

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。今年度得た主な成果の中から以下の2点について報告する。1. Tb₁Yb₂TCA₂ 錯体の発光特性、2. 結晶化に基づく高度で簡素な Nd/Dy 分離法。

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, two examples will be described: 1) The luminescence properties of Tb₁Yb₂TCA₂ complex, 2) Highly selective and simple Nd/Dy separation method based on crystallization.

Tb₁Yb₂TCA₂ 錯体の発光特性

複数のランタニド (Ln) を持つ多核 Ln 錯体は Ln 間でのエネルギー移動が期待できる。我々はチアカリックスアレーン (TCA) を配位子として単一の異核 Ln 錯体 (Tb₁Yb₂TCA₂) の選択的合成に成功し、発光特性と Ln 間エネルギー移動を調査した。発光スペクトルにおいて、Tb₁Yb₂TCA₂ 錯体は中心 Ln (Tb, Yb) の f-f 遷移に由来する2種類の発光スペクトルを示した。同濃度の同核錯体 (Ln₃TCA₂) と比較して発光強度が大きく異なり、Ln = Tb では約 0.08 倍 (Tb 当たり約 0.24 倍) に減少し、Ln = Yb では約 1.39 倍 (Yb 当たり約 2.09 倍) に増加していた (Fig.1)。さらに、Tb₁Yb₂TCA₂ 錯体の Tb 発光の寿命は 0.85 ms と、Tb₃TCA₂ 錯体の 1.15 ms と比較して減少しており、この寿命の違いから Tb → Yb エネルギー移動効率が 26% と明らかになった (Fig.2)。以上より、Tb₁Yb₂TCA₂ 錯体の発光特性および Tb → Yb エネルギー移動の存在を明らかにした (分析化学, in press)。

結晶化に基づく高度で簡素な Nd/Dy 分離法

ネオジム磁石には、ネオジム (Nd) と共に希少なジスプロシウム (Dy) が含まれる。現代技術におけるネオジム磁石の利用が増加する一方、Dy の供給リスクが近年懸念されており、ネオジム磁石スクラップから Dy を回収することが注目されている。同じランタニド系列に属す

The luminescence properties of Tb₁Yb₂TCA₂ complex

Polynuclear lanthanide (Ln) complex can show energy transfer between Ln centers. Our laboratory succeeded in the synthesis of a single heteronuclear complex (Tb₁Yb₂TCA₂) using thiacalix[4]arene-*p*-tetrasulfonate (TCA) ligand and investigated the luminescence properties of the Tb₁Yb₂TCA₂ complex. The emission spectra of Tb₁Yb₂TCA₂ complex exhibited two types of f-f transition of Ln (Tb and Yb) centers. The Tb luminescence was diminished about 0.08 times (0.24 times per Tb) and the Yb luminescence was enhanced about 1.39 times (2.09 times per Yb) as compared to Ln₃TCA₂ complex at the same concentration (Fig.1). In addition, the lifetime of Tb luminescence for Tb₁Yb₂TCA₂ (0.85 ms) was shorter than that of Tb₃TCA₂ (1.15 ms), allowing estimation of the Tb→Yb energy-transfer efficiency to be 26% (Fig.2). According to the above results, we revealed the luminescence properties and Tb→Yb energy transfer for Tb₁Yb₂TCA₂ complex (*BUNSEKI KAGAKU*, in press).

Highly selective and simple Nd/Dy separation method based on crystallization

Neodymium magnets contain highly scarce dysprosium (Dy) as well as neodymium (Nd). Despite growing use of Nd magnets in modern technology, serious concerns about the Dy supply chain exist. Therefore, interest in recovery of Dy from Nd magnet scrap is significant. Generally, both Nd and Dy elements adopt trivalent oxidation states in the solution.

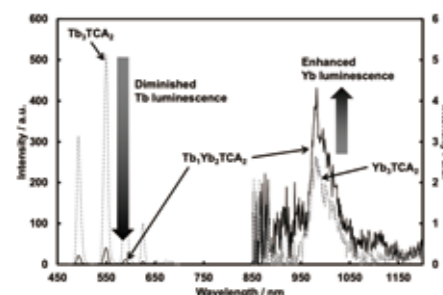


Fig.1 Emission spectra for Tb₃TCA₂, Tb₁Yb₂TCA₂, and Yb₃TCA₂.

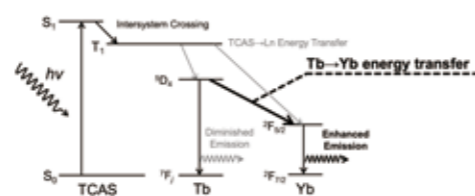


Fig.2 Energy diagram for Tb₁Yb₂TCA₂.

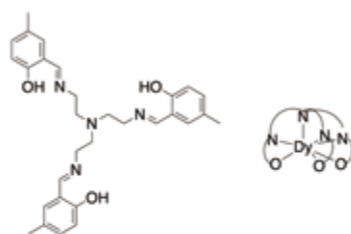


Fig.3 Structure of tripodal Schiff base ligand and outline drawing of the Dy complex.

