

整理番号	H28-J-062	報告者氏名	本多 智
------	-----------	-------	------

研究課題名

光刺激により固化・液状化を繰り返すナマコ様高分子ソフトマテリアルの創製

<代表研究者> 機関名：東京大学 職名：助教 氏名：本多 智

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

生命の究極の機能の一つに動的な変形がある。物質の変形には、一方では外的摂動によって準安定な状態間を遷移し、他方では狙った外的摂動以外では超えられないエネルギー障壁を要する。このような系にヒントを与える生物にナマコがいる。ある種のナマコは海水から取り出されると流動化するが海水中に戻すと元に戻る。この機構は、

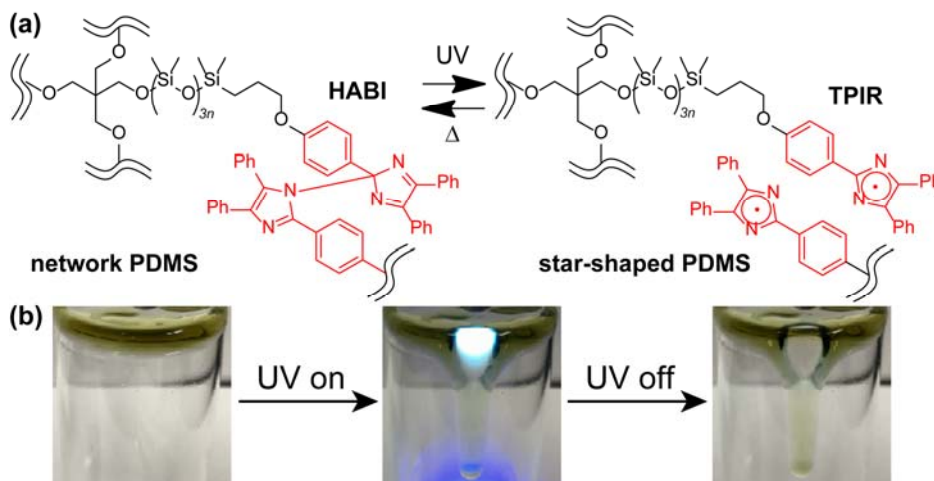


図1. (a) 網目状・星型 PDMS の構造 (b) 網目状 PDMS への UV 照射の有無による流動性の変化

コラーゲン繊維の架橋/解架橋によるとされている。このことに着想を得、研究代表者らは光刺激で切断・再生可能な共有結合を含む原子団（ヘキサアリアルピイミダゾール：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1a左）。続いて、365 nmのUV（UV₃₆₅）照射によるHABIの開裂に伴うトリフェニルイミダゾリルラジカル（TPIR）対の生成と、TPIR同士の再結合に立脚した物質の流動化・非流動化を期待して非流動性の網目状PDMSにUV₃₆₅を照射した。その結果、末端TPIR型星型PDMSを生成して流動することを突き止めた（図1b）。この研究結果は、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の流動性を大胆に変化させた世界で初めて成果となった。また、この成果によって研究を飛躍的に進めることができ、照射する光の波長を切換えることで網目の形成と切断を制御できる高分子材料も合成にも成功した。さらに、液状PDMSへのUV₃₆₅照射によって貯蔵弾性率（G'）を30000倍以上に増大させ、254 nmのUV（UV₂₅₄）照射によってほぼ流動状態にまで戻るPDMS材料の創製にも至った。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

