

令和元年6月16日現在

機関番号：12401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2018

課題番号：17K17635

研究課題名(和文) 配位高分子内制限空間における水の特異性評価と分離・計測への応用

研究課題名(英文) Development of new separation systems using solvent inside the cages of coordination polymers

研究代表者

半田 友衣子 (Tasaki-Handa, Yuiko)

埼玉大学・理工学研究科・助教

研究者番号：20586599

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)：本研究では、配位高分子の制限空間に内包された溶媒の特性がバルク溶媒と異なる可能性に着目し、1) 配位高分子の空隙内溶媒が固定相として機能する液体クロマトグラフィー、2) 配位高分子の空隙内の水が関与するイオン交換、の特性の解明に取り組んだ。1)では、トリメシン酸 Fe³⁺配位高分子の空隙内への溶媒の過剰吸着現象を捉え、空隙内溶媒が固定相として機能する可能性を示した。2)では、テトラキスリン酸 La³⁺-Na⁺配位高分子でのK⁺選択的なイオン交換現象を捉え、空隙内の水が反応に関与する可能性を示した。

以上のように、新たな高選択的分離法への発展が期待できる成果が得られた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

配位高分子(または金属 有機構造体)は、新たなポラス材料と位置づけられる物質群である。水に対して構造安定性が低いとされているが、最近では水に安定な物質も合成され、水系での利用が期待される。本研究では、水に安定な2種類の配位高分子を用い、その空隙内の溶媒が関与する分離系に関する研究を行った。配位高分子の空隙の大きさと均一性が関与する特有の分離挙動を捉えることができ、本研究の成果は、配位高分子を利用する新たな分離系設計の一助となる可能性がある。

研究成果の概要(英文)： We have studied on the following two separation systems using coordination polymers (CPs): i) establishment of a liquid chromatography (LC) where the solvent inside the cages of CP acts as the stationary phase, and ii) ion exchange in CP where water molecules inside the cages of CPs are involved in the reaction. Chromatographic measurement using CP based trimesic acid and Fe³⁺ (Fe-btc) as the stationary phase revealed that excess solvent molecules adsorbs on the cage of Fe-btc. The solvent inside cage possibly acts as the stationary phase of LC, resulting in the development of a new type of LC system. Ion exchange in a CP based on tetrakisphosphate-La³⁺-Na⁺ showed K⁺ selectivity. Structural analysis indicated that water molecules inside the cage may play an important role.

The results possibly help the development of new separation systems using CP.

研究分野：分析化学

キーワード：配位高分子 金属-有機構造体 液体クロマトグラフィー イオン交換

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

近年、新たなナノ空間材料として着目されるのが、金属イオンと有機配位子が形成する高分子型連続錯体、「配位高分子」(Metal-Organic Framework: MOF と呼ばれる)であり、無限の構造設計が可能、均一なナノ空間を有し表面積が大きい等の特徴を持つ。多くの研究がガス吸着・分離の高機能化を指向する物質デザインに注力する一方で、申請者は、MOF が溶媒を内包することに着目し、その溶媒の機能性に期待した。配位高分子は従来のナノ空間材料にはない以下の3つの特徴があると考えている。1) “ナノ空間” というより “ナノメートル周期の構造がある制限空間” である 2) 構造の骨格を形成する配位子は親水部と疎水部を持つ 3) 構造柔軟性を付与できる。これらの特徴を生かせば、従来のナノ材料にはない高機能性を創り出せる可能性がある。1)は、従来のナノ材料よりも物質を取り込みやすく、つまり溶媒としての機能性があることを期待させる。2, 3)は、配位子によって水の物性を調整できる可能性がある。以上のことを踏まえて、現状の問題点を洗い出し、これまでの研究成果に基づく独自のアプローチにより配位高分子中空間の計測と利用可能性に着目した。

2. 研究の目的

配位高分子に内包された水(制限空間水)の溶媒としての特性を活かし、配位高分子空間での高感度・高選択的な反応・現象を開拓することを目指して、具体的には、1)制限空間水が固定相として機能する液体クロマトグラフィー、2)制限空間内におけるイオン交換特性の計測を目的とする。以上の結果に基づき、制限空間内の溶媒を利用することで他の方法では実現し難い高選択的・高機能な計測法への展開可能性を探索する。

3. 研究の方法

配位高分子制限空間内の水・溶媒の特異性を計測するために、安定的に水・溶媒を内包する配位高分子を合成し、1) 制限空間内水を固定相とする液体クロマトグラフィー、2) 制限空間内におけるイオン交換系を設計する。1)では、Fe(III)とベンゼントリカルボン酸(BTC)が形成する配位高分子(Fe-btc) 粒子を液体クロマトグラフィーのカラムに充填して、Fe-btc の空隙に内包された溶媒を利用するクロマトグラフィー測定を行った。2)では、Plabst らの報告(J.A.Chem.Soc., 2009,131,18112.)に基いてテトラキスリン酸とランタン、ナトリウムが形成する MOF を合成し、バッチ法でイオン交換反応を行い、イオンクロマトグラフィーおよび ICP-発光分光分析を用いて反応を評価した。

