

令和 5 年 6 月 13 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05589

研究課題名(和文) フィールドワークでも利用可能な錯体を使った安価なフッ化物イオンセンサーの開発

研究課題名(英文) Development of an inexpensive fluoride ion sensor using complexes that can be used in field work

研究代表者

外山 真理 (TOYAMA, Mari)

京都大学・複合原子力科学研究所・助教

研究者番号：90373018

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)： F-との反応サイトを4つ持つルテニウム(II)錯体を合成し、結晶構造、溶液中でのF-との反応、F-との反応生成物の構造を調べた。錯体はF-と最大1:3で反応し、目視ではっきりわかる呈色を示した。

原料コストを下げるためコバルト(III)で対応する錯体で、F-と目視で判定できる呈色反応す錯体を合成したが収率を55%以上に向上することが困難であった。そこで、ターゲットをコバルト(II)錯体に変更した結果、合成が容易(収率80%)でF-と反応して溶解度の非常に低い生成物を生じる錯体を得た。更に、生成物はCo₄-F₄キューバン骨格を持つ四核錯体であることを明らかにした(収率85%)。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では安価で簡単な手順でフッ化物イオン(F-)を検出できる試薬(錯体)の開発を試みた。まず、モル吸光係数の大きな(色が鮮やかな)ルテニウム(II)錯体で、F-の検出が人の目で溶液の色の変化としてわかる検出試薬を合成した。更に、より安価な検出試薬となるようコバルト錯体で2種類の研究を行なった。1つ目の錯体はCo(III)錯体で、変化はルテニウム(II)錯体ほど顕著ではないが、F-の検出が目視でわかる試薬を合成した。2つ目はCo(II)錯体で、検出試薬の溶液にF-を加えると、生成物が析出する(溶液が濁る)試薬を合成した。

研究成果の概要(英文)： Ruthenium(II) complexes with four reaction sites with F- were synthesized and their crystal structures, reactions with F- in solution, and structures of the reaction products with F- were investigated. The complexes reacted with F- at a maximum ratio of 1:3 and showed a clearly visible color.

In order to reduce the cost of raw materials, we synthesized the corresponding complexes with cobalt(III), which reacted visibly with F-, but it was difficult to improve the yield to more than 55%. Therefore, the target was changed to a cobalt(II) complex, which was easy to synthesize (80% yield) and reacted with F- to produce a product with very low solubility. Furthermore, the product was found to be a tetranuclear complex with a Co₄-F₄ cubane skeleton (85% yield).

研究分野：錯体化学

キーワード：ルテニウム(II)錯体 フッ化物イオン センサー コバルト錯体 結晶構造解析 水素結合 キューバン錯体 NMRスペクトル

1. 研究開始当初の背景

フッ素は虫歯予防薬として広く認知されているが、過剰摂取は骨粗しょう症等の原因にもなる。また、スマートフォンなどの電子基板の洗浄にフッ酸 (HF) が用いられており、それらの工場廃液にはフッ化物イオン (F⁻) が多く含まれる。また、日本は世界的に見ても高純度なフッ酸の製造・輸出国家である。このように、F⁻は健康・工業的に広く利用されている。しかし、その検出方法として、JIS 規格で定められているランタンアリザリンコンプレキソン法は、①廃液の前処理 (特に、塩化物イオンの除去が必須) であり、②高価な希土類であるランタンイオンを検出試薬に用いるためコストがかかる、③学術的にランタンイオンと F⁻との呈色反応のメカニズムが明らかにされていない、などの実用面での改善が必要な点、学術面での検討が必要な面を持つ方法である。ランタンイオンと F⁻の呈色反応については、塩化物イオンが呈色反応において阻害物質になることから、ランタンイオンへのハロゲン化物イオンの配位結合による呈色反応だと予想している。そこで、我々は、塩化物イオンを除去する前処理対策として配位結合を利用しない呈色試薬を、ランタンよりも安価な金属を用いて作ることを企画した。サンプルの前処理が必要なくなれば、コストと手間の削減に加え、採取現場での簡易検査が可能になる利点もある。

2. 研究の目的

本研究では、『より安価なフッ化物イオン (F⁻) 検出試薬を d ブロック元素錯体で作る』ことを目的とし、2通りの計画を立てた。

【計画1】これまでに検討した Hdpa 錯体 (Fig. 1a) と H₂pia 錯体 (Fig. 1b) を組み合わせ、F⁻が錯体に対して4等量反応する錯体 (Fig. 1c) をデザインした。

