

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 3 月 31 日現在

機関番号：34506

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21750082

研究課題名（和文） 金属錯体検出場による新規ホウ素定量法と酸化還元ホウ素センシングの検討

研究課題名（英文） New approach for boron analysis using metal complex detector and its application to redox-controlled boron sensing

研究代表者

岩月 聡史（IWATSUKI SATOSHI）

甲南大学・理工学部・講師

研究者番号：80373033

研究成果の概要（和文）：

従来用いられているホウ素の比色分析試薬は、分析化学反応が遅い、あるいは反応しにくいといった課題がある。本研究では、ホウ素の分析化学反応の新戦略として、金属錯体を用いる検出反応を検討した。その結果、ホウ素検出部位をもつ金属錯体がホウ素と反応すると、金属錯体の光特性が変化することを見出し、新たな比色分析法に展開可能であることがわかった。また、ホウ素分析に用いる錯体の分子設計に関する新たな課題が具体化され、本研究で提案した新たなホウ素分析法の実現に向けた有用な指針を得た。

研究成果の概要（英文）：

The colorimetric analysis of boron using organic reagents has some thermodynamic and/or kinetic problems. In this study, a new colorimetric analytical reaction of boron using metal complex detectors was examined. The metal complexes having a diol moiety, which is a reactive site toward boron, react with boric acid with change in the absorption and/or emission spectra, indicating that the proposed analytical reaction of boron using metal complex detector would be applied as an alternative useful colorimetric analysis of boron. This study also provides the further strategy of molecular design of metal complex detectors for a conventional colorimetric analysis of boron in aqueous samples.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|-----------|-----------|
| 2009 年度 | 2,500,000 | 750,000 | 3,250,000 |
| 2010 年度 | 600,000 | 180,000 | 780,000 |
| 2011 年度 | 500,000 | 150,000 | 650,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 3,600,000 | 1,080,000 | 4,680,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：化学センサー・定量分析・金属錯体・ホウ素・比色定量試薬

1. 研究開始当初の背景

(1) ホウ素化合物の比色定量法は、クロモトローブ酸や H-レゾルシノールなどの有機定

量試薬による方法が代表的であるが、これらの試薬を用いた呈色反応は遅いため、試料溶液の加熱などを必要とするなど簡易比色定

量法としては問題点が多い。

(2) 一方で、一般にホウ酸やボロン酸は 1,2-ジオールと迅速に安定なキレート化合物を生成するが、反応の際に可視光領域での吸収スペクトル変化がほとんど見られず、比色定量に用いるのは困難である。

(3) 上記(1)および(2)に示した従来のホウ素の比色分析法の問題点に対して、本研究では新たに「金属錯体検出場」という比色部位を導入し、迅速かつ簡単に比色定量できる分析化学反応系を目指す。

(4) (3)の提案は、金属錯体の光特性が、その電子的・立体的性質の変化に敏感に応答して変化することを利用するものである。この金属錯体の配位子とホウ素が反応するように分子設計すれば、ホウ素検出の際に金属錯体の光特性が変化し、比色分析に応用可能であると考えられる。

(5) さらに、金属錯体の酸化還元による配位特性の変化を利用すれば、酸化還元ホウ素センシングへの展開が期待される。

2. 研究の目的

(1) 上記の背景に基づき、本研究では、従来用いられている有機試薬によるホウ素の比色定量法にかわる新しいホウ素検出のストラテジーとして「金属錯体検出場」を導入し、より高効率・高感度な分析化学反応のための基礎方法論の構築を目的とする (図 1)。

