

タイトル	N (1 ピレニルメチル) 12 アザクラウン 4 エーテルの合成との錯体形成挙動
著者	久保, 勘二; 小松崎, 華絵; 五十嵐, 徹太郎; 櫻井, 忠光; 松本, 泰昌; KUBO, Kanji; KOMATSUZAKI, Hanae; IGARASHI, Tetsutaro; SAKURAI, Tadamitsu; MATSUMOTO, Taisuke
引用	北海学園大学工学部研究報告(41): 1-8
発行日	2014-01-17

# *N*-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテルの合成との錯体形成挙動

久保 勘 二\*・小松崎 華 絵\*\*・五十嵐 徹太郎\*\*・  
櫻井 忠 光\*\*・松本 泰 昌\*\*\*

## Synthesis and Complexation Behavior of *N*-(1-Pyrenylmethyl)-12-azacrown-4 Ether

Kanji KUBO\*, Hanae KOMATSUZAKI\*\*, Tetsutaro IGARASHI\*\*,  
Tadamitsu SAKURAI\*\* and Taisuke MATSUMOTO\*\*\*

### Abstract

*N*-(1-Pyrenylmethyl)-12-azacrown-4 ether (**Py12C4**) was found to display unique photophysical properties in the presence of guest salts. The azacrown ether (**Py12C4**) exhibited high Zn<sup>2+</sup> enhancement selectivity. Complexation of **Py12C4** with Zn<sup>2+</sup> increased the fluorescence intensity of the host by a factor of 11.

## 1. はじめに

近年、蛍光部分と配位部分を結合させ、光誘起電子移動 (PET: Photoinduced electron transfer) 機構に基づく蛍光変化を利用した蛍光試薬が注目されている<sup>1-6)</sup>。これまでに、de Silveらはレセプター部分であるアザクラウンエーテルのアミノ窒素原子にメチレン基を介して蛍光部分のアントラセンを結合させた*N*-(9-アンスリルメチル)モノアザ-18-クラウン-6-エーテルを合成し、錯形成によりその蛍光が顕著に変化すること報告している<sup>7,8)</sup>。*N*-(9-アンスリルメチル)モノアザ-18-クラウン-6-エーテルは金属イオンが配位してない状態では、第三級窒素から光励起したアントラセン環への電子移動によって蛍光消光起こるため蛍光を示さないが、ゲストイオンと錯体を形成すると電子移動が阻害されて蛍光が増大する。このような、光誘起電子移動を錯形成現象に利用した一連の分子認識試薬は光誘起電子移動 (PET) センサー

---

\* 北海学園大学工学部生命工学科

\*\* Department of Life Science and Technology, Faculty of Engineering, Hokkai-Gakuen University

\*\* 神奈川大学工学部物質生命化学科

\*\* Department of Material Life Chemistry, Faculty of Engineering, Kanagawa University

\*\*\* 九州大学先端物質化学研究所

\*\*\* Institute for Materials Chemistry and Engineering, Kyushu University

(PETフルオロイオノフォア)として知られている。筆者らも、複数のナフタレン、アントラセン、ピレンの蛍光分子とアミノ窒素原子を同一分子に有する様々なPETフルオロイオノフォアを合成し、その機能を明確にすることにより優れた機能を有するPETフルオロイオノフォアを開発した<sup>6,9-19</sup>。優れた機能を有するPETフルオロイオノフォアの条件として、(1)錯体形成前は小さな発光量子収率を有すること。(2)錯体形成後は大きな発光量子収率を有すること。(3)大きな錯安定度定数を有すること。(4)高選択性などが挙げられる<sup>14</sup>。これらの機能を満たすために、2つ以上の窒素ドナー原子と蛍光分子を同一分子中に組み込むことにより、de Silvaらが分子設計したアンスリルメチルモノアザクラウンエーテルの性能を超えるPETフルオロイオノフォアとして、*N,N'*-ビス(1-ナフチルメチル)ジアザクラウンエーテル<sup>9,12</sup>、*N,N'*-ビス(9-アンスリルメチル)ジアザクラウンエーテル<sup>13</sup>、*N,N'*-ビス(9-アンスリルメチル)ピペラジン<sup>17</sup>並びに*N*-(1-ピレニルメチル)-18-アザクラウン-6 エーテル (**Py18C6**)<sup>10</sup>を合成した。さらに、2分子のピレンを同一分子に有するジアザクラウンエーテル (**Py18C6Py**)<sup>10</sup>、**Py12C4Py**<sup>18</sup>、**PyPiPPy**<sup>19</sup>)を合成し、モノマー発光とエキシマー発光の増大比を利用することにより、アルカリ金属イオンの種類や量を検出することができることを見出した。

