

1. 氏名	今任 景一
2. 所属機関	広島大学 大学院先進理工系科学研究科
3. 研究題目	熱安定型分子マシンの開発とゲルアクチュエーターへの応用

4. 研究の目的:

外部刺激のインプットに対して機械的な動きをアウトプットする「分子マシン」は、アクチュエーターなどのスマート材料への利用が期待され、大きな注目を集めている。代表例に、2016年のノーベル化学賞を受賞した Prof. Feringa らの分子モーターがある (図 1)。光+熱で一方向のみに回転するという「精密な」動きを特徴とし、これまでに数多く分子モーターが開発されてきた。このような分子マシンをナノ～マクロスケールで超階層的に緻密に組み上げることができれば、生体組織のような画期的なマクロスケールの人工材料も可能になるが、現時点の人類の技術は実現には程遠い。さらに、軽量・柔軟・易加工などの特徴から社会

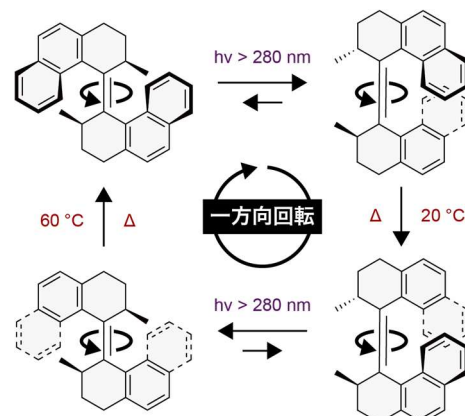


図 1. 分子モーターの一例。

のあらゆる場所に利用され、分子マシンの応用が特に期待される高分子材料には、上述の「精密さ」は不要と考えられる。ゴムやプラスチック、樹脂などの多くは無秩序なアモルファスで、無機材料のように完全に規則的な 100%結晶性の高分子材料は存在しない。つまり、高分子材料に用いる分子マシンには、動きの「精密さ」よりも「大きさ」や「速さ」、「刺激選択性」などが重要と言える。

本研究では、熱に対して安定で、光のみに対して高い異性化率で大きな機械的動きを生じる新たな分子マシン、ヒンダードスティッフスチルベン (HSS) を開発し、ゲルアクチュエーターに応用することを目的とした (図 2)。

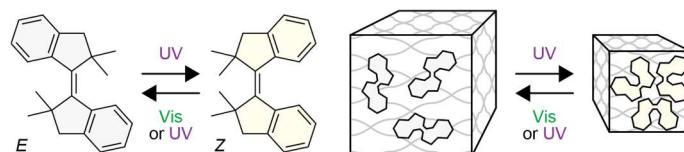


図 2. HSS の光異性化とゲルアクチュエーター。

5. 研究の内容(手法、経過、評価など。書ききれない場合には、同一様式のページを追加してください。):

本研究では、次の 3 項目を段階的に実施した。**【1】** HSS と類似分子のスティッフスチルベン (SS) の合成と比較評価および重合可能な HSS の合成、**【2】** HSS を有する直鎖状高分子の合成と構造変換、**【3】** HSS を有する架橋高分子の合成と体積変換。各実施項目について、内容を簡単に述べる。

【1】 図 3 に示す SS と HSS-1 を合成して E 体と Z 体の各異性体を単離し、光異性化と熱異性化、機械的動きを分光測定と計算により詳細に解析して比較した。光異性化の光源は、波長幅が狭く、高い照度の LED (ピーク波長: 300、365、385、405 nm) を用いた。結果として、E→Z と Z→E の最大の光異性化率は、SS ではそれぞれ約 70% と約 100% であった一方、HSS-1 ではともに約 90% であった。また、SS のジメチルスルホキシド (DMSO) 溶液を 140 °C に加熱しても両異性体ともに熱異性化が見られなかった一方、HSS-1 では両異性体ともに熱異性化が進行し、特定の平衡状態 (E 体が約 70%) に達した。解析の結果、HSS-1 では不安定な Z 体から E 体への熱異性化の活性化エネルギーが SS よりは低いものの一般的な分子スイッチと比較して極めて高く、半減期は室温で約 1000 年であることを見出した。

