

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 24 日現在

機関番号：13801

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24655047

研究課題名(和文)水溶液中でも機能するアニオンレセプターの開発とその特性を活かした機能発現

研究課題名(英文)Developments of anion-receptors that encapsulate the anions in aqueous solutions

研究代表者

近藤 満 (Kondo, Mitsuru)

静岡大学・グリーン科学技術研究所・教授

研究者番号：80254142

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：過塩素酸イオンは子供の成長を阻害する有害陰イオンであるが、この陰イオンを水溶液中で捕捉することは非常に困難である。本研究では、ビスイミダゾール型架橋配位子bitbを用いて、水溶液中に解けているこの陰イオンを選択的に捕捉し、沈殿として除去し得る高分子錯体の合成に成功した。さらに、ヒドロキシ基を導入したビスイミダゾール型架橋配位子bitphを用いて水溶液中の過塩素酸イオンを選択的に捕捉し、かつ発色するカプセル分子系の開発に成功した。

研究成果の概要(英文)：Although it is known that perchlorate ion shows toxicity, which inhibits growth of newborns and children, it is quite difficult to remove the anion from water because of the high solubility in water. In this work, new coordination polymers that remove the anion from water were synthesized from bis-imidazole type ligand, bitb. Moreover, new molecular capsule system was developed by using a new bis-imidazole type ligand with hydroxy group. The system detects perchlorate in aqueous solutions by selective encapsulates it within the cage.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：基礎化学

キーワード：アニオンレセプター 過塩素酸イオン アニオン捕捉 水溶性カプセル 呈色活性

1. 研究開始当初の背景

アニオンレセプターは、陰イオンの検出や定量、分離、精製、あるいは除去など、広い有用性があることから高い注目を集めてきた。アニオンレセプターによる陰イオンの認識は、陰イオンが取り込まれる空間の形状やサイズ等の立体的要因に加えて、レセプター骨格と陰イオン間で形成される配位結合や水素結合に基づいて行われる。しかし、これらの相互作用は水分子によって容易に障害されるため、その認識-捕捉は一般に有機溶媒中で達成されてきた。つまり、水溶液系で、陰イオンを選択的に認識-捕捉できるアニオンレセプターは本質的に未開拓の状況であった。

2. 研究の目的

アニオンレセプターは、配位結合や水素結合を利用して陰イオンを認識する。そのため、水分子よりも配位結合能や水素結合能が弱い陰イオンを水溶液中で選択的に捕捉するアニオンホストは通常、合成できない。過塩素酸イオンは他分子との相互作用能が低いいため、アニオンホストによる捕捉が不可能とされてきた代表的な陰イオンである。

申請者は水溶液中でも、自己集積型のカプセル分子内に、過塩素酸イオンを高選択的に捕捉させることに世界で初めて成功してきた。本研究では、この知見を応用し、従来は捕捉が困難とされてきた種々の陰イオンを水溶液中でも選択的に捕捉できるアニオンレセプターの開発を目的としている。さらに、水溶液中で発現する機能を活かした陰イオンの捕捉に応答した高感度呈色、高溶解性の有害イオン除去、水溶液の脱塩を実現を企図している。

3. 研究の方法

研究は、これまでの知見に基づいて、多座のイミダゾール型配位子を合成し、この配位子を用いた陰イオンの捕捉活性の検討を行った。水溶液系における、陰イオンの選択的な認識と捕捉をマススペクトル、および陰イオンクロマトグラフを用いて明らかにした。とくに、選択的な陰イオン捕捉活性が観測された場合は、その機能の発現の基になっている化学種を別途合成し、その構造を単結晶 X線解析装置を用いて明らかにした。また、呈色活性を示すカプセル系の評価については、各陰イオンに対する発色活性を分光スペクトルを用いて明らかにした。

4. 研究成果

【配位高分子からカプセル型錯体への変換反応を利用した ClO_4^- の除去】 *p*-bitb (Figure 1) と称するビスイミダゾール型の架橋配位子と硫酸銅(II)五水和物から合成した水に難溶性 $\text{Cu(II)-}p\text{-bitb-SO}_4^{2-}$ 配位高分子が、水溶液中で ClO_4^- を選択的に捕捉した M_2L_4 組成のカプセル型錯体 $[\text{Cu}_2(p\text{-bitb})_4(\text{ClO}_4)_2]\text{ClO}_4$ (1) に変換される

ことを見出してきた。このカプセル型錯体は水に不溶であるため、水溶液中から ClO_4^- を除去できる新しい除去システムとして期待できる。しかし、この除去法では処理後の水溶液中の銅(II)イオン濃度が WHO (世界保健機関) の飲料水に対して定めている基準値を超えてしまうという問題があった。そこで本研究では、銅(II)イオンと水に不溶性塩を形成する炭酸イオン (CO_3^{2-}) を対イオンに有する $\text{Cu(II)-}p\text{-bitb}$ 配位高分子を新たに合成し、この配位高分子を用いた水溶液中からの ClO_4^- の除去を検討した。その結果、処理後の水溶液中への銅(II)イオンの溶出を基準値以下に抑えることに成功しただけでなく、従来の除去法に比べて優れた除去活性と選択性が発現することを見いだした。

