報 文

ポダンド型蛍光プローブの設計と鉛イオン認識機能

皆川 正和*, 早下 隆士^{®*}, 岱 青*, Richard A. Bartsch**, 寺前 紀夫*

Design of a podand fluoroionophore and its recognition function for lead ion

Masakazu MINAGAWA, Takashi HAYASHITA, Qing DAI*,
Richard A. BARTSCH** and Norio TERAMAE*

*Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University, Aramaki, Aoba-ku, Sendai 980-8578

**Department of Chemistry and Biochemistry, Texas Tech University, Lubbock, Texas 79409 U.S.A.

(Received 2 May 2002, Accepted 14 June 2002)

For selective Pb^{II} ion recognition, a novel podand fluoroionophore (PD-18C6) possessing a pseudo-18-crown-6 structure as a binding site and proton-ionizable *N*-dansyl acetamide as a photosignal transduction moiety has been designed. Examinations of the UV-Vis absorption, fluorescence, and excitation spectra in 70% 1,4-dioxane-30% water (v/v) by varying the solution pHs reveal that proton dissociation of the acetamide moiety induces an enhancement of the fluorescence emission with blue shifts of UV-Vis and fluorescence spectra. It is found that the proton dissociation of PD-18C6 is efficiently promoted by Pb^{II} binding, resulting in an emission response for Pb^{II} over the pH region from 4.0 to 5.0. ^1H -NMR and IR analyses of PD-18C6/ Pb^{II} complex support that Pb^{II} is incorporated inside the pseudo-18-crown-6 cavity of PD-18C6 by ion-exchange binding with the dansyl acetamide protons. To elucidate the metal ion selectivity, the fluorescence responses of PD-18C6 in 70% 1,4-dioxane-30% water (v/v) at pH 4.3 were examined in the presence of Pb^{II} , Zn^{II} , Cd^{II} , and K^{I} . The selective fluorescence emission response of PD-18C6 was only observed for Pb^{II} . These results demonstrate that PD-18C6 fluoroionophore has a potential to recognize Pb^{II} ion in aqueous sample solutions.

Keywords : podand structure; fluorescence response; lead ion; proton-ionizable polyethers; dansyl fluorophore.

1 緒 言

鉛は造血機能を司る骨髓神経を侵し、貧血、脳・神経障害、胃腸障害、精神・身体の衰弱を引き起こし、重度の場合には死に至る毒性を有する。このような原形質毒性が古くから知られているが、近年では環境ホルモンとしての疑いもかけられており、日本においても鉛製の水道設備からの鉛の流出が問題となっている。この問題に限らず、鉛は安価で用途が多いため広く用いられており、様々な要因に

よる環境・生体中への流入とその健康への影響が懸念されている¹⁾。例えば、電子機器に用いられている“はんだ”は、ほとんどがスズ鉛合金であり、屋外に廃棄された電気機器からの降雨による、鉛の流出が問題になっており、はんだの鉛フリー化が試みられている。現在の人間生活から鉛をすべて取り除くことは極めて困難である。したがって、生体への影響を防ぐためには、絶えず環境水・水道水の鉛による汚染をモニタリングできる計測技術の確立が必要である²⁾。

現在用いられている鉛(II)イオン検出法として、誘導結合プラズマ質量分析法(ICP-MS)³⁾や原子吸光法⁴⁾などが挙げられる。しかし、これらの測定法は大規模な装置を必

