

令和 5 年 4 月 28 日現在

機関番号：24405

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05529

研究課題名(和文)ランタノイド錯体の近赤外吸収を利用したケモメトリックス法の開発

研究課題名(英文)Development of Chemometrics Method using Near-IR Absorption of Lanthanide Complex

研究代表者

篠田 哲史 (SHINODA, SATOSHI)

大阪公立大学・大学院理学研究科・教授

研究者番号：00285280

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ランタノイドイオンのf電子遷移に基づく近赤外吸収がランタノイドイオンに結合した分子やイオンの種類によって微細な変化を生じることから、これを利用した近赤外分光とケモメトリックスを活用した化学分析法を提案している。本研究では、従来測定が困難であった水溶液に対する分析法を開発するため、ランタノイドイオンを固相に担持し近赤外分光に適用することを目指した。種々の固相担体やその調製方法を検討した結果、人工ゼオライトにカチオン交換法でランタノイドイオンを導入した素材が有効であることを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近赤外分光法は物質透過性の高い近赤外光とケモメトリックスを用いた非破壊検査法として優れた分析手段であるが、感度の低さにより対象に制限が大きい。本研究で提案しているランタノイドイオンをプローブとした近赤外分光は電子遷移という強い吸収を利用することにより、基質の検出感度の向上が図れるとともに、直接検出が難しい単原子イオンなど観測対象を拡大することができる。固相にランタノイドイオンを担持することにより、より実用的な分析手段とし、アミノ酸などの有機酸を即時に定量可能な新しい分析法につなげることを目指している。

研究成果の概要(英文)：Since near-infrared absorption based on f-electron transitions in lanthanide ions sensitively changes its shapes depending on the types of the bound molecules and ions, chemical analysis methods utilizing near-infrared spectroscopy and chemometrics is proposed. In this study, in order to develop an analytical method for aqueous solutions, which has been difficult to measure with the previous solution systems, we aimed to support lanthanide ions on a solid phase and apply them for this spectroscopy. As a result of investigating various solid-phase carriers and their preparation methods, we found that an artificial zeolite with lanthanide ions introduced by the cation exchange method is quite effective for this purpose.

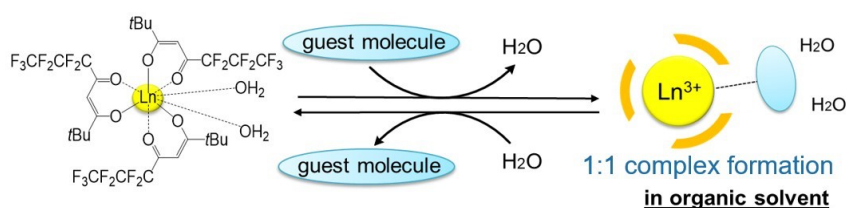
研究分野：錯体化学・分子認識化学

キーワード：近赤外分光 ランタノイド アミノ酸 ケモメトリックス ゼオライト 定量分析

1. 研究開始当初の背景

近赤外(NIR)分光法は赤外(IR)分光法と同様の測定装置を利用した吸光分析であるが、近赤外光は赤外光に比べて物質に対する透過性が高いため、主に食品や医薬品などの非破壊検査法として品質管理手段の一つとして実用化されている。測定対象は主に有機分子の分子振動に由来する吸収線であるが、近赤外領域に現れる吸収は各振動モードの高次倍音や結合音であるため、吸収の帰属が難しく、また混合物では多くの吸収が重なり合うことから、通常ケモメトリクス(多成分解析)を適用することにより目的物質の濃度情報を取り出している。近赤外分光法の一歩の弱点は本質的に光吸収強度が弱いことによる測定感度の低さである。これにより低濃度の基質の検出が困難となり、また溶媒や他の混雑物による吸収の妨げなどもあるため、一般的な化学分析への応用は進んでいない状況である。

研究代表者は、多くの三価ランタノイドイオンのf電子遷移がこの近赤外領域にシャープな吸収線として現れることに着目し、これを基質の高感度検出に利用する研究を行ってきた。ランタノイドイオンには多くの陰イオンやカルボキシル基や水酸基など金属配位子となりうる官能基をもつ分子が強く結合する性質があるが、それに伴う配位子場(ランタノイドイオン周りの電子密度分布やその対称性)の変化によって、ランタノイドイオンが吸収する近赤外光のエネルギーやその強度、吸収線の本数などが鋭敏に変化する。このスペクトル変化を近赤外分光により検出することによって基質の種類や濃度などを知ることができる。



