

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 4月26日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550127

研究課題名（和文） シラノールを有するアニオンレセプターの機能化

研究課題名（英文） Functionalization of Silanol-based Anion Receptors

研究代表者

近藤 慎一（KONDO SHIN-ICHI）

山形大学・理学部・准教授

研究者番号：20281503

研究成果の概要（和文）：

本研究では官能基を導入することにより、シラノールを有するアニオンレセプターの機能化を果たすことを目的とした。蛍光スペクトルによりアニオンを検出可能なジ(1-ピレニル)シランジオールを設計し、合成した。蛍光スペクトルにおいて、370から420 nm付近に現れるピレン由来のモノマー吸収域において、等発光点を経由した蛍光変化が観測されたことから、複数の波長の蛍光強度の比を用いた評価、すなわちレシオ法によってアニオン濃度の定量的な評価が可能となった。

研究成果の概要（英文）：

In this study, we have synthesized functionalized silanol-based anion receptors by introduction of functional groups. Di(1-pyrenyl)silane diol was designed and synthesized for fluorescence detection of anions. Indeed, fluorescence changes at 370-420 nm as monomer emissions of pyrenyl groups was observed through isoemissive points upon the addition of anions. These results indicate that quantitative evaluation of anions can be achieved as the ratiometric fluorescence detection by the receptor.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|-----------|-----------|-----------|
| 2009年度 | 1,300,000 | 390,000 | 1,690,000 |
| 2010年度 | 1,100,000 | 330,000 | 1,430,000 |
| 2011年度 | 1,200,000 | 360,000 | 1,560,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：シラノール、分子認識、アニオン、蛍光

1. 研究開始当初の背景

塩化物イオンやリン酸イオンなどのアニオン種は生体内で調整作用など重要な役割をしていることが知られており、これらのアニオンを検出するための手法は重要な課題の一つである。多くの人工アニオンレセプタ

ーはアミド、尿素、チオ尿素、ピロールなどのNHを主な水素結合ドナーとして用いている。生体内でアニオンの重要な認識部位として利用されているヒドロキシ基は、人工アニオンレセプターの認識部位としてはあまり顧みられていなかった。我々はアニオン認識

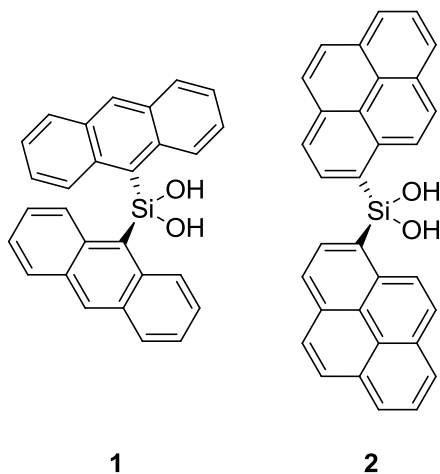
部位としてのヒドロキシ基に着目し、その認識能について系統的に検討してきた。シラノール基はシリカゲルカラムクロマトグラフィーにおける主たる相互作用部位であることが知られているが、シラノール基を有する低分子化学種と種々のゲスト化学種、特にアニオン種との間の相互作用については、驚くべきことに、少なくとも我々の調べた範囲では全く報告がなかった。我々はシラノール基を有する種々のアニオンレセプターを合成し、その認識能について検討したところ、アミドNHと同程度の会合能でアニオンを水素結合を介して捕捉可能であることを明らかとした。

2. 研究の目的

これまではいずれのレセプターにおいても、アニオンとの相互作用については主に ^1H NMR を用いて検討していた。その測定は煩雑であるため、実用的ではなかった。生体や環境由来の試料の測定には、より簡便で高感度な手法を用いたアニオンレセプターのイオン認識能に関する評価が必要である。そこで、本研究ではシラノール基とともに機能性官能基を導入したレセプターを合成し、これらレセプターによる高感度かつ簡便なアニオンセンシングの手法の開発を目的とした。特に蛍光スペクトルは簡便で高感度に検出することが可能であるため、種々のケモセンサーに応用されている。そこで、蛍光部位を有するシラノール誘導体を種々合成し、それらレセプターによるアニオンの蛍光検出系の創製を達成することを最優先の目的とした。

