

## 新しい化学分析モチーフとその環境系・生体系物質計測への展開

### Development of Chemical Motifs for Environmental and Biochemical Analysis



教授  
星野 仁  
Professor  
Hitoshi Hoshino



助教  
升谷 敦子  
Assistant Professor  
Atsuko Masuya



The aim and goal of this division are to develop analytical and measurement methods, which serve as an essential technology to ensure public security via environmental assessment and integrity. The analytical technique of future will fulfill requirements such as (1) assessment of environment and safety, (2) support for health and medical treatment, and (3) accessibility of residents and citizens, and therefore will be designed on the basis of conditions such as (a) Real-life, (b) Real-time, and (c) Real-opportunity. Obviously sophistication of precise-made analytical instrument is not the only solution to satisfy these requirements. We believe that breakthrough in analytical technology will be brought by development and application of chemical motifs capable of recognizing materials and by establishing methodology for separation/preconcentration and detection/determination methods for materials of environmental importance. Among such chemical motifs that we studied this year, two examples will be described.

1. Lanthanide coordination polymer constructed with tripodal Schiff base ligand
2. Separation of cis/trans-isomers of Pt(II)-diradical complex by capillary electrophoresis using cyclodextrin derivative as a selector

#### 研究成果

##### ①柔軟な配位子で架橋されるランタニド配位高分子

ランタニド錯体は、アンテナ配位子からのエネルギー移動による高効率な発光(Figure 1)を示す。この発光は、長寿命・高色純度・大きなストークスシフトなど、他の材料が示す発光にない特長を有するため、ランタニド錯体を発光プローブや種々のセンサーとして用いることが期待されている。我々は今回新たに柔軟な Schiff 塩基配位子で架橋されるランタニド配位高分子を合成した(Figure 2, Polyhedron, 85 (2015) 76-82)。現在、この配位高分子の発光特性を精査し、ガスセンサーや近赤外発光プローブとしての性能を検討している。

##### ②シクロデキストリン誘導体をセクターとして用いるキャピラリー電気泳動による白金(II)ジラジカル錯体のシス/トランス異性体分離

我々はこれまでにビス(o-ジイミノベンゾセキノナト)白金(II)

誘導体の近赤外吸収特性に着目し、生体環境認識プローブとしての機能の創発を行ってきた。既に本錯体がシクロデキストリン(CD)の疎水空孔のサイズを認識できることを報告している。今回我々はCDが本錯体の構造の違いを認識できるのではないかと考え、メチル-β-シクロデキストリン(MBCD)をセクターとして用いるキャピラリー電気泳動(CE)により、カルボキシ基を有するビス(o-ジイミノベンゾセキノナト)白金(II)誘導体のシス/トランス異性体分離を試みた(Figure 3)。泳動緩衝液に2 mM以上のMBCDを添加することでシス/トランス異性体の分離を達成した。CDと錯体の包接体生成の安定度定数は $K_{cis} = 378M^{-1}$ 、 $K_{trans} = 330M^{-1}$  (298.15 K)であった。各包接体の生成ギブズ自由エネルギーを算出すると、異性体間のエネルギー差は $0.33kJ mol^{-1}$ であった。以上、わずかな包接体のエネルギー差を利用し、CEによるジラジカル白金(II)錯体のシス/トランス異性体分離に成功した。

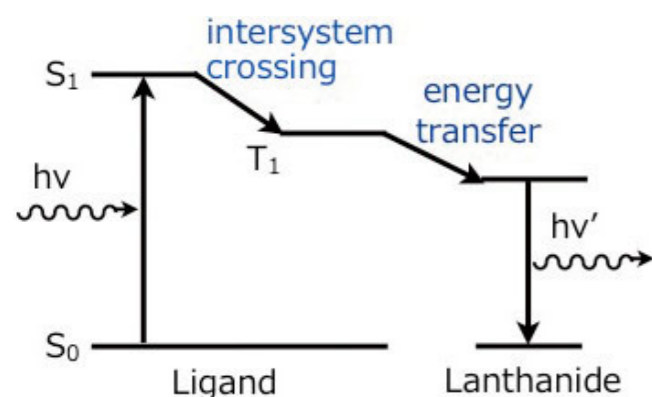


Figure 1 Energy transfer luminescence of lanthanide complex.

