここで膨潤度測定と同じ刺激作用時間において、ゲル材料を完全に乾燥させることにより、そのポリマーネットワークの質量を測定した(図4b)。刺激作用前と作用後におけるポリマー質量のパーセント比としては、二刺激作用下の場合は、質量は59%に低下した。これは、架橋部位の切断によってポリマー鎖が流出したことによる。このような変化は、架橋点切断による高分子網目サイズの増加が生じていることを支持している。

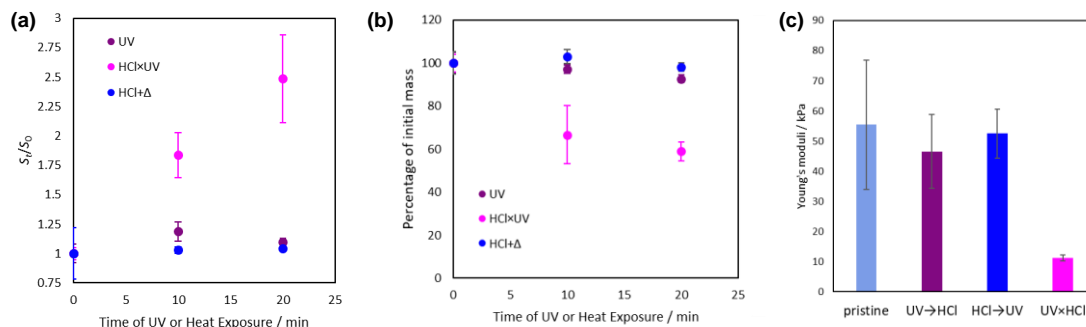


図4 (a) 刺激下におけるゲル材料の膨潤度変化 (b) 刺激下におけるポリマーネットワークの質量変化 (c) 逐次刺激・協働刺激におけるゲル材料の弾性率変化

デュアルアクティベーションに伴うマクロ物性の評価を、Stress-strain 曲線の測定によって行った。ゲルはマクロ物性として、ヤング率(E) = 55 ± 21 kPa、破断点歪み(ϵ) = $261 \pm 63\%$ 、破断点応力(σ) = 70 ± 10 kPa、そしてタフネス(U) = 111 ± 26 kJ m⁻³ の性質を有する。これに対して酸と光のデュアルアクティベーションを行ったところ、ゲルは $\epsilon = 198 \pm 30\%$ を保持しながらも、 $E = 11 \pm 1$ kPa、 $\sigma = 14 \pm 5$ kPa そして $U = 15 \pm 7$ kJ m⁻³ というそれぞれの物性値の統計的に有意な減少を示した。 E の減少に対応して、Mooney-rivlin プロットから調べた有効架橋密度は低下していたことから、この弾性率変化は架橋密度の減少に伴うものであることが実証された。

ここで、二つの異なる刺激条件を同時に作用させるのではなく、一刺激ずつ順次行うことで、刺激が逐次的に作用しているか、協働的に作用しているかを評価した。その結果、逐次的な刺激(光→酸、および酸→光)に対しては、ゲルは機械的特性を保持していることが明らかとなった(図4c)。従って本材料におけるデュアルアクティベーションは、光と酸の逐次的な作用ではなく、協働的な作用に基づくことが示された。このことは、本材料は光や酸の単独刺激に対して材料が化学的に変性せず、高い安定性を持つことを意味し、光安定性と光加工性という相反機能を実現する上で特筆すべき現象である。

上述した検討よりも長時間デュアルアクティベーション加工を行ったところ、膨潤度はさらに増加した。その一方で、一般的な光加工材料とは対照的に、光単独刺激に対しては高い安定性を持つことが明らかとなった。塩化水素存在下、平板ゲル材料の中央に対して局所的に光を照射し、デュアルアクティベーションを十分作用させたところ、架橋点の消失によるゾル化が観測された(図5a)。また、塩化水素存在下、円盤状のゲル材料の中央部に光を照射し、デュアルアクティベーションを行ったところ、中央部の局所的な膨潤によって円盤状材料はボウル状に変形するなど、材料形状のプログラム変化に成功した(図5b)。一方で、塩化水素非存在下では光照

