(19)日本国特許庁(JP)　(12)公開特許公報(A)　(11)特許出願公開番号
特開2014-139554
(P2014-139554A)
(43)公開日　平成26年7月31日(2014.7.31)

(51)Int.Cl.		F I		テーマコード（参考）
G01N 21/64	(2006.01)	G01N 21/64	F	2G042
C09K 11/06	(2006.01)	C09K 11/06		2G043
C07C 205/37	(2006.01)	C07C 205/37		2G054
G01N 21/78	(2006.01)	G01N 21/78	C	4H006
G01N 31/00	(2006.01)	G01N 31/00	T	

審査請求 未請求　請求項の数 13　ＯＬ　（全 31 頁）　最終頁に続く

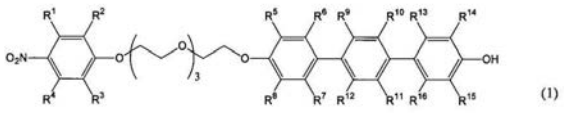
(21)出願番号　特願2013-11300(P2013-11300)
(22)出願日　平成25年1月24日(2013.1.24)
(31)優先権主張番号　特願2012-277466(P2012-277466)
(32)優先日　平成24年12月19日(2012.12.19)
(33)優先権主張国　日本国(JP)

（出願人による申告）平成２４年度、独立行政法人科学技術振興機構、戦略的創造研究推進委託事業、産業技術力強化法第１９条の適用を受ける特許出願

(71)出願人　301023238
独立行政法人物質・材料研究機構
茨城県つくば市千現一丁目２番地１
(72)発明者　森　泰蔵
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　有賀　克彦
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　赤松　允顕
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
(72)発明者　岡本　健
茨城県つくば市千現一丁目２番地１　独立行政法人物質・材料研究機構内
最終頁に続く

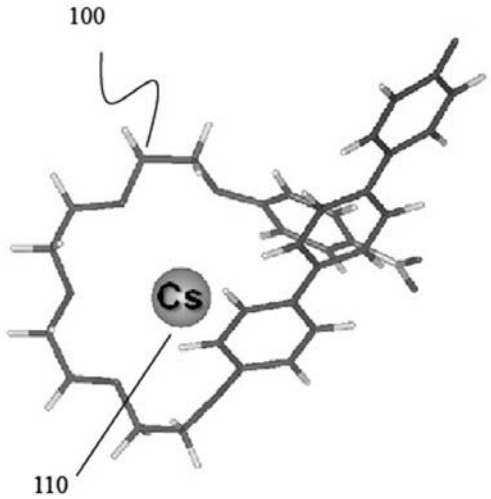
(54)【発明の名称】蛍光プローブ、および、セシウム含有物質を検出する方法

(57)【要約】
【課題】　セシウム含有物質を容易に検出する蛍光プローブ、および、それを用いたセシウム含有物質を検出する方法を提供すること。
【解決手段】　本発明の蛍光プローブは、式（１）で表される。
【化１】

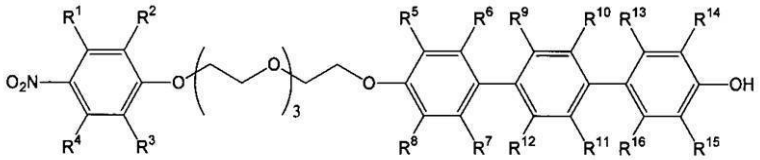


(1)

（式中、Ｒ１～Ｒ１６は、水素、または、それぞれ独立に電子求引性または電子供与性を有する官能基を示す。）本発明のセシウム含有物質を検出する方法は、被験物質と、式（１）で表される蛍光プローブと、アルコールとを接触させるステップと、蛍光プローブおよびアルコールが接触した被験物質に励起源を照射するステップとを包含する。
【選択図】　図１

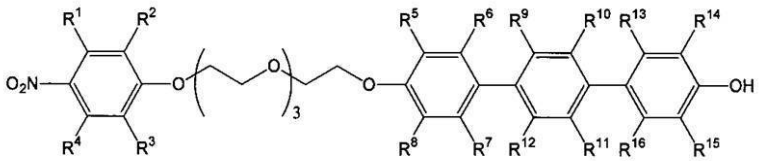


【特許請求の範囲】
【請求項１】
次式（１）で表されるセシウム含有物質を検出する蛍光プローブ。
【化１】



(1)

（式中、Ｒ１～Ｒ１６は、水素、または、それぞれ独立に電子求引性または電子供与性を有する官能基を示す。）
【請求項２】
前記Ｒ１～Ｒ１６は、水素である、請求項１に記載の蛍光プローブ。
【請求項３】
セシウムイオンを捕捉すると、励起源の照射によって、波長４８０ｎｍ～５１０ｎｍの範囲にピークを有する蛍光を発する、請求項２に記載の蛍光プローブ。
【請求項４】
セシウム含有物質を蛍光発光により検出する方法であって、
被験物質と、次式（１）で表される蛍光プローブと、アルコールとを接触させるステップと、
【化２】

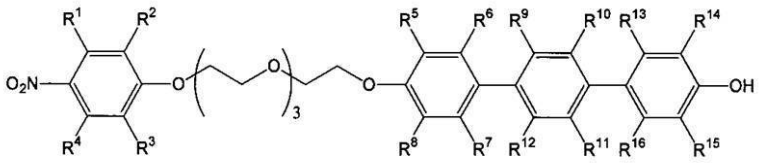


(1)

（式中、Ｒ１～Ｒ１６は、水素、または、それぞれ独立に電子求引性または電子供与性を有する官能基を示す。）
前記蛍光プローブおよびアルコールが接触した前記被験物質に励起源を照射するステップと
を包含する、方法。
【請求項５】
前記アルコールは、メタノールまたはエタノールである、請求項４に記載の方法。
【請求項６】
前記接触させるステップは、前記アルコールに前記蛍光プローブを溶解させたアルコール溶液を前記被験物質にスプレーする、請求項４に記載の方法。
【請求項７】
前記アルコール溶液において、前記アルコール中の前記蛍光プローブの濃度は、０．５質量％～５質量％の範囲である、請求項６に記載の方法。
【請求項８】
前記接触させるステップは、前記被験物質と前記蛍光プローブとを混合し、前記アルコールを加える、請求項４に記載の方法。
【請求項９】
前記励起源は、波長３５０ｎｍ～３８０ｎｍの紫外線である、請求項４に記載の方法。

【請求項１０】
前記照射するステップに続いて、前記被験物質における蛍光特性を測定するステップをさらに包含する、請求項４に記載の方法。
【請求項１１】
前記測定するステップに続いて、前記蛍光特性に基づいて、前記被験物質中のセシウム含有物質の含有量を算出するステップをさらに包含し、
前記蛍光特性は発光スペクトルである、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記セシウム含有物質は、セシウム塩を含有する、請求項４に記載の方法。
【請求項１３】
前記セシウム塩は、塩化セシウム、炭酸セシウムおよび硫酸セシウムからなる群から選択される、請求項１２に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
本発明は、セシウム含有物質を検出する蛍光プローブ、および、それを用いたセシウム含有物質を検出する方法に関する。
【背景技術】
【０００２】
長寿命の同位元素であるセシウムＣｓ－１３４（半減期：２．０７年）およびＣｓ－１３７（半減期：３０．１４年）を含む放射性セシウムは、放射能漏れによる環境汚染の主要な原因である。原子炉が破壊すると、ヨウ素Ｉ－１３１（半減期：８．０２日）が大気中へ放出される。同時に、Ｃｓ－１３７は、微粒子のエアロゾルとして放出され、土壌や水を長期にわたって汚染する。
【０００３】
また、放射能漏れ等の災害以外にも、放射性セシウムは、過去６０年にわたる核兵器の使用を通して、生物圏に徐々に広がりつつある。放射性セシウム（以降では単にセシウムと呼ぶ）により、バックグラウンド放射線による被ばく量の増大、ならびに、人体への発がんリスクの増大といった問題が深刻となっている。
【０００４】
セシウムは、食糧から除去さえすれば体内から徐々に排出されるものの、核災害地域周辺の慢性汚染の場合、そのような地域で生産した農作物が放射性不純物を相当量含むため、体内における汚染濃度が高まる可能性がある。したがって、セシウムが栽培植物へ取り込まれることは、地域住民にとって重大なリスクとなる。
【０００５】
原子炉の爆破の場合、セシウムは粒子となって放出される。したがって、これらの粒子が、固体状態で土壌から容易に検出されれば望ましい。また、土壌中のこれらの粒子の存在を可視化できれば望ましい。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００６】
以上から、本発明の課題は、セシウム含有物質を容易に検出する蛍光プローブ、および、それを用いたセシウム含有物質を検出する方法を提供することである。
【課題を解決するための手段】
【０００７】
本発明による蛍光プローブは、次式（１）で表されるセシウム含有物質を検出し、これにより上記課題を解決する。

【化１】



(1)

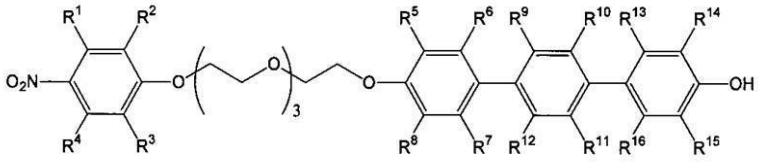
（式中、Ｒ１～Ｒ１６は、水素、または、それぞれ独立に電子求引性または電子供与性を有する官能基を示す。）

前記Ｒ１～Ｒ１６は、水素であってもよい。

セシウムイオンを捕捉すると、励起源の照射によって、波長４８０ｎｍ～５１０ｎｍの範囲にピークを有する蛍光を発してもよい。

本発明によるセシウム含有物質を蛍光発光により検出する方法は、被験物質と、次式（１）で表される蛍光プローブと、アルコールとを接触させるステップと、前記蛍光プローブおよびアルコールが接触した前記被験物質に励起源を照射するステップとを包含し、これにより上記課題を解決する。

【化２】



(1)

（式中、Ｒ１～Ｒ１６は、水素、または、それぞれ独立に電子求引性または電子供与性を有する官能基を示す。）

前記アルコールは、メタノールまたはエタノールであってもよい。

前記接触させるステップは、前記アルコールに前記蛍光プローブを溶解させたアルコール溶液を前記被験物質にスプレーしてもよい。

前記アルコール溶液において、前記アルコール中の前記蛍光プローブの濃度は、０．５質量％～５質量％の範囲であってもよい。

前記接触させるステップは、前記被験物質と前記蛍光プローブとを混合し、前記アルコールを加えてもよい。

前記励起源は、波長３５０ｎｍ～３８０ｎｍの紫外線であってもよい。

前記照射するステップに続いて、前記被験物質における蛍光特性を測定するステップをさらに包含してもよい。

前記測定するステップに続いて、前記蛍光特性に基づいて、前記被験物質中のセシウム含有物質の含有量を算出するステップをさらに包含し、前記蛍光特性は発光スペクトルであってもよい。

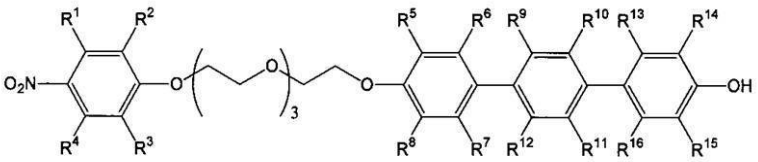
前記セシウム含有物質は、セシウム塩を含有してもよい。

前記セシウム塩は、塩化セシウム、炭酸セシウムおよび硫酸セシウムからなる群から選択されてもよい。

【発明の効果】
【０００８】
本発明による蛍光プローブによれば、前記式（１）で表される物質がセシウムイオンを１つ取り込むことにより、励起源を照射した際に可視光を発する。これにより、セシウム含有物質を容易に検出し、可視化できる。
【０００９】
本発明の方法によれば、前記式（１）で表される蛍光プローブとアルコールと被験物質とを接触させ、被験物質に励起源を照射することにより、被験物質の発する発光色を観察することによって被験物質中のセシウム含有物質の存在を容易に確認できる。
【図面の簡単な説明】
【００１０】
【図１】本発明による蛍光プローブがＣｓイオンを取り込んでいる様子を模式的に示す図
【図２】本発明によるセシウム含有物質を検出するステップを示すフローチャート
【図３】本発明によるセシウム含有物質を定量的に検出するステップを示すフローチャート
【図４】物質Ａ～物質Ｉの合成のスキームを示す模式図
【図５】物質Ｊ～物質Ｌの合成のスキームを示す模式図
【図６】実施例１および比較例２によるCs_2CO_3水溶液が浸透したひまわりの茎に紫外線を照射した様子を示す図
【図７】実施例３によるCs_2CO_3を含有する土壌に紫外線を照射した様子を示す図
【図８】実施例４によるCs_2CO_3粒子を載置したフィルタに紫外線を照射した様子を示す図
【図９】実施例５によるCs_2CO_3粉末を載置した乳鉢の様子（Ａ）と、それに紫外線を照射した様子（Ｂ）とを示す図
【図１０】比較例６による種々の炭酸アルカリ金属塩、あるいは、炭酸アルカリ土類金属塩に紫外線を照射した様子を示す図
【図１１】実施例５および比較例６による発光スペクトルを示す図
【図１２】比較例７による発光スペクトルを示す図
【図１３】比較例８による種々の炭酸アルカリ金属塩、あるいは、炭酸アルカリ土類金属塩に紫外線を照射した様子を示す図およびその発光スペクトルを示す図
【図１４】実施例９による種々の濃度の炭酸セシウムと炭酸カリウムとの混合物に紫外線を照射した様子を示す図
【図１５】実施例９による発光スペクトルを示す図
【図１６】実施例９によるセシウム濃度と発光極大波長との関係を示す図
【図１７】実施例１０による水酸化ナトリウムと種々のセシウム塩との混合物に紫外線を照射した様子を示す図
【図１８】実施例１０による発光スペクトルを示す図
【図１９】実施例１２による水酸化カリウムと種々のセシウム塩との混合物に紫外線を照射した様子を示す図
【図２０】実施例１２による発光スペクトルを示す図
【発明を実施するための形態】
【００１１】
以下、図面を参照して、本発明の実施の形態を詳細に説明する。なお、同様の構成要素には同様の参照番号を付し、その説明を省略する。
【００１２】
本願発明者らは、１－（４’－ヒドロキシフェニル）－４－フェニルベンゼン（ＨＴＰ）が脱プロトン化した際に蛍光を発することに着目し、これに特定の長さのポリエチレングリコール鎖を介して４－ニトロフェニルエーテル（４－ＮＰＥ）を結合させることによって、セシウム含有物質を検出できることを発見した。
【００１３】

