

## ジベンゾクラウンエーテル-金属イオン錯体の 分子内エキシマー形成の研究

広島大院理

○久保麻友子, 安倍学, 江幡孝之, 井口佳哉

### Intramolecular Excimer Formation of Dibenzo-Crown Ether Complexes with Metal Ions

○Mayuko Kubo, Manabu Abe, Takayuki Ebata, Yoshiya Inokuchi  
*Department of Chemistry, Hiroshima University, Japan*

**【Abstract】** We measure fluorescence spectra of dibenzo-18-crown-6 (DB18C6) and dibenzo-24-crown-8 (DB24C8) in methanol at room temperature with and without KCl salt. For DB18C6, addition of KCl increases the fluorescence intensity and shifts the maximum position to the blue, but the spectral pattern is the same as that with no KCl. In contrast, the  $K^+$ •DB24C8 complex exhibits largely red-shifted fluorescence around 350 nm. This spectral feature is quite similar to that of excimers of benzene and benzene derivatives observed in condensed phase. Therefore, we conclude that the  $K^+$ •DB24C8 complex forms the intramolecular excimer after the UV excitation. In addition, the intramolecular excimer fluorescence is not strongly observed for other alkali metal ions. Hence, DB24C8 can form the intramolecular excimer only with  $K^+$  among alkali metal ions.

**【序】**我々はこれまでクラウンエーテル-金属イオン錯体について極低温気相分光により研究を行ってきた。クラウン環の大きさが異なる4種のジベンゾクラウンエーテル (DB3nCn,  $n=5\sim 8$ ) のカリウムイオン錯体 ( $K^+$ •DB3nCn) について極低温気相紫外スペクトルを測定したところ、ジベンゾ-24-クラウン-8 (DB24C8, Fig. 1) のカリウムイオン錯体 ( $K^+$ •DB24C8) のみ幅広い範囲でブロードな吸収を示した[1]。また、量子化学計算により得られた4種の  $K^+$ •DB3nCn の最安定構造から、 $K^+$ •DB24C8 は他の3つの錯体と比べて2つのベンゼン環が近接していることがわかった (Fig. 2)。これらのことから  $K^+$ •DB24C8 は光励起後、DB24C8 内の2つのベンゼン環によって分子内エキシマーを形成していると考えられる。本研究では、溶液中における DB18C6 および DB24C8 のアルカリ金属イオン錯体の蛍光スペクトルを測定し、分子内エキシマー形成の有無について検証した。

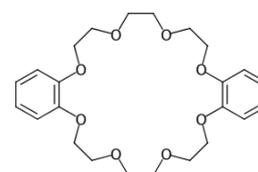


Fig. 1. DB24C8

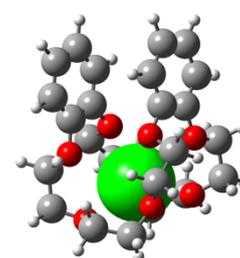


Fig. 2. The most stable structure of  $K^+$ •DB24C8

**【方法 (実験・理論)】** 蛍光スペクトルの測定には、DB24C8 のみの溶液および DB24C8 と MCl (M = Na, K, Rb, Cs) との混合溶液を用いた。溶媒にはメタノールを使用し、溶液の濃度は DB24C8 および MCl がそれぞれ  $1 \times 10^{-5}$  M,  $1 \times 10^{-2}$  M となるよう調

