

Mg²⁺を捕捉したベンゾチアゾール系フルオロファ어의蛍光特性

田中 潔^{*1}, 高橋 正芳^{*2}, 岩田 理^{*3}, 原 小波^{*2}

Fluorescent properties of benzothiazole-fluorophore capturing Mg²⁺

Kiyoshi Tanaka^{*1}, Masayoshi Takahashi^{*2}, Satoru Iwata^{*3}, Sanami Hara^{*2}

(Received September 12, 2011)

1. 緒言

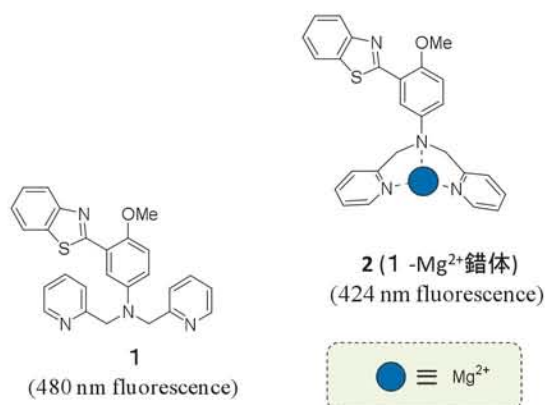
これまで我々は、蛍光化学センサーや分子デバイスへの応用を目的に、金属カチオン捕捉能を持つベンゾチアゾール系フルオロファ어의光学特性及び分子認識能に着目し検討してきた。¹⁾ その中で、分子認識部位としてビスピリジルメチルアミノ基を導入したベンゾチアゾール系フルオロファ어 (**1**) は多くの金属カチオン存在下ではその蛍光が消光するのに対し、Mg²⁺との間では、424 nm付近に新たな蛍光が現れることを見出した。ビスピリジルメチルアミノ基による捕捉は、一般にソフトな金属カチオンに対して有効であることが知られている。²⁾ 従って、ハード性を持つMg²⁺との間での特異な蛍光は、Mg²⁺とアニリン窒素との間の弱い配位結合により起こったと考察してきた。³⁾ これに関連して、本研究では、この特異な蛍光を発する**1**-Mg²⁺錯体 (**2**) の構造および他の配位子存在下での蛍光特性を明らかにすることを目的とした。

2. 結果および考察

1-Mg²⁺錯体 (**2**) に酸素系配位子としてアセチルアセトンを添加したところ、424 nm付近の蛍光が消光することが分かった。図1には、**1** とそれに3当量のMg(SCN)₂を加えたときに生成する錯体**2**の吸収および蛍光スペクトル、ならびに、そこにアセチルアセトンを20当量まで加えたときのスペクトルの変化を示した。アセチルアセトンを加えると、吸収スペクトルでは新たな長波長側の吸収が認められるが、**1** そのものの吸収ではないこ

とが分かる。また、蛍光スペクトルでも、**1**の蛍光は認められず、単に消光することが分かる。**2**とアセチルアセトンの配位については、¹H-NMRスペクトルでの化学シフト値の変化および吸収スペクトルでの長波長側へのシフトから、Mg²⁺は2つのピリジン窒素とアセチルアセトンの酸素で捕捉され、アミノ基とMg²⁺の配位が弱くなったと推測される。このことから新たな錯体**3**が形成し、消光につながったものと考えられる。先に吸収スペクトルの滴定曲線から、**1**とMg(SCN)₂から**2**が生成するときの平衡定数は $K = (8.0 \pm 1.0) \times 10^4 \text{ M}^{-1}$ と報告したが、同様に、**2**とアセチルアセトンから**3**が生成するときの平衡定数は $K = (7.6 \pm 1.0) \times 10^3 \text{ M}^{-1}$ と決定した。アセチルアセトン以外の配位子でも、アセト酢酸エチルやカテコールとは、変化は小さかったが消光し、吸収スペクトルの変化から平衡定数をそれぞれ、 $K = (4.7 \pm 0.8) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$, $(3.4 \pm 0.4) \times 10^2 \text{ M}^{-1}$ と決定した。一方、1,2-ジメトキシエタンや1,2-ジメトキシベンゼンなどのエーテル類とはまったく錯体は生成しないことを併せて確認した。

次に錯体**2**の窒素系配位子に対する挙動について検討した。はじめに、窒素系配位子として1,10-フェナントロリンを用いて、5当量まで加えたときのスペクトルの変



*1: 共通基礎 教授 (tanaka@st.seikei.ac.jp)

*2: 物質生命理工学科 卒業生

*3: 共通基礎 助教 (iwata@st.seikei.ac.jp)