論文発表

1. Photo-triggered solvent-free metamorphosis of polymeric materials
S. Honda, T. Toyota, *Nature Commun.*, 8, 502, 2017 (査読有り、PDF 添付)
Highlights:
 - (1) 日本経済新聞、「東大、光刺激を与えるたびにナマコのように繰り返しドロドロになる高分子を合成」(2017年9月11日)
https://www.nikkei.com/article/DGXLRS456760_R10C17A9000000/
 - (2) OPTRONICS ONLINE, 「東大、光で繰り返しドロドロになる高分子を合成」(2017年9月15日)
<http://www.optronics-media.com/news/20170915/48260/>
 - (3) 日本経済新聞、「光当てるたび軟らかく 硬さ変わる高分子材料」(2017年9月18日)、
<https://www.nikkei.com/article/DGKKZO2123420017092017TJM000/>
 - (4) 科学新聞、「光刺激だけでドロドロに・新規高分子材料」(2017年9月22日)
 - (5) Materials Liquefied by Light, *Synfacts*, 13, 1144, 2017
 - (6) Chem-Station スポットライトリサーチ、光刺激に反応して形状を変化させる高分子の合成 (2017年10月)、<https://www.chem-station.com/blog/2017/10/polymate.html>
 - (7) academist Journal 研究コラム、まるでSFの世界? - 光刺激の有無で流れる、固まる、変形自在な物質の創出 (2017年10月)、<https://academist-cf.com/journal/?p=6093>
2. Synthesis of Star-Shaped Poly(n-Butyl Acrylate) Oligomers with Coumarin End Groups and Their Networks for a UV-Tunable Viscoelastic Material (査読有り、PDF 添付)
S. Honda, N. Tanaka, T. Toyota, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 56, 9–15, 2018
Highlight:
 - (1) Front Cover (表紙への採用) : *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* (DOI: 10.1002/pola.28910)
3. 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
本多智, 豊田太郎, *化学*, 73, 40–44, 2018 (印刷中) (招待有り、公表後送付予定)
4. Photocontrolled network formation and dissociation with coumarin end-functionalized branched poly(dimethyl siloxane)s
S. Honda, T. Toyota, 2018, *accepted* (査読有り、公表後送付予定)

学会発表

口頭

1. ○S. Honda, T. Toyota, Isothermal reversible softening and hardening of polymer gels and networks based on photo-triggered repeatable macromolecular architectural transformation, 254th ACS National Meeting & Exposition, Washington D.C., Aug. 2017.
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、愛媛大学、2017年9月
3. ○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、幕張メッセ、2017年5月
ポスター
1. ○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、幕張メッセ、2017年5月

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

研究目的

溶媒を含む有機分子の混合物が外部刺激によって流動・非流動化する現象は、物理ゲルが示すゲル状態とゾル状態*との可逆的な変化にみられるように古くから知られてきた。現在では、外部刺激によってゲル-ゾル間の状態変化を誘起可能な刺激応答性ゲルも報告されている。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問題がある。この問題を解決するために、揮発性のイオン液体を利用してゲルの物性を制御する研究も登場した。実用化の観点では、イオン液体が高価である点を克服できるような材料・用途設計が必要となるだろう。一方、ゲル材料のように溶媒を含まなくとも、物質は固液相転移に伴って流動化・非流動化する。固液相転移は一般に熱刺激で引き起こされるが、最近、光応答性のアゾベンゼンを複数含む低分子物質が光刺激で固液相転移することが見出されて以来、盛んに研究されている。アゾベンゼンは、光刺激によってトランス体とシス体との間で立体配座が変化（光異性化）する。トランス体は平面的な立体構造であるために分子同士が配列しやすく結晶状態となる。他方でシス体は折れ曲がったような立体構造となるために分子同士の配列が乱され融解する。こうした物質は、溶媒を利用することなく流動化・非流動化する点で注目に値する。また熱刺激は周囲に伝わるため局所的に及ぼすことが難しいが、光刺激には意図したタイミングで局所のみ作用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。それに対して高分子物質は、多数のモノマーが連結して分子鎖が絡み合うことで本来的に粘弾性を示す。言い換えれば、分子鎖の連結や絡み合いをうまく制御することが出来れば、物質の流動化・非流動化とともに粘弾性をも制御出来る可能性がある。ごく最近、アゾベンゼンを側鎖に持つ高分子に光刺激を与えると、流動状態を制御できることが報告された (Zhou et al. *Nat. Chem.*, 9, 145–151, 2017)。この高分子のガラス転移温度は、アゾベンゼン側鎖がトランス体だと室温よりも高く、シス体に光異性化すると室温よりも低くなる。この高分子物質の登場によって、溶媒成分を用いることなく流動・非流動状態を切り換えられることに加え、粘弾性をも制御出来るようになった。ところが、この高分子の流動化・非流動化は、アゾベンゼン側鎖の光異性化によるため、側鎖の改変を通じた更なる機能化の余地がほとんど残されていない。