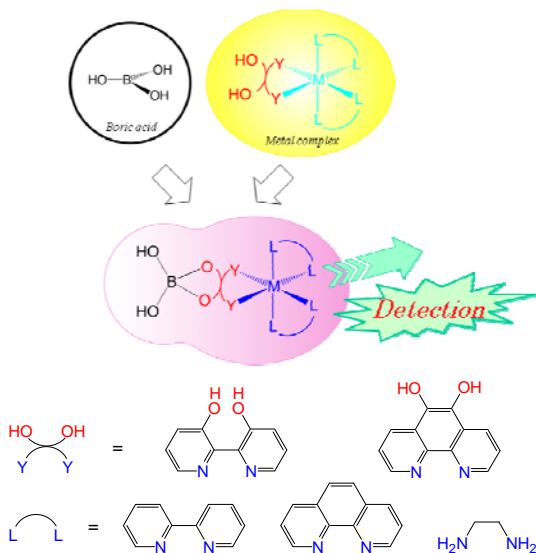


図 1 金属錯体検出場によるホウ素の分析化学反応と開発検討した金属錯体の配位子の構造

(2) 具体的には、ホウ素との反応部位を有する金属錯体を分子設計・開発し (図 1)、ホウ素との反応に伴う光特性の変化を検討するとともに、この反応を比色分析法に展開する際の課題点を明らかにする。

(3) また、金属錯体は酸化還元特性に優れているため、酸化還元反応に着目した新たな酸化還元ホウ素センシング法を試みる。

3. 研究の方法

(1) ホウ素の代表的な化合物であるホウ酸と安定なキレート錯体を形成するジオール骨格を配位子に有する金属錯体試薬を合成する。そして、これらの錯体の溶液内安定性を検討する。

(2) ホウ酸との反応を各種分光化学的測定により観測し、金属錯体検出場によるホウ素の分析化学反応が可能かどうか検討する。特に水溶液中では、pH と反応性との相関を調べ、分析化学反応に適した pH を検討する。

(3) ホウ素との反応が観測される金属錯体について、電気化学的測定を行い、金属錯体の酸化還元反応を用いたホウ素のセンシングが可能かどうか検討する。

4. 研究成果

(1) 当初の研究計画に従い、1,10-フェナントロリン-5,6-ジオールが配位した第一遷移系列金属錯体を複数合成したところ、銅(II)錯体 (図 2) は pH 9~10 程度で最もホウ酸と反応して吸収スペクトルが変化することが明らかになった。しかしながら同時に、この pH では銅(II)錯体が容易に加水分解し、反応系が複雑化することがわかった。一方で、加水分解しない中性~弱酸性 pH では、ホウ酸との反応はほとんど起こらなかった。詳細な平衡論的検討の結果、錯体のジオール部位とホウ酸との錯形成反応の条件生成定数が最大となる pH は 9 程度であり、低い pH 条件下では反応性が著しく低下することが判明した。そのため、銅(II)錯体によるホウ素の比色定性分析は可能であるが定量分析法に展開することは困難であると結論した。

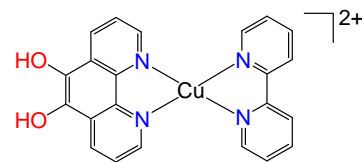


図 2 1,10-フェナントロリン-5,6-ジオールが配位した銅(II)錯体の例

(2) 一方で、ジオール骨格を有する類似の配位子である 2,2'-ビピリジン-3,3'-ジオールについて金属錯体の合成とホウ素の比色分析を試みたところ、特に白金(II)錯体(図3)についてはアセトニトリル-水混合溶媒中でホウ酸と反応し、光特性が変化することを確認した(図4)。そこで、この錯体について、ホウ素の分析反応における光吸収および発光特性を検討した。その結果、白金錯体の光吸収極大波長の吸光度はホウ酸濃度と直線的な関係を示し(図5)、同様の傾向が蛍光強度の測定においても得られた(図6)。この結果は、本課題で提案した金属錯体検出場によるホウ素の比色分析法が有用であることを示している。

このように、本研究で提案した金属錯体によるホウ素分析化学反応の有用性が示され、一定の目的を果たしたと言える。しかしながら、その一方で、この金属錯体によるホウ素の分析に関する重大な以下の二つの問題点が浮上した。

- ①この錯体の水への溶解度は低いため、水溶性ホウ素を直接分析するためには、錯体の水溶性を向上させる必要がある。
- ②この反応は遅く、ホウ素検出反応終了までに数時間を要するため、この反応の時間効率を向上させる必要がある。