本発明による蛍光プローブは、式（１）で表され、１１－（４’’－ヒドロキシ－１’’－フェニル－１’，４’－フェニル－１，４－フェノキシ）－３，６，９－トリオキサウンデシル－（４－ニトロフェニル）エーテル等からなる。

【化３】



(1)

式（１）において、Ｒ１～Ｒ１６は、水素、または、それぞれ独立に電子求引性または電子供与性を有する官能基を示す。電子求引性を有する官能基としては、例えば、トリフルオロメチル基、シアノ基、ニトロ基等が挙げられる。電子供与性を有する官能基としては、例えば、アミノ基、メトキシ基、メチル基等が挙げられる。

【００１４】

式（１）に示されるように、ＨＴＰは、特定の長さのポリエチレングリコール鎖としてテトラエチレングリコール（ＴＥＧ）を介して４－ＮＰＥと結合している。ＴＥＧは、２つの芳香族分子を分離して結合するリンカーとして機能する。

【００１５】

図１は、本発明による蛍光プローブがＣｓイオンを取り込んでいる様子を模式的に示す図である。

【００１６】

本発明による、式（１）に示す蛍光プローブ１００は、Ｃｓイオン１１０を、図１に示すように、リンカーであるＴＥＧが取り込み、２つの芳香族分子によってしっかりと捕捉する。これにより、蛍光プローブ１００は可視光を発し、セシウム含有物質を容易に検出し、可視化できる。

【００１７】

式（１）においてＲ１～Ｒ１６が水素である場合、本発明の蛍光プローブがＣｓイオン１１０を捕捉し、そのＣｓイオン１１０を捕捉した蛍光プローブ１００に励起源を照射すると、波長４８０ｎｍ～５１０ｎｍの範囲にピークを有する緑色の蛍光を発する。

【００１８】

式（１）においてＲ１～Ｒ１６が電子求引性または電子供与性を有する官能基である場合、本発明の蛍光プローブがＣｓイオン１１０を捕捉すると、励起源の照射による波長４８０ｎｍ～５１０ｎｍの範囲にピークが、レッドシフトまたはブルーシフトし得る。すなわち、Ｒ１～Ｒ１６を適宜選択することにより、発光波長を変化させることができる。

【００１９】

また、１分子につき１つのＣｓイオンを補足して蛍光を発するので、セシウム含有物質が極めて低濃度（少なくとも１ｐｐｍ）で含まれる場合であっても、検出可能であり、分解能に優れる。

【００２０】

なお、Ｃｓイオン以外のアルカリ金属およびアルカリ土類金属イオンを補足した場合には、異なる発光色（例えば、式（１）においてＲ１～Ｒ１６が水素である蛍光プローブの

場合は青色発光）を示すため、セシウム含有物質のみを容易かつ目視にて検出することができる。

【００２１】

次に、本発明の蛍光プローブを用いて、セシウム含有物質を検出する方法を詳述する。

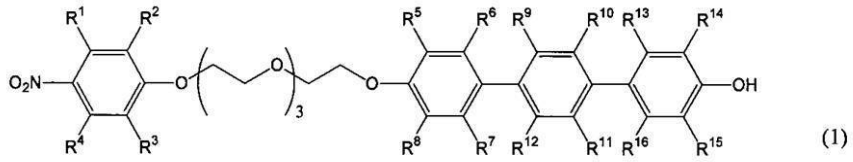
【００２２】

図２は、本発明によるセシウム含有物質を検出するステップを示すフローチャートである。

【００２３】

ステップＳ２１０：被験物質と、式（１）で示される蛍光プローブと、アルコールとを接触させる。

【化４】



(1)

【００２４】

ここで、被験物質は、セシウム含有物質が含有されるか否かを調べたい任意の物質であり、固体であれば、形態を問わない。例えば、固体とは、土壌、紙、布、金属等であり得る。セシウム含有物質とは、セシウムイオンを生じ得るセシウム塩であれば問わないが、具体的には、塩化セシウム、炭酸セシウムおよび硫酸セシウムからなる群から選択される。これらのセシウム塩は、例えば、原子炉の爆破によりセシウムが漏れた際に土壌や水中に存在する形態である。

【００２５】

蛍光プローブは、上述したとおりであるため、説明を省略する。また、蛍光プローブは、白い粉末状の固体である。アルコールは、蛍光プローブを溶解し得る任意のアルコールであるが、好ましくは、メタノールまたはエタノールの低級アルコールである。これらは、蛍光プローブを容易に溶解するとともに、安価であるため、好ましい。

【００２６】

ステップＳ２１０において、用語「接触」とは、被験物質と蛍光プローブとアルコールとが互いに接触する任意の手段を意図している。接触させるステップは、好ましくは、アルコールに蛍光プローブを溶解させたアルコール溶液を被験物質にスプレーする。アルコール溶液を被験物質にスプレーするだけでよいので、被験物質のその場観察を可能にし、極めて簡便である。アルコール溶液におけるアルコール中の蛍光プローブの濃度は、０．５質量％～５質量％の範囲である。０．５質量％より低いと、被験物質中のセシウム含有物質を確実に検出できない場合がある。５質量％を超えると、蛍光プローブがアルコールに溶解しない場合がある。

【００２７】

また、接触させるステップは、好ましくは、被験物質と蛍光プローブとを混合し、これにアルコールを加える。被験物質に、上述のアルコール溶液をスプレーできない場合に、有利である。なお、被験物質と蛍光プローブとの混合割合に特に制限はないが、混合物中のセシウム含有物質の濃度が、１ｐｐｍ以上であれば、検出可能である。

【００２８】

ステップＳ２２０：蛍光プローブおよびアルコールが接触した被験物質に励起源を照射する。これにより、被験物質がセシウム含有物質を含有する場合には、蛍光プローブがセシウム含有物質由来のセシウムイオンを捕捉することによって、可視光を発する。上述したように、式（１）においてＲ^{1}～Ｒ^{16}が水素である蛍光プローブの場合には、波長４８０ｎｍ～５１０ｎｍの範囲にピークを有する緑色の蛍光を発する。被験物質がセシウム

含有物質を含有しない場合には、蛍光プローブがアルカリ金属、アルカリ土類等他の金属イオンを捕捉することによって、上記可視光とは異なる発光色（例えば、青色）を示すか、あるいは、蛍光プローブが何も捕捉しないため、何ら蛍光を発しないかのいずれかである。

【００２９】

ここで、励起源は紫外線であり、好ましくは、波長３５０ｎｍ～３８０ｎｍを有する紫外線である。このような励起源としてブラックライトがある。

【００３０】

上述したように、ステップＳ２１０およびＳ２２０によれば、上記式（１）で表される蛍光プローブとアルコールとを被験物質とを接触させ、被験物質に励起源を照射することにより、被験物質の発する発光色を観察することによって被験物質中のセシウム含有物質の存在を目視にて容易に確認できる。本発明の方法を採用すれば、セシウムを取り込んで汚染された植物を目視にて見分けることができる。あるいは、本発明の方法を採用すれば、セシウムで汚染された土壌を可視化し、セシウム含有物質のみをその場で除去することができる。

【００３１】

次に、本発明の蛍光プローブを用いて、セシウム含有物質を定量的に検出する方法を詳述する。

【００３２】

図３は、本発明によるセシウム含有物質を定量的に検出するステップを示すフローチャートである。

【００３３】

ステップＳ３１０：ステップＳ３１０は、図２のステップＳ２２０に続いて行われる。被験物質における蛍光特性を測定する。具体的には、ステップＳ２２０において励起源を照射した際の、被験物質からの発光スペクトルを測定する。

【００３４】

ステップＳ３２０：ステップＳ３１０に基づいて、被験物質中のセシウム含有物質の含有量を算出する。具体的には、式（１）においてR^1～R^{16}が水素である蛍光プローブを用いると、被験物質中に含まれるセシウム含有物質が多い場合、発光スペクトルのピークは、波長４８０ｎｍ～５１０ｎｍの範囲の中でも長波長側（例えば、５００ｎｍ～５１０ｎｍの範囲）に現れる。一方、セシウム含有物質が少ない場合、発光スペクトルのピークは、短波長側（例えば、４８０ｎｍ～４９０ｎｍの範囲）に現れる。すなわち、セシウム含有物質の濃度に応じて、発光スペクトルのピーク波長はシフトする。セシウム含有物質の濃度と、発光スペクトルのピーク波長との間には対数の関係がある。予め、セシウム含有物質の濃度を変化させた発光スペクトル、あるいは、セシウム濃度とピーク波長との関係をメモリ等に格納しておけば、中央演算処理装置を用いて含有されるセシウム含有物質の濃度を算出することができる。

【００３５】

次に具体的な実施例を用いて本発明を詳述するが、本発明がこれら実施例に限定されないことは言うまでもない。そこでまず、実施例および比較例の説明に先立って、実施例および比較例で用いる物質を合成した。

【００３６】

図４は、物質Ａ～物質Ｉの合成のスキームを示す模式図である。

図５は、物質Ｊ～物質Ｌの合成のスキームを示す模式図である。

【００３７】

＜物質Ａ＞

まず、物質Ａ（４－ヒドロキシ－４’－（４，４’，５，５’－テトラメチル－１，３，２－ジオキサボロラン－２－イル）ビフェニル）を合成した。４’－ブロモ－（１，１’－ビフェニル）－４－オール（０．４９８０ｇ、２ｍｍｏｌ）と、酢酸カリウム（０．５８８ｇ、６ｍｍｏｌ）と、１，１’－ビス（ジフェニルホスフィノ）フェロセン－パラ

ジウム（ＩＩ）ジクロリド－ジクロロメタン錯体（０．０４３ｇ、０．０６ｍｍｏｌ）と、ビス（２，２，３，３，－テトラメチル－２，３－ブタンジオナト）ジボロン（０．７６１ｇ、３ｍｍｏｌ）とを、脱水ジメチルスルホキシド（ＤＭＦ、１２ｍＬ）をフラスコ内で混合した。この混合物を窒素雰囲気下、１５０℃で４時間還流した。反応物を室温まで冷却し、残渣をジクロロメタンに溶解させ減圧下にて溶媒を蒸発させた。粗生成物をカラムクロマトグラフィ（SiO_2、酢酸エチル／ヘキサン：１／１、ｖ／ｖ）により精製し白色粉末状の生成物（０．３５１ｇ、収率５９％）を得た。この生成物が、図４中の物質Ａであることをプロトン核磁気共鳴（^{1}Ｈ－ＮＭＲ、３００ＭＨｚ、$CDCl_3$、２５℃）、ならびに、マトリックス支援レーザ脱離イオン化法および飛行時間型質量分析計（ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ、ジスラノール）により確認した。結果を示す。

【００３８】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝１．３６（ｓ，１２Ｈ），５．１６（ｓ，１Ｈ），６．９１（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝９．０），７．４１－７．６３（ｍ、４Ｈ），７．８６（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝９．０）ｐｐｍ

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ：ｍ／ｚ＝２．９６１［Ｍ］$^+$

【００３９】

＜物質Ｂ＞

次に、物質Ｂ（テトラエチレングリコールビズ（４－トルエンスルホナート）を合成した。水（１０ｍＬ）に溶解させた水酸化ナトリウム（１．０５６ｇ、２６．４ｍｍｏｌ）と、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ、１０ｍＬ）に溶解させたテトラエチレングリコール（１．７０９ｇ、８．８ｍｍｏｌ）とを、フラスコ内で混合した。この混合物を、マグネチックスターラを用い、氷浴中で冷却した。混合物にＴＨＦ（１０ｍＬ）に溶解させた塩化パラトルエンスルホニル（３．５０ｇ、１７ｍｍｏｌ）を連続撹拌・５℃以下で冷却しながら１時間かけて滴下した。この混合溶液を０℃～５℃の温度範囲でさらに４時間撹拌した。次いで、この混合溶液を氷水（５０ｍＬ）に注いだ。この混合溶液に対してジクロロメタンを用いた抽出を２回行った。抽出された有機物を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶液をろ過し、溶媒を減圧下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ（SiO_2、酢酸エチル）により精製し透明油状の生成物（収率８３％）を得た。この生成物が、図４中の物質Ｂであることを、物質Ａと同様に、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびＭＡＬＤＩ－ＴＯＦにより確認した。結果を示す。

