

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 23 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2015

課題番号：25810081

研究課題名(和文)ジラジカル金属錯体を基盤とするマルチシグナリングカチオンセンサーの設計

研究課題名(英文)Development of multi-signaling cation sensor based on diradical metal complex

研究代表者

鈴木 敦子(升谷敦子)(Atsuko, Masuya-Suzuki)

東北大学・環境科学研究科・助教

研究者番号：10633464

交付決定額(研究期間全体):(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文):本研究では、マルチシグナリングカチオンセンサーとしてジラジカル金属錯体の設計・合成・機能評価を行い、新しいセンサーとしての分子設計指針を獲得することを目指して検討を行った。まず、溶液中でセンサーとして機能させるために必須となる速度論的安定性を付与するために、配位子をプロピレン基のリンカーで連結してジラジカル金属錯体を合成した。その結果、速度論的安定性を示す半減期は1000倍以上長くなり、高い速度論的安定性を有するジラジカル金属錯体の設計指針を獲得することに成功した。また、シクロデキストリンへの包接を用いるジラジカル金属錯体の近赤外吸収スイッチングを見出した。

研究成果の概要(英文):We synthesized a group of diradical metal complexes and studied their functions, in order to obtain design strategy of novel multi-signaling cation sensors. The diradical metal complex having the ligands linked by a propylene group was synthesized to ensure the high kinetic stability which was required to be used as a sensor in solution. The half-life indicating its kinetic stability was measured for the diradical complexes with and without the linker. The half-life of the diradical complex with the linker is 1000 times longer than that without the linker. Additionally, we found the near-infrared absorption switching of the diradical complex caused by the inclusion to cyclodextrin.

研究分野：分析化学 錯体化学

キーワード：センサー 金属錯体 速度論的安定性 カチオン

1. 研究開始当初の背景

金属イオンが関与する生体反応の *in vivo* イメージングや、環境水中に含まれる重金属イオンの現場分析では、カチオンを認識することでシグナリングを生じる分子がセンサーとして中核的役割を担う。現在までに π - π * 遷移由来の吸光や蛍光をシグナリングとするカチオンセンサーが多数合成されてきている。これに対して申請者は、近赤外領域の吸収や多段階の酸化還元能を有するジラジカル金属錯体が、カチオンを認識することで、従来のセンサーよりも多様なシグナリングを発現する可能性があると考えた。

2. 研究の目的

本研究では新規マルチシグナリングカチオンセンサーとなりうるジラジカル錯体を設計・合成し、その機能評価を行う。これらの検討を通して、カチオンセンサーとしてのジラジカル錯体の設計指針を獲得することを研究目的とする。

3. 研究の方法

認識対象のカチオンをソフト金属イオン、ハード金属イオン、平面型有機カチオンとした。まず、各カチオンに対して親和性の高いジラジカル錯体の設計・合成を行った。続いて、各カチオンとジラジカル錯体を溶液中で混合し、ジラジカル錯体の物性の変化を吸収スペクトル、ESR スペクトル、サイクリックボルタンメトリーによって評価した。

4. 研究成果

(1) 溶液中において平面型有機カチオン-ジラジカル錯体間相互作用を促進するにあたっての基礎的知見となる、シクロデキストリンへの取り込みに基づく近赤外吸収スイッチングを見出した。 β -シクロデキストリンとジラジカル錯体は 1:2 の包接体を形成し、波長 729 nm の近赤外吸収を示す。一方、 γ -シクロデキストリンの場合は 2:1 の包接体を形成する。このときの吸収波長は 450, 850 nm であり、ジラジカル白金(II)錯体が一電子酸化二量化した。これは、 β -シクロデキストリンの疎水空孔(*ca.* 6.2 Å)は二量体を包接できないが、 γ -シクロデキストリンの疎水空孔(*ca.* 8.0 Å)は二量体を包接でき、 γ -シクロデキストリン存在下で一電子酸化二量体が安定化されたためと考える。

