

25PB-am002

カリウムイオン蛍光センサーとしてのピレン修飾 α -シクロデキストリン-ベンゾクラウンエーテル包接化合物におけるアルキル鎖長の効果

○鈴木 巖¹, 田島 愛里¹, 戸部 辰哉¹, 今長谷 陽菜¹ (¹高崎健康福祉大薬)

演者らは、水中でのアルカリ金属イオンの蛍光検出において、ピレン修飾 α -シクロデキストリン (**Py- α -CD**) とヘプチル基を有する 18-ベンゾクラウン-6-エーテル誘導体 (**C7CR**) の超分子系が有用であることを見いだしている。本系では、**Py- α -CD** によるアルキル基の包接と、ピレン残基とベンゾクラウン環との π - π 相互作用の両者が協働的に機能しているが、どちらがより優先する相互作用であるかを知ることは、より高性能の水中アルカリ金属検出蛍光センサーの構築において重要な視点を与える。本研究では、この観点に立ち、アルキル基の長さの異なるベンゾクラウン誘導体 **C4CR** と **C8CR** を新たに合成し、**Py- α -CD** との包接化合物形成に関して検討を行った。

Py- α -CD との包接化合物の安定性は、**C4CR** < **C7CR** < **C8CR** となり、アルキル基の長さが長いほど安定な包接化合物を形成する。また、**C7CR** と **C8CR** は **Py- α -CD** の蛍光を顕著に消光する。しかしながら、**C4CR** は **Py- α -CD** の蛍光をほとんど消光しないことがわかった。紫外可視吸収スペクトルの検討より、**C7CR** と **C8CR** のベンゾクラウン環は **Py- α -CD** のピレン残基と基底状態においても相互作用していることがわかったが、**C4CR** のベンゾクラウン環と **Py- α -CD** のピレン残基との相互作用は非常に弱いことも強く示唆された。これらの結果より、**C4CR** のベンゾクラウン環は **Py- α -CD** とピレン残基と離れた位置に存在している (Head-to-Tail 配座) のに対して、**C7CR**, **C8CR** のベンゾクラウン環はピレン残基と π - π 相互作用可能な近い位置に存在している (Head-to-Head 配座) ことを示している。アルカリ金属イオンによる蛍光回復においても、アルキル基が長いほど、 K^+ による蛍光回復が顕著であった。以上のことより、**Py- α -CD** とベンゾクラウンエーテル誘導体の超分子系では、**Py- α -CD** によるアルキル基の包接が、ピレン残基とベンゾクラウン環の π - π 相互作用を誘発する要因となっていることが強く示唆された。