

4P034

キノキサリノン誘導体のラクタム-ラクチム互変異性による アニオン-カチオン二重センシング

(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}

Cation-Anion Dual Sensing by the Lactam-Lactim Tautomerism of Quinoxalinone Derivative

(¹ Graduate School of Engineering, Tohoku University, ² IMRAM, Tohoku University,³
Chitose Institute of Science and Technology) ○Yuta Nakane,¹ Takashi Takeda,^{1,2} Norihisa
Hoshino,^{1,2} Ken-ichi Sakai,³ Tomoyuki Akutagawa^{1,2}

【序】 特定イオンを選択的に認識することで蛍光応答を示す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や分子論理ゲートへの応用の観点から活発な研究が行われている。我々は、新たな蛍光応答機構として、イオン認識と互変異性が連動したシステムを考案した。本研究では、ラクタム-ラクチム互変異性を有する蛍光性分子であるキノキサリノン誘導体 **1** を新規蛍光イオンセンサー分子として設計した。^[1] 分子 **1** の溶液中におけるイオン認識に対する光学的応答性と錯体の結晶構造解析から、イオン認識および蛍光応答のメカニズムについて検討した。

【実験結果】 キノキサリノン誘導体 **1** は、*o*-フェレンジアミンと *N*-ドデシルアロキサノール水和物の縮合反応により、収率 89 % で合成した。分子 **1** の溶液中における互変異性および発光特性は、THF-*d*₈ 中における ¹H NMR および THF 中の UV-vis および蛍光スペクトルから評価した。分子 **1** の ¹H NMR の測定では、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出現し、分子 **1** の互変異性平衡の存在が確認できた。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。THF 中の分子 **1** の UV-vis および蛍光スペクトルを Figure 2 に示す。**1** の溶液は無色透明で、蛍光は緑色を呈する。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。521 nm の蛍光はストークスシフトの値が 8900 cm⁻¹ と大きく、ラクチム型構造の励起状態分子内プロトン移動 (ESIPT) による蛍光と帰属できる。一方、425 nm の蛍光はストークスシフトの値が 4400 cm⁻¹ であり、一般的な蛍光色素に典型的な値であることからラクタム型構造に帰属できる。

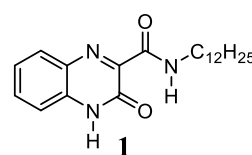
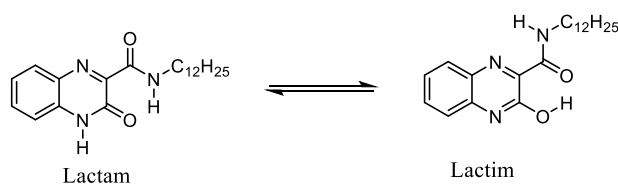


Figure 1. Molecular structure of quinoxalinone derivative **1**



Scheme 1. Lactam-Lactim tautomerism of **1**

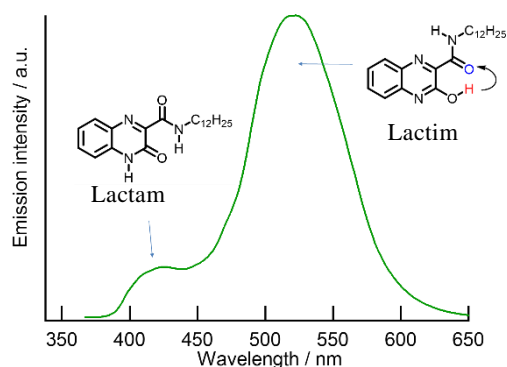


Figure 2. UV-vis and emission spectra of **1** in THF (0.08 mM)

分子 **1** のイオンに対する蛍光応答は、**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変化から評価した。アニオンとして Cl^- 、 Br^- および F^- を加えると、**1** のラクチム構造由来の ESIPT 発光強度が減少し、蛍光スペクトルの消光が出現した (Figure 3a)。また、金属イオンである Li^+ および Na^+ を添加すると、**1** のラクチム構造由来の ESIPT 発光強度の減少、ラクタム構造の蛍光強度の増加、および蛍光スペクトルのブルーシフトが見られた (Figure 3b)。これらの蛍光スペクトル変化は、THF 中で過剰に存在していた **1** のラクチム構造が、金属イオンまたはアニオン認識により、ラクタム構造に変化した為に生じたと考えられる。以上の様に、分子 **1** はアニオンと金属イオンの両者を認識可能であり、イオン認識に伴った互変異性平衡の変化による蛍光応答性を示すことが明らかとなった。

