

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：33924

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18991

研究課題名（和文）可変長高分子セグメントを用いた人工筋肉の創出

研究課題名（英文）Artificial Muscle by a Polymer Segment with Variable Length

研究代表者

小門 憲太（Kokado, Kenta）

豊田工業大学・工学（系）研究科（研究院）・教授

研究者番号：40600226

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、筋肉のように伸縮自在な材料を生み出すことを目的とし、高分子ゲルに関する二つのアプローチによってこの課題に取り組んだ。一つは多孔性結晶の構成要素を繋ぐことで精緻なゲルを合成する手法であり、結合形成のモンテカルロシミュレーションを可能にする系の開発によってネットワーク高分子の精製の有様が精密に予測できるようになった。もう一つは可変長高分子セグメントという考え方で新たなモノマーを設計し、外部刺激によって長さを変えられる高分子の合成に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機化学やナノテクノロジーの発展によって原子を精密に配置する技術が日々進歩しているが、より大きなメソスコピック領域では途端に難しくなるのが現状である。筆者らが開発した手法によって精密に原子が配置されたネットワーク高分子を作れるようになれば、生体が作り出すような精緻な複雑系を設計することも可能になると考えられ、非常に微細な原子配置の設計によってメソスコピックあるいはマクロスコピックな物性を階層的に制御できるようになることが期待できる。

研究成果の概要（英文）：Artificial material which can stretch and contract like a muscle is one of a challenging object in the field of polymer chemistry. In this study, the author addressed this issue by using two approaches to polymer gels. The first one is a method to synthesize sophisticated gels by linking the components of porous crystals, metal-organic frameworks (MOFs), and the development of a system that enables Monte Carlo simulations of bond formation enabled to precisely predict the nature of the formation of network polymers. The other is the design of new monomers based on the concept of variable-length polymer segments, and the author successfully synthesized polymers whose length can be changed by external stimuli.

Translated with DeepL.com (free version)

研究分野：高分子化学

キーワード：刺激応答性 高分子ゲル

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

高分子ゲルは体積相転移に伴う大きな膨潤収縮挙動を示すために筋肉様ソフトマテリアルにうってつけの素材と考えられ、実際にアクチュエータへの応用に関して膨大な量の研究が行われてきた。しかしほとんどの研究ではゲルを二種類張り合わせて片側の収縮によって平板状のゲルが曲がる設計であり、仕事の様式のバリエーションに乏しいことは明らかであった。平板電極に挟み込んだゲル由来のアクチュエータもこれに相当する。

筋肉の収縮の機構を考えると、筋肉ではアクチンとミオシンのフィラメントが入れ子状になって一軸方向に配向しており、入れ子の重複部分の長さが化学物質(Ca^{2+})の侵入によって変わることによって収縮を達成している。高分子ゲルとして分子構造を見ると、一軸方向の配向という非常に精緻な構造を有していることと、長さが変わる部分構造を有していることが重要であると考えられる。

2. 研究の目的

本研究では筋肉のように化学力学変換を可能とする高分子ゲルを創出することを目的とし、2つのアプローチによってその達成を試みた。1つ目は内部の分子構造を非常に精緻なものとするべく、多孔性結晶を用いた高分子ゲル合成を行い、そのネットワーク形成について実験とシミュレーションの両面から考察を行うという手法である。2つ目は可変長高分子セグメントという考え方を用い、長さが変わるモノマー単位を有する高分子鎖を合成し、これをゲルに組み込むことで刺激応答性ゲルを合成するという手法である。これらの手法を用い、新規な高分子ゲル合成法の開拓に取り組んだ。

