報 文

アントラセンを末端に有するポリエーテル型蛍光試薬の 錯形成挙動

穴田 貴久*, 北岡 卓也*, 太田 英之*, 柿沢 雄輔*,
秋田 雄大*, 諸角 達也*, 中 村 博®*

Complexation behaviors of polyether-type fluorescent reagents having anthracene units at their terminals

Takahisa ANADA, Takuya KITAOKA, Hideyuki OTA, Yusuke KAKIZAWA,
Takahiro AKITA, Tatsuya MOROZUMI and Hiroshi NAKAMURA*

*Division of Material Science, Graduate School of Environmental Earth Science, Hokkaido University,
Sapporo 060-0810

(Received 16 July 1999, Accepted 17 August 1999)

A new fluorescent reagent, *N,N'*-(4,7,10-trioxatridecane-1,13-diyl)bis(anthracene-9-carbonamide) (**5**), and its analogues (**1** ~ **4** and **6**), which have two anthracene moieties at both terminals of linear polyethers, were synthesized. Their complexation behavior with alkaline earth cations was investigated by fluorescence spectrometry, fluorescence lifetime, and ¹H NMR spectrometry. When metal ions were added to these reagent solutions, fluorescence spectral changes were observed. In particular, **5** showed a drastic change in the fluorescence spectra accompanied by metal ion binding. The fluorescence spectra of **5** completely changed from that of monomer to excimer emission. All reagents formed a 1 : 1 complex with alkaline earth cations. The ¹H NMR spectra of **5** with alkaline earth cations suggested the stacking of two anthracene moieties with each other. However, the interactions between two anthracenes were weak on the ground state for the other compounds (**1** ~ **4** and **6**).

Keywords : polyether; anthracene; alkaline earth ions; fluorescence spectra; ¹H NMR.

1 緒 言

アルカリ, アルカリ土類金属は, 生命現象において極めて重要かつ多様な働きを受け持つ金属元素である。

現在, これらの金属イオンの定量は, 主として, 原子吸光, 発光法が用いられてきたが, 最近ではイオン電極

法によっている。しかしこれらには, 一長一短があり, 実用分析上の各種の要望にすべてこたえられるものではない。これをうけて 1977 年, 高木らによってクラウンエーテル型比色試薬がアルカリ金属イオンの識別, 定量に成功したことをきっかけに^{1)~4)}, クラウンエーテル型ホスト分子に発色団を組み込んだ化学センサーが注目され, その中でも高感度, 操作の簡便さ, 再現性等の点から, 蛍光分析法により金属イオンを認識するタイプのセ

* 北海道大学大学院地球環境科学研究科: 060-0810 北海道札幌市北区北 10 条西 5 丁目

Scheme 1 Synthetic path of 1~6

ンサーは盛んに研究されている^{5)~7)}.

著者らは、これまでクラウンエーテル類に種々の色素官能基を導入して、アルカリ及びアルカリ土類金属イオンに対する比色試薬を開発してきた^{8)~10)}。その中で、ポリエーテル型ジカルボン酸にピレンを導入すると、金属イオンとの錯形成に伴ってピレンの蛍光スペクトルが二量体から単量体(モノマー)発光へ変化することを示した¹⁰⁾。これは、錯形成による構造変化を利用してスペクトル変化を起こさせることに成功したものである。今回、両端に官能基を導入することが容易なアミノ基を持つ種々の鎖長のポリエーテルを原料とし、これにアントラセンを蛍光性官能基として導入した試薬を合成し、アルカリ土類金属イオンに対する錯形成挙動と蛍光スペクトル変化を考察する。

2 実 験

2.1 試薬の合成

試薬 1~6 は Scheme 1 に従って合成を行った。1, 4 及び 5 のポリエーテル型ジアミンは市販のもの(東京化成)を用い、2, 3 及び 6 については既に報告された方法を用いて合成した¹¹⁾¹²⁾。これに、塩化チオニルを用いてアントラセンカルボン酸を酸塩化物に変換したものをテトラヒドロフラン (THF) 中、トリエチルアミン存在下において反応させることにより、目的物の蛍光試薬 1~3 及び 4~6 を得た。

