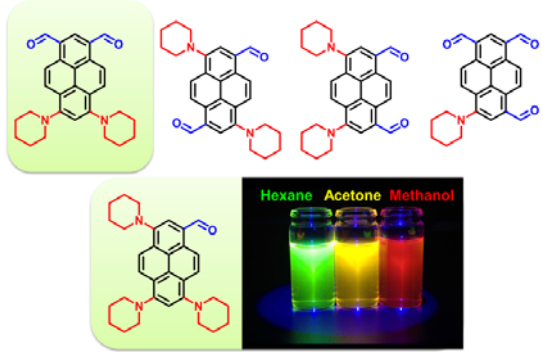


平成 27 年度工学系共通経費による顕彰と研究助成 成果報告書

所 属	有機・高分子物質専攻
研究者 (ふりがな)	小西 玄一 (こにしげんいち)
タイトル	有機エレクトロニクスおよびオプティクスの革新に資する ピレン色素の開発
助 成 名	東工大工系創成的研究賞
採択金額	1, 0 0 0, 0 0 0 円
<p>研究の背景</p> <p>有機蛍光色素は、現代人の生活に無くてはならない基盤材料である。その用途は、有機 EL や発光材料、病気の診断や環境評価をはじめ実に多彩である。また、色素開発がきっかけとなって新しい技術に発展した例が多数知られている。2008 年、2014 年のノーベル化学賞は生体分子イメージングに与えられたが、いずれの研究も新規な色素の発見に触発され、その特徴を生かすべく顕微鏡開発が実施されたという経緯を持つ。現在も様々な分野で新たなブレイクスルーに向けた色素開発が行われている。</p> <p>申請者の研究室では、ピレンを基本骨格とする多様な <math>\pi</math> 電子系分子を合成し、その励起状態の性質を明らかにする、という基礎的なアプローチで研究を進めてきた。</p>	
<p>結果と考察</p> <p>ここでは、代表的な 2 つの研究について紹介する。</p> <p>ピレンにドナー・アクセプターを導入して励起状態をマネジメントする研究は、世界的に見ても申請者らが先導してきたと言えるが、これまで報告している分子は、官能基が対称に配置されたものばかりである。本研究では、ドナー・アクセプターが非対称に導入されたピレン色素を系統的に合成し、その光物理的性質について、実験と理論計算の両面から検討した。官能基の位置と発光性の関係が明らかとなり、また得られた色素に関する高い光安定性を証明することができた。今後の、バイオイメージング等への応用へとつなげる。(J. Org. Chem.に報告)</p> <p style="text-align: center;"><i>Asymmetric tetra-substituted pyrenes with electron-donor and electron-acceptor moieties</i></p>  <p>The image shows five chemical structures of asymmetric tetra-substituted pyrenes with electron-donor (red) and electron-acceptor (blue) moieties. Below them is a photograph of three beakers containing solutions of these dyes in Hexane, Acetone, and Methanol, showing their fluorescence spectra in green, yellow, and red respectively.</p> <p>ピレン系色素を使って、細胞膜中に存在する「脂質ラフト」と呼ばれるドメインを、蛍光溶バトクロミック色素によって可視化する、「細胞膜プローブ」の研究を行った。脂質ラフトは、癌やウイルスの足場となる部位であり、その成分と分布を迅速にイメージングすることが求められている。ピレン系プローブは、従来利用されてきた Prodan と比べて、安価な光源に対応でき、かつ長時間の使用に耐えられることがわかった。(ストラスプール大学との Sci. Rep.に報告)</p>	

ピレン系色素は、発光材料だけでなく光増感剤（光触媒）にも変身する。近年、熱による場の乱れがなく、中性で温和な条件下に反応を進行させることができる光反応に、プロセス化学の観点から大きな注目が集まっている。中でも特定の波長のみを利用できる LED 光源の利便性は、従来の水銀灯やキセノン灯と比較にならないほど高い。しかし、ピレンの吸収波長に照射できる強力な LED 光源は存在しなかった。そこで、申請者らの発表したアルキル置換基の導入による吸収・発光波長操作 (J. Org. Chem. 2013) を用いて、光源に合わせたピレン増感剤を設計し、反応に応用した。LED の利用による反応の高効率化に成功するとともに、現在、ルテニウムやイリジウム錯体を触媒として用いて行われている天然物や機能材料の有用な中間体の合成にも応用できることを示した。(論文作成中)

**論文発表**

1. Y. Niko, P. Didier, I. Mely, G. Konishi, A. S. Klymchenko, “Bright and photostable push-pull pyrene dye visualizes lipid order variation between plasma and intracellular membranes” *Sci. Rep.*, **6**, 18870 (2016). [DOI: 10.1038/srep18870]
2. Y. Niko, K. Narushima, D. Sharma, M. Vacha, G. Konishi,\* “1-, 3-, 6-, and 8-Tetrasubstituted Pyrenes with Asymmetric Electron-Donor and -Acceptor patterns: High Photostability and Regioisomer-Specific Photophysical Properties” *J. Org. Chem.*, **80**, 10794–10805 (2015). [DOI: 10.1021/acs.joc.5b01987]
3. S. Sasaki, K. Hattori, K. Igawa, G. Konishi,\* “Directional Control of  $\pi$ -Conjugation Enabled by Distortion of the Donor Plane in Diarylaminoanthracenes: A Photophysical Study” *J. Phys. Chem. A*, **119**, 4898–4906 (2015). [DOI: 10.1021/acs.jpca.5b03238]
4. S. Sasaki, K. Igawa, G. Konishi,\* “The effect of regioisomerism on the solid-state fluorescence of bis(piperidyl)anthracenes: structurally simple but bright AIE luminogens” *J. Mater. Chem. C*, **3**, 5940–5950 (2015). [DOI: 10.1039/C5TC00946D]

**結論と今後の課題**

以上のように、ピレンを基盤とする新しい発色団を創製し、新規機能性蛍光色素、バイオイメージング、光増感剤等に研究の scope を広げた。現在、ピレン系色素を使った新しい共同研究が多数進行中であり、今後の発展が楽しみである。

**使用内訳書**

費目	内訳	金額
備品 1	LED 光源 315 nm	216,000
消耗品	試薬、ガラス器具一式	78,4000
旅費		0
その他		0
合計		1,000,000

**記入上の注意：**

備品は、品名ごとに記入。

差額が生じた場合は、消耗品で調整。

消耗品を購入しなかった場合は、経費の差額と補填した予算科目名を合計額の内訳欄に記入。