* 東北大学大学院理学研究科化学専攻: 980-8578 宮城県仙台市青葉区荒巻字青葉

** テキサス工科大学化学科: 79409 米国テキサス州ラボック

Fig. 1 Design concept of proton-ionizable podands for Pb^{II} recognition

要とし、多サンプルのスクリーニング的な測定には向いていない。測定の簡易さという点で、錯形成を光・電気等の情報に変換できる認識試薬の利用は優れており、吸収スペクトルや色彩の変化を利用したものなどが報告されている⁵⁾。またごく最近になり、感度の面で優れる蛍光法を利用した認識試薬の研究例が報告され始めた⁶⁾⁷⁾。これらの蛍光プローブに共通する特徴はいわゆるコンビナトリアル的な手法を用いている点で、近年急速に発展した、ペプチドあるいはDNAの合成装置を利用し、何千と通りのシークエンスのプローブを合成した後に、その中から、鉛(II)イオンに対し選択的に応答するものをピックアップするというものである。精密な分子設計や、複雑な合成を必要としない点で優れた手法と言えるが、一方で鉛(II)イオン認識機構の把握が難しく、更に高性能な認識試薬を開発するための設計指針を確立することが困難である。

著者らは、クラウンエーテル化合物が、重金属の中で鉛(II)イオンに対し高い認識機能を有する点に着目し、擬クラウンエーテル構造(ポダンド構造)を有するジカルボン酸化合物を設計した(Fig. 1)^{8)~10)}。これらの化合物は、クラウンエーテルの有するサイズ効果¹¹⁾を保ちながらも、同サイズのクラウンエーテルに比べ、アルカリ金属への錯形成能を著しく低下させ¹²⁾、更に酸素原子から成るハードな配位子場を作り出すことにより、銅(II)イオンなど他の遷移金属イオンとの相互作用が著しく減少するため、高い鉛(II)イオン選択性が期待できる¹³⁾。また、カルボン酸の酸解離に基づく静電相互作用により錯形成能が向上し、これらの特徴を利用したイオン交換樹脂の開発¹⁴⁾¹⁵⁾、液液抽出⁹⁾¹⁰⁾、液膜輸送¹⁶⁾¹⁷⁾による鉛(II)イオンの選択的分離に既に成功している。

本研究では、これらの設計原理に基づく鉛認識蛍光プローブの開発を目的として、ジカルボン酸化合物に蛍光団であるダンシルアセトアミド基を導入したポダンド型蛍光プローブ(PD-18C6)を設計した。擬クラウンエーテル構造の一部を形成するアミドのカルボニル部位が金属に配位することによりプロトン解離が促進され、その結果、より低いpHから蛍光強度の変化が期待できるため¹⁸⁾¹⁹⁾、この蛍光強度変化を鉛(II)イオン認識の情報として読み出すことができる(Fig. 2)。合成したPD-18C6の70%ジオキサン

Fig. 2 Structure of PD-18C6 and response mechanism for Pb^{II} recognition

水溶液における応答挙動を調べた結果、期待どおりの優れた鉛(II)イオン認識機能が得られたので、結果を報告する。

2 実験

2.1 試薬

実験に用いた試薬は、特に断らない限り、市販の特級試薬をそのまま使用した。水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAOH)は、和光純薬製の15%水溶液を希釈して用いた。1,4-ジオキサンは、ナカライテスク製の精密分析用を使用した。ポダンド型蛍光プローブ(PD-18C6)の合成は、対応するポリエーテルジカルボン酸²⁰⁾をオキサリルクロリドで処理し、酸塩化物とした後、ダンシルアミドと反応させて合成した²¹⁾。純水は、二次蒸留水をMilli-Q Labo システム(ミリポア製)で処理した超純水(18.2 MΩ, TOC: 5 ppb 以下)を用いた。

2.2 装置

紫外・可視吸収スペクトル測定は日本分光製V-570で行い、測定には光路長1 cmの分光光度計用石英セルを使用した。蛍光スペクトル測定は同社製FP-777型蛍光分光光度計を用い、測定には光路長1 cmの蛍光光度計用石英セルを使用した。¹H-NMRスペクトルは日本電子製GSX-270分光計を用いて測定した。参照物質としては、重クロロホルム中に存在する軽クロロホルムプロトン(CHCl_3 : 7.24 ppm)を利用した。赤外吸収スペクトルの測定には島津製FTIR-8200 PCを用いた。電位とpH測定には、Orion製イオンメーター720 A型(東亜電波)を用いた。なお、測定はすべて25℃で行った。

2.3 ジオキサン水溶液中でのポダンド型蛍光プローブの機能評価

ポダンド型蛍光プローブ(PD-18C6)のバルク溶媒中での機能評価は、プローブ分子と金属塩の溶解性を考慮し、ともに安定して溶解させることのできる水: ジオキサン=

30 : 70 (v/v) の溶媒系で測定を行った. 測定の際の pH 校正は, 以下の手順で行った.

