

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：32689

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05910

研究課題名(和文) ボロン酸とグルコースの反応に関する基礎研究-ジボロン酸金属錯体による特異的定量-

研究課題名(英文) Basic study on the reaction of boronic acid with glucose-Specific determination with a metal complex bearing a boronic acid moiety-

研究代表者

石原 浩二 (Ishihara, Koji)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20168248

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)： ボロン酸によるD-グルコースのセンシングのための基礎研究を行った。フェニルボロン酸とD-グルコースの反応の反応機構の解明を試みた。また、ジボロン酸とD-グルコースの反応の反応活性種の特定と反応機構の解明、およびリンカーの長さの異なる新規ジボロン酸の合成と、それらのD-グルコースに対する反応性の評価と反応機構の解明を行った。更に、発光性ジボロン酸金属錯体の合成を行い、センシング性能を評価した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ボロン酸(RB(OH)<sub>2</sub>)は、糖類を含む多くのジオール類と可逆的に反応し、安定なエステルを生成する。この反応は、糖類検出のためのボロン酸センサーに応用されており、センサーの開発は今日でも活況を呈している。しかし、この分野の研究は高感度センシングのための分子設計に主眼が置かれ、反応そのものに関する研究は皆無である。本研究はボロン酸の反応性の評価とセンシングのメカニズムに関する基礎研究であり、ボロン酸センサーの性能向上の基盤となる研究である。

研究成果の概要(英文)： The basic research for the specific sensing of D-glucose with the boronic acid-based saccharide sensor was carried out.

We tried to elucidate the mechanism of the reaction between phenylboronic acid and D-glucose. The reactive species for the reaction of diboronic acid with D-glucose was identified in order to elucidate the reaction mechanism. In addition, new diboronic acids with different linker lengths between boronic acids were synthesized and characterized. Their reactivity towards saccharides was evaluated, and their reaction mechanisms with D-glucose were elucidated. Further, a light-emitting metal complex with diboronic acid moiety was synthesized and its sensing performance was evaluated.

研究分野：分析化学、溶液化学、溶液錯体化学、化学センサー

キーワード：ボロン酸 D-グルコース ジボロン酸 反応機構 金属錯体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

## 1. 研究開始当初の背景

ホウ酸( $B(OH)_3$ )やその一置換体であるボロン酸( $RB(OH)_2$ )は、糖類を含む多くのジオール類と可逆的に反応し、安定なキレート化合物(エステル)を生成する。この反応は、無機分析化学におけるホウ素の定量法や、有機・生命化学分野における糖類検出のためのボロン酸センサー(Chemosensor)に応用されており、多くの専門書に記載されている(e.g., D. G. Hall, Ed. *Boronic Acids*, Wiley, 2011)。しかし、この分野の研究は高感度センシングに向けた検出部位周辺の分子設計に主眼が置かれ、反応そのものを理解しようという基礎研究は近年まで全く行われて来なかった。「反応を利用する」ためには、反応そのもののキャラクタリゼーションを行い、反応をより良く識ることが第一歩であるが、ボロン酸を利用するこの分野では、反応機構に関する研究は疎か反応活性種(実際にセンサーとして働いている化学種)の特定も行われていない。

申請者らは、当該分野に対して分析化学・溶液化学の基礎的考え方を徹底させるべく、長年にわたる無機溶液反応の平衡論的・速度論的研究の経験を生かして、先ず種々のボロン酸とジオールとの反応の反応活性種の特定と詳細な反応機構の解明を行った。その結果、ボロン酸(B)とジオール類( $H_2L$ )との反応において、三配位ボロン酸(B)は共役塩基のボロン酸イオン( $BOH^-$ )より遥かに反応活性であるために、ごく微量にしか存在し得ない塩基性水溶液中においても、Bはなお $BOH^-$ と同程度に反応活性であり、また、ジオールがより多くのプロトンを有するほど反応が速い( $L^{2-} < HL^- < H_2L$ )ことを見出した。このようにボロン酸の反応は、従来の金属錯体の錯形成反応とは全く異なる特異な反応である。