本研究では、高機能性PETフルオロイオノフォアの開発を目的として、アザクラウンエーテルを認識部位に有する*N*-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (**Py12C4**)を合成し、そのゲスト金属イオンに対する錯体形成挙動について評価した。

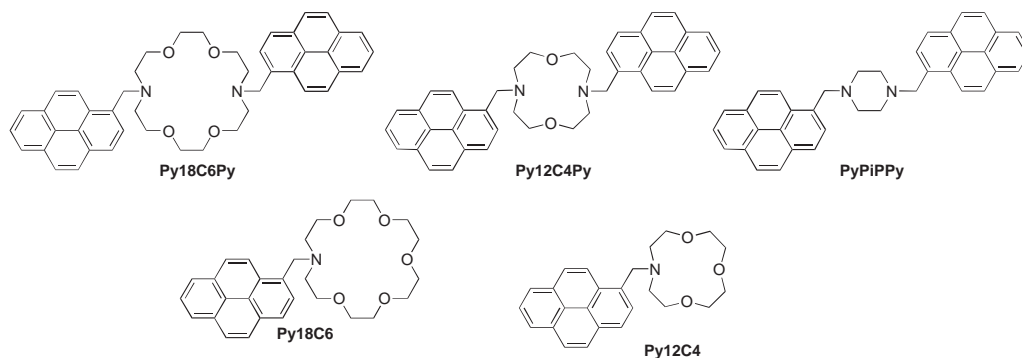


Fig. 1. Chemical structures of **Py18C6Py**, **Py12C4Py**, **Py18C6**, and **Py12C4**.

## 2. 実験

### 2.1. 試薬・溶媒および装置

測定溶媒としてメタノール (特級, 和光純薬, 一回蒸留), クロロホルム (特級, 和光純薬, 一回蒸留)を用いた。その他の試薬は市販品 (特級あるいは一級)をそのまま使用した。NMR 測定溶媒として、クロロホルム-*d*<sub>3</sub> (ACROS製)を用いた。質量スペクトルは日本電子社製JMS-700型質量スペクトル測定装置を用いて測定し、*m/z* (%)を記した。IRスペクトル

は日立製作所製270-30型赤外分光光度計で測定した。UVスペクトルは島津製作所製UV-4500型分光光度計を用い、蛍光スペクトルは日立製作所製F-4500型分光蛍光光度計を用いて測定した。またNMRスペクトルは日本電子社製JEOL JNM-500型核磁気共鳴装置により測定した。化学シフト値は、テトラメチルシラン (TMS) を内部標準として用い、 $\delta$ 単位で示した。

## 2.2. N-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (Py12C4) の合成

1-アザ-12-クラウン-4 エーテル258 mg (1.47 mmol) のトルエン溶液10 cm<sup>3</sup>に、トリエチルアミン202 mg (2.00 mmol) を加えて、30分超音波照射した。さらに、1-クロロメチルピレン517 mg (2.06 mmol) を加えて30分間超音波照射後、85°Cで15時間攪拌した。反応終了後、1 Mアンモニア水を10 cm<sup>3</sup> 加え、クロロホルム25 cm<sup>3</sup>で3回抽出し、水で2回洗浄した。有機層は減圧条件下溶媒を留去し、シリカゲルクロマトグラフィー (酢酸エチル：ヘキサン, 4 : 1 v/v) により橙色の油状物質 **Py12C4** (77 mg, 66%) を得た。

