

二つのピレンを持つジアザクラウンエーテルの合成とアルカリ金属イオンの検出

(東京医大) ○西村之宏・荒井貞夫

Synthesis of diazacrown ether derivative having two pyrene moieties and detection of alkali metal ions (Tokyo Med. Univ.) ○NISHIMURA, Yukihiro; ARAI, Sadao

Abstract: In order to design a new alkali metal ion detectable fluorophore, we have synthesized a diazacrown ether derivative. By addition of alkali metal ions to chloroform-acetonitrile solution of the fluorophore, the spectra showed a slight decrease of pyrene monomer emission and an increase of pyrene excimer emission. Especially, a dramatic increase of pyrene excimer emission has been observed by addition of potassium and cesium ions.

Keywords: Crown Ether, Alkali Metal Ion, Pyrene, Fluorescence, Fluorophore

1. 窒素原子を含むアザクラウンエーテルは、クラウンエーテルと同様にさまざまな金属イオンをその環内に取り込む。また、窒素原子にピレンなどの蛍光物質が導入できることから、金属イオンの濃度変化に対して蛍光が変化するフルオロホアとしてアザクラウンエーテル誘導体が合成されている¹⁾。

われわれはこれまでに、二つのピレンカルボニルメチル基を 4-*tert*-ブチルカリックス[4]アレーンや 2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテルに導入した誘導体を合成した。そして、これら誘導体に Na⁺ を添加するとピレンのモノマー蛍光強度が増加し、エキシマー蛍光強度が減少することを報告した^{2,3)}。本研究では、二つのピレンカルボニルメチル基を 4,13-ジアザ-18-クラウン-6-エーテルの窒素原子に導入した誘導体 **2PYACr** (Fig.1) を合成し、この誘導体がアルカリ金属イオンに対して示す蛍光特性を検討することを目的とした。

2. 4,13-ジアザ-18-クラウン-6-エーテルと 2 等量の 1-(ブロモアセチル)ピレンを NaI および Na₂CO₃ 存在下アセトニトリル中で反応させ、新規誘導体 **2PYACr** を合成した。**2PYACr** の 1 μM クロロホルム溶液を 360 nm で励起すると、393 nm にピレンのモノマー蛍光が、505 nm にエキシマー蛍光が現れた。ついで、この溶液にアルカリ金属イオンのアセトニトリル溶液を 0.5~2.5 μM の範囲で添加すると、ピレンのモノマー蛍光の強度が僅かに減少し、エキシマー蛍光の強度が増加した。なかでも、カリウムおよびセシウムイオン (Fig.2) の添加では、ピレンのエキシマー蛍光強度が大きく変化した。

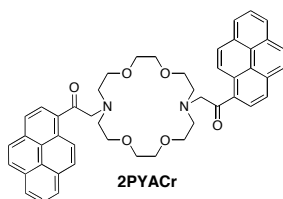


Fig.1 2PYACr

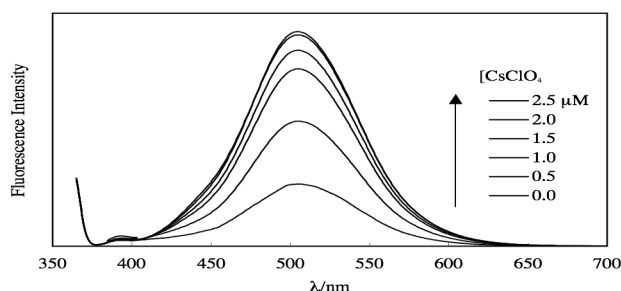


Fig. 2 Fluorescence change of **2PYACr** upon addition of Cs⁺
2PYACr = 1.0 μM in chloroform-acetonitrile (97 : 3)

Excitation wavelength : 360 nm

- 1) K. Kubo, N. Kato, T. Sakurai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, 70, 3041.
- 2) Y. Nishimura, T. Takemura, S. Arai, *ARKIVOC*, **2007**, (xiii), 259.
- 3) Y. Nishimura, T. Takemura, S. Arai, *ARKIVOC*, **2009**, (x), 43.