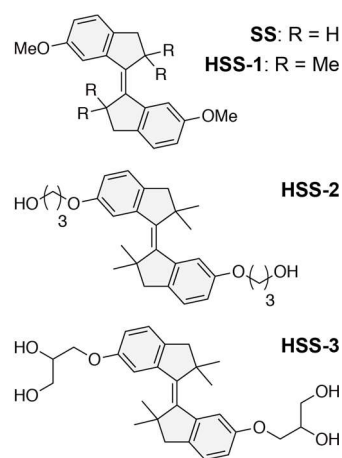
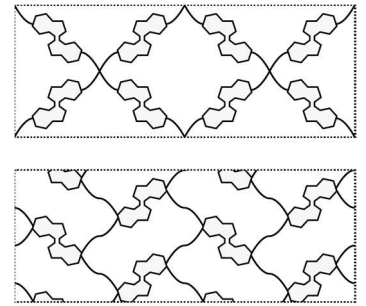
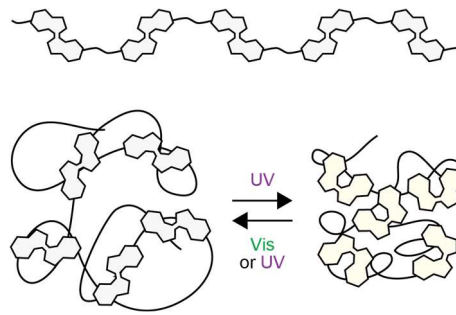


図 3. 合成した SS と HSS.

さらに、密度汎関数理論 (DFT) 計算を用いて異性化に伴う末端炭素間距離の変化を算出したところ、**HSS-1** は **SS** や一般的な分子スイッチよりも大きな変化 (機械的動き) を示すことが明らかになった。



続いて、**HSS-1** の OMe 基を脱保護して露出させた OH 基から一級および二級 OH 基を付加し、重合可能な **HSS-2** と **HSS-3** を合成した。

[2] **HSS-2** と両末端 NCO 基モノマー (ヘキサメチレンジイソシアネート、HDI) との重付加により、主鎖に複数の HSS を有する直鎖状高分子を合成した (図 4)。サイズ排除クロマトグラフィー (SEC) を用いて、導入した HSS の光異性化による高分子の分子量 (流体力学的半径) の変化を評価したところ、 $E \rightarrow Z$ への光異性化に伴って減少し、 $Z \rightarrow E$ への光異性化に伴って増加して元に戻る挙動が観測された。つまり、HSS の光異性化により高分子鎖の広がり可逆的に膨潤・収縮することが明らかになった (図 4)。構造変化の詳細な解析を目的に、SPring-8 での小角 X 線散乱 (SAXS) 測定も実施したが、解析はまだ完了していない。

図 4. 主鎖に複数の HSS を有する直鎖状高分子と光異性化による構造変化。

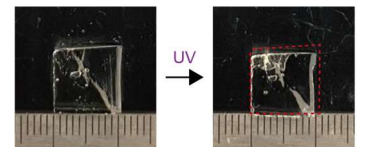
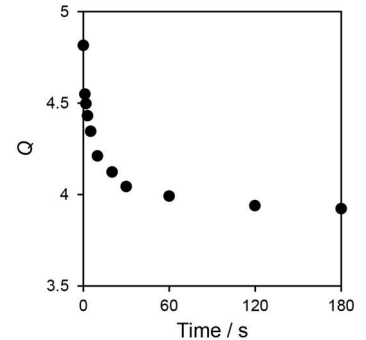


図 5. HSS を有する架橋高分子と光異性化による重量膨潤度と体積の変化。

[3] **[2]** と同様の方法で、**HSS-2** と HDI、スペーサーのポリエチレングリコール (PEG)、4 つの OH 基を有する架橋剤を用いた共重合により、架橋点間に HSS を有する架橋高分子を合成した (図 5)。得られた架橋高分子を DMSO で膨潤させてゲルとし、300 nm の LED 光 (0.4 mW cm^{-2}) を照射したときの重量膨潤度 ($Q = (W_{\text{wet}} - W_{\text{dry}}) / W_{\text{wet}}$ 、 W_{wet} : 膨潤状態の重量、 W_{dry} : 乾燥状態の重量) と体積の変化を評価した。光照射に伴って Q は徐々に減少し、最大で 19% 減少することがわかった (図 5)。この変化は見た目の体積でも確認することができ、目的とした HSS のゲルアクチュエーターへの応用に成功した。同様に架橋剤の **HSS-3** と HDI、PEG を用いた共重合により、HSS を架橋点に有するゲルの合成にも成功したが、体積変化などの評価はまだ行っていない (図 5)。

