

(続紙 1)

京都大学	博士 (理 学)	氏名	木村 僚
論文題目	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)		
(論文内容の要旨)			
<p>第1章では、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とその応用例を概観している。2つのπ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系FLAPは、光励起状態において折れ曲がり構造から平面型構造へとコンフォメーション変化する性質に由来して蛍光粘度プローブ機能をもつものが知られている。著者は博士前期課程においてインデノペリレンイミド骨格をCOTの対面に縮環させたIPI-FLAPが、低粘度領域で従来の蛍光粘度プローブよりも鋭敏に応答し、高い光安定性を備えることを明らかにした。本論文では、さまざまなπ共役骨格を両翼にもつFLAPの光物性と集積挙動に着目し、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つながる基礎化学的な知見を拡げた。</p> <p>第2章では、ネマチック液晶である4-cyano-4'-pentylbiphenyl (5CB) の相転移に伴う局所粘度変化の検出に挑戦している。まず、アントラセンイミド骨格を両翼にもつAI-FLAPを5CBにドープし、蛍光レシオメトリック解析からネマチック-等方相転移における局所粘度の変化を追跡した。さらに、AI-FLAPを分散させた5CBに対する蛍光の偏光角依存性から、AI-FLAP平面型構造の励起種が5CBの分子配向に平行な向きに配列することを示した。これまで液晶粘度の研究は連続体としての巨視的物性解析が主流だったのに対し、本研究ではナノスケールの粘度変化と異方性を化学的に定量することに成功した。今後、液晶材料の局所粘度イメージングへ応用が期待される。</p> <p>第3章では、COTとペリレン類との縮環様式を変化させることによって生じる励起ダイナミクスの違いを論じている。2つのナフトペリレンビスイミド骨格を並列的な配置でCOTと縮環させたNPBI-FLAPは、2つのIPI骨格を双頭型に配置したIPI-FLAPとは対照的に励起状態平面化を起こさず、低極性溶媒では強い蛍光を示した。一方、高極性溶媒中ではNPBI-FLAPがV字型構造でSymmetry-Breaking Charge Separation (SB-CS) を起こして消光することを明らかにした。この結果から、縮環様式の変更による励起ダイナミクスの競合が新規機能分子系の開発に有用であると示された。</p> <p>第4章では、V字型構造のFLAPがタイトな二つ折りのカラムナー集積構造をとる性質について調査している。このFLAPの性質を利用して、これまでに分子接着剤や物理架橋高分子などの新規材料の開発が行われており、会合挙動の定量的評価は分子設計上の重要な課題である。骨格が異なる3種類のFLAPを合成し、溶液や基板界面における会合様式の比較とπスタッキングに伴うエネルギー安定化を定量的に調査・比較した。分岐した長鎖アルキル基をもつNPBI-FLAP_{st}は置換基の立体障害により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π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、二量体の形成が示唆された。MDシミュレーションでもスタッキング構造が再現され、実験結果と整合するとともに会合状態のエネルギーをアモルファス状態のエネルギーと比較することで末端置換基が会合に及ぼす効果の違いを定量的に見積もった。本研究はFLAP分子系の会合挙動における基礎化学的知見の蓄積に留まらず、タイトな分子集積と光応答を両立する機能材料の設計に貢献する。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、羽ばたく分子系FLAPの光物性と集積特性の双方に着目した研究を実施した。光応答分子が幅広く研究されているなか、申請者の取り組んだ課題はいずれもFLAPの機能分子としての有用性を確認するものであり、環境イメージング技術への応用や機能材料開発に至る基礎科学的な基盤を構築する観点から重要である。

まず申請者は、蛍光粘度プローブとして機能するAI-FLAPを用いたレシオメトリック解析から5CBの相転移の追跡に成功した。5CBが巨視的な粘度変化に伴って局所粘度も変化することを示すとともに、AI-FLAPの粘度プローブ機能が液晶にも適用可能であることを示した。加えて蛍光の偏光角依存性から、液晶にドーピングされたFLAPが励起状態で平面化する際に、5CBの配向に影響を受けることを示した。これらはナノスケールの液晶粘度を異方性も踏まえて化学的に定量評価した興味深い研究である。

続いて申請者は、2つのナフトペリレンビスイミド骨格をCOTの対面に縮環させたNPBI-FLAPを新たに合成し、縮環構造の異なるIPI-FLAPと比較することで、分子軌道の違いから対照的な励起状態ダイナミクスを考察した。NPBI-FLAPは低極性溶媒中では強い緑色蛍光を示す一方で、高極性溶媒中ではSymmetry-Breaking Charge Separation (SB-CS) を起こして消光することを明らかにした。特徴的な溶媒効果という現象の発見にとどまらず分光学的手法を駆使することで丁寧に原因を解明している。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、新たな機能分子の開発につながることを実証した好例である。

最後に申請者は、骨格構造の異なる3種類のFLAPの会合様式を比較し、 π スタッキングに伴うエネルギー安定化の度合いを調査した。嵩高い置換基をもたないFLAP分子系は一般にタイトな二つ折りのカラムナー集積構造をとり新規材料開発に有用であるが、会合挙動の定量的評価とそのエネルギー論は未開拓の課題であった。FLAPの翼構造に応じて、カラムナー集積を形成する分子 (NI-FLAP)、カラムナー集積を形成せずに会合する分子 (NPBI-FLAP_{st})、二量体の形成が示唆される分子 (FI-FLAP) というように集合様式が大きく異なることを明らかにした。共同研究を通じたMDシミュレーションでも実験結果と整合する結果が得られており、NI-FLAPでは末端置換基がカラムナー集積を促進させる一方、NPBI-FLAP_{st}では末端置換基がカラムナー集積を阻害することが定量的に示されている。本成果は、FLAPの自己組織化を利用した新機能材料の設計に資する重要な研究である。

以上のように申請者は、FLAPの独特な光物性と会合挙動の双方に着目することで、液晶材料の局所粘度の考察、励起状態ダイナミクスの制御、会合挙動の評価とカラムナー集積によるエネルギー利得の見積りに成功した。本論文で得られた知見は、FLAPという特定の分子系のみならず、新たな分子技術や機能材料を創出する上で分子設計の指針を導く重要な基礎となる成果である。よって本論文は博士 (理学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和6年1月16日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。

要旨公表可能日： 年 月 日以降