

令和 4 年 5 月 26 日現在

機関番号：12601

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2020～2021

課題番号：20K21218

研究課題名（和文）ポリフェロモンの創製

研究課題名（英文）Development of poly(pheromone)

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） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、連続的かつ持続的な高分子の分解反応を通じて高分子物質そのものがフェロモンへと変換されるポリフェロモン、およびポリフェロモンと組合わせて利用する高分子基材を開発することを目的とした。この目的を達成するために、特定のカメムシのフェロモンとされる γ -ブチロラクトン（BL）の開環重合によるポリ（BL）（P-BL）の合成、およびポリジメチルシロキサン（PDMS）由来の光応答性粘着剤を作製した。また、この光応答性PDMS粘着剤とP-BLとを複合化することができることが分かり、P-BLは光塩基発生剤存在下で光刺激を受けることで解重合し、BLを与えることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

農作物の安定供給は、人類存続の最重要課題の一つである。農作物の供給が不安定化する要因の一つに害虫被害がある。従来、害虫駆除には農薬が用いられてきたが、農薬に頼らない害虫防除法の開発は環境負荷を低減する観点から急務となっている。なかでもフェロモントラップは、害虫を誘引して設置箇所に集められるため農薬のように散布する必要がなく経済合理性に優れる。本研究結果によれば、天然分子としての害虫のフェロモン由来の環境にやさしい高分子を合成し、さらに意図したタイミングでこの高分子を分解してフェロモンを放出するという、フェロモントラップの究極の理想を追求できる意義がある。

研究成果の概要（英文）：This study aimed to develop a polypheromone in which the polymer itself is converted into a pheromone through a continuous and sustained depolymerization reaction, and an adhesion material to be used in combination with the polypheromone. First, we synthesized poly(γ -butyrolactone) (P-BL) by ring opening polymerization (ROP) of BL. Interestingly, BL is known as a pheromone of certain kind of stink bugs. We also successfully prepared a photoresponsive adhesive derived from polydimethylsiloxane (PDMS). A prototype pheromone trap was then prepared by combining P-BL with the photoresponsive PDMS adhesive. Upon photostimulation to the synthesized P-BL mixed with a photobase generator, depolymerization of P-BL effectively proceeded to generate BL.

研究分野：高分子化学

キーワード：開環重合 解重合 フェロモン フェロモントラップ

1. 研究開始当初の背景

農作物の安定供給は、人類存続の最重要課題の一つである。農作物の供給が不安定化する要因の一つに害虫被害がある。従来、害虫駆除には農薬が用いられてきたが、人体への影響と環境被害を引き起こすものがあり、農薬に頼らない害虫防除法の開発が切望されている。その一つに、農薬のように散布する必要がなく経済合理性に優れ、害虫を誘引して設置箇所に集められるフェロモントラップがある。フェロモントラップには、誘引効果を最適化するために微量のフェロモン分子を放出し続ける機能が求められている。ところが、一般に分子量が小さいフェロモン分子は蒸発しやすく、効果を持続させることが難しい。そこで、高分子基材とフェロモンを複合化したフェロモン製剤が開発されてきた。とりわけ、ポリ乳酸を基材とするフェロモントラップは、基材に生分解性があり環境調和性に優れる。また、原理的には構成要素全てが分解され、使用後の回収も必要としない特徴もある。しかしながら、ポリ乳酸を含むポリエステル類の多くは、高分子主鎖があらゆる箇所ランダムに分解するため、意図したタイミングで分解させることや、分解性を持続させることが困難だった。また設置箇所に集められた害虫を取り逃さないために粘着剤とともに用いられることが望ましいが、フェロモン分子の多くは液状であるため、高分子基材と複合化させる際の量が多いと安定性、成形性、あるいは粘着性が低下し、本来の物性を発揮できない問題があった。

2. 研究の目的

この問題を解決するために本研究では、天然のフェロモン分子を重合することで高分子としたポリフェロモンの合成、および連続的かつ持続的なポリフェロモンの分解によるフェロモン分子の生成という二つの研究を構想した。とくに、連続的かつ持続的なアンジッピング機構による解重合反応を経て高分子物質そのものがフェロモンへと変換されるような系の創出、およびフェロモントラップの構成要素であるフェロモン製剤と制御可能な粘着性を持つ高分子基材をそれぞれ開発することを目的とした。