(2) ジラジカル錯体を溶液中でセンサーとして用いるためには、錯体が溶液中で解離しないよう速度論的安定性が高い構造を設計する必要がある。キレート効果による速度論的安定性の向上を意図して、ジアミン配位子をプロピレン基のリンカーで連結し、ジラジカル錯体を合成した。その結果、速度論的安定性を示す半減期は 1000 倍以上長くなり、溶液中で安定に用いるための設計指針を獲

得することに成功した。

(3) ジラジカル錯体へのリンカーの導入にあたって、シッフ塩基生成と錯形成能に関する反応条件の検討を行っていたところ、予期せずして新規な構造の多孔性配位高分子が生成することを見出した。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Atsuko Masuya-Suzuki, Nozomi Matsubara, Ryunosuke Karashimada, Hitoshi Hoshino, Nobuhiko Iki, Topological modulation of the porous structure of a coordination polymer constructed from a flexible building block via framework-guest interaction during self-assembly, *CrystEngComm*, 査読有, Vol. 18, 2016, pp. 872-876, DOI: 10.1039/c5ce01804h
- ② Atsuko Masuya, Chikai Igarashi, Masatoshi Kanetsato, Hitoshi Hoshino, Nobuhiko Iki, One-pot synthesis and structural characterization of a Tb(III) coordination polymer based on a tripodal Schiff base ligand adopting an *exo*-bridging coordination mode, *Polyhedron*, 査読有, Vol. 85, 2015, pp. 76-82, DOI: 10.1016/j.poly.2014.08.033
- ③ 升谷敦子, ジラジカル白金(II)錯体の近赤外吸収特性と溶液環境・イオン認識機能, 化学と工業, 査読無し, 3月号, 2014, 242-243.
- ④ 田村昂作, 升谷敦子, 星野 仁, 壹岐伸彦, セラノスティクスを志向した多機能性金属錯体の創製, 電子情報通信学会技術研究報告, 査読無し, 114 巻, 2014, 17-20.
- ⑤ Kousaku Tamura, Atsuko Masuya, Hitoshi Hoshino, Nobuhiko Iki, "A molecular probe for recognizing the size of hydrophobic cavities based on near-infrared absorbing diradical-Pt^{II} complexes", *Chem. Commun.*, 査読有, Vol. 49, 2013, pp. 4812-4814, DOI: 10.1039/c3cc41468j

[学会発表] (計 25 件)

(国際学会)

- ① Atsuko Masuya, Chikai Igarashi, Nozomi Matsubara, Hitoshi Hoshino, Nobuhiko Iki, Luminescent Ln(III) Coordination Polymer Constructed with Flexible Tripodal Ligand as a Platform for Analytical Application, みのく分析科学国際シンポジウム, 2014

年 8 月 26 日, 東北大学(宮城県仙台市).

- ② Kousaku Tamura, Atsuko Masuya, Hitoshi Hoshino, Nobuhiko Iki, Switching of Near-Infrared Absorption and Generation of Reactive Oxygen Species via Diradical Complexes for Cancer Theranostics, ICC41, 2014 年 7 月 21 日-25 日, Singapore (Singapore).
- ③ Atsuko Masuya, Chikai Igarashi, Masatoshi Kanamoto, Hitoshi Hoshino, Nobuhiko Iki, Novel Lanthanide Coordination Polymer Constructed with Tripodal Schiff Base Ligand, ICC41, 2014 年 7 月 22 日, Singapore (Singapore).

他 3 件

(国内学会)

