

環境に適合する 高次機能物質システムの創成

Design of environmentally benign molecular systems with high functionality



教授 壹岐 伸彦
Professor
Nobuhiko Iki



助教 唐島田 龍之介
Assistant Professor
Ryunosuke Karashimada



The ultimate goal of this division is to establish a scientific discipline in designing environmentally benign molecular systems exhibiting high functionality such as separation, sensing, imaging, catalytic conversion of substances and so on. Choices of the components such as metal ion, ligand, and “chemical field” is of key importance to build simple yet functional systems. Currently, we are studying the following systems: (1) multi-nuclear lanthanide complex with thiacalixarene (TCA) having luminescence and magnetic functions, (2) theranostic probe consisting of d8-metal ion and radical ligands, (3) kinetic differentiation (KD) mode separation and detection systems for ultra trace metal ions, (4) protein-metal ion conjugates. In 2016, the following achievements should be described in particular. For item 3, refer to the activity of Environmental Analytical Chemistry.

1. Self-assembly of tri-lanthanide cluster complex with TCA
2. f-f Communication on hetero-lanthanide cluster on TCA ligand
3. Theranostics for cancer on the basis of diradical complexes

研究成果

1. ランタニドクラスター錯体の自己組織化

ランタニド(Ln)はそのf電子に基づく発光や磁気的機能を有する。このためLn錯体は発光プローブやMRI造影剤として多用される。しかし一般的に錯体は1個のLnとそれを囲い込む配位子とから構成される。一方我々はチアカリックスアレーン(TCA)の簡便な合成法を見いだして以来、その機能開発に従事してきた。これは従来のカリックスアレーンとは異なり架橋硫黄を有しているため、総計8個の配位原子O₄S₄を有する。最近、Lnの一種NdとYbとTCAとを水溶液中で長時間反応させると高次の錯体Ln₃TCA₂を自己組織的に形成することを見いだした。本年はLn系列全体についてTCAとの錯形成挙動を精査した。いずれのLnについても始めに1:1錯体Ln₁TCA₁が生成し、ついで

Ln₁TCA₁同士が結合し2:2錯体Ln₂TCA₂を生成し、最終的にそこにLnが結合してLn₃TCA₂を生成した(Fig.1)。この自己組織化は非常に遅く、完了するのに1~4日かかった。Lnの種類や反応pHによって微量の副生成物(Ln₁TCA₁, Ln₂TCA₂およびLn₄TCA₂)が見られた。これらはLn-TCA化学種の安定性、配位水分子やLnイオンの大きさで解釈できた。Gd₃TCA₂水溶液についてXAFS解析を行い、そのLn配位構造を明らかにした。Ln₃TCA₂はランタニドクラスターを有するユニークな発光プローブやMRIやCEST造影剤として期待される(*Eur. J. Inorg. Chem.*, **2016**, 5020)。

