



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Study of novel off-on responsive fluorescent probe using supramolecular complex formation with crown ether and cyclodextrin [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	岡, 佳和
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第11357号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55542
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Yoshikazu_Oka_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

環境物質科学専攻：博士（環境科学） 氏 名 岡 佳和

審査委員	主査	特任教授	中村 博
	副査	特任教授	太田 信廣
	副査	教 授	田中 俊逸
	副査	助 教	諸角 達也（大学院理学研究院）

学 位 論 文 題 名

Study of novel off-on responsive fluorescent probe using supramolecular
complex formation with crown ether and cyclodextrin

(クラウンエーテルおよびシクロデキストリンを用いた超分子複合体形成に基づく
新奇off-on型蛍光プローブに関する研究)

現在、環境中の化学物質を検出・定量する方法としては、HPLC、GC、ICP、MS、NMR などといった機器分析が行われている。しかし、これらの分析機器は装置の設置の制限から大きさから主として屋内での使用に限定されている。また、機器の維持管理には多くのコストを必要である。そこで、現在、現場での測定が可能な簡易分析の開発が望まれている。本論文では、簡易分析のためのシクロデキストリンの超分子複合体形成能力と蛍光プローブを組み合わせた新しい化学センサーの開発を行った。ホスト-ゲスト超分子相互作用に基づいた蛍光プローブは金属イオン、生体分子の存在やpHの変化を蛍光の変化により可視化し、測定者に伝達するものである。特に、蛍光発光が“Off”から“On”に変化するプローブは、目視で変化が見えるため有用である。

フェナントレン誘導体を発色団としたフェナントレン-クラウン型蛍光プローブ(**P1**)は、アセトニトリル溶液中では光誘起電子移動(PET)により消光して発光しない。この溶液にアルカリ土類金属を添加すると、添加量の増加に伴い蛍光強度が増加し、最大約5倍($I_{\max}/I_0$)まで発光が増大した。“Off-On”型の蛍光プローブでは蛍光“Off”と“On”の両状態の蛍光強度の差が大きいほどプローブの性能がよいことになる。**P1**に電子ドナー部位に電子供与基を置換したプローブ(**P2**)は $I_{\max}/I_0$ が最大約17倍となり性能の向上がなされた。さらにNMR測定より、**P1**及び**P2**の蛍光“Off-On”挙動がプローブと金属イオン間で形成される超分子錯体構造に起因する事を見出している。

一方、シクロデキストリンは水中で疎水的な化合物と超分子錯体を作ることによって知られており、これにアントラセン誘導体を修飾した蛍光プローブ(Ant-CyD)を作成した。の水溶液はねじれ型分子内電荷移動により消光していたが、非イオン性界面活性剤Triton X-100を添加した場合、臨界ミセル濃度以下で最大9.8倍の蛍光増大を示し、Triton X-100に対して選択的に蛍光発光することを見いだした。

この蛍光選択性について Triton X-100 の構造に類似した界面活性剤についても詳細に検討している。さらに、 ^1H NMR 測定を行い Ant-CyD と Triton X-100 の錯体構造を解析した。その結果、両者の包接錯体はアントラセン環の励起状態における分子内回転を立体的に阻害し、TICT による消光を抑制していると結論された。

目視で蛍光を見るためには、発光波長を長波長領域(500nm以上)にする必要がある。本研究では、鈴木—宮浦クロスカップリングを介して長波長領域の蛍光を発するチオフェン誘導体 TH-CyD を合成している。TH-CyD は、SDS をはじめとするイオン性界面活性剤に対し、界面活性剤不在下において、TH-CyD 溶液の蛍光スペクトルは発光極大波長を 505 nm にもつ弱い緑色発光を示し、室内ではごく弱く暗室中にてのみ視認が可能であった。しかし、この溶液に SDS を逐次添加すると、添加量の増大に伴って蛍光強度の増大と発光極大波長のレッドシフトが観測された。CMC 以下の濃度において TH-CyD の最大蛍光増加率は 8 倍、発光極大波長 525 nm の緑色発光を示し、明確に視認可能であった。その他イオン性界面活性剤に対しても 6 倍以上の増加率を示した。他方、Triton X-100 などの非イオン性界面活性剤に対しては蛍光倍率が最大で 1.5 程度であり、イオン性界面活性剤に対して選択的であることを示した。円偏光二色性スペクトルより、この選択性の違いは包接体の発色団の位置に起因すると結論された。

また、以上の試薬は純水中においてアメリカ合衆国環境保護庁(USEPA)並びに厚生労働省で設定された上水基準値(それぞれ 0.5 ppm, 0.2 ppm)の界面活性剤を検出可能であることを示している。この結果は環境試料の分析を目指す上で興味深いものである。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士(環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。