

4P025

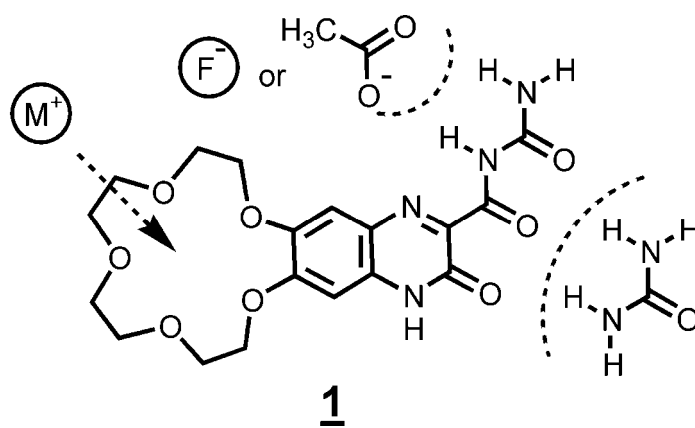
マルチシグナル認識を志向した蛍光性キノキサリンの開発

(千歳科技大・東北大多元研¹) 芳賀俊哉・坂井賢一・芥川智行¹

特定のイオンを特異的に認識することで蛍光特性が変化するイオンセンサーは、生体内でのイオンの挙動観察や環境分析などにおける重要なプローブとして開発が進められてきた。これまでに様々なイオンに対する多くの報告例がある中、近年2種類のイオンを同時に認識できるセンサーの開発も行われている^{1), 2)}。分子がAとB、2種類のイオンの認識部位をもつことで、イオンを結合する前の状態に加え、Aを結合した状態、Bを結合した状態、AとBの両方を結合した状態の4通りが想定可能であり、それら状態に応じて蛍光特性が変化することで、分子論理ゲートへの展開も期待されている³⁾。我々は1に示される分子を対象に、マルチシグナル認識が可能な蛍光センサーの開発を進めている。1は優れた蛍光性を与え得るキノキサリン骨格を母体に、アルカリ金属イオンを認識するクラウンエーテル部位、フッ素イオンやカルボン酸イオンを認識可能なウレイド基、そして尿素との水素結合を可能にするケト基が3つ並んだ部位をもつ。よって、3つの異なるシグナルに対する蛍光応答が期待出来、また、想定可能な状態は全部で $2^3=8$ 通り存在する。

1は1,2-ジアミノベンゾクラウンとアロキサンを反応させ合成した。溶媒への溶解性が高く、クロロホルムやTHFだけではなくアルコールや水に対しても溶解可能である。どの

溶媒中でも強い蛍光を示すが、蛍光色はクロロホルムやTHF中では青色、プロトン性溶媒中では緑色であり、ソルバトクロミズムが観測される。Fig.1に1のTHF中での吸収・蛍光スペクトルと等モル量のテトラブチルアンモニウムハロゲン塩の(TBAX: X=F, Cl, Br, I)を加えた際のスペクトルを示す。480 nmに極大をもつ蛍光バンドの強度は、フッ素イオンの存在下でのみ大きく減少し、同時に吸収スペクトルにも420 nmバンドの長波長側へのシフトや250 nmバンドの吸光度の増大を確認することが出来る。よって、1はウレイド基の部分でフッ素イオンと特異的に結合し、そ



