

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 鈴木 直弥

論 文 題 目 Functional Strap Strategy for Excited-State Intramolecular Proton Transfer-Based Near Infrared Fluorophores

(機能性ストラップを鍵とする励起状態分子内プロトン移動型近赤外蛍光体の開発)

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

論文審査の結果の要旨

蛍光は、有機化合物の重要な光・電子機能の一つであり、その追求は多様な応用の基礎となる。なかでも現在求められているのが、近赤外領域での蛍光である。近赤外光は高い生体透過性をもつことから、バイオイメーjingにおける深部イメーjingや、近赤外有機発光素子などのヘルステクアデバイスへの展開が期待できる。しかし、強い近赤外蛍光の実現は、エネルギーギャップ則により本質的に難しく、新たなコンセプトに基づいた蛍光団の創出が求められている。申請者は、特異な蛍光特性をもたらす現象の一つとして、励起状態での分子内プロトン移動 (ESIPT) に着目し、この挙動を示す新たな分子骨格を創出し、近赤外蛍光の実現に取り組んだ。

まず、プロトン供与性の 2,5-ジチエニルピロール骨格に、プロトン受容性のジアルキルアミンをストラップ鎖として導入するという分子設計により、ESIPT 蛍光団を創出した。ESIPT 蛍光の発現には、両末端への電子受容性のホウ素置換基の導入が鍵であり、これにより、励起状態でピロール環の NH 結合の酸性が向上し、プロトン移動が実現されることを明らかにした。この分子は、溶媒に依存した二重発光特性を示し、溶媒の極性の増大に伴い、長波長側の ESIPT 発光が顕著となり、より高い蛍光量子収率を示した。さらに、プロトン性溶媒中でも ESIPT 発光が阻害されないという特徴的な性質も示した。

次に、両末端に種々の電子受容性置換基を導入し、ストラップ型 2,5-ジチエニルピロールの構造-物性相関の解明と蛍光の長波長化に取り組んだ。その中で、両末端にホルミル基を導入することで、溶媒極性に応答した ESIPT 発光の ON/OFF の明確な切り替えが可能なることを見いだした。その励起状態ダイナミクスの解析と量子化学計算から、ESIPT 状態において、より大きな振動子強度をもつことによる輻射失活速度の維持と、剛直なキノイド型構造の形成に起因した無輻射失活過程の抑制により、高い蛍光量子収率が実現されることを明らかにした。さらに、蛍光の長波長化を目的に π 骨格を拡張したいくつかの誘導体を合成し、従来の ESIPT 蛍光団を大きく上回る高効率の近赤外発光を達成した。この誘導体は、強い二光子吸収も示し、近赤外光で二光子励起が可能で、近赤外領域で蛍光を発するという、他の分子系では実現が困難な物性をもつことも示した。

さらに、このストラップ型ジチエニルピロールをモノマーに用いた近赤外発光性ポリマーの合成にも取り組んだ。まず、種々の電子受容性骨格を導入したオリゴマーを合成し、チアゾロチアゾール π 骨格との組み合わせにより、高効率の近赤外 ESIPT 発光を誘起できることを示した。この知見をもとに、Pd 触媒 C-H 結合活性化重縮合を行い、ストラップ型 2,5-ジチエニルピロールとチアゾロチアゾールの共重合体を合成した。ポリマーは極性溶媒中で ESIPT 発光を示し、ポリマー構造においても ESIPT 挙動が発現されることを明らかにした。また、発光波長は近赤外領域に至っており、ストラップ型 ESIPT 骨格の近赤外発光性ポリマーの構成単位としての有用性を示した。

以上のように申請者は、新規 ESIPT 分子骨格の創製を基盤に、その特異な物性を解明するとともに、近赤外発光性材料への応用の可能性を示した。これらの知見は、基礎有機化学のみならず、機能分子を基軸とした材料科学の発展にも寄与する結果である。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。