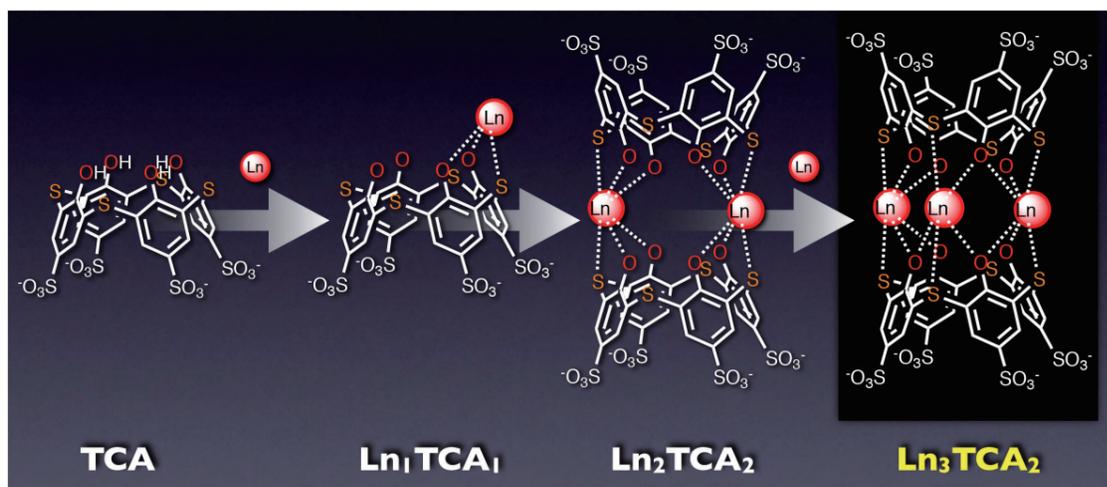


Fig.1 Self-assembly process of Ln₃TCA₂ complex

2. 異核ランタニドクラスターにおける f-f communication

無機発光材料の領域では母材に複数の異種ランタニド(Ln, Ln')をドープし、それら間でのエネルギー移動すなわちf-f communicationを利用したアップコンバージョン(UC)やダウンコンバージョン(DC)、ダウンシフティング(DS)などの発光機能の高性能化がなされてきた。Ln-Ln'間の相互作用はその距離に依存するが、それは統計的に分布したもので制御されたものではない。一方錯体化学ではLn-Ln'対の距離は明確に制御でき、近接させることが可能である。しかし配位子の高エネルギー振動による失活によって錯体におけるf-f communicationの観測は難しい。我々は上記1のXAFSの結果と結晶構造からLn₃TCA₂クラスターでのLn間距離を3.57および4.75 Åと見積もった。これは過去に報告されたLnクラスターの中でもかなり近接しており、高効率なf-f communicationが期待できる。そこでTb-Yb-TCA混合系でTb_{3-x}Yb_xTCA₂ (x = 1, 2)を形成させた。その結果Tb→Ybエネルギー移動を観測することに成功した(Fig.2)。x = 0, 3の同核錯体との混合系ではあるが、見かけのエネルギー移動効率は0.45となった。これにより配位子励起の場合のYb中心発光強度がYb₃TCA₂に比べTb_{3-x}Yb_xTCA₂ (x = 1, 2)の方が向上しDSに成功した。以上のことからLn₃TCA₂はf-f communicationを誘起するプラットフォームであることが示された。今後、その他のLn種にLn-Ln'対の組み合わせを拡張し、UC, DC, DSに挑戦する計画である(*Chem. Commun.*, **2016**, 52, 3139)。

3. 近赤外吸収ジラジカル錯体のがんセラノスティクスに向けた検討

環境分析化学分野のページに記した。

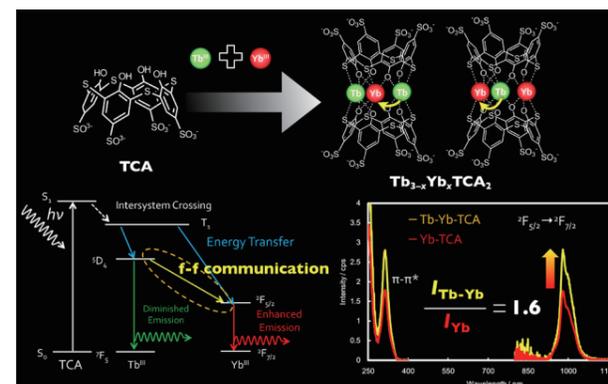


Fig.2 Tb-Yb-TCA complex enabling f-f communication

著書 (分担執筆)

1. Chap. 13, Thiacalixarenes, N. Iki, In: Neri P, Sessler LJ, Wang M-X, editors. Calixarenes and Beyond. Springer International Publishing; 2016. p. 335-362.
2. クリスマス分析化学 原書7版 I. 基礎編「第9章 錯形成反応と滴定」、「第10章 重量分析と沈殿平衡」丸善出版(株)。

シンポジウム・セミナーの主催

1. Symposium MD7: Advances in Lanthanide Materials for Imaging, Sensing, Optoelectronics and Recovery/Recycling, 2016 MRS Spring Meeting & Exhibit (Phoenix, AZ, USA).
2. 分離機能とセンシング機能の化学セミナー2016、東北大学金属材料研究所、3月12日。

受賞

1. 環境科学研究科 研究科長賞、D3 唐島田龍之介、3月25日。
2. みちのく分析科学シンポジウム、ポスター賞、「チアカリックスアレーン-ランタニド多核錯体の解離反応速度論」M2 多川友哉、10月22日。
3. 第6回 CSJ 化学フェスタ2016、優秀ポスター賞、「キャピラリー電気泳動反応器(CER)を利用した酵素-阻害剤複合体の解離速度論解析」M1 笹木友美子、11月14日。

招待・依頼講演

1. Lanthanide Clusters Assembled by Thiacalixarene, N. Iki, Rare Earths 2016 in Sapporo, 札幌, 6月6日。
2. 金属錯体の協働性に着目した分析試薬設計, 壹岐伸彦, 日本分析化学会 第65年会, 札幌, 9月16日。
3. Heterotrinary Cluster Complex based on Thiacalixarene Enabling f-f Communication, R. Karashimada, ICET2016 (International Conference on Engineering and Technology), 富山, 10月13日。
4. 柔軟な骨格を持つ配位高分子を基盤とした分離・センシング機能材料の開発, 鈴木敦子, みちのく分析科学シンポジウム2016, 仙台, 10月22日。
5. Capillary Electrophoresis as a Versatile Tool to Characterize Complexes in Aqueous Solutions, N. Iki, 16th Asia-Pacific International Symposium on Microscale Separations and Analysis (APCE2016), Johor Bahru, Malaysia, 11月9日。
6. CEの解き明かす溶液内分子複合体の熱力学的・速度論的描像, 壹岐伸彦, SCE 2016, 徳島, 11月10日。

特筆すべき業績

Scientific papers on coordination chemistry of lanthanide thiacalixarene cluster complexes and Schiff-base lanthanide complexes. Book chapters on calixarene chemistry and analytical chemistry. Three post graduate students awarded.