

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	安定なラジカル型メカノクロモフォア的设计に関する理論的および実験的研究
Title(English)	Theoretical and Experimental Studies on the Design of Stable Radical-type Mechanochromophores
著者(和文)	LuYi
Author(English)	Yi Lu
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12206号, 授与年月日:2022年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:大塚 英幸,石曾根 隆,佐藤 浩太郎,斎藤 礼子,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12206号, Conferred date:2022/9/22, 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

(博士課程)

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	LU Yi	
		氏名	職名	氏名	職名
論文審査 審査員	主査	大塚 英幸	教授	小西 玄一	准教授
	審査員	石曾根 隆	教授		
		佐藤 浩太郎	教授		
		斎藤 礼子	准教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は“Theoretical and Experimental Studies on the Design of Stable Radical-type Mechanochromophores” (安定なラジカル型メカノクロモフォアの設計に関する理論的および実験的研究) と題し、英語で書かれ、全 5 章から構成されている。

第 1 章 “Introduction” では、近年急速に研究が発展してきた力学応答性分子 (メカノフォア) に基づく力学機能材料に関して概観している。特に、色彩変化による直接的観察と電子スピン共鳴 (ESR) 法による定量性を有するラジカル型メカノクロモフォアを用いた力学機能材料の有用性と、メカノクロモフォアの安定性に関する課題が示されている。それらを踏まえて、本論文の意義と目的について述べている。

第 2 章 “Bis[9-(4-methyl)phenyl-9-fluorenyl] Peroxide Derivatives as Mechanophores: Mechanism and Application” では、力学的刺激によって蛍光性の低分子を放出する新規メカノフォアの研究に関して述べている。9-フェニルフルオレンの酸化反応によって生じる 9-フェニルフルオレンラジカルは、自発的に空気中の酸素を取り込み、安定なビス(9-フェニル-9-フルオレニル)ペルオキシド (BMPF) を与えることを見出している。BMPF モデル化合物のボールミル処理によって生じた生成物の解析や量子化学計算の結果から、BMPF は力学的刺激によって中心の酸素-酸素結合がラジカル的に解離し、蛍光物質であるフルオレノンを生じるメカノフォアであることを明らかにしている。低分子 BMPF の力学的刺激によって駆動される反応機構を踏まえ、圧縮や粉砕により蛍光分子フルオレノン放出することができる架橋高分子を設計・合成している。また、架橋高分子に力学的刺激を加えた後の可溶性成分を高速液体クロマトグラフィーにより分析し、9-フルオレノンの生成を定量的に評価している。さらに、BMPF は従来の炭素-炭素結合に基づくメカノフォアよりも高い熱安定性を示しており、高感度な蛍光発光を示す耐熱性メカノフォアとして有用であると結論づけている。

第 3 章 “An RSE/SOMO Combined *ab initio* Approach to Predict the Stabilities and Degradation Pathways of Organic Radicals” では、量子化学計算を用いて炭素中心ラジカルの安定性を予測する手法を提案し、ラジカル型メカノフォアに関する実験でその有効性を明らかにしている。ラジカル型メカノフォアから生じる炭素中心ラジカルは主にラジカル同士の二量化反応と空気中に存在する酸素との酸化反応の二つの反応を生じると仮定し、それぞれの反応性とラジカル安定化エネルギー (RSE) および半占軌道 (SOMO) エネルギーとの関連について実験的なデータを用いて検証を行っている。3 種の異なる基本骨格からなる多数のラジカル二量体の解離平衡反応を温度可変 ESR 測定によって評価し、ラジカルの二量化反応に対する安定性の実験的な指標として解離定数 (K_d) を算出している。その上で、 K_d の自然対数が密度汎関数理論 (DFT) 計算から算出されるラジカル安定化エネルギー (RSE) と線形従属性を示すことを明らかにしている。また、ラジカルの酸化反応に関する指標として、自発的に副生する過酸化物の生成速度を $^1\text{H NMR}$ 測定から算出し、その値が DFT 計算により得られる SOMO エネルギーと強い相関があることを明らかにしている。これらの結果から、安定なラジカル型メカノフォアの設計指針として、ラジカル中心周りへの電子求引性基の導入が RSE の上昇と SOMO エネルギーの低下をもたらす、二量体状態の安定性及びラジカル種の酸化耐性双方の改善が期待される知見を得ている。

第 4 章 “Rational Design of Thermally Stable Radical-type Mechanochromophores Dicyano(4-methoxyphenyl)acetate and Multi-color Mechanochromism” では、第 3 章の結果を踏まえ、シアノ基とカルボン酸エステルの 2 つの電子求引基を導入した熱安定性の高いメカノフォアの設計・評価について述べている。パラ位にメトキシ基を有するジシアノメトキシフェニル酢酸エステル (DCMPA) の温度可変 ESR 測定から、解離開始温度が $50\text{ }^\circ\text{C}$ 程度であり、DCMPA が $40\text{ }^\circ\text{C}$ 以下でのラジカル重合反応に適用できることを明らかにしている。また、メタ位にメトキシ基を追加し、電子求引性を上昇させた DCMPA 誘導体は、更に高い耐熱性を持つことを示している。さらに、メトキシ基の導入によって生成するラジカル種の電子状態が変化し、異なる色のメカノクロミズムを示すことを見出している。

第 5 章 “Summary” では、本論文の内容について総括している。これを要するに、本論文は量子化学計算に基づいた安定なラジカル型メカノクロモフォアの設計指針について述べられたものであり、その成果はラジカルの安定性を制御する手法や機能高分子材料の開発に貢献することが期待できるため、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。