1) 0.10 M HX (X = Cl or NO₃), 0.50 mM 緩衝液 (緩衝剤: 酢酸) を加えた溶液 100 ml を調製し, 反応容器に移した.

2) 必要量適当な濃度の TMAOH を滴下し, 電位が安定するまでかくはんした.

3) この溶液を用いて測定用セルを共洗いした後, 反応容器に戻し, 再び電位が安定するまでかくはんした.

4) 再び溶液を一部採取して各種測定に使用し, 残存溶液の電位を読み, pH を決定した. なお, 非水溶媒系での pH の決定には以下に示す Gran's plot に基づく電位差測定法を用いた²²⁾.

イオン強度一定の溶媒の体積 v_0 /ml に, 強酸を全濃度が $[A]_0$ /M になるように加えた. この溶液に既知濃度 $[B]_0$ /M の強塩基を体積 v /ml 加えると, このとき溶液中の全 H⁺ イオン濃度 ($[H^+]_{\text{tot}}$ /M) は下のように示される.

$$[H^+]_{\text{tot}} = \frac{[A]_0 v_0 - [B]_0 v}{v_0 + v} \quad (1)$$

一定のイオン強度の溶媒中で測定される平衡電位 (E) は, $[H^+]_{\text{tot}}$ が大きくない場合には液間電位差を無視できるので, 次式のように示される.

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln [H^+]_{\text{tot}} \quad (2)$$

ここで E^0 は見掛けの標準電位である. 式 (1), (2) より,

$$[A]_0 v_0 - [B]_0 v = (v_0 + v) 10^{\frac{E^0 F}{RT \ln 10}} \times 10^{\frac{-EF}{RT \ln 10}} \quad (3)$$

となり, 加えた塩基の体積 v に対して $(v_0 + v) 10^{\frac{EF}{RT \ln 10}}$ をプロットすると直線関係が得られ, これから E^0 が求められる. この値と式 (2) から E を測定することにより H⁺ 濃度を算出することができる.

3 結果及び考察

3.1 紫外・可視吸収スペクトル変化

鉛(II)イオン添加時のボタン型蛍光プローブ (PD-18C6) の基底状態での構造変化を追跡するために, 鉛(II)イオンを 33 mM 添加し, 種々の pH における紫外・可視吸収スペクトルを測定した. 本来ならば蛍光スペクトル測定時と同じ条件で測定を行うことが望ましいが, 蛍光スペクトル測定時の濃度 (1.5×10^{-6} M) では吸光度が小さく, 硝酸イオンの吸収の影響が大きいため, PD-18C6 濃度を 20 倍の 3.0×10^{-5} M の条件で測定を行った. 結果を Fig. 3 に示すが, pH の上昇に伴い, 吸収スペクトルの 347.5

Fig. 3 Effect of pH upon UV-Vis absorption spectra of PD-18C6 in 70% 1,4-dioxane-30% water (v/v)

[PD-18C6]: 3.0×10^{-5} M; [Pb(NO₃)₂]: 33 mM; pH: 2.92, 3.09, 3.26, 3.37, 3.80, 3.88, 3.99, 4.15 adjusted by TMAOH; [CH₃CO₂H]: 0.5 mM as buffer; Isosbestic point: 347.5 nm.

nm に等吸収点が見れ, 吸収極大が短波長シフトを示すことが分かった. 長波長側の吸収は, π - π^* 遷移に基づくダンシルアセトアミド基の吸収であり, 得られた結果は, ダンシルアセトアミド部位で可逆的なプロトン解離が起きていることを示唆している.

