



平成28年5月13日

光刺激で伸縮するゲルを開発！ —人工筋肉や電極などの新材料として応用可能—

❖ 研究成果のポイント

- 光の照射波長に応じて伸縮する、分子の“すべり”を駆動原理としたゲルアクチュエータ^{注1}を開発。
- 従来のアクチュエータと駆動原理が異なり、マクロスケールでの開発は世界初。
- 乾式でも機能でき、遠隔操作可能なマイクロアクチュエータとして、機能性材料の開発、医療材料素材への利用が期待される。

❖ 概要

大阪大学大学院理学研究科 基礎理学プロジェクト研究センター 原田 明 特任教授らは、環状多糖のシクロデキストリン(CD)^{注2}と光刺激応答性分子であるアゾベンゼン(Azo)^{注3}をセンサー&コントロール機能分子としてヒドロゲル^{注4}に組み込み、**高い靱性(伸び)を有し、光の照射波長に応じて屈曲したり、収縮または伸長したりするゲルアクチュエータを開発しました。**

今回のアクチュエータはホスト-ゲスト相互作用^{注5}により輪分子とひも状分子を組み合わせ、輪分子がひも状分子を滑ることにより実現しました。今回の成果は、**新たなメカニズムに基づいたミクロレベルでの分子の構造変化をマクロレベルでの材料の形態変化まで組み上げた世界で初めての例です。(図1)**

今後、この光刺激応答性伸縮ゲルアクチュエータが、酸化還元、電気、疎媒性の変化などの外界刺激に応答する機能性材料の開発や、医療材料の素材として使用されることが期待されます。

本研究成果は、日本時間 5 月 10 日(火)0 時に英科学誌「*Nature Chemistry*(ネイチャー・ケミストリー)」オンライン速報版で公開されました。



図1. 本研究で作製したゲルの内部構造の概念

❖ 研究の背景

近年、筋肉のような任意の刺激に応じて形態変化を示すフレキシブル材料が注目を集めています。その中でも、高分子ゲルを利用したゲルアクチュエータは柔らかいという特徴を有しており、機能性ソフトマテリアルの作製に有効です。従来のセラミックや金属を用いたハードアクチュエータとは異なり、**軽くて伸縮性が大きいことから新たな人工筋肉やフレキシブル電極などへの利用が求められています。**

私たちの体の中ですでに、傷がついても時間経過とともに自然治する機能や、外部刺激に対して応答する運動機能など、生物が生きていくうえで必要不可欠な機能が、天然のアクチュエータにより運用されています。このような機能を示す生体のアクチュエータは90%以上が水で構成されている、ヒドロゲルからできています。天然のゲルアクチュエータが分子認識をシグナルとして運動機能を制御していることを鑑み、合成したヒドロゲルを用いて人工系のゲルアクチュエータを作製することにしました。

本研究グループはこの生体のアクチュエータを参考に、刺激に対して可逆的に応答する環状多糖のシクロデキ

ストリン(CD)と光刺激応答性分子であるアゾベンゼン(Azo)を、センサー & コントロール機能として用いたヒドロゲルを開発しました。本研究の特徴は以下のとおりです。

- ① 従来開発されているアクチュエータと駆動原理(電荷の偏り・架橋密度変化)が異なる。
- ② 分子認識を利用し、分子の“すべり”を駆動原理としたアクチュエータ。
- ③ 分子構造上、高い靱性(伸び)を有する。
- ④ 光刺激により制御が可能。
- ⑤ 湿式だけでなく、乾式でも機能。

このゲルアクチュエータを制御する方法として、疎媒性変化、温度、pH、電気、磁場、などの刺激が考えられます。光刺激を利用することで、直接操作できない空間に位置する材料を遠隔にて操作することが可能であり、配線を不要とするため、マイクロアクチュエータへの展開に有利と考えられます。

❖ 本研究内容と成果

分子認識システムを構築するにあたって、ホスト分子として環状多糖の α シクロデキストリン(α CD)を選択し、ゲスト分子として光の波長に応じて可逆的に構造変化するアゾベンゼン(Azo)を選択しました。このような CD と Azo を用いたゲルアクチュエータの開発には、材料内部の①架橋密度を制御する方法と②架橋点間距離を制御する方法の二つがあると考えました(図2)。架橋点間距離の制御によるゲルアクチュエータの作製は多くの研究者が世界中で試みていますが、マクロスケールで観測されたのはこの研究が世界で初めてです。

