

環境系・生体系物質計測への展開を目指した新しい化学分析モチーフの開発

Development of Chemical Motifs for Environmental and Biomedical Analysis



教授 壹岐 伸彦
Professor
Nobuhiko Iki



助教 鈴木 敦子
Assistant Professor
Atsuko Masuya-Suzuki



助教 唐島田 龍之介
Assistant Professor
Ryunosuke Karashimada



Group Photo

当研究室では、環境や医療分野における課題を解決することを目指し、分子認識に基づく新しい分析手法の開発を行っている。分子認識化学に基づき新しい化学モチーフを開発し、実際の分析手法に応用していくことは、分析技術の飛躍的な発展につながると考えている。今年度は、1. ランタニド錯体の選択的結晶化、2. 異核複核ランタニド-チアカリックスアレーン錯体の選択的生成、3. 発光材料化に関する成果を得た。

The aim and goal of this division is to develop analytical methods based on molecular recognition, which provides solutions for environmental problems and tasks in medicine. We believe that breakthroughs in analytical technology will be facilitated through the development and application of chemical motifs capable of recognizing materials and through the establishment of methodology for separation/preconcentration and detection/determination methods for materials of environmental and biological importance. Among such chemical motifs that we studied this year, three examples will be described. 1. Selective Crystallization of Heavy Lanthanide Complexes, 2. Selective Synthesis of Heteronuclear Lanthanide Cluster Complex, and 3. Environmentally Benign Preparation of Luminescent Materials.

構造柔軟性を持つ配位子を用いた重ランタニドの選択的結晶化

ランタニドは発光体、磁性体、触媒、医療用診断剤などの先端的应用において重要な役割を果たしている。近年のランタニドの利用の増加に伴い、リサイクルの必要性が高まっている。ランタニドは溶液及び固体において3価のイオン(Ln(III))として存在することが多く、Ln(III)イオン同士の化学的性質は類似している。そのため、異なるLn(III)イオンを相互に分離しリサイクルすることは容易でない。本研究では、構造柔軟性を持つシッフ塩基配位子(H₃L)とLn(III)から成る錯体の結晶化を調査した。その結果、Ln(III)の種類に応じて生成する結晶の構造が大きく変化することが分かった(Fig.1)。La(III)-Nd(III)では錯体の結晶が生成せず、Sm(III)-Er(III)では多孔性配位高分子(PCP)、Tm(III)-Lu(III)では単核錯体LnLが生成する傾向がある。さらに、Nd(III)が共存する条件下で重ランタニドであるEr(III)、Tm(III)、Lu(III)の結晶化を行うと、Er(III)、Tm(III)、Lu(III)がそれぞれ高選択的に結晶化することを見出した(Fig.2)。今後、この結晶化プロセスを最適化し、種々の組み合わせのLn(III)の相互分離へ展開することを目指す。

Selective crystallization of heavy lanthanide using conformationally flexible ligand

Lanthanides play crucial roles in advanced materials, such as luminescent and magnetic materials, catalysts, and diagnostic agents. A growing interest in the use of lanthanides makes it more important to recycle them. Lanthanides often adopt trivalent states (Ln(III)) in both solution and the solid state. Due to the chemical similarities between the Ln(III) ions, mutual separation and recycling of these ions are difficult. In this work, we studied the crystallization of the Ln(III) complexes with a tripodal Schiff base ligand (H₃L). The obtained structure largely depended on the Ln(III) ions (Fig.1). No crystals were obtained for La(III)-Nd(III). The crystallization for Sm(III)-Er(III) gave porous coordination polymers (PCP). Discrete complexes (LnL) were formed for Tm(III)-Lu(III). Furthermore, we found that the crystallization of heavy lanthanides (Er(III), Tm(III), and Lu(III)) in the presence of Nd(III) selectively gave the crystals discrete of Er(III), Tm(III), and Lu(III) complexes, respectively (Fig. 2). Further studies on the optimization of the crystallization process are now underway to achieve the mutual separation of the various combinations of the Ln(III) ions.

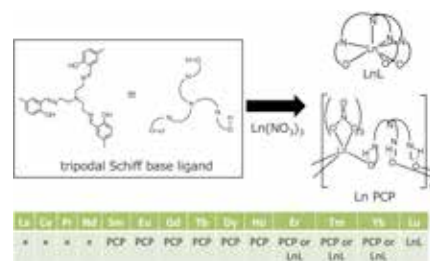


Fig.1 Crystallization of Ln(III) complexes with a tripod Schiff base ligand (H₃L).

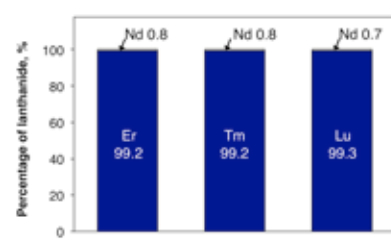


Fig.2 Percentage of Ln(III) in LnL which was crystallized in the presence of Nd(III) and Ln(III) (Ln = Er or Tm or Lu).