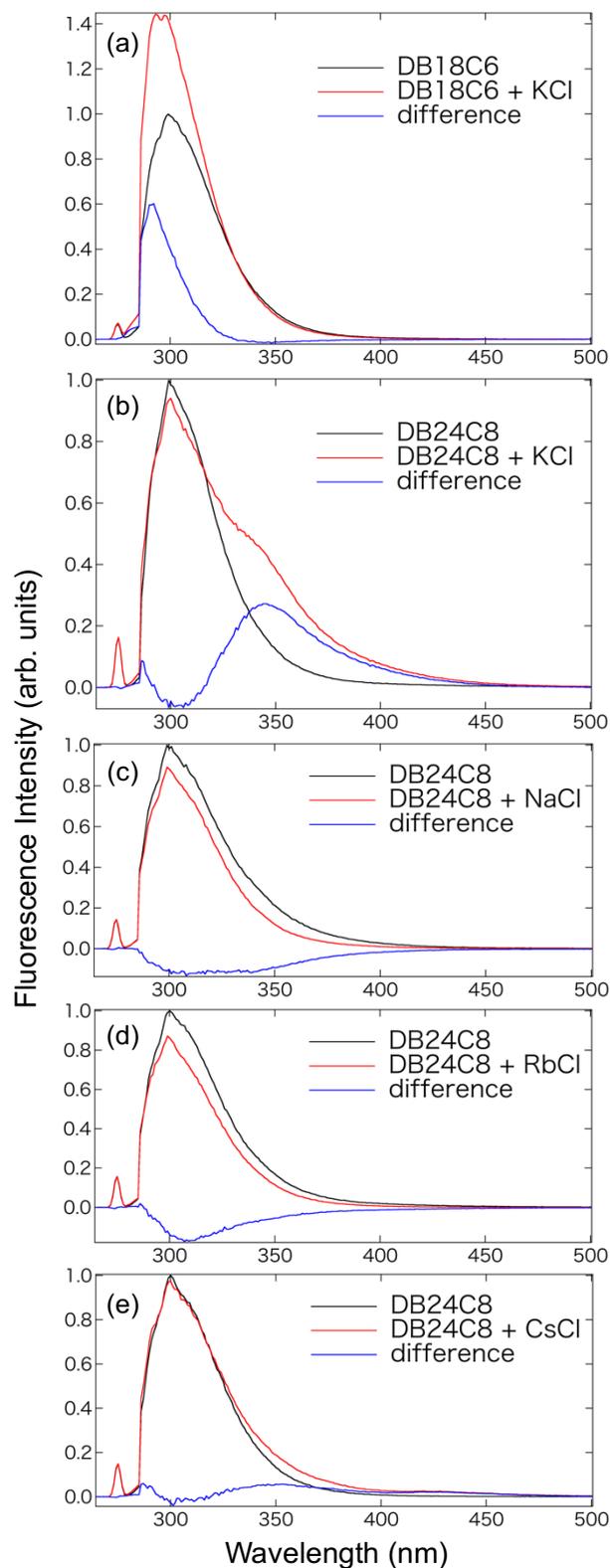
製した。測定は室温で行い、励起波長は 275 nm とした。比較のため、DB18C6 についても同様に測定を行った。

**【結果・考察】** Fig. 3 (a, b) に DB18C6, DB24C8 のみの溶液および KCl との混合溶液についての蛍光スペクトルを示す。また KCl を加えた溶液と加えていない溶液のスペクトルの差を青線で示した。DB18C6 では、KCl を加えると蛍光強度が増大するとともに、ピークがやや短波長側にシフトしているが、スペクトルの形状に大きな変化は見られない。一方 DB24C8 では、KCl を加えると 350 nm 付近に DB24C8 のみの場合には見られない大きく長波長シフトした蛍光を発していることがわかる。これはベンゼンおよびベンゼンのアルキル誘導体のエキシマーのスペクトルと非常に類似している[2]。このことから、 $K^+ \cdot DB24C8$  は分子内エキシマーを形成すると考えられる。

また、Fig. 3 (c~e) に DB24C8 のみの溶液および MCl (M = Na, Rb, Cs) との混合溶液についての蛍光スペクトルを示す。(a, b) と同様に測定を行ったが、どのアルカリ金属イオンの場合も DB24C8 と KCl の混合溶液で見られたような長波長シフトした蛍光は観測されなかった。これらのことから、DB24C8 はアルカリ金属イオンのうちカリウムイオンを包接したときのみ、分子内エキシマーを形成すると考えられる。このようなエキシマー蛍光を利用した金属イオンの検出システムはすでいくつか報告されているが[3]、この DB24C8 を用いることで、溶液中でのより簡便で選択性の高いカリウムイオンの検出が可能になると期待される[1]。

#### 【参考文献】

- [1] M. Kida *et al.* *ChemPhysChem* **19**, 1331 (2018).
- [2] F. Hirayama *et al.* *J. Chem. Phys.* **51**, 1939 (1969).
- [3] A. Yamauchi *et al.* *Anal. Chem.* **72**, 5841 (2000).



**Fig. 3.** Fluorescence spectra of DB18C6 and DB24C8 with and without MCl