N,N'-(3,6-dioxaoctane-1,8-diyl)bis(anthracene-9-carboxamide) (1): 収率 5.4%, 融点 224.5°C, ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 3.57 (4H, t, O-CH₂-), 3.62~3.68 (8H, m, O-CH₂- and N-CH₂-), 5.90 (2H, s, N-H), 7.41 (8H, m, aromatic 2,3,6,7-H), 7.47 (4H, d, aromatic 1,8- or 4,5-H), 7.82 (4H, d, aromatic 1,8- or 4,5-H), 8.06 (2H, s, aromatic 10-H). 元素分析値: 理論値 (C₃₆H₃₂O₄N₂) C, 76.68; H, 5.74; N, 5.03%, 実測値 C, 77.68; H, 5.79; N, 5.03%

N,N'-(3,6,9-trioxaundecane-1,11-diyl)bis(anthracene-9-carboxamide) (2): 収率 6.9%, 融点 204.5°C, ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 3.24 (4H, t, O-CH₂-), 3.32 (4H, t, O-CH₂-), 3.45 (4H, t, O-CH₂-), 3.65 (4H, q, N-CH₂-), 6.52 (2H, s, N-H), 7.46 (8H, m, aromatic 2,3,6,7-H), 7.90 (4H, d, aromatic 1,8- or 4,5-H), 7.99 (4H, d, aromatic 1,8- or 4,5-H), 8.35 (2H, s, aromatic 10-H). 元素分析値: 理論値 (C₃₈H₃₆O₅N₂·1/2 H₂O) C, 75.98; H, 6.04, N, 4.66%, 実測値 C, 74.82; H, 5.94; N, 4.54%

N,N'-(3,6,9,12-tetraoxatetradecane-1,14-diyl)-bis(anthracene-9-carboxamide) (3): 収率 7.4%, 融点 160.1°C, ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 3.02 (4H, t, O-CH₂-), 3.16 (4H, t, O-CH₂-), 3.27 (4H, t, O-CH₂-), 3.56 (4H, t, O-CH₂-), 3.70 (4H, q, N-CH₂-), 6.85 (2H, s, N-H), 7.41 (8H, m, aromatic 2,3,6,7-H),

7.94 (4H, d, aromatic 1,8- or 4,5-H), 8.02 (4H, d, aromatic 1,8- or 4,5-H), 8.40 (2H, s, aromatic 10-H). 元素分析値: 理論値 ($C_{40}H_{40}O_6N_2$) C, 74.51; H, 6.25; N, 4.34%, 実測値 C, 73.64; H, 6.21; N, 3.80%

N,N' -(4,7-dioxadecane-1,10-diyl)bis(anthracene-9-carbonamide) (**4**): 収率 64%, 融点 152~153°C, 1H -NMR (CD_3CN) δ = 1.69~1.75 (4H, m, C-CH₂-C), 3.37~3.42 (4H, t, O-CH₂-), 3.41 (4H, s, O-CH₂-), 3.47~3.52 (4H, q, N-CH₂), 7.07 (2H, t, N-H), 7.08~7.51 (8H, m, aromatic 2,3,6,7-H), 7.94 (4H, d, aromatic 1,8-H), 8.02 (4H, d, aromatic 4,5-H), 8.49 (2H, s, aromatic 10-H). 元素分析値: 理論値 ($C_{38}H_{36}O_4N_2$) C, 78.06; H, 6.21; N, 4.79%, 実測値 C, 78.16; H, 6.36; N, 4.71%

5 の物性は既に報告している⁸⁾.