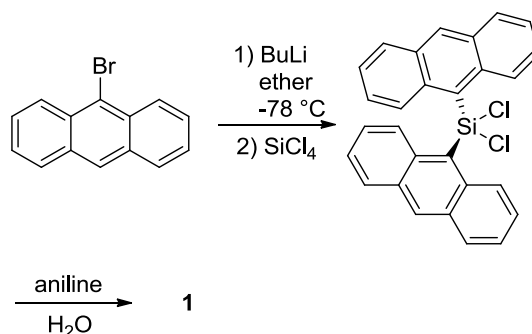
3. 研究の方法

導入する蛍光性官能基として 9-アントリル基と 1-ピレニル基を選択し、対応するシランジオール **1** と **2** を設計した。



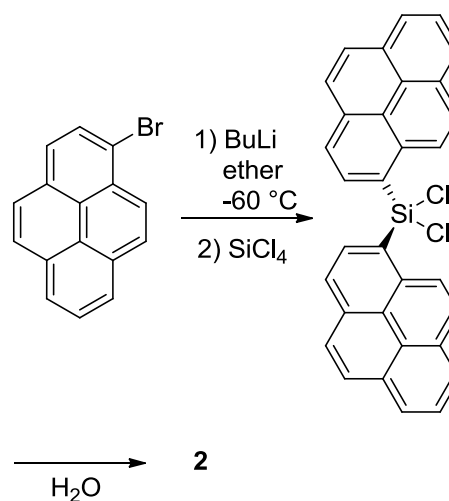
シランジオール **1** は 9-ブロモアントラセンを出発原料に BuLi によるリチオ化の後、テト

ラクロシランと反応した後、アニリン存在下で加水分解することによって中程度の収率で得られた。生成物は NMR、元素分析、MS によって同定した。



52% (two steps)

シランジオール **1** はエーテル/ヘキサンより再結晶することで単結晶が得られた。X 線結晶構造解析から結晶中では **1** は水素結合により二量体を形成しており、溶媒中からエーテルを 2 分子取り込み、**1** の OH と水素結合していることが明らかとなった。シランジオール **2** も同様な方法で合成した。興味深いことに水 (30% w/w) で部分不活性化したシリカゲルをもちいたカラムクロマトグラフィーで単離可能であった。



16% (two steps)

蛍光スペクトルを測定すると、レセプター **1** は容易に光分解し、ゲスト非存在下で徐々にスペクトルが変化していくことが明らかとなった。365 nm の UV ランプで照射して安定度を測定したところ、その半減期から **1** は **2** よりも 34 倍不安定であった。レセプター **2** は UV 光に対して比較的安定で、蛍光スペクトル測定中にはほとんど分解を示さず、蛍光センサーとして利用可能であることが確認された。これはアントリル基の 1 位と 8 位の立体障害によるものと考えられる。

