

## 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



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, three examples will be described:

1. Kinetically inert multi-nuclear complex as a potential candidate for bio-imaging probe formed by self-assembly of lanthanide(III) and thiacalix[4]arene-*p*-tetrasulfonate in aqueous solutions.
2. Mechanisms of solvent effect on the singlet diradical index of bis(*o*-diiminobenzosemiquinonato)platinum(II) complex.
3. Variable temperature (VT) capillary electrophoretic reactor (CER) for determination of activation parameters of solvolytic dissociation of metal complexes.

### 研究成果

#### 1. 高安定性複核ランタニド錯体の自己組織化とバイオイメージングへの展開

ランタニド (Ln) 錯体は磁気緩和や近赤外 (NIR) 発光など *f* 軌道電子に由来する特有の機能を有する。これらは磁気共鳴イメージング (MRI) や NIR 発光イメージングのためのコントラスト剤やバイオイメージングプローブに直結する機能である。ランタニド錯体の基本的な要件として生体内で解離しないこと、つまり速度論的安定性が挙げられる。我々はチアカリックスアレーン (TCAS) と Ln とを水溶液中で混合するだけで複核錯体 Ln<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub> が自己組織的に形成することを発見した (Figure 1)。さらに Ln<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub> は速度論的に安定であった。例えば NIR 発光を示す Yb<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub> の場合、加溶媒分解反応速度定数は  $2.37 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  (25 °C, *l* = 0.4)、半減期は 8.13 h であった。現在 Gd<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub> について MRI コントラスト剤としての検討を進めている。(Eur. J. Inorg. Chem., 2012, 3541)

#### 2. ビス(*o*-ジイミノベンゾセミキノナト)白金錯体の一重項ジラジカル電子状態に対する溶媒効果の解明

一重項ジラジカルは、その複雑な電子状態、さらにそれに起因する特異な反応性や非線形光学特性といった観点から、現在世界的に注目されている物質群である。当研究グループでは、一重項ジラジカル電子状態を有する白金錯体

の近赤外 (NIR) 吸収特性に着目し、溶液環境にตอบสนองするセンサーとして開発してきた。今回、この錯体の鋭敏な応答性を支配する電子状態の検討を行った。

ある化合物の電子状態における一重項ジラジカル寄与はジラジカル率 (diradical index) と呼ばれ、ジラジカル率が 0 の場合は安定な閉殻、1 の場合は完全なジラジカルを表す。我々は、この錯体のジラジカル率が溶媒和により変化するというモデルを提案した (Figure 2)。この結果は、ジラジカルとしての特性が外部刺激により大きく変化することを示し、電子状態における柔軟性がセンサーとしての機能をはじめとした物性発現の鍵となることを示している。(ICCC40)

#### 3. 温度可変キャピラリー電気泳動反応器の開発

上記 1 で述べたように、金属錯体の機能発現には速度論的安定性が前提となる。当研究室は速度論的安定性を均一溶液中で直接評価する手法—キャピラリー電気泳動反応器 (CER) を世界に先駆けて報告した。今回、温度可変 (VT) 測定を組み込み、VT-CER を開発した。これにより金属錯体の解離反応速度定数だけでなく、その中身を  $\Delta H^\ddagger$  や  $\Delta S^\ddagger$  といった活性化パラメータで表示することに成功した (Figure 3)。これにより解離反応機構が推定でき、ひいては速度論的高安定性錯体の設計指針の獲得につながることを考えている。(SCE 2012)

#### ☆国際交流

- ・田村昂作: 化学系大学院生交換プログラム、韓国 POSTECH、金基文 研究室、ホスト分子 Cucurbituril に関する研究。
- ・田中秀林: IAESTE 海外インターンシップ、Environmental Assessment and Management, TUNISIA、日本における環境アセスメント及びマネジメント調査。
- ・壹岐伸彦: 共同研究、Harvard Medical School, Massachusetts General Hospital、P. Caravan 教授、磁気共鳴イメージングコントラスト剤および PARACEST 試薬開発。

