

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 23 日現在

機関番号：13201

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2013～2014

課題番号：25810038

研究課題名(和文) CPL共焦点顕微鏡分光を用いたキラルセンシングシステムによる高次複雑系の研究

研究課題名(英文) Study about high-order complex system by chiral sensing system using CPL confocal microscopic spectroscopy

研究代表者

岩村 宗高 (Iwamura, Munetaka)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・講師

研究者番号：60372942

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)：ある種の希土類錯体は、通常ではアキラルな構造をもつが、キラル分子との相互作用によりキラルな形に構造変形を示す。このとき希土類錯体が発する誘起円偏光発光を利用したキラルセンシングシステムについての研究を行った。

Eu(III)錯体のアミノ酸による誘起円偏光発光を検証したところ、配位子によってキラル検出対象が大きく変化することが明らかとなった。近赤外領域まで観測可能な円偏光発光分光装置を新たに開発し、様々な配位子ならびにいくつかの異なる中心金属を用いて誘起円偏光発光分光実験を行った。その結果、配位子のみならず、中心金属によってもキラルセンシング対象が変化することを見出した。

研究成果の概要(英文)：Some lanthanide complexes which have achiral structures in usual condition show structural change from achiral to chiral structure with the interaction with other chiral chemical species. New chiral sensing systems using this circularly polarized luminescence from the structural changed lanthanide complexes by other chiral species (induced CPL) were studied.

Eu(III) complexes having phenanthroline or bipyridine derivatives were examined as probe molecules of this class of chiral sensing system. It was found that the sensitivity and selectivity of the sensing system is much dependent on the ligands of the probe molecules. We developed a CPL spectroscopic system which can detect from visible to near-infrared region. This made allow us to examine various chiral sensing probes than previous one. Using this system, we found that metal center of the probe molecules also affect the chiral sensing system in the chiral sensing system of lanthanide complexes of phenanthroline derivatives.

研究分野：錯体化学、分子分光学

 キーワード：希土類錯体 円偏光発光 キラルセンシング 顕微分光 アミノ酸 アロステリック効果 分子認識
キラリテイ

1. 研究開始当初の背景

分子を集合させ、生体のような複雑な機能を発現する高次構造体を作るためには、構成要素の分子に左右非対称(キラリティ)な部位を有していなければならない。このようなキラリティな要素が、高次構造を持つ複雑系の構築、機能発現にどのような役割を持っているのかを明らかにすることが重要である。このためには、複雑な系に存在するキラリティな部位を空間的に検知できるキラリティセンシングシステムが重要である。

このような新しいキラリティセンシングシステムの開発の試みは、誘起円二色性分光を用いたものが知られている。しかしながら、共焦点蛍光顕微鏡との組み合わせ、空間分解で観測することを考えると、発光を観測する円偏光発光分光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)を用いるのが合理的である(図1)。このような分光を行うためには、キラリティ分子が存在しないときはCPLを発せず、キラリティ分子が存在するときのみCPLを示す(誘起CPL)プローブ分子の開発が求められる。当時すでにCPL分光の研究が始まってから数十年過ぎたにもかかわらず、このような誘起CPLを示すアキラリティな分子は知られていなかった。

