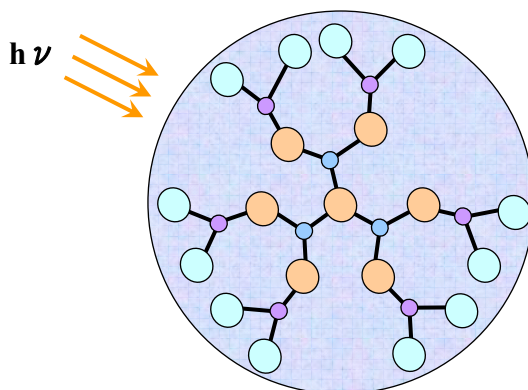


日本化学会第86春季年会(千葉), 3PA-099 (2006年3月)

ナフタレン環を有する dendrimer 誘導体の 蛍光を用いた金属イオン認識

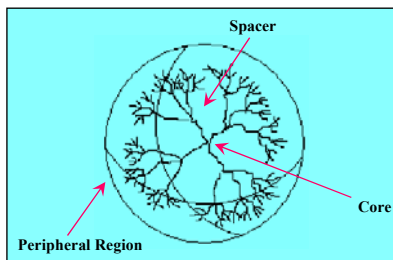
(弘前大・理工) 水口貴文, 川上 淳, 伊東俊司

光機能性分子はエネルギー変換・利用の観点から重要視されている。自然界では光合成という形で太陽光のエネルギーを化学エネルギーに変換しているが、これに類似した性質を示す物質として dendrimer を用いた光機能性分子の研究が進んでいる。このように、吸収した光エネルギーを分子内電子移動などで制御できる光捕集アンテナ系の構築は、次世代光機能素子やデバイスの開拓につながり、発展が期待されている。



デンドリマー組織内にある特定の芳香環が励起されると、励起エネルギーが一瞬にしてデンドリマー組織全体に広がり、高い効率でエネルギー移動が起こる。一般に、分子内に複数の芳香環を持つような系はエネルギー移動を伴った分子内相互作用により蛍光消光が起こるため、あまり大きな蛍光を示さない。この相互作用を制御することで、強い蛍光が期待できる。

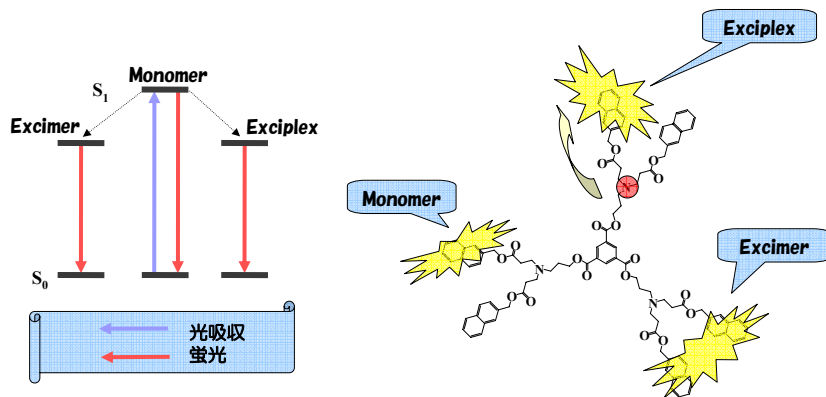
デンドリマー型分子を用いる意義として、以下に示すデンドリマー特有の性質以外に、低分子化合物より多くの相互作用を引き起こすことができ、多くのポイントで相互作用を制御できることが挙げられる。



- 一般的に分子量分布を持たない
- 末端は密度が高く、コア付近では枝が柔軟に動く
- 小さな分子から大きな分子まで、規則正しい配列の分子を作ることが出来る
- デンドリマーの性質は末端官能基に一義的に依存する
- 同じ分子量を有する鎖状高分子に比べて、溶液粘度が相対的に低い