このランタノイドイオンをいわゆる「分子プローブ」として間接的に基質の情報を獲得する手法は、ランタノイドイオンと相互作用可能な基質に対象が限られるというデメリットはあるが、(1)感度の飛躍的な向上が可能、(2)有機物の振動に由来する吸収が弱い高波数領域での観測が可能、(3)それ自体の近赤外吸収が困難な基質(振動をもたない単原子イオンや溶媒の吸収と重なり測定できない基質など)を測定することが可能、であるなど大きなメリットがある。

本研究以前には有機溶媒中で中性ランタノイド錯体を用いた溶液系で研究をすすめ、ランタノイド錯体と1:1錯体を形成可能な、有機酸アニオン、アミン類、無機アニオンに対して良好な成果を得ていた。基質によって異なるパターンを有するスペクトルが得られたため、多変量解析を用いて複数の基質の同時定量が可能であることも示している。

一方、水の添加を必要とするアミノ酸やその他の水溶性基質については、溶液内に存在する水自体の強い吸収が妨害になるとともに、ランタノイドイオンの水和による基質の配位阻害が原因で十分なシグナル応答が得られなかった。また溶液系での分析は精度が高いものの、試料調製や錯体合成に手間や費用がかかるため、実用性の面では不十分であった。そこで本基盤研究では、ランタノイドイオンを固相に担持した材料を新規に開発し、水溶性基質も適用範囲に含めた新しい分析手法の開発を目指した。

2. 研究の目的

主に次の4点を研究課題として、固相を利用した近赤外分析の具体的な実現方法を見出すことを目的とする研究を行なった。

(1) 近赤外分析に適した固相担体の探索

測定に必要な十分な量のランタノイドイオンを保持できる固相担体を探索する。

(2) 溶液法に匹敵する分析感度や再現性の確保

固体の測定においては反射測定も可能であるが、微量サンプルでの測定を考慮し、薄膜にすることにより、溶液と同じ透過法での測定を行うこととした。

(3) 水溶性基質の分析

固相が水に溶けない点を利用し、水溶液につけた後に乾燥させることで、水の影響を除いた測定を可能とする。配位に対する水の影響を明らかにし、水溶性基質の定量分析を実現する。

(4) 固相のメリットを活用した新しい分析応用の開発

固相の環境はランタノイドイオンへの配位にも大きな影響を与えると考えられる。溶液系との違いを明らかにし、固相ならではの化学分析法の開発を検討する。

3. 研究の方法

近赤外分光測定は Bruker 社の MPA (multi-purpose analyzer) を使用し、薄膜化した試料をセル室内に固定し、透過法によって吸光度を測定した。フーリエ変換を利用した測定方法であるため、1回の測定は数秒で終了するが、S/N比を向上させるために256回程度の積算を行なった。また、測定ごとのベースライン変動が避けられないため、1次微分したスペクトルを用いてデータ解析を行なった。分解能は 8 cm^{-1} に設定しているがランタノイドイオンのスペクトル変化は明瞭に観測される。

具体的な成果については4.で述べるが、「最適な固相の探索」と「再現性や感度の確保」について種々の方法を検討した。測定が可能なものについては「基質に対する応答性」が得られるかどうかについて検討した。また、固体状態では配位環境やその均一性に関して情報を得ることが難しいため、共同設備であるXPS (X線光電子分光法) を利用して実験を行なった。

4. 研究成果

(1) 固相担体の探索について

・ランタノイド錯体自体の薄膜化の検討

最も簡便な薄膜作成方法として、ガラス基板上にランタノイド錯体溶液を塗布して乾燥させた。ガラスの光透過性が高いこと、および錯体濃度が高いことから、薄膜でも溶液の場合と同様に綺麗な Yb^{3+} の吸収スペクトルが得られた。この薄膜に基質水溶液を接触させたが、反応性が悪く、明確な応答が得られなかった。また、薄膜自体の状態が乾燥状態や水分によって変化しやすく、再現性の良いデータが得られなかった。

・繊維への吸着による担持

濾紙のようなセルロース薄膜への分子を吸着させる方法は種々の試験紙にも利用されている。そこで、濾紙をランタノイド錯体溶液に浸けて担持を試みた。錯体は強く吸着されたが、紙自体による観測領域の光の透過度の減少が大きくなり、また濾紙上の担持量も少なかったことから、S/N比の悪いスペクトルしか得られなかった。装置導入からの年数が長く、光源の性能低下もあったことから、2023年度に光源と電源部の更新を行ったところ、スペクトルにやや改善は見られたものの、問題解決には至らなかった。