側鎖に改変の余地を残し、高分子種によらずに適用可能な汎用的な方策によって、光刺激による物質の流動・非流動化と粘弾性制御を実現できないか？この発想の飛躍を可能にすると考えたのが、生物の構造や機能の工学応用を目指す試みである生物模倣技術であった。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。その一つに、分子アーキテクチャを巧みに変換してマクロな変形・駆動を生み出す生物とも言えるナマコがいる。ある種のナマコは、海水から取り出されて力学的刺激を受けると流動化し、また海水に入れると非流動化して最終的には元の形にまで戻る。ナマコの流動化・非流動化に要する時間は数分程度とされており、なかなか“動かない”見た目とは裏腹に物質の応答として考えると速い。最近、ナマコの流動・非流動機構は、コラーゲン繊維の架橋・解架橋による網目の切断と生成に基づく本川らによって説明された。ナマコは水を含むゲル状態で流動化・非流動化するが、網目の切断と生成は原理的には溶媒成分を含まずとも成立しうる。そのためには、第一に非架橋時に流動性を持つ高分子が必要となる。筆者は、シリコン材料の一つであるポリジメチルシロキサン (PDMS) に着目した

(図 2)。PDMS はシリコンオイルやグリースとして利用されているように流動性があり、その架橋体はシリコンゴムとして知られるように流動性はない。またシリコン材料は、側鎖や末端の改変を通じて容易に機能化され、それらは変成シリコンとして工業化されている。さらに、シリコン材料は、耐熱性、耐候性、耐光性、光透過性、および耐寒性などに優れ、流動化・非流動化の繰り返し

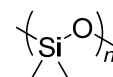


図 2. PDMS の構造

に伴う材料の劣化も少ないと期待される。シリコン材料に流動化・非流動化機能を実装することは、産業化の観点でも大きな意味を持つと言って過言ではない。第二に、網目を繰り返し切断・再生させるための反応が必要となる。筆者は、数ある分子の中でヘキサアリアルビイミダゾール (HABI) 類の光反応に着目した。HABI に 365 nm の紫外光 (UV_{365}) を照射するとイミダゾール環の間の結合が開裂してトリフェニルイミダゾールラジカル (TPIR) 対を生じる (図3)。

この反応で生じる TPIR は酸素存在下でも安定だが、 UV_{365} の照射をやめると他の TPIR と再結合して HABI に戻る。HABI のフォトクロミズムは 1960 年に林らにより報告された。その後阿部らによって報告された HABI の高速フォトクロミズムは現在でも精力的に研究されている。それに対して筆者は、HABI の光反応を PDMS からなる網目の切断・再生に応用すれば、光刺激にตอบสนองして自在に流動化・非流動化する高分子物質の創製が可能になると考えた。

この研究構想を実現するために本研究では、流動的な星型高分子と非流動的な網目状高分子との間でアーキテクチャを自在に組み換えることで、溶媒成分に頼ることなく等温的に流動化・非流動化するナマコ様ソフトマテリアルを創製することを目的とした。