射下であっても変形が生じないことから、光環境下で利用可能な材料に対する高次かつ微細な形状制御手法であるといえる。

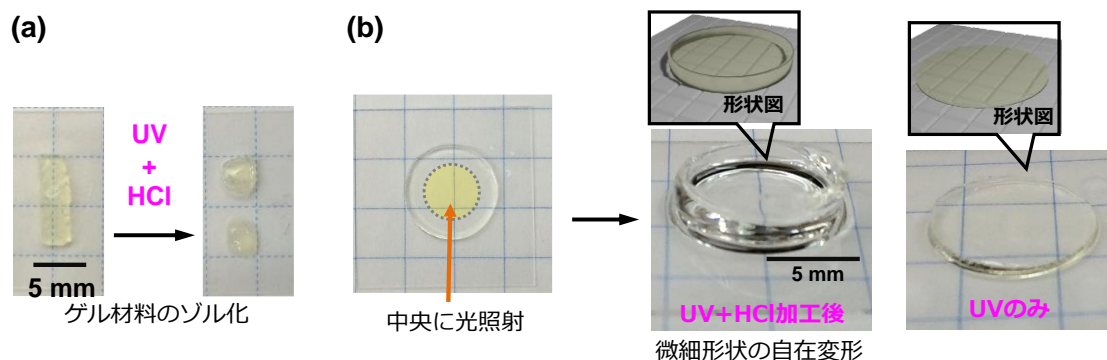


図 5 (a) デュアルアクティベーションによるゾル化 (b) デュアルアクティベーションによる材料微小形状のプログラム変形

デュアルアクティベーションを用いた光加工は、従来トレードオフとされてきた光安定性だけでなく、光加工と同じ光吸収に基づく光機能についても、両立可能にする。例えば光機能の1つである発光性は、一般的な光加工材料では材料の破壊につながるため、機能として相反する関係にある。対して本材料は、光は酸存在下でのみ材料加工を引き起こすことから、加工後は安定な光機能材料として利用可能という、既存系の問題を打開する材料である。

このことを実証するため、ゲル材料に対する発光性の直接的な光加工を行った。白金アセチリド錯体から成るゲル材料は、紫外光照射下、黄色に燐光発光を示す。一方でデュアルアクティベーションによって白金架橋点を切断した場合、ユニットは青色の蛍光発光を示す。そこでT字型のフォトマスクを作成し、部分的に光を照射することでデュアルアクティベーションを行ったところ、マスクパターンが転写され、材料が持つ発光性を直接光加工することに成功した(図 6a)。

また、光加工材料が本来両立しえない性能として、光重合性があげられる。光重合によって成形可能な材料は、遠隔からの、微細で温和な成型が可能である一方で、成型後の材料を同一波長で光加工することは原理上困難である。一方で本材料のデュアルアクティベーションは、その相反性を打開することが可能である。高分子母材のモノマーとして、ヒドロキシエチルアクリルアミドを選択し、白金アセチリド錯体から成る架橋剤と、光重合開始剤 HCPK を混合し、光照射下で重合反応を行うことで、ポリマーネットワークから成るゲル材料を得た。光重合によって合成した平板状の材料は、同一波長の光と酸のデュアルアクティベーションによって膨潤を伴う変形挙動を示した(図 6b)。光重合によって調製・成形可能な材料に対しても、同一波長の光照射に基づく光加工・光機能発現に成功した。光重合は光機能とは両立できない相反機能であり、本材料によってもたらされる新しい概念である。

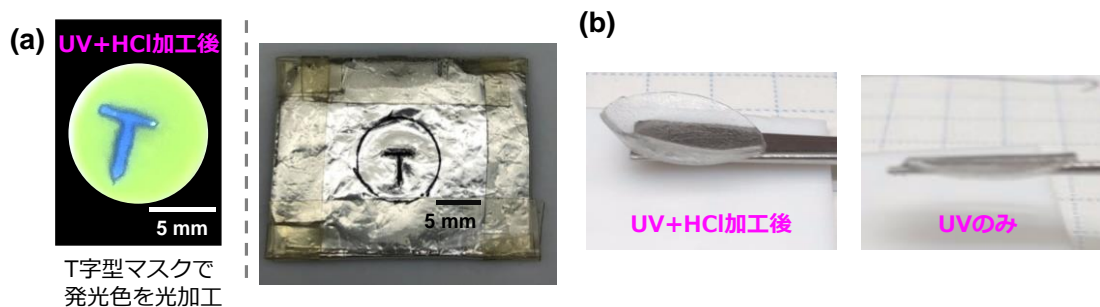


図 6 (a) デュアルアクティベーションによる発光性の光加工 (左: UV 照射下における発光 右: 使用したフォトマスクの形状) (b) 光重合によって得た材料に対する、デュアルアクティベーションによる光形状変化