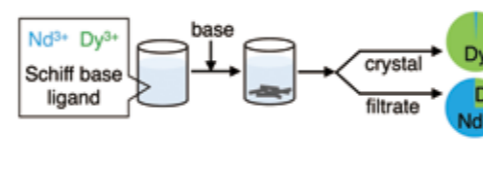


Fig.4 Representation of the selective crystallization procedure.

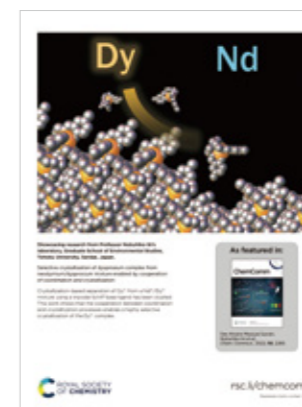


Fig.5 Back cover of ChemComm.



Fig.6 Certificate of Shigeru Terabe Award.

る Nd と Dy は溶液中で 3 価の酸化状態をとり、互いに類似した化学的性質を示すため分離することが難しく、高度で簡素な Nd³⁺/Dy³⁺ 分離法を開発することが望まれている。今回、我々は三脚型シッフ塩基 (Fig.3, 左) を配位子として用い、Nd³⁺ と Dy³⁺ を含む溶液から一段階で Dy³⁺ 錯体 (Fig.3, 右) の結晶を 99% の純度で回収できることを示した (Fig.4)。従来の分離法で必要であった多段階の分離プロセスが不要であり、配位子の合成も簡易であることから、この方法は高度で簡素な Nd³⁺/Dy³⁺ 分離法として、ネオジム磁石スクラップからの Dy 回収への展開が期待できる (*Chem. Commun.*, 2022, **58**, 2283–2286, outside back cover)。

その他の活動

- (シンポジウムの主催)
 - ・第 81 回分析化学討論会 シンポジウム「SDGs と分析化学」、オンライン、5 月 22 日
- (化学教育事業の主催)
 - ・第 43 回教師のための化学教育講座、オンライン、8 月 10・11 日
 - ・第 4 回 ジュニア化学への招待 ~楽しい化学実験室~ 「ケミカルライトをつくらう」仙台市科学館、12 月 4 日
- (受賞)
 - ・化学系学会東北大会 ポスター賞 「Development of near-infrared-absorbing Pt^{II} complexes toward cancer photothermal therapy agents」D2 澤村瞭太、10 月 2 日
 - ・日本分析化学会 第 70 年会 若手ポスター発表賞、「がんの中性子捕捉療法を志向した Gd(III)-チアカリックスアレーン錯体搭載アルブミンナノ粒子の創製」M2 小宮未来、9 月 23 日
 - ・日本分析化学会 電気泳動分析研究懇談会、第 8 回 寺部茂 賞、「CE 分離に基づく金属錯体・分子複合体の速度・機能・構造解析」、壹岐伸彦、12 月 10 日

The similar chemical properties of these ions impede their separation. In this context, it is desirable to develop a highly selective and simple Nd³⁺/Dy³⁺ separation technique. In this work, we showed that a using a tripodal Schiff base ligand enabled a one-step crystallization of the Dy³⁺ complex with 99% Dy³⁺ purity from the Nd³⁺ and Dy³⁺ mixture. This simple separation procedure without multistep separation processes, in addition to the simplistic ligand synthesis, could become a highly selective and simple Nd³⁺/Dy³⁺ separation system for the Dy recovery from the Nd magnet scrap. (*Chem. Commun.*; 2022, **58**, 2283–2286, outside back cover)

Other Activities

- [Symposium organizer]
 - ・81st Analytical Chemistry Conference Symposium, “Sustainable Development Goals and Analytical Chemistry,” online, May 22
- [Organizer of chemistry education-related projects]
 - ・The 43rd Chemistry Education Course for Teachers, online, August 10-11
 - ・The 4th Invitation to Chemistry for Juveniles, “Let’s Make a Chemical Light,” Sendai City Science Museum, December 4
- [Awards]
 - ・Poster Award, Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies, “Development of near-infrared-absorbing Pt^{II} complexes toward cancer photothermal therapy agents,” Ryota Sawamura (D2), October 2
 - ・Young Poster Award, 70th Annual Meeting, Japan Society for Analytical Chemistry, “Creation of Gd(III)-Thiacalixarene Complex-Installed Albumin Nanoparticles for Cancer Neutron Capture Therapy,” Miku Komiya (M2), September 23
 - ・The 8th Shigeru Terabe Award, Division of Electrophoresis, Japan Society for Analytical Chemistry, “Analysis of kinetics, functions, and structures of metal and molecular complex systems by using CE,” Nobuhiko Iki, December 10