研究経過

まず、ペンタエリスリトールを開始剤とするヘキサメチルシクロトリシロキサン (D3) の開環重合 (ROP) とクロロジメチルシランによる停止反応、それに次ぐ 4-アリロキシベンズアルデヒドとのヒドロシリル化、さらにベンジルとの Debus-Radziszewski イミダゾール合成により HABI の前駆体である 2,4,5-トリフェニルイミダゾール (Lophine) を分子鎖末端に持つ星型 PDMS ($star-PDMS_{Lophine}$) を合成した (図4 上・中段)。また、 $star-PDMS_{Lophine}$ の末端のイミダゾール環をフェリシアン化カリウム存在下でおだやかに酸化することで分子鎖末端を 2,4,5-トリフェニルイミダゾールラジカル

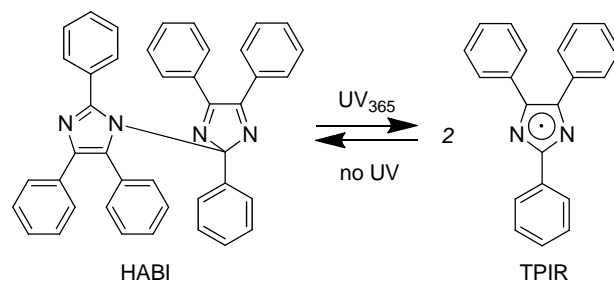


図3. HABI への UV_{365} 照射による TPIR の生成と TPIR 同士の再結合による HABI の再形成

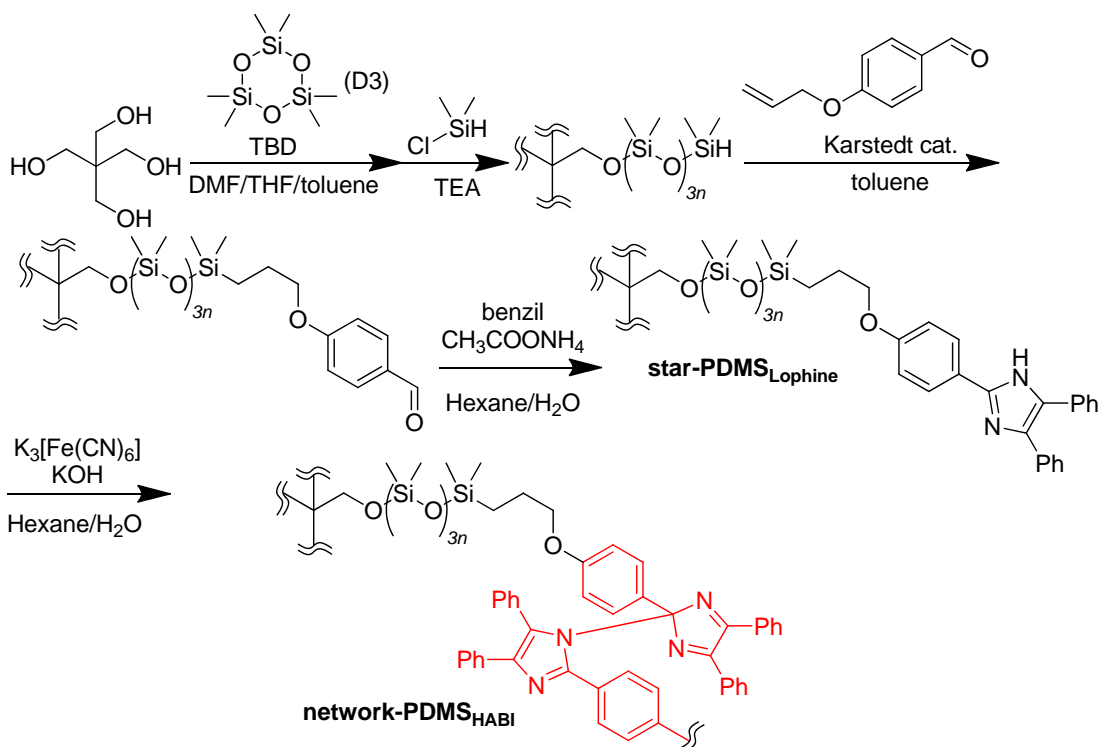


図4. 網目 PDMS 前駆体 ($star-PDMS_{Lophine}$) の合成

(TPIR)に変換し、続く TPIR 同士の再結合による HABI 形成を通じて network-PDMS_{HABI} を合成した (図4 下段)。得られた network-PDMS_{HABI} への UV 照射に伴う物性の変化、とりわけ粘弾性の変化を調べた。