3. 研究の方法

高分子の連鎖的分解反応に解重合反応がある。なかでも最も単純な五員環のラクトンである γ -ブチロラクトン (BL) の開環重合 (ROP) 体であるポリ (BL) (PBL) は、末端から連続的にモノマー単位が脱離するアンジッピング機構で速やかに解重合する (図1)。一方、害虫の中にはラクトンをフェロモンとして利用するものがある。さまざまな害虫のフェロモン分子の構造とその共通点を注意深く調べあげたところ、特定のカメムシは BL、カツオブシムシは ϵ -ヘキサノラクトン、さらにハネカクシは ϵ -ドデカノラクトンをフェロモンとして利用しており、さまざまな昆虫に共通したフェロモン分子の基本骨格としての五員環ラクトンの重要性が浮き彫りとなった。そこで、これら五員環ラクトン型の様々なフェロモン分子をモノマーとする ROP を実施した。

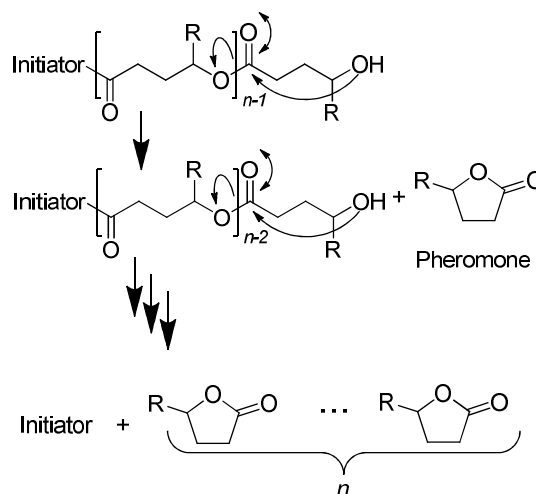


図1. アンジッピングによる解重合反応の機構

また、得られた高分子すなわちポリフェロモンの解重合性を調べ、持続的フェロモン放出というシナリオが成立しうることを検証した。具体的には、ポリフェロモンの合成およびポリフェロモンを製剤化するために不可欠な高分子基材の開発をそれぞれ以下の方法で進めた。

(1) フェロモン分子の ROP によるポリフェロモンの合成

本研究では、ポリフェロモンを合成するための候補となる様々な五員環ラクトンのなかから、特定のカメムシのフェロモンとして知られ、かつ最も基本的な構造をもつ BL に焦点を絞り、有機触媒存在下で BL の ROP によってポリフェロモンを合成した。ROP の実施にあたっては、仕込み比、重合溶媒、および重合温度などの重合条件を精査した。

(2) ポリフェロモンの解重合によるフェロモン分子の生成

五員環ラクトン由来の重合体は、モノマーである五員環ラクトンが熱力学的に極めて安定であるために解重合性に富むことで知られてきた。そこで、塩基存在下、室温においてポリフェロモンのプロトタイプである PBL の解重合を試みた。実施にあたっては、有機溶媒に溶解した PBL の溶液に対して塩基を添加する方法、および光塩基発生剤を添加したのちに光刺激を与えることで意図したタイミングで反応を開始させる方法、の2つのパターンを検討した。

(3) ポリフェロモン用高分子基材の開発

解重合反応の開始に光刺激を採用することで、自然界において無理なく及ぼすことのできる太陽光をフェロモン生成のトリガーとすることができる。しかし、ポリフェロモンの解重合には設置個所に害虫を集める効果を期待できる一方で、集めた害虫をその場に留める効果を期待できない。そこで集めた害虫を捕獲するために利用しうる粘着性のある高分子基材として、光応答性ポリジメチルシロキサン (PDMS) の作製を検討した。

4. 研究成果

まず、有機触媒として 1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エン (TBD) または 1-シクロヘキシル-3-フェニル尿素アニオンを用いた BL の ROP を検討し、重合条件の精査を経て分子量および分子量分布の制御された P BL を合成することに成功した。BL の ROP は平衡重合であることから、一般に重合時間が長くなると分子量分布は広がる。本研究で合成した P BL の分子量分布も重合時間が長くなると広がったが、重要なことに 3 時間の重合で得られた P BL の分子量分布はサイズ排除クロマトグラフィ (SEC) による分析から 1.05 と算出され、極めて狭い分子量分布であることが分かった。続いて、有機溶媒に P BL を溶解させて塩基を添加することで解重合反応の条件に付したところ、P BL は速やかに分解して BL を与えた。そこで、意図したタイミングで光刺激に応答して解重合が進行するよう反応を制御する目的で、光塩基発生剤を用いた解重合反応を検討した。その結果、光照射に伴って TBD を生成する 2-(9-オキソキサンテン-2-イル)プロピオン酸 1,5,7-トリアザビシクロ[4.4.0]デカ-5-エンを光塩基発生剤に用いた場合に無溶媒下での解重合反応の進行が認められた。これらの結果から、カメムシ類のフェロモンであるとされる BL を原料とするポリフェロモンの合成に成功した。また、光塩基発生剤を用いることにより解重合の開始を制御することに成功し、意図したタイミングでカメムシ類のフェロモンを放出させる方法論の開拓に至った。