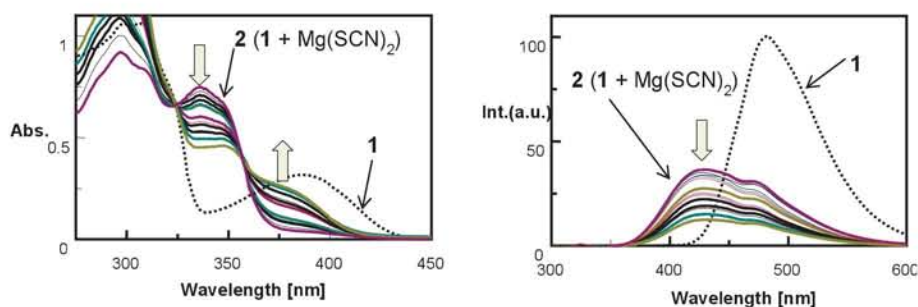
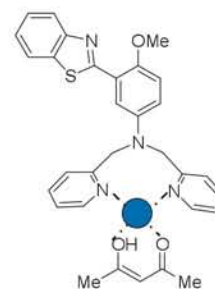


Figure 1. Spectral changes of **2** (mixture of **1** and $\text{Mg}(\text{SCN})_2$) with an increase of acetylacetone in acetonitrile. $[\mathbf{1}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Mg}(\text{SCN})_2] = 3 \text{ eq. of } \mathbf{1}$, $[\text{acetylacetone}] = 0 \sim 20 \text{ eq. of } \mathbf{1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$.



3 ($\mathbf{1}$ - Mg^{2+} -acetylacetonate 錯体)
(fluorescence quenching)

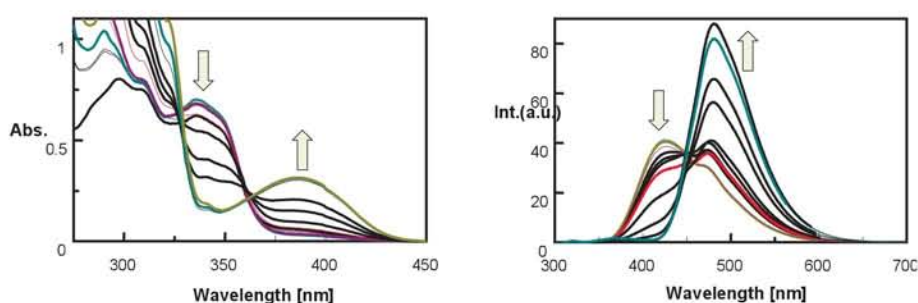
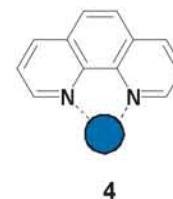


Figure 2. Spectral changes of **2** (mixture of **1** and 3 eq. of $\text{Mg}(\text{SCN})_2$) with an increase of 1,10-phenanthroline in acetonitrile. $[\mathbf{1}] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{Mg}(\text{SCN})_2] = 3 \text{ eq. of } \mathbf{1}$, $[1,10\text{-phenanthroline}] = 0 \sim 15 \text{ eq. of } \mathbf{1}$, $\lambda_{\text{ex}} = 325 \text{ nm}$.



4

化を図2に示した。アセチルアセトンの場合とは異なり、1,10-フェナントロリンを加えるに従い、**1** そのものの吸収および蛍光が現れてくるのが分かる。この結果から、 Mg^{2+} は **1** との結合よりも、1,10-フェナントロリンとの結合の方が強く、結果として Mg^{2+} を **1** から引きはがしていると考えられる。このことを確認するために、1,10-フェナントロリンと Mg^{2+} から錯体 **4** が生成する際の平衡定数を、同様の条件下での吸収スペクトルの滴定曲線から求めたところ、 $K = (7.5 \pm 1.2) \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ となった。 Mg^{2+} と **1** との間の平衡定数より 10 倍ほど大きく、**1** に捕捉されていた Mg^{2+} が、1,10-フェナントロリン側に移動することを支持している。同様の変化はトリエチルアミンでも認められた。

以上、HSAB則の観点からミスマッチと考えられる錯体 **2** は、アセチルアセトンのような酸素系配位子とはさらに錯体 **3** を形成するのに対し、1,10-フェナントロリンのような窒素系配位子では Mg^{2+} が引き抜かれることが明らかになった。また、 Mg^{2+} を取り巻く環境あるいは Mg^{2+} の動きはフルオロファー **1** の蛍光の変化でセンシングできることも併せて明らかになった。

参考文献

- 1) K. Tanaka, T. Takeyama, R. Yukawa, S. Iwata, and T. Kurushima, *Supramol. Chem.*, **22**, 186, 2010; K. Tanaka, K. Sano, T. Katoh, S. Iwata, K. Nemoto, and T. Kurushima, *J. Fluorine Chem.*, **127**, 1073, 2006.
- 2) X. Huang, Z. Guo, W. Zhu, Y. Xie, and H. Tian, *Chem. Commun.*, **2008**, 5143; F. Qian, C. Zhang, Y. Zhang, W. He, X. Gao, P. Hu, and Z. Guo, *J. Am. Chem. Soc.*, **131**, 1460, 2009.
- 3) K. Tanaka, S. Hara, S. Iwata, and T. Takeyama, *Trends in Heterocyclic Chem.*, in press.