**Py12C4**: <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  =2.93 (4H, t,  $J$  = 4.6 Hz), 3.59 (4H, t,  $J$  = 4.6 Hz), 3.63 (4H, t,  $J$  = 4.6 Hz), 3.69 (4H, t,  $J$  = 4.6 Hz), 4.37 (2H, s), 7.99 (1H, dd,  $J$  = 7.4, 7.4 Hz), 8.04 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz), 8.05 (1H, d,  $J$  = 7.4 Hz), 8.07 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 8.11 (1H, d,  $J$  = 5.2 Hz), 8.12 (1H, d,  $J$  = 5.2 Hz), 8.16 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz), 8.17 (1H, d,  $J$  = 8.0 Hz), 8.61 (1H, d,  $J$  = 8.6 Hz). <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  =55.5 (2C), 59.7, 70.3 (4C), 71.3 (2C), 124.3, 124.4, 124.7, 124.8, 124.9 (2C) 125.7, 126.9 (2C), 127.4, 128.0, 129.7, 130.6, 130.8, 131.2, 133.1. UV (CHCl<sub>3</sub>)  $\lambda_{\max}$ (nm) 242 ( $\epsilon$ =77300), 265 ( $\epsilon$ =29500), 276 ( $\epsilon$ =47400), 313 ( $\epsilon$ =13900), 327 ( $\epsilon$ =31600), 343 ( $\epsilon$ =47400). IR (KBr)  $\nu$ 1541, 1474, 1182, 1126, 1111, 1092, 1061, 1034 cm<sup>-1</sup>. MS  $m/z$  (%) 390 (M<sup>+</sup>, 33), 216 (35), 215 (100). HR MS. Found : 390.2073. Calcd for C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>O<sub>3</sub>N : 390.2069.

## 2.3. Py12C4 の蛍光スペクトルと錯体形成挙動

**Py12C4** (2.0×10<sup>-6</sup> M) と1-メチルピレン (2.0×10<sup>-6</sup> M) のメタノール-クロロホルム混合溶液 (9 : 1 v/v) を調製し、7分間アルゴン雰囲気下で脱酸素後、蛍光スペクトル (**Py12C4** と1-メチルピレンの励起波長 : 343 nm) を測定した。

**Py12C4** (2.0×10<sup>-6</sup> M) の各種金属塩 (LiSCN, NaSCN, KSCN, RbSCN, CsSCN, NH<sub>4</sub>SCN, Ca(SCN)<sub>2</sub>, Ba(SCN)<sub>2</sub>, Mg(SCN)<sub>2</sub>, Zn(SCN)<sub>2</sub> : 0—2.00×10<sup>-2</sup> M) 存在下における蛍光スペクトルを測定し、スペクトルの変化量から金属錯体の平衡定数 ( $K$ , M<sup>-1</sup>) を算出した。

平衡定数は式 (1) から (4) を用いて算出できることから、各ゲストカチオン濃度における発光強度の変化から、式 (4) を用いたカーブフィッティング法により平衡定数を算出した。

$$\text{CE} + \text{M} \rightleftharpoons \text{CE} \cdot \text{M} \quad (1)$$

$$K = [\text{CE} \cdot \text{M}] / [\text{CE}][\text{M}] = ([\text{CE} \cdot \text{M}] / ([\text{CE}_0] - [\text{CE} \cdot \text{M}])([\text{M}_0] - [\text{CE} \cdot \text{M}])) \quad (2)$$

$$[\text{CE} \cdot \text{M}] = a[\text{CE}_0] = (I - I_0[\text{CE}_0]) / (I_{\text{CE} \cdot \text{M}} - I_0) \quad (3)$$

$$[\text{M}_0] = a / K (1 - a) + a[\text{CE}_0] \quad (4)$$

$[\text{CE}_0]$ ：アザクラウンエーテル誘導体の初濃度， $[\text{M}_0]$ ：金属塩の初濃度， $I$ ：金属塩存在下における発光強度， $I_0$ ：錯形成前のアザクラウンエーテル誘導体の発光強度， $I_{\text{CE} \cdot \text{M}}$ ：錯形成後における発光強度

