

イソピラゾール部位を有するテトラケトン誘導体の合成と蛍光変化による金属イオン検出

(北大院工¹・北大 WPI-ICReDD²)○白倉 逸人¹・眞部 夢大¹・井手 雄紀²・
米田 友貴¹・猪熊 泰英^{1,2}

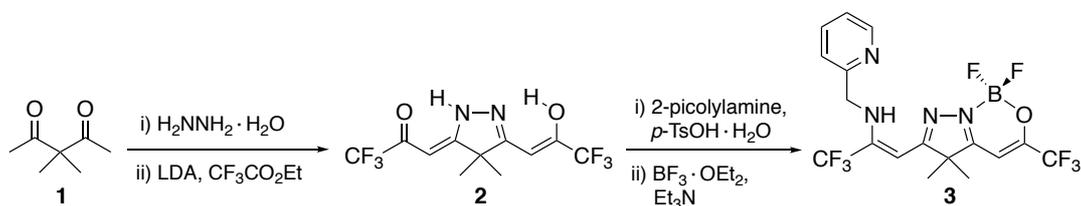
Synthesis of Tetraketone Derivative with Isopyrazole Unit and Metal Ion Detection by Fluorescence Change (¹Grad. Sch. Eng., Hokkaido Univ., ²WPI-ICReDD, Hokkaido Univ.)
○Hayato Shirakura,¹ Yumehiro Manabe¹, Yuki Ide², Tomoki Yoneda¹, Yasuhide Inokuma^{1,2}

Polyketone composed of consecutive 1,3-diketones has complex keto-enol tautomerism, thus site-selective functionalizations are a difficult task. By incorporation of isopyrazole unit as a masked 1,3-diketone, we controlled the tautomerism of tetraketone **2** to exist as a single tautomer. Masked tetraketone **2** allowed stepwise and site-selective functionalization to give a fluorophore that changes emission intensity in response to co-existing metal ions.

Keywords : Tetraketone derivative; Isopyrazole; Tautomerism; Solid-state fluorescence; Trace metal ion detection

1,3-ジケトンを繰り返し単位とする脂肪族ポリケトンには生合成および機能性有機材料の前駆体として知られているが、位置選択的な官能基変換はケト-エノール互変異性化により難しい課題とされていた。1,3-ジケトンの一部をイソピラゾール部位に変換した誘導体を用いることで、複雑な互変異性化を抑制できると考えた。さらに、錯形成に伴う蛍光変化を利用した金属イオン検出材料の創出を試みた。

1,3-ジケトンを有する出発化合物 **1** から 2 段階の反応を経て、イソピラゾール部位が組み込まれたテトラケトン誘導体 **2** が収率 62% で得られた (Scheme 1)。化合物 **2** は 6 種の互変異性体が存在し得るが、NMR および単結晶 X 線構造解析の結果、12 π 電子共役系で構成された単一の互変異性体であることが分かった。化合物 **2** にキレート部位および蛍光発光部位を導入した BF₂ 錯体 **3** は収率 48% で得られた。BF₂ 錯体 **3** の黄緑色固体蛍光は Zn²⁺ イオン存在下で黄色に変化し、Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ イオン存在下では消光が確認された。μg スケールにおいても同様の蛍光変化が観測され、BF₂ 錯体 **3** は微量金属イオン検出に有用であることが明らかとなった¹⁾。



Scheme 1. テトラケトン誘導体 **2** および BF₂ 錯体 **3** の合成

1) H. Shirakura, Y. Manabe, C. Kasai, Y. Inaba, M. Tsurui, Y. Kitagawa, Y. Hasegawa, T. Yoneda, Y. Ide, Y. Inokuma, *Eur. J. Org. Chem.* **2021**, 4345–4349.