N,N' -(4,7,10,13-tetraoxahexadecane-1,16-diyl)-bis(anthracene-9-carbonamide) (**6**): 収率 62%, 1H -NMR (CD_3CN) δ = 1.87~1.94 (4H, m, C-CH₂-C), 3.00 (4H, s, O-CH₂-), 3.26~3.29 (4H, t, O-CH₂-), 3.41~3.43 (4H, t, O-CH₂-), 3.53~3.56 (4H, t, O-CH₂-), 3.59~3.62 (4H, q, N-CH₂), 7.18 (2H, t, N-H), 7.47~7.53 (8H, m, aromatic 2,3,6,7-H), 7.98 (4H, d, aromatic 1,8-H), 8.04 (4H, d, aromatic 4,5-H), 8.52 (2H, s, aromatic 10-H). 元素分析値: 理論値 ($C_{42}H_{44}O_6N_2 \cdot 3/2 H_2O$) C, 72.09; H, 6.77; N, 4.00%, 実測値 C, 72.04; H, 6.54; N, 3.90%

2.2 装 置

蛍光スペクトルの測定には, 島津 RF-5300 型蛍光光度計を用い, 測定は $25 \pm 0.1^\circ C$ で行った. 蛍光セルは $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ テフロン栓付き石英セルを用いた.

蛍光寿命の測定には, 蛍光寿命測定装置 NAES-500 (堀場製作所) を用いた. 試料は Freeze-Pump-Thaw 法で脱気して測定した.

1H -NMR スペクトルの測定には, 日本電子 EX-400 を用いた. 測定は測定溶液を $30^\circ C$ で一定とした.

2.3 蛍光スペクトルの測定

種々の金属塩と今回合成した蛍光試薬が溶解できる有機溶媒として, アセトニトリル (紫外吸収スペクトル用純溶媒, 同仁化学研究所) を用いた. 金属塩はすべて過塩素酸塩 (特級, キシダ化学工業) を用いた. 試薬濃度はすべて $5 \times 10^{-5}\text{ M}$, 金属塩濃度はすべて $1 \times 10^{-3}\text{ M}$ で測定を行った. 励起波長は, 吸収スペクトルの等吸収点を用いた⁸⁾.

2.4 錯生成定数の算出

蛍光試薬 (L) と金属イオン (M) が 1 対 1 で錯体形成すると仮定すると, 以下の関係式 (1) が成り立つ. これを基に, 金属塩濃度を変化させたときの蛍光強度を測定し, 非線形最小二乗法 (Marquardt 法) による曲線近似によって錯生成定数を決定した. 試薬及び金属塩濃度は蛍光スペクトル測定の場合と同じである. 但し, $\log_{10} K$ が 6 より大きいものについては, 試薬濃度を 10^{-6} M として測定を行った.

$$I_t = I_{ML}[ML] + I_L[L]$$

$$[L]_t = [L] + [ML]$$

$$[M]_t = [M] + [ML]$$

I_t : total fluorescence intensity

I_{ML} : fluorescence coefficient of ML

I_L : fluorescence coefficient of L

$[L]_t$: total concentration of ML

$[M]_t$: total concentration of M

2.5 1H -NMR スペクトルの測定

溶媒は重水素化アセトニトリルを用いた. 金属錯体のスペクトル測定は, 蛍光試薬に対して過剰量の金属塩を添加することにより行った. 得られたシグナルの帰属は, HH-COSY と HH-NOESY のデータを基に行った.

3 結果・考察

3.1 錯形成による蛍光スペクトル変化

2 及び 5 のアセトニトリル溶液 ($25^\circ C$) に過塩素酸カルシウムを添加していったときの蛍光スペクトル変化を Fig. 1(a, b) に示す. 2 と 5 は Ca^{2+} 不在下では 400 nm 付近にアントラセンのモノマー発光を与えた. 5 は Ca^{2+} 濃度の増加につれ 490 nm 付近にブロードなピークを持つアントラセンエキシマーのスペクトルに変化した (Fig. 1, b). これに対して 2 は, 5 と同様に Ca^{2+} 添加に伴いモノマー発光の減少とエキシマー発光の増加が見られたが, スペクトル変化は 5 に比べて不明りようであった (Fig. 1, a). このような変化は Sr^{2+} , Ba^{2+} を加えていった場合にも同様の結果となった. また, 3 と 6 は 2 と同様のスペクトル変化を示し, 金属イオン添加に伴うモノマー発光とエキシマー発光の分離は不明りようであった. 1 及び 4 は 500 nm 付近の蛍光強度の増加はほかの化合物に比べ非常に小さく, はっきりとしたエ

Fig. 1 Fluorescence spectra of **2** and its Ca^{2+} complex (a); **5** and its Ca^{2+} complex (b) in acetonitrile at 25°C

Excitation wavelength = 350 nm .

