

イオン対型亜鉛(II)二核錯体型蛍光プローブにおけるアニオン応答

(阪教大¹・阪技術研²) ○久保埜 公二¹・田中 奏多¹・柏木 行康²・谷 敬太¹・横井 邦彦¹

Anion Response of a Fluorescence Probe Based on Ion-pair Zinc(II) Dinuclear Complex
(¹Osaka Kyoiku University, ²Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology)
○Koji Kubono¹, Kanata Tanaka¹, Yukiyasu Kashiwagi², Keita Tani¹, Kunihiko Yokoi¹

A newly fluorescent probe based on ion-pair zinc(II) dinuclear complex with 8-quinolinol derivative has been characterized by UV-Vis and fluorescence spectroscopy to research anion response of the probe complex. The probe solution of zinc(II) dinuclear complex in water displayed fluorescence. In the addition of diphosphate to the probe solution, fluorescence spectra showed selective decrease of emission intensity. The quantitative detection of diphosphate was obtained in the range 0-26 μM by Stern-Volmer plot. The results were compared with those of a previously reported the probe complex solution of water/methanol. The mechanism of the turn-off sensing in the probe complex was discussed from the changes of absorption spectra in the titration of diphosphate.

アニオンは生体内や環境水中に溶存しており、生体の生命活動において重要な役割を担っている。そのためアニオンの微量分析は重要である。定量分析法の中でも高感度な手法として蛍光プローブを利用した蛍光分析法が広く研究されている。これまでの研究で 5-クロロ-8-キノリノールにジピコリルアミンを導入した **HL** の亜鉛(II)錯体は水/メタノール溶液で蛍光を示し、二リン酸イオン (PPi) の共存下で選択的に消光することを確認した。しかし、この錯体の生成反応は副反応を伴い蛍光強度の減少が起こることから、錯体を結晶として単離することを考案し、得られた臭化亜鉛(II)錯体 $[\text{ZnBr}_2(\text{HL})]$ の結晶を溶解したプローブ溶液では蛍光強度の改善が見られた。そこで、水への溶解性を高めるために硝酸亜鉛(II)との二核錯体結晶 $[\text{Zn}_2(\text{L})_2](\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成・単離し、スペクトル測定を行うことにより、この二核錯体の水溶液中におけるアニオン応答について検討した。

硝酸亜鉛(II)と **HL** を水/アセトン溶液中で等量反応させ、錯体結晶を得た。X 線構造解析よりイオン対型二核錯体であることを確認した。これを水 (HEPES pH 7.0) に溶解し、二核錯体としての濃度を 15 μM に調製し、各種アニオンを添加したところ、PPi 添加時に蛍光強度が減少した。この錯体溶液で PPi 滴定を行い、Stern-Volmer プロットを行うと 26 μM までの定量性が得られた (Fig.1)。この錯体の水/メタノール溶液、並びに $\text{ZnBr}_2(\text{HL})$ 単核錯体水溶液での場合と比較すると、水溶液中ではこの二核錯体は解離し、単核錯体として PPi と相互作用していると考えられる。

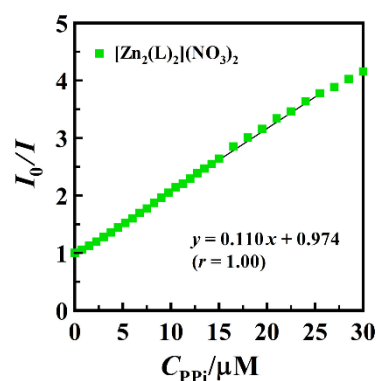


Fig. 1 Stern-Volmer plot