一方、HABI の光反応によれば、光刺激を与えている間のみ網目が切断され、光の照射をやめると網目が再生することになる。そこで、クマリンの光二量化反応に基づき照射する光の波長を 365 nm と 254 nm (UV₂₅₄) とで切替えることで網目の形成と切断を制御できる高分子材料も合成し、UV 照射に伴う物性の変化を調べた。

研究結果・考察

標的化合物である network-PDMS_{HABI} は star-PDMS_{Lophine} を前駆体に収率良く合成された。ここで network-PDMS_{HABI} には流動性がなく、前駆体である star-PDMS_{Lophine} にはシリコンオイルのような流動性があったことから、反応後に網目が形成されたことが強く示唆された。そこで、network-PDMS_{HABI} をサンプル瓶に入れた状態で倒立させ

(図5 左)、試料に UV₃₆₅ を照射したところ、照射部分のみが流動した。また、流動部分が流れ落ちたことで材料の深部にも UV₃₆₅ が届くようになり、最終的には UV₃₆₅ の照射領域に円形の穴があいた状態となった (図5 中央)。さらに、UV₃₆₅ の照射をやめると流動性がなくなりその場で固まった (図5 右)。また UV₃₆₅ の照射時には、流動した部分が青色を呈していたが時間の経過に伴い元の薄い黄緑色に戻った。この色の変化は、溶液において HABI から TPIR が生成する際に示す吸収スペクトルの変化と対応し、UV 照射によって無溶媒下でも star-PDMS_{TPIR} が生成することを示している。その後、UV の照射をやめると最終的には再び流動性うとともに材料全体が薄い黄緑色に戻った。この結果は、UV₃₆₅ 照射によって生成した star-PDMS_{TPIR} が、照射をやめると無溶媒下でも TPIR 間の再結合によって network-PDMS_{HABI} を生成することを示している

続いて、network-PDMS_{HABI} の流動状態の変化を定量的に粘弾性測定によって調べた。すると UV₃₆₅ を照射した部位においては網目の切断によって貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') がともに急激に低下することが分かった (図6)。また UV₃₆₅ の照射をやめると、10 分程度で G' および G'' とともに UV₃₆₅ 照射前と同程度にまで戻ったことから、網目の再生が起きることも直接的に示された。さらに、これらの変化に伴う温度の影響を調べるために、試料の温度も同時に測定したところ 25 °C で一定していた。このことは、網目の切断と再生が光刺激のみによって



図5. network-PDMS_{HABI} への UV₃₆₅ 照射によって流動性が変化した様子の写真

また UV₃₆₅ の照射時には、流動した部分が青色を呈していたが時間の経過に伴い元の薄い黄緑色に戻った。この色の変化は、溶液において HABI から TPIR が生成する際に示す吸収スペクトルの変化と対応し、UV 照射によって無溶媒下でも star-PDMS_{TPIR} が生成

することを示している。その後、UV の照射をやめると最終的には再び流動性うとともに材料全体が薄い黄緑色に戻った。この結果は、UV₃₆₅ 照射によって生成した star-PDMS_{TPIR} が、照射をやめると無溶媒下でも TPIR 間の再結合によって network-PDMS_{HABI} を生成することを示している

続いて、network-PDMS_{HABI} の流動状態の変化を定量的に粘弾性測定によって調べた。すると UV₃₆₅ を照射した部位においては網目の切断によって貯蔵弾性率 (G') および損失弾性率 (G'') がともに急激に低下することが分かった (図6)。また UV₃₆₅ の照射をやめると、10 分程度で G' および G'' とともに UV₃₆₅ 照射前と同程度にまで戻ったことから、網目の再生が起きることも直接的に示された。さらに、これらの変化に伴う温度の影響を調べるために、試料の温度も同時に測定したところ 25 °C で一定していた。このことは、網目の切断と再生が光刺激のみによって

