

論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	分子幾何構造の利用による典型的な芳香族炭化水素の蛍光機能化
Title(English)	Molecular-Geometry Approaches to Develop Functional Fluorophores Based on Classic Aromatic Hydrocarbons
著者(和文)	佐々木俊輔
Author(English)	Shunsuke Sasaki
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10579号, 授与年月日:2017年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:小西 玄一,安藤 慎治,石谷 治,腰原 伸也,川内 進
Citation(English)	Degree:Doctor (Engineering), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第10579号, Conferred date:2017/3/26, 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

(博士課程)

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	佐々木 俊輔	
論文審査 審査員		氏名	職名	氏名	職名
	主査	小西 玄一	准教授	川内 進	准教授
	審査員	腰原 伸也	教授		
		石谷 治	教授		
安藤 慎治		教授			

論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Molecular-Geometry Approaches to Develop Functional Fluorophores Based on Classic Aromatic Hydrocarbons (分子幾何構造の利用による典型的な芳香族炭化水素の蛍光機能化)」と題し、英文で書かれており、7章で構成されている。

第1章「Introduction (緒言)」では、官能基を有する π 共役系が多様な電子状態を有し、さらに幾何構造によって官能基間の相互作用がどの様に制御出来るのか、またどのような機能が生み出されてきたかについて、豊富な研究例と共に概説することで幾何構造を利用した蛍光機能創出が可能であること、新たな色素設計戦略となりうることを明確にしている。

第2章「Fluorescence Solvatochromism and Dual-Mode Fluorescence Controlled by Torsional Restrictions at Donor-Acceptor Junctions (ドナー・アクセプター連結部位における回転制約により制御される蛍光ソルバトクロミズムおよび二重モード蛍光)」では、ドナー・アクセプター間のねじれを利用することにより、蛍光ソルバトクロミズムの制御および、複雑な蛍光応答を示す色素の設計が可能であることを見出している。バイオイメージング分野で多用される PRODAN 型のピフェニル類縁体を用い、その平面性を変化させることで既報中最大の感度まで、自由に蛍光ソルバトクロミズムの程度を制御することに成功している。さらに、ドナー・アクセプター型ピナフチルの強いねじれを利用することで、凝集とガラス化という異なる外部刺激に対し別々の応答を示す、二重モード蛍光活性化色素の開発にも成功している。

第3章「Directional Control of π -Conjugation Enabled by Distortion of the Donor Plane in Diarylaminoanthracene (ジアリールアミノアントラセンにおけるドナー部位の平面性低下がもたらす π 共役の指向性制御)」では、「剛直な π 平面構築による共役系拡張」という既存の設計戦略とは全く逆のアプローチとして、むしろ平面性低下が共役系拡張を招くことを提唱・実証している。

第4章「Steric-Environment Sensitivity of Fluorescence Activated by Twisted *N,N*-Dialkylamino Groups (強くねじれた *N,N*-ジアルキルアミノ基がもたらす蛍光の立体環境応答性)」では、強くねじれた *N,N*-ジアルキルアミノ基が多環式芳香族の凝集誘起発光および粘度応答性蛍光を発現させることを見出している。第4章の1では、ビス(ピペリジル)アントラセンの位置異性が溶液・固体の蛍光物性にどのような影響をもたらすかを検討し、ピペリジル基が向かい合うように導入された1,4-置換体および9,10-置換体においてのみ劇的な凝集誘起発光が起きることを発見している。とりわけ9,10-置換体の凝集誘起発光は既報中トップクラスの性能であり、かつてないシンプルな構造、大きなストークスシフトを併せ持つ非常に有用な色素であることを示している。第4章の2ではこの発光メカニズムを理論・実験の両面から詳細に検討し、多環式芳香族に基づく凝集誘起発光色素・粘度応答性発光色素の普遍的設計指針を確立させている。本章の特筆すべき成果として、今まで理論化学的な興味の対象でしか無かった「円錐交差」というポテンシャルエネルギー上の特異点を電子的に制御し、安定化させる普遍的な指針を確立させ、さらにそれを凝集誘起発光・粘度応答性発光といった蛍光機能発現まで発展させている点が挙げられる。第4章の3では、励起ポテンシャル面の最安定状態ではなく、円錐交差状態に着目した分子設計を行うため、ピレン系に本設計指針を適用させている。その結果、今までC-H結合活性化反応における合成化学的な興味しか持たれなかったピレンの4,5位が、実は円錐交差を安定化させ、凝集誘起発光を発現させることを発見し、新しいピレン系光機能材料の設計の可能性を大きく広げるきっかけになるといえる。

第5章「Terminal Functionalization of Highly Twisted Bis(*N,N*-dialkylamino)arenes and Its Application to Fluorescence Thermometers (強くねじれたビス (*N,N*-ジアルキルアミノアレーン類の末端官能基化およびその蛍光温度センサーとしての応用)」では第4章で示した優れた色素群の末端官能基化に関して、非常に簡便な手法を開発している。さらに末端官能基化されたビス (*N,N*-ジアルキルアミノアレーン類を *N*-イソプロピルアクリルアミドと共重合することにより、30-35 °C の LCST 付近で蛍光強度が著しく増大する蛍光センサーの開発にも成功している。

第6章「A Structurally Simple Bis(piperidyl)naphthalene Cross-linker Exhibiting Fluorescence Quenching and Photodegradation in Trichloromethyl-Containing Chloroalkanes (トリクロロメチル基を有するクロロアルカン中でのみ消光および光分解を示す、構造的に簡便なビス(ピペリジル)ナフタレン)」では幾何構造に基づく色素設計戦略を、蛍光物性のみならず、力学物性の機能化にも適用させており、本博士論文が示す設計戦略がカバーする範囲の広さを強調している。

第7章「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、これまで新奇なパイ骨格開発や多数の官能基導入により行われてきた蛍光機能発現を、幾何構造に担わせることで、シンプルな分子構造と優れた蛍光機能のとの両立を達成しており、基礎、応用研究の両面において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。