

いつでもどこでも誰でも光をあてるだけで簡単に性質を操ることの出来る材料を開発 —溶媒不要の高分子形状リセット法「T・レックス」の実現—

1. 発表者：本多 智（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 助教）
岡 美奈実（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 修士課程1年生）
高木 秀彰（高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 特別助教）
豊田 太郎（東京大学大学院総合文化研究科広域科学専攻 准教授）

2. 発表のポイント

- ◆高分子形状を思い通りにリセットする新概念「T・レックス」を考案し、T・レックスによって液体状態のまま流動性が変わるシリコン材料を開発しました。
- ◆光をあてるだけで溶媒を用いることなく高分子の形状を環状から直鎖状にリセットすることにはじめて成功しました。
- ◆T・レックスを応用した潤滑油、グリース、粘接着剤などさまざまな材料開発が期待されます。

3. 発表概要

東京大学大学院総合文化研究科の本多智助教らは、高分子形状をいつでも自在にリセットする新概念を考案し、T・レックス（Topology-reset execution）と名付けました。また、紫外光（UV）をあててT・レックスを施すことで液体状態を維持したまま流動性が著しく変化する物質を開発しました。この物質に対するT・レックスは、UVをあてるだけで狙ったタイミングで狙った箇所のみ流動性を変化させられるだけでなく、有機溶媒を必要としないことから環境にやさしい側面もあります。

有機・高分子反応の多くはフラスコの中の出来事と思われがちで、普段の生活の中で日常的に利用しているものは多くはありません。しかし、今回研究グループが考案したT・レックスを応用すると、いつでもどこでも誰でも例えば市販のブラックライトをあてるだけで簡単にT・レックスを引き起こすことが出来ます。この研究成果は、*Angewandte Chemie International Edition* オンライン版の公開に先立ち Early View に掲載されました。

4. 発表内容

① 研究の背景・先行研究における問題点

異なる形状（トポロジー）の高分子は、異なる物性を示すことが古くから知られてきました。ごく最近になって、高分子のトポロジーを繰り返し組換えることで動的な性質の変化を引き出す研究が注目されるようになりました。この方法は、高分子の種類や長さに手を加える必要がないことから新たな物性制御方法として注目されています。しかしながら、高分子トポロジーの組換えもまた有機反応の一つであるため、既存の方法は溶媒を必要としていました。有機溶媒の使用は環境調和性の観点から望まれず、日常生活の中で自由に使うことも出来ません。ところが、溶媒成分を利用せず、簡単な外部刺激で高分子のトポロジーを組換えることで大胆な物性変化を引き起こせる有効な方法論も物質もありませんでした。

② 研究内容

本研究グループは、UVをあてるだけで高分子の形状（トポロジー）をリセットする新概念「T・レックス」（Topology-reset execution: T-rex）を考案しました。具体的には、UVを照射すると分子鎖中の光応答性部位が切断され、UVの照射をやめると再生する仕掛けをポリジメチルシロキサン（PDMS；注1）に組み込みました。このPDMSにUVを照射すると分子鎖中の光応答性部位が次々に切断されて、高い反応性の末端を持つ最小単位の直鎖状PDMSが得られます（図1）。次いで、UVの照射をやめると、この反応性末端が別の高分子の末端と反応して分子鎖が長くなる鎖延長と、同一の高分子の末端同士で反応する環化が起きます（図1）。また、最終的にはこの反応性末端は全て消費されてさまざまなサイズの環状PDMSが生成します。UVを照射した際に生じる反応性末端は空気中でも安定で、平常の環境中でこのサイクルを何度も繰り返せる点がポイントです。さらに本研究グループは、環状PDMSにUVを照射して直鎖状PDMSへのT・レックスを施すと、液体状態を維持したまま流動性が著しく低下することを実証しました。すなわち、一般に液状物質は損失弾性率（ G'' ）> 貯蔵弾性率（ G' ）の関係を示し、本研究グループが合成した環状PDMSも $G'' > G'$ の関係を示しました（注2）。また、高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所 フォトンファクトリーでの放射光X線を組合せた分析からも環状PDMSが均一な液体として振る舞うことを突き止めました。ところが、UVをあてた際の時間変化を調べると、 $G'' > G'$ の関係を維持したまま G' および G'' ともに著しく減少しました（図2a）。とりわけ G' の低下は大きく、1/10以下すなわち“桁違い”に低下したことが分かります。また、損失正接（ $\tan \delta = G''/G'$ ）に着目するとUV照射前後で約2から8程度にまで4倍も増加し、UVを消すと元に戻ることが分かります（図2b）。損失正接は、固体または液体らしさを表す指標としても用いられ、値が大きいほどその物質は液体らしいと言えます。すなわち、ネバネバな液体である環状PDMSにUVをあてると一瞬にしてサラサラな液体に変わり、光を消すと元に戻ることに対応しています。