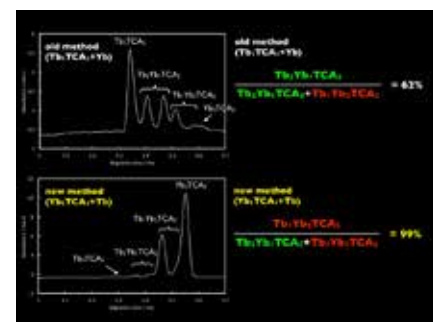


Fig.3 Electropherogram for sample by old and new selective synthesis method

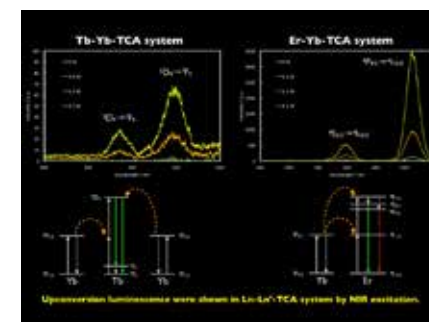


Fig.4 Luminescence spectra by NIR excitation for Tb-Yb-TCA and Er-Yb-TCA systems

異核ランタニド-チアカリックスアレーン錯体の選択的合成法の改良とアップコンバージョン発光

異核ランタニド(Ln, Ln')を中心金属に持つ異核ランタニド錯体において、ランタニド間のエネルギー移動による新たな発光機能(アップコンバージョン、ダウンコンバージョン)が注目されている。我々は昨年、チアカリックスアレーン(TCA)とTbの錯形成において生成する中間体のTb₁TCA₁を分取し、ここにYbを添加することで生成する4種類の異核錯体の中でTb₂Yb₁TCA₂の割合を増やすことができたがその割合は62%であった。今回、Yb₁TCA₁を分取し、Tbを添加することで4種の異核錯体の内、Tb₁Yb₂TCA₂の割合を99%まで向上できた(Fig. 3)。これはLnの種類によって錯体の生成・解離の速度が異なるため、Lnとの錯形成の順序を変えることで割合を向上させることができたと考える。また、Ln_{3-x}Ln'_xTCA₂(x = 0-3)においてTb-YbあるいはEr-Ybの系で972 nmの近赤外励起により、それぞれ可視領域にアップコンバージョン発光を観測した(Fig.4)。TCAを配位子として用いることで異核錯体を選択的に合成することやアップコンバージョンを実現できることを見出した(特許出願中)。

環境負荷の少ないランタニド発光材料の合成法

水溶性の発光性チアカリックスアレーン錯体Tb₃TCA₂をデキストラン系イオン交換体と混合するだけで簡易かつ非可逆的に錯体を固体材料化することに成功した(Fig.5)。発光性能に優れ、寿命は1.2 msと長く量子収率は45%と高効率であった。金属複合酸化物を母材とするランタニド発光材料の弱点(製造に高温が必要、励起効率の低い金属の直接励起に依存)を回避でき、その意味で環境負荷の低い材料である(Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019, Vol.92, No.11, 1847-1852. 同誌優秀論文に選定)。

Improvement of Selective Synthesis and Upconversion Luminescence of Heteronuclear Lanthanide-thiacalixarene Complex

Heteronuclear lanthanide complex has a potential for new luminescence property (upconversion, downconversion) by energy transfer between Ln centers. Last year, our laboratory succeeded in obtaining the ratio of Tb₂Yb₁TCA₂ in four kinds of heteronuclear Ln-TCA complexes (Ln_{3-x}Ln'_xTCA₂, x = 0-3) by selective synthesis, which involves preparation of intermediate, Tb₁TCA₁, and addition of another Ln, Yb. However, the ratio is 62%. In 2019, we were able to increase the ratio of Tb₁Yb₂TCA₂ to 99% by preparation of Yb₁TCA₁ and addition of Tb (Fig.1). This result was caused by the rate of the complex formation and dissociation constants in Ln species. On the other hand, Ln_{3-x}Ln'_xTCA₂ (x = 0-3) can exhibit upconversion luminescence by near-infrared excitation (972 nm) for Tb-Yb and Er-Yb systems (Fig.2). TCA is a ligand used to achieve the selective formation of heteronuclear complex and upconversion luminescence.

Environmentally Benign Preparation Method of Lanthanide Luminescent Materials

Water-soluble luminescent complex of thiocalixarene, Tb₃TCA₂, was conveniently and irreversibly immobilized onto a dextran-based ion-exchanger to afford a luminescent material. The material exhibited long-lived luminescence (1.2 ms). In addition, the luminescent quantum yield was 45%, suggesting highly efficient overall luminescence processes. The method circumvent disadvantages (e.g., high temperature required for processing and low efficiency in the excitation) of conventional materials such as Ln-doped metal oxides. In this sense, the method is environmentally benign. (Reported in Bull. Chem. Soc. Jpn. 2019, Vol.92, No.11, 1847-1852 as a Selected Paper.)

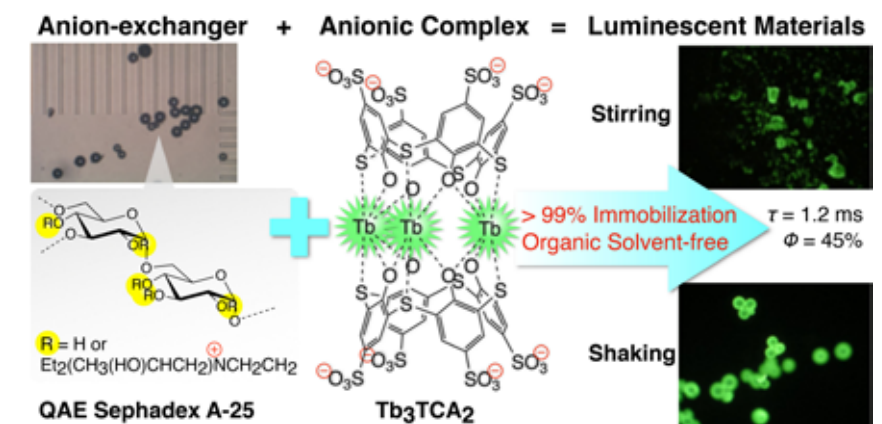


Fig.5 Preparation of luminescent materials by electrostatic immobilization of Tb-TCA onto dextran.