6. 研究の成果と結論、今後の課題:

本研究では、HSS が熱に対して極めて安定で、光のみに対して高い異性化率で大きな機械的動きを生じることを明らかにし、HSS をゲルアクチュエーターに応用して機能することを実証した。

今後の課題は、HSS の置換基の立体障害や電子的効果が光異性化や熱異性化、機械的動きに及ぼす影響の解明や主鎖に複数の HSS を有する直鎖状高分子の構造変化の詳細な解析、ゲルアクチュエーターの詳細な評価などが挙げられる。特に SPring-8 での SAXS 測定の解析と **HSS-3** を用いたゲルの評価は、途中まで行えているため、今後できるだけ早く完了させたい。

7. 成果の価値

7.1 学術的価値:

近年、生体・人間中心への科学技術の傾向からソフトロボット学が注目されている。新学術領域研究(2018–2022年度)も発足した学術的・社会的に重要な非常に学際的な領域である。本研究の「やわらかな」ゲルアクチュエーターはその中心的な材料であり、実用に適した機能を示すことが期待できるため、開発できれば化学分野だけでなく、生物学・情報科学・物質科学・機械工学・電子工学などの多分野で大きな波及効果が期待できる。

7.2 社会的価値:

現在使用されているロボットは産業用で「かたい」金属などでできている。高分子材料や生体組織でできたソフトロボットは「やわらかい」ため、人間のような動きができ、また人間を傷つけずに共存できる。AIなどの科学技術の発展により人間の作業がロボットに置き換えられると言われているが、それはソフトロボットの発展なくしてあり得ない。そのため、本研究で開発するゲルアクチュエーターは将来の社会に大きな波及効果をもたらすと確信している。

7.3 研究成果:

【研究論文(原著)】

1. S. Miho, T. Fumoto, Y. Mise, **K. Imato**, S. Akiyama, M. Ishida, Y. Ooyama*, “Development of highly sensitive fluorescent sensor and fluorescent sensor-doped polymer films for trace amounts of water based on photo-induced electron transfer”, *Mater. Adv.*, **2021**, 2, 7662–7670.
2. K. Obayashi, S. Miho, M. Yasui, **K. Imato**, S. Akiyama, M. Ishida, Y. Ooyama*, “Development of 4,4'-bibenzo[c]thiophene fluorophores with substituents on the thiophene rings”, *New J. Chem.*, **2021**, 45, 17085–17094 (Front Cover).
3. Y. Ooyama*, K. Ohira, Y. Kagawa, **K. Imato**, “Synthesis, optical and electrochemical properties of benzofuro[2,3-c]carbazoloquinol fluorescent dyes”, *Electrochemistry*, **2021**, 89, 562–566.
4. I. Imae*, H. Yamane, **K. Imato**, Y. Ooyama, “Thermoelectric properties of PEDOT:PSS/SWCNT composite films with controlled carrier density”, *Compos. Commun.*, **2021**, 27, 100897.
5. K. Obayashi, T. Higashino, **K. Imato**, Y. Ooyama*, “Synthesis, photophysical and electrochemical properties of 1,1',3,3'-tetrasubstituted-4,4'-bibenzo[c]thiophene derivative with different substituents on the thiophene rings”, *New J. Chem.*, **2021**, 45, 13258–13261 (Front Cover).
6. K. Ohira, **K. Imato**, Y. Ooyama*, “Development of phenazine-2,3-diol-based photosensitizers: effect of formyl groups on singlet oxygen generation”, *Mater. Chem. Front.*, **2021**, 5, 5298–5304 (Front Cover).
7. K. Obayashi, **K. Imato**, S. Aoyama, T. Enoki, S. Akiyama, M. Ishida, S. Suga, K. Mitsudo, Y. Ooyama*, “Synthesis, optical and electrochemical properties of 4,4'-bibenzo[c]thiophene derivatives”, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 18870–18880.
8. T. Fumoto, S. Miho, Y. Mise, **K. Imato**, Y. Ooyama*, “Polymer films doped with fluorescent sensor for moisture and water droplet based on photo-induced electron transfer”, *RSC Adv.*, **2021**, 11, 17046–17050.

【国際会議発表および特許】

該当なし

【受賞】

1. **今任景一**, 令和3年度 DIC 研究企画賞, 有機合成化学協会, 2021 年度
2. **今任景一**, 研究科長特別賞(研究), 広島大学大学院先進理工系科学研究科, 2021 年度