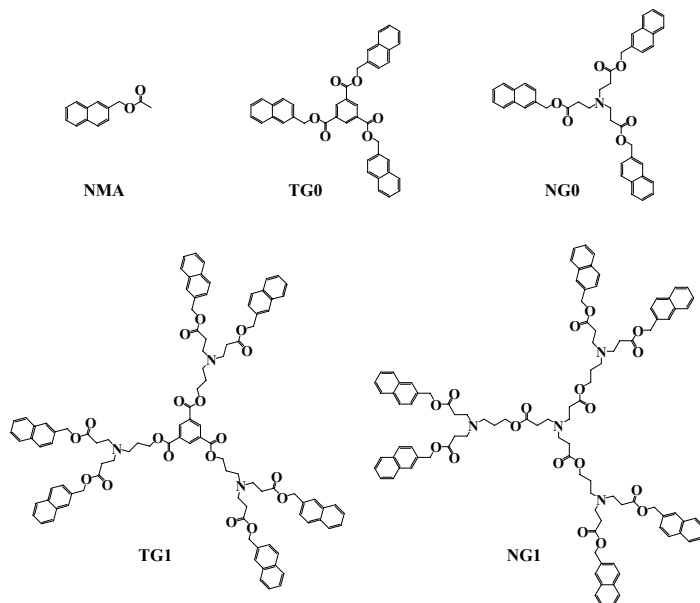
研究目的

本研究では、分子内に複数のナフタレン環を有し、ナフタレンのモノマー蛍光の他に、ナフタレンーナフタレン相互作用によるエキシマー蛍光や三級アミンーナフタレンの電子移動によるエキサイプレックス蛍光を示す化合物を合成し、金属イオンの配位に伴う蛍光の変化から、立体配座や金属配位の様子を考察した。



TGIの蛍光発光

合成した化合物



測定条件

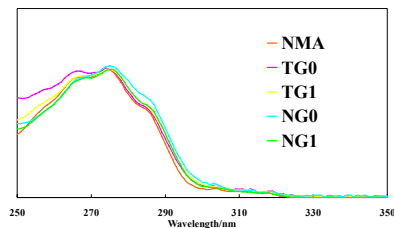
吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定は、室温を25℃に保ち、アセトニトリル（比誘電率： $\epsilon = 37.5$ ）又はイソオクタン：酢酸エチル＝1：1の混合溶媒（ $\epsilon = 3.62$ ）中で、光路長 1 cm の石英セルを用いて行った。

尚、蛍光スペクトル測定の際には、励起波長は吸収極大波長付近の 280 nm とし、散乱光を防ぐためガラスフィルター（旭テクノグラス社製：UV-29）を使用した。

測定機器

- 吸収スペクトル測定：日立 U-2001 ダブルビーム分光光度計
- 蛍光スペクトル測定：日立 F-4500 型分光光度計

吸収スペクトル



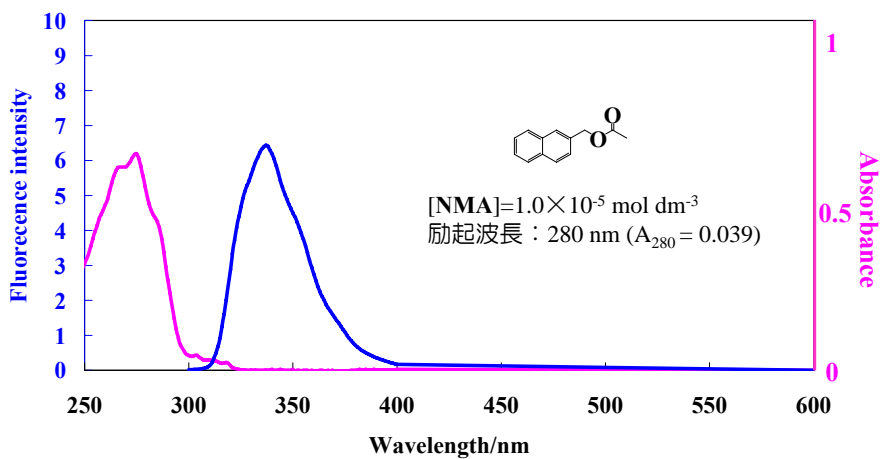
275 nm で規格化した吸収スペクトル

各化合物の 280 nm におけるモル吸光係数

	NMA	TG0	TG1	NG0	NG1
$n^1)$	1	3	6	3	6
$\epsilon^2)$	0.4×10^4	1.1×10^4	2.6×10^4	1.3×10^4	2.3×10^4
$\epsilon_x^{3)}/\epsilon_{NMA}$	1	2.8	6.5	3.2	5.8

