

別紙 1-1

論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 号
------	---------

氏 名 大崎 博司

論 文 題 目 Development of π -Conjugated Molecules with Unusual Fluorescent Properties Based on Excited State Design

(励起状態の設計に基づく特異な蛍光特性を示す
 π 共役分子の創製)

論文審査担当者

主 査	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教 授 博士 (工学)	山口 茂弘
委 員	名古屋大学トランスフォーマティブ生命分子研究所	教 授 博士 (工学)	伊丹 健一郎
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教 授 博士 (工学)	斎藤 進
委 員	名古屋大学大学院理学研究科	教 授 博士 (薬学)	阿部 洋

論文審査の結果の要旨

蛍光プローブは、従来では可視化が困難であった生命現象の観察を可能にする、現代の生命科学研究に不可欠なツールである。より優れたプローブの開発には、発光団となる蛍光色素自体の発展が必須である。申請者は、従来の色素では実現できない特異な光物性の実現を目的として、励起状態に着目した種々の蛍光分子の設計・合成ならびに物性の解明に取り組んだ。

基底状態で分子内水素結合をもつ分子は、励起状態で分子内プロトン移動 (ESIPT) を引き起こし、大きなストークスシフトを伴う特異な蛍光を示す。しかし、この現象を示す分子構造の多様性が乏しいのが問題であった。そこで、ESIPT 挙動を示す新たな分子骨格の創出を目的に、2 位に *o*-ヒドロキシフェニル基をもつベンゾホスホールオキシドを設計・合成し、蛍光特性の解明に取り組んだ。この分子の蛍光量子収率と溶媒の水素結合受容能の間に正の相関があることを見だし、蛍光特性に対して ESIPT が関与することを示した。そして、量子化学計算により励起状態の電子遷移特性を解明し、ホスホールオキシド基の ESIPT 分子骨格としての潜在性を示した。

次に、 π 電子系を柔軟なアルキレン鎖で架橋した環状二量体の形成により、高い蛍光輝度と長い蛍光寿命を両立した蛍光体の創出が可能なことを示した。強発光性の 9,10-(ジチエニルエチニル)アントラセンを発光団に用い、種々のアルキレン鎖で架橋した環状二量体を合成し、光物性を評価した。炭素 7 個からなるヘプチレン鎖で架橋した環状二量体が、長い蛍光寿命をもつエキシマー発光を示し、かつ高い輝度を示すことを見いだした。エキシマー発光は、励起状態において大きな構造変化を伴うため、高い輝度と長い蛍光寿命という本質的に困難な二つの特性の両立を成し得たといえる。さらには、蛍光顕微鏡を用いて、この環状二量体と市販の蛍光色素の蛍光シグナルが時間分解蛍光イメージング法によって明確に区別可能なことも実証し、この分子の潜在的な有用性も示している。

さらに、吸収特性に対して負の溶媒効果を示す 3a-アザピレン-4-オン骨格を用い、長鎖脂肪酸の代謝過程を可視化する蛍光プローブの開発に成功した。この発光団の特異性は、吸収特性が大きな溶媒効果を示すのに対し、蛍光量子収率は溶媒に依存せず一定で高い点である。この蛍光団を長鎖脂肪酸の末端に導入することで、発光性の脂肪酸として機能することを見出した。細胞実験により、この分子は、473 nm と 559 nm の異なる励起波長を用いることで、やや親水的な膜状構造、疎水的な細胞小器官である脂肪滴、そして親水的な細胞質を区別可能なことを明らかにした。

以上のように、申請者は励起状態の特性に着目することで、従来困難とされてきた光物性をもつ種々の分子の創出を達成した。また、実際に得られた分子が蛍光プローブとして機能することも実証した。これら一連の分子群は、有機光化学の分野に新たな分子設計指針を示すだけでなく、ケミカルバイオロジーや生物学の発展にも大きく寄与するものである。よって、申請者は博士（理学）の学位を授与される十分な資格があるものと認められる。