キシマー発光の増加は観察されなかったが、モノマー発光はほかの化合物同様、金属イオン添加に伴い減少した。

Mg^{2+} 添加においては **1**~**6** の化合物ではほぼ同様の結果となり、エキシマー発光は観測されず、モノマー発光の増加のみが観測された。

また、**1**~**6** すべての化合物はアルカリ金属とは錯形成せず、スペクトル変化は見られなかった。

このように蛍光スペクトルの変化は、大きく分けて三つのグループに分類することができる。すなわち、

グループ 1: 錯形成により、モノマー発光からはほぼ完全にエキシマー発光へと変化する (化合物 **5**)。

グループ 2: 錯形成によって完全なエキシマー発光に

Fig. 2 Proposed conformational changes before and after complex formation on the ground state

はならず、モノマーとエキシマー発光が混ざったような蛍光を与える (化合物 **2**, **3** 及び **6**)。

グループ 3: エキシマー発光はほとんど観測されず、モノマー発光の減少のみを与える (化合物 **1** 及び **4**)。

これらの結果は、錯形成が金属イオンとポリエーテルの酸素及びカルボニル酸素との静電的相互作用によって行われ、錯形成に伴って両端の蛍光官能基であるアントラセンどうしが接近することにより、試薬のみのときとは異なる蛍光を発すると考えられる。この原理を Fig. 2 に示す。このような構造変化は、オキシエチレン鎖の鎖長とアントラセンカルボアミドとオキシエチレン鎖を結ぶスパーサーの違いによって異なると考えられる。**5** の錯体の場合は、Fig. 2 に示すように二つのアントラセン環が錯形成により完全にスタッキングし、錯形成後はエキシマー発光のみが観測されるようになる (グループ 1)。

一方、二つのアントラセンどうしの相互作用が弱いとスタッキングが不完全で、完全なエキシマー発光にはならない (グループ 2)。

オキシエチレン部分の鎖長が短いと (**1** 及び **4**)、立体的にほとんどスタッキングができなくなり、エキシマー発光はほとんど見られなくなる (グループ 3)。

3・2 アルカリ土類金属イオンとの錯形成定数

蛍光スペクトルの変化から、アルカリ土類金属イオンとの錯形成定数 ($\log_{10} K$) を非線形最小二乗法により求めた。これを Table 1 にまとめた。

1 と **4** は鎖長が短いため、ほかの化合物に比べて $\log_{10} K$ が 1 けた以上も小さくなっている (Mg^{2+} を除く)。**6** を除いて、いずれの化合物でも Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} とイオン半径が大きくなるにつれて $\log_{10} K$ も小さくなる傾向があるが、 Mg^{2+} ではすべての化合物で $\log_{10} K$ が 5 程度となり、化合物間で大きな差は見られなかった。この理由は、 Mg^{2+} はほかのアルカリ土類金属イ

Table 1 Complex formation constants ($\log_{10} K$) of 1-6 with alkaline earth metal ions in acetonitrile (25°C)

	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺
1	5.82	4.88	4.37	3.69
2	5.04	6.81	6.90	6.35
3	5.03	7.49	6.89	6.10
4	4.65	5.35	4.25	3.95
5	4.67	6.41	5.25	4.81
6	4.69	6.40	5.64	6.37

Table 2 Fluorescence lifetimes of 1, 2 and 5 and their Ca²⁺ complexes^{a)}

	Fluorescence lifetime/ns
1	0.6 (92%), 3.9 (8%)
1-Ca ²⁺	2.8 (49%), 14.5 (23%)
2	0.6 (88%), 3.6 (12%)
2-Ca ²⁺	2.0 (40%), 18.8 (36%)
5	0.8 (100%)
5-Ca ²⁺	23.4 (100%)

^{a)} [1] = [2] = [5] = 5×10^{-5} M.

