

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



准教授
壹岐 伸彦
Associate Professor
Nobuhiko Iki



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, three examples will be described:

1. Highly efficient near-infrared-emitting lanthanide(III) complexes formed by heterogeneous self-assembly of Ag^+ , Ln^{III} , and thiocalix[4]arene-p-tetrasulfonate in aqueous solution ($Ln^{III} = Nd^{III}, Yb^{III}$).
2. Bis(o-diiminobenzosemiquinonato)platinum(II) as a non-covalently formed molecular motif for anion recognition via hydrogen bonding with its N-H proton and signaling with its near-infrared absorption.
3. Kinetic stability of Fe(III)-fulvic acid studied with capillary electrophoretic reactor.

2011年の研究成果

1. 近赤外発光性ランタニド錯体の自発的生成

高S/N比のバイオイメージングを可能とする発光性プローブや、光通信で必要とされるレーザー増幅素子として近赤外(NIR)発光性ランタニド(Ln^{III})錯体が注目されている。錯体を与える配位子の設計のコンセプトは光吸収基と Ln^{III} 結合部位とを共有結合で連結することに専ら依存している。これに対して我々はチアカリックス[4]アレーン-p-テトラスルホン酸(TCAS)の多官能性(O_4S_4 配位原子、光吸収基)

を活用し、その多機能性を明らかにしてきた。本年度はNIR発光機能を有する Nd^{III} および Yb^{III} に注目し、これらにソフト金属 Ag^+ を加えた3元系を精査した。その結果 Ag^+ - Nd^{III} -TCAS系では超分子型錯体 $Ag_4^+Nd^{III}TCAS_2$ が広いpH範囲(6-12)で形成し、水溶液中としては極めて高い発光量子収率(4.9×10^{-4})を与えることを明らかにした。X線結晶構造解析の結果、本錯体では2個のTCASが4組のS- Ag^+ -S結合により架橋され、発光中心である Nd^{III} に O_8 立方体型配位環境を提供し、失活の原因となる水分子から保護していることを明らかにした。一方 Ag^+ - Yb^{III} -TCAS系についてはpH9.5

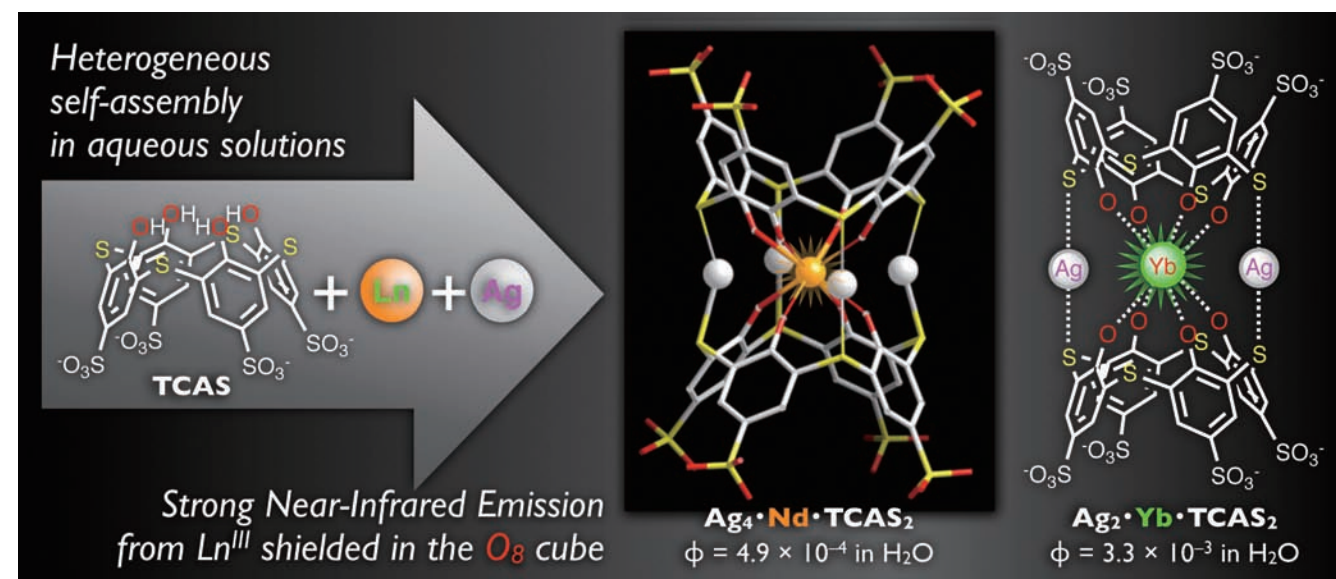


Figure 1. Heterogeneous self-assembly of Ag^+ , Ln^{III} , and TCAS leads to the supramolecular complexes with strong NIR-emission ability owing to the O_8 -cubic coordination environment.