PDMSに対するT・レックスには有機溶媒を用いる必要がなく、市販のブラックライトをあてるだけで、いつでも誰でも簡単にこの変化を引き起こすことができます。

③ 社会的意義・今後の予定

この研究成果によって、溶媒を用いることなく光刺激で高分子材料の流動性を望みどおりに操る方法論が確立されました。熱刺激には材料全体に均一に与えて全体を変形できる良さがある一方、光刺激には選択した領域のみにピンポイントで照射できる利点があります。また本方法論は、有機溶媒を必要としないことから持続可能な社会の実現に向けた環境配慮型材料の設計指針としても有意義です。本研究でT・レックスの有効性を実証したPDMSは、日常生活に欠かすことのできない身近な材料でもあり、狙ったタイミングで狙った部分だけ流動性の変わる潤滑油、グリース、および粘接着剤などへの応用が期待されます。

本研究は、科学研究費補助金・新学術領域研究（研究領域提案型）「次世代物質探索のための離散幾何学」の支援により実施されました。

5. 発表雑誌

雑誌名： *Angewandte Chemie International Edition* （11月29日 Early View 掲載）

論文タイトル： Topology-Reset Execution: Repeatable Post-Cyclization Re-cyclization of Cyclic Polymers

著者： Satoshi Honda, Minami Oka, Hideaki Takagi, Taro Toyota

DOI 番号： <https://doi.org/10.1002/anie.201809621>

6. 問い合わせ先

<研究内容に関すること>

東京大学 大学院総合文化研究科広域科学専攻

助教 本多 智 (ほんだ さとし)

〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

Email : c-honda@mail.ecc.u-tokyo.ac.jp

(現在、本多は本学海外派遣事業でスタンフォード大学化学科に在籍中のため、ご不便をお掛けしますが基本的にはメールのみのお問合せとさせていただきます)

<報道に関すること>

東京大学 教養学部等総務課広報・情報企画係

〒153-8902 東京都目黒区駒場 3-8-1

TEL : 03-5454-6560

Email : koho-jyoho@adm.c.u-tokyo.ac.jp

高エネルギー加速器研究機構 (KEK) 社会連携部・広報室

〒305-0801 茨城県つくば市大穂 1-1

TEL : 029-879-6047

Email : press@kek.jp

7. 用語解説

(注1) ポリジメチルシロキサン (PDMS)

主鎖がシロキサン結合 (Si-O-Si) からなるポリシロキサンの一つで、耐熱安定性および化学的安定性に優れる。シリコン材料とも呼ばれる。潤滑油、グリース、および粘接着剤などの工業用途から人工皮膚、人工指関節、およびインプラントなどの医療用途に至るまで極めて広範に利用されている。

(注2) 貯蔵弾性率 (G') ・ 損失弾性率 (G'') ・ 損失正接 ($\tan \delta = G''/G'$)

