

# 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



Group Photo

当研究分野では分離、センシング、イメージング、触媒機能など高い機能と同時に環境適合性を併せ持つ「環境分子」を創製する。具体的には金属イオン、配位子、化学的な「場」の設定が鍵となる。現在主に、(1) 発光・磁気機能を有するチアカリックスアレーン-ランタニド多核錯体の創製、(2) d8 金属-ジラジカル錯体からなるセラノスティクス薬の開発、(3) 超微量金属イオンの速度論的識別モード分離分析法の開拓、(4) タンパク複合体の速度論に取り組んでいる。

The ultimate goal of this division is to establish a scientific discipline in designing environmentally benign molecular systems that exhibit high functionality, such as separation, sensing, imaging, and catalytic conversion of substances. The choice of components such as metal ions, ligands, and “chemical fields” is of key importance in building simple yet functional systems. We are currently studying the following systems: (a) a multi-nuclear lanthanide complex with thiacalixarene (TCA) with luminescence and magnetic functions, (b) a theranostic probe consisting of d8-metal ions and radical ligands, (c) kinetic differentiation (KD) mode separation and detection systems for ultratrace metal ions, and (d) protein-metal ion conjugates.

## 異核ランタニドクラスター錯体の精密分離

原子番号 57-71 (La-Lu) はランタニド (Ln) と呼ばれ、これらを中心金属として持つ Ln 錯体は化学的性質が似ているために分離分析が非常に難しい。本年、我々は Tb-Yb-TCA 混合系で生成する同核・異核 Ln クラスター錯体 ( $Tb_{3-x}Yb_xTCA_2$ ,  $x = 0-3$ ) の混合物の分離分析をキャピラリー電気泳動によって達成した。相互作用試薬としてポリエチレングリコール(PEG) を添加した泳動緩衝溶液で分析すると、6 つのピークが観測された (Fig. 1)。これらのピークは  $Tb_{3-x}Yb_xTCA_2$  ( $x = 0-3$ ) の 4 成分に加え、 $x = 1, 2$  の成分では直角二等辺三角形に配置される中心 Ln の配置異性体が存在し、これが分離したものと考えた (Fig. 1)。

この分離は Ln 錯体と PEG が会合体を形成し、この会合体の電気泳動移動度の差や会合定数の違いによって分離されたと考える。 $Tb_{3-x}Yb_xTCA_2$  ( $x = 1, 2$ ) は異核ランタニド間でのエネルギー移動、f-f communication を示し、これを利用した発光機能の高性能化が期待できる。この成果を利用し、発光機能の高性能化に最適な異核 Ln クラスター錯体の単離・探索に取り組む。

## Precise Separation of Hetero Lanthanide Cluster Complexes

A series of atomic number 57-79 (La-Lu) is called lanthanide (Ln). Separation of Ln complexes is difficult because the chemical properties of Ln complexes are very similar. Recently, we succeeded in the separation of a mixture of homo- and heteronuclear Ln cluster complexes ( $Tb_{3-x}Yb_xTCA_2$ ,  $x = 0-3$ ) in a Tb-Yb-TCA ternary system by performing capillary electrophoresis. The mixture was separated into six peaks by the addition of polyethylene glycol (PEG) to the electrophoretic buffer (Fig.1). The complexes consist of four species ( $Tb_{3-x}Yb_xTCA_2$ ,  $x = 0-3$ ). However,  $x = 1$  and 2 species have configurational isomers because the  $Ln_3$  core aligns as an isosceles right triangle to give two different sites, resulting in  $x = 1$  and 2 species further separated as two peaks (Fig.1). The successful separation was likely caused by the association of the complexes and PEG molecules, which led to the difference in electrophoretic mobility of these complexes (Fig.2).  $Ln_{3-x}Ln'_xTCA_2$  ( $x = 1, 2$ ) has potential to enhance luminescence properties through a transfer of energy between hetero Ln-Ln' pairs, which is called f-f communication. We attempt to find good Ln-Ln' pairs to enhance the luminescence properties of heteronuclear Ln complexes.

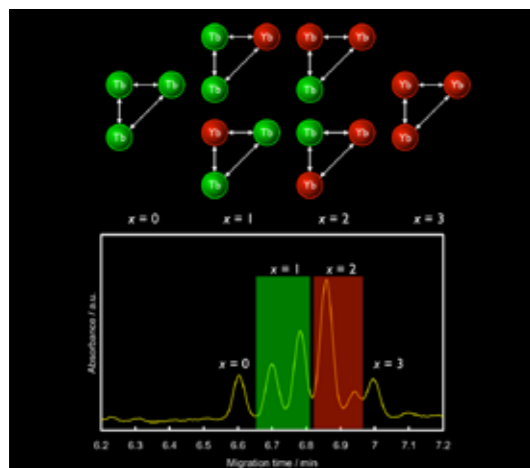


Fig.1 Arrangements of lanthanide ions in the homo- and heteronuclear complexes and the CE separation pattern