単結晶 X 線構造解析を用いて分子 **1** のイオン認識様式を評価するため、分子 **1** と Cl^- または Li^+ から成る単結晶試料を作成した。 Cl^- と **1** の単結晶は、 $\text{TBA}\cdot\text{Cl}$ を THF 中で混合し、ヘキサンを拡散させる事で成長させた。 Li^+ と **1** の単結晶は、 $\text{Li}\cdot\text{I}$ を CH_3CN 中で混合し、蒸発法を用いることで成長させた。結晶構造解析の結果、分子 **1** と Cl^- から成る単結晶では、**1** は N-H プロトンを有するラクタム構造で存在し、それが Cl^- と 1:1 の水素結合性錯体を形成していた (Figure 4a)。また、分子 **1** はラクタム構造のイミド窒素とアミド酸素により平面 4 配位で Li^+ を認識し、 Li^+ イオンに対し二分子の **1** が配位していた (Figure 4b)。

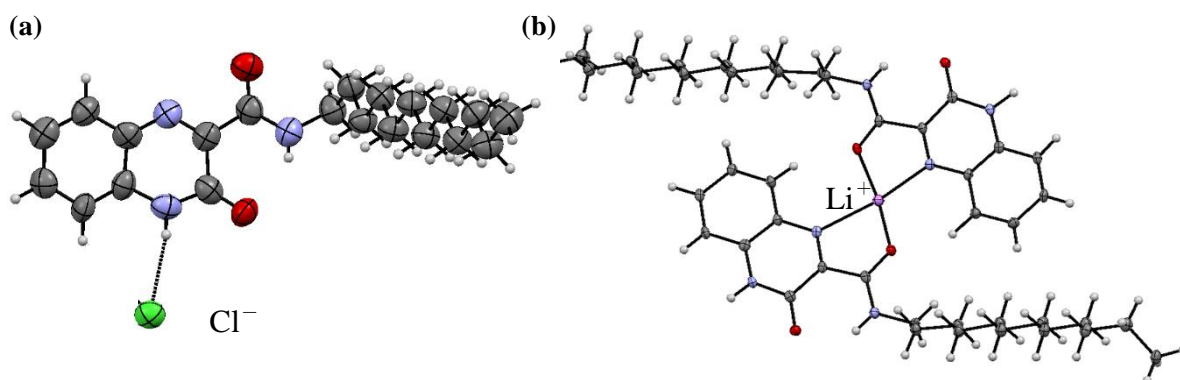


Figure 4. Crystal Structures of (a) **1**- Cl^- and (b) **1**- Li^+ complexes

【まとめ】 分子 **1** は、シンプルな構造ながら金属イオンとアニオンの両者を認識可能な分子であることを明らかとした。そのイオンに対する光学的応答性は、イオン認識と連動した互変異性平衡の変化を伴い、新しいタイプの蛍光イオンセンサーである事が示された。

【参考文献】 [1] Y. Nakane, T. Akutagawa, et al., *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 6223-6231.

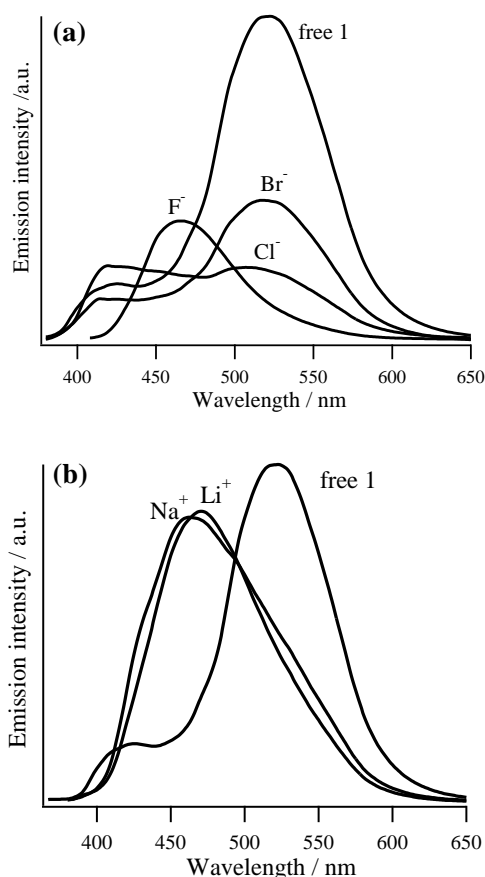


Figure 3. Emission spectra of **1** (0.08 mM) with (a) anions and (b) metal ions in THF