

認識部位にシトルリンを有するアニオンレセプターの特異的蛍光挙動

(山形大理) ○片桐 壮平・近藤 慎一

Mechanism on characteristic fluorescence responses of anion receptor bearing L-citrulline moieties as recognition sites (*Faculty of Science, Yamagata University*) ○Sohei Katagiri, Shin-ichi Kondo

We have studied a series of isophthalamide-based receptors having various amino acids as recognition sites. We reported receptor **1a** bearing urea from L-citrulline side chains as recognition sites. Fluorescence titrations of **1a** with various anions showed less effective fluorescence responses. Although, addition of 2 eq of H_2PO_4^- caused no fluorescence changes, characteristic fluorescence changes were observed upon the addition of further H_2PO_4^- . This result indicates that receptor **1a** can be applied for the detection of H_2PO_4^- in moderate concentration range. However, the poor solubility of **1a** prevents the NMR titration for revealing the recognition mechanism. In this work, we studied the mechanism with an analogous receptor **1b** bearing triethyleneglycol moieties to improve the solubility in organic solvents.

On the NMR titration of **1b**, addition of H_2PO_4^- caused steep downfield shift of NH^a and gradual downfield shift of NH^b . Therefore, initial H_2PO_4^- counteracts intramolecular hydrogen bonds of the NH^b with the ureas, and the released NH^b protons form hydrogen bond with additional H_2PO_4^- .

Keywords : anion recognition; hydrogen bond; fluorescence; tetraamide; phosphate

我々はこれまでに基本骨格にイソフタル酸アミド、認識部位としてアミノ酸に由来するアミド部位と側鎖官能基を有するアニオンレセプターを合成し、それらの会合能を報告してきた。L-citrulline 由来のウレアを有し、計 8 点でアニオンと水素結合可能なレセプター**1a** の種々のアニオンに対する会合能を評価した。 H_2PO_4^- を滴下すると 2 当量までは変化は小さく、2 当量以上の添加によって蛍光スペクトルの急激、特徴的な変化が見られ、中濃度域での H_2PO_4^- の選択的な認識に有用であることが示唆された。しかし **1a** は溶解性が著しく低いため NMR 滴定による会合メカニズムの検討は困難であった。そこで本研究では **1a** のピレニルメチル基を溶解性に優れた TEG 鎖に変更したレセプター**1b** を合成し NMR 滴定を行うことで会合メカニズムの解明を試みた。

NMR 滴定の結果、 H_2PO_4^- の滴下とともに NH^a の速やかな低磁場シフトと、それに続く NH^b の緩やかな低磁場シフトが見られた。この結果よりアニオン非存在下では **1a** の側鎖のウレアと NH^b が水素結合しており、 H_2PO_4^- の滴下とともに分子内の水素結合がほどけ NH^b と H_2PO_4^- が水素結合を形成していくことが示唆された。