その後の基礎研究より、水溶液中のボロン酸とジオール類との反応は、キレート滴定の基礎である Ringbom による条件生成定数の概念を用いれば完全に説明できることがわかり、「ボロン酸の反応に関する普遍的反応機構」を構築することができた。

ボロン酸センサーの感度を高めるためには、単純に溶液の pH を高くすれば良いわけではなく、pH をボロン酸とジオールの  $pK_a$  (それぞれ  $pK_a^B$  と  $pK_a^L$  とする)の相加平均に等しい値( $pH = (pK_a^B + pK_a^L)/2$ )に設定する必要がある。例えば、ヒトの血液の pH (約 7.4) において、ボロン酸センサーによってグルコース ( $pK_a^L = 12.3$ ) を最も感度良くセンシングするためには、 $pK_a^B = 2.5$  程度のボロン酸が必要となる。一般的なボロン酸の  $pK_a$  は 7~10 であるため、したがって、ボロン酸の  $pK_a$  をいかに低くするかが感度向上の鍵となる。しかしながら、ボロン酸センサーによるグルコースのセンシングの場合のように  $pK_a^B \ll pK_a^L$  であるときには、pH が  $(pK_a^B + 1.0)$  から  $(pK_a^L - 1.0)$  の範囲の値のとき、極大値 ( $K'_{max} = K_1/K_a^B$ ) をとり続けるため、pH 7.4 において、ボロン酸センサーを用いてグルコースを最も高感度にセンシングするためには、 $pK_a^B$  が 6.4 よりも低く、 $K_1$  ができるだけ大きいボロン酸を用いることが感度向上の鍵となる。

真に効率的なセンサー開発には、糖に対する実際の反応(活性)種がボロン酸なのかボロン酸イオンなのか、また、反応する糖はどの異性体なのかなど、詳細に解明しておくことが必須である。また、このような基礎研究の一環として遂行している、糖類と反応するボロン酸部位を有する発光性金属錯体による糖分析法の構築は、金属錯体の多様な分光学的特性を利用して糖類を高感度に分析するという挑戦的課題である。申請者らは、ボロン酸を配位子とする種々の発光性 Pt(II), Ru(II), Ir(III)錯体を合成し、Ir(III)錯体では発光により D-フルクトースの高感度検出が可能であることを確かめている。しかし、これらの金属錯体を反応性の低い D-グルコースの定量に適用するためには、感度と選択性(特異性)の改善が必須である。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、ボロン酸センサーの究極的なターゲットである血糖中の D-グルコースを特異的にセンシングするための基礎研究として、(1)「フェニルボロン酸と D-グルコースの反応の

反応活性種の特異性と反応機構の解明」を行い、D-グルコースの特異的センシングのモデル反応として、(2)「ジボロン酸とD-グルコースの反応の反応活性種の特異性と反応機構の解明」を行うとともに、(3)「D-グルコースを特異的に検出可能な高発光性ジボロン酸金属錯体試薬の開発」を試みることである。

### 3. 研究の方法

フェニルボロン酸とD-グルコースの反応およびジボロン酸とD-グルコースの反応の速度論的・平衡論的測定を分光学的手段を用いて行い、詳細な解析を行うことにより反応活性種の特異性と反応機構の解明を行う。

D-グルコースの二カ所の反応部位間のおおよその距離が約4.3 Åであることを考慮し、ジボロン酸中の二つのボロン酸の距離が約4~5 Åであるようなジボロン酸比色試薬とジボロン酸配位子の合成とキャラクタリゼーションを行う。また、ジボロン酸配位子を有する発光性Ir(III)錯体の合成を行い、X線結晶構造解析、量子収率と発光寿命の測定、性能評価、定量最適条件の検討と定量限界・検出限界の決定を行う。