### 3. 結果と考察

#### 3.1. Py12C4 の合成

*N*-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (**Py12C4**) は12-アザクラウン-4 エーテルと1-クロロメチルピレンの*N*-アルキル化反応により合成した。**Py12C4**の構造と純度は<sup>1</sup>H並びに<sup>13</sup>C NMRスペクトル，IRスペクトル，HR MSスペクトルを用いて確認した。

#### 3.2. *N*-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (**Py12C4**) の蛍光スペクトル

これまでに，ナフタレン環やピレン環を含むアザクラウンエーテル誘導体の蛍光消光に関する定量的な情報として，基準化合物である1-メチルナフタレン (**1MN**) や1-メチルピレン (**1MP**) に対する相対発光強度比を利用して評価した。そこで，**Py12C4**の溶液中の挙動を評価するために，**Py12C4** ( $2.0 \times 10^{-6}$  M) と**1MP** ( $2.0 \times 10^{-6}$  M) のメタノール-クロロホルム混合溶液 (9 : 1 v/v) の蛍光スペクトルを測定した (**Fig. 2**)。

*N*-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (**Py12C4**) は**1MP**と比較して著しく弱い蛍光を与えた。12-アザクラウン-4 エーテル誘導体 (**Py12C4**) で観測された378 nmの蛍光強度は**1MP**と比較して17分の1に減少した ( $I_{\text{Py12C4}}/I_{\text{1MP}} = 6.0 \times 10^{-2}$ )。この結果は，アザクラウンエーテル環の窒素原子から蛍光分子へのPETを経由した蛍光消光によるものと考えられる<sup>20-23</sup>。しかしながら，**Py12C4**の蛍光強度は*N*-(1-ピレニルメチル)-18-アザクラウン-6 エーテル (**Py18C6**) ( $I_{\text{Py18C6}}/I_{\text{1MP}} = 3.7 \times 10^{-2}$ )<sup>14</sup>)よりも大きい。このことはイオノフォア部位の環サイズの縮小により，窒素原子から蛍光発色団へのPETの形成を阻害していることが理解できる。また，**Py12C4**は*N,N'*-ビス(1-ピレニルメチル)ジアザ-12-クラウン-4 エーテル (**Py12C4Py**) よりも強い蛍光 ( $I_{\text{Py12C4Py}}/I_{\text{1MP}} = 1.9 \times 10^{-2}$ )<sup>14</sup>)を与えることから，**Py12C4Py**のジアザクラウンエーテルの2つの窒素原子はいずれもピレン環へのPETに関与していることが示唆される。