【００４０】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝２．４４（ｓ，６Ｈ），３．５５－３．５８（ｍ，８Ｈ），３，６７（ｔ，４Ｈ，Ｊ＝８．４）ｐｐｍ

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ：ｍ／ｚ＝５２５．１５［Ｍ＋Ｎａ］$^+$，５４１．１６［Ｍ＋Ｋ］$^+$

【００４１】

＜物質Ｃ＞

次に、物質Ｃ（１１－ヨード－３，６，９－トリオキサウンデシル－（４－ニトロフェニル）エーテル）を合成した。炭酸カリウム（０．６９１ｇ、５．０ｍｍｏｌ）とヨウ化カリウム（０．００２ｇ、０．１ｍｍｏｌ）とを、４ニトロフェノール（０．３４７ｇ、２．５ｍｍｏｌ）と物質Ａ（５．０２ｇ、１０ｍｍｏｌ）との混合物のクロロホルム溶液（２０ｍＬ）に加えた。得られた懸濁液を窒素雰囲気下で１３時間還流した。反応物を室温まで冷却し、減圧下にて溶媒を蒸発させた。残渣をジクロロメタンに溶解させ、水で洗浄し、無水Na_2SO_4で乾燥させた。減圧下で溶媒を蒸発させた後、残渣をアセトン（５０ｍＬ）に溶解させ、これにヨウ化ナトリウム（１５．０ｇ、１００ｍｍｏｌ）を添加した。この混合物を２４時間還流した。反応物を室温まで冷却し、減圧下にて溶媒を蒸発させた。残渣をジクロロメタンに溶解させ、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を蒸発させた後、粗生成物を、物質Ａと同様に、カラムクロマトグラフィにより精製した。精製により無色の油状の生成物（０．５９５ｇ、収率５６％）を得た。この生成物が、図４中の物質Ｃであることを、物質Ａと同様に、^{1}Ｈ－ＮＭＲならびに

カーボン核磁気共鳴（^{13}Ｃ－ＮＭＲ、７５ＭＨｚ、ＣＤＣｌ$_3$、２５℃）、および、ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦにより確認した。結果を示す。

【００４２】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝３．２５（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝７．０），３．７７－３．６６（ｍ，１０Ｈ），３．９１－３．８８（ｍ，２Ｈ），４．２３（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝３．０），６．９８（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝９．２），８．１９（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝９．２）ｐｐｍ

^{13}Ｃ－ＮＭＲ：δ＝２．９２，６８．１４，６９．３４，７０．１５，７０．５７，７０．６５，７０．８７，７１．８８，１１４．５２，１２５．８３，１４１．５０，１６３．７８ｐｐｍ

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ：ｍ／ｚ＝４４８．１６［Ｍ＋Ｎａ］$^{+}$，４６４．１１［Ｍ＋Ｋ］$^{+}$．ＨＲＭＳ（ＥＳＩ）ｍ／ｚ Ｃ$_{14}$Ｈ$_{20}$ＩＮＮａＯ$_6$の理論値［Ｍ＋Ｎａ］$^{+}$：４４８．０２２５，実測値：４４８．０２３３

【００４３】

＜物質Ｄ＞

次に、物質Ｄ（Ｎ－（１１－ヨード－３，６，９－トリオキサウンデシル）ナフタレン－１，８－ジカルボキシル酸イミド）を合成した。合成手順は、４ニトロフェノールに代えて、１，８‐ナフタルイミドを用いた以外は、物質Ｃと同様である。この生成物が、図４中の物質Ｄであることを、物質Ｃと同様に、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲおよびＭＡＬＤＩ－ＴＯＦにより確認した。結果を示す。

【００４４】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝３．２２－３．１７（ｍ，２Ｈ），３．７３－３．５３（ｍ，１６Ｈ），３．８５－３．８１（ｍ，２Ｈ），４．４７－４．４２（ｍ，２Ｈ），７．７５（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝７．７），８．２２（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．３），８．６０（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝７．３）ｐｐｍ

^{13}Ｃ－ＮＭＲ：δ＝２．９２，３９．０４，６７．８８，７０．０６，７０．１１，７０．４８，７０．５８，７１．８３，１２２．５０，１２６．８５，１２８．０８，１３１．１８，１３１．４６，１３３．９０，１６４．１１ｐｐｍ

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ：ｍ／ｚ＝４８４．３６［Ｍ＋Ｈ］$^{+}$，５０６．３７［Ｍ＋Ｎａ］$^{+}$，５２２．２６［Ｍ＋Ｋ］$^{+}$

【００４５】

＜物質Ｅ＞

次に、物質Ｅ（１１－（４－ブロモフェノキシ）－３，６，９－トリオキサウンデシル）－（４－ニトロフェニル）エーテル）を合成した。炭酸カリウム（０．３４９ｇ、２．５３ｍｍｏｌ）を、４－ブロモフェノール（０．１２８ｇ、１．２６４ｍｍｏｌ）と物質Ｃ（０．３０５ｇ、０．６３２ｍｍｏｌ）との混合物のクロロホルム溶液（１０ｍＬ）に加えた。得られた懸濁液を窒素雰囲気下で１５時間還流した。反応物を室温まで冷却し、減圧下にて溶媒を蒸発させた。残渣を酢酸エチルに溶解させ、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。減圧下で溶媒を蒸発させた後、粗生成物を、物質Ａと同様に、カラムクロマトグラフィにより精製した。精製により白色の固体の生成物（０．２１３ｇ、収率６４％）を得た。この生成物が、図４中の物質Ｅであることを、物質Ｃと同様に、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲおよびＭＡＬＤＩ－ＴＯＦにより確認した。結果を示す。

【００４６】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝３．７４－３．６５（ｍ，８Ｈ），３．８９－３．８２（ｍ，４Ｈ），４．１３－４．０７（ｍ，２Ｈ），４．２０（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝１．９），６．７８（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝９．０），６．９６（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝９．３），７．３３（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．７），８．１８（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝４．６）ｐｐｍ

^{13}C－NMR：δ＝67.62，68.14，69.35，69.62，70.62，70.64，70.81，70.88，113.00，114.53，116.37，125.84，132.19，141.53，157.83，163.79 ppm
MALDI－TOF：m／z＝492.02［M＋Na］$^{+}$．HRMS（ESI）m／z $C_{20}H_{24}BrNNaO_7$の理論値［M＋Na］$^{+}$：492.0624，実測値：492.0634

【0047】

＜物質F＞

次に、物質F（N－［11－（4－ブロモフェノキシ）－3，6，9－トリオキサウンデシル］ナフタレン－1，8－ジカルボキシル酸イミド）を合成した。合成手順は、物質Cに代えて、物質Dを用いた以外は、物質Eと同様である。この生成物が、図4中の物質Fであることを、物質Cと同様に、^{1}H－NMR、^{13}C－NMRおよびMALDI－TOFにより確認した。

【0048】

^{1}H－NMR：δ＝3.63－3.61（m，6H），3.71－3.86（m，2H），3.84－3.76（m，4H），4.15－4.02（m，2H，），4.44（t，2H，J＝6.0），6.76（d，2H，J＝4.6），7.32（d，2H，J＝7.5），7.74（t，2H，J＝8.0），8.20（d，2H，J＝7.3），8.59（d，2H，J＝6.0）ppm
^{13}C－NMR：δ＝39.07，67.56，67.89，69.52，70.12，70.59，70.74，112.89，116.36，122.56，126.88，128.14，131.22，131.52，132.12，133.94，157.83，164.18 ppm
MALDI－TOF：m／z＝528.12［M＋H］$^{+}$ HRMS（ESI）m／z $C_{26}H_{26}BrNNaO_6$の理論値［M＋Na］$^{+}$：550.0833，実測値：550.0841

【0049】

＜物質G＞

次に、上述の式（1）においてR^{1}～R^{16}が水素である、本発明の蛍光プローブを構成する物質G（11－（4’’－ヒドロキシ－1’’－フェニル－1’，4’－フェニル－1，4－フェノキシ）－3，6，9－トリオキサウンデシル－（4－ニトロフェニル）エーテル）を合成した。

【0050】

物質A（0.250g、0.533mmol）と物質E（0.250g、0.5mmol）とをTHF（16mL）に溶解させた。これに2.0Mの炭酸ナトリウム溶液（16mL）を加えて、窒素ガスでパージした。テトラキス（トリフェニルフォスフィン）パラジウム（0）（3mg、0.0031mmol）を添加し、窒素雰囲気下で、勢いよく撹拌しながら24時間還流させた。反応物を室温まで冷却し、減圧下にて溶媒を蒸発させた。残渣を酢酸エチルに溶解させ、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶液をろ過し、溶媒を減圧下で除去した。粗生成物をカラムクロマトグラフィ（SiO_2、THF／ヘキサン：9／1）により精製した。精製により橙色の固体の生成物（0.125g、収率51％）を得た。この生成物が、図4中の物質Gであることを、^{1}H－NMR（300MHz、d_6－DMSO、25℃）、^{13}C－NMR（75MHz、d_6－DMSO、25℃）およびMALDI－TOFにより確認した。結果を示す。結果を示す。

【0051】

^{1}H－NMR：δ＝3.58－3.56（m，8H），3.78－3.76（m，4H），4.12－4.10（m，2H），4.24－4.21（m，2H），6.85（d，2H，J＝8.6），7.01（d，

2H, J = 8.8), 7.14 (d, 2H, J = 9.3), 7.52 (d, 2H, J = 8.6), 7.62－7.59 (m, 6H), 8.17 (d, 2H, J = 9.1), 9.55 (s, 1H) ppm
^{13}C－NMR: δ = 67.38, 68.43, 68.80, 69.14, 70.03, 70.13, 115.09, 115.23, 115.95, 126.07, 126.53, 126.67, 127.69, 127.75, 130.59, 132.30, 137.85, 138.67, 140.98, 157.33, 158.24, 164.04 ppm
MALDI－TOF: m／z = 559.02 [M]$^{+}$, 582.03 [M + Na]$^{+}$ $C_{32}H_{33}NO_8$の理論値: %C, 68.68; %H, 5.94; %N, 2.50 実測値: %C, 68.31; %H, 6.32; %N, 2.48

【0052】

＜物質H＞

次に、物質H（N－［11－（4’’－ヒドロキシ－1’’－フェニル－1’, 4’－フェニル－1, 4－フェノキシ）－3, 6, 9－トリオキサウンデシル］ナフタレン－1, 8－ジカルボキシル酸イミド）を合成した。合成手順は、物質Eに代えて、物質Fを用いた以外は、物質Gと同様である。この生成物が、図4中の物質Hであることを、物質Gと同様に、^{1}H－NMR、^{13}C－NMRおよびMALDI－TOFにより確認した。結果を示す。

【0053】

^{1}H－NMR: δ = 3.56－3.47 (m, H), 3.68－3.64 (m, H), 4.09－4.06 (m, 4H), 4.25 (t, 2H, t = 6.5), 6.84 (d, 2H, J = 8.6), 6.99 (d, 2H, J = 8.8), 7.51 (d, 2H, J = 8.6), 7.61－7.57 (m, 6H), 7.86 (t, 2H, J = 4.0), 8.46 (d, 2H, J = 7.5), 8.5087 (d, 2H, J = 7.3), 9.55 (s, 1H) ppm
^{13}C－NMR: δ = 67.11, 67.32, 69.08, 69.85, 69.89, 70.00, 70.05, 115.08, 115.94, 122.21, 126.51, 126.66, 127.46, 127.60, 127.66, 127.74, 130.59, 131.01, 131.08, 131.52, 132.26, 134.60, 137.85, 138.65, 157.31, 158.21, 163.64 ppm
MALDI－TOF: m／z = 617.57 [M]$^{+}$, 640.58 [M + Na]$^{+}$, 656.54 [M + K]$^{+}$ HRMS (ESI) m／z $C_{38}H_{35}NNaO_7$の理論値［M + Na］$^{+}$: 640.2311, 実測値: 640.2292

【0054】

＜物質I＞

次に、物質I（2－メトキシエチル－（4－ニトロフェニル）エーテル）を合成した。炭酸カリウム（0.552g、2.0mmol）を4－ニトロフェノール（0.278g、2.0mmol）と2－メトキシエトキシ－4－トルエンスルフォネート（0.921g、4.0mmol）の混合物のジメチルホルムアミド（DMF、10mL）の溶液に加えた。得られた懸濁液をN_2下で12時間還流した。反応物を室温まで冷却し、乾燥するまで溶媒を蒸発させた。残渣をCH_2Cl_2に溶解させ、水で洗浄し、無水Na_2SO_4で乾燥させた。アセトン（5mL）中に残渣とNaI（1.199g、8.0mmol）とを得、これを3時間還流させた。反応物を室温まで冷却し、乾燥するまで溶媒を蒸発させた。残渣をジクロロメタンに溶解させ、水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。黄色の針状の固体の生成物（0.065g、収率17%）を得た。この生成物が、図4