### 4. 研究成果

#### (1) フェニルボロン酸とアリザリンレッドSとの反応のメカニズム

糖の検出のためのボロン酸型糖センサーが数多く報告されているが、それらの殆どは、フェニルボロン酸誘導体である。したがって、センサーの反応は、フェニルボロン酸と糖との反応と本質的に変わらない。アリザリンレッドS(ARS)は、ボロン酸と反応すると蛍光強度が著しく増大するため、ボロン酸と糖の反応の平衡定数を間接的に算出するために用いられてきた。フェニルボロン酸とARSとの反応のメカニズムは、既に報告されているが、その論文<sup>1)</sup>には基礎データの解釈に根本的な誤りがあり、議論はその誤った前提に基づいて終始行われている。この反応は、ボロン酸型センサーのモデル反応でもあるため、当該分野の研究に与える影響は少なくないと考えられる。そのため、本研究において再測定を行い、無機分析化学の基本的な考え方である金属錯体の条件平衡定数の概念を用いて、測定データの正しい取り扱いを示し、詳細な反応機構を報告した。<sup>2)</sup>

#### (2) ボロン酸とボロン酸イオンの反応性の逆転

当研究室では、三配位ボロン酸( $\text{RB}(\text{OH})_2$ )とその共役塩基である四配位ボロン酸イオン( $\text{RB}(\text{OH})_3^-$ )の反応性に関する研究を行ってきた。これまで殆どのジオールに対して前者の方が反応活性であるという結果が得られているが、D-フルクトースに対しては、両者の反応性が逆転した結果も得られている。そこで本研究では、 $\text{pK}_a$ の高いボロン酸との反応の追跡が可能なアリザリンレッドS(ARS)を配位子とし、反応性の逆転が起こるか否かを検討した。その結果、Fig. 1に示すように、 $\text{RB}(\text{OH})_2$ の速度定数の対数値( $\log k_1$ )とボロン酸の $\text{pK}_a$  ( $\text{pK}_a^{\text{B}}$ )の間、及び $\text{RB}(\text{OH})_3^-$ の速度定数の対数値( $\log k_2$ )と $\text{pK}_a^{\text{B}}$ の間に、それぞれ直線自由エネルギー関係(LFER)が成り立ち、 $\text{pK}_a^{\text{B}}$ の増加に伴い $\log k_1$ は減少し、 $\log k_2$ は増加するため、ある $\text{pK}_a^{\text{B}}$ 値で両直線は交差し、十分高い $\text{pK}_a^{\text{B}}$ のボロン酸では反応性が逆転することが示された。この結果は、ボロン酸及びボロン酸イオンの反応性が主にボロン酸の酸性度によって支配されていることを示す。<sup>3)</sup>

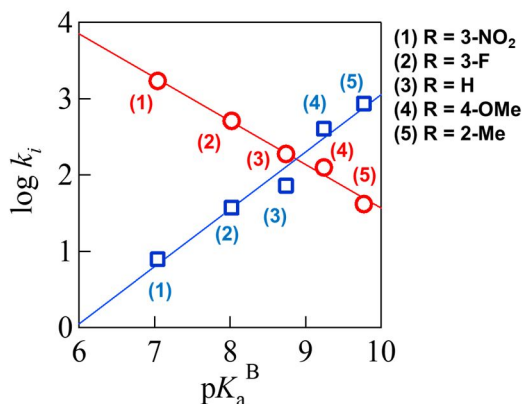


Fig. 1 Plots of  $\log k_i$  ( $i = 1$  ( $\circ$ ),  $2$  ( $\square$ )) vs.  $pK_a^B$  for the reactions of  $RB(OH)_2$  ( $\circ$ ) and  $RB(OH)_3$  ( $\square$ ) with ARS.