[Ca²⁺] is excess quantity for complex formation.

Excitation = 350 nm. Emission = 410 nm (blank), 500 nm (complex)

オンに比べイオン半径が小さく、表面電荷が大きいの
で、配位子の鎖長にかかわらずある程度安定な錯体を形
成することができるためであろう。

3.3 蛍光寿命の測定

3.1 では蛍光スペクトルより錯体の構造を推定した
が、本節では錯体の蛍光寿命を測定することにより、錯
体構造について検討した。

多環芳香族は、その二分子間でエキシマーを形成する
が、アントラセンのエキシマーはモノマーよりも長い蛍
光寿命を持つことが知られている¹³⁾。よって蛍光寿命を
測定することにより、その蛍光種の励起状態ダイナミッ
クスに関する情報が得られ、どのような状態で存在して
いるかが分かる。

蛍光寿命は5及びそのCa²⁺錯体(グループ1)、2及
びそのCa²⁺錯体(グループ2)、1及びそのCa²⁺錯体
(グループ3)について比較検討した。蛍光寿命測定の
結果はTable 2にまとめた。

5のみの蛍光寿命は0.8 nsであったが、5-Ca²⁺錯体で
は23.4 nsとかなり長くなった。5のみのときの0.8 ns

という寿命は、通常のアントラセンモノマーの蛍光寿命
5 ns よりもかなり短いものになったので、フリーの5
の両端のアントラセンは、エネルギー移動などの相互作
用をしているのではないかと考えられる。5のCa²⁺錯
体の蛍光寿命はフリーの5に比べかなり長くなり、両
端のアントラセンがエキシマーを形成しているときの寿
命であると考えられる。

フリーの2の蛍光寿命は二つの成分を与え、3.6 nsの
長寿命成分が12%含まれていたが、ほとんどが0.6 ns
の短寿命成分であった。一方、2-Ca²⁺錯体の蛍光寿命
はやはり二つの成分を与え、短寿命成分(2.0 ns)と長
寿命成分(18.8 ns)が半分程度ずつとなった。この結
果は、蛍光スペクトル変化においてモノマー発光が消失
しなかったことと一致する。

フリーの1の蛍光寿命も2とほぼ同様の結果となり、
8%の長寿命成分(3.9 ns)と92%の短寿命成分(0.6
ns)の二つの成分を与えた。このことからフリーの1と
2のアントラセン部分の励起状態での環境は、ほぼ同様
であることが分かった。1-Ca²⁺錯体ではエキシマー由
来と考えられる長寿命成分(14.5 ns)が23%含まれて
いたが、ほとんどがモノマー由来と考えられる短寿命成
分(2.8 ns)であった。1の場合には蛍光スペクトルに
エキシマー発光がほとんど見られなかったが、蛍光寿命
測定の結果は二つの成分となり、わずかであるがエキシ
マー由来と思われる寿命が観測された。