中の物質Ｉであることを、物質Ａと同様に、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよび^{13}Ｃ－ＮＭＲにより確認した。結果を示す。

【００５５】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝３．４６（ｓ，３Ｈ），３．７９（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝３．０），４．２２（ｔ，２Ｈ，Ｊ＝６．０），７．００（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝９．０），８．２０（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝６．０）ｐｐｍ

^{13}Ｃ－ＮＭＲ：δ＝５９．２８，６８．０４，７０．５８，１１４．５３，１２５．８５，１４１．６２，１６３．７８ｐｐｍ

【００５６】

＜物質Ｊ＞

次に、物質Ｊ（２－［２－（２－メトキシエトキシ）エトキシ］エチル－４－メチルベンゼンスホナート）を合成した。水（２０ｍＬ）に溶解させた水酸化ナトリウム（０．９ｇ、２０ｍｍｏｌ）と、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ、２０ｍＬ）に溶解させたトリラエチレングリコールモノメチルエーテル（１．７０９ｇ、８．８ｍｍｏｌ）とを、フラスコ内で混合した。この混合物を、マグネチックスターラを用い、氷浴中で冷却した。混合物にＴＨＦ（１０ｍＬ）に溶解させた塩化パラトルエンスルホニル（３．５０ｇ，１７ｍｍｏｌ）を連続撹拌・５℃以下で冷却しながら１時間をかけて滴下した。この混合溶液を０℃～５℃の温度範囲でさらに４時間撹拌した。次いで、この混合溶液を氷水（７０ｍＬ）に注いだ。この混合溶液に対してジクロロメタンを用いた抽出を２回行った。抽出された有機物を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶液をろ過し、溶媒を減圧下で除去した。物質Ａと同様に、カラムクロマトグラフィにより精製した。精製により無色の油状の生成物（収率９５％）を得た。この生成物が、図５中の物質Ｊであることを、物質Ｃと同様に、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲおよびＭＡＬＤＩ－ＴＯＦにより確認した。結果を示す。

【００５７】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝２．４４（ｓ，３Ｈ），３．３６（ｓ，３Ｈ），３．３６－３．５４（ｍ，２Ｈ），３．５８－３．６２（ｍ，６Ｈ），３．６６－３．７０（ｍ，２Ｈ），４．１０－４．１７（ｍ，２Ｈ），７．３４（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．６），７．７９（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝８．３）ｐｐｍ

^{13}Ｃ－ＮＭＲ：δ＝２１．６０，５８．９９，６８．６１，６９．１９，７０．４８，７０．５１，７１．４８，１２７．９２，１２９．７７，１３２．９１，１４４．７４ｐｐｍ

ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ：ｍ／ｚ＝３４１．０［Ｍ＋Ｎａ］$^{+}$，３５７．０［Ｍ＋Ｋ］$^{+}$

【００５８】

＜物質Ｋ＞

次に、物質Ｋ（１－｛２－［２－（２－メトキシエトキシ）－エトキシ］エトキシ｝－４－ブロモベンゼン）を合成した。４－ブロモフェノール（０．６９２ｇ、４ｍｍｏｌ）と物質Ｊ（１．１２ｇ、３．５ｍｍｏｌ）と水酸化カリウム（１．０ｇ、１６ｍｍｏｌ）との混合物をテトラヒドロフラン溶液（ＴＨＦ、１５ｍＬ）に加えた。得られた懸濁液を窒素雰囲気下で１５時間還流した。反応物を室温まで冷却し、減圧下にて溶媒を蒸発させた。残渣を酢酸エチルに溶解させ水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。溶液をろ過し、溶媒を減圧下で除去した。物質Ａと同様に、カラムクロマトグラフィにより精製した。精製により無色の油状の生成物（０．７ｇ、収率６２％）を得た。この生成物が、図５中の物質Ｋであることを、物質Ａと同様に、^{1}Ｈ－ＮＭＲおよびＭＡＬＤＩ－ＴＯＦにより確認した。結果を示す。

【００５９】

^{1}Ｈ－ＮＭＲ：δ＝３．３７（ｓ，３Ｈ），３．５４（ｍ，２Ｈ），３．７２（ｍ，６Ｈ），３．８４（ｍ，２Ｈ），４．０９（ｍ，２Ｈ），６．８０（ｄ，２Ｈ，Ｊ＝９．０），７．３５（ｄ，２Ｈ，Ｊ

＝　９．２）　ｐｐｍ
　ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ：　ｍ／ｚ　＝　３５６．９４　［Ｍ　＋　Ｋ］$^{+}$
【００６０】
＜物質Ｌ＞
　次に、物質Ｌ（４－｛２－［２－（２－メトキシエトキシ）－エトキシ］－エトキシ｝－［１，１’；４’，１’’］ターフェニル－４’’－オール）を合成した。炭酸ナトリウム（０．１５８ｇ、１．５ｍｍｏｌ）と酢酸パラジウム（ＩＩ）（０．００３ｇ、０．５ｍｍｏｌ）と物質Ｋ（０．２６６ｇ、１．５ｍｍｏｌ）とを、水（７ｍＬ）とアセトン（６ｍＬ）と混合物に溶解させた。この懸濁液を窒素雰囲気下で、勢いよく３時間撹拌した。反応物の溶媒を減圧下にて蒸発させ稀塩酸を加えた後、酢酸エチルを用いて抽出を行った。抽出された有機物を水で洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥させた。物質Ａと同様に、カラムクロマトグラフィにより精製した。精製により白色の固体の生成物（０．４１４ｇ、収率７２％）を得た。この生成物が、図５中の物質Ｌであることを、物質Ｇと同様に、^{1}Ｈ－ＮＭＲ、^{13}Ｃ－ＮＭＲおよびＭＡＬＤＩ－ＴＯＦにより確認した。結果を示す。
【００６１】
　^{1}Ｈ－ＮＭＲ：　δ　＝３．３０　（ｓ，　３Ｈ），　３．４３　（ｍ，　２Ｈ），　３．５１　（ｍ，　４Ｈ），　３．５８　（ｍ，　２Ｈ），　３．７４　（ｍ，　２Ｈ），　４．１３　（ｍ，　２Ｈ），　６．８７　（ｄ，　２Ｈ，　Ｊ　＝　８．６），　７．０３　（ｄ，　２Ｈ，　Ｊ　＝　８．８），　７．５２　（ｄ，　２Ｈ，　Ｊ　＝　８．４），　７．６２　（ｄ，　６Ｈ，　Ｊ　＝　８．１），　９．５２（ｓ，　１Ｈ）　ｐｐｍ
　^{13}Ｃ－ＮＭＲ：　δ　＝　５８．２７，　６７．４１，　６９．１８，　６９．８３　７０．０３，　７０．１７，　７１．４９，　１１５．１４，　１１５．９８，　１２６．５６，　１２６．７１，　１２７．７３，　１２７．７７，　１３０．６１，　１３２．３３，　１３７．９０，　１３８．６９，　１５７．３５，　１５８．２８　ｐｐｍ
　ＭＡＬＤＩ－ＴＯＦ：　ｍ／ｚ　＝４８０．０　［Ｍ］$^{+}$，　４３１．０　［Ｍ　＋　Ｎａ］$^{+}$　ＨＲＭＳ　（ＥＳＩ）　ｍ／ｚ　$C_{25}H_{28}NNaO_{5}$の理論値［Ｍ　＋　Ｎａ］$^{+}$：　４３１．１８３４，　実測値：４３１．１８３１
【００６２】
［実施例１］
　実施例１では、蛍光プローブとして物質Ｇ、セシウム含有物質として$Cs_{2}CO_{3}$（炭酸セシウム）、および、被験物質として炭酸セシウムを含有する植物（ひまわり）を用いて、セシウム含有物質の検出を行った。
【００６３】
　茎をカットしたひまわりを１質量％の炭酸セシウム（$Cs_{2}CO_{3}$）水溶液に数日浸漬させた。その後、ひまわりを－４０℃で凍結乾燥させた。次いで、炭酸セシウム水溶液が浸透したひまわりの茎の断面と、物質Ｇと、アルコールとしてメタノールとを接触させた（図２のステップＳ２１０）。具体的には、メタノールに物質Ｇを溶解させてアルコール溶液を調製した。アルコール溶液中の物質Ｇの濃度は、１質量％であった。アルコール溶液をひまわりの茎の断面にスプレーした。アルコール溶液がスプレーされたひまわりの茎に励起源として波長３６５ｎｍの紫外線を照射した（図２のステップＳ２２０）。紫外線を照射した際のひまわりの茎の様子を観察した。結果を図６に示す。
【００６４】
［比較例２］
　比較例２では、物質Ｇを用いない以外は、実施例１と同様であり、物質Ｇのセシウム含有物質に対する有効性を確認した。実施例１と同様に、－４０℃で凍結乾燥したひまわりの茎に紫外線を照射し、ひまわりの茎の様子を観察した。結果を図６に示す。
【００６５】
［実施例３］

実施例３では、蛍光プローブとして物質Ｇ、セシウム含有物質としてCs_2CO_3（炭酸セシウム）、および、被験物質として炭酸セシウムを含有する土壌を用いて、セシウム含有物質の検出を行った。

【００６６】

炭酸セシウムを含有する土壌を調製した。次に、土壌と、物質Ｇと、アルコールとしてメタノールとを接触させた（図２のステップＳ２１０）。具体的には、実施例１と同様のアルコール溶液（アルコール溶液中の物質Ｇの濃度は１質量％）を土壌にスプレーした。アルコール溶液がスプレーされた土壌に励起源として波長３６５ｎｍの紫外線を照射した（図２のステップＳ２２０）。紫外線を照射した際の土壌の様子を観察した。結果を図７に示す。

【００６７】

［実施例４］

実施例４では、蛍光プローブとして物質Ｇ、セシウム含有物質および被験物質としてCs_2CO_3（炭酸セシウム）粒子を用いて、セシウム含有物質の検出を行った。

【００６８】

フィルタ上に炭酸セシウム粒子を用意した。炭酸セシウム粒子と、物質Ｇと、アルコールとしてメタノールとを接触させた（図２のステップＳ２１０）。具体的には、実施例１と同様のアルコール溶液（アルコール溶液中の物質Ｇの濃度は１質量％）をフィルタにスプレーした。アルコール溶液がスプレーされたフィルタに励起源として波長３６５ｎｍの紫外線を照射した（図２のステップＳ２２０）。紫外線を照射した際のフィルタの様子を観察した。結果を図８に示す。

【００６９】

［実施例５］

実施例５では、蛍光プローブとして物質Ｇ、セシウム含有物質および被験物質としてCs_2CO_3粉末を用いて、セシウム含有物質の検出を行った。

【００７０】

乳鉢内で炭酸セシウム粉末と物質Ｇとを混合した。このとき、物質Ｇに対する炭酸セシウム粉末の重量比（炭酸セシウム／物質Ｇ）が１００となるように調製した。炭酸セシウム粉末と、物質Ｇと、アルコールとしてメタノールとを接触させた（図２のステップＳ２１０）。具体的には、炭酸セシウム粉末と物質Ｇとの混合粉末を有する乳鉢にアルコールを数的滴下した。アルコールが滴下された混合粉末に励起源として波長３６５ｎｍの紫外線を照射した（図２のステップＳ２２０）。紫外線を照射した際の混合粉末の様子を観察した。結果を図９に示す。また、紫外線を照射した際の混合粉末の発光スペクトルを測定した。結果を図１１に示す。

【００７１】

［比較例６］

比較例６では、セシウム含有物質を含まない以外は実施例５と同様であり、物質Ｇのセシウム含有物質に対する有効性を確認した。

【００７２】

詳細には、被験物質として炭酸セシウム（Cs_2CO_3）粉末に代えて、Li_2CO_3粉末、Na_2CO_3粉末、K_2CO_3粉末、Rb_2CO_3粉末、$MgCO_3$粉末および$CaCO_3$粉末をそれぞれ用いた以外は実施例５と同様であった。それぞれ、物質Ｇに対する炭酸アルカリ金属粉末または炭酸アルカリ土類金属粉末の比（重量比）が１００となるように調製した。各炭酸アルカリ土類金属粉末または炭酸アルカリ金属粉末と、物質Ｇとをそれぞれ混合し、これにアルコールとしてメタノールをそれぞれ数的滴下した。アルコールが滴下された各混合粉末に励起源として波長３６５ｎｍの紫外線を照射した。紫外線を照射した際の混合粉末の様子を観察した。結果を図１０に示す。また、紫外線を照射した際の混合粉末の発光スペクトルを測定した。結果を図１１に示す。