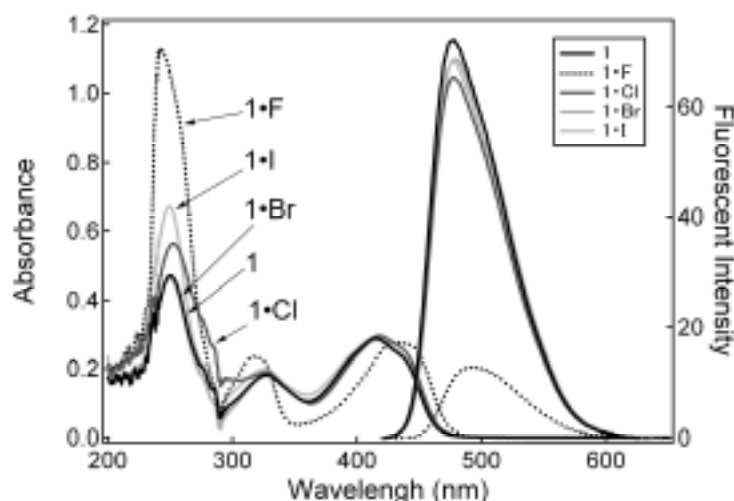


Fig. 1. **1**及び**1**とTBAX(X=F, Cl, Br, I)を等モル量混ぜたときの吸収・蛍光スペクトル。溶媒はTHF。

の結果、蛍光強度が低下したと考えられる。また、250 nm バンドはウレイド基が関与する電子遷移に由来すると予想される。尚、同様の吸収・蛍光スペクトル変化は、TBA 酢酸塩の添加でも観測され、ウレイド基との水素結合形成がフッ素イオンや酢酸イオン認識に重要であること示唆する。

Fig. 2 には THF 中にアルカリ金属過塩素酸塩(MClO₄: M= Li, Na, K)を**1**と等モル量加えた場合の吸収・蛍光スペクトルを示す。どの場合もスペクトルに顕著な変化は見られないが、Na イオン添加時の変化が最も大きく、幾分蛍光強度の減少が確認される。15-クラウンには Na イオンがサイズの合うことを考慮すれば、クラウン内に Na イオンが包摂された効果と考えられる。またウレイド基部分に関与すると考えられる 250 nm バンドは、Li イオン添加でのみ吸光度の増加が見られる。

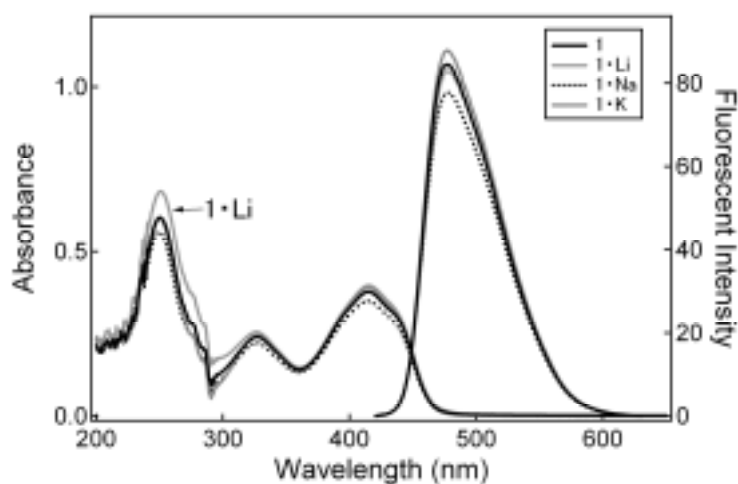


Fig. 2. **1**及び**1**とMClO₄(M=Li, Na, K)を等モル量混ぜたときの吸収・蛍光スペクトル。溶媒はTHF。

尿素センシングの可能性について、水溶液中での吸収・蛍光スペクトルの変化から検証したが、顕著な変化は確認出来ない。現在、有機溶媒を用いて測定を行っている。当日は複数のシグナルを同時に添加した場合のスペクトル変化や、NMR スペクトルの測定結果も報告する予定である。

- 1) X. He and V. W.-W. Yam, *Org. Lett.*, 2011, **13**, 2179.
- 2) G. J. Kirkovits, R. S. Zimmerman, M. T. Huggins, V. M. Lynch and J. S. Sessler, *Eur. J. Org. Chem.*, 2002, 3768.
- 3) A. P. de Silva and S. Uchiyama, *Nature Nanotechnol*, 2007, **12**, 399.