

ピレンとジアザクラウンエーテルを連結した金属イオン認識型蛍光センサーの開発

(金沢大院自然科学) ○川井 一輝・古山 溪行・前多 肇

Development of Fluorescent Sensors for Recognition of Metal Ions Based on Pyrene-Diazacrown Ethers Linked Compounds (*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Kazuki Kawai, Taniyuki Furuyama, Hajime Maeda

Cryptands consisted of diazacrown ethers and aromatic hydrocarbons exhibit strong complexing ability of cations and remarkable photophysical properties of aromatic hydrocarbons. However, the use of pyrene as an aromatic hydrocarbon has not yet been reported. In this study, pyrenocryptands **1** and **2**, in which diazacrown ethers are linked to the 1 and 3 positions of pyrene, were synthesized and their fluorescence properties and recognition ability for metal ions were investigated. The fluorescence spectra in 1.0×10^{-5} M $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ solutions showed monomer and intramolecular exciplex emission for **1**, and only monomer emission for **2**. When Li^+ or Na^+ perchlorate was added to the solutions of **1**, monomer emission dramatically increased and intramolecular exciplex emission decreased. Addition of Mg^{2+} and Ba^{2+} ions to **2** caused dramatic increase of monomer intensity.

Keywords : Pyrene; Fluorescence; Metal Ion Recognition; Photochemistry; Azacrown Ether

芳香族炭化水素にジアザクラウンエーテルを連結したクリプタンドは、カチオンに対する強い錯形成能と芳香族炭化水素が示す顕著な光物性を併せ持つ^{1,2)}。しかし、芳香族炭化水素としてピレンを用いた例はまだ知られていない。

本研究では、ピレンの1,3位にジアザクラウンエーテルを連結したピレノクリプタンド **1**, **2** を合成し、蛍光特性と金属イオン認識能を調査した。**1**, **2** の 1.0×10^{-5} M $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$ 溶液中における蛍光スペクトルを測定したところ、**1** ではモノマー発光と分子内エキシプレックス発光を示し、**2** ではモノマー発光のみを示した。各種金属イオンの過塩素酸塩を添加したところ、**1** では Li^+ と Na^+ を添加した際、モノマー発光の蛍光強度が著しく増大し、分子内エキシプレックス発光の強度は減少した。**2** では Mg^{2+} と Ba^{2+} を添加した際、モノマー発光強度が著しく増大した。

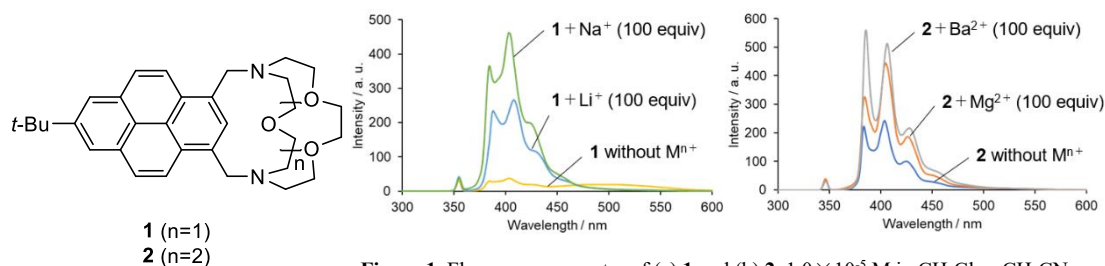


Figure 1. Fluorescence spectra of (a) **1** and (b) **2**, 1.0×10^{-5} M in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{CN} = 1 : 1$, upon addition of $\text{M}(\text{ClO}_4)_n$ (100 equiv).

- 1) Fages, F.; Desvergne, J.-P.; Bouas-Laurent, H.; Marsau, P.; Lehn, J.-M.; Kotzyba-Hibert, F.; Albrecht-Gary, A.-M.; Al-Joubbeh, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8672-8680.
- 2) Takashima, I.; Kanegae, A.; Sugimoto, M.; Ojida, A. *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 7080-7082.