### (3) ボロン酸とD-グルコースとの反応機構

フェニルボロン酸は、種々の糖センサーの基本骨格であるため、フェニルボロン酸とD-グルコースの反応は、実用的な糖センサー開発における最も基本的な反応といえる。そこで本研究では、この反応の機構を緩衝剤の影響を含めて速度論的に詳細に検討した。ボロン酸の濃度に対して過剰な糖濃度と条件速度定数の関係は、pH 6.5、6.6、6.7 においては直線的、pH 8.2、8.4、8.6、8.8 においては曲線的であったため、糖は四配位ボロン酸イオンとの反応は、比較的安定な中間体を経由して進行することが分かった。また、四配位ボロン酸イオンと糖の反応は緩衝剤によって促進された。以上の結果は、これまでの他の反応系の結果と同様に詳細に解析することができた。<sup>4)</sup>現在、生成物の特定を進めている。

### (4) アントラセンにより架橋されたジボロン酸とD-グルコースとの反応機構

アントラセンと5-メチル-3-ピリジルボロン酸からジボロン酸を合成し、キャラクタリゼーションを行った後、D-グルコースとの反応を速度論的に詳細に検討し、反応機構を明らかにした。ジボロン酸は、pHに依存して、三配位—三配位、三配位—四配位、四配位—四配位の状態を取り得るが、弱アルカリ性の条件では、反応活性種は三配位—四配位化学種と四配位—四配位化学種であることがわかった。三配位—四配位化学種に対して、D-グルコースのジオール部位が三配位のボロン酸部位と反応して中間体を生成し、次の律速段階において四配位のボロン酸イオン部位とD-グルコースの他のジオール部位が反応して環状の化合物を生成する。また、四配位—四配位化学種に対しても同様に、閉環の過程が律速である。<sup>5)</sup>

### (5) ジボロン酸配位子の合成とジボロン酸配位子を有する発光性 Ir(III)錯体の合成

当研究室では、発光性Ir(III)錯体の配位子上にボロン酸部位を持つ化合物を合成し、発光強度の変化により糖の定量が可能であることを示してきた。一方、一分子内に二つのボロン酸部位をもちD-グルコースと選択的に反応するジボロン酸化合物が報告されている。これらを踏まえ、グルコースに選択的に応答する発光性センサーの開発を目指し、ジボロン酸部位を持つ配位子を合成し、その配位子を有する発光性Ir(III)錯体を合成した。合成した錯体の糖との反応性を発光スペクトル測定により評価し、グルコース選択性について検討した結果、 $10^{-3}$  MのオーダーのD-グルコースの定量が可能であることがわかった。しかし、グルコース選択性はなく、反応性はD-フルクトースに対しての方が高いことが分かった。このことは、二つのボロン酸部位の距離が適切でないためD-グルコースが片方のボロン酸部位としか反応していないことを示す。<sup>6)</sup>そのため、次に示すように、二つのボロン酸間のリンカーの長さを検討した。

(6) メチレン鎖によって架橋されたビス(オルトアミノフェニルボロン酸)の合成と反応性の評価

ジボロン酸型糖センサーの基本骨格として、長さの異なる炭素鎖により架橋されたオルトアミノフェニルボロン酸(Fig. 2)を合成し、D-グルコースとの反応性および反応機構の解明を通して、D-グルコースの選択的センシングに適した架橋炭素鎖の長さを検討した。<sup>1</sup>H NMR測定の結果から、 $n = 2$ の場合と $n = 3$ および $n = 4$ の場合ではD-グルコースとの反応が異なることが分かった。 $n = 2$ の場合は、D-グルコース1分子と2箇所て反応するのに対し、 $n = 3$ および $n = 4$ の場合はD-グルコース2分子と反応する。このことは、D-グルコースの2カ所のジオール部位に対して、 $n = 3$ および $n = 4$ では2つのボロン酸間の距離が長すぎることを示す。このように、D-グルコース選択性の観点からはメチレン鎖の長さは $n = 2$ が最も良いことが分かった。また、興味深いことに(4)のジボロン酸とは異なり、 $n = 2$ のジボロン酸とD-グルコースとの反応においては、閉環の過程は律速ではないことが分かった。<sup>7)</sup>