3.4 ¹H-NMRによる構造解析

3.4.1 5のCa²⁺との錯形成に伴うケミカルシフト変
化 明らかに蛍光スペクトルのデータは錯形成に伴う
構造変化を示している。このような構造変化の詳細を明
らかにするために、¹H-NMRによる測定を行った。測定
はアセトニトリル-d₆中、30°Cにおいて金属イオン不在
下及び存在下で行った。Fig. 3にCa²⁺添加前後の5の
¹H-NMRを示す。フリーの5のオキシエチレン部分のプ
ロトン(a, b, c)は、Ca²⁺との錯形成に伴い低磁場シ
フトした(それぞれ $\Delta\delta = 0.70, 0.64, 0.47$ ppm)。これ
はCa²⁺の配位のために酸素原子の電子密度が低下した
ことの影響を受けたためである。同様にアミドプロトン
(f)も錯形成によって低磁場シフト($\Delta\delta = 0.41$ ppm)
しており、これもカルボニル酸素がCa²⁺に配位したた
めである。一方、アントラセン環プロトン(g~k)は
0.25 から 0.5 ppm ほど高磁場シフトした。この高磁場
シフトは、二つのアントラセン環がスタッキングし、
g~kのプロトンがアントラセンの反遮蔽空間に入っ
たためである。この結果より、5-Ca²⁺錯体においては、

Fig. 3 ^1H NMR spectra of **5** before (a) and after addition of Ca^{2+} (b) in acetonitrile- d_3 at 30°C

二つのアントラセンがほぼ平行になっているような構造をとっていることが確かめられた。

3・4・2 2, 4 及び 5 の ^1H -NMR による錯体構造の比較
 蛍光スペクトル変化のそれぞれの化合物間での違いは、錯体構造が異なるためであるということを確認するために、 ^1H -NMR によって、それぞれの化合物の錯形成挙動について、ケミカルシフト変化により比較を行った。2 (グループ 2), 4 (グループ 3) 及び 5 (グループ 1) の Ca^{2+} との錯形成に伴うケミカルシフト変化を Table 3 にまとめた。 Ca^{2+} 添加に伴う蛍光スペクトル変化が最も大きく、完全にモノマーからエキシマー発光へと変化した 5 については、3・4・1 で述べたようにアントラセン環プロトン (g~k) の高磁場シフトが確認された。一方、4 は Ca^{2+} 錯体形成に伴うアントラセン環プロトンの高磁場シフトは小さく、錯体においてもアントラセン環間が離れていることを示している。このことは蛍光スペクトルの変化がモノマー発光の減少のみで、エキシマーが生成しないことと一致する。2 については Ca^{2+} との錯形成に伴うアントラセン環プロトンの高磁場シフト量は 5 に比べると小さいが、4 よりも少し大きくなっていて、4 の Ca^{2+} 錯体よりはアントラセン環間の相互作用は大きくなっていると考えられる。これは 2 の Ca^{2+}

錯体においてモノマー発光は完全に消えないが、エキシマー発光が増加するという観測と一致した。

4 結 論

この論文ではオキシエチレン鎖の鎖長を変化させ、アントラセンアミドとオキシエチレン部分を結ぶスペーサーがエチレンの化合物とプロピレンの化合物について比較を行った。1~6 すべての化合物はアルカリ金属とは錯形成せず、アルカリ土類金属イオンに対して選択的に錯形成する。実験の結果 6 種の化合物の中でアルカリ土類金属イオンの検出に最も優れているのは 5 であるという結果を得た。この化合物はアルカリ土類金属イオンと錯形成することによりコンホメーション変化が起こり、二つのアントラセン環が平行になる。その結果、モノマーからエキシマー発光へと大きなスペクトル変化を示す。5 とオキシエチレン鎖の鎖長は等しく、スペーサーがエチレンになっている 2 は、NMR の結果から基底状態では二つのアントラセン環どうしはほとんど相互作用していないことが分かった。しかし、エキシマー発光の増加を示すということと、蛍光寿命の測定から励起状態ではモノマー種の短い寿命 (0.6 ns) の間にコンホメーション変化が起こり、エキシマーを形成しているので

Table 3 Chemical shifts (δ ppm) of **2**, **4**, **5** and their changes at the complexation with Ca^{2+}

		a	b	c	d	e	f	g	h	i	j	k
2	blank	3.45	3.45	3.45		3.45	7.09	8.01	7.54	7.54	8.01	8.51
	Ca^{2+}	— ^b	— ^b	— ^b		0.53	0.99	-0.15	-0.09	-0.09	-0.01	0.03
4	blank		3.41	3.38	1.72	3.49	7.08	7.94	7.47	7.49	8.01	8.49
	Ca^{2+}		0.24	0.29	0.21	0.28	0.76	-0.12	-0.07	-0.05	-0.01	0.07
5	blank	3.17	3.23	3.46	1.87	3.59	7.15	7.95	7.49	7.49	8.02	8.51
	Ca^{2+}	0.70	0.64	0.47	-0.11	-0.06	0.41	-0.50	-0.29	-0.47	-0.25	-0.33