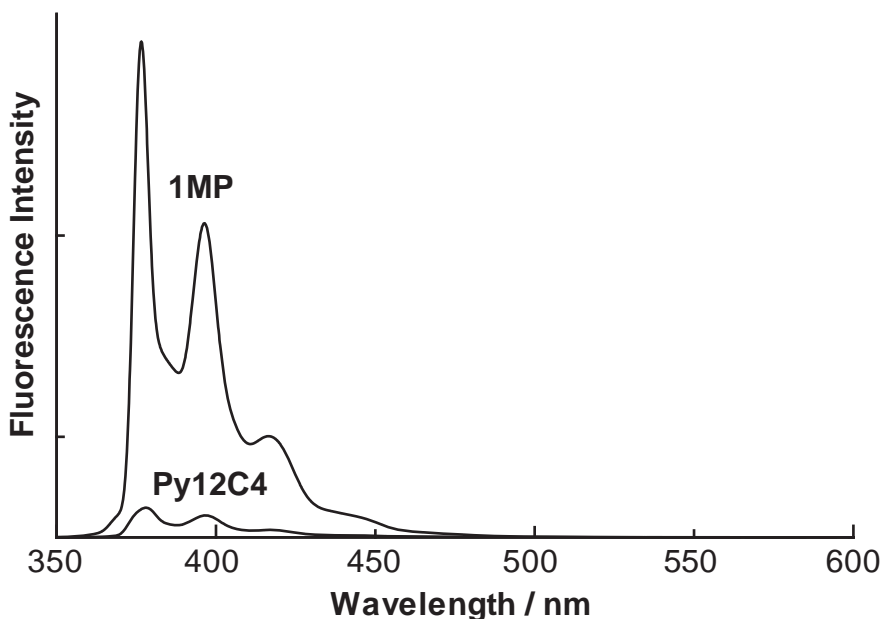


Fig. 2. Fluorescence spectra of **Py12C4** ( $2.0 \times 10^{-6}$  M) and 1-methylpyrene (**1MP**,  $2.0 \times 10^{-6}$  M) in  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$  (9 : 1 v/v) at room temperature, as excited at 343 nm.

### 3. 3. N-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (**Py12C4**) の錯体形成挙動

N-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (**Py12C4**) の種々のゲストカチオンに対する錯体形成挙動を評価するため、種々のゲストカチオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ) 存在下での蛍光スペクトルを測定した (Fig. 3).

N-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (**Py12C4**) の蛍光スペクトルは各種ゲストカチオンの存在下で顕著に変化し、その蛍光強度比 ( $I_{\text{complex}}/I_{\text{Py12C4}}$ ) は金属塩に依存して0.3倍から11倍の範囲で変化した。特に、**Py12C4**は亜鉛イオン存在下でこの強度比は11倍に増大した。この発光の増加は、アザクラウンエーテル環の窒素原子が亜鉛イオンに効率よく配位し、アザクラウン窒素原子からピレン環へのPETを抑制しているためであると考えられる。

Table 1から、N-(1-ピレニルメチル)-1-アザ-12-クラウン-4 エーテル (**Py12C4**) の金属イオン存在下での蛍光強度比 ( $I_{\text{complex}}/I_{\text{Py12C4}}$ ) は  $\text{Zn}^{2+}$  (11) >  $\text{NH}_4^+$  (4.5) >  $\text{Mg}^{2+}$  (3.8) >  $\text{Ca}^{2+}$  (3.4) >  $\text{Ba}^{2+}$  (2.5) >  $\text{Na}^+$  (0.96) >  $\text{K}^+$  (0.86) >  $\text{Li}^+$  (0.86) >  $\text{Cs}^+$  (0.34) >  $\text{Rb}^+$  (0.085) の順に減少し、N, N'-ビス(1-ピレニルメチル)-1,7-ジアザ-12-クラウン-4-エーテル (**Py12C4Py**) [ $I_{\text{complex}}/I_{\text{Py12C4Py}}$  :  $\text{Zn}^{2+}$  (38) >  $\text{NH}_4^+$  (4.4) >  $\text{Ba}^{2+}$  (3.4) >  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (3.2) >  $\text{Na}^+$  (2.5) >  $\text{K}^+$  (1.6) >  $\text{Cs}^+$  (1.4) >  $\text{Li}^+$  (1.3) >  $\text{Rb}^+$  (1.0)] とは異なるスペクトル変化を示した。つまり、**Py12C4**においては、二価の金属塩とアンモニウム塩存在下ではその蛍光は増大するが、アルカリ金属塩 ( $\text{LiSCN}$ ,  $\text{NaSCN}$ ,  $\text{KSCN}$ ,  $\text{RbSCN}$ ,  $\text{CsSCN}$ ) は**Py12C4**の蛍光を減少させた。蛍光分子と金属塩の