【００７３】

［比較例７］

比較例７では、物質Ｇに代えて物質Ｉおよび物質Ｌの組み合わせを用い、物質Ｇのセシウム含有物質に対する有効性を確認した。

【００７４】

詳細には、物質Ｇに代えて物質Ｉおよび物質Ｌの組み合わせを用い、被験物質として、Cs_2CO_3粉末、Na_2CO_3粉末およびK_2CO_3粉末を用いた以外は実施例５と同様であった。物質Ｉと物質Ｌと炭酸アルカリ金属粉末とが、重量比で１：１：１００となるように調製した。各炭酸アルカリ金属粉末と物質Ｉと物質Ｌとをそれぞれ混合し、これにアルコールとしてメタノールをそれぞれ数的滴下した。アルコールが滴下された各混合粉末に励起源として波長３６５ｎｍの紫外線を照射した。紫外線を照射した際の混合粉末の発光スペクトルを測定した。結果を図１２に示す。

【００７５】

［比較例８］

比較例８では、物質Ｇに代えて物質Ｈを用い、物質Ｇのセシウム含有物質に対する有効性を確認した。

【００７６】

詳細には、物質Ｇに代えて物質Ｈを用い、被験物質としてCs_2CO_3粉末、Li_2CO_3粉末、Na_2CO_3粉末、K_2CO_3粉末およびRb_2CO_3粉末をそれぞれ用いた以外は実施例５と同様であった。それぞれ、物質Ｈに対する炭酸アルカリ金属粉末の比（重量比）が１００となるように調製した。各炭酸アルカリ金属粉末と、物質Ｈとをそれぞれ混合し、これにアルコールとしてメタノールをそれぞれ数的滴下した。アルコールが滴下された各混合粉末に励起源として波長３６５ｎｍの紫外線を照射した。紫外線を照射した際の混合粉末の様子を観察した。また、紫外線を照射した際の混合粉末の発光スペクトルを測定した。結果を図１３に示す。

【００７７】

［実施例９］

実施例９では、物質Ｇのセシウム含有物質に対する分解能を調べた。

【００７８】

被験物質として、種々の濃度のCs_2CO_3粉末とK_2CO_3粉末との組み合わせを用いた以外は、実施例５と同様であった。Cs_2CO_3粉末に対してK_2CO_3粉末（K_2CO_3／Cs_2CO_3）を、１質量比～10^6質量比（１００質量％～10^2質量％に相当）まで変化させた。紫外線を照射した際の混合粉末の様子を観察した。また、紫外線（波長３６５ｎｍ）を照射した際の混合粉末の様子を観察し、発光スペクトルを測定した。結果を図１４～図１６に示す。

【００７９】

［実施例１０］

実施例１０では、物質Ｇの、セシウム含有物質として炭酸セシウム以外のセシウム塩、ならびに、セシウム含有物質と他のアルカリ金属塩として水酸化ナトリウムとの混合物に対する有効性を確認した。

【００８０】

乳鉢内で塩化セシウム（ＣｓＣｌ）粉末または硫化セシウム（Cs_2SO_4）粉末と水酸化ナトリウム（ＮａＯＨ）と物質Ｇとを混合した。このとき、各セシウム塩に対する水酸化ナトリウムの重量比（水酸化ナトリウム／各セシウム塩）が５となるように調製された。また、物質Ｇに対する各セシウム塩および水酸化ナトリウムの混合物の重量比（混合物／物質Ｇ）が１００となるように調製した。以降の手順は実施例５と同様であった。紫外線（波長３６５ｎｍ）を照射した際の混合粉末の様子を観察した。結果を図１７に示す。また、紫外線を照射した際の混合粉末の発光スペクトルを測定した。結果を図１８に示す。

【００８１】

［比較例１１］

比較例１１では、実施例１０において、セシウム塩に代えて塩化ナトリウム（ＮａＣｌ

）を用い、物質Ｇのセシウム含有物質に対する有効性を確認した。手順は実施例１０と同様であるため説明を省略する。紫外線（波長３６５ｎｍ）を詳細した際の混合粉末の様子を観察し、発光スペクトルを測定した。結果を図１７および図１８に示す。

【００８２】

［実施例１２］

実施例１２では、物質Ｇの、セシウム含有物質として炭酸セシウム以外のセシウム塩、ならびに、セシウム含有物質と他のアルカリ金属塩として水酸化カリウム（ＫＯＨ）との混合物に対する有効性を確認した。水酸化ナトリウムに代えて、水酸化カリウムを用いた以外は、実施例１０と同様であるため、説明を省略する。紫外線（波長３６５ｎｍ）を詳細した際の混合粉末の様子を観察し、発光スペクトルを測定した。結果を図１９および図２０に示す。

【００８３】

［比較例１３］

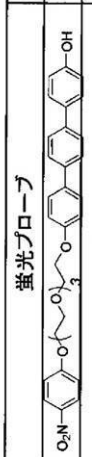
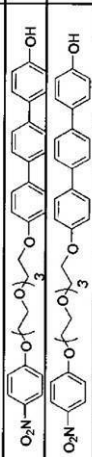
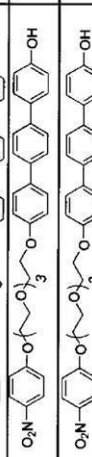
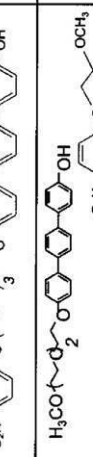
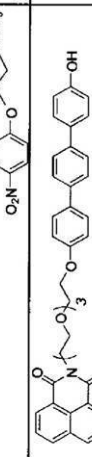
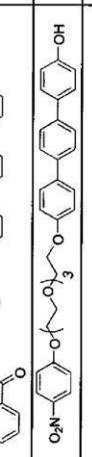
比較例１３では、実施例１２において、セシウム塩に代えて塩化カリウム（ＫＣｌ）を用い、物質Ｇのセシウム含有物質に対する有効性を確認した。手順は実施例１２と同様であるため説明を省略する。紫外線（波長３６５ｎｍ）を詳細した際の混合粉末の様子を観察し、発光スペクトルを測定した。結果を図１９および図２０に示す。

【００８４】

以上の実施例および比較例の実験条件を表１に示し、実施例および比較例の結果を詳述する。

【表１】

表1:実施例および比較例の実験条件の一覧

実施例／比較例	蛍光プローブ	セシウム含有物質	アルコール	接触方法
実施例1		Cs_2CO_3	メタノール	スプレー
比較例2	－	Cs_2CO_3	メタノール	スプレー
実施例3		Cs_2CO_3を含有する土壌	メタノール	スプレー
実施例4		Cs粒子	メタノール	スプレー
実施例5		Cs_2CO_3	メタノール	滴下
比較例6		$Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3/Rb_2CO_3/MgCO_3/CaCO_3$	メタノール	滴下
比較例7		$Cs_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3$	メタノール	滴下
比較例8		$Li_2CO_3/Na_2CO_3/K_2CO_3/Rb_2CO_3/Cs_2CO_3$	メタノール	滴下
実施例9		Cs_2CO_3とK_2CO_3との混合物	メタノール	滴下
実施例10		CsClとNaOHとの混合物，Cs_2SO_4とNaOHとの混合物	メタノール	滴下
比較例11		NaClとNaOHとの混合物	メタノール	滴下
実施例12		CsClとKOHとの混合物，Cs_2SO_4とKOHとの混合物	メタノール	滴下
比較例13		KClとKOHとの混合物	メタノール	滴下

【００８５】

図６は、実施例１および比較例２によるCs_2CO_3水溶液が浸透したひまわりの茎に紫外線を照射した様子を示す図である。

【００８６】

図６（Ａ）は、実施例１によるひまわりの茎の様子であり、図６（Ｂ）は、比較例２によるひまわりの茎の様子である。図６（Ａ）は、ひまわりの茎が緑色に発色していることを示す。図６（Ｂ）は、ひまわりの茎がなんら発色していないことを示す。

【００８７】

以上から、式（１）で示す物質Ｇが、セシウム含有物質を検出する蛍光プローブとして有効であることが確認された。また、このような蛍光プローブを用いて、図２に示す方法によりセシウム含有物質を検出できることが確認された。

【００８８】

また、実施例１のひまわりを使った実験によれば、本発明の蛍光プローブおよびそれを用いた検出方法を採用すれば、生物中でのセシウム含有物質の拡散挙動や蓄積過程を容易かつ安全に調べることができる。

【００８９】

図７は、実施例３によるCs_2CO_3を含有する土壌に紫外線を照射した様子を示す図である。

図８は、実施例４によるCs_2CO_3粒子を載置したフィルタに紫外線を照射した様子を示す図である。

【００９０】

図７によれば、土壌の一部が緑色発光することが示される。図８によれば、フィルタ上のCs_2CO_3粒子が緑色発光することが示される。なお、図８の左図は、紫外線を照射する前の様子を示しており、何ら発光していないことが分かる。以上により、物質Ｇは、アルコールの存在下において、セシウム含有物質に起因して緑色発光することが確認された。さらに図７によれば、緑色発光により土壌中の汚染箇所を容易に特定でき、汚染された土壌のみを簡単に除去できることが分かった。

【００９１】

図９は、実施例５によるCs_2CO_3粉末を載置した乳鉢の様子（Ａ）と、それに紫外線を照射した様子（Ｂ）とを示す図である。

【００９２】

図１０は、比較例６による種々の炭酸アルカリ金属塩、あるいは、炭酸アルカリ土類金属塩に紫外線を照射した様子を示す図である。

【００９３】

図９（Ａ）では、炭酸セシウム（Cs_2CO_3）粉末が白色粉末であることを示す。図９（Ｂ）によれば、このような白色粉末にメタノールを滴下し、紫外線を照射したところ緑色に発光することが確認された。

【００９４】

図１０では、参考のため、図９（Ｂ）の結果を併せて示す。図１０によれば、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムおよび炭酸ルビジウムに対して青色に発光し、炭酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムに対して何ら発光しないことが分かった。

【００９５】

図１１は、実施例５および比較例６による発光スペクトルを示す図である。

【００９６】

図１１によれば、炭酸セシウムに対して波長５０４ｎｍにピークを有する発光スペクトルが得られ、緑色発光することが分かった。一方、炭酸カリウムおよび炭酸ルビジウムに対して、それぞれ、波長４６１ｎｍおよび４６７ｎｍにピークを有する発光スペクトルが得られ青色発光することが分かった。炭酸リチウムおよび炭酸ナトリウムに対して、いずれも強度が低いながらも約４６０ｎｍにピークを有する発光スペクトルが得られた。炭酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムに対して、ピークを有する発光スペクトルは得られなかった。図９、図１０の結果と図１１の結果とは、良好な一致を示すことを確認した。

【００９７】

図１２は、比較例７による発光スペクトルを示す図である。

【００９８】

図１２によれば、物質Ｇに代えて、物質Ｉおよび物質Ｌの組み合わせを用いたところ、炭酸セシウムに対して波長４７４ｎｍにピークを有する発光スペクトルが得られ、青色発光した。また、他の炭酸ナトリウムおよび炭酸カリウムに対して、それぞれ、波長４５６ｎｍおよび４６０ｎｍにピークを有する発光スペクトルが得られ、青色発光した。物質Ｇを構成する物質Ｉおよび物質Ｌを用いても、セシウム含有物質に対して緑色発光しないことを確認した。

【００９９】

図１３は、比較例８による種々の炭酸アルカリ金属塩、あるいは、炭酸アルカリ土類金

属塩に紫外線を照射した様子を示す図およびその発光スペクトルを示す図である。

【０１００】

図１３によれば、物質Ｇに代えて、物質Ｇの４－ニトロフェニルエーテル基をナフタレン－１，８－ジカルボキシルイミド基で置換した物質Ｈを用いたところ、炭酸セシウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムおよび炭酸リチウムに対して青色に発光した（波長４５５ｎｍ～４７３ｎｍにピークを有する発光スペクトルが得られた）。炭酸マグネシウムおよび炭酸カルシウムに対して何ら発光しなかった。なお、炭酸ルビジウムに対して緑色に発光した（波長５０８ｎｍにピークを有する発光スペクトルが得られた）。

【０１０１】

以上、図６～図１３から、物質Ｇがセシウム含有物質を検出する蛍光プローブとして機能し、このような蛍光プローブを用いれば、図２に示す方法によりセシウム含有物質を容易に検出でき、緑色に発光したセシウム含有物質の可視化も確認された。詳細には、物質Ｇは、セシウム含有物質中のCs^+に起因して、アルコールの存在下で励起源に晒されると、波長４８０ｎｍ～５１０ｎｍの範囲にピークを有する緑色発光することが分かった。

【０１０２】

図１４は、実施例９による種々の濃度の炭酸セシウムと炭酸カリウムとの混合物に紫外線を照射した様子を示す図である。

図１５は、実施例９による発光スペクトルを示す図である。

【０１０３】

図１４および図１５には、それぞれ、参考のため、被験物質が炭酸セシウム単体、および、炭酸カリウム単体の場合の紫外線を照射した様子、ならびに、その発光スペクトルを併せて示す。

【０１０４】

図１４によれば、炭酸セシウムの含有量が減少するにつれて、すなわち、紙面右側に行くにしたがって、発光色が、緑色から青緑色へと変化した。同様に、図１５によれば、炭酸セシウムの含有量が減少するにつれて、発光スペクトルのピーク波長は短波長側にシフトした。さらに、炭酸セシウムの含有量が減少するにつれて、発光スペクトルの発光強度も低減した。これらから、発光色およびピーク波長は、セシウム濃度（Cs^+）に依存して変化することが分かった。

