

平成 26 年 4 月 15 日

公益財団法人富山第一銀行奨学財団  
理事長 金岡 純二 殿

助成研究成果概要報告書

教育機関名 : 富山大学	助成金額 : 950 千円		
研究代表者 : 岩村宗高	所属 : 理学部	化学科	職位 : 講師
研究題目 : 発光性希土類錯体を円偏光発光プローブ分子として用いるキラリイメーシング分光システムの開発			

【研究概要】

本研究では、分子の左右非対称性（キラリティ）を検知する「キラルセンシングシステム」として、円偏光発光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)分光と共焦点レーザー顕微鏡を使用した空間分解能を有するキラルセンサーを提案した。これは、生体を観測する手段として有力な発光プローブを用いた顕微発光分光法に円偏光発光分光（CPL）を組み合わせ、対象であるキラル要素周辺にいるプローブ分子から発する円偏光発光を検出することで、キラル分子の存在のみならず、そのキラリティを検知する新しいシステムである。プローブ分子がキラリティをセンシングするメカニズムを明らかにすること、より高性能な発光プローブ分子を開発することを当面の目的とした。

【成果要約】

発光性 Eu 錯体のアミノ酸による誘起 CPL について、配位子依存性を、12 種のアミノ酸を用いて検討したところ、フェナンソロリン系の配位子である pda を用いた時に、とくにアルギニン、ヒスチジンが共存する水溶液で強い CPL を示した。この系について、濃度依存性、pH 依存性、スペクトルの微細構造を詳細に検討した結果、 $[\text{Eu}(\text{pda})_2]^-$  一分子に対してアミノ酸 2 分子が対照的に会合して CPL を発していることが明らかとなった。これは、生体中におけるヘムの酸素分子との反応におけるアロステリック効果に類する興味深いメカニズムである。このことにより、アミノ酸の濃度が  $10^{-2} \text{ mol/dm}^3$  付近で極めて高いコントラストで円偏光を示す。さらに、顕微分光系を用いてポリビニルアルコール中に分散させたアルギニンのキラル分布について、CPL イメージング計測を行うことに成功した。

続いて、強いセンシング能を示した pda のいくつかの部位を化学修飾し、センシング対象が変化するか検討してみた。フェナンソロリンの 4、7 位にフェニル基を付加させたパソフェナントロリン配位子を用いた場合、アルギニン、ヒスチジンでは誘起 CPL が小さくなり、逆に pda ではセンシングしなかったオルニチンで強い誘起 CPL を示すことが明らかとなった。

(別添資料)

研究成果 発表状況	<p>【雑誌論文, 学会発表, 図書, 新聞掲載, 研究に関連して作成した Web ページ, 産業財産権 (特許権等) の出願・取得状況について記入】</p> <ul style="list-style-type: none"><li>・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 第25回配位化合物の光化学討論会 (佐賀) 奥谷和寛、岩村宗高、野崎浩一</li><li>・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、2013 錯体化学討論会 (沖縄)</li><li>・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 日本化学会第94春季年会 (名古屋) 打田 孝明・奥谷 和寛・岩村 宗高・野崎 浩一</li><li>・先端的分光計測で観測する分子間相互作用と機能 日本化学会第94春季年会 (名古屋、招待講演) 岩村宗高</li><li>・Bis-di-imine Carboxylic Acid Eu(III) Complexes as Chiral Sensors for Amino Acids Using Induced Circularly Polarized Luminescence, 20th ISPPCC (Michigan, USA) Munetaka Iwamura, Kazuhiro Okutani, Kazushige Masajima and Koichi Nozaki</li><li>・'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, and Munetaka Iwamura Submitted.</li></ul> <p>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、モレキュラー・キラリティ 2014 (仙台) 岩村宗高、奥谷和寛、打田孝明、野崎浩一</p>		
経費の 執行状況	区分	執行額 (円)	備考
	試薬	500,000	配位子合成、キラル分子
	交通費	200,000	学会発表用
	光学部品	250,000	分光システム作成用