



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	ラベル化可能な蛍光ソルバトクロミック色素の合成と化学センサーポリマーの開発 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	岸, 和樹
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7174号
Issue Date	2023-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/89679
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Kishi_Kazuki_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士 (環境科学) 氏名 岸 和樹

審査委員 主査 准教授 山田 幸司
副査 教授 沖野 龍文
副査 教授 ヴァスデヴァンピライ・ビジュ
副査 准教授 梅澤 大樹
副査 助教 諸角 達也
副査 教授 佐藤 久 (大学院工学研究院)

学位論文題名

ラベル化可能な蛍光ソルバトクロミック色素の合成と化学センサーポリマーの開発
(Synthesis of labelable fluorescent solvatochromic dyes and development of chemical
sensor polymers)

蛍光ソルバトクロミック色素は、色素分子周囲の溶媒極性によって蛍光発光波長が変化する機能性分子で、溶媒極性だけでなく多種多様な分析対象のセンシング素子となりうる。序論では、同じく蛍光発光波長が変化する分子内電荷移動 (ICT) や蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) 機構を用いた化学センサーを例示し、そのセンシング対象を示した。それらのセンサーに比べ、ラベル化が可能な蛍光ソルバトクロミック色素を設計・合成し、捕集機能のあるポリマーにラベル化することで、幅広いセンシング対象に対応できる化学センサーポリマーを創製できる本論文の研究目的を示した。

第2章では、クリック反応を利用した金属イオンセンサーポリマーについて述べた。固相合成で使われるメリフィールドレジンをアジド化する一方、エチニル末端を持った蛍光ソルバトクロミック色素と金属イオン捕捉分子を合成し、銅触媒を用いたHuisgen型1,3-dipole付加環化反応 (クリック反応) を行って、多様な金属イオン捕捉性能を持った金属イオンセンサーポリマーを創製するものである。ラベル化が可能な蛍光ソルバトクロミック色素として、ピペラジン環の片側の窒素原子に蛍光ソルバトクロミック色素の芳香環部位と電子求引性部位を直結し、もう片側の窒素原子にエチニル末端を持ったラベル化部位を連結した新規分子を設計・合成した。金属イオン捕捉分子としては、片側にエチニル末端、もう片側にはアセチルアミド部位を持つ分子などを合成した。金属イオン捕捉分子の組み合わせによっては、全く波長応答しないセンサーポリマーも見られたが、アセチルアミド部位との組み合わせでは、 Ca^{2+} イオンと蛍光波長応答することが分かった。しかし、選択的な Ca^{2+} イオンの捕捉ができず、応答感度が悪いので、化学センサーポリマーとしての性能が悪いことが分かった。

第3章では、アルギン酸ゲルビーズを捕集材料として用いたカチオン性界面活性剤センサーポリマーについて述べた。従来の界面活性剤の蛍光センサーは、ミセル形成により色素が

取り込まれて蛍光強度や波長が変化するものが多く、原理的に臨界ミセル濃度 (cmc) 以下の濃度での検出が難しかった。本論文では、ラベル化が可能な蛍光ソルバトクロミック色素として、アミノ末端を持つ新規分子を設計・合成した。これをカチオン性界面活性剤の捕集材料として実績のあるアルギン酸ビーズにラベル化し、センサーポリマーとした。カチオン性界面活性剤の一種である塩化セチルピリジニウム (CPC) の水溶液を捕集させると見た目で見えるほど蛍光色に変化した。この現象を定量的に評価するため、ビーズの蛍光顕微鏡像を画像解析し、平均Hue値を算出した。この値をCPCの濃度と対比すると、80~1000 μM の幅広い範囲で直線近似できることが分かった。CPCのcmcが900 μM なので、従来のセンサーに比べ低濃度でも定量できることが分かった。

結論では、蛍光ソルバトクロミック色素をラベル化した化学センサーポリマーについて総括した。ICTやFRET機構では対応できない多種多様な分析対象に対応し、蛍光ソルバトクロミック色素単体では溶解せず自己消光する水溶液サンプルでも水に馴染みやすいポリマーにラベル化することで測定できることを実証した。また、画像解析を用いた新たな評価方法では、スペクトルメータのような大型・高価な装置を用いずとも定量することができ、CCDカメラ等を用いた安価なオンサイト分析の手法として、その実用応用が期待される。

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。