

2D13

クラウンエーテル縮環型キノキサリノン誘導体の合成と カチオン-アニオン二重センシング特性

(東北大院・工¹, 東北大・多元研², 千歳科技大³)

○中根 由太¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 坂井 賢一³, 芥川 智行^{1,2}

Synthesis and Cation-Anion Dual Sensing Properties of Crown-Ether Fused Quinoxalinone Derivative

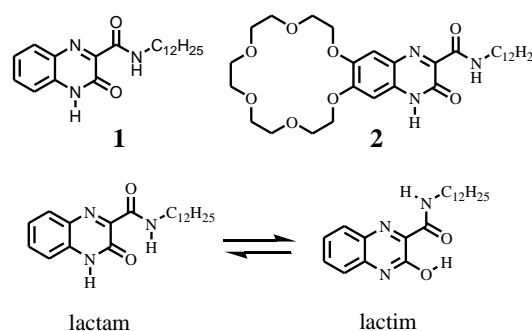
¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, ² IMRAM, Tohoku University and

³ Chitose Institute of Science and Technology

Yuta Nakane,¹ Takashi Takeda,^{1,2} Norihisa Hoshino,^{1,2} Ken-ichi Sakai,³

and Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 特定イオンあんの認識に対して光学特性が変化する蛍光イオンセンサー分子は、生物・環境学的に重要なイオンのセンシングプローブとして利用されている。これまでに様々なカチオンまたはアニオンに対する蛍光センサーが多く報告されている。一般的な蛍



光センサー分子では、センサー分子とイオンの会合による分子の電子状態変化や、センサー分子とイオンの不可逆的な反応による分子構造変化によって蛍光特性が変化する。^{[1], [2]} 我々は、イオン認識と分子の互変異性が連動した新たなイオンセンシング分子に関する検討を行っている。本研究では、ラクタム-ラクチム互変異性を有する蛍光性骨格であるキノキサリノンに着目し、その誘導体 **1** によるアニオンとカチオンの二重センシングについての検討を行ったので報告する。

【実験】 分子 **1** は *o*-フェニレンジアミンとドデシルアロキサンの縮合反応により合成した。分子 **1** の溶液中における互変異性挙動は、THF-*d*8 中における ¹H NMR 測定、THF 中の UV-vis および蛍光スペクトル測定から評価した。また、分子 **1** のカチオンおよびアニオンセンシング能は、THF 中に種々のアルカリ金属イオン (Li⁺ and Na⁺) またはアニオン (F⁻, Cl⁻, Br⁻, and AcO⁻) を過剰量 (100 eqv.) 加えた際のスペクトル変化から評価した。

【結果と考察】1の互変異性挙動： THF-*d*8 中において分子 **1** の $^1\text{H NMR}$ の測定を行うと、ラクタム型とラクチム型構造の両者に対応するピークが観察され、**1** の互変異性平衡の存在を確認できた。その積分比から、THF 中ではラクチム型が安定である事が分かった。次に、THF 中の分子 **1** の UV-vis および蛍光スペクトルを測定した (Figure 1)。蛍光スペクトルでは、互変異性平衡に由来する2つの極大蛍光波長が 425 と 521 nm に出現した。8900 cm^{-1} におよぶ大きくストークスシフトは、ラクチム型構造の励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) による蛍光に帰属され、ストークスシフトの小さな 425 nm の蛍光ピークがラクタム型構造に由来する。

1のイオンに対する光学的応答： 分子 **1** の THF 溶液にイオンを過剰量添加した際の蛍光スペクトルの変化を調べた。アルカリ金属イオンである Li^+ および Na^+ イオンを添加すると、ラクタム型のピーク強度が増加した (Figure 2)。また、アニオン添加に関しては F^- および AcO^- を加えたときに顕著なスペクトル変化が出現した (Figure 3)。これは、THF 溶液中のラクチム型構造が、イオンの認識によりラクタム型構造に変化した事に対応している。以上のように、分子 **1** は1分子でアルカリ金属イオンとアニオンの両者を認識できることが示された。当日は、イオン認識のメカニズム、分子 **1** にクラウンエーテルが縮合した分子 **2** のイオンセンシングについても発表する。

[1] F. Sancenon et al, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 3489

[2] J. L. Sessler et al, *Chem, Soc. Rev.*, 2010, **39**, 3784

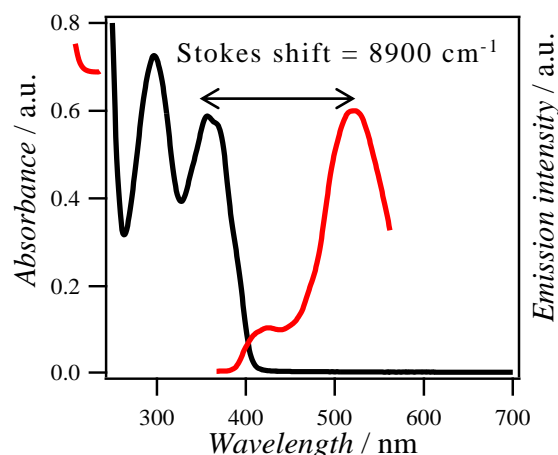


Figure 1. UV-vis and emission spectra of molecule **1** in THF

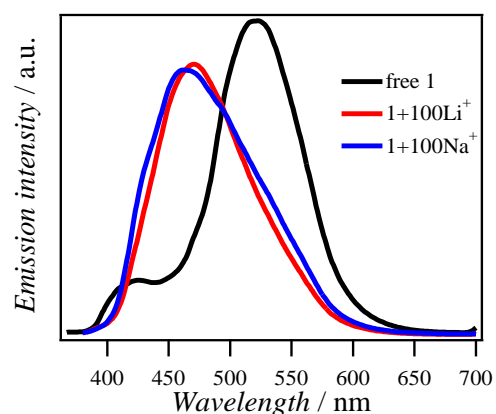


Figure 2. Emission spectra of **1** with alkali metal ions in THF

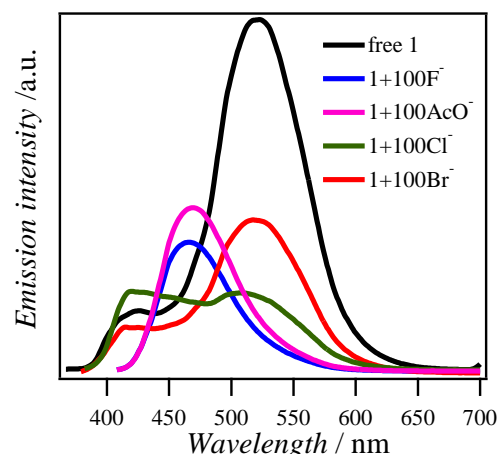


Figure 3. Emission spectra of **1** with anions in THF