3. 研究の方法

多孔性結晶を用いた高分子ゲル合成法とシミュレーションの詳細について述べる。筆者らはこれまでに2',5'-ビス(アジドメチル)-*p*-ターフェニルジカルボン酸(Az_2tpdc)を有機配位子、亜鉛(II)イオンや銅(II)イオン、ジルコニウム(IV)イオンなどを金属イオンとして用いた金属有機構造体(Metal-Organic Framework, MOF)の結晶作製を行い、外部から細孔内へ多官能性アルキニル化合物を導入することでアジド-アルキンのクリック反応を経て有機配位子同士の架橋を行う「結晶架橋法」を開発し、多面体ゲルや異方伸縮ゲルなどの合成を報告してきた。一方で、外部から導入する分子を二官能性のジアルキニル化合物にした場合は線状高分子が形成されるので、MOFを分解して核磁気共鳴(NMR)やサイズ排除クロマトグラフィ(SEC)による分析を行うことができ、反応率や重合度を直接的に測定することができる。また、架空の格子点を組み立てておき、それらから反応相手をランダムに2つ選ばせる結合形成のモンテカルロシミュレーションを行うことも可能であり、実験結果と比較することができる。そのような試行を行ったところ、結合形成シミュレーションが予想した重合度は実験と良い一致を示すことが明らかとなった。また、用いる結晶系を変えることで最近接の有機配位子の数が変わることになり、重合を行った際の重合度も変わってくるが、シミュレーションに用いる結晶格子を変えても同様の結果が得られることも明らかになった。これらの結果により、線状高分子の形成を正確に予測することができる系の確立ができたが、この系をそのままネットワーク高分子に適用できるかという点、そこには問題があった。結合形成シミュレーションは固定されたモノマーから結合を出すことを想定しており、外部から導入するモノマーが2官能性であればシミュレーションを行うことは何ら問題ないのだが、外部から導入するモノマーが3官能性以上になった時には系が複雑になりすぎてシミュレーションを適用できなくなるのである。そこで、4官能性の有機配位子である2',3',5',6'-テトラキス(アジドメチル)-*p*-ターフェニルジカルボン酸(Az_4tpdc)を新たに合成し、これをネットワーク高分子の架橋点として用いることを着想した。 Az_4tpdc は反応点を4つ有しているので、固定されたモノマーでありながら架橋点になることができる。

4. 研究成果

結合形成シミュレーションによってネットワークの形成度合いについて調べた。結合形成のシミュレーションには反応相手を4つ選べる「架橋点」を0-100%の任意の割合(r_4)で混合した。格子モデルはMOFを形成しやすい酸化ニオブ(NbO)型を採用した。反応相手をモノマーは2つ、架橋点は4つ選ぶ。 NbO 型格子では全ての格子点において最近接モノマーが4つなので、架橋点は全ての最近接モノマーに向かって手を差し伸べるということになる。同時に相手からも選ばれた場合のみ結合を形成し、その他の場合は選択を解除する。モノマーは3本、架橋点は4本結合を形成したら反応終了とし、 $100 \times 100 \times 100$ の格子において50回ほど選択を行うと全体的に反応が終了する。結合形成シミュレーションの結果、架橋点含有率が6%以上で形成されたクラスタがパーコレートすることが明らかになった(図1)。ここでいうパーコレートとは結晶のある面から違う面まで一つのクラスタで繋がれた状態に達することを言う。また、パーコレート点(6%)においては最大クラスタ占有率が48%程度であったが、 r_4 が上昇するにつれて最大クラスタ占有率は急激に増加し、 $r_4=20\%$ で95%程度となった。20%以上の r_4 においては最大クラスタ占有

率は緩やかに上昇し、100%に漸近する結果となった。

この結合形成シミュレーションの結果は実際の実験系ではどうなるかを確かめるために、実際にMOFを作製して結晶架橋を行った。亜鉛(II)イオンを金属イオンとして選び、Az₂tpdcとAz₄tpdcを任意の割合で混合してMOFを作製した。粉末X線回折測定の結果、得られたMOFはいずれも同系の結晶構造を有していることが明らかになった。また、分解してNMR測定を行い、Az₂tpdcとAz₄tpdcの比(r_4)を測定したところ、仕込み比とほぼ同じ割合でMOFに導入されていることが明らかになり、シミュレーションと同様の実験を行う素地がこれでできあがった。得られたMOFの細孔にジアルキニル化合物であるCL2を導入してクリック反応を行い、続いて酸性条件下での加水分解反応を行ったところ、Az₄tpdcが7%以上含まれているMOFは立方体形状のゲルを与えたのに対し、それ未満のAz₄tpdc含有率では全てが溶解する結果となった。つまりゲル化点の r_4 が7%であり、これは結合形成シミュレーションの結果と非常に良い一致を示している。また、 r_4 が上昇するに従ってゲルの膨潤度が小さくなった。これは架橋反応の進行によって架橋密度が上昇したことによると考えられる。流出した有機配位子を紫外可視吸収測定によって、また金属イオンを誘導結合プラズマ発光分析(ICP)によって定量し、ゲル分率を算出したところ、 $r_4=20\%$ までは急激にゲル分率が上昇し、20%以上の r_4 においてはゲル分率は緩やかに上昇し、100%に漸近する結果となった。これは結合形成のシミュレーションとほぼ一致する結果であり、モノマーや架橋剤を固定することでネットワークの形成を精度よく予想できる系の確率に成功したと言える。