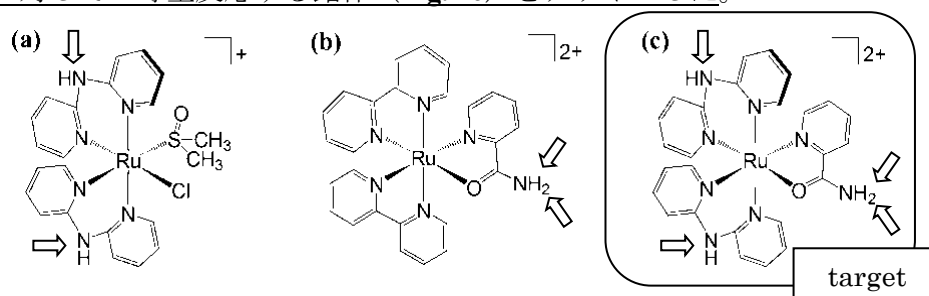
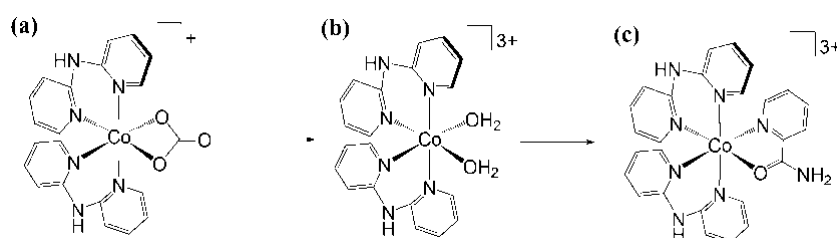


Fig. 1. Structure of three kinds of ruthenium complexes with Hdpa or H₂pia.

Fig. 1a の錯体の合成法を確立したのは申請者の研究グループであるため、これを原料にした錯体合成は独創性があると考えられる。また、Fig. 1c の H₂pia は市販品ではあるが、主に有機合成試薬として利用されており、ルテニウム(II)錯体で研究を行い、その構造を明らかにしたのは、申請者のグループが初めてである。更に、この H₂pia 錯体の F⁻検出能を明らかにしたのも申請者のグループである。したがって、これらを組み合わせた本企画は申請者らの独創性のある研究と考える。

【計画2】2種類のルテニウム(II)錯体で F⁻の検出に成功した。しかし、希土類であるランタンに比べると安価で、錯体1等量での F⁻の検出量が多いものの、ルテニウムも貴金属に分類されるため検出剤としては高価である。そこで、実用化を意識し、ルテニウム (¥875-/1 g, 田中貴金属ホームページより 2019年9月平均価格を引用) よりもかなり安価なコバルト (¥63-/1 g, <http://cobalt.sekai-market.com/>データより 2019年9月平均価格を概算) を用いた Fig. 1c に対応する構造の検出薬の合成を企画した。この錯体の合成ルートとして、Scheme 1 を考案したが、出発物質 [Co(CO₃)(Hdpa)₂]⁺ ((a) in Scheme 1) の合成の報告例がないため、類似錯体の [Co(CO₃)(bpy)₂]⁺ の合成法 [K. Kashiwabara et al., Bull. Chem. Soc. Jpn., 1976, 49, 1573.] を参考に合成を行うこととした。

Scheme 1



3. 研究の方法

まず、研究目的に記載した【計画 1】に従い、モル吸光係数の大きなルテニウム(II)錯体で、先行研究を基に、 $[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(\text{H}_2\text{pia})](\text{OTf})$ (Fig. 1c) を合成し、その結晶構造と F^- との反応を $^1\text{H NMR}$ スペクトルと吸収スペクトルで調査した。

続いて【計画 2】に従い、Scheme 2(b)に対応する $\text{cis-}[\text{Co}(\text{III})(\text{OH}_2)(\text{Hdpa})_2](\text{OTf})$ の準備研究である Kashiwabara らの研究 [K. Kashiwabara *et al.*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1976**, *49*, 1573.] を参考に $[\text{Co}(\text{III})(\text{CO}_3)(\text{bpy})_2](\text{OTf})$ の合成、それを原料として酸 (HOTf) との反応により $\text{cis-}[\text{Co}(\text{III})(\text{OH}_2)(\text{bpy})_2](\text{OTf})_3$ を合成し、その構造を明らかにする研究を行なった。この bpy 系の研究は順調に進んだ。その結果を元に、キレート配位子を F^- を検出できる Hdpa に変更した錯体の研究に進んだ。最初の原料である $[\text{Co}(\text{III})(\text{CO}_3)(\text{Hdpa})_2](\text{OTf})$ を合成し、次の $\text{cis-}[\text{Co}(\text{III})(\text{OH}_2)(\text{Hdpa})_2](\text{OTf})_3$ 合成を試みたが、原料錯体と酸との反応により錯体の分解反応が生じたため、Scheme 2(c)に対応する $[\text{Co}(\text{III})(\text{Hdpa})_2(\text{H}_2\text{pia})](\text{OTf})_3$ の合成に至らなかった。

コバルト(III)で Hdpa 錯体を合成することが予想より困難であったため、コバルトの酸化数を二価にした Hdpa 錯体の合成を試みた。その結果、2種類の錯体 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Hdpa})_3](\text{OTf})_2$ と $[\text{Co}(\text{II})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Hdpa})_2](\text{OTf})$ の合成に成功し、これらの結晶構造を明らかにした。更に、後者の錯体の F^- との反応を検討し、その反応生成物の構造を明らかにすることで、反応機構についての検討を行なった。

