

テトラフェニルエチレン骨格を有するジアミジンのカルボン酸認識

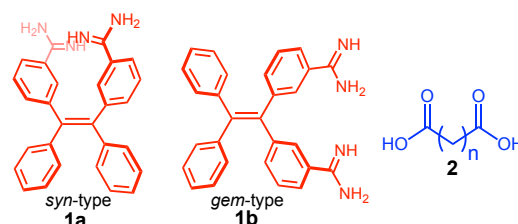
(京工繊大院・工学科学)○渡辺 亮・楠川 隆博

Carboxylic acid recognition of a diamidine having a tetraphenylethylene unit (Kyoto Institute of Technology) Ryo Watanabe and Takahiro Kusakawa

The design and synthesis of fluorescent chemosensors for the selective recognition of dicarboxylic acids is of great importance. In this study, a new *syn*-type diamidine **1a** was synthesized and examined for the fluorescence detection of dicarboxylic acids **2** in THF solution. Additionally, the detection of dicarboxylic acids **2** in aqueous solution was also investigated for actual use in medical diagnostics.

Keywords: *Amidine; Fluorescence; Dicarboxylic acids*

当研究室ではテトラフェニルエチレン骨格を有する *gem* 型ジアミジン **1b** が DMSO/MeCN (1/6)混合溶媒中で、ジカルボン酸 **2** と安定な 1:1 会合体 **1b**•**2** を形成し、その会合体が凝集することにより凝集誘起発光を示すことを明らかにしている¹⁾。



本研究では、アミジノ基の置換位置の違いにより、ジカルボン酸 **2** との会合体の形成およびその凝集体形成に違いが生じ、ジカルボン酸 **2** の選択性が異なることを期待して、*syn* 型ジアミジン **1a** を新たに合成した。ジアミジン **1a** は **1b** とは異なり、DMSO/MeCN 混合溶媒中ではジカルボン酸 **2** と混合しても蛍光発光が観測されなかった。しかしながら、溶媒に THF を用いることで、ジカルボン酸 **2** との混合により水色の蛍光発光が観測され、ジアミジン **1a** が *turn-on* 型のセンサーとして利用可能であることが明らかになった。さらに、**1b** が中程度の鎖長($n=3-8$)のジカルボン酸 **2** を認識して蛍光発光を示すのに対し、ジアミジン **1a** はより短い鎖長のジカルボン酸 **2** ($n=1-3$)についても蛍光発光を示した(Figure 1)。また、医療診断等への応用を想定し、ジカルボン酸水溶液をジアミジン **1a** の THF 溶液に混合して、蛍光スペクトルの測定を行ったところ、メチレン鎖長 $n=2, 3, 4$ のジカルボン酸において発光色の異なる選択的な蛍光発光を示した(Figure 2)。

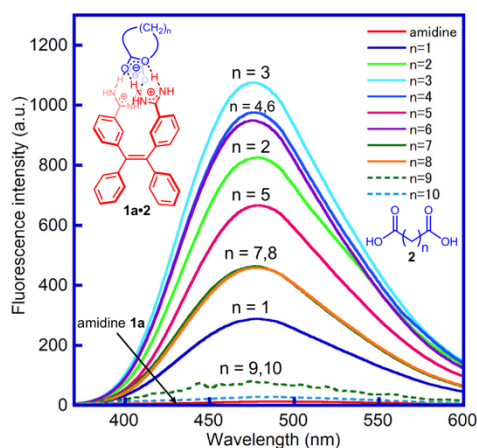


Figure 1. Fluorescence spectra of diamidine **1a** upon the addition of dicarboxylic acids **2** ($[1a]=[2]=50 \mu M$ in THF, $\lambda_{ex}=326 \text{ nm}$).

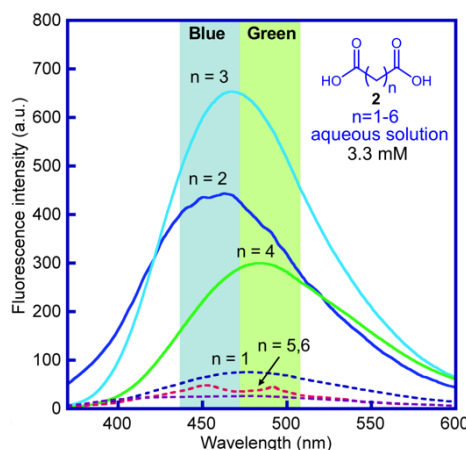


Figure 2. Fluorescence spectra of diamidine **1a** upon the addition of aqueous dicarboxylic acid solution ($[1a]=[2]=50 \mu M$ in THF, $\lambda_{ex}=326 \text{ nm}$).

1) T. Kusakawa *et al.*, *Chem. Lett.* **2018**, 47, 1395-1398.