



Title	Studies on Colorimetric and Fluorometric Sensors for Selective Detection of Metal Cations and Anions
Author(s)	角谷, 繁宏
Citation	大阪大学, 2013, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/59858">https://hdl.handle.net/11094/59858</a>
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。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

【65】	
氏 名	すみ や し ひろ 角 谷 繁 宏
博士の専攻分野の名称	博 士 (工学)
学 位 記 番 号	第 2 6 0 9 6 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 25 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 Colorimetric and Fluorometric Sensors for Selective Detection of Metal Cations and Anions (金属イオンおよびアニオンの選択的検出を目的とする発色および発光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

本論文は、特定の金属イオンおよびアニオンの選択的検出を目的とした発色および発光センサーに関する研究を記述したものである。本論文は7章より構成される。

第1章から第4章では、金属イオン( $Hg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ )を選択的に検出できるセンサーを開発した。第1章では、ローダミンに環状ポリアミンを結合させた分子が、 $Hg^{2+}$ に対して選択的に発光することを見出した。第2章では、クマリンにチ

オウレアを結合させた分子が、水溶液中の $Hg^{2+}$ に対して選択的に蛍光消光を示すことを見出した。第3章では、第2章の分子設計に基づき、7-ニトロベンゾ-2-オキサ-1,3-ジアゾールにチオウレアを結合させた分子を合成し、本分子の $Hg^{2+}$ に対する蛍光応答およびチオウレアの脱硫反応による電子状態の変化を調べた。第4章では、クマリン-アミド-ジピコリルアミン連結分子が、極めて性質の類似した $Zn^{2+}$ と $Cd^{2+}$ に対して異なる発光を示すセンサーとなることを明らかにした。

第5章から第7章では、スピロビラン骨格を基盤とした分子設計により、シアノ化物イオン( $CN^-$ )を選択的に検出する分子センサーを開発した。第5章では、フルオレセイン-スピロビラン複合体が、水溶液中の $CN^-$ に対して選択的に発色応答を示すことを見出した。第6章では、クマリン-スピロビラン複合体が、水溶液中の $CN^-$ を選択的かつ高感度に蛍光検出できることを見出した。第7章では、クマリン-スピロビラン複合体と $N$ -イソプロピルアクリラミドから成るコポリマーが、水中の $CN^-$ を選択的かつ高感度に蛍光検出することが可能であり、かつ簡単な酸処理・加熱により再生・回収できるセンサーとなることを明らかにした。

以上のように本研究では、金属イオンおよびアニオンに対して選択的に発色および発光応答を示すセンサーの開発を行い、特定イオン種の選択的検出を目的とした分子センサーの設計指針を示した。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

特定のイオン種に対して発色または発光挙動を変化させる分子センサーは、汎用の分光分析装置により簡便かつ迅速にイオン種を検出できるため、生化学および環境分析の分野で注目を集めている。しかしながら、多くのセンサーは目的のイオン種に対する選択性が低く、センシングは困難である。本論文は、特定の金属イオンおよびアニオンの選択的検出を目的とした発色および発光センサーに関する研究を記述したものである。

本研究は、第1章から第4章の金属イオンセンサーに関する研究と、第5章から第7章のシアノ化物イオンセンサーに関する研究に大別される。それぞれ、分子の設計・合成を行い、応答特性の検討とともに、種々の分析をもとにして応答メカニズムを詳細に検討している。

本研究は、第1章から第4章の金属イオンセンサーに関する研究と、第5章から第7章のシアノ化物イオンセンサーに関する研究に大別される。それぞれ、分子の設計・合成を行い、応答特性の検討とともに、種々の分析をもとにして応答メカニズムを詳細に検討している。

第1章から第4章では、水銀と錯形成または反応することにより蛍光検出するセンサーを開発し、その検出メカニズムを明らかにしたほか、性質が似ているため選択的な検出が困難な $Zn$ イオンと $Cd$ イオンを発光波長の違いにより区別できる蛍光センサーの開発に成功した。

第5章から第7章では、スピロビラン骨格を基盤とした分子設計により、シアノ化物イオン ( $CN^-$ ) を選択的に検出する分子センサーを開発した。これは、スピロビランに紫外線照射して開環して生じるメロシアニン構造のスピロ炭素に、シアノ化物イオンが求核相互作用することに基づいたセンサー分子の設計に基づいている。

まず、第5章では、フルオレセインとスピロビランを複合した分子を設計・合成し、この分子が水溶液中のシアノ化物イオンに対して選択的に発色応答を示すことを示している。次に、第6章では、第5章での分子設計をさらに発展させ、蛍光応答を示すシアノ化物イオンセンサーの開発を行った。設計・合成したクマリン-スピロビラン複合体はシアノ化物イオン存在下でクマリン由来の青色蛍光を出現させ、 $0.5 \mu M$ を検出限界とする高感度のシアノ化物イオンの定量が可能であることを示している。

さらに、第7章では、第6章で開発した蛍光発光型センサーを回収・再利用が可能なセンサーへ発展させることを目的として、クマリン-スピロビラン複合体と $N$ -イソプロピルアクリラミドから成る感温性コポリマーを合成した。このポリマーは水への溶解度が高いため、有機溶媒を用いることなくシアノ化物イオンを選択的かつ高感度に蛍光検出することが可能である。また、ポリマーは温度上昇にともない凝集するため、遠心分離により溶液から簡単に回収でき再利用が可能であることを明らかにした。

以上のように本研究では、金属イオンおよびアニオンに対して選択的に発色および発光応答を示すセンサーの開発を行い、特定イオン種の選択的検出を目的とした分子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。