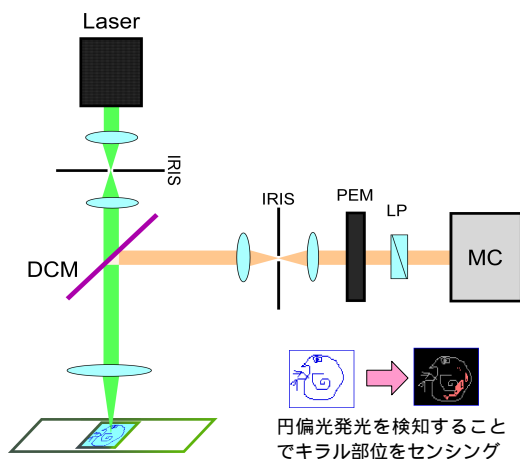


図1 顕微円偏光発光分光システムによるキラリティセンシング

2. 研究の目的

最近我々は、通常ではアキラリティな構造をもつ希土類錯体が、キラリティ分子との相互作用によりキラリティな構造に変形することで円偏光発光を示す現象を初めて見出した(Inorg.Chem. 51, 4049(2012))(図2)。この現象を、共焦点レーザー顕微分光システムを用いて観測すればキラリティ分子の所在とキラリティを検出できる。本研究は、この希土類錯体の誘起CPLを利用した新しいキラリティセンシングシステムを実現すべく、より高い感度、選択性を持ったプローブ分子の開発と検証を行うことを目的とする。ここで用いられているキラリティ分子検出法は、従来の円二色性分光とは全く異なる方法なので、従来法では計測できないキラリティ物質をセンシングすることも同時に期待できる。

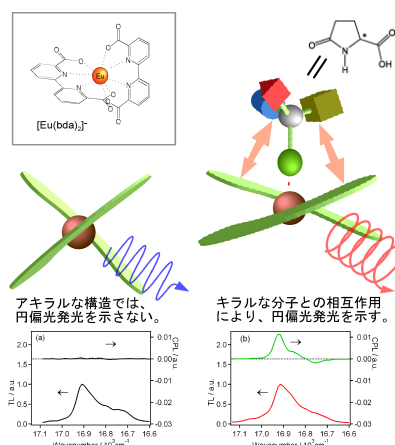


図2 希土類錯体による誘起円偏光発光[3] 化学と工業 65,(2012)p.691 より,

3. 研究の方法

希土類元素は f-f 遷移に帰属される各元素固有の発光を示す。Tb、Eu は可視域に明るい発光を示すが、Yb、Nd、Er などの多くの希土類元素は近赤外領域に発光を示す。赤外発光は、生体をプローブする光として有利なうえに、可視域に吸収を持つ配位子を持つ錯体もプローブ分子として導入することができる。これらの希土類錯体からの誘起CPLも計測できるよう、近赤外円偏光発光スペクトルも計測可能なCPL分光システムを作成

した。

ビピリジン、フェナントロリン誘導体を配位子として有する希土類錯体の誘起 CPL について、配位子の化学修飾および中心金属依存性について検証した。合成した希土類錯体をプローブ分子として用い、アミノ酸や糖などの様々なキラル分子に対し、溶媒、温度、イオン強度、pH、キラル分子の濃度を变化させて誘起 CPL を計測した。

4. 研究成果

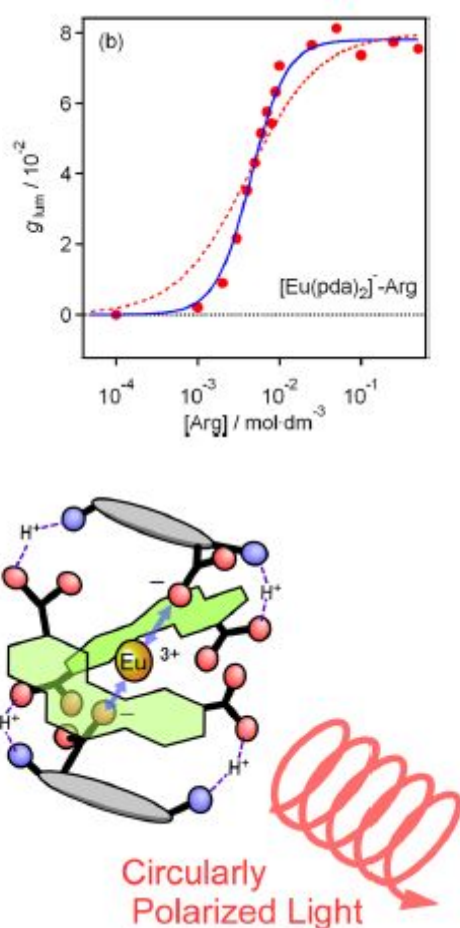


図3 (上) CPL 強度のアミノ酸濃度依存性青線は2分子がEu(III)錯体に会合すると仮定したときの実験式、赤い点線は1分子会合するとしたときの実験式によるシミュレーション。(下)Eu(III)錯体1分子とキラル分子2分子の相互作用により、Eu(III)錯体がキラルな形状(D_2 対称性)に変形し、円偏光発光を示すようになる。Inorg. Chem 53, 5527(2014)より

