



Title	アルカリ金属イオンに応答する蛍光性イオンプローブの分子設計と蛍光特性
Author(s)	神, 隆
Citation	電子科学研究, 5, 79-81
Issue Date	1998-01
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/24418
Type	departmental bulletin paper
File Information	5_P79-81.pdf



アルカリ金属イオンに応答する 蛍光性イオンプローブの分子設計と蛍光特性

細胞機能素子研究分野 神 隆

我々は、細胞内のナトリウム、カリウムイオンの濃度変化を蛍光法で測定する目的で、高感度な蛍光性イオンプローブの開発を進めている。新規蛍光プローブとして、フェノールとアルデヒドの環状オリゴマーであるカリックスアレーンを基本骨格とする化合物の合成をおこなった。3種類の蛍光プローブについて、分子設計の指針およびそれら化合物の蛍光特性を紹介する。

1 はじめに

我々は、カリックスアレーン^[1]をアルカリ金属イオンに対する蛍光指示薬として応用する目的で、蛍光色素の導入によるカリックスアレーンの機能化を進めている。カリックスアレーンはフェノール性水酸基を持っているため、各種の蛍光色素を導入することが容易である。今回、アルカリ金属イオンに反応する蛍光性カリックス^[4]アレーンとして、

1. 分子内自己消光の解消による蛍光変化
2. エキシマーおよびモノマー発光の強度比の変化による蛍光変化
3. 分子内蛍光エネルギー移動の効率変化による蛍光変化、

に基づくプローブを設計、合成した。

カリックス^[4]アレーンのエステル誘導体はナトリウムイオンに選択的な錯形成能をもつイオノフォアである^[2]。イオンの配位部位はフェノールとカルボニル基の酸素原子であり、錯形成によってカルボニル基の再配向がおきる^[3]。図1には、錯形成におけるコンホメーション変化の様子を模式的に示した。本研究では、錯形成によるカリックスアレーンのコンホメーション変化を蛍光変化から読み出すために、末端アルキル基の位置に蛍光色素を導入したプローブを設計した。

2 分子内自己消光の解消を利用したプローブ

蛍光分子が高濃度に存在すると、蛍光分子間の衝突などによる無輻射遷移の割合が増し自己消光（濃度消光）がおこる。自己消光は、分子内に蛍光分子を複数個ラベルした場合にも起こりうる。図2には、このような考えから設計した蛍光性カリックス^[4]アレーンとして化合物1を示した。分子内での消光の程度を知るために、蛍光色素を1分子導入した化合物も同時に合成し、蛍光強度の違いから消光の度合いを見積もった。その結果、分子内に2個のアンスロイル基を導入した場合は、約30%程度の自己消光が起きていることがわかった。化合物1ではナトリウムイオンの添加に対して、アンスロイル基の発光強度は増大し、自己消光の解消が観測された（メタノール中）。蛍光色素を1分子導入しただけの化合物では、同様の実験においてアンスロイル基の蛍光強度は全く変化しなかった。