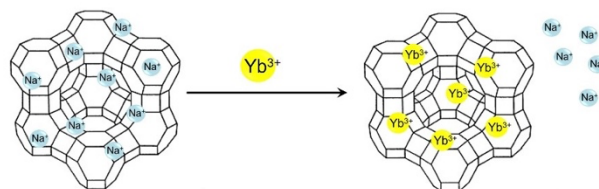
これに関連してセルロースナノファイバーを原料とする紙材料についても検討した。この紙は透明度が高く、かつ吸着面積も増大することから上記のS/Nの問題は見られなかったが、材料自体の構造安定性、特に水溶液につけた時の形状保持が困難であり、現時点では材料として不適であった。

・シリカゲルへの吸着による担持

シリカゲルに対してランタノイド錯体は非常に強く吸着し、どのような展開溶媒に対してもRf値がほぼ0であるため、吸着自体は容易に行うことができる。TLC板 (ガラス板にシリカゲルの薄層を塗布してあるクロマトグラフィー用) では担持できる錯体量が少なすぎたため、PLC板 (TLCに比べてシリカゲル層の厚みが大い分取用) を用いた。試料濃度が低いこととシリカゲル粒子による光散乱が大きいため、得られたスペクトルのS/N比は良くなかったが、測定可能なレベルであったため、担体候補の一つとして使用できることが判った。

・分子空孔を有する固体の利用

シリカゲルへの吸着量は十分ではなかったが、粒子系をさらに小さくする以外の方法として、分子内に空孔をもつゼオライト (アルミノシリケートの一種) に着目した。さまざまな空孔サイズをもつ天然および人工ゼオライトが多数知られているが、後にゲスト分子との反応させることを考慮して、最も大きな空孔を有する市販の人工ゼオライト (Y型) を選択して使用した。ゼオライトの骨格自体がアニオン性であるため、カチオン交換体としての利用方法が知られている。用意した Na^+ 型ゼオライトを Yb^{3+} 塩の溶液に加えて加熱し、イオン交換を行った後洗浄し、黄色に着色した Yb^{3+} 型ゼオライト粉末 (以降 Yb -ゼオライトと表記する) を調製した。調製した微粉末はIR測定で使用するKBr錠剤作成に用いるのと同じ治具でプレス成形することにより円形の半透明の薄膜を作成した。この粉末から薄膜を作成して測定した近赤外スペクトルでは溶液状態の時と同様の綺麗な Yb^{3+} 吸収スペクトルが観測できたことから、十分な量のイオン交換が進行したと考えており、その密度も近赤外スペクトル測定に十分であることが判った。現在、その交換量の定量やイオン状態の解析を進めており、現時点では最も有望な固相担体である。



(2) ゲスト分子・イオンに対する応答について

上記(1)で調製した種々の Yb^{3+} を含む固相を用いてゲストに対するスペクトル応答を検討した。ここではシリカゲルとゼオライトの系についての結果について述べる。

・シリカゲル担体での応答性

中性ランタノイド錯体(Nd-FOD, Yb-FOD)を吸着担持したPLC板にアニオン溶液(アセトニトリル溶液または水溶液)を滴下し、乾燥させた後に近赤外スペクトルを測定した。これらの錯体は溶液状態ではアニオンの配位に伴って顕著なスペクトル変化を与えるが、担体上では有意な変化が見られなかった。原因の詳細は不明であるが、錯体のアニオン配位部位にシリカゲル表面のシラノール基が強く配位してしまい、ゲストアニオンの配位を妨げていることも考えられる。用いたランタノイド錯体は溶液系での測定の目的に最適化されたものであるため、錯体構造を改良することにより、応答性の向上が期待される。例えば、EDTA型配位子の様により広い空配座が残るような錯体の活用も考えられる。

