

氏名	王 雷		
授与した学位	博 士		
専攻分野の名称	理 学		
学位授与番号	博甲第	6 1 8 1	号
学位授与の日付	2 0 2 0 年 3 月 2 5 日		
学位授与の要件	自然科学研究科 地球生命物質科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)		
学位論文の題目	Development of multifunction fluorescence materials based on aminonaphthalimide (アミノナフタルイミドを用いた多機能蛍光材料の開発)		
論文審査委員	准教授 岡本 秀毅	教授 門田 功	教授 金田 隆
学位論文内容の要旨			
<p>Construction of multifunctional fluorophores responding to various external stimuli, such as solvent polarity, pH and ionic species, have obtained considerable interests because of their potential applications to fluorescent probes, imaging, and analytical tools. In this thesis, the author concentrates on developing multifunctional fluorophores with simple structures as fluorescent probes for microenvironment or special analytes.</p> <p>(1) Synthesis and fluorescence behavior of a series of amino-substituted 1,8-naphthalimide derivatives</p> <p>A series of 1,8-naphthalimide derivatives incorporating the amino functionality at the 2-, 3-, and 4-positions (2APNI, 3APNI, and 4APNI, respectively) were prepared and their fluorescence properties were systematically investigated in various solvents. 2APNI showed solvent independent fluorescence behavior, whereas 3APNI and 4APNI displayed solvent dependent fluorescence properties with intramolecular charge transfer (ICT) character. The fluorescence behavior of APNIs was significantly affected by the substituent positions of the amino group.</p> <p>(2) Synthesis and fluorescence properties of 1-amido-substituted 2,3-naphthalimide derivatives and their fluorescence responses to Ca²⁺</p> <p>1-Amido-substituted 2,3-naphthalimide derivatives (1ANI-TfAc and 1ANI-Ms) were synthesized and their fluorescence behavior was studied in various solvents. In toluene and MeCN, 1ANI-TfAc displayed a single emission band, whereas 1ANI-Ms showed dual emission bands through normal and excited-state intramolecular proton transfer (ESIPT) processes. Additionally, their responses to metal ions in the presence of a base were also investigated. 1ANI-Ms⁻ selectively responded to Ca²⁺ ions, thus, it would serve as a fluorescence probe for Ca²⁺ ions.</p> <p>(3) Synthesis and fluorescence properties of amido-substituted 2,3-naphthalimide derivatives at 5-, and 6-positions and their fluorescence responses to metal ions</p> <p>A series of amido-substituted 2,3-naphthalimide derivatives at 5-, and 6-positions (ANI-Ms's and ANI-Tf's) were prepared and their spectral behavior was investigated in various solvents. ANI-Ms's and ANI-Tf's showed dual emission bands from the amido form and the amidate form due to solvent induced partial deprotonation. Furthermore, fluorescence responses of their amidate form to metal ions were also studied. 5ANI-Ms⁻ and 5ANI-Tf⁻ displayed selectivity to Cu²⁺ ions and would serve as a fluorescence “on-off” probe for Cu²⁺ ions.</p>			

論文審査結果の要旨

本研究では、分子内電荷移動 (ICT) 特性を有するアミノナフタルイミドを利用する、種々の外部刺激 (媒体環境, 塩基, 金属イオン) に対する応答性を示す機能性蛍光色素の開発に関して述べられている。本論文は五章から構成されており、主な成果は以下の通りである。

- (1) 3-および4-アミノ-1,8-ナフタルイミド (3A18NI, 4A18NI) 類は、ICT特性に基づいて蛍光プローブとして従来から応用研究が行われてきた。これらの異性体である2-アミノ-1,8-ナフタルイミド (2A18NI) に関する蛍光の研究はほとんどなされていない。本論文では、初めて2A18NIの蛍光挙動の詳細を検討した。3A18NI, 4A18NIが顕著なソルバトフルオロクロミズムを示すのに対して、2A18NIは溶媒環境に依存しない蛍光特性を有することを見だし、ICT電子特性と分子内水素結合の観点から、これらの蛍光挙動の違いを解析した。
- (2) 1位にアミド基を有する2,3-ナフタルイミド (1A23NI) に関して、トリフルオロアセトアミド (TfAc), メタンスルホンアミド (Ms) の蛍光特性の詳細を検討した。Ms-1A23NIが励起状態での分子内プロトン移動 (ESIPT) 過程を経て互変異性体からの蛍光を示すのに対して、TfAc-1A23NIは通常のアミド型からのみ蛍光を示した。これらのアミド置換基の効果を理論計算に基づいて解析し、励起状態におけるアミド型と互変異性体のエネルギーの違いがESIPT蛍光の有無を支配していることを見いだした。また、Ms-1A23NIのアミダートイオンは Ca^{2+} に対して選択的に応答し、 Ca^{2+} プローブとして働くことを明らかにした。
- (3) 5または6位にTfAc/Msアミド基を有する2,3-ナフタルイミド (5A23NI, 6A23NI) の蛍光, 吸収スペクトルを観測し、TfAc-5A23NI, Ms-5A23NIが塩基の存在下に Cu^{2+} を添加すると、顕著な蛍光消光と赤色の発色を示すことを見いだした。これらの変化は肉眼でも検出され、TfAc-5A23NI, Ms-5A23NIが Cu^{2+} に対するプローブとして利用できる可能性を示した。

これらの成果は、二報の査読付き学術論文として公表されており、機能性蛍光材料の開拓に寄与すると考えられる。以上により、本論文の研究は博士の学位にふさわしいと認める。