

2021 年度  
創発的研究支援事業 年次報告書

研究担当者	齊藤 尚平
研究機関名	京都大学
所属部署名	大学院理学研究科
役職名	准教授
研究課題名	分子技術による $\pi$ スタック機能分子系の刷新
研究実施期間	2021 年 4 月 1 日～2022 年 3 月 31 日

### 研究成果の概要

本年度は、独自の羽ばたく分子系 FLAP に特有の励起状態平面化を発現／抑制／阻害させるためには、①FLAP の電子構造および②FLAP が置かれた材料中の局所環境をそれぞれどのように設計すれば良いのかを明らかにした。この知見は、高分子環境や超分子環境でも光応答機能を失わない材料の開発に役立てられる。

まず①では、励起状態で自発的に平面化しない FLAP と、平面化する FLAP を作り分ける分子設計ガイドラインを明らかにした。前者の分子設計は、光励起しても勝手に平面化せず、基底状態で両端から分子骨格が引っ張られた時にだけ平面化して発光スペクトルを変化させるため、蛍光フォースプローブとして利用する場合には高い汎用性を発揮する。その一方で、本計画の目的のひとつでもある「FLAP の励起状態平面化を鍵とする新しい光応答材料の開発」には、後者の分子設計が重要である。これまでの研究から、これらを作り分けるには、翼部位にあたる $\pi$ 共役骨格の電子構造を制御することが有効であり、実質的な有効共役長が短いほど励起状態平面化によるエネルギー安定化効果が大きいことがわかってきた。

また②では、ガラス転移温度  $T_g$  よりも 5 °C 高い環境で低分子量ポリスチレンに分散された FLAP が、分子近傍の局所的な自由体積の揺らぎに応じて、「励起状態平面化する状態」と「励起状態平面化が阻害される状態」を数秒～数十秒間隔でスイッチすることを単一分子蛍光スペクトルの追跡から明らかにした。さらに、液晶環境における FLAP の光応答挙動を調べるため、代表的なネマチック液晶である 5CB に FLAP を分散したときの挙動を追跡したところ、5CB のネマチック-液体相転移に伴う非常にわずかな粘度変化をレシオメトリック蛍光解析で検出することに成功した。

以上の知見は、今後 FLAP の分子ダイナミクスを鍵とした未踏の  $\pi$  スタック機能材料を開発する上で重要な基礎となる。