3.2 蛍光スペクトル変化

PD-18C6 の鉛(II)イオン添加時の酸解離挙動変化を追跡するために, 鉛(II)イオン添加時, 及び空試験としてテトラメチルアンモニウム (TMA⁺) イオンのみを添加した系において, PD-18C6 の蛍光スペクトルに及ぼす pH の影響を調べた. 励起波長は, 吸収スペクトル変化に現れた等吸収点 (347.5 nm) とした. 結果を Fig. 4 に示すが, 両系において pH の上昇に伴い, 蛍光スペクトルには短波長シフトと蛍光強度の増大が観測された. 得られたスペクトル変化に基づいて, 解離型の発光と考えられる 475.5 nm での蛍光強度と pH の関係を Fig. 5 に示す. 鉛(II)イオン添加による PD-18C6 の酸解離挙動に関しては顕著な低 pH 側への pK_a シフトが観測された. 一方, 高 pH 領域で観測される解離型の蛍光スペクトルにおいては, 蛍光強度の減少が観測された. この蛍光強度の減少の原因は, 励起された蛍光団から還元されやすい鉛(II)イオンへの電子移動²³⁾と考えられる. これらの結果より, PD-18C6 は低 pH 領域において鉛(II)イオン添加に対し発蛍光型応答が得られることが明らかとなった. また, 高 pH 側では蛍光消光を利用した鉛(II)イオン認識も可能と思われる.

3.3 励起スペクトル変化

励起スペクトル測定により, 蛍光性物質の基底状態に関する情報を得ることができる. 一つの蛍光スペクトルから

Fig. 4 Effect of pH upon fluorescence spectra of PD-18C6 in the absence of Pb^{II} (a) and presence of 5.0 mM Pb^{II} (b) in 70% 1,4-dioxane-30% water (v/v)

[PD-18C6]: 1.5×10^{-6} M; (a) [TMA NO_3]: 110 mM, (b) [Pb(NO_3) $_2$]: 5 mM + [TMA NO_3]: 100 mM; [CH $_3$ CO $_2$ H]: 0.5 mM as buffer; λ_{ex} : 347.5 nm.

Fig. 5 Effect of pH upon fluorescence intensity of PD-18C6 at 475.5 nm in the absence of Pb^{II} (a) and presence of 5.0 mM Pb^{II} (b)

[PD-18C6]: 1.5×10^{-6} M in 70% 1,4-dioxane-30% water (v/v); (a) [TMA NO_3]: 110 mM, (b) [Pb(NO_3) $_2$]: 5 mM + [TMA NO_3]: 100 mM; [CH $_3$ CO $_2$ H]: 0.5 mM as buffer; λ_{ex} : 347.5 nm.

得られる励起スペクトルに波長依存性がある場合、基底状態の異なる化学種からの発光が存在することを意味する。この性質を利用し、鉛(II)イオン添加時のPD-18C6の基底状態を追跡した。鉛(II)イオン添加時、pH 4.5の条件で

Fig. 6 Excitation spectra of PD-18C6 detected at 470.0, 570.0, and 620.0 nm

[PD-18C6]: 1.5×10^{-6} M in 70% 1,4-dioxane-30% water (v/v); [Pb(NO_3) $_2$]: 5 mM + [TMA NO_3]: 100 mM; pH: 4.5 adjusted by TMAOH; [CH $_3$ CO $_2$ H]: 0.5 mM as buffer.