次にアセトニトリル中で UV-vis スペクトルを用い、アニオンとの滴定実験を行った。

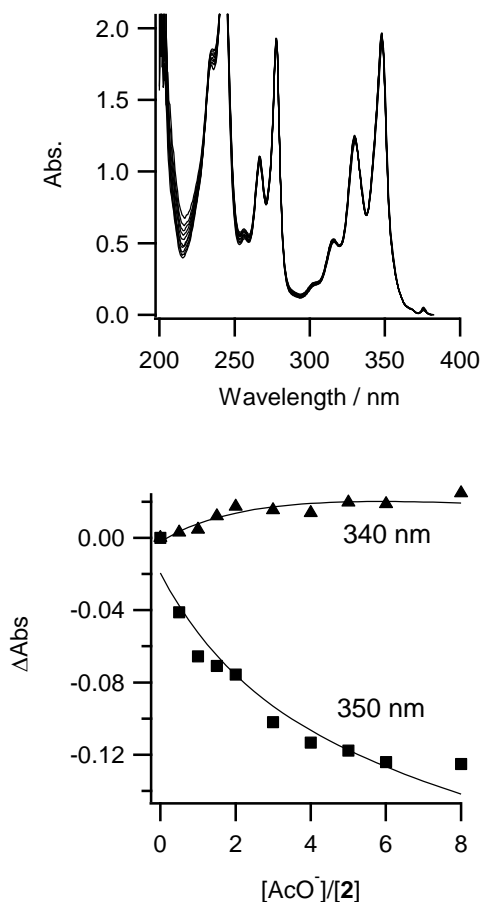


図 1 アセトニトリル中、レセプター**2** と AcO^- との UV-vis スペクトル滴定。[**2**] = $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$.

表 1 レセプター**2** とアニオンとの会合定数

| | $K_{11}/\text{mol}^{-1}\text{dm}^3$ | |
|---------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| | UV-vis ^a | 蛍光 ^b |
| AcO^- | 1.52×10^4 | 3.16×10^4 |
| H_2PO_4^- | 8.32×10^3 | 1.26×10^4 |
| NO_3^- | ND | ND |
| HSO_4^- | ND | ND |
| Cl^- | ND | ND |
| Br^- | ND | ND |

^a [**2**] = $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. ^b [**2**] = $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$.

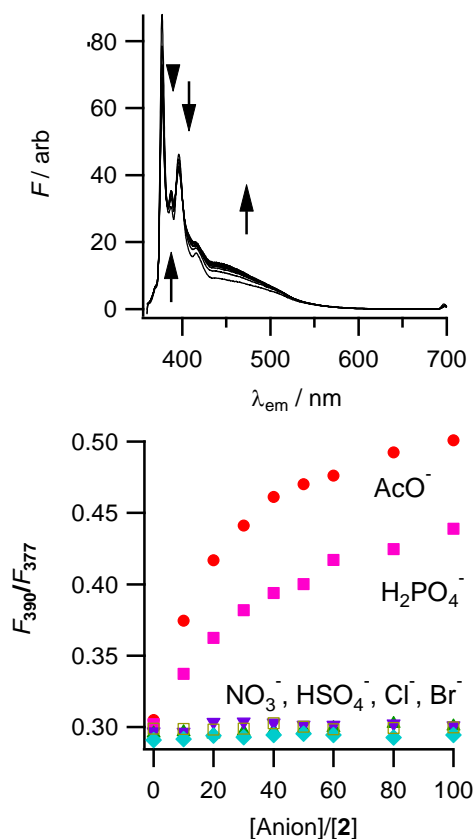


図 2 アセトニトリル中、レセプター**2** と AcO^- との蛍光スペクトル滴定。[**2**] = $2.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$. 励起波長 348 nm.

図 1 に示すように等吸収点を経由して小さいながらも再現性高いスペクトル変化が観測された。リン酸二水素アニオンに対しても同様なスペクトル変化が観測されたが、硝酸、硫酸水素、塩化物、臭化物アニオンに対してはその応答は小さかった。得られたスペクトルを多波長カーブフィッティングを行うことによってレセプター**2** とアニオンとの会合定数を算出した。結果を表 1 に示す。酢酸アニオンとリン酸二水素アニオンに対しては 10^4 と同程度の会合能で認識可能なことが明らかとなった。

次に励起波長を UV-vis スペクトルの等吸収点の一つである 348 nm として、蛍光スペクトル滴定を行った。酢酸アニオンとの滴定結果を図 2 に示す。複数の等発光点を経由して 450 nm 付近の蛍光の増加が観測された。390 nm と 377 nm の蛍光強度の比をアニオンの添加量に対してプロットすると、やはり酢酸イオンとリン酸二水素イオンに対して大きな応答が観測された。Job プロットからも 1:1 で会合していることが確認された。多波長カーブフィッティングより計算した会合定数について表 1 に示した。先の UV-vis ス