4. 研究成果

1) 29年度は、Fe(III)とベンゼントリカルボン酸(BTC)が形成する配位高分子(Fe-btc)に水分子を安定的に内包する条件を探索し、Fe-btc粒子を液体クロマトグラフィーのカラムに充填してFe-btcへの水の吸着挙動の解析を行った。Fe-btcの合成において、最も広く用いられているFe粉を利用する方法では、結晶径が数百nmと小さく、さらにばらつきが大きかったため、液体クロマトグラフィーの固定相として不相当であった。そこで、Fe(II)を用いる合成法を採用し、サイズがおよそ2 μ mで、比較的ばらつきの小さい結晶を得た。得られたFe-btc結晶をカラムに充填して水を飽和させたヘキサンを通液し、溶離液中の水濃度を測定した結果、Fe-btcに水が凝集することが示唆された。配位高分子を用いる液体クロマトグラフィーにおいて、移動相組成と固体細孔中の溶媒組成の違いを考慮する必要があることがわかった。また、芳香環を有する配位子で形成する配位高分子における分子吸着は、しばしば疎水性相互作用で議論されるが、水との親和性が高い系であることが明らかとなった。

29年度は,Fe(btc)を固定相とする液体クロマトグラフィーの測定を行う予定であったが,実際には,Fe(btc)を充填したカラムを利用した種々の化合物の保持挙動の測定には至らなかった。進捗が遅れた理由としては,いくつかの報告に基づいてFe(btc)合成を行ったが,再現性がなく,カラムに充填するために求められる大きさとサイズ分布および安定性を有する結晶粒子を調整するのに時間を要したためである。

30年度は,Fe(III)とベンゼントリカルボン酸(BTC)が形成する配位高分子(Fe-btc)を固定相とする液体クロマトグラフィーにより,Fe-btcへの移動相溶媒の過剰吸着を測定した。アセトニトリル(ACN)/水移動相を用いた場合,ACNの体積分率(x)がおよそ0.5以下ではACNが過剰吸着し,xが0.5以上では水が過剰吸着する。ACNと水はそれぞれ芳香環とFe(III)に吸着すると考えられる。過剰吸着等温線の解析により,ACNと水のFe-btcへの吸着の強さは同程度であることがわかった。n-アルコールおよび芳香族化合物の保持挙動を測定した結果より,x<0.5では逆相モード,x>0.5では逆相と順相の混合モードの保持機構となることを初めて明らかにした。これは,Fe(III)サイトへの吸着と芳香環との疎水性相互作用が同程度に作用するためであると考えられる。混合モードの液体クロマトグラフィーは,一般的な順相や逆相系では分離できない生体分子等の分離に有効であり,Fe-btcを固定相とする液体クロマトグラフィーは生体分子の分離系への展開が期待できる。

Fe-btcの骨格が創り出す空隙全体を過剰吸着相とみなした場合,ACNの過剰吸着は最大で移動相組成の約1.5倍であった。これまで,Fe-btcを固定相とするクロマトグラフィーでの物質保持挙動は,Fe-btc骨格への吸着と考えられてきたが,Fe-btcのケージ内の溶媒(過剰吸着層)も固定相として機能し得ることを示唆している。今後は,ACN以外の極性溶媒を用いた際の混合モードの特性,および過剰吸着層の溶媒としての機能を明らかにしていく予定である。

2) 29年度は,Plabstらの報告(J. Am. Chem. Soc. 2009, 131, 18112)に基づいてテトラキスリン酸(H₄L)とNa, Laが形成するNaLa(H₄L)を合成し,アルカリ金属イオンに対するイオン交換特性を調べた。NaLa(H₄L)におけるイオン交換では,Naとアルカリ金属イオンの交換が起こる。高濃度溶液中におけるイオン交換選択性は,K⁺>Li⁺>Rb⁺>>Cs⁺であった。興味深いのは,Na型からイオン交換で得られたK型配位高分子は,細孔内の水が脱水した構造であることが示唆された。これは,細孔内の水分子がイオン交換反応に参与していることを示唆している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 3 件)

吉川真帆, 半田友衣子, 齋藤伸吾, 渋川雅美, “アセトニトリル/水混合溶媒からの金属-有機構造体 [Fe₃OFe(H₂O)₂(BTC)₂] への過剰吸着”, 第24回LC-LC・MSテクノプラザ, 2019年1月17日-18日, 横浜情報文化センター(日本大通り駅)。

半田友衣子, “Ion Exchange in Coordination Polymers based on Phosphate Ligands”, 日本化学会第98春季年会, 2018年3月20日-23日, 日本大学船橋キャンパス。

磯 昂平・半田 友衣子・齋藤 伸吾・渋谷 雅美，“ランタン (III) とテトラキスリン酸が形成する金属-有機構造体のアルカリ金属イオンに対するイオン交換選択性”，日本化学会第98春季年会，2018年3月20日-23日，日本大学船橋キャンパス。

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年：
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究分担者

研究分担者氏名：

ローマ字氏名：

所属研究機関名：

部局名：

職名：

研究者番号(8桁)：

(2) 研究協力者

研究協力者氏名：

ローマ字氏名：

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。