フェナントロリン誘導体、ビピリジン誘導体を配位子に持つEu(III)錯体のアミノ酸によ

る誘起円偏光発光を検証したところ、配位子によってキラル検出対象が大きく変化することが明らかとなった。濃度依存性、pH依存性およびキラル分子を詳しく検討したところ、アルギニン、ヒスチジンなどの特定のアミノ酸においてアロステリック的な相互作用が大きな働きをしていることが判明した。すなわち、複数のキラル分子が対照的な形で、対照的な構造を持つプローブ分子と相互作用するとき、とくに強い誘起 CPL が検出されることが分かった(図3)。

また、プローブ分子である希土類錯体の中心金属をEu、Tb、Ybの三種類を用いて誘起CPLを検証したところ、配位子のみならず、中心金属によってもキラルセンシング対象が変化することを見出した。

新たに開発した近赤外円偏光発光分光システムにより、プローブ分子として用いることのできる分子の種類が大幅に広がった。これとこれまでに開発した顕微分光システムを組み合わせることにより、大いに研究の発展が見込めるようになった。今後、生体などの複雑系を対象とした新たな分光実験を行う予定である。

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2件)

1. A Doubly Alkynylpyrene-Threaded [4]Rotaxane That Exhibits Strong Circularly Polarized Luminescence from the Spatially Restricted Excimer
Masahiko Inouye,* Koichiro Hayashi, Yuki Yonenaga, Tatsuya Itou, Kazuhisa Fujimoto, Taka-aki Uchida, Munetaka Iwamura, and Koichi Nozaki
Angewandte Chemie International Edition, 53, 14392-14396(2014)

2. Specific Chiral Sensing of Amino acids using

Induced Circularly Polarized Luminescence of Bis-di-imine Di-carboxylic Acid Eu(III) Complexes
Kazuhiro Okutani, Koichi Nozaki, Munetaka Iwamura*
Inorganic Chemistry, 53, 5527-5537 (2014)

[学会発表](計7件)

1. Bis-Di-Imine Carboxylic Acids Eu(III) Complexes as Chiral Sensors for Amino Acids Using Induced Circularly Polarized Luminescence
Munetaka Iwamura, Kazuhiro Okutani, Kazushige Masajima and Koichi Nozaki
20th International Symposium on the Photophysics and Photochemistry of Coordination Compounds
2013年7月 Traverse City, Michigan, USA

2. ユウロピウム錯体の誘起円偏光発光を用いたアミノ酸の高感度キラルセンシング
奥谷和寛、岩村宗高、野崎浩一
第25回配位化合物の光化学討論会
2013年8月 佐賀

3. 強い円偏光発光を示すヘリカルな Eu 錯体の開発とその状態依存性
山口 将史・打田 孝明・岩村 宗高・野崎 浩一・長谷川 美貴
錯体化学会第63回討論会
2013年11月 沖縄

4. Eu(III)錯体の誘起円偏光発光を利用したキラル分子センシングにおける配位子の置換基効果
打田 孝明・奥谷 和寛・岩村 宗高・野崎 浩一
日本化学会第94春季年会
2014年3月 名古屋

5. 先端的分光計測で観測する分子間相互作用と機能(富山大院理工)

岩村宗高

日本化学会第94春季年会

2014年3月 名古屋

6. 希土類錯体の誘起円偏光発光を利用したアミノ酸のキラルセンシング

岩村宗高、奥谷和寛、打田孝明、野崎浩一

モレキュラー・キラリティー2014

2015年6月 仙台

7. ビスジイミンジカルボン酸希土類錯体の誘起円偏光発光を用いたアミノ酸センシング-センシング能に対する中心金属の影響-

打田 孝明・野原 彩・岩村 宗高・野崎 浩一

日本化学会第95春季年会

2015年3月 千葉

6. 研究組織

(1)研究代表者

岩村 宗高 (IWAMURA, Munetaka)

富山大学・大学院理工学研究部(理学)・講師

研究者番号: 60372942