【０１０５】

図１６は、実施例９によるセシウム濃度と発光極大波長との関係を示す図である。

【０１０６】

図１６は、図１５の各発光スペクトルから得たピーク波長（発光極大波長）を、セシウム濃度として炭酸セシウムに対する炭酸カリウムの重量比（K_2CO_3／Cs_2CO_3）に対してプロットした。図１６によれば、ピーク波長とセシウム濃度との間には対数な関係があることが分かり、この関係から検量線を構築することができる。例えば、図１６の挙動をさらにセシウム濃度の低濃度側に掃引すれば、セシウム濃度が１ｐｐｍ以下であっても高精度に検出できることが分かった。

【０１０７】

図１６のようなセシウム濃度（セシウム含有物質）と発光スペクトルのピーク波長との関係、あるいは、図１５のようなセシウム濃度を変化させた発光スペクトル等のデータを予め入手しておけば、測定した蛍光特性（図３のステップＳ３１０）と上述データとを用いて、被験物質中のセシウム含有物質の含有量を定量的に算出できる（図３のステップＳ３２０）。このような、算出は、マニュアルにて算出してもよいし、上述のデータをメモリ等に格納しておけば、パーソナルコンピュータ等の中央演算処理装置を用いて自動で算出することができる。

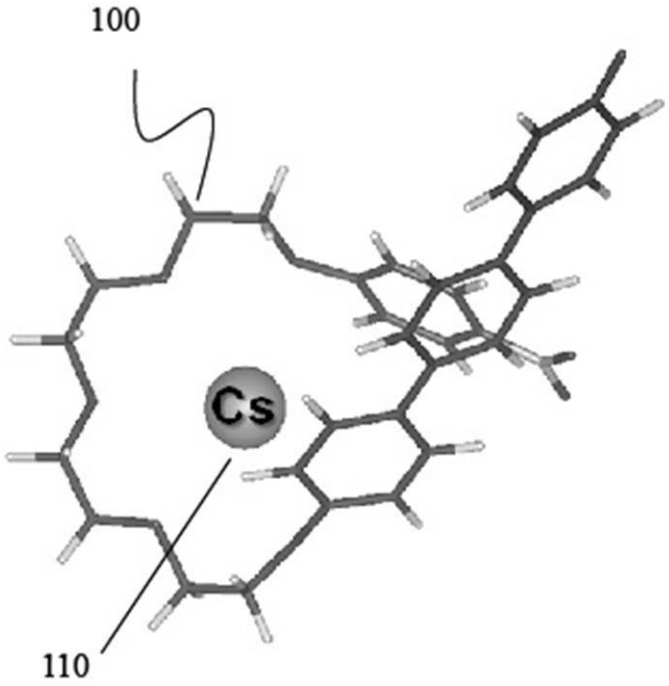
【０１０８】

図１７は、実施例１０による水酸化ナトリウムと種々のセシウム塩との混合物に紫外線を照射した様子を示す図である。

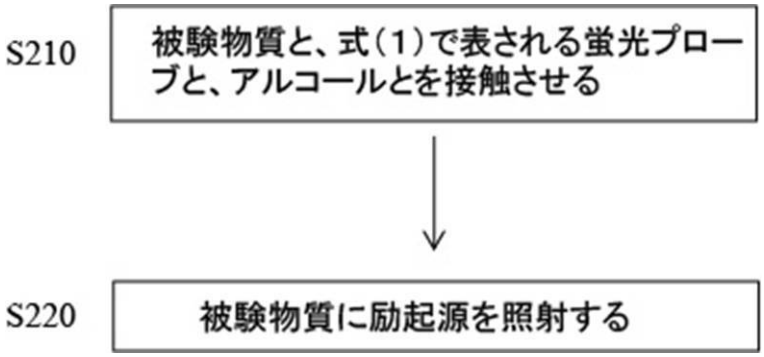
図１８は、実施例１０による発光スペクトルを示す図である。

図１９は、実施例１２による水酸化カリウムと種々のセシウム塩との混合物に紫外線を照射した様子を示す図である。
図２０は、実施例１２による発光スペクトルを示す図である。
【０１０９】
図１７および図１８には、比較例１１による水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムとの混合物に紫外線を照射した様子とその発光スペクトルとを併せて示す。図１９および図２０には、比較例１３による水酸化カリウムと塩化カリウムとの混合物に紫外線を照射した様子とその発光スペクトルとを併せて示す。
【０１１０】
図１７および図１８によれば、水酸化ナトリウムと塩化セシウムとの混合物、および、水酸化ナトリウムと硫酸セシウムとの混合物に紫外線を照射すると、いずれも緑色（ピーク波長は、それぞれ、４９２ｎｍおよび４８８ｎｍ）に発光した。一方、水酸化ナトリウムと塩化ナトリウムとの混合物に紫外線を照射すると青色（ピーク波長は４６２ｎｍ）に発光した。
【０１１１】
図１９および図２０によれば、水酸化カリウムと塩化セシウムとの混合物、および、水酸化カリウムと硫酸セシウムとの混合物に紫外線を照射すると、いずれも緑色（ピーク波長は、それぞれ、４９０ｎｍおよび４８９ｎｍ）に発光した。一方、水酸化カリウムと塩化カリウムとの混合物に紫外線を照射すると青色（ピーク波長は４７１ｎｍ）に発光した。
【０１１２】
以上、図１７～図２０から、本発明の蛍光プローブ（物質Ｇ）は、セシウム含有物質として炭酸セシウムに加えて、塩化セシウム、硫化セシウム等のセシウム塩を検出する蛍光プローブとして機能することが確認された。また、本発明の蛍光プローブは、被験物質中にセシウム塩以外のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩が混在していても、セシウム塩を検出することができることが分かった。
【産業上の利用可能性】
【０１１３】
上述してきたように、本発明による蛍光プローブは、被験物質中のセシウム含有物質を捕捉することによって可視光を発する。このため、本発明の蛍光プローブは、セシウム含有物質の検出に好適である。また、本発明の蛍光プローブとアルコールとを用いれば、励起源を照射するだけで、被験物質中のセシウム含有物質を可視光の発光として容易に可視化できる。本発明による蛍光プローブを用いれば、セシウム含有物質で汚染された土壌の除去、汚染植物の検出、セシウム含有物質の植物中への拡散挙動の把握等を可能にする。
【符号の説明】
【０１１４】
１００　蛍光プローブ
１１０　セシウムイオン

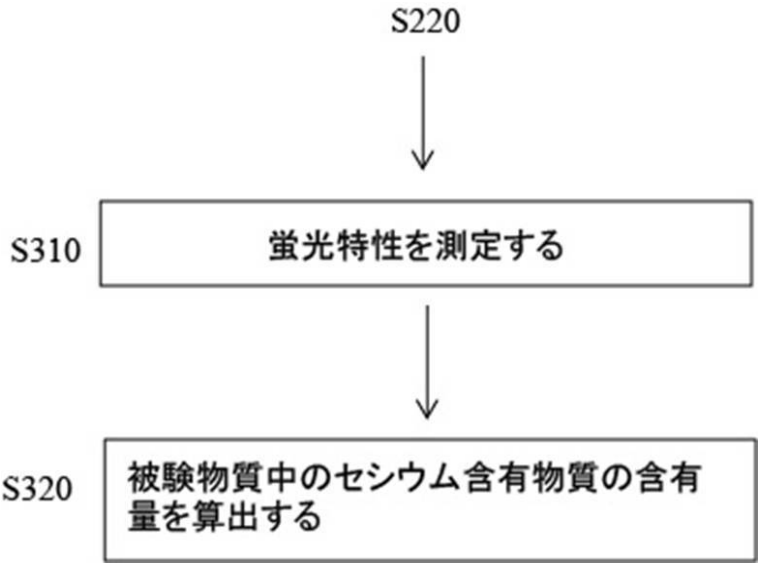
【図１】


100
Cs
110

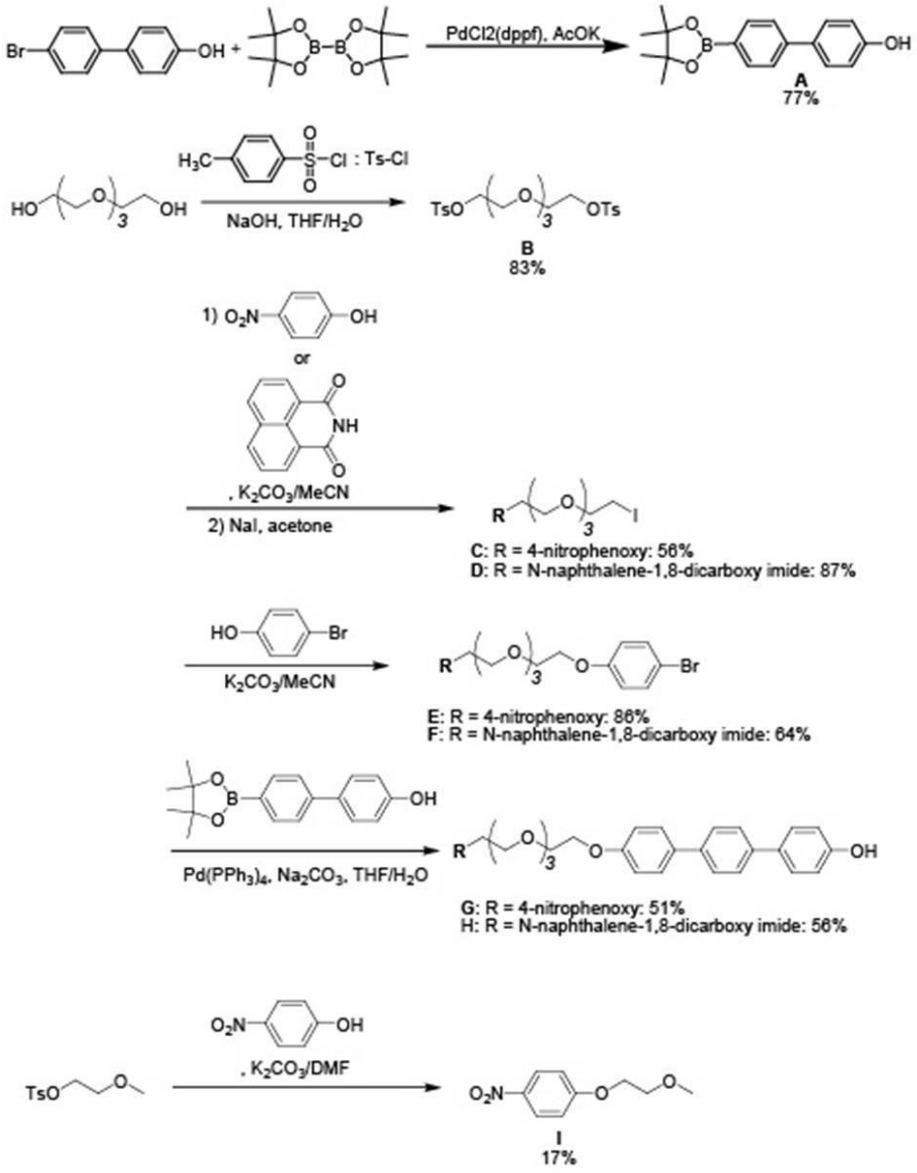
【図２】


S210
被験物質と、式（1）で表される蛍光プローブと、アルコールとを接触させる
S220
被験物質に励起源を照射する

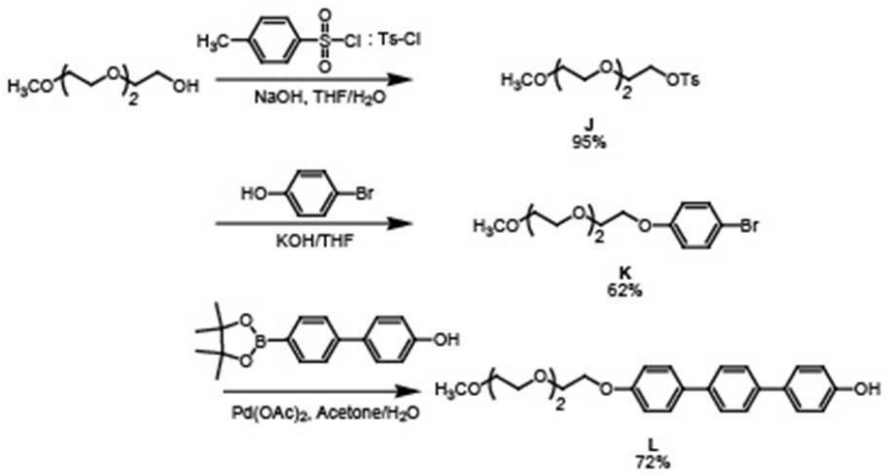
【図３】


S220
S310
蛍光特性を測定する
S320
被験物質中のセシウム含有物質の含有量を算出する

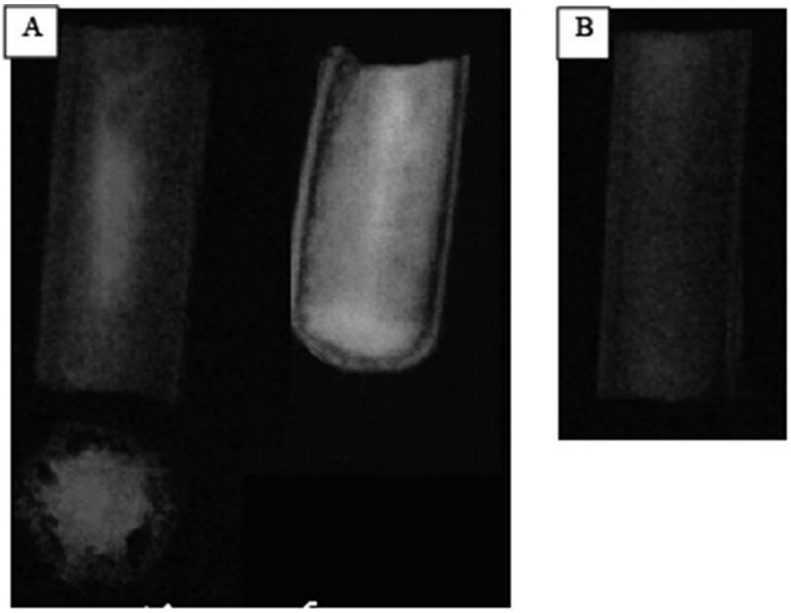
【図４】


PdCl2(dppf), AcOK
A
77%
Ts-Cl
NaOH, THF/H2O
B
83%
or
, K2CO3/MeCN
2) NaI, acetone
C: R = 4-nitrophenoxy: 56%
D: R = N-naphthalene-1,8-dicarboxy imide: 87%
K2CO3/MeCN
E: R = 4-nitrophenoxy: 86%
F: R = N-naphthalene-1,8-dicarboxy imide: 64%
Pd(PPh3)4, Na2CO3, THF/H2O
G: R = 4-nitrophenoxy: 51%
H: R = N-naphthalene-1,8-dicarboxy imide: 56%
, K2CO3/DMF
I
17%

