

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,バツル 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)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第		号	学位申請者氏名	仁子 陽輔	
論文審査 審査員		氏名		職名	氏名	職名
	主査	小西 玄一		准教授	バッハ・マーティン	教授
	審査員	和田 雄二		教授	戸木田 雅利	准教授
		安藤 慎治		教授		

論文審査の要旨 (2000 字程度)

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ている。

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ている。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ている。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ている。

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ている。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ている。

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ている。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ている。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ている。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ている。

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ている。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ている。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ている。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発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ている。

これを要するに本論文は、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。さらに、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期待され、工学上ならびに工業上貢献するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文として十分な価値があるものと認められる。

注意:「論文審査の要旨及び審査員」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。