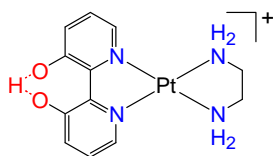


図3 2,2'-ビピリジン-3,3'-ジオールが配位した白金錯体

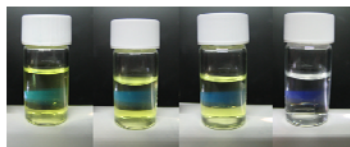


図4 白金錯体とホウ酸との反応における溶液色の変化(上)と発光色の変化(下)

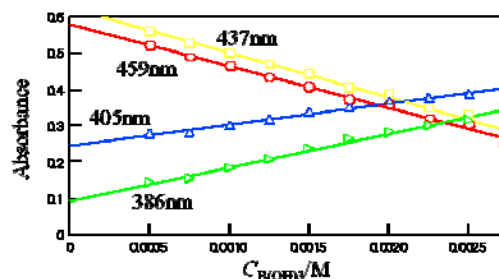
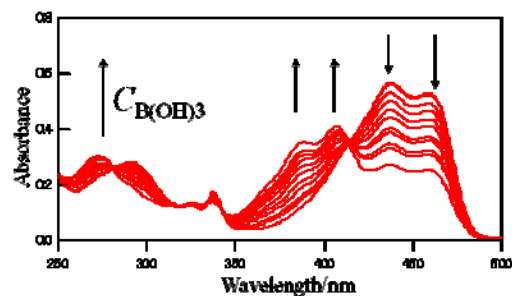


図5 白金錯体とホウ素との分析化学反応における吸収スペクトル変化(上)と吸光度のホウ素濃度依存性(下)

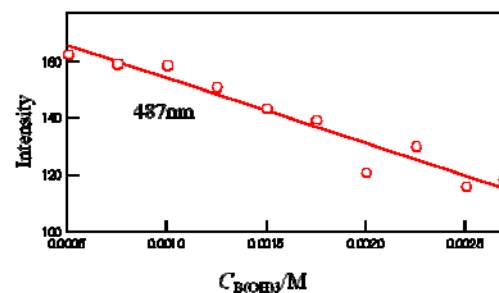
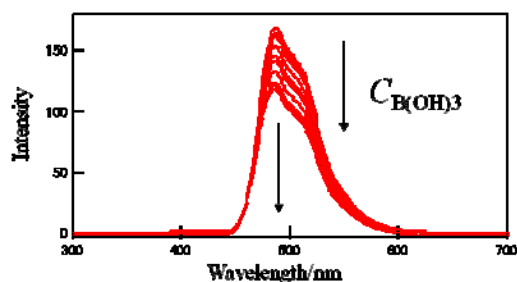


図6 白金錯体とホウ素との反応における蛍光スペクトル変化(上)と発光強度のホウ素濃度依存性(下)

(3) 上記(2)で浮上した問題点のうち、前者①の問題点は、ホウ素との反応に関与しない補助配位子に親水性のイオン性置換基を導入する分子設計により解決可能であるが、後者②は比色分析反応の根幹をなすホウ酸類の錯形成反応の時間効率に関する根本的な問題である。そのため後者について、単純な反応系である水溶性ボロン酸類の錯形成反応の速度論的解析を詳細かつ包括的に検討した。その結果、反応物であるボロン酸や、

配位子であるジオール類に電荷を持たせると、その錯形成反応速度は変化することが明らかになった。そして、ホウ素化合物が正電荷を有するか、あるいはジオール配位子が負電荷を有するほうが、錯形成反応は速くなることが示唆された。金属錯体は一般的に錯陽イオンが多く、本申請でも図2あるいは図3に示すような錯陽イオンを開発してきたが、分析応答速度の向上のためには、錯陰イオンを考慮した分子設計が必要不可欠であることが明らかになった。この分子設計上の改善点は、水溶性向上の観点からも有用である。すなわち、配位子上に陰イオン性置換基を導入することにより、水溶性の向上も期待され、かつホウ酸類との反応速度も向上できる。

