

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)	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	山本 拓実	
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		
		稲木 信介		教授		
	佐藤 浩太郎		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は、「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」と題し、全 7 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の歴史や安定な蛍光ラジカルに関する近年の研究動向について概観し、本研究の意義と目的が記されている。

第 2 章「ジアリールアセトニトリル誘導体によるメカノラジカルの検出」では、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、DAAN-OMe/OMe を用いた高分子鎖切断の検出について述べている。DAAN-OMe/OMe とポリスチレンを混合し、ボールミルによる粉砕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、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を証明している。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と結論づけている。

第 3 章「ジアリールアセトニトリル誘導体の置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関」では、種々の置換基を有する DAAN 誘導体を合成し、その置換基とメカノラジカル検出能および蛍光波長の相関について精査している。メカノラジカル検出能を向上させるためには、DAAN 誘導体の熱力学的安定化と速度論的安定化の両立が重要なことを明らかにしている。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ており、実験値と計算値の系統誤差は見られるものの正の線形相関を示すことを明らかにしている。このことから、TD-DFT 計算を用いて DAAN ラジカルの蛍光波長を予測可能であるとともに、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と結論づけている。

第 4 章「嵩高い置換基導入によるジアリールアセトニトリル誘導体のメカノラジカル検出能向上」では、第 3 章の知見をもとに、高いメカノラジカル検出能を発揮する DAAN 誘導体の設計について述べている。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すことを見出している。また、発生した DAAN ラジカルの減衰速度は嵩高い置換基を有さない誘導体に比べて低下し、ラジカルの持続性が向上することを明らかにしている。

第 5 章「側鎖にジアリールアセトニトリル骨格を有する高分子の開発」では、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ている。PS-DAAN は、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強い蛍光発光を示し、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を明らかにしている。

第 6 章「エラストマー中で発生するメカノラジカルの分子プローブを用いた可視化」では、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精査している。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ず、DAAN-OMe/OMe はエラストマーの物性に影響を与えないことを明らかにしている。また、ダブルネットワーク (DN) エラストマーは歪み硬化点以降から、シングルネットワーク (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観測されることを明らかにしている。さらに 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を明らかにしている。

第 7 章「総論」では、本論文の各章で得られた結果について総括し、今後の展望を述べている。これを要するに、本論文は高分子材料の力学的な刺激による劣化機構を解明する上で重要な固体高分子中で発生するポリマーメカノラジカルを可視化するための分子プローブの設計指針に関して述べられたものである。その成果は、高分子材料の力学的刺激による劣化機構解明のみならず、さらなる力学応答性機能材料の開発につながることを期待できるため、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、東工大リサーチポータル(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。