

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	ロタキサンを活用した高機能超分子メカノフォアの創製
Title(English)	Development of Highly Functional Supramolecular Mechanophores Based on Rotaxane
著者(和文)	村松達也
Author(English)	Tatsuya Muramatsu
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12546号, 授与年月日:2023年9月22日, 学位の種別:課程博士, 審査員:相良 剛光,早川 晃鏡,道信 剛志,VACHA MARTIN,難波江 裕太
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第12546号, Conferred date:2023/9/22, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	論文要旨
Type(English)	Summary

論文要旨

THESIS SUMMARY

系・コース： Department of, Graduate major in	材料 材料	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	村松 達也		指導教員 (主)： Academic Supervisor(main) 相良 剛光
			指導教員 (副)： Academic Supervisor(sub)

要旨 (和文 2000 字程度)

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は、“Development of Highly Functional Supramolecular Mechanophores Based on Rotaxane” (ロタキサンを活用した高機能超分子メカノフォアの創製) と題し、全 5 章から構成されている。インターロック構造をもつロタキサンの分子構造を適切に修飾することで、様々な応答を示すロタキサン型超分子メカノフォアを開発できることを示している。

第 1 章“General Introduction” (緒論) では、ナノ〜ピコニュートンオーダーの力を検出するセンサーとしてのメカノフォアの変遷と課題を論じ、本研究の意義と目的について述べた。

第 2 章“Mechanoresponsive Behavior of a Polymer-Embedded Red-light Emitting Rotaxane Mechanophore” (赤色蛍光を示すロタキサン型メカノフォアを導入した高分子の機械的刺激に対する応答挙動) では、力に応答して赤色蛍光の強度変化を示すロタキサン型超分子メカノフォアを開発することを目的として、赤色蛍光団を環状分子に導入したロタキサンを合成した。本ロタキサンをポリウレタン中に共有結合を介して導入し、伸縮しながら蛍光スペクトルを測定することで、本ロタキサンの機械的刺激に対する発光挙動を精査した。得られたポリウレタンフィルムは初期状態でも比較強い蛍光を示し、フィルムの延伸による蛍光強度の上昇度が低いことを明らかにした。初期状態の強い赤色蛍光は、高い赤色蛍光団と消光団の間の立体障害により環状分子と消光団の会合定数が低下したことに起因する可能性を示した。また、ポリウレタンを有機溶媒で膨潤させることで、初期の赤色蛍光が抑制され、延伸前後での赤色蛍光強度変化の割合が増大し、本ロタキサンの発光挙動を改善できることを明らかにした。

第 3 章“Rotaxane-Based Dual Function Mechanophores Exhibiting Reversible and Irreversible Responses” (可逆・不可逆の両方の応答を示すロタキサン型メカノフォア) では、力に応答して環状分子がストッパー部位を通り抜ける挙動を活用した超分子メカノフォアを創製することを目的とし、環状構造とストッパー構造、そして消光団の分子構造を適切に変更したロタキサン型超分子メカノフォアを合成した。本ロタキサンが導入されたポリウレタンフィルムを伸縮したときの蛍光スペクトル変化を測定することで、本ロタキサンが可逆的な蛍光特性変化を示すことを明らかにした。また、ポリウレタンフィルムを繰り返し伸縮したときの除荷時の蛍光強度を測定することで、伸縮サイクル数の増加に伴い、除荷時の蛍光強度が上昇することを示し、本ロタキサンが不可逆な発光挙動も示すこと明らかにした。これらの結果に加えて、本ロタキサンの加熱に対する発光特性変化と、本ロタキサンの軸分子を延長し、新たに消光団と十分に高いストッパーを追加したロタキサンの機械的刺激に対する発光挙動を精査することで、不可逆な発光挙動が環状分子のすり抜けに起因していることを明らかにした。

