

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	電子ドナーおよびアクセプター基を有するピレン誘導体の合成と光物理的性質
Title(English)	Synthesis and Photophysical Properties of Functional Pyrene Derivatives with Electron Donor and/or Acceptor Groups
著者(和文)	仁子陽輔
Author(English)	Yosuke Niko
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9759号, 授与年月日:2015年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小西 玄一,和田 雄二,安藤 慎治,バ ッル マーティン,戸木田 雅利
Citation(English)	Degree:., Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9759号, Conferred date:2015/3/26, 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

専攻： Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位（専攻分野）： 博士 Academic Degree Requested	（ 工学 ） Doctor of
学生氏名： Student's Name	仁子 陽輔		指導教員（主）： Academic Advisor(main)	小西 玄一
			指導教員（副）： Academic Advisor(sub)	

要旨（和文 2000 字程度）

Thesis Summary (approx.2000 Japanese Characters)

本論文は「Synthesis and Photophysical Properties of Functional Pyrene Derivatives with Electron Donor and/or Acceptor Groups（電子ドナーおよびアクセプター基を有するピレン誘導体の合成と光物理的性質）」と題し、General Introduction（序論）、Chapter 1~4、および General Conclusion（結論）より構成されている。

General Introduction では、有機蛍光色素がもつ今日における重要性と種々の問題点、さらに本論文における主役である「ピレン発色団」について概説し、本研究を遂行していく上での指針と目的を明確にした。

Chapter 1 「Substitution Effects of Carbonyl and Alkyl Groups on Photophysical Properties of Pyrene Chromophore（ピレンの発光特性に対するカルボニルおよびアルキル基の置換基効果）」では、代表的な電子アクセプター（A）であるケトン、アルデヒドとカルボン酸誘導体、電子ドナー（D）であるアルキル基がピレンの発光特性に及ぼす影響について検討した。ピレンカルボニル化合物は、 $n-\pi^*$ 性励起状態に起因する項間交差による蛍光失活が、他の多環式芳香族カルボニル化合物と比べて非効率であることを示した。さらに、アルキル基は $\sigma-\pi$ 相互作用によってピレンの吸収・蛍光波長を長波長化し、かつ蛍光量子収率を増大させることを明らかにした。

Chapter 2 「Synthesis and Photophysical Properties of Pyrene-based D- π -A and A- π -A Fluorophores（D- π -A および A- π -A 型ピレン誘導体の合成とその光物理的性質）」では、ピレンを基盤とした種々の D- π -A 型蛍光ソルバトクロミック色素および A- π -A 型二光子励起発光色素の合成を行った。特筆すべき第一の成果としては、Chapter 2-2 において、代表的な D- π -A 型色素である Prodan をモデルとした D- π -A 型ピレン誘導体を合成することで、既存の蛍光ソルバトクロミック色素中でも特に優れた発光効率、吸収・蛍光波長、ソルバトクロミズム、および光安定性を有する色素の開発に成功したことが挙げられる。第二の成果としては、Chapter 2-4 において、ピレンを基盤とした A- π -A 型色素を合成することで、既存の色素では実現し得なかった「生体光学窓中で高効率な二光子励起発光」を可能とする色素の開発に成功したことが挙げられる。また、この色素は次世代型励起光源である 1050 nm フェムト秒ファイバーレーザーとの適合性を有することを示した。

Chapter 3 「Synthesis and Photophysical Properties of Advanced Pyrene-based Dipolar and Quadrupolar Fluorophores（改良型 D- π -A および A- π -D- π -A 型ピレン誘導体の合成とその光物理的性質）」では、Chapter 2 で開発した色素群の光物性の改良を目指した。Chapter 3-1 では、Chapter 2-2 で開発した D- π -A 型ピレン誘導体に対しさらに二つの電子ドナーを導入することで、高い発光効率と光安定性、および緑から赤までの蛍光ソルバトクロミズムを示す色素の開発に成功した。Chapter 3-2 では、Chapter 2-4 で開発した A- π -A 型色素に対し二つの電子ドナーを導入した A- π -D- π -A 型ピレン誘導体の合成を行った。得られた色素は、A- π -A 型色素と同程度の二光子励起発光性であったが、蛍光波長など種々の光物性をドナー部位の変化によって操作出来ることを明らかにした。