一方、高分子基材として粘着剤への実績が豊富なポリジメチルシロキサン (PDMS) に由来する光応答性粘着剤についても開発を進めた。PDMS 粘着剤の開発にあたり、PDMS に簡便に光応答性を賦与できる電気化学的

な高分子形状の操作を達成した (M. Oka, S. Honda, *Commun. Chem.*, 4, 130, 2021)。また、構造が明確で鎖長の揃った分岐 PDMS を前駆体に網目の形成を試みたところ、強い粘着性を持つエラストマー状の光応答性網目状 PDMS を得ることができた (図 2a)。このエラストマーの光照射下・光非照射下での粘弾性を測定したところ、光刺激を受けることで貯蔵弾性率 (G') が大幅に低下することが分かった (図 2b)。また、この素材の光非照射下における状態は、分子量をコントロールすることで液体状態からゴム状態まで幅広く粘弾性を制御することができ、いずれも光照射によって G' を低下させることが分かった。

(M. Oka, H. Takagi, T. Miyazawa, R. M. Waymouth, S. Honda, *Adv. Sci.*, 8, 2101143, 2021)。網目状高分子は一般に不溶不融ゆえに、一旦生成すると物性を改変することはできないとされてきた。しかし、本研究を通じて、我々の開発した材料は光刺激によって網目が可逆的に切断されるため (図 2c 上)、自在に粘弾性を制御できる利点があることが分かった。

これらの光応答性網目状 PDMS には、フェロモンに誘引されて飛来した害虫を捕獲する粘着シ

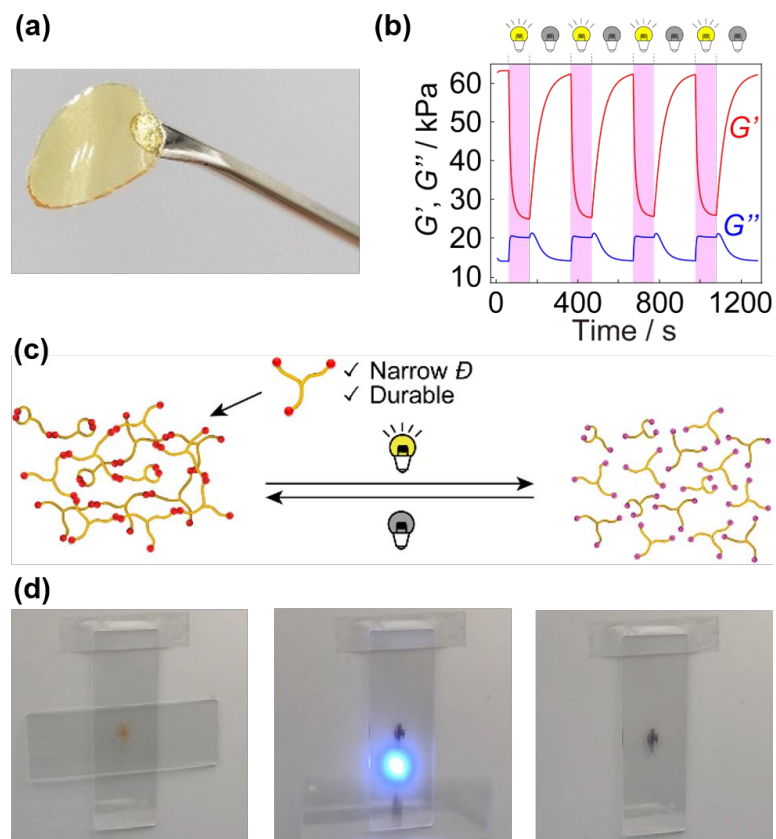


図 2. 光応答性網目状 PDMS の (a) エラストマー状である様子を表す写真、(b) 光照射・非照射下における粘弾性試験、(c) 網目構造が可逆的に切断される様子を表すイメージ図、(d) 光応答性網目状 PDMS を粘着剤に 2 枚のガラスを貼り付け、光を照射することで剥離させた過程を表す写真。