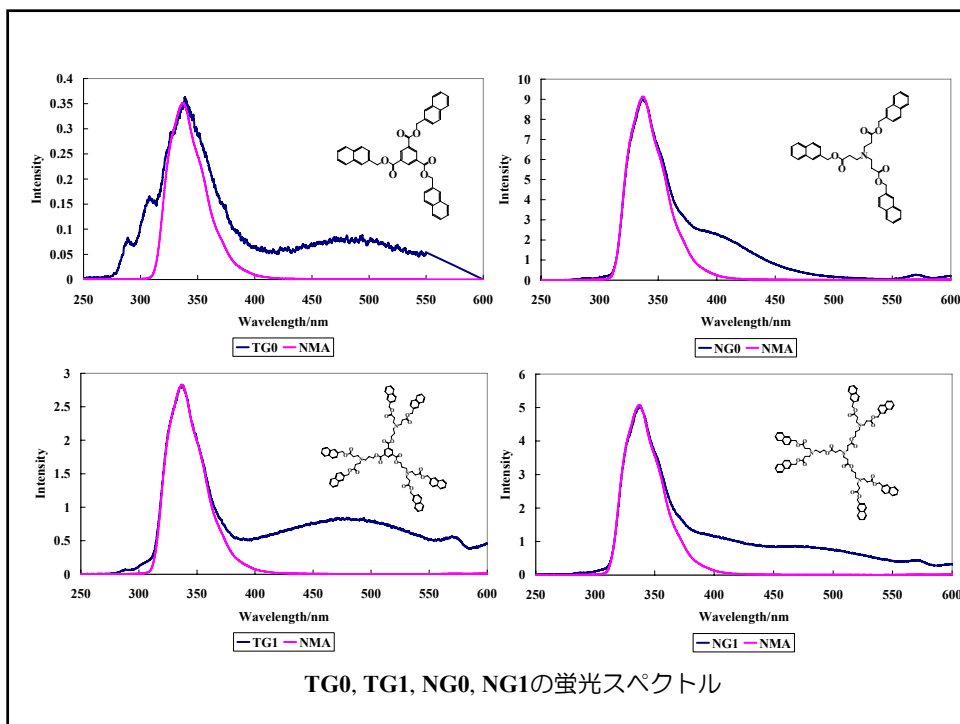
- 1) 分子内のナフタレン環の数
- 2) 280 nm におけるモル吸光係数
- 3) x : TG0, TG1, NG0, NG1

蛍光スペクトル



— 吸収スペクトル — 蛍光スペクトル

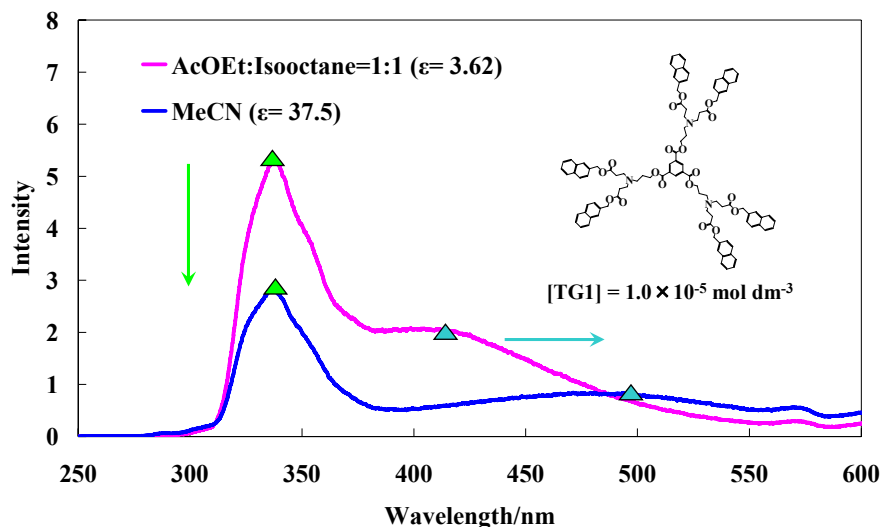
NMAの蛍光スペクトルと吸収スペクトル



TG0, TG1, NG0, NG1, NMAの吸光度(A)と蛍光強度(I_{\max})の比較

	NMA	TG0	TG1	NG0	NG1
$n^1)$	1	3	6	3	6
$A_{x,280}^{2)}$	0.04	0.11	0.26	0.13	0.23
$A_{x,280}/A_{NMA,280}$	1.0	2.8	6.5	3.3	5.8
$I_{x,340}^{3)}$	6.19	0.36	2.73	8.79	4.89
$\frac{I_{x,340}}{\left(\frac{A_{x,280}}{A_{NMA,280}} \right) \cdot I_{NMA,340}}$	1.00	0.02	0.06	0.43	0.14

