

3P049

クラウンエーテル縮合型キノキサリノン誘導体によるカチオン ーアニオン蛍光多重センシング

(東北大院・工¹, 東北大・多元研², 千歳科技大³)

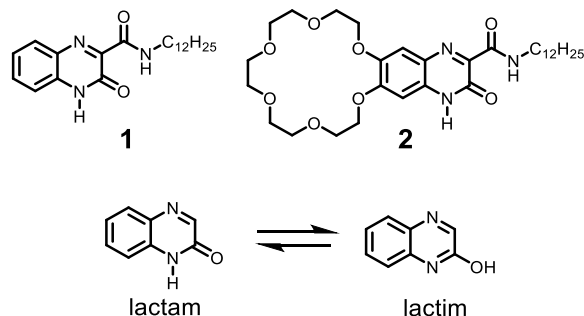
○中根 由太¹, 武田 貴志^{1,2}, 星野 哲久^{1,2}, 坂井 賢一³, 芥川 智行^{1,2}

Fluorescent Multiple Sensing of Cation and Anion by Crown-Ether Fused 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特性が変化する蛍光イオンセンサー分子が活発に研究されている。また、分子論理ゲート等への応用の観点から、一分子で複数のイオンを認識可能な多重蛍光イオンセンサー分子の開発も注目を集めている。^[1] 我々は、lactam-lactim 互変異性を有するキノキサリノン誘導体 **1** が、一分子でリチウムイオンのような金属イオンやフッ化物イオンおよび酢酸イオンなどのアニオンを認識可能であり、イオン認識と互変異性が連動した蛍光応答を示すことを見出した。^[2] 本研究では、さらなるイオン認識能の多様性を付与すべく、選択的にカリウムイオンの認識が可能な [18]crown-6 分子を縮合させたキノキサリノン誘導体 **2** を設計・合成した (Figure 1)。分子 **2** がカリウムイオン(K⁺)と酢酸イオン (AcO⁻)、およびこれら 2 つのイオンを同時に認識した際の会合挙動や蛍光応答に関する報告を行う。



【実験】 分子 **2** は、diaminobenzo[18]crown-6 と dodecylalloxane を MeOH 中で縮合させて合成した。K⁺・PF₆⁻ と tetrabutylammonium⁺・AcO⁻ (TBA⁺AcO⁻) をイオンソースに用い、分子 **2** の MeCN 溶液を用いて UV-vis、蛍光および ¹H NMR 滴定実験を行った。また、分子 **2** と K⁺・PF₆⁻ または TBA⁺・AcO⁻ の共存下で単結晶を作製し、X 線構造解析からイオン認識様式の確認を行った。

【結果】 分子 **2** の溶液中の蛍光スペクトル測定から、発光極大 490 nm に蛍光量子収率 46 % の強い蛍光を示した。分子 **1** の ¹H NMR スペクトルでは溶液中でラクタムーラクチム互変異性の存在を示したが、一方、クラウンエーテルを有する分子 **2** では MeCN 中で互変異性は存在せず lactam 構造が安定であった。

分子 **2** の K^+ に対する応答を検討したところ、吸収スペクトルには大きな変化を示さなかったが、 CD_3CN 溶液中の 1H NMR スペクトルは、1 等量の K^+ イオンの添加により 3.55~3.65 ppm に出現する [18]crown-6 部位のプロトン H_a , H_b および H_c の化学シフト値が低磁場シフトした (Figure 1)。これは、[18]crown-6 部位による K^+ 認識能と一致する。単結晶 X 線構造解析から、分子 **2** が [18]crown-6 部位で K^+ イオンを包接した錯体の分子構造が観測された。滴定実験から会合定数を計算すると、分子 **2** と K^+ の会合定数は $\log K = 5.1$ であった。