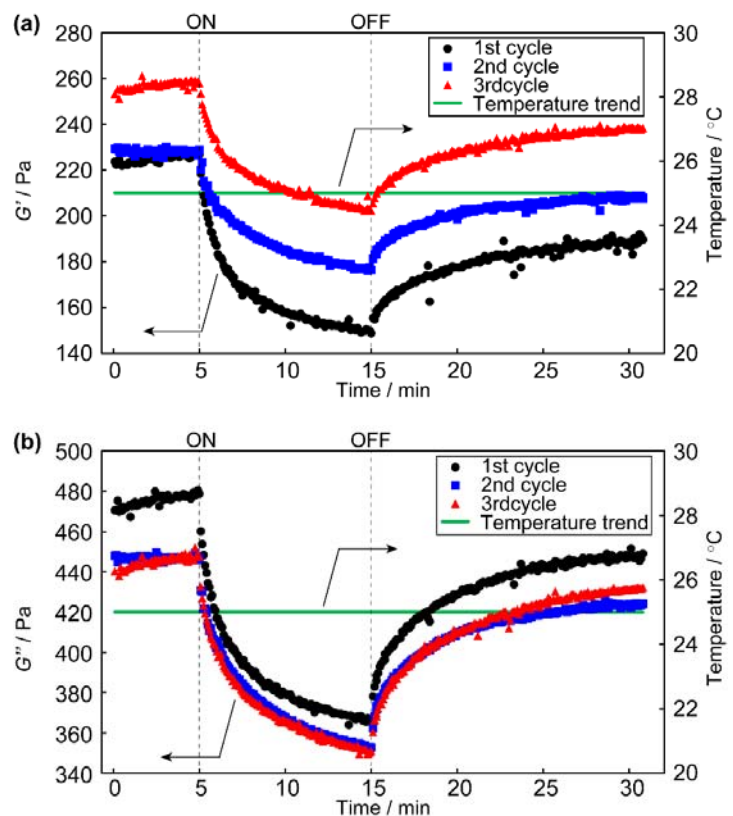


図6. network-PDMS_{HABI} への UV₃₆₅ 照射の有無による G' および G'' の時間変化

誘起されたことを強く支持する。これらの研究結果によって、意図した部分のみを流動化・非流動化させることができ、かつ粘弾性をも制御可能な新物質の開発に至った (S. Honda, T. Toyota, *Nature Commun.*, 8, 502, 2017)。

さて、network-PDMS_{HABI}は、HABIの光反応に基づいており、光刺激を与えている間のみ網目が切断される。そこで、クマリンの光反応に基づき、網目の切断と生成とをUV₃₆₅とUV₂₅₄の照射で制御するコンセプトを提案した(図7)。この分子設計では、ポリアクリル酸ブチル由来の網目の生成と切断による粘弾性の変化を無溶媒下かつ等温的に制御することができることが分かった (S. Honda, N. Tanaka, T. Toyota, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 56, 9–15, 2018)。

さらに最新の研究結果では、このコンセプトを分岐状-網目状PDMS間の高分子アーキテクチャ変換に展開することにも成功した(図8)。すなわち、高分子鎖末端にクマリンを持つ分岐状PDMSを新規に合成した。驚くべきことにこの高分子にUV₃₆₅を照射したところ、 G' が元の分岐PDMSに比べて30000倍以上も大きくなることを突き止めた。続いてUV₂₅₄を照射すると G' が G'' と同程度にまで小さくなり非常に柔らかい状態を取り戻せることも分かっている (S. Honda, T. Toyota, 2018, *accepted*)。