#### ☆受賞

- ・第 9 回ホストゲスト化学シンポジウム、ポスター賞「*d*<sup>8</sup> 遷移金属—ラジカル配位子錯体の水素結合生成に基づく近赤外吸収アニオンセンシング」和田祥太郎 (M2)
- ・みちのく分析科学シンポジウム 2012、優秀ポスター賞「Al および Ga—アピゲニン錯体を用いた蛍光光度定量法における機能性媒体としての界面活性剤ミセルの効

果」唐島田 龍之介 (M2)

- ・40th International Conference on Coordination Chemistry, Special poster award, “Self-assembly of Thiacalix[4]arene and Ln<sup>III</sup> to Kinetically Stable Complexes”, 壹岐伸彦
- ・第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、優秀ポスター発表賞「8-ヒドロキシ-7-ヨード-5-キノリンスルホン酸-界面活性剤ミセル発光増感システムを用いた微量鉛 (II) の定量及び発光機構の検討」菅原かおり (M2)
- ・第 2 回 CSJ 化学フェスタ 2012、優秀ポスター発表賞「アピゲニン—界面活性剤ミセル系分析システムを利用した Al および Ga イオンの高感度蛍光光度定量法の開発」唐島田 龍之介 (M2)
- ・Sendai Symposium on Analytical Sciences 2012、ポスター賞 Best Presentation Award, “Anion-sensing ability of *o*-diiminobenzosemiquinonato-*d*<sup>8</sup> metal (II) complexes based on switching of near-infrared absorption via hydrogen bonding,” 和田祥太郎 (M2)

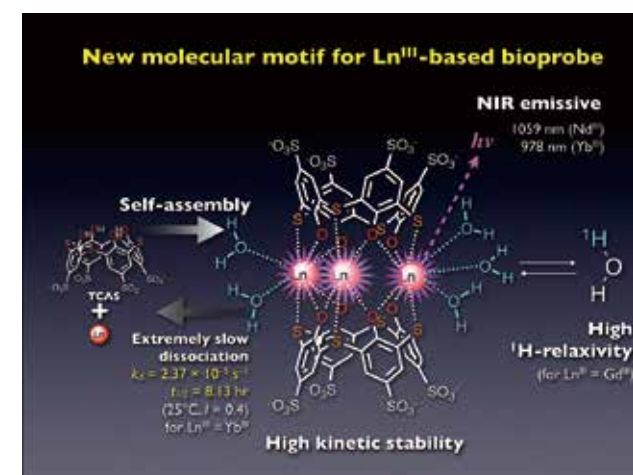


Figure 1. Self-assembled formation of Ln<sub>3</sub>TCAS<sub>2</sub>, providing promising functions such as NIR emission and <sup>1</sup>H relaxivity for bio-imaging probes.

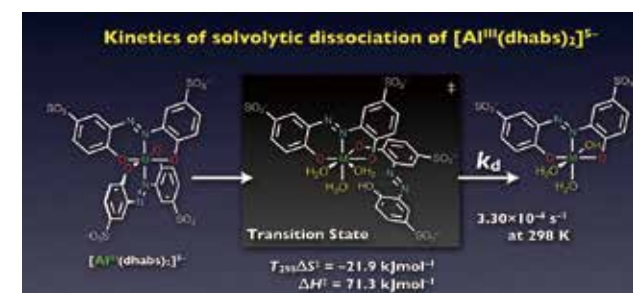


Figure 3. An example of solvolytic dissociation reaction, the mechanism of which was clarified with VT-CER.

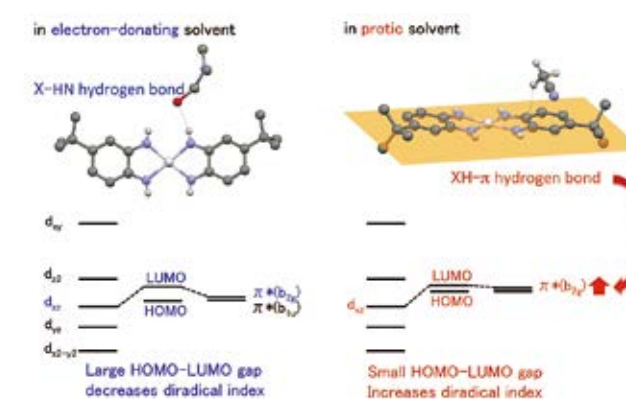


Figure 2. Interpretation of solvent effect on the singlet diradical index.