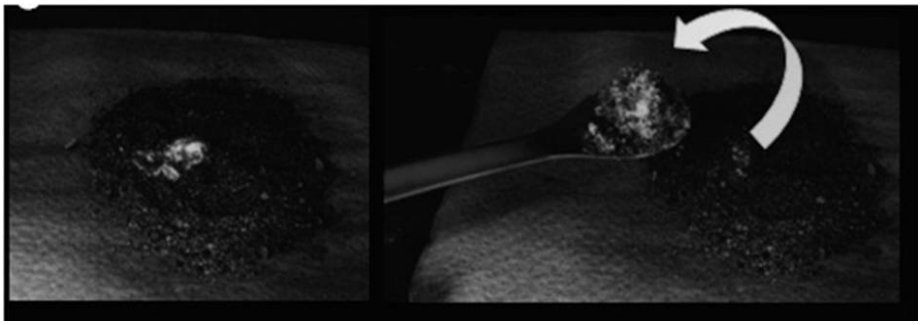
【図５】


Ts-Cl
NaOH, THF/H2O
J
95%
KOH/THF
K
62%
Pd(OAc)2, Acetone/H2O
L
72%

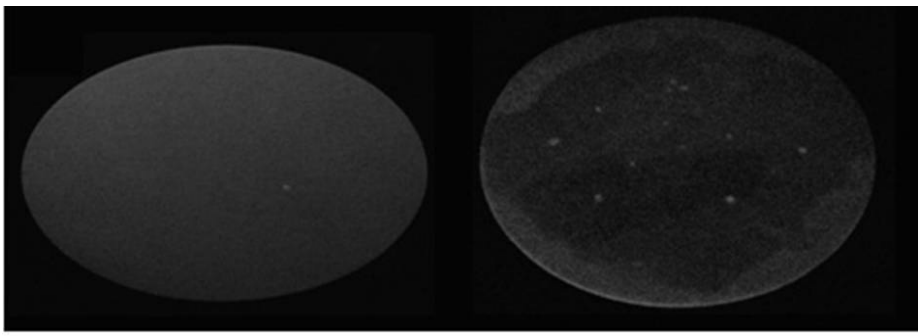
【図６】



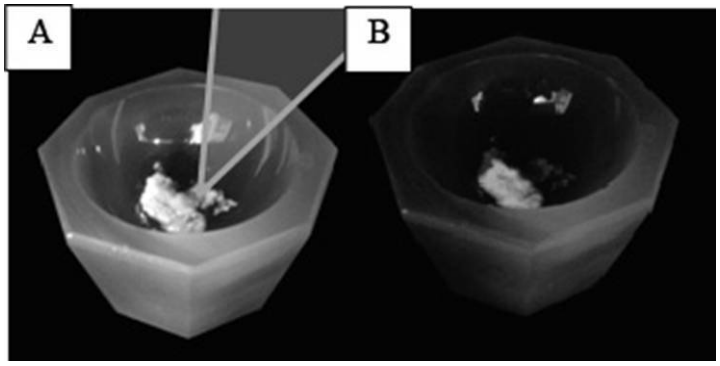
【図７】



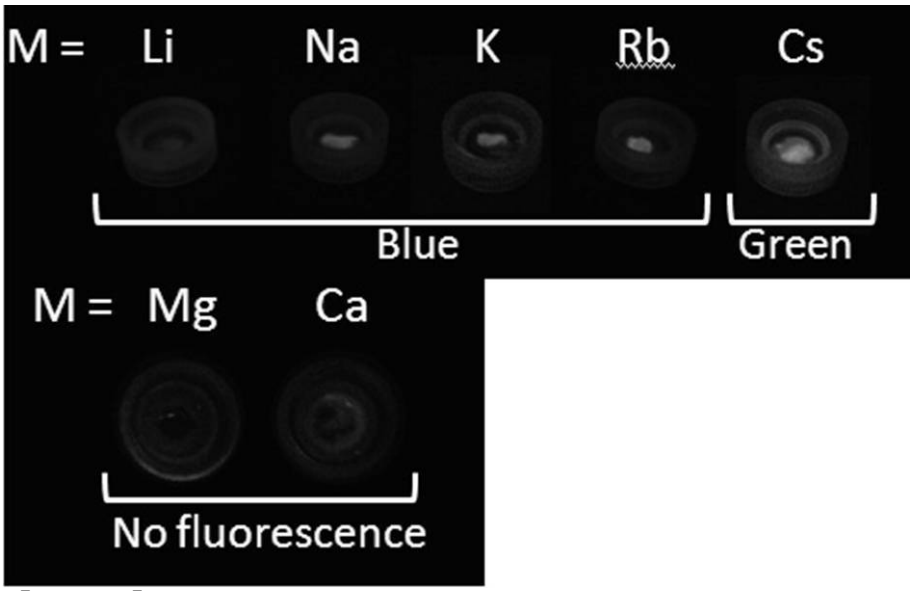
【図８】



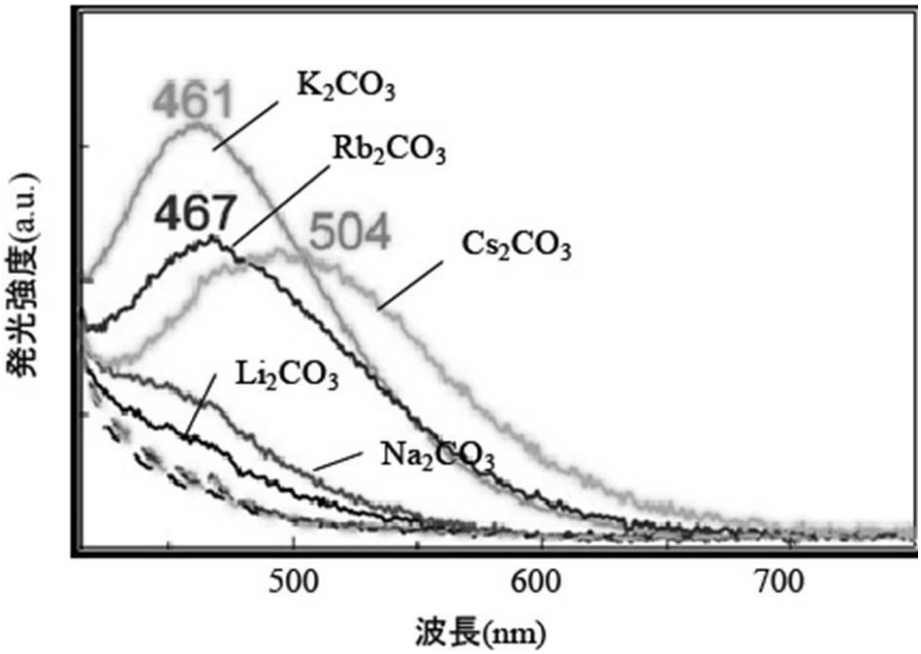
【図９】



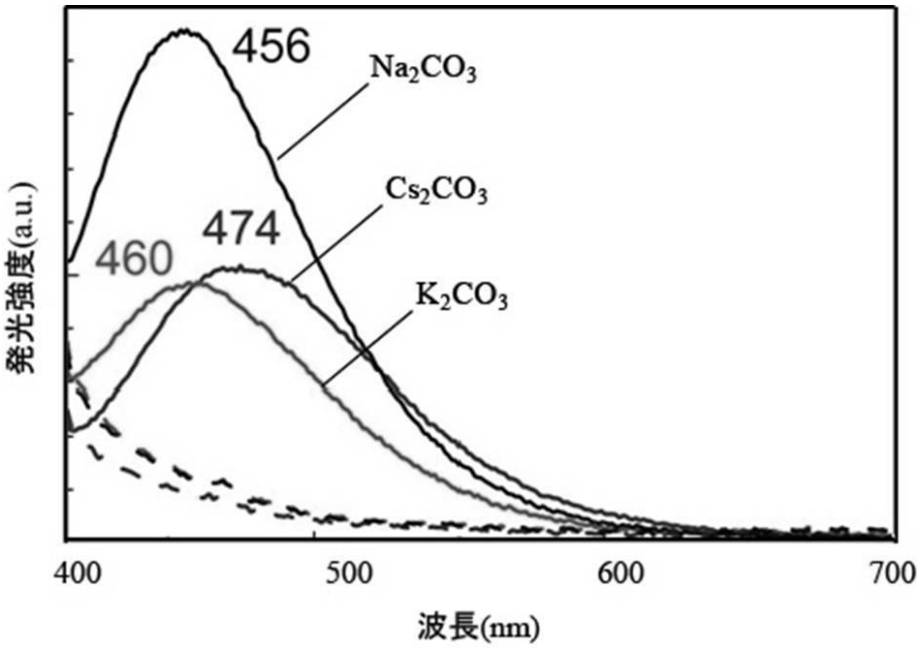
【図１０】


M = Li Na K Rb Cs
Blue
Green
M = Mg Ca
No fluorescence

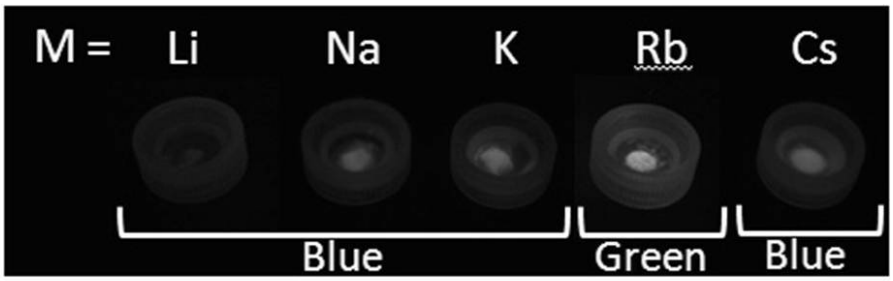
【図１１】

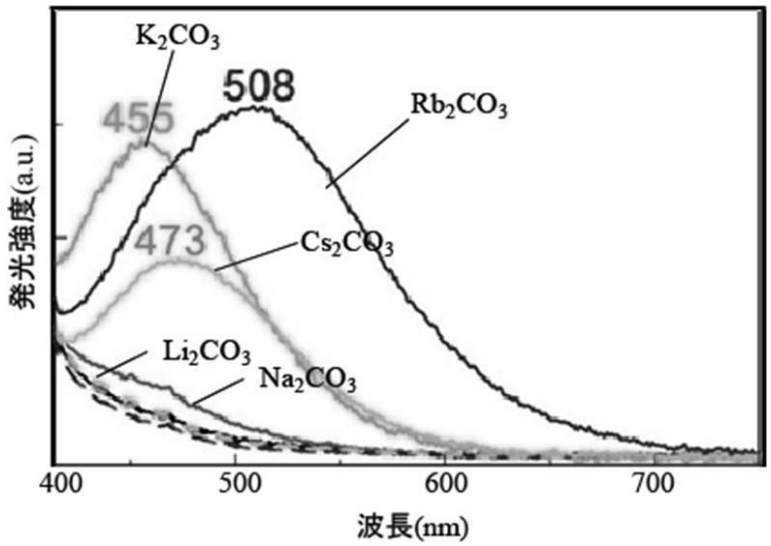

461
K_2CO_3
Rb_2CO_3
467
504
Cs_2CO_3
Li_2CO_3
Na_2CO_3
発光強度(a.u.)
500
600
700
波長(nm)

【図１２】

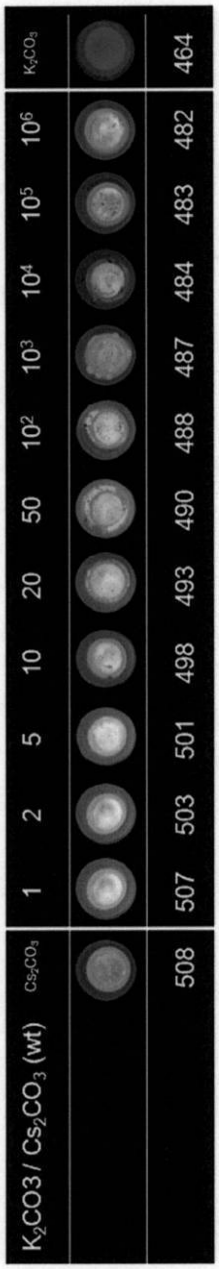

456
Na_2CO_3
Cs_2CO_3
474
460
K_2CO_3
発光強度(a.u.)
400
500
600
700
波長(nm)

【図１３】

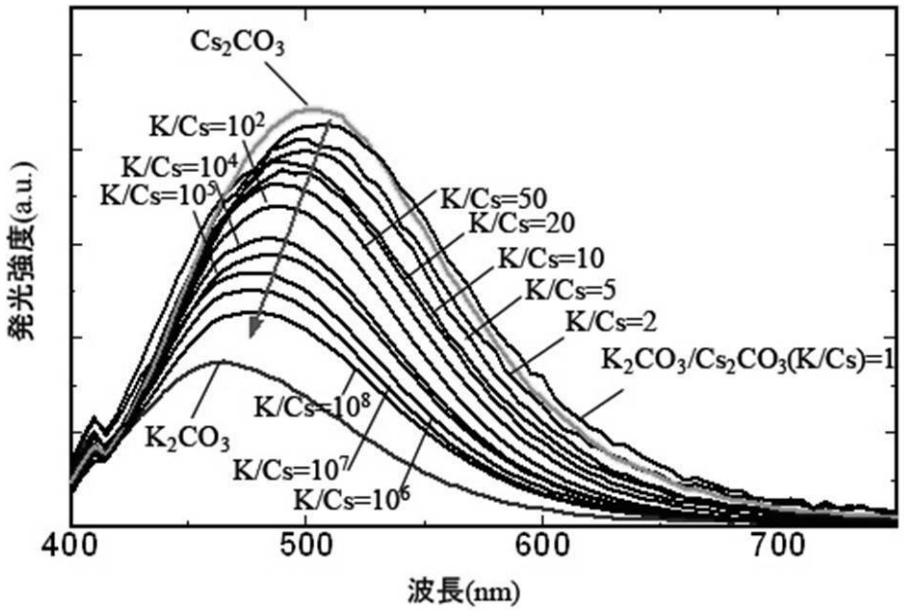

M =
Li
Na
K
Rb
Cs
Blue
Green
Blue


K_2CO_3
508
Rb_2CO_3
455
473
Cs_2CO_3
Li_2CO_3
Na_2CO_3
発光強度(a.u.)
400
500
600
700
波長(nm)

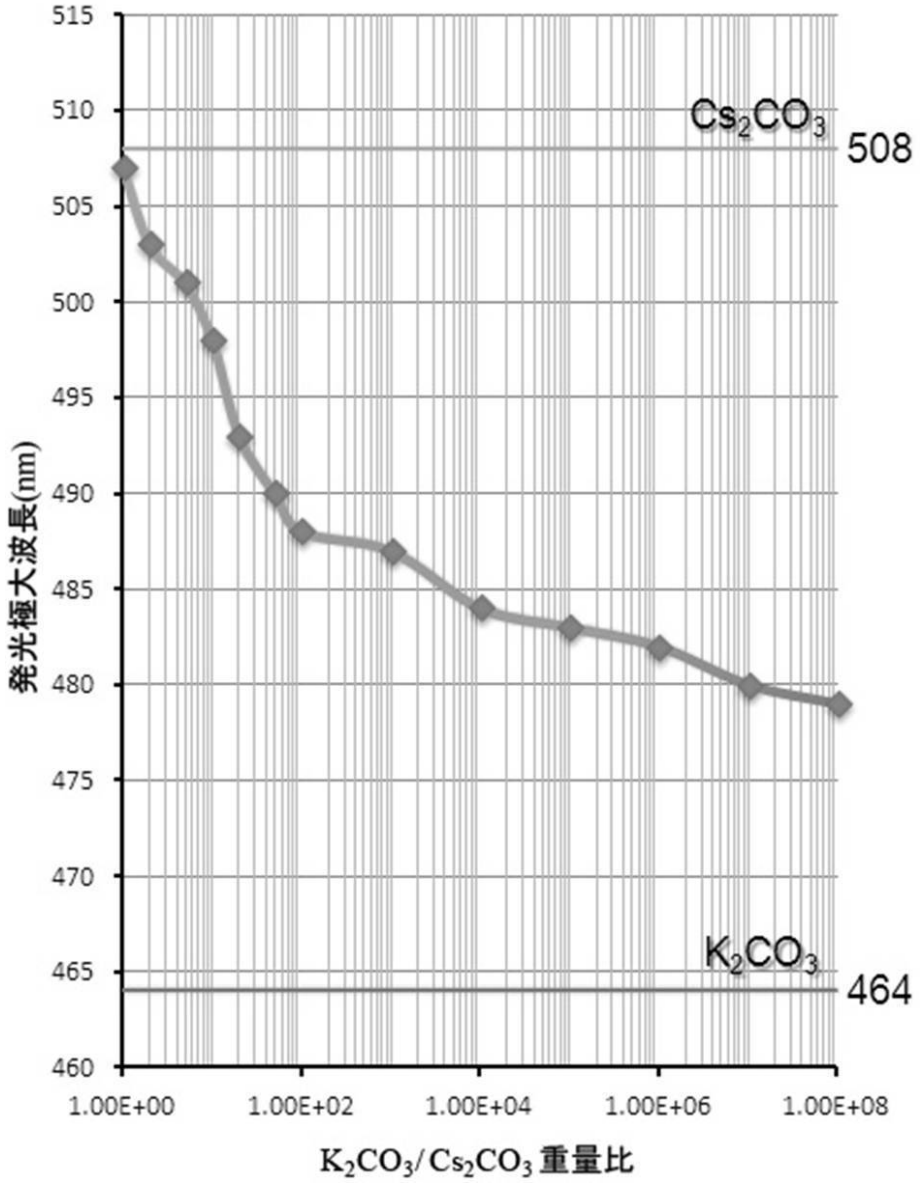
【図１４】


K2CO3 / Cs2CO3 (wt)
Cs2CO3
1
2
5
10
20
50
10^2
10^3
10^4
10^5
10^6
K2CO3
508
507
503
501
498
493
490
488
487
484
483
482
464

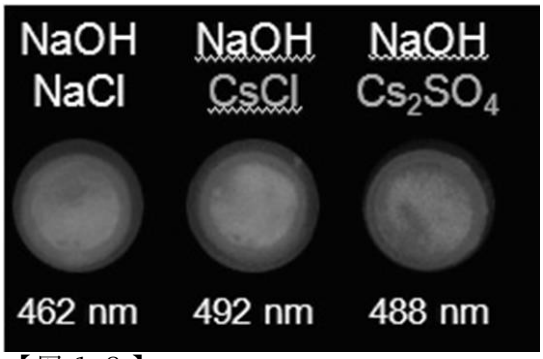
