

平成 11 年度入学 大学院博士後期課程 生体センシング機能工学専攻(生体内分子計測科学)

氏 名 萬 関 一 広 (kazuhiko MANSEKI)

論文題目 Development of New Functions of Lanthanides by the d-f Heteronuclear Complex Formation

和訳題目 d-f 元素系二核および多核錯体による希土類の機能発現

- Abstract

Heterodinuclear and heteropolynuclear metal complexes comprising d transition metal ions have been extensively studied, mainly due to interests in the cooperative effect of dissimilar metal ions in close proximity upon physicochemical properties and in the functional and structural models for some metalloenzymes. In contrast, less attention has been paid to the studies of d-f heteronuclear complex comprising d transition metal ion and f transition metal (lanthanide) ion, though there has been a considerable interest in the development of functional d-f composite materials.

The purpose of this work is to bring out the features of lanthanide ions by the cooperation of them with d transition metal ions and to effectively use their features. For this purpose, various d-f complexes were newly synthesized using dinucleating ligands which have one or two phenol-oxygen (s) as bridging atom(s). From the experimental results, the following physicochemical properties and hydrolytic abilities toward phosphate esters were recognized: (1) some amino alcohols and amino acid esters are specifically bound to d-f heterometal core through the amino nitrogen to the d metal site and the alcohol oxygen to the f metal site. (2) A very weak ferromagnetic interaction is always observed between Cu(II) and Gd(III). (3) Fluorescence of Eu(III) is drastically decreased on forming CuEu complex. (4) Simultaneous measurements of CV and EQCM revealed that the quasi-reversible redox wave is replaced by an irreversible reduction wave observed at more positive potential on forming a [Cu(salen)···La] complex and the Cu(I)La(III) species produced disproportionates into Cu(0) and Cu(II) (= [Cu(salen)]). This is the first finding which electrochemically demonstrates the interaction between d and f metal ions. (5) The d-f complexes effectively hydrolyze 4-nitrophenylphosphate (NPP) and adenylyl (3'-5') adenosine (ApA) by the cooperation of d and f metal ions.

Thus, the present work demonstrated various interesting features of d-f complexes. These findings will give basic and useful informations for the development of new functional d-f complexes.

「和文要旨」

2つあるいはそれ以上の金属イオンを近接にもつ金属錯体に関する研究は、主に、d遷移金属イオンのみからなる錯体を用いて、従来盛んに行われた。これらの研究対象は、金属イオン間に働く物理化学的特性（電氣的、分光学的、磁氣的相互作用）に関するものから、金属酵素の活性中心の構造や機能をモデル化するという無機生体化学に関するものまで幅広い。一方、d遷移元素と希土類元素からなる d-f 元素系複合材料の多くが機能性材料として利用されたり期待されているにもかかわらず、d遷移金属イオンと希土類イオンとを組み合わせた「d-f 元素系錯体」の機能性発現に関する研究はほとんど進んでいない。本研究では、d-f 金属間の協同効果を利用することによって、希土類の特徴を効果的に発現させることを目的とした。

(d-f 元素系錯体の合成)

d-f ヘテロ金属コアを形成させるために、フェノール性酸素架橋基を有する配位子を用いた。錯体は次の方法により合成した。(1) 段階的な鑄型反応によって、対称および非対称のマクロサイクル型錯体を得る方法。(2) 異なる配位環境をもつ、side-off 型二核化配位子を用い、one-pot 反応により合成する方法。(3) フェノール性酸素架橋基を含む d 遷移金属の単核錯体を配位子として希土類に配位させる方法。これらの方法で、d-f 元素系錯体が効率よく、容易に合成できることがわかった。また、いくつかの錯体では X 線構造解析による同定に成功した。

(d-f 元素系錯体の物理化学的特性)

—特異的分子認識能—

いくつかの Cu(II)Ln(III)錯体 (Ln: 希土類) では、アミノアルコールやアミノ酸エステルを配位選択的に取り込む分子認識能をもつことがわかった。すなわち、吸収スペクトル測定等から基質の窒素原子が錯体の Cu-サイトに、酸素原子が Ln-サイトに結合して取り込まれることがわかった。この結果は、典型的なハードな酸に属する希土類イオンと、よりソフトな Cu イオンとを組み合わせることで発現した特性であると考えられる。

—磁氣的性質—

構造の異なる Cu(II)Gd(III)錯体を用いて、磁化率を測定した。その結果、常に、CuGd 間に弱いながらも強磁性的相互作用が働いていることがわかった。この磁氣的性質は、CuGd 間に働く本質的なものであると考えられる。

—蛍光特性—

Eu(III)の蛍光特性が d 遷移金属イオンの存在化、どのように変化するのか調べるために、いくつかの Cu(II)Eu(III)錯体を用いて、蛍光スペクトルを測定した。その結果、錯体を形成すると、Eu(III)の蛍光がほとんど消光することがわかった。この現象は、励起された Eu(III)から Cu(II)へのエネルギー移動によって起こるものと考えられる。

—電気化学的特性—

Cu(salen)錯体と La(III)による d-f 金属コアの形成によって、どのような電気化学的特性を示すのか、サイクリックボルタメトリーおよび、電気化学水晶振動子マイクロバランス法を用いて調べた。Cu(salen)の1電子還元に基づく可逆波は、La(III)を加えることで消え、不可逆な還元波および酸化波が見られた。この結果は、CuLa 錯体が Cu(0)および Cu(II)(=[Cu(salen)])に不均化する要因であると考えられる。

(d-f元素系錯体の反応性)

d-f元素系錯体の種々のリン酸エステルに対する加水分解能について調べた。今回、4-ニトロフェニルホスフェート(NPP)およびRNAの二量体であるアデニリル(3'-5')アデノシン(ApA)に対する加水分解能をHPLC法により分析し、活性の違いや反応機構について検討した。希土類単核錯体等と比較した結果、d遷移金属イオンと希土類イオンとが協同的に働くことで効率よく加水分解することがわかった。また、いくつかの錯体は、RNAの二量体であるApAに対しても活性であることがわかった。このように、一旦単離された溶液中でも安定なd-f元素系錯体を用いてリン酸エステルを加水分解する例は、本研究が初めてである。これらの結果は、核酸を特定の位置で効率よく切断することが必要とされる人工制限酵素の活性中心を開発する上で非常に興味深い。