高分子物質は、固体のような弾性体および液体のような粘性体としての振る舞いを併せ持つ粘弾性体である。粘弾性体を振動させるような力を及ぼした際に、その物質に蓄えられる弾性エネルギーの大きさを貯蔵弾性率 (G')、一振動ごとに失われる弾性エネルギーの大きさを損失弾性率 (G'') と呼ぶ。 G' および G'' は、それぞれ弾性体および粘性体としての性質を代表する量である。また、 G' と G'' の比を損失正接 ($\tan \delta = G''/G'$) と呼び、損失正接が 1 以下の物質は固体状、1 以上の物質は液状として判断する指標に用いられることもある。

8. 添付資料

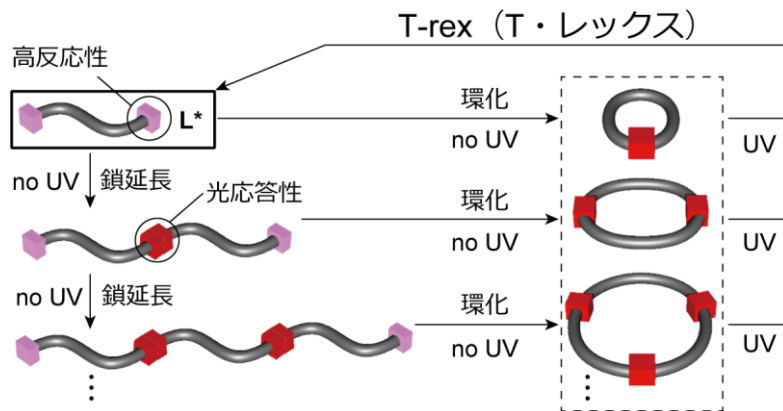


図1：高分子形状をリセットする「T・レックス」の概念図。ひも状の図は高分子一本を表す。また、ピンク色の直方体部分は末端反応性基、ピンク色の直方体部分が二つ反応すると赤色の立方体で示した光応答性部位になる。ある一本の高分子がもつ末端反応性基は、他の高分子あるいは自分自身が持つもう一方の末端反応性基と反応して高分子鎖中の光応答性部位となる。

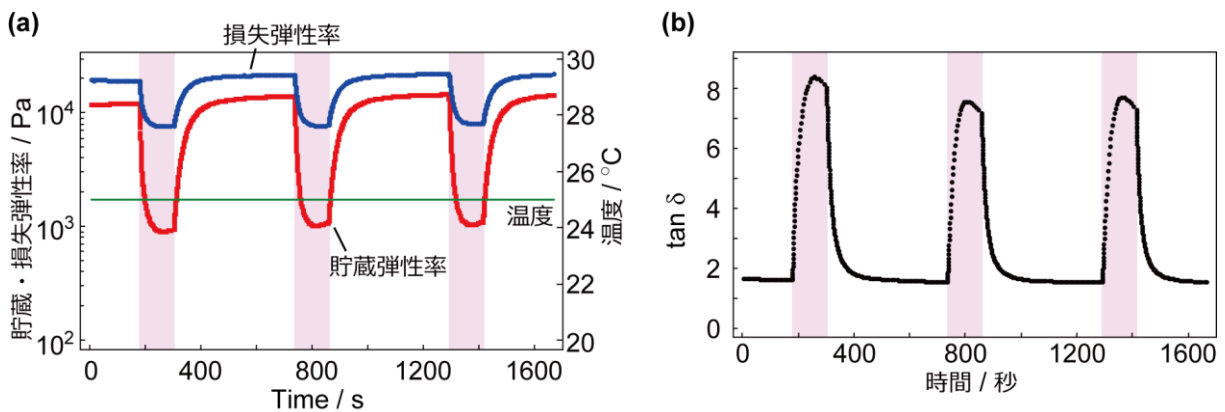


図2：UV照射によるシリコン材料のT・レックスに伴う (a) 貯蔵・損失弾性率および (b) 損失正接 ($\tan \delta = \text{損失弾性率} / \text{貯蔵弾性率}$) の時間変化測定。いずれのグラフも横軸は時間で、網掛け領域はUVを照射した時間を表す。UV照射のON-OFFに伴って貯蔵・損失弾性率および損失正接が急激に低下・回復する様子が分かる。またUV照射に伴う温度変化がないことも分かる。