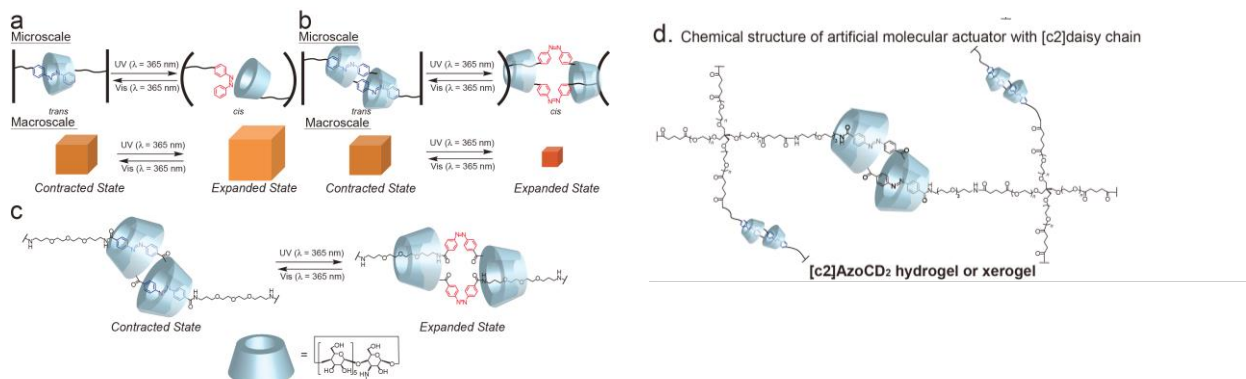


図2. CD と Azo を用いたゲルアクチュエータ作製のアプローチ。

(a) 架橋密度変化を利用した光刺激応答性ゲルアクチュエータの応答挙動の概念図。(b) 架橋点間距離を光制御するゲルアクチュエータの応答挙動の概念図。(c) 挿し違い分子の化学構造。(d) 挿し違い分子が組み込まれたゲルアクチュエータの化学構造。

本研究グループではこれまでに α CDとAzoとのホスト-ゲスト相互作用に着目し、光刺激によりヒドロゲル内部の α CDとAzoの包接錯体形成を制御することで高分子鎖間の連結数(架橋密度)を変化させ、可逆的に膨潤・収縮する光刺激応答性ヒドロゲルを報告しました(図2a)。一方でAzoを修飾した α CDは水中において、互いのAzoユニットを包接し合った挿し違い構造([c2]daisy chain)^{註6}(図2c)を構築しました。今回、[c2]daisy chainで四分岐ポリエチレングリコールネットワーク(tetraPEG)を架橋した超分子ヒドロゲル([c2]AzoCD₂ gel)を作製しました(図2d)。このヒドロゲルは分子が機械的に架橋されており、輪分子と軸分子どうしの“すべり”によって、従来にはない材料が伸びる性質を示しました。さらに紫外光および可視光を照射することで、[c2]Daisy chainが伸び縮みし、可逆的な構造変化(図2c)を駆動力としたゲルアクチュエータを作製しました。

[c2]AzoCD₂ gelは、水中で紫外光($\lambda = 365$ nm)に対して応答し、光源方向に向かって屈曲しました。紫外光の照射を停止しても、屈曲状態を維持し続けました。続けて可視光($\lambda = 430$ nm)を照射すると、屈曲状態からもとの状態へと戻りました(図3&4)。さらに乾燥体のゲルはより高速で応答し、物体を挟むアームとしても利用できることが明らかとなりました。

[c2]AzoCD₂ gelが示した光刺激応答性はAzoの光異性化に伴い α CDが滑走することで高分子鎖間の距離(架橋点間距離)が収縮したためと考えられ、新たな駆動原理に基づいたアクチュエータとなっています。

