

Title	Studies on Quinoline-Based Fluorescent Chemosensors for Selective Detection of Metal Cations
Author(s)	市村, 千鶴
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58250
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

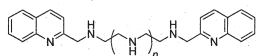
<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

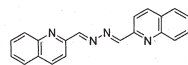
氏名	いしむらちつる 市村千鶴
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 24619 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 基礎工学研究科物質創成専攻
学位論文名	Studies on Quinoline-Based Fluorescent Chemosensors for Selective Detection of Metal Cations (キノリンを基盤とする蛍光発光型金属イオンセンサーに関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 平井 隆之 (副査) 教授 松村 道雄 教授 實川浩一郎 准教授 白石 康浩

論文内容の要旨

溶液中に存在する金属イオンを認識して発光挙動を変化させる蛍光センサーが大きな注目を集めている。本論文は、キノリンを基盤とした新規蛍光センサーについての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。



L0 $n = 0$
L1 $n = 1$
L2 $n = 2$



L3

第1章では、ジエチレントリアミンの両端にキノリンを結合させた分子L1を合成した。本分子を水に溶解させただけでは蛍光を示さないが、Zn²⁺が存在する場合には、pH 4以上の範囲で410 nmを極大とする蛍光を示す。蛍光強度はZn²⁺濃度に比例して直線的に増加し、正確なZn²⁺濃度の定量が可能である。また、本分子は他の様々な金属イオンに対しては全く蛍光を示さない。従来の蛍光センサーは、Zn²⁺と性質の類似したCd²⁺に対して同様の応答を示すが、本分子はCd²⁺に対してほとんど蛍光を示さず、選択的な発光検出が可能であることを明らかにした。

第2章では、第1章の研究を進展させ、ポリアミン鎖長の異なる3つのキノリン誘導体(L0-L2)の発光特性を研究した。金属イオンが存在しない場合、これらの誘導体は全く蛍光を示さない。ところがZn²⁺を添加すると、いずれの誘導体も蛍光増加を示す。しかしながら、その発光特性(pH応答性、発光強度、定量性、Zn²⁺選択性、発光波長)はポリアミン鎖長に大きく依存することを明らかにした。

第3章では、アザジエンの両端にキノリンを結合させた分子L3を合成した。L3分子はほとんど蛍光を示さないが、Cu²⁺を添加した場合のみ430 nmを極大とする蛍光を示す。Job's plotより、L3はCu²⁺と1:2錯体を形成していることがわかった。また、励起スペクトルおよび蛍光寿命測定により、1:2錯体からの発光は、キノリン由来の発光とは異なる発光特性をもつ新しい発光であることが分かった。非経験的分子軌道計算によって錯体構造の最適化を行ったところ、1:2錯体は特異的に平面構造をとり、この平面構造により分子全体にπ共役が伸長し、新たな発光が現れることを明らかにした。

以上のように本研究では、キノリンを基盤とした蛍光センサーの開発を行い、特定の金属イオン種を選択的に検出するための蛍光センサーの設計指針を示した。

論文審査の結果の要旨

溶液中に存在する特定の金属イオン種を認識して発光挙動を変化させる蛍光センサーは、環境化学、生化学などの幅広い分野で大きな注目を集めている。本論文は、特定の金属イオンに対して選択的に蛍光発光する分子の開発を目的とし、キノリンを基盤とした新規蛍光化学センサーについての研究を記述したものである。

第1章では、ジエチレントリアミンの両端にキノリンを結合させた分子L1を合成した。L1を水に溶解させただけでは蛍光を示さないが、Zn²⁺が存在する場合には410 nmを極大とする青色蛍光を示す。蛍光強度はZn²⁺濃度に比例して直線的に増加し、正確なZn²⁺濃度の定量が可能である。また、本分子は他の様々な金属イオンに対しては全く蛍光を示さない。従来の蛍光センサーは、Zn²⁺と性質の類似したCd²⁺に対して同様の応答を示すが、本分子はCd²⁺に対してほとんど蛍光を示さず、選択的な発光検出が可能であることを明らかにした。

第2章では、第1章の研究を進展させ、ポリアミン鎖長の異なるキノリン誘導体(L0-L2)の発光特性を研究した。Zn²⁺を添加すると、いずれの誘導体もZn²⁺錯体を形成し蛍光増加を示す。L1およびL2は大きな結合定数を有するため正確なZn²⁺の定量が可能であるが、L0は不十分である。また、L0およびL2分子では、Cd²⁺に対するZn²⁺の選択性が低く、ポリアミン鎖長が選択性に対しても大きく影響することを見出した。さらに、L1およびL2錯体はキノリンに由来する青色発光を示すのに対し、L0錯体はブルーシフトした蛍光を示し、非経験的分子軌道計算による遷移状態の解析によりこの蛍光がキノリンからZn²⁺への電荷移動によることを明らかにした。

第3章では、アザジエンの両端にキノリンを結合させたL3の発光挙動について研究した。L3はほとんど蛍光を示さないが、Cu²⁺を添加した場合のみ430 nmを極大とする蛍光を出現させる。Cu²⁺はL3と1:1および1:2錯体を形成するが、1:2錯体は強い蛍光を示すのに対し、1:1錯体は蛍光を示さない。励起スペクトルおよび蛍光寿命測定により、1:2錯体からの発光は、キノリン由来の発光とは異なる励起バンドおよび蛍光寿命をもつことが分かった。非経験的分子軌道計算による構造最適化により、1:1錯体は歪んだ構造をとるのに対し、1:2錯体は平面構造をとるため、分子全体にπ共役が伸長し、これが新たな発光を出現させると考えられる。

以上のように本研究ではキノリンを基盤とした発光型金属イオンセンサーの開発を行った。特定の金属イオン種を選択的に検出するための蛍光センサーの設計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。