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Miyagishi Hiromichi V., Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 15
2. 論文標題 Suppression of Undesirable Isomerization and Intermolecular Reactions of Double Bonds by a Linked Rotaxane Structure	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry An Asian Journal	6. 最初と最後の頁 1890 ~ 1895
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/asia.202000350	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 Ishino Saqura, Masai Hiroshi, Shimada Sotaro, Terao Jun	4. 巻 61
2. 論文標題 Change in the rate of pseudo[1]rotaxane formation by elongating the alkyl-chain-substituted diphenylethynylene linked to permethyl -cyclodextrin	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Tetrahedron Letters	6. 最初と最後の頁 152061 ~ 152061
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.tetlet.2020.152061	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 Liu Zihao, Li Xingxing, Masai Hiroshi, Huang Xinyi, Tsuda Susumu, Terao Jun, Yang Jinlong, Guo Xuefeng	4. 巻 7
2. 論文標題 A single-molecule electrical approach for amino acid detection and chirality recognition	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Science Advances	6. 最初と最後の頁 4365 ~ 4365
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1126/sciadv.abe4365	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 Russell Go M., Masai Hiroshi, Terao Jun	4. 巻 247
2. 論文標題 Platinum-acetylide crosslinkers for facile preparation of phosphorescent commodity polymer networks with defect-free chromophores	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Materials Letters	6. 最初と最後の頁 182 ~ 184
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.matlet.2019.03.123	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 Russell Go M., Inamori Daiki, Masai Hiroshi, Tamaki Takashi, Terao Jun	4. 巻 10
2. 論文標題 Luminescent and mechanical enhancement of phosphorescent hydrogel through cyclic insulation of platinum-acetylide crosslinker	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 5280 ~ 5284
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/C9PY00700H	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 Kaneko Shunichi, Masai Hiroshi, Yokoyama Takuya, Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Fujihara Tetsuaki, Tsuji Yasushi, Terao Jun	4. 巻 12
2. 論文標題 Complementary Color Tuning by HCl via Phosphorescence-to-Fluorescence Conversion on Insulated Metallopolymer Film and Its Light-Induced Acceleration	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Polymers	6. 最初と最後の頁 244 ~ 244
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/polym12010244	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Inamori Daiki, Masai Hiroshi, Tamaki Takashi, Terao Jun	4. 巻 26
2. 論文標題 Macroscopic Change in Luminescent Color by Thermally Driven Sliding Motion in [3]Rotaxanes	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry ? A European Journal	6. 最初と最後の頁 3385 ~ 3389
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/chem.201905342	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 Masai Hiroshi, Yokoyama Takuya, Miyagishi Hiromichi V., Liu Maning, Tachibana Yasuhiro, Fujihara Tetsuaki, Tsuji Yasushi, Terao Jun	4. 巻 11
2. 論文標題 Insulated conjugated bimetallopolymer with sigmoidal response by dual self-controlling system as a biomimetic material	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Nature Communications	6. 最初と最後の頁 408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41467-019-14271-2	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 遠田 雄大・坪田 隆之介・正井 宏・寺尾 潤
2. 発表標題 二種類の金属錯体テンプレートを鍵とする大員環カテナンの合成戦略
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 金子隆・ラッセル豪マーティン・正井宏・寺尾潤
2. 発表標題 光重合と光加工を両立したゲル材料の創製
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石川拓実・村田茉莉子・正井宏・岩井智弘・寺尾潤
2. 発表標題 右田-小杉-Stilleカップリング反応の紫外光照射による加速効果
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 島田聡太郎・宮岸拓路・正井宏・寺尾潤
2. 発表標題 [1]ロタキサン構造を用いたソルバトフルオロクロミック材料の光物性制御
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中川 智稀・石野 さくら・稲森 大貴・正井 宏・寺尾 潤
2. 発表標題 ビレン包接[3]ロタキサンにより架橋したゲルの
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 ラッセル豪マーティン・正井 宏・玉木 孝・寺尾 潤
2. 発表標題 被覆型架橋分子を用いたヒドロゲルにおける燐光特性・機械的特性の向上
3. 学会等名 第9回 CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 ラッセル 豪 マーティン・正井 宏・玉木 孝・寺尾 潤
2. 発表標題 求核剤による光刺激応答性スイッチング可能な発光性ゲルの開発
3. 学会等名 第68回高分子学会年次大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------