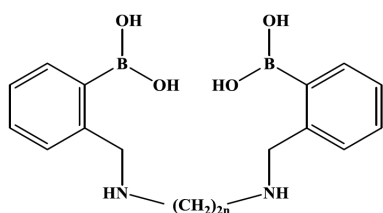


Fig. 2

<引用文献

- (1) *J. Org. Chem.*, 2012, 77, 2098-2106.
- (2) *ChemistrySelect* 2017, 2, 2956-2964.
- (3) *J. Org. Chem.*, 2020, 85, 5255-5264.
- (4) 大野裕樹卒業論文(2017).
- (5) 田中玲衣卒業論文(2019).
- (6) 今西郁巳卒業論文(2019).
- (7) 大野裕樹修士論文(2019).

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8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 Daisuke Kusuyama, Yuta Samukawa, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, and Koji Ishihara	4. 巻 4
2. 論文標題 Detailed Reaction Mechanisms of 4-Pyridylboronic Acid and (N-Methyl)-4-Pyridinium Boronic Acid with D-Sorbitol in Aqueous Solution	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 4944-4951
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1002/slct.201900275	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 Yota Suzuki, Ibuki Mizuno, Yui Tabei, Yuri Fujioka, Kazuteru Shinozaki, Tomoaki Sugaya, and Koji Ishihara	4. 巻 58
2. 論文標題 Highly Selective Aluminum(III) Ion Sensing with Luminescent Iridium(III) Complexes Bearing a Distorted 2,2'-Bipyridine-3,3'-diol Moiety Utilizing a Rigidified Seven-Membered Chelate Ring	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Inorganic Chemistry	6. 最初と最後の頁 9663-9671
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1021/acs.inorgchem.9b00373	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 Yota Suzuki, Daisuke Kusuyama, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, and Koji Ishihara	4. 巻 85
2. 論文標題 Reactivity of Boronic Acids toward Catechols in Aqueous Solution	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Organic Chemistry	6. 最初と最後の頁 5255 - 5264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1021/acs.joc.9b03326	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 Shintaro Kusuhara, Kaori Kojima, Yota Suzuki, Yuki Morita, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Koji Ishihara, Kazuko Matsumoto	4. 巻 262
2. 論文標題 Axial ligand substitution reactions of head-to-head -pyridonato-bridged Pt(III) binuclear complexes bearing various equatorial ligands with chloride ion and olefin	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 556-564
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.024	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 Takuya Mabe, Fumiaki Doseki, Takeyoshi Yagyu, Koji Ishihara, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi	4. 巻 47
2. 論文標題 Behavior of Ionic Liquids Around Charged Metal Complexes: Investigation of Homogeneous Electron Transfer Reactions Between Metal Complexes in Ionic Liquids	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Solution Chemistry	6. 最初と最後の頁 993-1020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) doi.org/10.1007/s10953-018-0772-6	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 Yota Suzuki, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Masahiko Inamo, Hideo D. Takagi, Akira Odani, and Koji Ishihara	4. 巻 2
2. 論文標題 Detailed Reaction Mechanism of Phenylboronic Acid with Alizarin Red S in Aqueous Solution: Re-investigation with Spectrophotometry and Fluorometry	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 ChemistrySelect	6. 最初と最後の頁 2956-2964
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1002/slct.201700166	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 Takaaki Terada, Yu Kamezaki, Ryota Nakamura, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Koji Ishihara, Kazuko Matsumoto	4. 巻 467
2. 論文標題 Axial-ligand substitution reactions of a head-to-head pivalamidato-bridged Pt(III) binuclear complex bearing equatorial bromide ligands: A mechanistic study	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Inorganic Chimica Acta	6. 最初と最後の頁 391-399
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1016/j.ica.2017.08.008	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 Shintaro Kusuhara, Kaori Kojima, Yota Suzuki, Yuki Morita, Tomoaki Sugaya, Satoshi Iwatsuki, Koji Ishihara, Kazuko Matsumoto	4. 巻 262
2. 論文標題 Axial Ligand Substitution Reactions of Head-to-Head $\alpha$ -Pyridonato-Bridged Pt(III) Binuclear Complexes Bearing Various Equatorial Ligands with Chloride Ion and Olefin	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Liquids	6. 最初と最後の頁 556-564
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) org/10.1016/j.molliq.2018.04.024	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 -