^a Positive values show low field shifts, and negative values show high field shifts. The values in blank show the chemical shifts (δ ppm from TMS) of the protons in acetonitrile- d_3 at 30°C.

^b These values (ca. 4 ppm) could not be assigned due to overlapping of peak of water.

はないかと考えられる。3と6は、5よりもオキシエチレン鎖の鎖長が長く、これらの錯体は基底状態では二つのアントラセンが交差したような構造をとっており、アントラセンどうしが平行になるようなスタッキングをしていないと考えられる。しかしこれらもエキシマー発光を示すことから、2と同様に励起状態で二つのアントラセンが相互作用を示すものと考えられる。1と4は、共に5よりもオキシエチレン鎖の鎖長が短く、金属イオンと錯形成すると二つのアントラセンが引き離されるような構造をとるために、エキシマー発光がほとんど見られないと考えられる。

文 献

- 1) M. Takagi, H. Nakamura, K. Ueno: *Anal. Lett.*, **10**, 1115 (1977).
- 2) H. Nakamura, M. Takagi, K. Ueno: *Talanta*, **26**, 921 (1979).
- 3) H. Nishida, M. Tazaki, M. Takagi, K. Ueno: *Mikrochimica Acta* [Wien], **1**, 281 (1981).
- 4) H. Nakamura, H. Nishida, M. Takagi, K. Ueno:

Anal. Chim. Acta, **139**, 219 (1982).

- 5) A. W. Czarnik: "Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition", (1992), (American Chemical Society, Washington, D.C.).
- 6) A. Prasanna de Silva, H. Q. Nimal Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice: *Chem. Rev.*, **97**, 1515 (1997).
- 7) L. Prodi, F. Bolleta, N. Zaccaroni, C. I., F. Watt, N. J. Mooney: *Chem. Eur. J.*, **6**, 1090 (1998).
- 8) Y. Kakizawa, T. Akita, H. Nakamura: *Chem. Lett.*, **1993**, 1671.
- 9) R. Tahara, K. Hasebe, H. Nakamura: *Chem. Lett.*, **1995**, 753.
- 10) Y. Suzuki, T. Morozumi, H. Nakamura, M. Shimomura, T. Hayasita, R. A. Bartsch: *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7910 (1998).
- 11) E. Ciuffarin, M. Isola, P. Leoni: *J. Org. Chem.*, **46**, 3064 (1981).
- 12) H. C. Brown, P. Heim, N. Min Yoon: *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 5620 (1965).
- 13) H. H. Perkampus, H. Stichtenoth: *Z. Phys. Chem.*, **76**, 18 (1971).

要 旨

クラウンエーテル類はアルカリ金属やアルカリ土類金属イオンに選択的な配位子として知られている。その類似体である鎖状ポリエーテルは錯形成によるコンホメーション変化が大きく、この両末端に蛍光発色団を導入することにより、金属イオンとの錯形成を光化学的な情報として読み出すことが可能である。そこで著者らはポリエーテルの両末端にアルキル鎖のスペーサーを介しアントラセンを導入した新規蛍光性イオノホアを合成した。これらの化合物は金属イオン不在下ではアントラセンのモノマー発光のみしか示さないが、金属イオンを添加するにつれモノマー発光が減少し、エキシマー発光の増加が見られるようになる。よって金属イオンをスペクトル変化として検出することが確かめられた。今回はこれらの化合物の錯形成と光化学的挙動について検討した。また、ポリエーテル及びアルキル鎖スペーサーの鎖長効果についても比較検討したので報告する。