

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)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： 博士 Academic Degree Requested Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	木田 淳平		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	大塚 英幸
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)	

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文では、力学応答性の分子骨格であるメカノフォアの反応性を制御する手法の開発に関する研究をまとめた。メカノフォア自身やその周辺環境の構成要素の設計を工夫することで、力を加えた際のメカノフォアの活性化エネルギーを操り、その反応性を制御した。

第1章では、高分子メカノケミストリーという研究分野の歴史を振り返りながら、近年急速に研究がなされてきた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述べた後、本論文での研究目的および本論文の概要を記載した。

第2章では、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まとめた。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) メカノフォアを新たに設計・合成した。分子鎖中央に DAE/DA を有する直鎖状ポリ(アクリル酸メチル)を合成し、溶液系での超音波照射による力学的刺激印加試験を行い、超音波照射により逆 DA 反応が進行することを確認した。超音波照射による分子鎖切断速度を GPC 測定より見積もり、DAE/DA 骨格を含む高分子と含まないものを比べたところ、DAE/DA 骨格を含むものの方が、切断速度が速かったことから、メカノフォアの反応性を高分子の切断速度から議論できることを確かめた。紫外光照射前後で高分子の切断速度を比較したところ、紫外光照射後に切断速度が遅くなることが明らかとなった。以上の結果から、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が確かめられた。この章では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、その反応性制御を初めて実証した。

第3章では、低分子状態でメカノケミカル反応を効率的に活性化する手法を開発することを目的として、水素結合性のウレア結合を有するメカノフォアを合成し、その力学的反応性を調査した。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、長距離での水素結合相互作用により超分子的に自己集合することが知られているジアリールウレアを連結したメカノフォアのすりつぶし試験を行ったところ、水素結合を有さないものに比べて最大で 28 倍の結合解離が達成された。さらにジアリールウレア基の水素結合性の強弱を制御可能な位置にニトロ置換基を導入すると、メカノフォアの活性化に影響を与えたことから、ジアリールウレア基の水素結合がメカノフォアの活性化効率向上に寄与していることが明らかとなった。用いた TASN 誘導体の固有の結合解離エネルギーに関する議論の結果、メカノフォアの電子状態変化の影響よりも、水素結合導入の影響が強く現れることが確かめられた。活性化されたメカノフォアの再結合挙動から、水素結合性の置換基を有する場合、活性化された状態を長時間保持できることが明らかとなった。すなわち、ジアリールウレア基の導入は、メカノフォアの活性化効率を向上させるだけでなく、その活性化状態の保持にも効果的に働くという知見が得られた。メカノケミカル反応の活性化には巨大分子を用いることが定石であったが、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た。

第4章では、隠れ鎖を有する単結合均一開裂型のメカノフォアを用いることで、従来の方法では困難であったメカノフォア単独でのエラストマーの力学的刺激による自己高強度化を達成した。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、合成した。得られた BCM を分子鎖中央に有する直鎖状高分子のすりつぶしにより、硫黄由来と考えられる ESR スペクトルが得られたことから、BCM が力学的な化学結合切断反応性を有することを確認した。BCM を架橋点に有する架橋高分子を加熱すると硫黄ラジカル由来のシグナルが ESR 測定にて観測された。さらに 100 °C における応力緩和試験を行うと、非環状の BiTEMPS 架橋剤では大幅な応力緩和が見られた一方で、環状の BCM 架橋では僅かな緩和が見られた。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ことがわかった。最後に力学的刺激による 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、および引張試験から明らかにした。この章では単結合均一開裂型の環状メカノフォアを初めて設計・合成し、その反応性を確かめ、架橋高分子中での開裂挙動が力学物性に与える影響および反応後の再結合挙動について報告した。

第5章では、本論文の内容について総括した。

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	応用化学 応用化学	系 コース	申請学位 (専攻分野)： Academic Degree Requested	博士 Doctor of	(工学)
学生氏名： Student's Name	木田 淳平		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main)	大塚 英幸	
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis describes the study on the design and synthesis of mechanophores for the regulation of mechanochemical polymer reactions.

In Chapter 1, researches on mechanophores are reviewed and the purpose of this thesis is described.

In Chapter 2, the photoregulation of the mechanical bond scission reaction was demonstrated using diarylethene-conjugated Diels–Alder adduct mechanophore (DAE/DA) that reversibly isomerizes from a weaker open form to a stronger closed form under photoirradiation. Pulsed ultrasonication experiments, spectroscopic analyses, and density functional theory calculations support the successful photoregulation of the reactivity of this DAE/DA mechanophore, which is incorporated at the mid-chain of a polymer, and indicate that higher force and energy are required to cleave the closed form of the DAE/DA mechanophore relative to the open form.

In Chapter 3, the role of hydrogen bonding as small-molecule mechanical-force transducers for the activation of mechanophores in the bulk is investigated. The introduction of diarylurea linkage motifs, which are known as long-distance hydrogen bonding groups, enhances the mechanochemical activation of the fluorescent mechanophore tetraarylsuccinonitrile (TASN) as effectively as the attachment of a typical macromolecular transducer. Electron paramagnetic resonance measurements of mechanically activated TASN with diphenyl urea motifs demonstrate its higher carbon–carbon bond dissociation ratio compared to that of TASN without diphenyl urea motifs. This efficient supramolecular-force-transducing system represents a new concept in the field of mechanochemistry, namely, the enhancement of mechano-reactivity by simply changing the substituents of a mechanophore, even in small molecules.

In Chapter 4, the mechanochemical strengthening of cross-linked elastomers based on macrocyclic mechanophores containing a dynamic covalent disulfide bond was demonstrated. Cross-linked poly(hexyl methacrylate) (CPHMA) possessing the macrocyclic mechanophores at the cross-linking points was synthesized by free radical polymerization and characterized. Tensile tests and swelling tests showed the successful self-strengthening of CPHMA containing the macrocyclic mechanophores after compression without any additives such as monomers and modifiers, and any other stimuli.

Chapter 5 summarizes the contents of this thesis.

備考：論文要旨は、和文 2000 字と英文 300 語を 1 部ずつ提出するか、もしくは英文 800 語を 1 部提出してください。

Note：Thesis Summary should be submitted in either a copy of 2000 Japanese Characters and 300 Words (English) or 1copy of 800 Words (English).

注意：論文要旨は、東工大リサーチリポジトリ(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。

Attention: Thesis Summary will be published on Tokyo Tech Research Repository Website (T2R2).