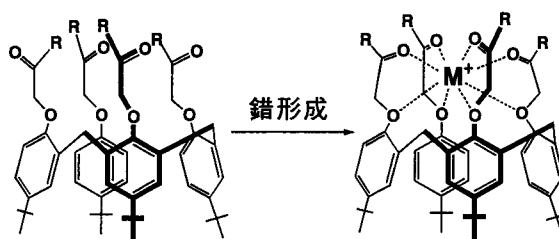


図1 カチオンとの結合によるコンホメーション変化

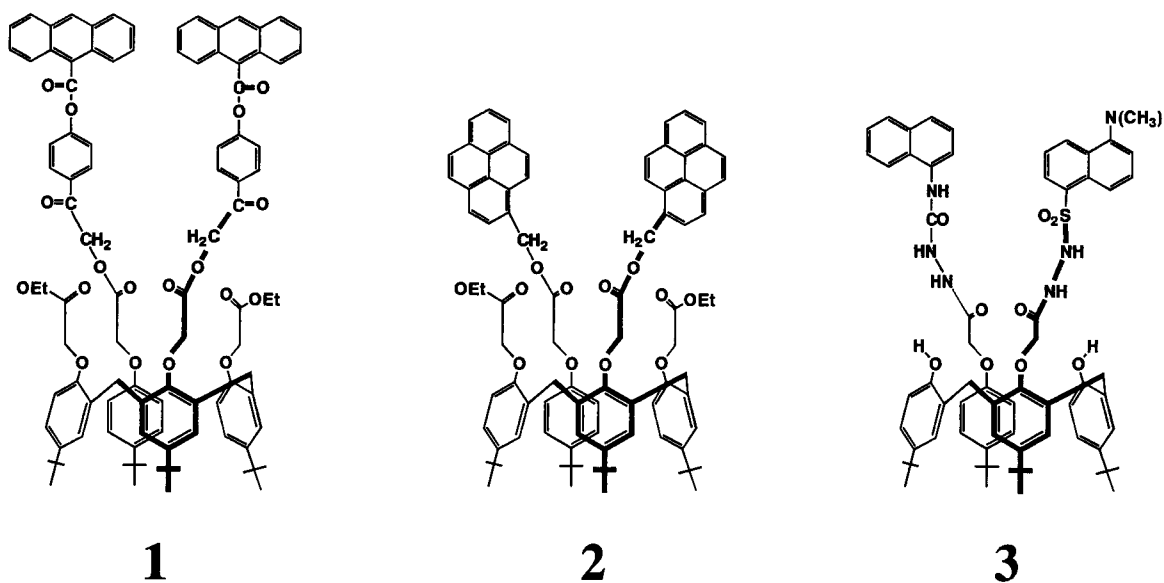


図2 カリックス[4]アレーンを骨格とする蛍光イオンプローブ

3 ピレンのエキシマー/モノマー 発光強度の変化を利用したプ ローブ

ピレンの蛍光には、モノマーからの発光の他にエキシマー（励起状態での2量体）からの発光がある。エキシマー形成はピレン分子間の遷移モーメントのカップリングに起因しており、その発光の強度は、ピレン分子間の距離・配向に極めて敏感である。そこで、ピレンのモノマーとエキシマーの蛍光強度が錯形成後のコンホメーションによって変化するような蛍光性カリックス[4]アレーンを設計した（図2の2）^[4]。実際この化合物では、モノマー/エキシマー発光の強度比はナトリウムイオンの添加により大きく変化した（メタノール中）。¹H NMR の測定からは、錯形成後にピレン間の距離が増大し、環電流の影響によるケミカルシフトの寄与が消失することが確認された。

4 蛍光励起エネルギー移動の効 率変化を利用したプローブ

ナフチル基をドナーにダンシル基をアクセプターとして導入したカリックス[4]アレーンを設計した

（図2の3）。この化合物においても、ピレンのモノマー/エキシマーの蛍光変化と同様、カリックスアレーンのコンホメーション変化によってドナー/アクセプター蛍光の強度変化が期待される。励起エネルギー移動を利用する分子設計は、ドナーとアクセプターの組み合わせを選ぶことより励起波長が変えられる利点がある。化合物3の蛍光スペクトルは、ドナーであるナフチル基由来の340 nm 付近の発光とアクセプターであるダンシル基の500 nm 付近の発光の2つが観測された。ナトリウムイオンを添加すると、ナフチルからの発光強度は減少し、ダンシルの発光は短波長シフトしながら、その強度が増加する（メタノール中）。これは、錯形成後のコンホメーション変化により、2つの蛍光色素間での励起エネルギー移動の効率が変化したものと解釈される。

5 おわりに

新規な蛍光イオンプローブとして3種類の例を示したが、生体系での測定を考えた場合、蛍光励起エネルギー移動の効率変化を利用したデザインがもっとも有効である考えられる。このようなプローブでは、ドナーとアクセプターの組み合わせ

によって、励起波長を変化させることができ、かつ発光波長も 2 波長でのモニターが可能である。特に励起波長の問題は、生体系での測定を考えた

場合、極めて重要である。現在、細胞レベルでのイオン濃度変化を高感度に測定できる実用的なナトリウムイオンの蛍光プローブを開発中である。

[参考文献]

[1] C. D. Gutsche, *Prog. Macrocycl. Chem.* 3, 93 (1987).

[2] T. Jin, M. Kinjo, T. Koyama, Y. Kobayashi and H. Hirata, *Langmuir*, 12, 2684 (1996).

[3] T. Jin and K. Ichikawa, *J. Phys. Chem.* 95, 2601 (1991).

[4] T. Jin, K. Ichikawa and T. Koyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 6, 499 (1992).