- $[NMA] = [TG0] = [TG1] = [NG0] = [NG1] = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
- 1) 分子内のナフタレンの数
- 2) 励起波長 (280nm) の吸光度 xはNMA, TG0, TG1, NG0, NG1を表す
- 3) 発光極大波長 (340nm) での蛍光強度



蛍光スペクトルの溶媒効果

測定条件

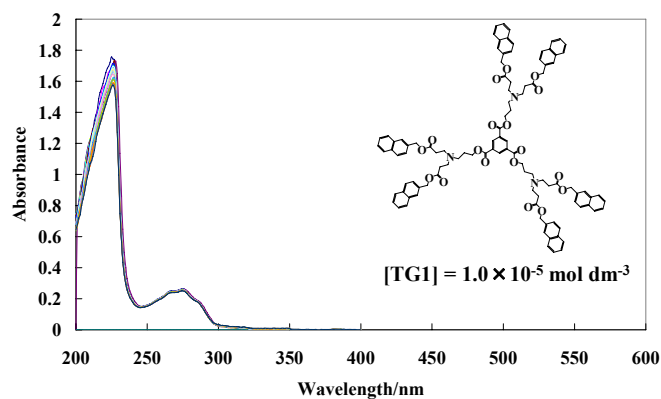
吸収スペクトル、蛍光スペクトルの測定は、室温を25℃に保ち、アセトニトリル中、光路長 1 cm の石英セルを用いて行った。リガンドの濃度は $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ とした。

添加する金属塩は、 Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} の 11 種の過塩素酸塩を使用し、リガンドに対して 0~10 倍及び、0~100 倍となるように添加した。

蛍光スペクトル測定の際、励起波長は吸収スペクトル測定において観測された吸収極大波長付近の 280 nm とした。また、散乱光を防ぐためガラスフィルター（旭テクノグラス社製：UV-29）を使用した。

測定機器

- 吸収スペクトル測定：日立 U-2001 ダブルビーム分光光度計
- 蛍光スペクトル測定：日立 F-4500 型分光光度計

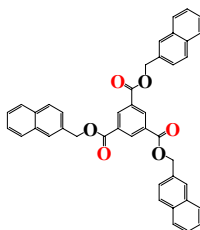


TG1に過塩素酸亜鉛を添加した際の吸収スペクトル

$[Zn^{2+}] / [TG1] = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8, 2.0, 2.5, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10$

