The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Design of a catalyst and polymeric materials with non-covalent bonds
Author(s)	吉田, 大地
Citation	大阪大学, 2024, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/96413
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　名　（　　吉田　大地　　）	
論文題名	Design of a catalyst and polymeric materials with non-covalent bonds （非共有結合を用いた触媒と高分子材料の設計）

論文内容の要旨

【一章：博士論文の概論】　生体系では、非共有結合による精密な分子間相互作用によって人工系にはない高度な機能を実現している。シクロデキストリン(CD)は他の分子と包接錯体を形成することができ、これを触媒や高分子に導入することで機能化が実現できる。本論文ではCDによる非共有結合を用いた開環メタセシス重合触媒と高分子材料を開発し、これらの機能評価を行った(**Fig. 1-1**)。

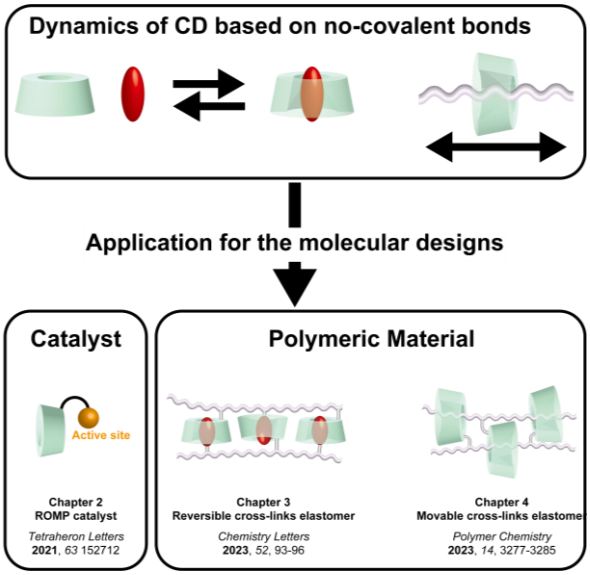

Figure 1. Illustrations of dynamics of CD based on no-covalent bonds and the designs for the catalyst and materials.

【二章：超分子触媒の開発とその開環メタセシス重合活性】　全メチル化CDを第二世代Hoveyda-Grubbs触媒に導入することで、CDによる分子認識部位とRuカルベンによる触媒活性部位を持つ超分子触媒を合成した。ノルボルネン誘導体モノマーを用いて水中での開環メタセシス重合を行い、得られた触媒の重合活性を評価した。その結果、超分子触媒は第二世代Hoveyda-Grubbs触媒よりも高い活性を示した。一方で、アダマンタン誘導体を競争阻害剤として重合系に加えたところ得られた高分子の分子量と収率は低下した。NMR測定によってCDがノルボルネンモノマーを包接することを確認し、触媒のCD部位が分子認識部位として振る舞い、触媒機能の向上に寄与していることを確認した。

【三章：可逆性架橋を有する自己修復性エラストマーの作製とその力学特性評価】　全メチル化CDとアダマンタンをポリジメチルシロキサンに導入することで、CDとアダマンタンの包接錯体形成に基づく可逆性架橋を有する自己修復性材料を作製した。得られた材料の引張試験を行い、その力学特性を評価した。可逆性架橋材料は共有接合によって架橋された化学架橋材料よりも高い機械特性を示した。さらに可逆性架橋材料を切断し再接着させるとすぐに自重を支える程の自己修復を示し、加熱により最大で30%の強度回復が確認された。

【四章：可動性架橋を有する強靭な高分子材料の作製とその力学特性評価】　全アセチル化CDをポリジメチルシロキサンに導入することで、ポリジメチルシロキサン主鎖がCDを貫通した構造に基づく可動性架橋を有する強靭性材料を作製した。得られた材料の引張試験により力学特性を評価したところ、可動性架橋の導入により靭性とヤング率の両方が向上した。また、可動性架橋材料の靭性はCDの修飾率を2 mol%にしたとき最大になり、化学架橋性材料の100倍の値を示した。加えて、得られた材料の内部構造を、NMR測定、DSC測定、USAXS測定、およびSAXS測定によって調べた。その結果、可動架橋による材料にかかる応力の分散ととCDの凝集による相分離構造の両方が機械的特性の向上に寄与していることを確認した。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（　吉田　大地　）		
論文審査担当者	（職）	氏　名
	主 査　教授	髙島 義徳
	副 査　教授	青島 貞人
	副 査　教授	鬼塚 清孝
	副 査　准教授	金澤 有紘

論文審査の結果の要旨

学位申請者は「Design of a catalyst and polymeric materials with non-covalent bonds（非共有結合を用いた触媒と高分子材料の設計）」を題名とする博士論文を提出しました。本論文は、シクロデキストリン（CD）が有する分子認識能を活用し、分子認識能を有する開環メタセシス重合触媒と可逆的または可動性架橋を有する無機高分子材料の設計と合成を行いました。

2 章では、分子認識部位を有する開環メタセシス重合触媒の合成をおこない、そのノルボルネン類に対する触媒活性の調査研究を行いました。核磁気共鳴分析や質量分析によって構造解析を行い、全メチル化 CD を配位子に有し、ルテニウムカルベンを触媒活性部位とする金属錯体の合成を確認しました。得られた金属錯体を用いてノルボルネン誘導体を重合モノマーとして用い、開環メタセシス重合を行いました。CD がモノマーを認識し、重合活性を向上させていることを明らかにした。本報告は酵素様触媒の設計を拡大することができました。

3 章では、CD を用いた可逆性架橋を有するポリジメチルシロキサン(PDMS)材料の開発とその物性評価を報告しました。PDMS は無機高分子であり、これまでの有機高分子とは異なる科学的特性を有します。エポキシ変性 PDMS とアミノ修飾全メチル化 CD とアダマンタナミンを反応させることで、CD とアダマンタンの包接錯体を可逆架橋点とした材料を作製しました。一軸引張試験によって得られた材料の物性を評価し、可逆性架橋点の解離と会合による材料の強靭化と分子接着性を確認しました。PDMS は汎用無機高分子として産業において広く用いられております。本報告は、無機高分子材料の機能化に新たな手法を提案したことに意義があります。

4 章では、CD を用いた可動性架橋を有する PDMS 材料の開発とその物性評価を報告しました。チオール変性 PDMS とアクリルアミド修飾全アセチル化 CD をチオール-エン反応を用いて修飾しました。空孔サイズの大きい CD を用いることで、PDMS 主鎖を CD が貫通した可動性架橋点を有する材料の作製に成功しました。得られた材料の一軸引張試験を行い、可動性架橋材料の力学評価を行いました。核磁気共鳴、示差走査熱量測定、X 線散乱法によって PDMS 材料の架橋構造を分析し、可動性架橋と CD の凝集構造が材料の靭性に寄与していることを明らかにしました。本報告は無機高分子材料の強靭化の新たな手法を提案しました。低い力学特性がその利用範囲を制限しており課題であった。

このように、本研究では触媒と高分子材料という広い範囲に渡って非共有結合を用いた分子設計提案と機能性触媒と材料開発を達成した。よって、本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認めます。