

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	ポリマーメカノラジカルを検出可能な蛍光分子プローブの設計と応用に関する研究
Title(English)	Study on the Design and Application of Fluorescent Molecular Probes for Detecting Polymeric Mechanoradicals
著者(和文)	山本拓実
Author(English)	Takumi Yamamoto
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12743号, 授与年月日:2024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,稲木 信介,佐藤 浩太郎,小西 玄一
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12743号, Conferred date:2024/3/26, 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	山本 拓実		審査員主査： Chief Examiner	大塚 英幸

### 要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx. 2000 Japanese Characters)

本論文は、高分子の力学的分子鎖切断によって生じる高分子メカノラジカルを固体高分子中で検出可能な蛍光分子プローブの設計に関する研究および実材料の劣化検出への応用例についてまとめたものである。

第1章では、高分子メカノケミストリーの歴史を振り返り、時代の流れとともに高分子の破壊に関する研究からメカノラジカルの反応性を活かした研究へと移り変わってきたことを示した。続いて、安定な蛍光ラジカルに関する近年の研究動向をまとめた。最後に本研究の意義と目的を記した。

第2章では、固体高分子中で発生するメカノラジカルを検出可能な分子プローブの開発を目的として、ジアリールアセトニトリル (DAAN) 誘導体として、2つの芳香環のパラ位にメトキシ基を有する DAAN-OMe/OMe を合成し、汎用高分子であるポリスチレンの分子鎖切断の可視化に取り組んだ。DAAN-OMe/OMe とポリスチレンを混合し、ボールミルによる粉碎試験を実施した後のサンプルに紫外光を照射すると、黄色蛍光が確認された。蛍光スペクトル測定および電子スピン共鳴 (ESR) 測定により発生した蛍光が DAAN ラジカル由来であることが証明された。また、ESR 測定から算出される DAAN ラジカル発生量と蛍光強度には正の線形相関が確認され、メカノラジカルを ESR 測定だけでなく蛍光強度測定を用いて定量可能であることが明らかになった。

第3章では、DAAN ラジカルのベンゼン環上の置換基が蛍光特性やメカノラジカル検出能に与える影響を系統的に評価することを目的として、種々の置換基を有する DAAN 誘導体を合成した。合成した DAAN 誘導体をポリスチレンと混合しボールミルによる粉碎試験を実施したところ、メカノラジカル検出能を向上させるためには、熱力学的安定化と速度論的安定化の両立が重要なことが明らかになった。また、時間依存密度汎関数理論 (TD-DFT) 計算により DAAN ラジカルの蛍光スペクトルを予測したところ、実験値と計算値の間には系統誤差は見られるものの正の線形相関が認められた。このことから、TD-DFT を用いて DAAN ラジカルの蛍光波長を予測可能であり、ベンゼン環上の置換基によって幅広く蛍光波長を制御できることが明らかになった。

第4章では、第3章で得られた知見をもとに、メカノラジカル検出能向上を目的とした新規 DAAN 誘導体の開発に取り組んだ。DAAN ラジカルの熱力学的な安定性をできる限り低下させないようにしながら、速度論的な安定性を向上させるために、芳香環のメタ位に対して tBu 基を有する DAAN 誘導体を合成した。得られた DAAN 誘導体のうち、芳香環の全てのメタ位に対して tBu 基を有する DAAN 誘導体は、第3章で合成したいずれの DAAN 誘導体よりも高いメカノラジカル検出能を示した。また、発生した DAAN ラジカルの減衰速度は高い置換基を有さない誘導体に比べて低下し、ラジカルの持続性向上が認められた。

第5章では、DAAN 骨格の高分子との均一分散性向上によるメカノラジカル検出能向上を目的とし、高分子側鎖に DAAN 骨格を有するポリスチレン (PS-DAAN) を合成し、そのメカノラジカル検出能について評価した。PS-DAAN をボールミルによって粉碎すると、黄褐色の着色と黄色の蛍光が確認された。モデル化合物の低分子型分子プローブを用いた場合と比較して PS-DAAN は強い蛍光強度を示し、ESR によって算出される DAAN ラジカル発生量も 50 倍程度上昇することから、高いメカノラジカル検出能を示すことが明らかになった。