第 4 章“Force-induced Shuttling of Rotaxanes Controls Fluorescence Resonance Energy Transfer in Polymer Hydrogels” (力によるロタキサンのシャトルングを利用した、蛍光共鳴エネルギー移動のヒドロゲル中での制御) では、ロタキサン上での力による蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) の可逆的な制御を目的とし、エネルギードナーとしての緑色蛍光団を環状構造に導入し、その近傍にエネルギーアクセプターとしての赤色蛍光団を導入したロタキサンを開発した。溶液中での吸収蛍光スペクトルを測定し、環状分子単体ではドナーからアクセプターへ高効率な FRET が起こるのに対し、ロタキサンを形成することで、ドナーと消光団間の電荷移動もしくは光誘起電子移動によって FRET が抑制されることを明らかにした。また、本ロタキサンをポリウレタンウレアヒドロゲルへ導入し、力を印加することで赤色蛍光強度が上昇したことから、ロタキサン型超分子メカノフォアを用いて FRET を可逆的に制御できることを明らかにした。さらに、ヒドロゲル中と乾燥したフィルム中での本ロタキサンの発光挙動と比較することで、親水環境下において超分子メカノフォアの機能が改善されることを明らかにした。

第 5 章“Conclusion and Perspectives” (結論と将来展望) では、各章で得られた結果と考察について総括するとともに、今後の展望を述べた。

これを要するに、本論文はロタキサンを用いることによる超分子メカノフォアの高機能化を実証し、更なる応用や機能拡張性を示したと言える。これらの知見は、新たな機械的刺激応答性材料の開発や、様々な光機能を制御するメカノフォアの開発に大きく貢献すると期待される。

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：	材料	系
Department of, Graduate major in	材料	コース
学生氏名：	村松 達也	
Student's Name		

申請学位 (専攻分野)：	博士	(工学)
Academic Degree Requested	Doctor of	
指導教員 (主)：	相良 剛光	
Academic Supervisor(main)		
指導教員 (副)：		
Academic Supervisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis is entitled “Development of Highly Functional Supramolecular Mechanophores Based on Rotaxane” and consists of five chapters. This thesis described that rotaxane-based supramolecular mechanophores that exhibit various responses can be developed by modifying the molecular structure of rotaxane appropriately.

In Chapter 1, the histories and challenges of mechanophores as sensors for detecting nanonewton- and piconewton-order forces are discussed, and the significance and purpose of this study are described.

In Chapter 2, a rotaxane-based supramolecular mechanophore with a red fluorophore introduced into a cyclic molecule was synthesized. The rotaxane-incorporated polyurethane exhibited relatively strong fluorescence even in the force-free state, and the emission contrast was low during stretching. In contrast, when the polyurethane was swollen with an organic solvent, the initial red fluorescence was suppressed, and the ratio of change in red fluorescence intensity before and after stretching increases, indicating that the luminescence behavior of this rotaxane can be improved.

In Chapter 3, to develop rotaxane-based supramolecular mechanophores utilizing force-induced dethreading, the molecular structures of the cyclic structure, the stopper structure, and the quencher are modified. When the polyurethane film into which this rotaxane was introduced is stretched and relaxed, a reversible change in the fluorescence intensity is observed. Besides, when the film is repeatedly stretched, the fluorescence intensity in the relaxed state increases with increasing number of stretching cycles, which is ascribed to the force-induced dethreading.

In Chapter 4, in order to reversibly control fluorescence resonance energy transfer (FRET) by force on rotaxane structure, a rotaxane with a green fluorophore as an energy donor introduced into the ring structure and a red fluorophore as an energy acceptor in the vicinity of the green fluorophore was developed. The red fluorescence intensity increased when the polyurethane-urea hydrogel into which the rotaxane was introduced was stretched, indicating that FRET efficiency was reversibly controlled using rotaxane-based supramolecular mechanophores. Furthermore, a comparison of the mechanoresponsive luminescence behavior of the rotaxane in hydrogels and in dry films revealed that the mechanoresponsive behavior of the supramolecular mechanophore is improved in hydrophilic environments.

In Chapter 5, the results and discussions in the chapters are summarized and perspectives for the future are described.

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).