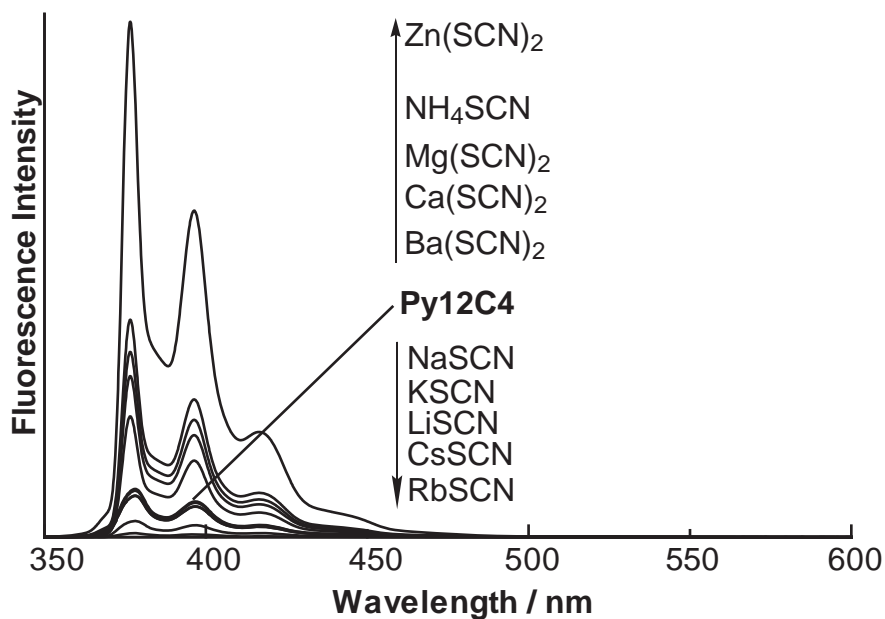


Fig. 3. Fluorescence spectra of **2** ( $2.0 \times 10^{-6}$  M) with and without various guest cations ( $1.0 \times 10^{-2}$  M) in  $\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHCl}_3$  (9 : 1 v/v) at room temperature.

カウンターアニオン間の電子移動は多数報告されていることから、これらの金属塩存在下での蛍光強度の減少はチオシアン酸イオンからピレン環へのPETに起因するものと考えられる<sup>24)</sup>。

Table 1. Fluorescence intensity ratio ( $I_{\text{complex}} / I_{\text{Host}}$  and  $I_{\text{complex}} / I_{\text{IMP}}$ ) of guest salt complexes of **Py12C4**

	Py18C6		Py12C4Py		Py12C4	
	$I_{\text{complex}} / I_{\text{IMP}}$	$I_{\text{complex}} / I_{\text{Host}}$	$I_{\text{complex}} / I_{\text{IMP}}$	$I_{\text{complex}} / I_{\text{Host}}$	$I_{\text{complex}} / I_{\text{IMP}}$	$I_{\text{complex}} / I_{\text{Host}}$
Free	$3.7 \times 10^{-2}$	-	$1.9 \times 10^{-2}$	-	$6.0 \times 10^{-2}$	-
LiSCN	0.17	4.5	$2.1 \times 10^{-2}$	1.3	$5.2 \times 10^{-2}$	0.86
NaSCN	$2.2 \times 10^{-2}$	0.6	$4.9 \times 10^{-2}$	2.5	$5.8 \times 10^{-2}$	0.96
KSCN	0.20	5.3	$3.1 \times 10^{-2}$	1.6	$5.2 \times 10^{-2}$	0.86
RbSCN	0.14	3.9	$2.0 \times 10^{-2}$	1.0	$4.8 \times 10^{-3}$	0.08
CsSCN	$9.6 \times 10^{-2}$	2.6	$2.8 \times 10^{-2}$	1.4	$2.4 \times 10^{-2}$	0.34
NH <sub>4</sub> SCN	0.29	7.7	$8.5 \times 10^{-2}$	4.4	0.27	4.5
Mg(SCN) <sub>2</sub>	0.34	9.2	$6.1 \times 10^{-2}$	3.2	0.23	3.8
Ca(SCN) <sub>2</sub>	0.31	8.5	$6.2 \times 10^{-2}$	3.2	0.20	3.4
Ba(SCN) <sub>2</sub>	0.31	8.5	$6.5 \times 10^{-2}$	3.4	0.15	2.5
Zn(SCN) <sub>2</sub>	0.56	15	0.74	38	0.64	11

また、錯体形成による蛍光回復率を評価するために、**Py12C4**の金属塩錯体の基準化合物

(1-メチルピレン, **1MP**) に対する蛍光強度比 ( $I_{\text{complex}}/I_{\text{1MP}}$ ) を比較したところ, **Py12C4** のチオシアン酸亜鉛錯体の蛍光強度比が0.64であり, **Py12C4** はチオシアン酸亜鉛に対して蛍光回復率が良いことがわかった. このことから, **Py12C4** は亜鉛イオンに対して優れたPETフルオロイオノフォアであることが理解できる.