第6章では、エラストマー中で発生するメカノラジカルの可視化を目的として、エラストマーに DAAN 誘導体を添加し、応力印加時の発光挙動について検討した。DAAN-OMe/OMe を添加したエラストマーは、無添加のエラストマーと比較して力学物性に違いは見られなかった。また、ダブルネットワーク (DN) エラストマーとシングルネットワーク (SN) エラストマーの紫外光照射下での引張試験によって、DN エラストマーは歪み硬化点以降から、SN エラストマーは破断直前から DAAN ラジカル由来の蛍光が確認された。DN エラストマーの第一網目の架橋密度や高分子種、引張速度を変化させて引張試験を実施したところ、DN エラストマー内部で生じる犠牲結合切断に必要な歪みや、破断までに生じるメカノラジカルの量には、第一網目の架橋密度が大きく影響していることが示唆された。

第7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 1 copy 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).

(博士課程)  
Doctoral Program

## 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	山本 拓実		審査員主査： Chief Examiner	大塚 英幸	

要旨（英文 300 語程度）

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This dissertation describe the design of fluorescent molecular probes for the detection of polymeric mechanoradicals generated through the mechanical breakage of polymers, and their application in detecting material degradation in solid polymers.

In Chapter 1, the general background and objective of this dissertation were described.

In Chapter 2, to demonstrate the radical transfer from polymeric mechanoradicals to diarylacetonitrile (DAAN) derivatives, ball-milling tests were conducted on the mixture of DAAN derivative with methoxy groups at the *para*-position (DAAN-OMe/OMe) and polystyrene (PS). After ball-milling tests, yellow fluorescence derived from DAAN radical was observed, which was confirmed by electron paramagnetic resonance (EPR) measurements ( $g = 2.003$ ) and fluorescence measurements ( $\lambda_{em} = 556$  nm). The radical transfer of polymeric mechanoradicals toward DAAN had correlations with the degradation of PS, generation of DAAN radical, and its yellow fluorescence. These results reveal that DAAN-OMe/OMe enables the visualization and quantitative evaluation of mechanoradicals generated by polymer-chain scission in the bulk state.

In Chapter 3, DAAN derivatives with different substituents were synthesized to evaluate the effect of the substituents on the mechanoradical detection ability and fluorescence property. The study reveals the importance of both thermodynamic and kinetic stabilization mechanisms for enhancing mechanoradical detection. It also demonstrates the ability to predict the fluorescence spectrum of DAAN radicals through time-dependent density-functional theory (TD-DFT) calculations and control the fluorescence wavelength by changing the substituents on the aromatic rings.

In Chapter 4, DAAN derivatives with *t*Bu groups on the *meta*-positions of the aromatic rings are developed to enhance mechanoradical detection ability while maintaining thermodynamic stability. These derivatives exhibit improved mechanoradical detection ability and increased radical persistence compared to DAAN-OMe/OMe.

In Chapter 5, to improve the detection ability of mechanoradicals by improving homogeneous dispersion with polymers, polystyrene with a DAAN skeleton in the polymer side chain (PS-DAAN) was synthesized, and its mechanoradical detection ability was evaluated. The results of the ball mill test showed that PS-DAAN exhibited a 50 times higher mechanoradical detection ability than a mixture of low-molecular-weight DAAN derivatives and PS powder.

In Chapter 6, it was demonstrated that the visualization of chain cleavage inside generic elastomers by post-synthetically adding a DAAN-OMe/OMe. Tensile tests reveal that differences in mechanoradical generation between double network (DN) and single network (SN) elastomers. In DN elastomers, sacrificial bond cleavage occurs after the onset of strain-hardening. As for SN elastomers, fluorescence derived from DAAN radicals is almost unobservable prior to fracture of the elastomers.

Chapter 7 summarizes the content of this dissertation.

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).