検出波長を異なる3点(470.0, 570.0及び620.0 nm)に設定した場合の励起スペクトルをFig. 6に示す。検出波長を短波長側に移動にするに従い、得られた励起スペクトルの発光極大も、 $\lambda_{\text{max}} = 340.0$ nm ($\lambda_{\text{em}} = 620$ nm)から $\lambda_{\text{max}} = 339.5$ nm ($\lambda_{\text{em}} = 570$ nm), $\lambda_{\text{max}} = 338.0$ nm ($\lambda_{\text{em}} = 470$ nm)へと短波長側にシフトすることが分かる。この結果は、Fig. 3に示した紫外・可視吸収スペクトルの変化と一致しており、pH上昇に伴う短波長側の発光が、ダンシルアセトアミド部位の酸解離に基づく短波長側の吸収に由来することを示している。

3.4 PD-18C6と鉛(II)イオンとの錯体構造評価

PD-18C6と鉛(II)イオンとの錯体構造について、より直接的な証拠を得るために、錯体を単離し ^1H -NMR及びIRスペクトル測定によりその構造を評価した。

水-クロロホルム二相分配系で、PD-18C6は水相が塩基性の場合、水相に分配することを確認した。したがって、水相に鉛(II)イオンを添加することにより、電荷が中和された中性種錯体を形成し、錯体のみをクロロホルム相に再分配できる。この性質を利用し、酢酸鉛を水相に溶解させ両相を分液漏斗で振り混ぜた後、クロロホルム相のみを回収し、溶媒を留去することにより、鉛錯体を単離した。

PD-18C6とその鉛錯体について、 ^1H -NMR測定を行った結果をFig. 7に示す。擬クラウンエーテル骨格を構成している部位のプロトン H_a 及び H_b において、 H_a では0.37 ppmの低磁場シフト、 H_b では0.10 ppmの高磁場シフトが観測された。これらのシフトは、 H_a については隣接酸素原子が鉛(II)イオンに配位することによる電子密度の低下に由来するものであり、 H_b では同様の効果よりも、アミドのプロトン解離による電荷密度の増加の効果が大きい

Fig. 7 ^1H -NMR spectra of (a) PD-18C6 and (b) PD18C6/ Pb^{II} complex

Fig. 8 IR spectra of (a) PD-18C6 and (b) PD18C6/ Pb^{II} complex

ことに由来するシフトであると考えられる¹⁸⁾.

PD-18C6とその鉛錯体について, IR スペクトルの測定結果を Fig. 8 に示す. これら二つの IR スペクトルの比較から, PD-18C6 単体に見られる NH 伸縮に帰属される

3200 cm^{-1} 付近の $\nu_{\text{N-H}}$ 吸収が消失し, C=O 伸縮に帰属される 1725 cm^{-1} 付近の $\nu_{\text{C=O}}$ 吸収が低波数側にシフトしていることが分かる. これらの結果は, Fig. 2 に示すように, 鉛(II) イオンが PD-18C6 の擬クラウンエーテル空孔に,

Fig. 9 Effect of metal ion species upon (a) fluorescence spectra and (b) fluorescence intensity change at 475.5 nm for PD-18C6 in 70% 1,4-dioxane-30% water (v/v)

[PD-18C6]: 1.5×10^{-6} M; $[M(NO_3)_2]$: 5 mM or $[MNO_3]$: 10 mM + $[TMAO_3]$: 100 mM; pH: 4.3 adjusted by TMAOH; $[CH_3CO_2H]$: 0.5 mM as buffer; λ_{ex} : 347.5 nm.

イオン交換で取り込まれている構造を支持している。

3.5 蛍光応答の選択性評価

3.2 において, PD-18C6 は低 pH 領域では鉛(II)イオン添加により発蛍光応答が得られることを明らかにした。この蛍光応答の選択性を評価するために溶液の pH を 4.3 の一定条件とし, 種々の金属イオンを添加した際の蛍光スペクトルを測定した (Fig. 9(a))。また空試験として TMA⁺イオンを添加した際の蛍光スペクトルについても図中に示した。得られた蛍光スペクトルより, 添加した金属イオンと, 解離型の発光が見られる 475.5 nm での蛍光強度比 $(I - I_0)/I_0$ (但し, I は金属イオン添加時, I_0 は TMA⁺添加時の蛍光強度) とを対応させ, Fig. 9(b) に示した。また, 添加した金属イオンと蛍光スペクトルの極大波長及び空試験からのシフト値を Table 2 にまとめる。錯形成による蛍光変化はスペクトルの短波長シフトを伴うため, 極大波長のシフト値は錯形成の指標となる。蛍光強度の増大は鉛(II)添加時に最も大きく, 他金属イオンに対しては, カ