本研究成果についてはWiley-VCH社のMacromolecular Rapid Communications誌に掲載された¹。

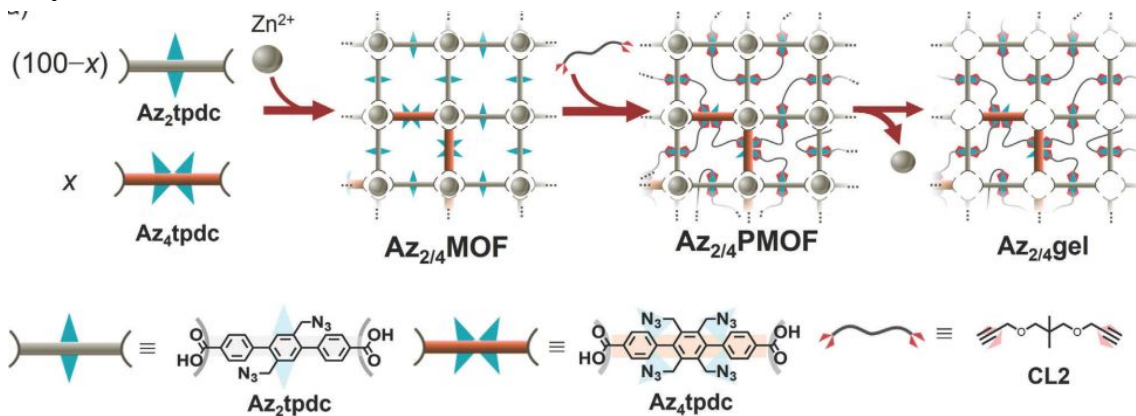


図2. 本研究の実験系、用いた有機配位子や架橋剤の分子構造。

<引用文献>

1. Anan, S.; Kokado, K.; Sada, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2024**, *Early View*, DOI: 10.1002/marc.202400058