このように、網目切断・生成反応の鍵を握る化学種だけでなく、網目の切断によって生成する高分子の形状も粘弾性の変化に大きく影響する点は興味深い。このことはナマコの機能にヒントを得た高分子設計および材料設計が普遍的で汎用的であることを示しているばかりでなく、高分子ならではの設計の多様性を生かしてより高次の機能を材料に付与することができる可能性をも示唆する。今後、側鎖を様々に改変することで高次の機能を持つ新素材を開発すべく検討を続けている。

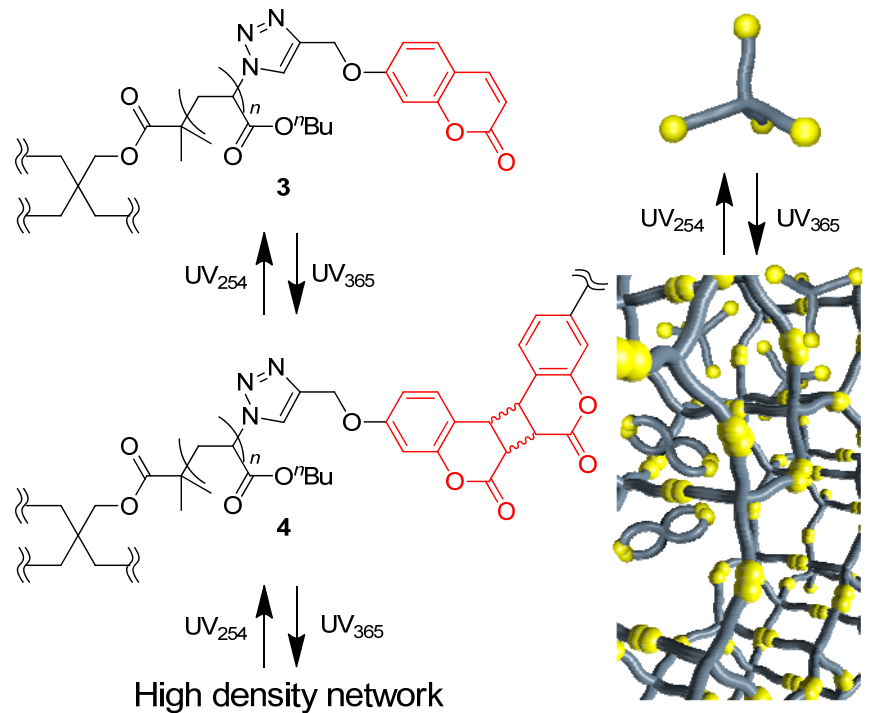


図7. 末端クマリン型星型ポリアクリル酸ブチルへのUV₃₆₅の照射による網目の生成と続くUV₂₅₄の照射による網目の切断制御

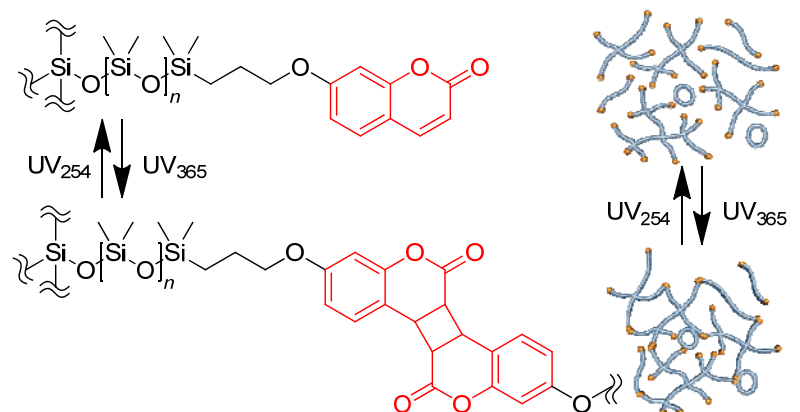


図8. 末端クマリン型分岐状PDMSへのUV₃₆₅の照射による網目の生成と続くUV₂₅₄の照射による網目の切断制御