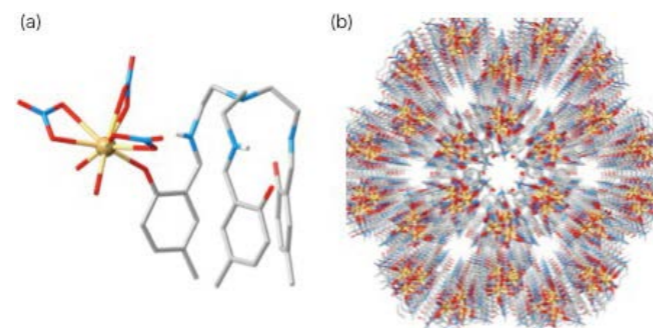


Figure 2 X-ray structure of a Ln(III) coordination polymer constructed with a Schiff base ligand. (a) Asymmetric unit, and (b) crystal packing of the coordination polymer.

#### セミナー等の主催

- 分離機能とセンシング機能の化学セミナー、東北大学、3月7日。

#### 依頼講演・招待講演

- 依頼講演 / 「近赤外光を吸収するジラジカル白金(II)錯体の分子認識機能の創発」、升谷敦子、化学系学協会東北大会、山形大学、9月20日。
- 招待講演 / "Development of a Function of Pt(II)-diradical Complex as a Near-infrared Absorbing Probe," 升谷敦子、第52回生物物理学会年会、札幌コンベンションセンター、9月。

#### 受賞

- 第34回キャピラリー電気泳動シンポジウム(SCE2014), 優秀ポスター賞「β-シクロデキストリン誘導体をセクターとして用いるキャピラリー電気泳動による白金(II)ジラジカル錯体のシス/トランス異性体分離」M1 林拓実
- みちのく分析科学国際シンポジウム2014、優秀ポスター賞「Luminescent Ln(III) Coordination Polymer Constructed with a Flexible Tripodal Ligand as a Platform for Analytical Application」升谷敦子
- みちのく分析科学国際シンポジウム2014、優秀ポスター賞「Switching of Near-infrared Absorption and Generation of Reactive Oxygen Species via Diradical Complexes for

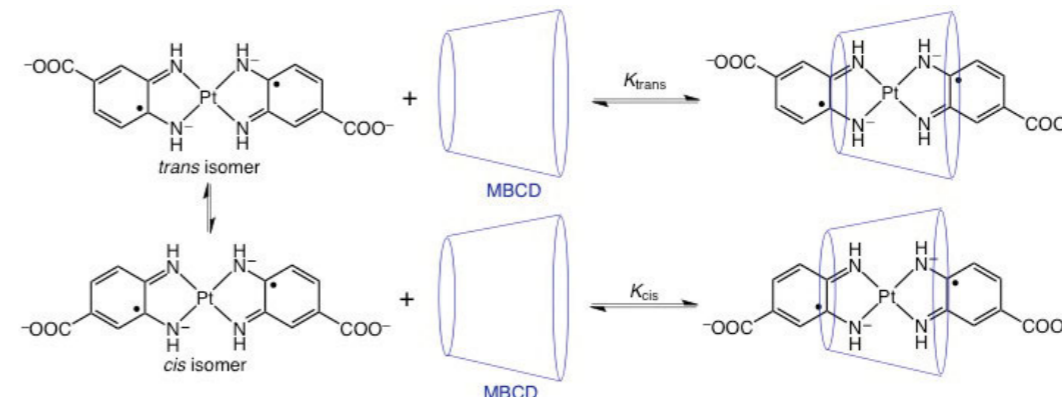


Figure 3 Inclusion of cis-trans isomers with MBCD.

#### Cancer Theranostics」D3 田村昂作

- みちのく分析科学国際シンポジウム2014、優秀ポスター賞「Separation of Cis/Trans-Isomers of Pt(II)-Diradical Complex by Capillary Electrophoresis Using β-Cyclodextrin Derivative as a Selector」M1 林拓実
- 東日本分析若手交流会、ポスター賞「発光性希土類配位高分子の配位子金属間エネルギー移動制御に基づく塩基性ガスセンサー」M1松原望
- 第12回ホストゲスト化学シンポジウム, ポスター賞「β-シクロデキストリンをセクターとして用いるキャピラリー電気泳動による平面正方形白金(II)ジラジカル錯体のシス/トランス異性体分離」M1 林拓実

#### 国際交流

- Jonathan Schembri:IAESTE海外インターンシップ研修生受入 Development of luminescent coordination polymer, 7-11月。