【図１５】


Cs2CO3
K/Cs=10^2
K/Cs=10^4
K/Cs=10^5
K/Cs=50
K/Cs=20
K/Cs=10
K/Cs=5
K/Cs=2
K2CO3/Cs2CO3(K/Cs)=1
K/Cs=10^8
K2CO3
K/Cs=10^7
K/Cs=10^6
発光強度(a.u.)
400
500
600
700
波長(nm)

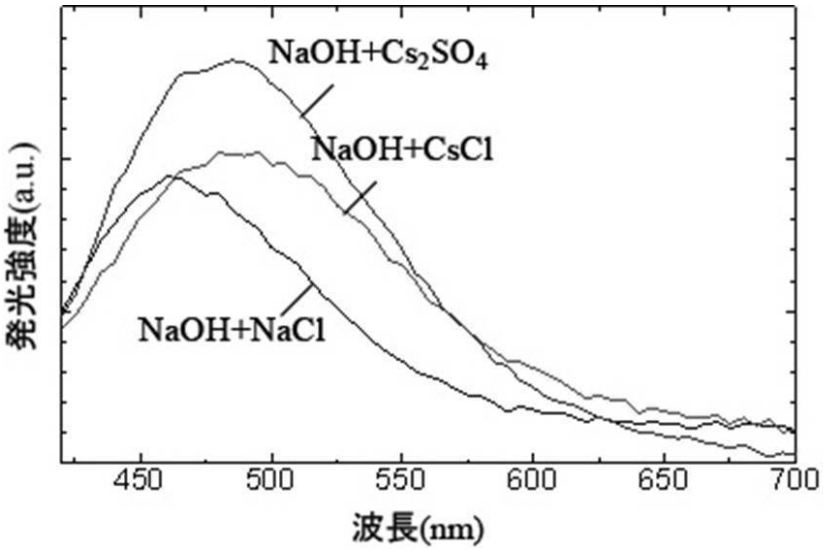
【図１６】


515
510
505
500
495
490
485
480
475
470
465
460
Cs2CO3
508
K2CO3
464
発光極大波長(nm)
1.00E+00
1.00E+02
1.00E+04
1.00E+06
1.00E+08
K2CO3/Cs2CO3 重量比

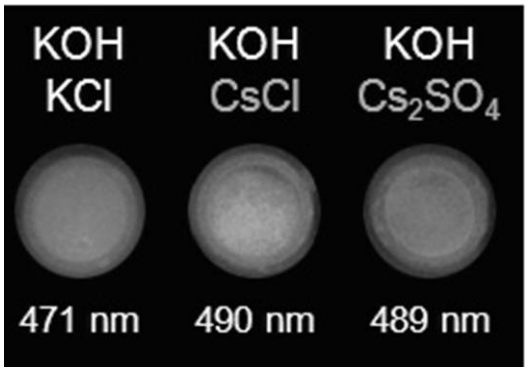
【図１７】


NaOH
NaCl
NaOH
CsCl
NaOH
Cs2SO4
462 nm
492 nm
488 nm

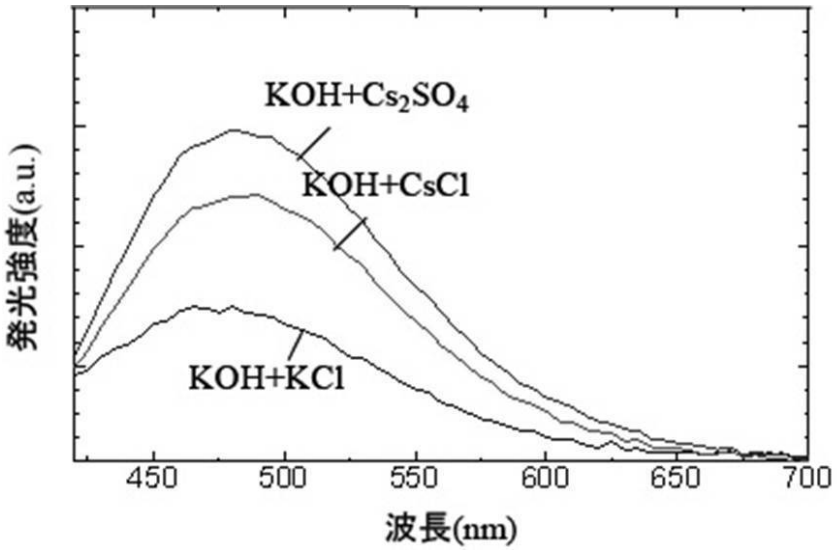
【図１８】


NaOH+Cs2SO4
NaOH+CsCl
NaOH+NaCl
発光強度(a.u.)
450
500
550
600
650
700
波長(nm)

【図１９】


KOH
KCl
KOH
CsCl
KOH
Cs2SO4
471 nm
490 nm
489 nm

【図２０】


KOH+Cs2SO4
KOH+CsCl
KOH+KCl
発光強度(a.u.)
450
500
550
600
650
700
波長(nm)

フロントページの続き

(51)Int.Cl.	F I	テーマコード（参考）
G01N 31/22 (2006.01)	G01N 31/22 122	

(72)発明者 ヒル ジョナサン ピー
茨城県つくば市千現一丁目２番地１ 独立行政法人物質・材料研究機構内

Ｆターム(参考) 2G042 AA01 BC01 DA06 DA08 FA06 FA14 FB02 GA04
2G043 AA01 BA01 CA05 CA06 CA07 DA01 EA01 KA02 KA03 KA05
LA05 NA01 NA11
2G054 AA04 AB07 CA10 CE02 EA03 GA02 GA03 GA04 GB04 JA01
JA06
4H006 AA03 AB80 AB92