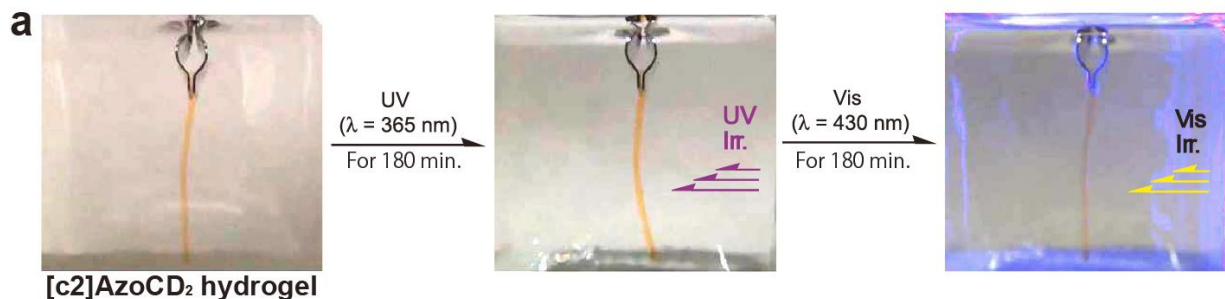


図3. 湿式[c2]AzoCD₂ gelの紫外光および可視光に対する応答挙動。

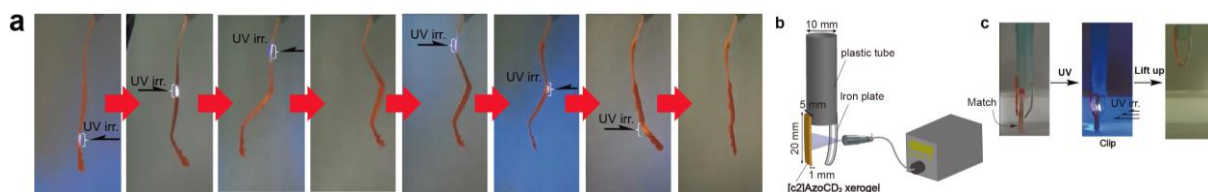


図4. 乾式[c2]AzoCD₂ gelの紫外光および可視光に対する応答挙動。(b) (c) アームに用いる材料に使用し、マッチ棒を持ち上げる様子。

❖ 本研究成果が社会に与える影響(本研究成果の意義)

本研究では刺激応答性分子と CD とのホスト-ゲスト相互作用に基づく“すべり”の機能により形態変化を示す材料を開発しました。これはこれまでに発表されている刺激応答性分子の化学変化や構造変化によって実現されている他の材料とは駆動原理が異なります。今回開発したゲルアクチュエータのような駆動原理で伸縮材料が発表された例は今までに無く、全く新しい概念といえます。

またヒドロゲルの伸縮性はホスト-ゲスト相互作用に基づく“すべり”の機能を組み込むことにより、変形率が大きく、湿式・乾式でも機能することが明らかになりました。ヒドロゲルの作製方法は比較的簡便であり、今後 CD とゲスト分子の組み合わせを様々に変更することが可能です。

<応用展開として、以下の内容が期待されます>

・光刺激応答性アクチュエータ

(マイクロロボット(蛇状、魚状、歩行型)、マイクロマニピュレータ、能動カテーテル)

・先端医療実用化のための薬物送達材料(刺激に応じて、特定位置にて薬物の徐放が制御できる。)

・医療において、腫瘍近傍の血管を閉塞させることで腫瘍を死滅させる材料

(腫瘍を死滅させた後には、血流を再開通させる。)

・半自己修復性材料

・吸水性(保湿性、保水性)、化学物質の輸送、光透過性の制御

❖ 特記事項

・本研究成果は2016年5月10日0時(火)(日本時間)に英国科学雑誌「*Nature Chemistry*」のオンライン速報版で公開されました。

・本研究は内閣府JST革新的研究開発推進プログラム(ImPACT)と科学研究費による成果です。

DOI: 10.1038/NCHEM.2513 AUTHORS: Kazuhisa Iwaso, Yoshinori Takashima, Akira Harada*

TITLE: Fast Response Dry-type Artificial Molecular Muscles with [c2]Daisy Chains

❖ 用語解説

注1)ゲルアクチュエータ…注入されたエネルギーを力学運動に変換する組織体を指す。駆動原理によりさまざまなアクチュエータがある。今回の研究では光エネルギーを注入エネルギーとして選んだ。

注2)シクロデキストリン (CD)…ブドウ糖の一種であるグルコピラノースを構成単位とする環状多糖の一種。バケツ状の構造をしており、水中においては、その空孔に疎水性の分子を取り込み、包接錯体を形成する。

注3)アゾベンゼン (Azo)…2個のベンゼン環が $-N=N-$ 二重結合(アゾ基)でつながった有機化合物の一種。異性体にトランス体とシス体が存在し、特異的な光の波長に応じて、この二つの状態を制御することが出来る。

注4)ヒドロゲル…分子どうしがネットワークを形成し、沈殿を形成するのではなく、液体中に分散された状態を保ち、高い粘性を持ち流動性を失い、系全体が固体状になったものを指す。水を含んだ状態のゲルをヒドロゲルという。分類として、化学ゲルと物理ゲルに大きく分けられるが、本研究のゲルは架橋点が機械的に連結されたネットワークを形成しており、トポロジカルゲルと言われる。

注5)ホスト-ゲスト相互作用…「分子が分子を認識する現象」を指す。生体系においては物質の代謝や情報伝達などで観察される。酵素が特異的に基質を認識する現象は代表的であり、鍵と鍵穴の関係として説明される。

注6)挿し違い構造([c2]Daisy chain)…輪と軸分子からなる分子を一ユニットとし、二つの分子でお互いの輪と軸分子を噛み合うことで形成された構造を指す。ヤヌス構造とも呼称する。

❖ 本件に関する問い合わせ先

原田 明(ハラダ アキラ)

大阪大学 大学院理学研究科 基礎理学プロジェクト研究センター 特任教授

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1

Tel:06-6850-5445 Fax:06-6850-5445

E-mail: harada@chem.sci.osaka-u.ac.jp

高島 義徳(タカシマ ヨシノリ)

大阪大学 大学院理学研究科 高分子科学専攻 助教

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1

Tel:06-6850-5447 Fax:06-6850-5447

E-mail: takasima@chem.sci.osaka-u.ac.jp