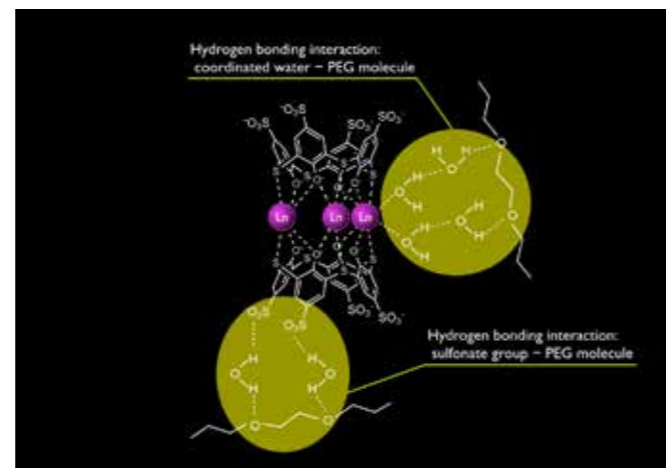


Fig.2 Schematic diagram showing interaction manner between PEG and the complex.

## カリックスアレーン被覆銀ナノ粒子-金属イオン系の示す多発色現象の発見

金属ナノ粒子 (NP) の凝集に誘起される表面プラズモン (SPR) 吸収変化はセンシングに利用されている。しかし色調変化は一様で、銀 NP (AgNP) の場合は黄色から赤色系となる。我々はカリックス [4] アレーン-p-テトラスルホン酸で被覆した AgNP の水溶液 (pH 10.0) に  $10^{-5}$  M の金属イオン ( $Cd^{II}$ ,  $Tb^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Pb^{II}$ ,  $Zn^{II}$ ,  $Co^{II}$ ) を添加すると、その種類によって黄、橙、紫、緑など多発色を呈することを発見した (Fig. 3)。溶液から得られた試料を TEM 観察し、金属水酸化物結晶表面に AgNP が集積している領域が存在することを見いだした。またその大きさや量が SPR 吸収帯の位置や強度と関連することから、それが多発色の原因であると考察している (*Anal. Sci.* 2017, 33, 1141.)。

## 白金 (II) ジラジカル錯体の幾何異性体のキャピラリー電気泳動分離

環境分析化学分野のページに記した。

## その他の業績

- ・第 37 回キャピラリー電気泳動シンポジウムの主宰
- ・Hot Article Award, Analytical Sciences 受賞
- ・平成 29 年度科学研究費助成事業審査委員表彰受賞

## Multi-coloration of Calixarene-coated Silver Nanoparticles for the Visual Discrimination of Metal Elements

Upon mixing with metal ions such as  $Cd^{II}$ ,  $Tb^{III}$ ,  $Cu^{II}$ ,  $Ni^{II}$ ,  $Pb^{II}$ ,  $Zn^{II}$ , and  $Co^{II}$  at pH 10.0, solutions of silver nanoparticles (AgNPs) coated with calix[4]arene-p-tetrasulfonate (CAS-AgNP) exhibited multi-coloration from yellow to orange, violet, and green, depending on the metal elements present, which allowed for visual discrimination of the ions. This is contrary to the AgNP sensors, which exhibited a uniform color change from yellow to red upon binding of receptor molecules to an analyte at the surface of AgNPs. The TEM images of the samples obtained from the resultant solution showed two regions. First, in one region CAS-AgNPs assembled on the surface of the metal hydroxides. The size of the hydroxide crystals varied from 50 to 200 nm based on the type of metal element present, and roughly correlated with the extinction band of the aggregated AgNPs. Second, there was an amorphous region in which CAS-AgNPs dispersed randomly. The difference in the amount of the crystal region and the area seemed to lead to the multi-coloration (*Anal. Sci.* 2017, 33, 1141.)

## Capillary Electrophoretic Separation of cis/trans Isomers of Diradical Platinum(II) Complexes Using $\beta$ -Cyclodextrins as a Selector

Described in the section for the Division of Environmental Analytical Chemistry.

## Achievements other than research

- ・Organized the 37<sup>th</sup> Symposium for Capillary Electrophoresis
- ・Hot Article Award, Analytical Sciences
- ・Award for JSPS KAKENHI Reviewer

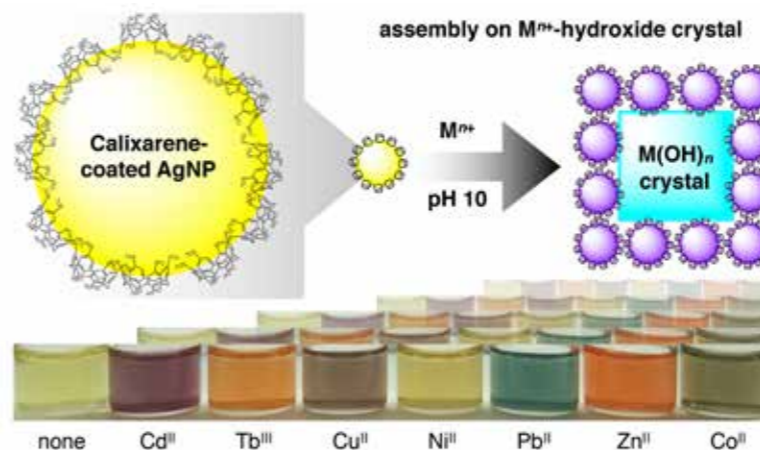


Fig.3 Multicoloration of calixarene-coated Ag nano-particles