ペクトルから求めた値とよい一致を示した。以上の結果から、レセプター2は蛍光強度の比を用いる所謂レシオ法によってアニオンの濃度を測定できる蛍光センサーであることが明らかとなった。

4. 研究成果

本研究から、蛍光部位として1-ピレニル基を有するシランジオール2がアニオン、特に生体内で重要なオキソアニオンに対する蛍光センサーとして有用であることを明らかとした。これはシラノールを認識部位とした蛍光センサーとしての初めての例である。シランジオールは我々の報告以降、有機分子触媒としての応用も報告されており、分子認識のみならず周辺領域においても益々重要性が増加するものと期待される。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計7件)

- ① S. Kondo, N. Watanabe, F. Takahashi, N. Takeda, and M. Unno, Synthesis and photophysical properties of 2,2'-binaphthalene-based receptor bearing trimethylsilyl groups to improve the solubility, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*、査読有、印刷中。
DOI:10.1007/s10847-012-0142-8
- ② S. Kondo, S. Nakajima, and M. Unno, Ratiometric fluorescence detection of anions by an amide-based receptor bearing pyrenyl groups, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*、査読有、印刷中。
DOI:10.1246/bcsj.20120054
- ③ S. Kondo, H. Sonoda, T. Katsu, and M. Unno, Improvement of solubility of 2,2'-binaphthalene derivatives bearing urea groups as anion receptors and their application to a chloride selective electrode, *Sens. Actuators B*、査読有、Vol. 160, No. 1, pp. 684-690 (2011).
DOI:10.1016/j.snb.2011.08.048
- ④ S. Kondo, M. Nagamine, S. Karasawa, M. Ishihara, M. Unno, and Y. Yano, Anion recognition by 2,2'-binaphthalene derivatives bearing urea and thiourea groups at 8- and 8'-positions by UV-vis and fluorescence spectroscopies, *Tetrahedron*、査読有、Vol. 67, No. 5, pp. 943-950 (2011).
DOI:10.1016/j.tet.2010.12.004
- ⑤ S. Kondo, T. Takahashi, Y. Takiguchi, and M.

Unno, Synthesis and photophysical properties of a 2,2'-binaphthalene-based receptor bearing two aza-15-crown-5 ethers for naked-eye detection of barium ion, *Tetrahedron Lett.*、査読有、Vol. 52, No. 3, pp. 453-457 (2011).
DOI:10.1016/j.tetlet.2010.11.091

- ⑥ S. Kondo, Anion recognition by 2,2'-binaphthalene bearing imidazolium groups in MeCN, *Supramol. Chem.*、査読有、Vol. 23, No. 1&2, pp. 29-36 (2011).
DOI:10.1080/10610278.2010.506554
 - ⑦ S. Kondo, Y. Kobayashi, and M. Unno, Anion recognition by D-ribose-based receptors, *Tetrahedron Lett.*、査読有、Vol. 51, No. 18, pp. 2512-2514 (2010).
DOI:10.1016/j.tetlet.2010.03.001
- [学会発表] (計21件)
- ① 近藤慎一・石澤悠樹・佐竹徳、環状ビス尿素誘導体によるアニオン認識、日本化学会第92春季年会、2012年3月28日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
 - ② 別易・近藤慎一、シラノールをアニオン認識部位としたレセプターの機能化、日本化学会第92春季年会、2012年3月26日、慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス
 - ③ 近藤慎一、ピアリールを主骨格に有する蛍光性レセプターの開発、平成22年度化学系学協会東北大会、2011年9月18日、東北大学川内北キャンパス
 - ④ 近藤慎一・高井龍之介、リン酸二水素アニオンに高い選択性を有する蛍光アニオンレセプターの構築、平成22年度化学系学協会東北大会、2011年9月17日、東北大学川内北キャンパス
 - ⑤ 別易・近藤慎一、ジ(1-ピレニル)シランジオールの合成とそのアニオンに対する会合能、平成22年度化学系学協会東北大会、2011年9月17日、東北大学川内北キャンパス
 - ⑥ 近藤慎一・高井龍之介、イソフタルアミドを基本骨格に有するアニオンレセプターの機能化、第7回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2011年5月29日、広島大学東広島キャンパス
 - ⑦ 渡邊尚哉・近藤慎一・海野雅史、Improvement of the solubility of 2,2'-binaphthalene-based receptors、