Table 1 Effect of metal ions upon maximum emission wavelength of PD-18C6 in 70% 1,4-dioxane-30% water (v/v)

Ion species	TMA ⁺	Pb ²⁺	K ⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺
λ_{max}/nm	558.0	542.0	554.5	557.5	558.0
$\Delta\lambda_{max}/nm^a)$	—	16.0	3.5	0.5	0.0

a) $\Delta\lambda_{max} = \lambda_{max}(M^{n+}) - \lambda_{max}(TMA^+)$

リウム(I)イオン添加時にわずかに観測されるのみであった。蛍光極大波長についても同様の応答が得られた。以上の結果から, PD-18C6 の金属イオン添加による蛍光応答は, 鉛(II)イオン添加時に選択的であると結論できる。また, この蛍光変化は Table 1 に示す波長シフトを伴うことから, UV ランプ照射 (326.0 nm) により, 目視によっても確認することができた。

以上のように, ボタンド型蛍光プローブ PD-18C6 は, 擬クラウンエーテル構造とダンシルアセトアミド基の酸解離を利用することによって, 鉛(II)イオン選択的な発蛍光応答を示すことを明らかにした。予備的な実験であるが, PD-18C6 はトリトン X-100 のような中性界面活性剤ミセル中でも, ジオキサン水溶液と同様の蛍光応答を示すことが明らかとなっている²¹⁾。したがって, ボタンド型蛍光プローブは, 鉛(II)イオンの簡易かつ高感度な検出に対し大きなポテンシャルを持つと思われる。今後, オプトード膜センサー²⁴⁾やキャピラリー電気泳動法²⁵⁾などの測定系との組み合わせも考えられ, 環境や生体試料中のより実用的な鉛(II)イオン計測法としての利用が期待される。

(2000 年 10 月, 日本分析化学会第 49 年会において一部発表)

文 献

- 1) 桜井 弘, 田中英彦: “生体微量元素”, (1995), (廣川書店).
- 2) A. Fitch: *Critical Rev. Anal. Chem.*, **28** (3), 267 (1998).
- 3) K. E. Jarvis, A. L. Gray, R. S. Houk: “*Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*”, (1992), (Blackie, London).
- 4) 鈴木正巳: “原子吸光分析法”, 日本分析化学会編, 機器分析実技シリーズ, (1984), (共立出版).
- 5) N. J. V. Veen, R. J. M. Egberink, J. F. J. Engbersen, F. J. C. M. Veggel, D. N. Reinhoudt: *Chem. Commun.*, **1999**, 681.
- 6) S. Dao, A. Godwin: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 174 (2000).
- 7) J. Li, Y. Li: *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 10466 (2000).
- 8) K. Hiratani, T. Takahashi, H. Sugihara, K. Kazusa, K. Fujiwara, T. Hayashita, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **69**, 3002 (1997).
- 9) T. Hayashita, H. Sawano, T. Higuchi, M. Indo, K. Hiratani, Z.-Y. Zhang, R. A. Bartsch: *Anal. Chem.*, **71**, 791 (1999).
- 10) T. Hayashita, T. Higuchi, H. Sawano, A. P.

