

## Pd(II)-NADH 配位高分子の加水分解反応を利用するランタノイドイオン検出

(埼玉大院理工<sup>1</sup>) ○高田 瑛蘭<sup>1</sup>・半田 友衣子<sup>1</sup>・齋藤 伸吾<sup>1</sup>

Lanthanide ions detection by hydrolysis of Pd(II)-NADH coordination polymer (<sup>1</sup>*Graduate School of Science and Engineering, Saitama University*) ○Eran Takada,<sup>1</sup> Yuiko Tasaki-Handa,<sup>1</sup> Shingo Saito<sup>1</sup>

Lanthanides (Ln) have very similar chemical reactivity due to their similar chemical properties because the 4f-orbital electrons are shielded by the outer-shell electrons. Therefore, it is difficult to distinguish different lanthanide ions ( $\text{Ln}^{3+}$ ) in a solution. However, “catalytic hydrolysis of phosphoester” specifically occurs in the presence of  $\text{Ln}^{3+}$ , and, in addition, the activity depends on the kind of  $\text{Ln}^{3+}$ . It would enable us to design a new  $\text{Ln}^{3+}$ -sensing system, if phosphoester hydrolysis catalyzed by  $\text{Ln}^{3+}$  triggers a signal emission. In this study, a new coordination polymer (CP) comprising Pd<sup>2+</sup> and nicotinamide adenine dinucleotides (NADH), Pd(II)-NADH CP, was synthesized for a signal release system from the solid phase to the liquid phase, and the hydrolysis of the Pd(II)-NADH CP catalyzed by  $\text{Ln}^{3+}$  was evaluated. The concentration of hydrolysis products in the presence of  $\text{Lu}^{3+}$  (0.4 mM) at pH 6.4, measured by HPLC, was 0.93 mM in total. This was significantly larger than those in the absence of  $\text{Lu}^{3+}$ , indicating that  $\text{Lu}^{3+}$  facilitates the hydrolysis of NADH that comprises the CP. Catalytic reaction requires three coordination sites of  $\text{Lu}^{3+}$ . The residue sites are unfavorably cause an adsorption of  $\text{Ln}^{3+}$  on the CP through coordination bonds with NADH, which results in a decrease in the catalytically active  $\text{Lu}^{3+}$  in the solution. Therefore, iminodiacetic acid (IDA) was added to the solution to fill the residue sites of  $\text{Lu}^{3+}$ . HPLC analysis of hydrolysis products revealed that the hydrolysis reaction was further facilitated by addition of IDA (1 mM). This indicates that IDA contributed to maintain the catalytic activity of  $\text{Lu}^{3+}$  in the solution. We believe that  $\text{Ln}^{3+}$ -facilitated hydrolysis of Pd(II)-NADH CP will be utilized to design a new  $\text{Ln}^{3+}$  sensing system.

**Keywords :** Lanthanides; coordination polymer; NADH; hydrolysis; catalyst

ランタノイド (Ln) は、原子核の 4f 軌道電子が外殻電子に遮蔽されているため、元素間の化学的性質が類似している。したがって、多くの化学反応は Ln 元素間で類似し、溶液中での Ln 元素同士の識別は難しい。しかし、「リン酸エステル結合の加水分解反応触媒作用」は、Ln イオン ( $\text{Ln}^{3+}$ ) に特有かつ Ln 元素間で活性の異なる化学反応である。本研究はこの反応に着目し、リン酸エステルの加水分解反応をトリガーとしてシグナルを放出する系を設計できれば、簡便な新規  $\text{Ln}^{3+}$  検出系の構築が可能であると考えた。固相から液相へのシグナル放出系を想定し、リン酸エステルを配位高分子 (CP) として固体化した。配位子にニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NADH)、中心金属に Pd(II)を用いて Pd(II)-NADH CP を新規に合成し、 $\text{Ln}^{3+}$ による CP の加水分解実験を行った。Pd(II)-NADH CP の水溶液中 (pH 6.4) での加水分解生成物を HPLC で定量し  $\text{Lu}^{3+}$ の有無で比較した結果、 $\text{Lu}^{3+}$ 存在下 ( $[\text{Lu}^{3+}] = 0.4 \text{ mM}$ ) で加水分解生成物の濃度が増加した。この結果は、 $\text{Lu}^{3+}$ により CP の配位子 NADH の加水分解が促進されたことを示唆する。また  $\text{Lu}^{3+}$ が NADH のリン酸基に配位して CP に吸着し、触媒活性のある  $\text{Lu}^{3+}$ 濃度が低下した可能性があるため、 $\text{Lu}^{3+}$ の配位座のうち 3 つを予め埋めるためにイミノジ酢酸 (IDA) を添加した。その結果、 $[\text{IDA}] = 1 \text{ mM}$  で加水分解生成物の濃度がさらに増加し、IDA が溶液中の  $\text{Lu}^{3+}$ 濃度の低下を抑えることに寄与した。以上から、Pd(II)-NADH CP の加水分解が  $\text{Lu}^{3+}$ によって促進されたことを確認した。今後、 $\text{Ln}^{3+}$ による CP の加水分解反応を利用する新たな  $\text{Ln}^{3+}$ 検出系の構築へ展開する予定である。