4. 研究成果

はじめに、ルテニウム(II)錯体で、先行研究を基に、 F^- との反応サイトを4つ持つ錯体 $[\text{Ru}(\text{Hdpa})_2(\text{H}_2\text{pia})](\text{OTf})$ を合成し、結晶構造、溶液中での F^- との反応、 F^- との反応生成物の構造を調べた。錯体は F^- と最大 1:3 で反応し、目視ではっきりわかる呈色を示した。分光学的研究から F^- は錯体中の2種類のキレートと区別なく反応することがわかった。この成果は投稿論文として公刊した。錯体の原料コストを下げるため中心金属イオンをコバルトイオンに変更した。計画では、原料である $[\text{Co}(\text{III})(\text{CO}_3)(\text{Hdpa})_2](\text{OTf})$ を合成し、その錯体から $\text{cis-}[\text{Co}(\text{III})(\text{OH}_2)(\text{Hdpa})_2](\text{OTf})_3$ の合成を行う予定であったが、原料錯体と酸との反応で、予想した炭酸イオンの分解に加え、 Hdpa のコバルト(III)イオンからの解離反応も起こり、結果として $\text{H}_2\text{dpa}(\text{OTf})$ が生じた。その生成物の結晶構造を明らかにし、論文として投稿した。

目的の錯体の合成ができなかったため、原料の $[\text{Co}(\text{III})(\text{CO}_3)(\text{Hdpa})_2](\text{OTf})$ と F^- との反応を調査したところ、目視で判定できる呈色反応を示した。ただし、錯体の合成収率を 55%以上向上することが困難で、最終年度は錯形成時に共存する陰イオンの効果の検討に加え、分子軌道計算ソフト Spartan'20 を用いた錯形成反応機構の検討を行った。

コバルト(III)錯体の合成が予想より困難であったため、ターゲットをコバルト(II)錯体に変更した。2種類の錯体 $[\text{Co}(\text{II})(\text{Hdpa})_3](\text{OTf})_2$ と $[\text{Co}(\text{II})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{Hdpa})_2](\text{OTf})$ を合成し、これらの結晶構造と F^- との反応を調査した。その結果、後者は F^- と反応すると溶解度の非常に低い錯体が生じ、溶液から析出することがわかった。この挙動は、 F^- の存在を目視で確認できることに加え、溶液から F^- を除去する効果もあることを意味する。生成物の単結晶構造解析の結果は、この反応では単核錯体の分解を伴った $\text{Co}_4\text{-F}_4$ キュバン骨格を持つ四核錯体 $[\{\text{Co}(\text{II})(\text{Hdpa})(\mu^3\text{-F})\}_3(\mu^2\text{-CH}_3\text{COO})_2]\text{F}(2.5\text{H}_2\text{O})$ の選択的な生成反応であることを明らかにした (収率 85%)。今後はこのキュバン型錯体に注目して研究を展開していく。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 4件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Mari TOYAMA and Noriharu NAGAO	4. 巻 37
2. 論文標題 Crystal Structure of 2-(Pyridin-2-ylamino)pyridinium Trifluoromethanesulfonate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 X-Ray Structure Analysis Online	6. 最初と最後の頁 53, 55
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.2116/xraystruct.37.53	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Toyama Mari, Nagao Noriharu	4. 巻 78
2. 論文標題 Crystal structure of cis(S),trans(O,Nbpy)-(2,2'-bipyridyl- 2N,N')bis(dimethyl sulfoxide-S)[phenyl(pyridin-2-yl)methanone- 2N,O]ruthenium(II) bis(trifluoromethanesulfonate)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Acta Crystallographica Section E Crystallographic Communications	6. 最初と最後の頁 1189 ~ 1193
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1107/S2056989022010258	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Toyama Mari, Hasegawa Tomoki, Nagao Noriharu	4. 巻 12
2. 論文標題 Colorimetric fluoride detection in dimethyl sulfoxide using a heteroleptic ruthenium(II) complex with amino and amide groups: X-ray crystallographic and spectroscopic analyses	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 25227 ~ 25239
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/d2ra03593f	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toyama Mari, Yamamoto Yu, Yoshimoto Takuya, Katagiri Kosuke	4. 巻 1244
2. 論文標題 Crystal structures and solution behavior of cis-di(aqua)bis(2,2' -bipyridine)cobalt(III) and related complexes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Molecular Structure	6. 最初と最後の頁 130938 ~ 130938
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.molstruc.2021.130938	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 外山真理	4. 巻 32
2. 論文標題 目視で判定可能なフッ化物イオン検出剤として働く錯体の研究 分子モデリングソフトSpartan'20による計算結果を加えて	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 FERI ACTIVITY REPORT 2021 (大阪電気通信大学エレクトロニクス研究所)	6. 最初と最後の頁 49-56
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計0件

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	茶山 健二 (Chayama Kenji) (10188493)	甲南大学・理工学部・教授 (34506)	
研究分担者	長尾 憲治 (Nagao Noriharu) (60245800)	明治大学・理工学部・専任教授 (32682)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------