

# 学位論文の要約

題目 Studies on Photoresponsive Properties of Flapping Molecules in Condensed Systems

(凝集系における羽ばたく分子の光応答に関する研究)

氏名 木村 僚

## 1. 序論

光刺激に対してリアルタイムに応答して光物性を変化させる機能分子は、生体や材料のイメージング技術に有用である。2つの $\pi$ 共役骨格をシクロオクタテトラエン(COT)で縮環させた羽ばたく分子FLAPは、リアルタイム光応答分子シリーズとして、近年、分子材料分野で注目を集めている。FLAP分子群には、光励起状態でV字型構造から平面構造へと変化し、そのダイナミクスが局所粘度に影響を受けることから蛍光粘度プローブとして機能するものが報告されている。著者は本学位論文に先立ち、インデノペリレンイミド骨格を導入したFLAP (IPI-FLAP)を開発してきた。IPI-FLAPは、1 cP前後の低粘度領域では従来の蛍光粘度プローブであるBODIPY-C<sub>12</sub>よりも鋭敏な応答を示し、極めて高い光安定性を備えている。これらの知見をもとに本学位論文では、さまざまな $\pi$ 共役骨格をCOTに縮環させた一連のFLAPの光物性と会合挙動の双方に着目し、以下に示す3つの研究テーマへと展開した。ここで得られた知見は、FLAP分子シリーズを用いた局所環境のリアルタイムイメージングや新規光機能材料の開発にあたって重要な基盤となる。

## 2. 蛍光粘度プローブを用いた液晶相転移における局所粘度変化の追跡と蛍光異方性の調査

ソフトマテリアルの動的な物理化学現象のメカニズムを解明するためには、ナノスケールの微小粘度を理解することが重要である。しかし、液晶の相転移に伴う局所粘度変化を蛍光プローブによって追跡する試みは過去にほとんど例がない。本論文では、代表的なネマチック液晶である4-cyano-4'-pentylbiphenyl(5CB)に対して蛍光粘度プローブ機能をもつFLAPを分散させ、相転移に伴う蛍光挙動変化を調査するとともに、分散したFLAPの5CBに対する配向性を考察した。その結果、アントラセンイミド骨格を両翼にもつAI-FLAPの蛍光レシオメトリック解析に基づき、5CBのネマチック-等方相転移に伴う局所粘度の変化を検出した。さらにAI-FLAPを分散させた5CBに対して蛍光の偏光角依存性を調査した結果、5CBの分子配向に平行な向きにAI-FLAPは励起状態で平面化しやすいことを示した。これまで液晶の粘度は連続体の性質として巨視的な方法でしか解析されてこなかった一方で、

本研究では蛍光粘度プローブによる液晶のナノスケールの粘度変化を検出するとともに、局所粘度異方性を定量することに成功しており、液晶材料の分子像に迫ったものである。

### 3. Symmetry-Breaking Charge Separation による COT 縮環ペリレンビスイミドの環境応答蛍光

IPI-FLAP は低粘度領域でも鋭敏に応答する蛍光粘度プローブとして機能する。一方、ペリレン類と COT との縮環様式が IPI-FLAP とは異なる化合物を合成できれば、新たな機能分子系の構築が期待できる。本章では、2 つのナフトペリレンビスイミド骨格 (NPBI) を COT の対面に縮環させた NPBI-FLAP を開発し、励起状態ダイナミクスを調査した。この分子は IPI-FLAP とは対照的に、低極性溶媒では強い蛍光を示す一方、DMF などの高極性溶媒中では消光した。NPBI-FLAP の過渡吸収分光測定の結果を、NPBI-FLAP が電気化学的に酸化還元されたラジカルカチオンおよびラジカルアニオンの吸収スペクトルと照らし合わせたところ、励起状態で V 字型構造のまま Symmetry-Breaking Charge Separation (SB-CS) が起こって消光していることが示された。このように FLAP の両翼と COT の縮環様式の変更によって、励起状態で多彩なダイナミクスの競合が起き、新たな機能分子を開発できる。

### 4. 羽ばたく分子系 FLAP の会合挙動評価とカラムナー集積によるエネルギー利得の見積り

一般に  $\pi$  共役化合物がスタッキングする場合、分子間の電子反発を避けるため  $\pi$  平面間のスリップや回転が起こり、集積構造は一意に定まりづらい。一方、V 字型構造の FLAP は、中央の COT の柔軟性により両翼の  $\pi$  共役部位がそれぞれ最適なスリップ角に調整されたカラムナー  $\pi$  スタッキング構造をとり、分子回転は阻害される。このような FLAP の特徴であるタイトな二つ折りのカラムナー集積構造は新規材料開発に利用されてきた。しかし、FLAP 分子シリーズの会合挙動の定量的評価は未開拓であった。そこで本章では、骨格が異なる 3 種類の FLAP を合成し、会合様式を比較して  $\pi$  スタッキングに伴うエネルギー安定化を見積った。分光測定と AFM 観察の解析に基づき、分子末端に長鎖分岐アルキル基を導入した NPBI-FLAP<sub>st</sub> の会合ではカラムナー集積を形成しない一方、ナフトレンイミド骨格を両翼にもつ NI-FLAP はタイトな二つ折りカラムナー  $\pi$  スタッキングを形成した。フルオランテンイミド骨格を両翼にもつ FI-FLAP の会合ではカラムナー集積は見られず、基板界面では二量体の形成が示唆された。MD シミュレーションでも、NPBI-FLAP<sub>st</sub> ではカラムナー集積は形成されない一方、NI-FLAP は二つ折りのカラムナー  $\pi$  スタッキング構造が再現され、実験結果と整合した。さらに、NI-FLAP では末端置換基がカラムナー集積を促進させている一方で、NPBI-FLAP<sub>st</sub> では末端置換基がカラムナー集積を阻害していることがわかり、集積によるエネルギー利得についても定量的に見積もることができた。本結果は FLAP の会合挙動の評価に留まらず、FLAP の自己組織化を利用した機能材料の設計指針に貢献する。