付近で $Ag_2^+Yb^{III}TCAS_2$ を生成し、水溶液中で高い発光量子収率(3.3×10^{-3})を与えることを明らかにした。S- Ag^+ -S架橋の数こそ異なるが同様の O_8 立方体型環境により Yb^{III} 中心は保護されている。水溶液中で高効率のNIR発光を与える O_8 配位構造を自発的に形成することは Ag^+ - Ln^{III} -TCAS三元系の構成要素個々の機能の総和を超えた機能であり、超分子的機能というにふさわしい。中でもTCASはその配位原子のソフトハード選択性により Ag^+ と Ln^{III} を精密に認識していることが超分子機能発現の鍵である。(米国化学会 *Inorg. Chem.* 誌掲載予定)

2. PtII-ピラジカル錯体を用いるアニオンセンシング

当研究グループでは α -フェニレンジアミンのモノ酸化ラジカルと Pt^{II} からなるピラジカル錯体 $[Pt^{II}(L^{SQ})_2]^{2-}$ のNIR吸収特性に着目し、疎水環境認識プローブやpH/電位認識プローブを開発してきた。これらの応答機能は基本的にその酸化二量体生成に基づくNIR吸収帯の消失に基づく。今回、 $[Pt^{II}(L^{SQ})_2]^{2-}$ のジイミノ部位が尿素型アニオンセンサーのアニオン結合部位に類似していることに着目し、そのアニオンセンシング機能について検討した。例えばジメチル置換のラジカル配位子からなる $[Pt^{II}(L^{SQ})_2]^{2-}$ の場合、 I^- , Cl^- , HSO_4^- の濃度に対しNIR吸収を次第に減少させ、センシングの可能性を見出した。酸化二量体 $[Pt^{II}(L^{SQ})(L^{BQ})]_2^{2-}$ に基づく吸収が現れたこと、また振動分光法や電気化学測定の結果から、Figure 2に示す多点水素結合に基づく二量化が起きたと考えている。ジイミノ基を部分的に負電荷を持つアニオンと捉えれば、アニオンがアニオンを認識した珍しいケースといえる。(HGCSにて発表)

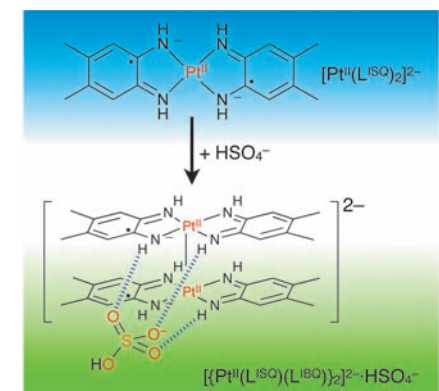
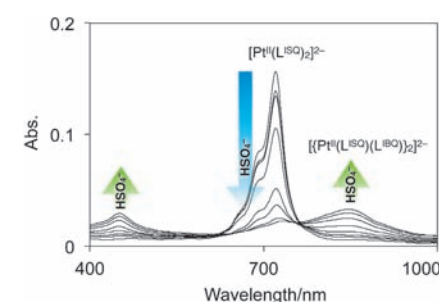


Figure 2. Response of NIR absorption of the biradical complex, $[Pt^{II}(L^{SQ})_2]^{2-}$, toward HSO_4^- . $[Pt^{II}(L^{SQ})_2]^{2-} = 7.1 \times 10^{-6}$ M, $[(NBu_4)HSO_4]_T = 0 \sim 0.03$ M in CH_3CN .

3. FeIII-フルボ酸錯体の速度論的安定性の評価

鉄は生物の必須微量元素であり、海洋では植物性プランクトン成長の制限因子となるケースが知られている。海域への鉄の供給パスの一つに河川水からの流入があげられるが、そのほとんどは Fe^{III} として腐植物質であるフミン酸やフルボ酸(FA)と結合し錯体となっている。現在までに腐植物質の錯化容量など平衡論的な研究は多数報告され、熱力学的な情報は蓄積されているが、速度論的な情報が決定的に不足している。そこで本研究では Fe^{III} -FA錯体の速度論的安定性を当研究室独自の手法—キャピラリー電気泳動反応器CERで解析することを目的とした。CERのピーク強度から解離反応曲線を得、解析したところ解離反応速度定数は $k_d = 1.79 \times 10^{-4} s^{-1}$ となった。これは半減期 $t_{1/2} = 1.07$ hに相当する。河川水の流量・流速から運搬の時間スケールを少なくとも10hとすれば、この間に Fe^{III} -FA錯体は完全に解離することとなる。つまり流域から遊離FAの継続的な供給があつてこそ、 Fe^{III} -FA錯体として海域への鉄供給が可能となるといえる。(SCE2011にて発表)

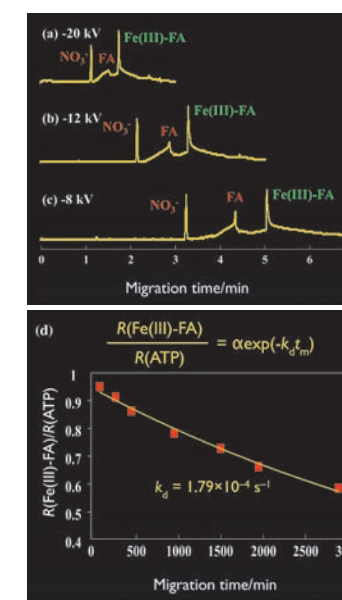


Figure 3. Electropherograms obtained with a series of CER experiments (a-c) showing gradual decrease in the peak height of $Fe(III)$ -FA complex, and the dissociation reaction profile (d)

☆受賞

- ・みちのく分析科学シンポジウム、ポスター賞
「ピラジカル Pt (II) 錯体の水素結合生成を用いる近赤外吸収アニオンセンシング」
和田祥太郎 (M1)
- ・第31回キャピラリー電気泳動シンポジウム、ポスター優秀賞
「タンパク質-チアカリックスアレーン金属錯体のコンジュゲーションとCEを用いる相互作用解析」
馬場諒 (M1)
- ・日本分析化学会東北支部、東北分析化学賞
「錯体を基盤とする分析化学反応系の創造と高次物質機能創成への展開」
壹岐伸彦