同様に分子 **2** の AcO^- に対する蛍光応答を検討したところ、4.3 等量の AcO^- を加える事で 385 nm の吸収極大が 415 nm にシフトし、約 30 nm のレッドシフトを示した。また、蛍光スペクトルは強度が約 50 % に減少した (Figure 2)。分子 **2** と $TBA^+ \cdot AcO^-$ を溶液中で混合して結晶化を行ったところ、キノキサリノン骨格の N-H プロトンが解離したアニオン種の分子構造が確認された。従って、吸収スペクトルの変化は分子 **2** のアニオン種の形成に対応すると考えられる。一般に、尿素骨格においては N-H プロトンに AcO^- が会合した後にプロトン解離によるアニオンが生じる 2 段階の過程が知られており、分子 **2** も同様の機構でアニオン種が生じたと考えられる。^[3] 滴定実験の結果を元に平衡定数を計算すると、分子 **2** と AcO^- の会合定数は $\log K_1 = 5.9$ 、プロトンの解離定数は $\log K_2 = 4.9$ であった。

更に AcO^- と K^+ を同時に認識した際の光学応答を検討するため、 AcO^- との混合により分子 **2** のアニオンを発生させ、 K^+ に対する蛍光応答性と会合定数を検討した。結果、アニオン状態の分子 **2** は、 K^+ に対する蛍光応答を示し、中性状態と比べて K^+ との会合定数も増大する結果となった。詳細は当日報告する。

【参考文献】 [1] A. P. de Silva et al., *Nature Nanotechnology*, **2007**, 2, 399-410. [2] Y. Nakane et al, *J. Phys. Chem. A*, **2015**, 119, 6223-6231. [3] E. Monzani et al., *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 1495-1500.

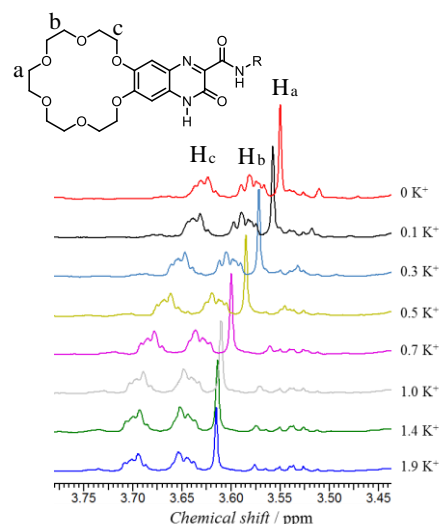


Figure 1. K^+ による 1H NMR 滴定実験 (2.0 mM)

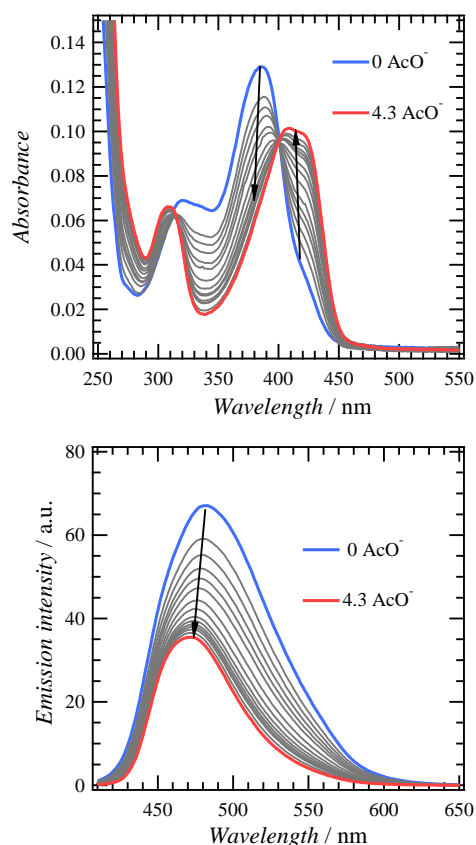


Figure 2. AcO^- による (a) UV-vis、(b) 蛍光滴定実験 (8.4 μM)