

氏名	山路 大介
授与した学位	博士
専攻分野の名称	工学
学位授与番号	博甲第3876号
学位授与の日付	平成21年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科 エネルギー転換科学専攻 (学位規則第5条第1項該当)
学位論文の題目	A Novel Fluorescent Fluoride Chemosensor Based on Unmodified Poly(amidoamine) Dendrimer (末端未修飾のポリアミドアミンデンドリマーを利用したフッ素イオンセンシング)
論文審査委員	准教授 高口 豊 教授 木村 邦生 教授 田中 秀雄

学位論文内容の要旨

本論文は、末端未修飾のポリアミドアミン(PAMAM)デンドリマーを用いたフッ化物イオンのセンシングについての研究をまとめたものである。

本論文は3章からなる。本論文の概要を以下に示す。

1章 緒言

2章 末端未修飾のポリアミドアミンデンドリマーを利用したフッ素イオンセンシング

3章 総括

第1章は、本論文の緒言であり、研究の背景としてデンドリマーの構造や特異的性質、また PAMAM デンドリマーを利用したケモセンサー、既存のフッ化物イオンに対するケモセンサーについて述べた。

第2章は末端未修飾のポリアミドアミンデンドリマーを利用したフッ素イオンセンシングについて述べる。第2章の概要を以下に示す。始めに G4.5 COONa 末端 PAMAM デンドリマーのメタノール溶液中でのフッ化物イオンの検出について検討した。ハロゲンソースとして、各種テトラブチルアンモニウム塩を用いた。その結果、テトラブチルアンモニウムフルオリド (TBAF) を加えたときのみ G4.5 COONa 末端 PAMAM デンドリマーの蛍光強度の増大が確認され、さらに 365 nm の紫外光を照射したところ、強い青色の発光が観察された。次に、G4.5 COONa 末端 PAMAM デンドリマーの水溶液中でのフッ化物イオンの検出について述べた。G4.5 COONa 末端 PAMAM デンドリマーは、水溶液中ではフッ化物イオンを添加しても蛍光強度に大きな変化は見られず、フッ化物イオンの検出はメタノール中で行うことが適切であると結論した。

また、G5 NH₂ 末端 PAMAM デンドリマーを利用したフッ化物イオンの検出について検討した。G5 NH₂ 末端 PAMAM デンドリマーのメタノール溶液の蛍光強度は G4.5 COONa 末端 PAMAM デンドリマーを比べて著しく弱く、フッ化物イオンの検出には G4.5 COONa 末端 PAMAM デンドリマーが適していることを見出した。

G4.5 COONa 末端 PAMAM デンドリマーのフッ化物イオン選択性について述べた。塩化物イオン共存下でのフッ化物イオンの検出を検討した結果、フッ化物イオンの濃度に応じて PAMAM デンドリマーの蛍光強度が増大することが確認され、G4.5 COONa 末端 PAMAM デンドリマーはフッ化物イオンを選択的に検出すると結論した。

フッ化物イオンの検出に対する温度の影響について述べた。PAMAM デンドリマーの蛍光強度は温度に極めて敏感であることを見出した。

フッ化物イオンの検出に対する pH の影響について言及した。その結果、フッ化物イオンの検出は中性に近い条件が適切であることを明らかにした。

フッ化物イオンの検出に対するカウンターカチオンの影響について検討した。その結果、PAMAM デンドリマーの蛍光強度はフッ化物イオンとカウンターカチオンの双方の影響を受けることが明らかになった。

第3章は本研究で得られた結果の総括を行った。

以上の研究から、末端未修飾の PAMAM デンドリマーを用いたフッ化物イオンのセンシングでは、温度・pH・カウンターカチオンが蛍光強度に影響を与えることを明らかにした。また、得られた所見に基づき、PAMAM デンドリマーによるフッ素イオンセンシングの適切な条件を確立した。

論文審査結果の要旨

フッ化物イオンのセンシングは、生体内および環境中での特異な挙動から非常に重要であると考えられる。これまで、ホウ素やケイ素などとの結合形成反応を利用する方法や、水素結合を利用する方法など、いくつかのケモセンサーの合成例が報告されているが、使用可能な溶媒が有機溶媒に限られることや、他のハロゲン化物イオンとの選択性が低いことなどの問題点が多く、実用的なケモセンサーの開発が課題となっていた。フッ化物イオンの簡便なセンシングを可能とする、新規な材料を見出し、生体内や環境中での応用を可能とすれば、これまでなかなか進んでこなかったフッ化物イオンの積極的な利用を可能とし、環境衛生・医薬品などへの応用が加速されることは間違いない。

そこで、本論文において、生体親和性の高いポリアミドアミン dendrimer に着目し、 dendrimer 骨格中のアミド基とフッ化物イオンとの水素結合形成を利用したフッ化物イオンのセンシングについて検討した。これまで、ポリアミドアミンの末端に発色団を導入することで、カチオンセンサーに利用した例はいくつか報告例があるが、 dendrimer を利用したアニオンセンシングの例は皆無である。本論文では、最近発見された、 dendrimer の構造に由来する蛍光強度が、フッ化物イオンの濃度によって鋭敏に変化し、フッ化物イオンの濃度が高くなるほど、蛍光強度が増大することを明らかとした。さらに、他のハロゲン化物イオン存在下においては、同様な蛍光強度の増大が観測されなかったことから、末端未修飾のポリアミドアミン dendrimer がフッ化物イオン選択的なケモセンサーとして働くことを示した。

以上より、合成の比較的容易な、かつ、生体親和性の高い、ポリアミドアミン dendrimer を利用したフッ化物イオンのセンシングに初めて成功し、これまでと全く違ったコンセプトを持った、ケモセンサーの開発に成功した。こうした新規なコンセプトは、今後、様々な化学物質のセンシングにも応用可能であり、これまでにない機能性材料の創製手法を提案していることから、本論文は博士（工学）の学位論文に値する。