

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	高分子メカノケミカル反応を制御可能なメカノフォア設計に関する研究
Title(English)	Study on the Design and Synthesis of Mechanophores for the Regulation of Mechanochemical Polymer Reactions
著者(和文)	木田淳平
Author(English)	Jumpei Kida
出典(和文)	学位:博士(工学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第11958号, 授与年月日:2021年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,石曾根 隆,福島 孝典,佐藤 浩太郎,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第11958号, Conferred date:2021/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	木田 淳平	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	大塚 英幸		教授	小西 玄一	准教授
	審査員	石曾根 隆		教授		
		福島 孝典		教授		
佐藤 浩太郎			教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「高分子メカノケミカル反応を制御可能なメカノフォア設計に関する研究」と題し、全5章から構成されている。

第1章「序論」では、高分子メカノケミストリー分野の歴史を振り返りながら、近年急速に発展し研究がなされてきた力学応答性分子（メカノフォア）の基礎的な知見やその応用、反応性の制御に関して概観している。それを踏まえて、メカノフォアの反応性制御に着目した新規分子設計指針の確立という本論文での研究目的が提示された後、本論文全体の概要が記載されている。

第2章「力学的刺激による高分子切断の光制御が可能なメカノフォア設計」では、光刺激により反応性を制御可能な新規メカノフォアの研究に関して述べられている。メカノフォアとして汎用的な Diels-Alder (DA) 付加体と、異なる波長の光刺激により閉環および開環反応を起こすジアリールエテン骨格を組み合わせたジアリールエテン型 DA 付加体 (DAE/DA) メカノフォアが新たに設計・合成されている。合成された DAE/DA の力学的な反応性を、超音波照射前後でのゲル浸透クロマトグラフィー (GPC) 測定や核磁気共鳴測定、紫外可視分光測定等を組み合わせて評価している。光照射により DAE/DA の反応性を制御可能であることを、GPC 測定より見積もった分子鎖切断速度の変化から明らかにしている。以上の評価から、DAE/DA はメカノフォアとしての性質を有しており、その特性を光刺激により制御可能であることを確かめており、高分子合成後であっても外部刺激によりメカノフォアの反応性を改変可能となる分子設計を提案し、その反応性制御を実証できたと結論づけている。

第3章「水素結合を利用した力学的化学反応効率の制御が可能なメカノフォア設計」では、メカノフォアに伝達される力を低分子状態であっても効率的に増幅させることを目的としたメカノフォア設計に関して述べられている。具体的には、長距離の水素結合を形成するジフェニルウレア基を単結合均一開裂型のメカノフォアであるテトラアリールスクシノニトリル (TASN) に直接結合し、水素結合相互作用による自己集合がメカノフォアへの力の伝達に与える影響を調査している。ジフェニルウレア基を導入した TASN の、力学的刺激による結合解離割合を電子スピン共鳴 (ESR) 測定により算出し、水素結合性基を有さない TASN と比較することで、ジフェニルウレア基導入による力学的刺激伝達の効率化が起こっていることを明らかにしている。本章では水素結合性の分子間相互作用を利用することで低分子状態であっても反応活性化が可能であることを実証しており、これはメカノフォアの力学的な活性化には高分子のような巨大分子を用いるという定石を覆す結果であると言える。

第4章「高分子の力学的自己高強度化が可能なラジカル開裂型メカノフォア設計」では、単結合均一開裂型メカノフォアに隠れ鎖を導入することでメカニカルな反応による分子鎖切断を抑制し、メカノフォア単独で高分子の力学的自己高強度化を可能とする系の開発について述べている。ビス(2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-イル)ジスルフィド (BiTEMPS) 骨格においてジスルフィド結合が力学的刺激により切断されることを明らかにした後、BiTEMPS 骨格をメカノフォアとした隠れ鎖を有する環状メカノフォア (BCM) を新たに設計し、合成している。BCM を架橋点に有する架橋高分子を加熱することで、硫黄ラジカル由来のシグナルが生成することを ESR 測定により観測している。さらに加熱下での応力緩和試験において、非環状の BiTEMPS 架橋剤では大幅な応力緩和が見られる一方で、環状の BCM 架橋では僅かな緩和が見られることを報告している。この結果から、BCM の隠れ鎖が BiTEMPS 開裂後の大規模な緩和を抑制していると結論づけている。加えて力学的刺激による BCM の開環反応に基づく高強度化が可能であることを ESR 測定、膨潤試験、引張試験等から明らかにしている。

第5章「結論」では、本論文の内容を総括し、今後の展望について記述している。これを要するに、本論文はメカノケミカル反応を制御可能なメカノフォア設計指針について述べられたものであり、その成果はメカノフォアの新たな活性化方法や機能、応用用途開発につながることで期待できるため、工学上、工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意: 「論文審査の要旨及び審査員」は、東工大リサーチポジトリ(T2R2)にてインターネット公表されますので、公表可能な範囲の内容で作成してください。