(4) 本課題の挑戦的内容である酸化還元センシングについては、上記(3)の精密反応解析に費やした期間により詳細まで検討できなかったが、開発した金属錯体は概してホウ素との反応が遅いために迅速応答を実現するには至らなかった。しかしながら、(3)の成果から、金属錯体の分子設計上の問題点を解決して迅速応答性の金属錯体試薬を開発することにより、酸化還元ホウ素センシングへの展開は可能であるものと推測される。

(5) 本研究では、金属錯体検出場によるホウ素の比色分析反応の基本的な概念を確立できたほか、応答時間に対する分析試薬の電荷の影響は本課題の検討過程で初めて明らかになったものであり、簡易比色金属錯体試薬の開発のための新たな重要知見として一定の成果は得られたものと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計3件)

- ① S. Iwatsuki, Y. Kanamitsu, H. Ohara, E. Watanabe, K. Ishihara, Higher Reactivity of 3-Pyridinium Boronic Acid Compared to 3-Pyridinium Boronate Ion toward 4-Isopropyltropolone in Acidic Aqueous Solution: Fundamental Reaction Analyses for an Effective Organoboron-Based Chemosensor, *J. Phys. Org. Chem.* (査読有), **2012**, *25*, 印刷中, DOI: 10.1002/poc.2915.
- ② S. Iwatsuki, Y. Kanamitsu, H. Danjo, K. Ishihara, A Crystal Structure of Methanesulfonate Salt of 3-(*N*-Methyl)pyridinium Boronic Acid, *X-ray Struct. Anal. Online* (査読有), **2011**, *27*, 61-62, DOI:

10.2116/xraystruct.27.61.

- ③ S. Iwatsuki, T. Suzuki, T. Yajima, T. Shiraiwa, O. Yamauchi, Y. Shimazaki, Concentration-Dependent Palladium(II)-Indole Bond Formation in Complexes with a 2N-Donor Ligand Containing an Indole Moiety: Synthesis, Characterization, and Reaction Analysis, *Inorg. Chim. Acta* (査読有), **2011**, *377*, 111-119, DOI: 10.1016/j.ica.2011.07.045.

[学会発表] (計6件)

- ① 岩月聡史, 大原秀隆, 金光優希, 渡邊永祐, 檀上博史, 石原浩二, ピリジルボロン酸誘導体とヒノキチオールとの錯形成反応の速度論的研究, 第34回溶液化学シンポジウム, 2011年11月16日, 名古屋大学(愛知).
- ② 田中亜純, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 石原浩二, 3-トリフルオロメチルフェニルボロン酸とD-フルクトースの反応性に関する速度論的研究, 2011年11月16日, 名古屋大学(愛知).
- ③ 大原秀隆, 金光優希, 檀上博史, 茶山健二, 石原浩二, 岩月聡史, ピリジン窒素上に置換基を導入したピリジニウムボロン酸の酸解離特性と糖類との錯形成反応, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14日, 名古屋大学(愛知).
- ④ 田中亜純, 佐藤祐太郎, 岩月聡史, 稲毛正彦, 高木秀夫, 石原浩二, フェニルボロン酸とD-フルクトースの反応に関する速度論的研究, 日本分析化学会第60年会, 2011年9月14日, 名古屋大学(愛知).
- ⑤ S. Iwatsuki, K. Chayama, M. Inamo, H. D. Takagi, K. Ishihara, Optical sensing of boron using metal complexes with 3,3'-dihydroxy-2,2'-bipyridine and 5,6-dihydroxy-1,10-phenanthroline, 2010 環太平洋国際化学会議 (PACIFICHEM2010), 2010年12月16日, Honolulu (USA).
- ⑥ 金光優希, 茶山健二, 岩月聡史, 特異なボロン酸の反応性と分析化学への展開, 東京コンファレンス2009, 2009年9月4日, 幕張メッセ(千葉).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩月 聡史 (IWATSUKI SATOSHI)
甲南大学・理工学部・講師
研究者番号: 80373033