[学会発表] 計46件(うち招待講演 1件/うち国際学会 2件)

1. 発表者名 Yota Suzuki, Koji Ishihara
2. 発表標題 Sensing mechanism of o-azophenylboronic acid-based chemosensors for saccharide: color change caused by solute-solvent interaction
3. 学会等名 36th International Conference on Solution Chemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田あゆみ, 鈴木陽太, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 種々のo-アゾフェニルホウ素化合物によるフッ化物イオンのセンシング
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木陽太, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 アゾフェニルボロン酸型糖センサーの糖類に対する反応性と反応に伴う色調変化の検討
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 鈴木陽太, 楠山大輔, 石原浩二
2. 発表標題 フェニルボロン酸型センサーのジオール類への反応性に関する反応論的研究
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年



1. 発表者名 Ibuki Mizuno, Yota Suzuki, Tomoaki Sugaya, Koji Ishihara
2. 発表標題 Highly selective aluminum ion sensing with iridium(III) complexes bearing 2,2'-bipyridine-3,3'-diol: the effect of C^N ligands on the sensing
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤仁美, 菅谷知明, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 石原浩二
2. 発表標題 -diketonato BF <sub>2</sub> 錯体の発光特性を利用したボロン酸型糖センサーの合成とD-fructoseとの反応性の評価
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田島佳奈, 水野息吹, 鈴木陽太, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 ピピリジンオール配位子を有する金属錯体のAl <sup>3+</sup> に対する反応性と発光特性の評価
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芝巧規, 高田麻里, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 ボロン酸部位を有するIr(III)錯体の合成とその発光に及ぼすC^N配位子の効果およびpH依存性
3. 学会等名 第69回錯体化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野息吹, 鈴木陽太, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 2,2'-bipyridine-3,3'-diol配位子を有するIr(III)錯体による高選択性Al <sup>3+</sup> センシング: C <sup>N</sup> 配位子の影響
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大野裕樹, 鈴木陽太, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 種々のオルトアミノメチルフェニルジボロン酸とD-グルコースの反応機構の解明
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 齋藤仁美, 菅谷知明, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 石原浩二
2. 発表標題 -diketonato BF <sub>2</sub> 錯体の発光特性を利用したボロン酸型糖センサーの合成とD-fructoseとの反応性の評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 池田あゆみ, 鈴木陽太, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 o-アゾフェニルホウ素化合物によるフッ化物イオンの比色検出
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田島佳奈, 水野息吹, 鈴木陽太, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 ピピリジンオール配位子を有するd6金属錯体のAl <sup>3+</sup> に対する反応性と発光特性の評価
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 芝巧規, 高田麻里, 菅谷知明, 石原浩二
2. 発表標題 ボロン酸部位を有するIr(III)錯体の合成とその発光に及ぼすC <sup>N</sup> 配位子の効果およびpH依存性
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Y. Kubota, T. Sugaya, K. Ishihara
2. 発表標題 Syntheses of Iridium(III) Complexes with Boronophenylpyridine Ligand and their Reactivity toward D-fructose: Dependence on the Position of Boronic Acid Moiety
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. D. Takagi, T. Yagyu, K. Ishihara, M. Inamo
2. 発表標題 Investigation of Homogeneous Electron Transfer Reactions between Metal Complexes in Ionic Liquids
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Koji Ishihara