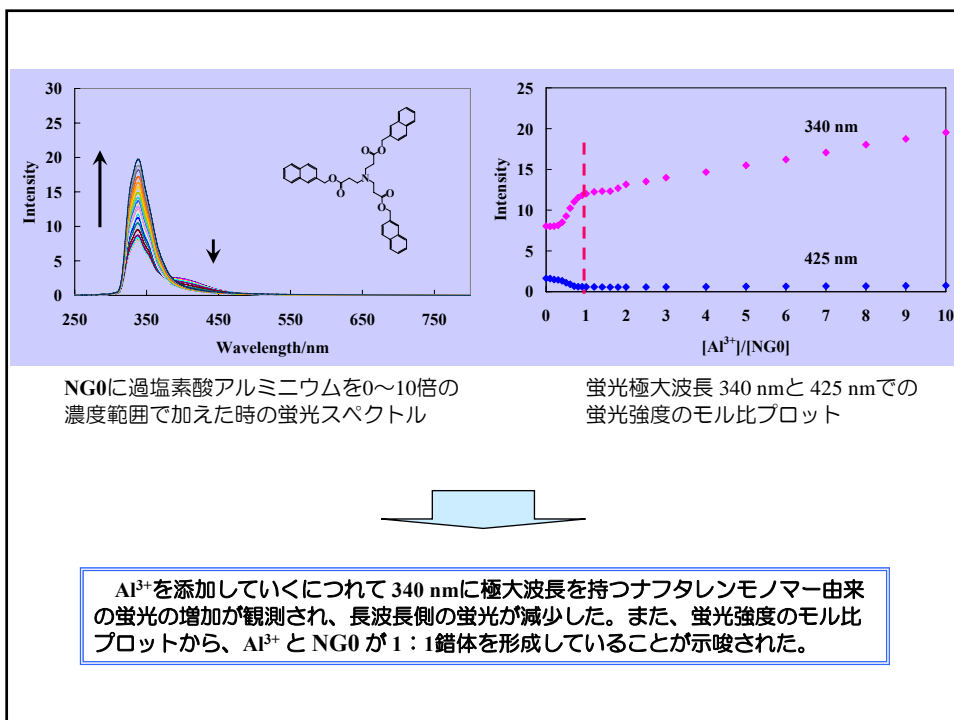
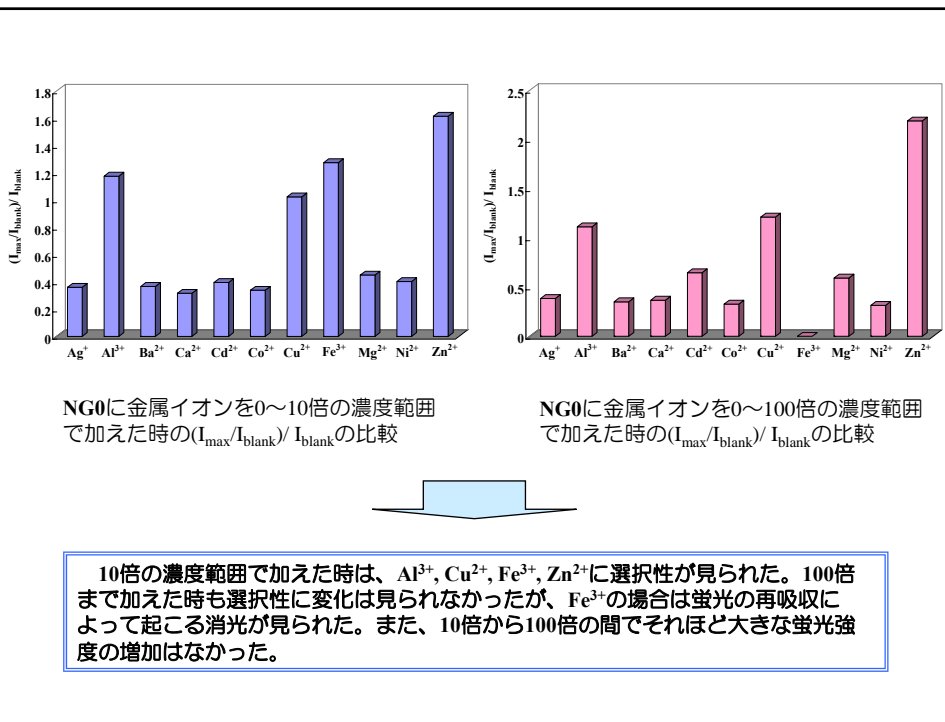


同様に Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} を、TG0, TG1, NG0, NG1に添加した際にも同様に吸収スペクトルに変化は見られなかった。



TG0

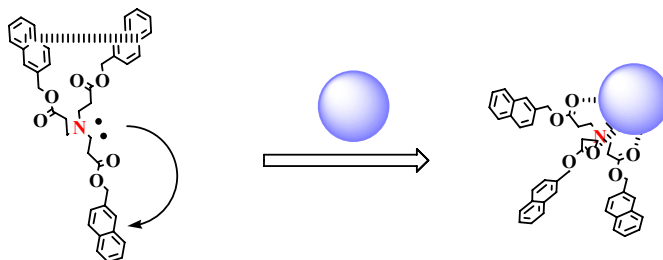
カルボニル部位は金属に配位能を持つが、TG0にあるエステルのカルボニル部位は、それ自身で金属と配位する能力はほとんど持たない。そして、他には配位部位を持たないために、金属イオンを添加しても蛍光スペクトルの変化は観測されなかった。



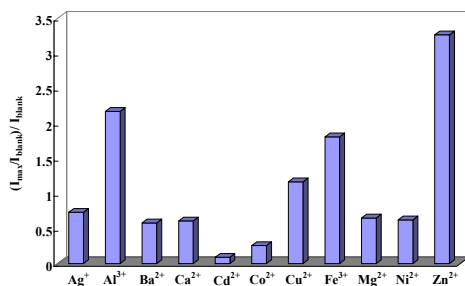
ベンゼン環中心のTG0とは異なり、コアに金属イオンと配位能を有する三級アミンを持つNG0では、蛍光スペクトルに変化が見られた。

