

ペリレン-アザクラウンエーテル連結分子による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) ○三部 伊吹・古山 溪行・前多 肇

Development of Fluorescent Sensors Based on Perylene-Azacrown Ether Linked Molecules for Recognition of Metal Ions (*Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University*) ○Ibuki Sambu, Taniyuki Furuyama, Hajime Maeda

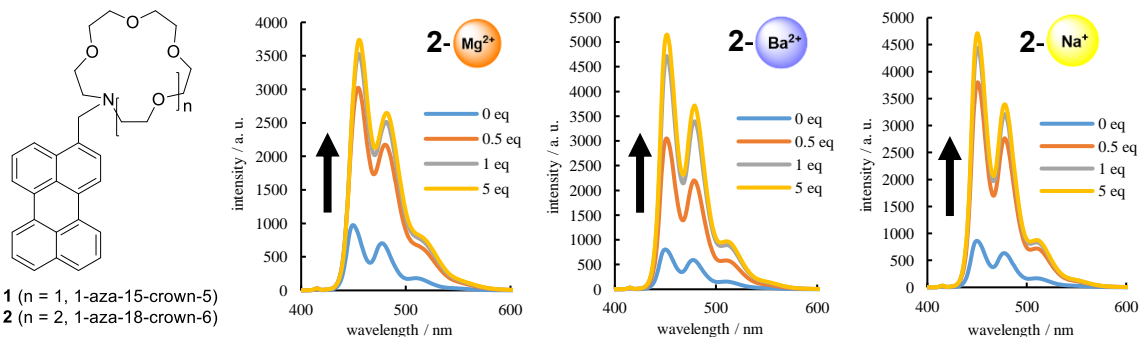
Fluorescent sensor molecules are widely used in medical diagnosis and other applications. Perylene derivatives are useful fluorophores for detection due to their high fluorescence quantum yields and excellent photochemical stability. There are several reports describing use of azacrown ethers¹ linked perylene bisimides, but there is still no example for combination with alkyl-substituted perylenes that have even higher fluorescence quantum yields.

In this study, **1** and **2**, consisting of perylene and 18-azacrown-6 or 15-azacrown-5 ether linked by methylene were synthesized and the absorption and fluorescence spectral changes upon addition of metal ions were investigated. When perchlorate salts of various metal ions were added to 10^{-5} M $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHCl}_3 = 1:1$ solutions of the compounds, the absorption spectra were almost unchanged. However, the fluorescence intensity increased remarkably especially when Mg^{2+} , Ba^{2+} ions were added to **1** and **2**, and when Na^+ ion was added only to **2**. When 18-azacrown-6 was added to the perylene solution, fluorescence of perylene was quenched, with the k_q value of $8.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. This suggests that the quenching mechanism is due to one-electron transfer from amine to excited perylene, which is inhibited by the metal coordination, thus the fluorescence intensity increased.

Keywords : *Fluorescent Sensor, Perylene, Azacrown Ether, Metal Ion, Photochemistry*

蛍光センサー分子は、医療診断等に広く用いられている。ペリレン誘導体は蛍光量子収率が高く光化学的安定性からも優れているため、蛍光発色団として有用である。ペリレンビスイミドとアザクラウンエーテルを連結させた化合物の報告例¹はあるが、蛍光量子収率がさらに高いアルキル置換ペリレンとの組み合わせはまだない。

本研究ではペリレンと、18-アザクラウン-6 または 15-アザクラウン-5 エーテルをメチレンで連結した化合物 **1**, **2** の 10^{-5} M $\text{CH}_3\text{CN}:\text{CHCl}_3 = 1:1$ 溶液に各種金属イオンの過塩素酸塩を添加し、吸収、蛍光スペクトルを測定した。その結果、吸収スペクトルはほとんど変化しなかったが、特に **1** では Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 、**2** ではそれに加えて Na^+ を添加した際に蛍光強度が著しく増大した。また、ペリレンの溶液に 18-アザクラウン-6 を添加するとペリレンの蛍光は消光された ($k_q = 8.7 \times 10^7 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$)。以上の結果より、金属イオン非存在化ではアミンからペリレンへの一電子移動により消光するが、金属イオンが配位することでそれが阻害され、蛍光強度が増大すると推定した。



1) Roy, B.; Noguchi, T.; Yoshihara, D.; Sakamoto, J.; Yamamoto, T.; Shinkai, S. *Chem. Eur. J.* **2017**, 23, 1937-1941.