### 3.4 錯体形成の平衡定数

近年, ホスト分子の錯体形成挙動を評価する際, 各種スペクトル変化に基づいた滴定実験が頻繁に利用されている. また, 錯体形成能の尺度として安定度定数があるが, 滴定実験によるスペクトル変化を利用すれば, 平衡定数はカーブフィッティング法 (非線形最小自乗法)<sup>25)</sup> により容易に算出できる. 各種金属塩の添加量に依存してN-(1-ピレニルメチル)-1-アザ-12-クラウン-4 エーテル (**Py12C4**) の蛍光スペクトルは変化するので, その変化量から各種金属塩に対する平衡定数を算出した (Table 2).

Table 3から, N-(1-ピレニルメチル)-1-アザ-12-クラウン-4 エーテル (**Py12C4**) の各種金属塩に対する平衡定数は  $\text{Ca}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{Zn}^{2+} > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$  の順に減少した. このことから, **Py12C4** はバリウムイオン選択性であり, **Py18C6Py** (カリウムイオン選択性)<sup>10)</sup>, **Py12C4Py** (亜鉛イオン選択性)<sup>9)</sup>, **PyPiPPy** (アンモニウムイオン選択性)<sup>12)</sup>, **Py18C6** (カリウムイオン選択性)<sup>12)</sup> と選択性が異なることが理解できる. **Py18C6Py** と **Py18C6** と同様, **Py12C4Py** と **Py12C4** は同じサイズのクラウンエーテル環であるにも関わらず選択性が異なることから, ゲスト認識部位のみならず蛍光分子の構造が選択性に大きく影響を及ぼしていることがわかった.

Table 2. Association constants (Log K, M<sup>-1</sup>) of **Py18C6Py**, **Py12C4Py**, **PyPiPPy**, **Py18C6**, and **Py12C4** for guest salts

	<b>Py18C6Py</b>	<b>Py12C4Py</b>	<b>PyPiPPy</b>	<b>Py18C6</b>	<b>Py12C4</b>
LiSCN	0.48 ± 0.07	-	-	1.68 ± 0.03	2.55 ± 0.05
NaSCN	2.59 ± 0.04	2.89 ± 0.05	-	3.00 ± 0.02	2.93 ± 0.08
KSCN	3.38 ± 0.01	-	-	4.75 ± 0.02	2.85 ± 0.09
RbSCN	2.54 ± 0.03	-	2.80 ± 0.09	4.17 ± 0.01	3.12 ± 0.05
CsSCN	2.07 ± 0.07	-	1.86 ± 0.10	3.67 ± 0.03	2.40 ± 0.10
NH <sub>4</sub> SCN	1.70 ± 0.04	3.25 ± 0.02	3.57 ± 0.05	3.41 ± 0.01	4.11 ± 0.02
Mg(SCN) <sub>2</sub>	3.15 ± 0.05	3.61 ± 0.09	3.23 ± 0.05	3.71 ± 0.02	4.34 ± 0.07
Ca(SCN) <sub>2</sub>	2.16 ± 0.04	3.80 ± 0.03	2.89 ± 0.05	2.93 ± 0.04	4.10 ± 0.03
Ba(SCN) <sub>2</sub>	2.15 ± 0.05	2.83 ± 0.10	3.45 ± 0.02	4.35 ± 0.01	4.86 ± 0.10
Zn(SCN) <sub>2</sub>	0.85 ± 0.07	4.93 ± 0.02	3.23 ± 0.18	2.20 ± 0.04	3.26 ± 0.03