蛍光変化の理由として・・・

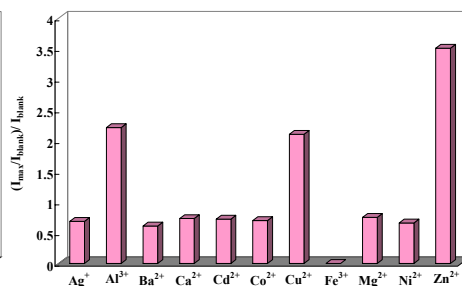
- 三級アミンへの金属イオンの配位に伴い、ナフタレンへの電子移動が禁制となり、エキサイプレックス蛍光が観測されなくなる。
- 金属イオンが配位することによって立体配座が変化し、エキシマー蛍光が減少した。



NG0が金属イオンと配位した時の立体配座のイメージ

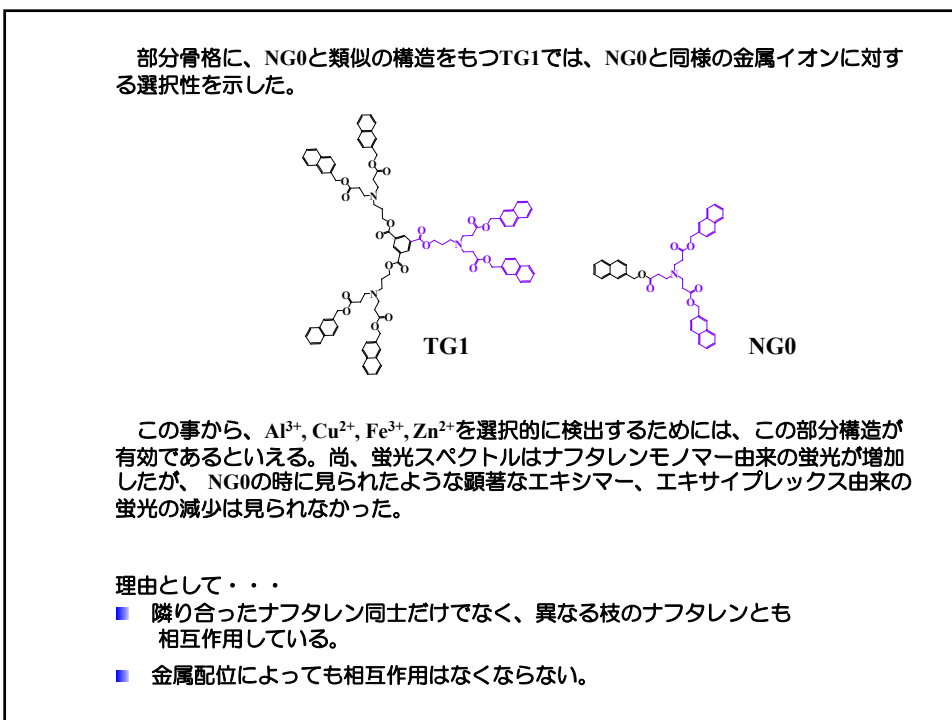
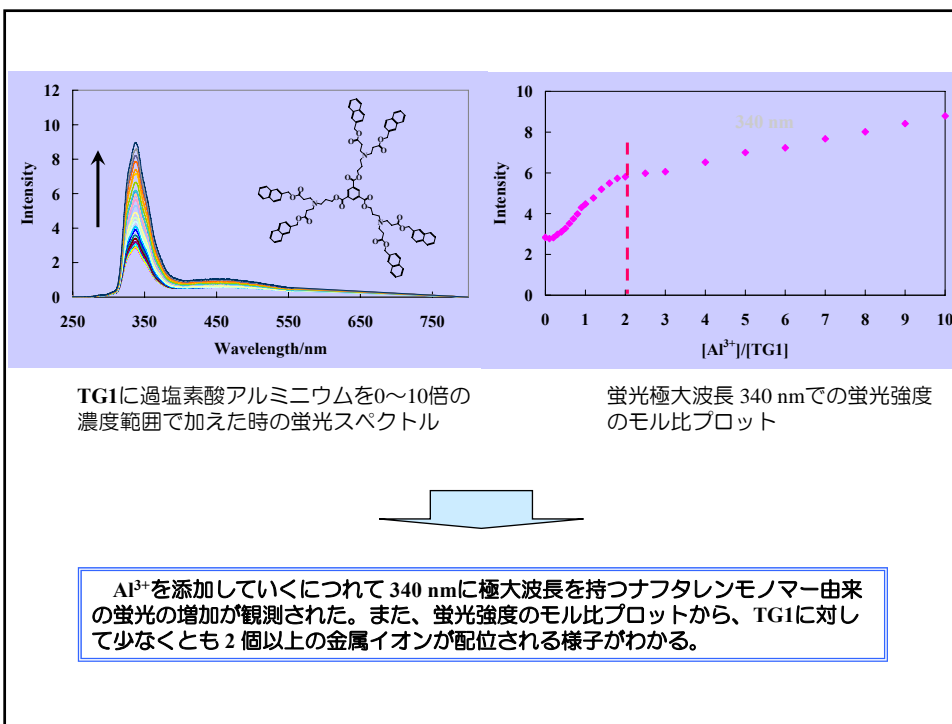