Chapter 4 「D- π -A Fluorophores-based Imaging of Lipid Rafts and Development of Novel Supramolecular Probe（D- π -A 型蛍光色素を用いた脂質ラフトイメージングと新規超分子蛍光プローブの開発）」では、種々の D- π -A 型色素を用いた生命科学への応用研究を行った。Chapter 4-1 では、D- π -A 型ピレン誘導体を細胞膜プローブへと応用した。モデル膜を用いた検討により、ピレン誘導体は既存の細胞膜プローブと比べ、モデル膜中の脂質ラフトドメインをより明確に可視化し、かつ長時間にわたるモニタリングを可能とすることを明らかにした。Chapter 4-2 では、D- π -A 型色素の一つである Nile Red を界面活性剤とした新規蛍光ミセルを開発した。このミセルは通常時は無発光性であるが、生細胞に導入することで蛍光性を示すという蛍光 on-off 性を有するため、特定の細胞をバックグラウンドフリーで可視化出来る「超分子プローブ」としての利用が期待される。

General Conclusion（結論）では本論文について総括し、その学術的意義および将来展望について述べた。開発したピレン誘導体は、既存色素では代えがたい優れた発光特性を有しているため、蛍光プローブとして生命科学への発展に寄与できるものである。また、要求される発光特性を得るための分子設計指針についても、各 Chapter を通じて理論的かつ詳細に示しており、光化学、色素科学に大きな波及効果がある。

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

専攻 : Department of	有機・高分子物質	専攻	申請学位 (専攻分野) : Academic Degree Requested	博士 (工学)	Doctor of
学生氏名 : Student's Name	仁子 陽輔		指導教員 (主) : Academic Advisor(main)	小西 玄一	
			指導教員 (副) : Academic Advisor(sub)		

要旨 (英文 300 語程度)

Thesis Summary (approx.300 English Words)

This thesis entitled “Synthesis and Photophysical Properties of Functional Pyrene Derivatives with Electron Donor and/or Acceptor Groups” comprises a General Introduction, Chapters 1–4, and General Conclusion.

There were two main purposes of the work presented in this thesis, as described in the General Introduction. The first was to develop solvatochromic fluorophores with high brightness, good photostability, and red-shifted absorption/fluorescence. The second was to develop two-photon active fluorophores compatible with 1050 nm fiber lasers. Currently, there are no examples of molecules displaying these properties. The strategy for achieving the purposes was to use pyrene as a key chromophore because pyrene has a lot of attractive electronic and structural characteristics.

In Chapter 1, the author reports the investigation of the substitution effects of carbonyl groups and alkyl groups - typical electron acceptor and donor groups, respectively - on the photophysical properties of a parent pyrene.

In Chapter 2, the author presents work informed by the findings reported Chapter 1, in which several pyrene-based D- π -A solvatochromic dyes, and an A- π -A two-photon active dye, were developed. The work reported shows that the aims of the study outlined above have been met, especially in Chapters 2-2 and 2-4.

In Chapter 3, the author presents work on the further development of the pyrene-based D- π -A solvatochromic dyes and A- π -A two-photon active dyes initially reported in Chapter 2-2 and 2-4.

In Chapter 4, the author presents the application of the D- π -A dyes developed, including the pyrene derivatives, to bio-imaging, in which they were shown to be very useful fluorescence probes for imaging lipid rafts in plasma membranes. It is suggested that this utility is due to their high photostability, and is discussed in Chapter 4-1. Furthermore, in Chapter 4-2, the author reports the development of a new kind of fluorescent nanoparticle, which may expand the application of D- π -A dyes as fluorescent probes.

Finally, in the General Conclusion, the author addresses the purpose and scientific significance of this thesis. In summary, almost all the dyes developed by the work reported herein have attractive fluorescence properties with regard to practical application in the biomedical field. In addition, the fundamental process for the design of fluorophores possessing specific properties was investigated in each chapter, which may facilitate the development of further superior emitting materials in further research.

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 1 copy 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).