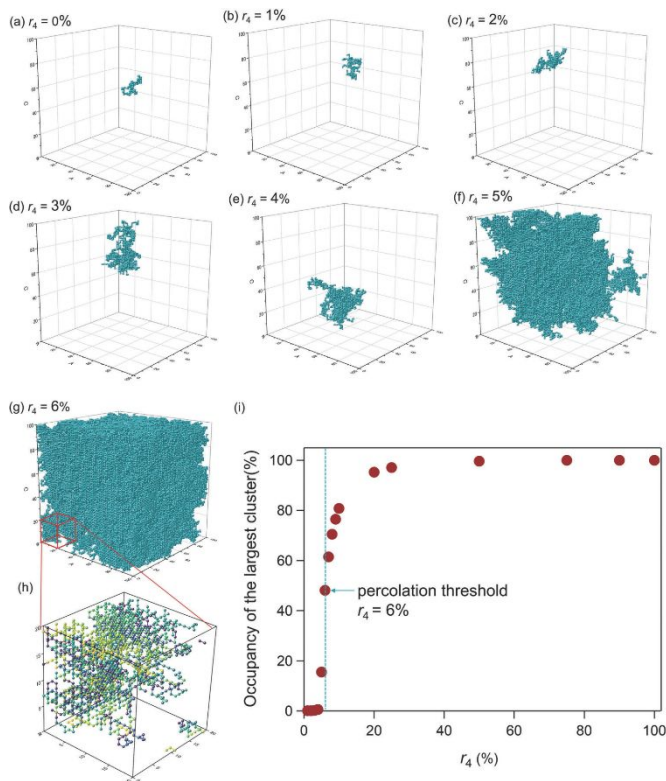


図1. (a)-(h) ネットワーク高分子の結合形成シミュレーションを可視化した図。(i) パーコレート点と最大クラスタ占有率。

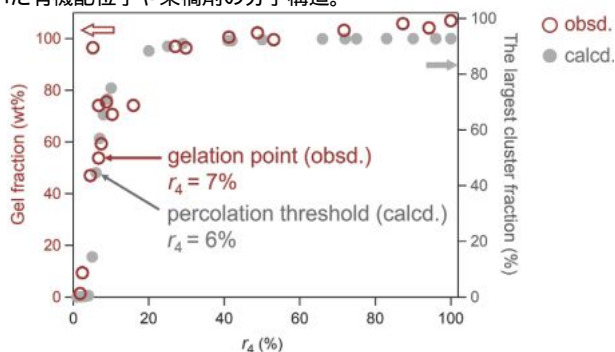


図3. 結合形成シミュレーションと実験系の比較。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6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 Anan, Shizuka; Kokado, Kenta; Sada, Kazuki | 4. 巻 45 |
| 2. 論文標題 Predictable Synthesis of 3D Polymer Networks Using Crystal Component-Linking | 5. 発行年 2024年 |
| 3. 雑誌名 Macromolecular Rapid Communications | 6. 最初と最後の頁 2400058 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/marc.202400058 | 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 小門憲太, 阿南静佳, 佐田和己 | 4. 巻 97 |
| 2. 論文標題 多孔性結晶から創り出す機能性高分子材料 | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 科学と工業 | 6. 最初と最後の頁 279-286 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし | 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 小門憲太, 阿南静佳, 佐田和己 | 4. 巻 50 |
| 2. 論文標題 結晶の構成要素を繋ぐ高分子材料合成法の開発 | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 熱測定 | 6. 最初と最後の頁 110-115 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.11311/jscta.50.3_110 | 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 Li, Simin; Takahashi, Kiyonori; Huang, Rui-Kang; Xue, Chen; Kokado, Kenta; Hoshino, Norihisa; Akutagawa, Tomoyuki; Nishihara, Sadafumi; Nakamura, Takayoshi | 4. 巻 35 |
| 2. 論文標題 Multifunctional Triggering by Solid-Phase Molecular Motion: Relaxor Ferroelectricity, Modulation of Magnetic Exchange Interactions, and Enhancement of Negative Thermal Expansion | 5. 発行年 2023年 |
| 3. 雑誌名 Chemistry of Materials | 6. 最初と最後の頁 2421-2428 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.chemmater.2c03552 | 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 Wang, Ximeng; Sunaga, Sokuro; Kokado, Kenta; Sada, Kazuki | 4. 巻 223 |
| 2. 論文標題 Swelling Behavior of Lipophilic Polyelectrolyte Gels in Organic Solvents-Water or Sea Water Binary Mixtures | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Macromolecular Chemistry and Physics | 6. 最初と最後の頁 2100505 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/macp.202100505 | 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 Kawai, Kentaro; Ikeda, Kazuki; Sato, Akane; Kabasawa, Akira; Kojima, Masahiro ; Kokado, Kenta ; Kakugo, Akira ; Sada, Kazuki ; Yoshino, Tatsuhiko ; Matsunaga, Shigeki | 4. 巻 144 |
| 2. 論文標題 1,2-Disubstituted-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine-3,6-dione as a Dynamic Covalent Bonding Unit at Room Temperature | 5. 発行年 2022年 |
| 3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society | 6. 最初と最後の頁 1370-1379 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.1c11665 | 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8件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 1件)

| |
|-------------------------------------|
| 1. 発表者名 阿南静佳、小門憲太 |
| 2. 発表標題 ポリウレタンとMOFの複合化による力学特性の向上 |
| 3. 学会等名 日本化学会第104春季年会 |
| 4. 発表年 2024年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 小門憲太 |
| 2. 発表標題 結晶の構成要素を繋ぐ高分子合成法の開発 |
| 3. 学会等名 CREST/さきがけ「トポロジー」領域 連携公開シンポジウム (招待講演) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 Kenta Kokado |
| 2. 発表標題 Crystal Component Linking of Porous Crystals for Controlled Polymerization and Network Formation |
| 3. 学会等名 2023 Taiwan-Japan Bilateral Polymer Symposium (TJBPS) (招待講演) (国際学会) |
| 4. 発表年 2023年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 斉藤空知、田中佑磨、深谷直紀、池内和忠、松岡慶太郎、谷野圭持、小門憲太、佐田和己 |
| 2. 発表標題 キラルなシンジオタクティックスチレン3量体の合成と伸長 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 小門憲太、高橋仁徳、中村貴義、本山幸弘 |
| 2. 発表標題 多置換配位子を用いた金属有機構造体の合成と結晶内での反応 |
| 3. 学会等名 第71回高分子討論会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 斉藤空知、田中佑磨、深谷直紀、池内和忠、谷野圭持、小門憲太、佐田和己 |
| 2. 発表標題 キラルなシンジオタクティックスチレントリマーの合成 |
| 3. 学会等名 第71回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2022年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 王 超, 薛 晨, 黄 瑞康, 高橋 仁徳, 小門 憲太, 中村 貴義 |
| 2. 発表標題 ジスルフィド結合を含む新規レドックス応答性ポリマーの合成 |
| 3. 学会等名 第15回分子科学討論会2021 |
| 4. 発表年 2021年 |

| |
|--|
| 1. 発表者名 久保田 美羽, 小門 憲太, 佐田 和己 |
| 2. 発表標題 フッ素系混合溶媒における様々な有機高分子の温度応答性の発現 |
| 3. 学会等名 第70回高分子学会年次大会 |
| 4. 発表年 2021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 |
|---------|---------|
| | |