・ゼオライト担体での応答性

この系では空孔内への導入しやすさや Yb^{3+} 濃度の向上を図るため、単純な Yb^{3+} 塩を用いた。得られたYb-ゼオライトはシリカゲル担体の試料と比べて良好なS/N比のシグナルを与えたため、効率的に Yb^{3+} が導入できたと考えられる。イオン交換後もゼオライト内部には十分な空間が存在していると想定されることから、種々の無機アニオン水溶液を加えて応答を検討したがスペクトルの形状変化は見られなかった。フッ化物アニオンを添加した場合には、強度減少を伴う変化が観測されたが、これが Yb^{3+} への配位によるものか、シリカとの反応によるものかは未確認である。Cl⁻のように Yb^{3+} との相互作用が強いと考えられるアニオンでも変化が見られなかったことから、ゼオライト内部での Yb^{3+} 周りの環境についてはより詳細な検討が必要である。現在固体中のイオン分析やイオン交換時の各種イオンの定量などの検討を進めている段階である。

(3) まとめと展望

測定感度については固体状態でも表面積の大きな材料を用いることで十分な量のランタノイドイオンを担持することが可能であり、粒子の微細化や薄膜成形により、光の透過率を高めることができ、溶液状態と同様にS/N比の良いスペクトルが得られることが判った。固相を用いることにより、水の吸収の影響を排除できるため、水溶性基質に対しても分析できる可能性がある。ゲスト分子・イオンに対する応答はまだ十分に得られていないが、これは固体内部でのランタノイドイオンの状態解析が行えていない点が課題として挙げられる。今後定量分析や計算などを利用して解析を進める予定である。また固体内部での均一性についての検討も今後の課題である。

ゲストについてはアニオンだけでなく、中性リガンドなどについても今後対象を広げたい。発光性のランタノイドイオンを使うことにより、発光分析も可能になると考えられるため、近赤外分光法の開発と併せて、より多角的な利用方法を考案したい。現在最も有望と考えられるゼオライト系の材料であるが、単に表面積の大きな担体としてだけでなく、その分子サイズの空孔を利用した認識にも展開することが可能である。当初よりアミノ酸を分析のターゲットとしているが、側鎖の大きなアミノ酸は空孔に入らない可能性も高いため、アミノ酸に対する立体選択性を積極的に活用することも視野に入りたい。

固体を利用するメリットはその簡便性にあると考えている。ゼオライトと簡単なランタノイド塩から安価に調製可能であり、測定機器自体も一般分析に使用される汎用品であることから、十分に実用的な分析手段になりえると考えている。そのためにも適用可能な基質を明らかにしていくことが急務であると言える。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 T. Nakakoji, H. Sato, D. Ono, H. Miyake, E. Mieda, S. Shinoda, H. Tsukube, H. Kawasaki, R. Arakawa, M. Shizuma	4. 巻 11
2. 論文標題 One-pot analysis of enantiomeric excess of free amino acids by electrospray ionization mass spectrometry	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 36237-36241
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/d1ra06542d	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 篠田哲史	4. 巻 65
2. 論文標題 希土類錯体を近赤外分光プローブとする有機酸・アミンの微量成分分析	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ケミカルエンジニアリング	6. 最初と最後の頁 609-615
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 渡辺達也、三枝栄子、三宅弘之、篠田哲史
2. 発表標題 両親媒性希土類錯体の合成と水溶液中における増感発光
3. 学会等名 日本化学会第101春季年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 櫻井良輔、三枝栄子、三宅弘之、篠田哲史
2. 発表標題 キラルな希土類錯体を基盤としたd-f混合多核錯体の合成
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中西真祐、三枝栄子、篠田哲史、三宅弘之
2. 発表標題 アラニンメチルアミド部位を有する新規キラルサイクレン誘導体配位子とランタノイド錯体の合成
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 篠田哲史、有安智史、三枝栄子、三宅弘之
2. 発表標題 希土類錯体の近赤外分光を利用したアニオンの検出と多変量解析
3. 学会等名 第36回希土類討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 櫻井良輔、三枝栄子、三宅弘之、篠田哲史
2. 発表標題 キラルな希土類錯体を基盤とした d-f 混合多核錯体の合成
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 渡辺達也、三枝栄子、三宅弘之、篠田哲史
2. 発表標題 両親媒性希土類錯体の合成と水溶液中における増感発光
3. 学会等名 第37回希土類討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 上野眞子, 三枝栄子, 三宅弘之, 篠田哲史
2. 発表標題 機能性薄膜蛍光体を指向した自己集積型希土類錯体の薄膜化と蛍光特性
3. 学会等名 日本化学会 第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 鈴木理子, 三枝栄子, 三宅弘之, 篠田哲史
2. 発表標題 ソフトな配位子を有するランタノイド錯体の合成と光機能
3. 学会等名 日本化学会 第101春季年会
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------