- ① 升谷 敦子, 壹岐 伸彦, Molecular Recognition of Coordination Polymers, 平成 27 年度化学系学協会, 2015 年 9 月 13 日, 弘前大学文京キャンパス (青森県, 弘前市) (依頼講演).
- ② 田村 昂作, 升谷 敦子, 西條 芳文, 壹岐 伸彦, がんのセラノスティクスを実現するジラジカル錯体の近赤外吸収および活性酸素生成能, 日本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 11 日, 九州大学伊都キャンパス (福岡県, 福岡市).
- ③ 松原 望, 唐島田龍之介, 升谷 敦子, 星野 仁, 壹岐 伸彦, 三脚型 Schiff 塩基で架橋される希土類配位高分子の発光スイッチング, 日本化学会第 95 年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス (千葉県船橋市).
- ④ 林 拓実, 田村 昂作, 升谷 敦子, 星野 仁, 壹岐 伸彦, β -シクロデキストリン誘導体をセレクトターとして用いるキャピラリー電気泳動による白金(II)ジラジカル錯体のシス/トランス異性体分離, SCE2014, 2014 年 12 月 10 日, 京都大学桂キャンパス (京都府京都市).
- ⑤ 升谷 敦子, Development of a Function of Pt(II)-diradical Complex as an NIR Absorbing Probe, 第 52 回日本生物物理学会年会, 2014 年 9 月 27 日, 札幌コンベンションセンター (北海道札幌市) (招待講演).
- ⑥ 升谷 敦子, 近赤外光を吸収するジラジカル白金(II)錯体の分子認識機能の創発, 平成 26 年度化学系学協会東北大会, 2014 年 9 月 20 日, 山形大学米沢キャンパス(山形県米沢市) (依頼講演).
- ⑦ 升谷 敦子, 松原 望, 五十嵐 盟, 唐島田龍之介, 星野 仁, 壹岐 伸彦, 三脚型 Schiff 塩基配位子によって架橋される Ln(III)配位高分子の発光特性とガスセンシングへの展開, 日本分析化学会第 63 年会, 2014 年 9 月 19 日, 広島大学東広島キャンパス (広島県東広島市).
- ⑧ 升谷 敦子, 五十嵐 盟, 金里 雅敏, 星野 仁, 壹岐 伸彦, 三脚型 Schiff 塩基を架橋配位子とする新規 Tb(III)配位高分子のワンポット合成, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2014 年 6 月 1 日, 東京工業大学 (東京都目黒区).
- ⑨ 林 拓実, 田村 昂作, 升谷 敦子, 星野 仁, 壹岐 伸彦, β -シクロデキストリンをセレクトターとして用いるキャピラリー電気泳動による平面正方形白金(II)ジラジカル錯体のシス/トランス異性体分離, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2014 年 6 月 1 日, 東京工業大学 (東京都目黒区).
- ⑩ 馬場 諒, 田村 昂作, 升谷 敦子, 星野 仁, 壹岐 伸彦, シグナル機能性金属錯体のタンパク質認識, 第 12 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム, 2014 年 6 月 1 日, 東京工業大学 (東京都目黒区).
- ⑪ 升谷 敦子, 田村 昂作, 星野 仁, 壹岐 伸彦, 近赤外光イメージングへの展開を目指した白金(II)錯体のプローブ機能開発, 第 74 回分析化学討論会, 2014 年 5 月 24 日, 日本大学工学部 (福島県郡山市).
- ⑫ 田村 昂作, 升谷 敦子, 星野 仁, 壹岐 伸彦, がんのセラノスティクスへの展開を志向したジラジカル錯体の近赤外吸収特性および活性酸素生成能の検討, 第 74 回分析化学討論会, 2014 年 5 月 24 日, 日本大学工学部 (福島県郡山市).
- ⑬ 林 拓実, 田村 昂作, 升谷 敦子, 星野 仁, 壹岐 伸彦, β -シクロデキストリンをセレクトターとして用いるキャピラリー電気泳動によるビス(o-ジイミノスルホベンゾセミキノナト)白金(II)のシス/トランス異性体分離, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 30 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市).
- ⑭ 田村 昂作, 升谷 敦子, 星野 仁, 壹岐 伸彦, がんのセラノスティクスを実現する近赤外吸収ジラジカル錯体の開発, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 28 日, 名古屋大学東山キャンパス (愛知県名古屋市).

- ⑮ 升谷敦子, 五十嵐盟, 金里雅敏, 星野仁, 壹岐伸彦, 三脚型シッフ塩基を架橋配位子とする希土類配位高分子の一段階合成と発光特性, 第 63 回錯体化学討論会, 2013 年 11 月 3 日, 琉球大学千原キャンパス (沖縄県西原町).

他 4 件

〔図書〕 (計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

該当なし

6. 研究組織

(1)研究代表者

鈴木 敦子 (MASUYA-SUZUKI, Atsuko)
東北大学大学院・環境科学研究科・助教
研究者番号: 10633464

(2)研究分担者

該当なし

(3)連携研究者

該当なし