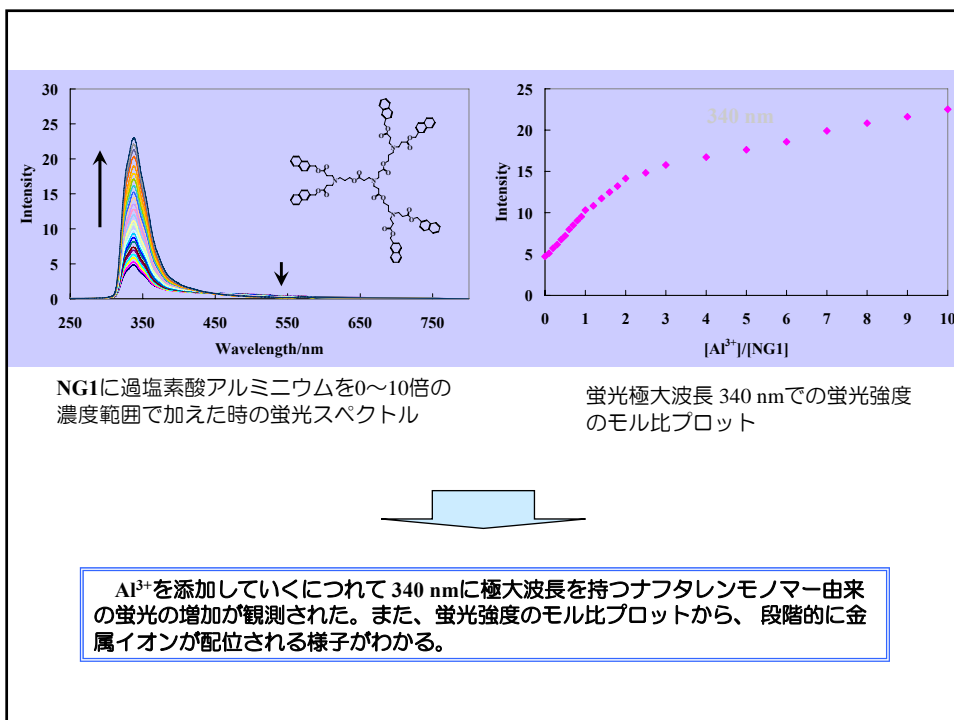
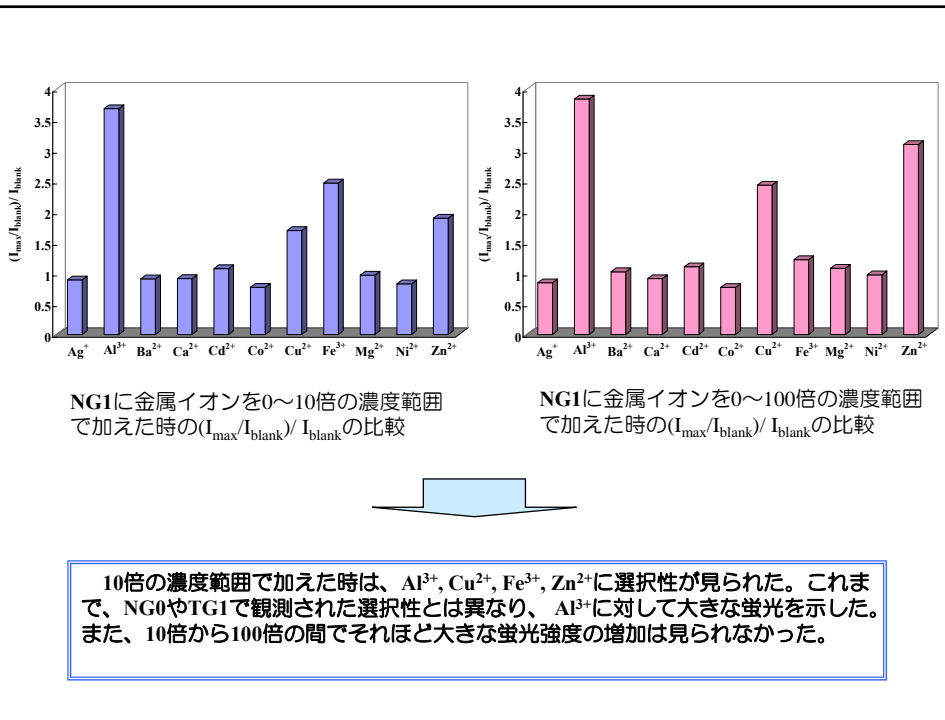
TG1に金属イオンを0～10倍の濃度範囲で加えた時の $(I_{\max}/I_{\text{blank}})/I_{\text{blank}}$ の比較

