The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Studies on Properties of Fluorescent Chemosensors Based on Cyclic Polyamine
Author(s)	河野, 佳子
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48860
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

【134】

氏　　名	河　野　佳　子（こう の よし こ）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２２１０３　号
学位授与年月日	平成 20 年３月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学　位　論　文　名	Studies on Properties of Fluorescent Chemosensors Based on Cyclic Polyamine （環状ポリアミンを基盤とする発光型化学センサーの機能解明に関する研究）
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　平井　隆之 （副査） 教　授　久保井亮一　　教　授　松村　道雄　　准教授　白石　康浩

論　文　内　容　の　要　旨

発光型化学センサーは、溶液中の各種成分を認識し発光挙動の変化により応答するツールとして大きな注目を集めている。本論文は、環状ポリアミン（1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen)）およびアントラセンを基盤とする発光型化学センサーの合成、ならびにこれらのセンサー分子のプロトン（H^+）および金属イオン種に対する発光挙動の解明に関する研究を記述したものである。本論文は３章より構成される。

第１章では、cyclen の対極位に２つのアントラセンを結合させた **L1** 分子（anthracene-cyclen-anthracene conjugate）を合成した。本 **L1** 分子の水中における発光挙動を詳細に検討した。cyclen をレセプターとする発光型化学センサーとしては、**L6** 分子（cyclen-anthracene conjugate）が最も基本的な構造を有するセンサーとして知られている。しかしながら、**L6** 分子は水分に対して極めて不安定である。一方、**L1** 分子は水分に対しても極めて強い耐性を有するほか、**L6** 分子と同様の蛍光挙動を示すことを明らかにした。

第２章では、２つの cyclen をアントラセンの両端に結合させた **L2** 分子（cyclen-anthracene-cyclen conjugate）を合成した。本分子の pH および金属イオンに対する発光挙動を **L6** 分子と比較することにより詳細に検討した。**L2** 分子が２つの cyclen 環に由来する特異な発光挙動を示す多機能性の発光センサーであることを明らかにした。

第３章では、アントラセンの両端に crown ether（1-aza-18-crown-6）および cyclen を結合させた **L3** 分子（crown ether-anthracene-cyclen conjugate）を合成した。水中およびメタノール中における **L3** 分子の H^+ および金属イオンに対する発光挙動を crown および cyclen の構造を有する **L5** および **L6** と比較した。さらに、**L3** の発光挙動の原因を非経験的分子軌道法により明らかにした。

以上のように本研究では、環状ポリアミンを基盤とする発光型化学センサーの発光挙動を解明し、環状ポリアミンをレセプターとする発光分子の開発指針を示した。

論文審査の結果の要旨

発光型化学センサーは、溶液中の各種成分を認識し発光挙動の変化により応答するツールとして大きな注目を集めている。本論文は、環状ポリアミン（1,4,7,10-tetraazacyclododecane (cyclen)）およびアントラセンを基盤とする発光型化学センサーの合成、ならびにこれらのセンサー分子のプロトンおよび金属イオン種に対する発光挙動の解明に関する研究を３章構成で記述したものである。

第１章では、cyclen の対極位に２つのアントラセンを結合させた L1 分子（anthracene-cyclen-anthracene conjugate）を合成し、水中における発光挙動を詳細に検討している。cyclen をレセプターとする発光型化学センサーとしては、cyclen に１つのアントラセンを結合させた L6 分子（cyclen-anthracene conjugate）が最も基本的な構造を有するセンサーとして知られている。しかしながら、L6 分子は水分に対して極めて不安定である。一方、L1 分子は水分に対しても極めて強い耐性を有するほか、L6 分子と同様の蛍光挙動を示すことを明らかにしている。

第２章では、２つの cyclen をアントラセンの両端に結合させた L2 分子（cyclen-anthracene-cyclen conjugate）を合成し、pH および金属イオンに対する発光挙動を、L6 分子と比較することにより詳細に検討している。L2 分子が２つの cyclen 環に由来する特異な発光挙動を示す多機能性の発光センサーであり、特に Zn イオンと Cd イオンに対して異なる発光挙動を示す初めての分子であることを明らかにしている。

第３章では、アントラセンの両端に crown ether（1-aza-18-crown-6）および cyclen を結合させた L3 分子（crown ether-anthracene-cyclen conjugate）を合成し、水中およびメタノール中における L3 分子のプロトンおよび金属イオンに対する発光挙動を、crown および cyclen の構造を有する L5 および L6 と比較している。L3 分子の場合、K イオンだけを添加した場合と Zn イオンおよび K イオンを同時に添加した場合とはほぼ同じ蛍光強度増加を示し、同時に添加することの効果は見られないことを明らかにするとともに、このような L3 の発光挙動の原因を非経験的分子軌道法により明らかにしている。

以上のように本論文は、環状ポリアミンを基盤とする発光型化学センサーの発光挙動を解明し、環状ポリアミンをレセプターとする発光分子の開発指針を示すものであり、博士（工学）の学位論文として価値のあるものと認める。