- Marchand, K. A. Kumar, S. G. Bott, K. M., Majerski, T. Sumanovac, N. S. A. Elkarim, H. S. Hwang, G. G. Talanova, R. A. Bartsch: *Talanta*, **52**, 385 (2000).
- 11) F. V. Gtyle: "Host Guest Complex Chemistry I", (1981), (Springer, Berlin).
- 12) A. Ohki, J. S. Kim, Y. Suzuki, T. Hayashita, R. A. Bartsch: *Talanta*, **44**, 1131 (1997).
- 13) R. D. Hancock, A. E. Martell: *Chem. Rev.*, **89**, 1875 (1989).
- 14) E. E. Laney, J. H. Lee, J. S. Kim, X. Huang, Y. Jang, T. Hayashita, R. A. Bartsch: *React. Funct. Polym.*, **36**, 125 (1998).
- 15) T. Hayashita, K. Yamasaki, J. C. White, S. P. Kasprzyk, R. A. Bartsch: *Sepn. Sci. Techn.*, **31**, 2195 (1996).
- 16) T. Hayashita, T. Fujimoto, Y. Morita, R. A. Bartsch: *Chem. Lett.*, **1994**, 2385.
- 17) K. Hiratani, K. Sugiura, K. Kasuga, K. Fujiwara, T. Hayashita, R. A. Bartsch: *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 319.
- 18) T. Hayashita, S. Taniguchi, Y. Tanamura, T. Uchida, S. Nishizawa, N. Teramae, Y. S. Jin, J. C. Lee, R. A. Bartsch: *J. Chem. Soc. Perkin Trans 2*, **2000**, 1003.
- 19) A. Tong, Y. Song, L. Li, T. Hayashita, N. Teramae, C. Puark, R. A. Bartsch: *Anal. Chim. Acta*, **420**, 57 (2000).
- 20) T. Hayashita, K. Yamasaki, X. Huang, R. A. Bartsch: *Chem. Lett.*, **1993**, 1487.
- 21) T. Hayashita, Q. Dai, M. Minagawa, R. A. Bartsch, N. Teramae: manuscript in preparation.
- 22) 日本化学会編: "新実験化学講座 1 (基本操作 I)", p. 202 (1975), (丸善).
- 23) T. Koike, T. Watanabe, S. Aoki, E. Kimura, M. Shiro: *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 12696 (1996).
- 24) E. Hirayama, T. Sugiyama, H. Hisamoto, K. Suzuki: *Anal. Chem.*, **72**, 465 (2000).
- 25) 荻岐伸彦: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **51**, 495 (2002).

要 旨

鉛(II)イオン選択的な認識を目的として、結合部位に擬 18-クラウン-6 構造を持ち、光情報変換部位に酸解離可能なダンシルアセトアミド基を有する新規ボダンド型蛍光プローブ (PD-18C6) を設計した。70% 1,4-ジオキサン-30% 水 (v/v) の混合水溶液中で、溶液 pH を変化させた際の紫外・可視吸収、蛍光及び励起スペクトルの解析から、アセトアミド基の酸解離は、紫外・可視吸収及び蛍光スペクトルの短波長シフトを伴う発蛍光強度の増大を誘起することが分かった。PD-18C6 の酸解離は、鉛(II) との結合によって促進されるため、pH 4~5 の条件において、鉛(II) に対する発蛍光型の応答を得ることができた。PD-18C6 との鉛(II) 錯体の $^1\text{H-NMR}$ 及び IR による解析から、鉛(II)イオンは PD-18C6 の擬 18-クラウン-6 空孔に、ダンシルアセトアミド基のプロトンとイオン交換した構造で取り込まれていることが分かった。金属イオンに対する選択性を明らかにするために、70% 1,4-ジオキサン-30% 水 (v/v) 中、pH 4.3 の一定条件下において、鉛(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II) 及びカリウム(I) 存在下における PD-18C6 の蛍光応答を調べた。その結果、PD-18C6 の選択的な発蛍光応答は、鉛(II)イオンにのみ見られることが分かった。これらの結果は、PD-18C6 蛍光プローブが、水系試料中の鉛(II)イオン認識試薬として期待できることを示すものである。