Pacificchem 2010、2010年12月18日、ホノルル・ハワイ・USA

- ⑧ 近藤 慎一、Anion recognition by silanol-based receptors、Pacificchem 2010、2010年12月18日、ホノルル・ハワイ・USA
- ⑨ 近藤 慎一、C-H を認識部位として有する2,2'-ビナフタレン誘導体によるアニオン認識、平成22年度化学系学協会東北大会、2010年9月25日、岩手大学工学部
- ⑩ 近藤 慎一、Anion Recognition by Artificial Receptors Bearing Hydroxy Groups、Post 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry、2010、2010年6月11日、大阪国際交流センター
- ⑪ 近藤 慎一、Anion Recognition by Artificial Receptors Bearing Hydroxy Groups、5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry、2010 2010年6月8日、奈良新公会堂
- ⑫ 高橋卓也・近藤 慎一・海野雅史、2,2'-ビアントラセン骨格を有する蛍光レセプターの合成及び評価、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学本部キャンパス・東大阪市
- ⑬ 渡邊尚哉・近藤 慎一・海野雅史、2,2'-ビナフタレンを主骨格に有するレセプターの溶解性の向上、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学本部キャンパス・東大阪市
- ⑭ 小林優・近藤 慎一・海野雅史、リボースを用いたアニオンレセプターの構築、日本化学会第90春季年会、2010年3月27日、近畿大学本部キャンパス・東大阪市
- ⑮ 近藤 慎一・海野雅史、シラノールを有するアニオンレセプターの構築、第20回基礎有機化学討論会、2009年9月28日、群馬大学工学部桐生キャンパス・桐生市
- ⑯ 近藤 慎一、水素結合を利用したアニオンレセプターの構築、第46回有機反応若手の会、2009年7月7日、水上温泉去来荘
- ⑰ 高橋卓也・近藤 慎一・海野雅史、2,2'-ビアントラセン骨格を有する蛍光レセプターの合成及び評価、第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2009年5月30日、宇都宮大学陽東キャンパス・宇都宮市

⑱ 渡邊尚哉・近藤 慎一・海野雅史、2,2'-ビナフタレンを主骨格に有するレセプターへのトリメチリシリル基の導入、第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2009年5月31日、宇都宮大学陽東キャンパス・宇都宮市

⑲ 小林優・近藤 慎一・海野雅史、糖を用いたアニオンレセプターの構築、第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2009年5月30日、宇都宮大学陽東キャンパス・宇都宮市

⑳ 今村仁美・近藤 慎一・海野雅史、水酸基を有するアニオンレセプターの機能化、第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2009年5月30日、宇都宮大学陽東キャンパス・宇都宮市

㉑ 近藤 慎一・中台康則・高橋卓也・渡邊尚哉・海野雅史、ピアリールをクロモフォアとして有するレセプターの設計と合成、第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2009年5月30日、宇都宮大学陽東キャンパス・宇都宮市

[その他]
ホームページ等
<http://www-kschem0.kj.yamagata-u.ac.jp/~kondo/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 慎一 (KONDO SHIN-ICHI)
山形大学・理学部・准教授
研究者番号：20281503

(2) 研究分担者

海野 雅史 (UNNO MASAFUMI)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20251126
(平成21年度)