以上, N-(1-ピレニルメチル)-12-アザクラウン-4 エーテル (**Py12C4**) は**1MP**と比較し



で著しく弱い蛍光を与えたが、 $\text{Zn}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{NH}_4\text{SCN}$ ,  $\text{Mg}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ ,  $\text{Ba}(\text{SCN})_2$ 存在下で、その蛍光が増大し、アルカリ金属塩存在下ではその蛍光が減少した。これらのことから、**Py12C4**は**Py12C4Py**や**Py18C6**と同様、新しいタイプのPETフルオロイオノフォアとして利用できるであろう。

## 謝辞

本研究の一部は物質・デバイス領域共同研究拠点（九州大学先端物質化学研究所）における共同研究によりおこなわれた。

## 参考文献

- 1) H. G. Löhr : F. Vögtle, *Acc. Chem. Res.*, **18**, 65-91 (1985).
- 2) J. -M. Lehn : “*Supramolecular Chemistry*”, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1995.
- 3) A. W. Czarnik : *Acc. Chem. Res.*, **27**, 302-308 (1994).
- 4) L. Fabrizzi and A. Poggi : *Chem. Soc. Rev.*, **95**, 197-202 (1995).
- 5) B. Valeur and I. Leray : *Coord. Chem. Rev.*, **205**, 3-40 (2000).
- 6) K. Kubo : ‘*Topics in Fluorescence Spectroscopy : Advanced Concepts in Fluorescence Sensing*,’ Vol. 9, ed. by C. D. Geddes and J. R. Lakowicz, Springer, New York, pp. 219-247 (2005).
- 7) A. P. de Silva and S. A. de Silva : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **23**, 1709-1710 (1986).
- 8) A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher and T. E. Rice : *Chem. Rev.*, **97**, 1515-1566 (1997).
- 9) K. Kubo, R. Ishige, N. Kato, E. Yamamoto and T. Sakurai : *Heterocycles*, **45**, 2365-2379 (1997).
- 10) K. Kubo, N. Kato and T. Sakurai : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 3041-3046 (1997).
- 11) K. Kubo, E. Yamamoto and T. Sakurai : *Heterocycles*, **45**, 1457-1461 (1997).
- 12) K. Kubo, E. Yamamoto and T. Sakurai : *Heterocycles*, **48**, 2133-2139 (1998).
- 13) K. Kubo, R. Ishige and T. Sakurai : *Talanta*, **49**, 339-344 (1999).
- 14) K. Kubo and T. Sakurai : *Heterocycles*, **52**, 945-976 (2000).
- 15) K. Kubo and A. Mori : *J. Mater., Chem.*, **15**, 2902-2907 (2005).
- 16) K. Kubo, T. Sakurai, H. Takahashi and H. Takechi : *Heterocycles*, **74**, 167-170 (2007).
- 17) K. Kubo, A. Hayakawa, T. Sakurai, T. Igarashi, T. Matsumoto, H. Takahashi, H. Takechi : *J. Oleo.Sci.*, **59**, 661-666 (2010).
- 18) K. Kubo, H. Komatsuzaki, T. Sakurai, T. Igarashi, T. Matsumoto, H. Takahashi and H. Takechi : *Heterocycles*, **82**, 833-838 (2010).
- 19) K. Kubo, A. Hayakawa, T. Sakurai, T. Igarashi, T. Matsumoto, H. Takahashi and H. Takechi : *J. Heal. Sci. Univ. Hokkaido*, **36**, 1-10 (2010).
- 20) K. E. Hamlin, E. W. Weston, F. E. Fischer and R. J. Michaels Jr. : *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 2734-1738 (1949).
- 21) N. Kh. Petrov, A. I. Shushin and E. L. Frankevich : *Chem. Phys. Lett.*, **82**, 339-343 (1981).
- 22) N. Kh. Petrov, V. N. Borisenko, M. V. Alfimov, T. Fiebig and H. Staerk : *J. Phys. Chem.*, **100**, 6368-6370 (1996).
- 23) R. S. Davidson and K. R. Trerhewey : *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1976**, 827-829.
- 24) S. Iwata and K. Tanaka : *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1995**, 1491-1492.
- 25) A. Mori, K. Kubo and H. Takeshita : *Coordination Chem. Rev.*, **148**, 71-96 (1996).