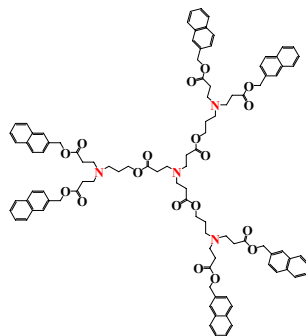


TG1に金属イオンを0～100倍の濃度範囲で加えた時の $(I_{\max}/I_{\text{blank}})/I_{\text{blank}}$ の比較

10倍の濃度範囲で加えた時は、Al³⁺、Cu²⁺、Fe³⁺、Zn²⁺に選択性が見られた。100倍まで加えた時にも選択性に変化は見られなかったが、Fe³⁺の場合は蛍光の再吸収による消光が見られた。また、10倍から100倍の間でそれほど大きな蛍光強度の増加は見られなかった。







■ コアの違い

TG1と比較すると、TG1では Zn^{2+} に対してもっとも大きな蛍光を示したが、NG1では Al^{3+} でもっとも大きな蛍光を示し、金属イオンの選択性に違いが見られた。これは、コアの違いに由来する分子の柔軟性の違いが影響しているものと言える。

■ サイズの違い

蛍光強度のモル比プロットの結果から、NG1とNG0を比較すると、NG0は Al^{3+} とNG0が1:1 錯体を形成することが示唆され、TG1では、少なくとも2個以上の金属イオンが配位されることがわかった。一方、NG1では、段階的に金属イオンが配位される様子が示された。このことから、分子サイズが大きくなるほど、多くの金属を捕捉できることがわかる。

結 論

本研究では、コアが枝の動きを制御できる剛直なベンゼン環（TG0, TG1）と柔軟な動きが期待できる三級アミンの分子（NG0, NG1）を設計した。

TG0, TG1, NG0, NG1は、外殻末端のナフタレン環の数に対応したモル吸光係数の値の増加が見とめられたが、蛍光強度は、逆に減少し、非常に弱いものであった。これは、ナフタレン環の数が増えることで、分子内エキシマーや分子内エキサイプレックスのような分子内相互作用が促進され、消光がおこったためである。

TG0, NG0, TG1, NG1に Ag^+ , Al^{3+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} の11種の過塩素酸塩を添加したところ、特に、 Al^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} を添加した場合に、選択的にモノマー蛍光（340nm）の増加が観測された。

これは、金属イオンが配位することにより、三級アミンからナフタレン環への電子移動が禁制となることによって、分子内エキサイプレックスが形成できなくなったためである。また、配位に伴う立体配座の変化によって、ナフタレン環同士の相対配位置も変化した、分子内エキシマーを形成しにくくなる場合もあるものと考えている。

金属塩を添加した際の蛍光強度のモル比プロットから、分子サイズが大きくなるほど、多くの金属を捕捉できることがわかった。