これらの光応答性網目状 PDMS には、フェロモンに誘引されて飛来した害虫を捕獲する粘着シ

ート型高分子基材としての応用可能性を十分に期待できる。また、捕獲された害虫が絶命したのちに光刺激によって粘着性を低下させ、剥離・再利用できる可能性を期待できる。そこで、光刺激に伴う光応答性網目状 PDMS の粘着性の変化を調べた。まず、光応答性網目状 PDMS を介して 2 枚のガラスを貼り付けたところ、強い粘着力により 2 枚のガラスはそのまま保持された (図 2d 左)。次に、光応答性網目状 PDMS で貼り付けられた部分に光を照射したところ (図 2d 中央)、手前のガラスが直ちに剥離・落下した (図 2d 右)。この一連の過程には繰り返し性があるうえに、剥離・再利用する際の光の波長を光塩基発生剤による P BL の解重合反応を開始するための波長と揃えることも可能であった。すなわち、光応答性 PDMS 粘着剤と P BL との複合化により粘着性を損なうことなく“再活性化”できるフェロモントラップを作製できることが分かった。

以上、本研究を通じて当初の目標であった高分子物質そのものがフェロモンへと変換される新たな系の創出と、フェロモントラップのプロトタイプの実験が達成された。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 1件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Ji Yue, Oka Minami, Honda Satoshi	4. 巻 1
2. 論文標題 Recyclable Heterogeneous Radical Generators Toward In Flow Polymer Elaboration System	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Chemistry-Methods	6. 最初と最後の頁 12 ~ 16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/cmt.202000016	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 Oka Minami, Honda Satoshi	4. 巻 158
2. 論文標題 Synthesis of photoresponsive cyclic poly(dimethyl siloxane)s from monodisperse linear precursors	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Reactive and Functional Polymers	6. 最初と最後の頁 104800 ~ 104800
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.reactfunctpolym.2020.104800	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 Ji Yue, Oka Minami, Honda Satoshi	4. 巻 12
2. 論文標題 Synthesis of reversibly photocleavable pseudo-ladder polymers	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Polymer Chemistry	6. 最初と最後の頁 4621 ~ 4625
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1PY00646K	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 Oka Minami, Honda Satoshi	4. 巻 4
2. 論文標題 Electrochemical topological transformation of polysiloxanes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Communications Chemistry	6. 最初と最後の頁 130 ~ 130
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s42004-021-00570-7	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 Oka Minami, Takagi Hideaki, Miyazawa Tomotaka, Waymouth Robert M., Honda Satoshi	4. 巻 8
2. 論文標題 Photocleavable Regenerative Network Materials with Exceptional and Repeatable Viscoelastic Manipulability	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Advanced Science	6. 最初と最後の頁 2101143 ~ 2101143
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/advs.202101143	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 該当する

1. 著者名 Honda Satoshi, Ikuta Naoya, Oka Minami, Yamaguchi Shuhei, Handa Shinya	4. 巻 43
2. 論文標題 Cyclic Perfluoropolyether: Distinct Film Formability and Thermostabilization Upon Recyclable Cyclic?Linear Topological Transformation	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications	6. 最初と最後の頁 2100567 ~ 2100567
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202100567	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 Oka M., Honda S.	4. 巻 23
2. 論文標題 Topology reset, reshuffling, and reconstruction of synthetic elastomers	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials Today Chemistry	6. 最初と最後の頁 100727 ~ 100727
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mtchem.2021.100727	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5件 (うち招待講演 5件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 本多智
2. 発表標題 分子鎖の切断と再形成に立脚した動的な高分子機能の創出
3. 学会等名 第69回高分子討論会 (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本多智
2. 発表標題 高分子形状の反復操作に基づく機能物質の創製：SF 映画に触発されて
3. 学会等名 第173回東海高分子研究会講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 本多智
2. 発表標題 高分子形状操作に基づく動的機能物質の創製
3. 学会等名 20-1超分子研究会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 岡美奈実，本多智，水上雅史，栗原和枝
2. 発表標題 環・鎖トポロジ-変換に基づく光解体性シリコーン粘着剤の開発
3. 学会等名 SMILEcoみやぎ プロジェクト シンポジウム 2021（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Satoshi Honda
2. 発表標題 Reset, reshuffling, and reconstruction of topologies of polymers for the tuning of material functions
3. 学会等名 2022 Japan-Taiwan Bilateral Polymer Symposium（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Satoshi Honda, Minami Oka	4. 発行年 2022年
2. 出版社 SPRINGER NATURE	5. 総ページ数 436
3. 書名 Topological Polymer Chemistry	

〔出願〕 計3件

産業財産権の名称 イミダゾール二量体骨格を有する架橋剤、及び当該架橋剤を含むポリマー	発明者 本多智、季悦、岡美奈実	権利者 東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-3441	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 フルオロポリエーテル化合物	発明者 本多智、生田直也、山口修平、半田晋也、山内昭佳、岸川	権利者 東京大学、ダイキン工業株式会社
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-126704	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

産業財産権の名称 高分子化合物	発明者 松尾綾野、ジレレノ、曾我部敦、本多智、岡美奈実	権利者 株式会社資生堂、東京大学
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-207537	出願年 2021年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------