2. 発表標題 Mechanistic study on the reactions of phenylboronic acid derivatives with D-fructose in aqueous solution
3. 学会等名 43rd International Conference on Coordination Chemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Taichi Kitazawa, Tomoaki Sugaya, Chihiro Takeda, Satoshi Tachiyashiki, Koji Ishihara
2. 発表標題 Solution chemistry of the reaction of chlorogenic acid with Al (III) ion
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Daisuke Kusuyama, Yota Suzuki, Tomoaki Sugaya, Koji Ishihara
2. 発表標題 Relative kinetic reactivity of boronic acid and boronate ion can be reversed?
3. 学会等名 Joint Conference of EMLG/JMLG Meeting 2018 and 41st Symposium on Solution Chemistry of Japan
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木 陽太・石原 浩二
2. 発表標題 オルト-アゾフェニルボロン酸型糖類センサーの色調制御
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷岡謙・鈴木陽太・菅谷智明・石原浩二
2. 発表標題 ポロンピナコールエステル基を有する発光性Ir(III)錯体の合成及びフッ化物イオン との反応性の評価
3. 学会等名 第68回錯体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水野息吹・鈴木陽太・菅谷智明・石原浩二
2. 発表標題 ビピリジンオール配位子を有するイリジウム(III)錯体を用いた発光分析による アルミニウムイオンの検出
3. 学会等名 第68回錯体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤仁美・菅谷智明・岩月聡史・稲毛正彦・高木秀夫・石原浩二
2. 発表標題 ポロン酸部位を有する $\beta$ -diketonatoBF <sub>2</sub> 錯体に合成とD-fructose との反応性の評価
3. 学会等名 第68回錯体討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 鈴木陽太・水野息吹・田部井唯・藤岡侑里・菅谷知明・石原浩二
2. 発表標題 2,2'-ビピリジン-3,3'-ジオール配位子を有する発光性Ir(III)錯体によるAl <sup>3+</sup> の選択的定量
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 水野息吹・鈴木陽太・菅谷知明・石原浩二
2. 発表標題 ビビリジンジオール配位子を有する発光性Ir(III)錯体によるアルミニウムイオンの検出
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 北沢泰地・鈴木陽太・菅谷知明・石原浩二
2. 発表標題 Alizarin Red Sとベンゾオキサボロールの反応機構の再検討
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤仁美・菅谷知明・岩月聡史・稲毛正彦・高木秀夫・石原浩二
2. 発表標題 ボロン酸部位を有する $\beta$ -diketonato BF <sub>2</sub> 錯体の合成とD-fructoseとの反応性の評価
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 谷岡謙・鈴木陽太・菅谷知明・石原浩二
2. 発表標題 ボロン酸ピナコールエステル部位を有する発光性Ir(III)錯体の合成及びフッ化物イオンとの反応性の評価
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 楠山大輔・菅谷知明・石原浩二
2. 発表標題 速度論的解析による4-ピリジルボロン酸とD-ソルビトールの反応機構の解明
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 下島健・鈴木陽太。菅谷知明・石原浩二
2. 発表標題 ボロン酸とボロン酸イオン反応機構の相違の検討
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 大野裕樹・菅谷知明・石原浩二
2. 発表標題 フェニルボロン酸とD-グルコースの反応機構の解明
3. 学会等名 第8回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 渡邊 大祐・岩月 聡史・菅谷 知明・石原 浩二
2. 発表標題 5-ピリミジニルボロン酸の糖との反応の速度論的解析
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 福田 桂都・菅谷 知明・岩月 聡史・稲毛 正彦・高木 秀夫・小谷 明・石原 浩二
2. 発表標題 糖類の定量を指向したシクロメタレート型白金(II)錯体[Pt(C <sup>N</sup> )(acac)]の合成：発光特性と配位子の置換基との相関
3. 学会等名 日本化学会第97春季年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 村岡 沙紀・岸 和樹・石原 浩二・岩月 聡史
2. 発表標題 3-ニトロフェニルボロン酸と三価アルコールとの錯形成平衡解析と生成化学種のキャラクタリゼーション
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松尾 圭悟・菅谷 知明・石原 浩二
2. 発表標題 アントラセンにより架橋されたbis-3-ピリジニウムボロン酸とD-グルコースの反応に関する測度論的研究
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 楠山 大輔・菅谷 知明・岩月 聡史・石原 浩二
2. 発表標題 4-ピリジルボロン酸誘導体とD-ソルビトールの反応機構の解明および緩衝剤の及ぼす影響の検討
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年



1. 発表者名 下島 健・鈴木 陽太・菅谷 知明・石原 浩二
2. 発表標題 ボロン酸とボロン酸イオンの反応機構の相違の検討
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 岩月 聡史・古橋 玲奈・竹山 知志・平野 由希子・朝見 俊介・木村 聡志・茶山 健二・石原 浩二
2. 発表標題 キレート配位子 - 陽イオン修飾ハイブリッド機能樹脂による水溶性ホウ素の捕集および脱着挙動
3. 学会等名 日本分析化学会第66年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金丸 知史・菅谷 知明・石原 浩二
2. 発表標題 [3,5-di(2-pyridinyl)phenyl]boronic acidを有するイリジウム(III)錯体の合成およびD-fructoseへの反応性の評価
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 若林 寛之・寒川 雄太・菅谷 知明・岩月 聡史・稲毛 正彦・高木 秀夫・小谷 明・石原 浩二
2. 発表標題 ピピリジルボロン酸を配位子とした発光性Ru(II)錯体の糖類に対する定量性の評価：ボロン酸位置依存性
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 久保田 優衣・菅谷 知明・石原 浩二
2. 発表標題 ポロノフェニルピリジン配位子を持つIr(III)錯体の合成及びD-fructoseとの反応性の評価: ボロン酸の位置依存性
3. 学会等名 錯体化学会第67回討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 渡邊 大祐・菅谷 知明・岩月 聡史・石原 浩二
2. 発表標題 5-ピリミジニルボロン酸の糖との反応の速度論的解析
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松尾 圭吾・菅谷 知明・石原 浩二
2. 発表標題 アントラセンにより架橋されたbis-3-ピリジルボロン酸とD-グルコースとの反応に関する速度論的研究
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 楠山 大輔・菅谷 知明・岩月 聡史・石原 浩二
2. 発表標題 4-ピリジルボロン酸誘導体とD-ソルビトールの反応機構の解明および緩衝剤の及ぼす影響の検討
3. 学会等名 第7回CSJ化学フェスタ
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 林 祥太郎・菅谷 知明・岩月 聡史・稲毛 正彦・高木 秀夫・石原 浩二
2. 発表標題 D-ソルビトールとの反応におけるオルト(フェニルアミノ)メチルフェニルボロン酸 の緩衝剤との相互作用
3. 学会等名 第40回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 北沢 泰地・鈴木 陽太・菅谷 知明・石原 浩二
2. 発表標題 アリザリン Red S とベンゾオキサポロールの 反応機構の再検討
3. 学会等名 第40回溶液化学シンポジウム
4. 発表年 2017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
研究 分担者	稲毛 正彦  (Inamo Masahiko)  (20176407)	愛知教育大学・教育学部・教授   (13902)	
研究 分担者	菅谷 知明  (Sugaya Tomoaki)  (30633367)	千葉工業大学・工学部・准教授   (32503)	
研究 分担者	高木 秀夫  (Takagi D. Hideo)  (70242807)	名古屋大学・物質科学国際研究センター・准教授   (13901)	

## 6. 研究組織（つづき）

	氏名 (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分 担 者	岩月 聡史  (Iwatsuki Satoshi)  (80373033)	甲南大学・理工学部・教授     (34506)	