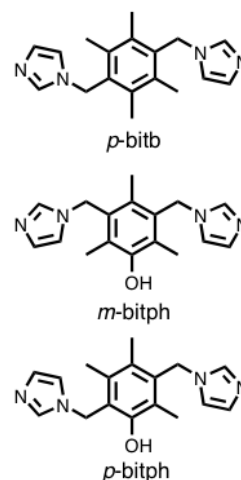


Figure 1. 本研究で用いた配位子の構造と略称

また、水系におけるアニオン認識が困難であることから、イオンペアの認識も水中での機能発現は困難で、有機溶媒系で達成されてきた。今回、一連の研究過程で蓄積したノウハウを応用し、水溶液中からセシウム塩を認識-捕捉できるイオンペアレセプターの設計と合成を行った。

塩基性炭酸銅(II)もしくは水酸化銅(II)と bitb をアンモニア水/EtOH 混合溶媒中で反応させることによって、grid 型のシート状構造を有する $\text{Cu(II)-bitb-CO}_3^{2-}$ 配位高分子 $[\text{Cu}(\text{CO}_3)(\text{bitb}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (2) の合成に成功した。この配位高分子は EtOH や MeOH といった低級アルコールに可溶であり、再結晶化させる際に用いた溶媒に依存して別の構造を有する配位高分子に変換できることが分かった。溶媒として EtOH を用いた場合には herringbone 型のシート状構造を有する配位高分子 3 (Figure 2a) が、MeOH を用いた場合には ladder 型の無限鎖状構造を有する配位高分子 4 が単離された。これら 3 種類の $\text{Cu(II)-bitb-CO}_3^{2-}$ 配位高分子は、いずれも

NaClO₄ 水溶液に浸すことによって、前述のカプセル型錯体 1 に変換されることが明らかとなった。また、ClO₄⁻ 除去処理後の水溶液中に銅(II)イオンがほとんど溶出しなこともわかった。特に配位高分子 3 は、銅(II)イオンをほとんど溶出せずに ClO₄⁻ を短時間で低濃度まで除去し、さらに妨害イオンが共存する水溶液中から ClO₄⁻ を選択的に除去できることが明らかとなった (Figure 2b)。

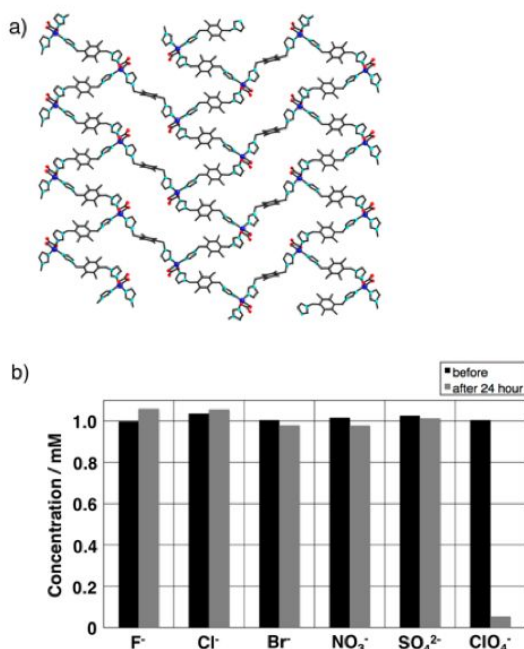


Figure 2. Cu(II)-*p*-bitb-CO₃²⁻ 配位高分子 3 の構造 (a) と種々のアニオンを含む水溶液に 3 を添加してから 24 時間後の各アニオンの濃度変化 (b)。

【水溶液中で過塩素酸イオンを選択的に捕捉して呈色するカプセルシステムの開発】
p-bitb と硫酸銅から得られた高分子錯体は、過塩素酸イオンを含む溶液に添加すると、過塩素酸イオンを選択的に捕捉して、カプセル型錯体 1 を形成し、しかもこの形成反応は水中でも進行することを見出してきた。この反応は、カプセル型錯体への変換反応に伴い、高分子錯体の色が青色から紫色に変化する。このことから、この高分子錯体は、排水や処理水中の過塩素酸イオンの簡便な検出に利用できる可能性が示唆されてきたが、色の変化に要する時間が長く、また、低濃度の過塩素酸イオンに対しては呈色効率が悪い、という問題があった。そこで、本研究では水中の過塩素酸イオンに反応して水溶液が呈色するシステムの構築を目的として、水に対する親和性を向上させたビスイミダゾール型の架橋配位子 (*m*-bitph 及び *p*-bitph) を合成し、この配位子と銅イオンを用いたカプセル型錯体の構築によって、過塩素酸イオンに対する呈色システムの構築を検討した。

m-bitph 及び *p*-bitph を過塩素酸銅とメタ

ノール/水混合溶媒中で反応させることで、過塩素酸イオンを内部に捕捉したカプセル型錯体を紫色の結晶として得ることができた。得られた化合物の同定は、分光スペクトルや元素分析に加え、単結晶 X 線構造解析によって決定することに成功した (Figure 3)。この結果から、いずれの化合物も M2L4 型のカプセル骨格を形成しており、その内部に過塩素酸イオンを捕捉した構造を有していることが明らかとなった。

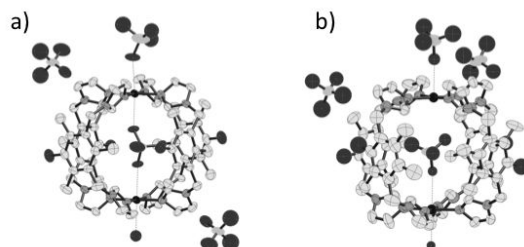


Figure 3. カプセル型錯体の構造
(a) [ClO₄ Cu₂(*m*-bitph)₄(ClO₄)(H₂O)](ClO₄)₂
(b) [ClO₄ Cu₂(*p*-bitph)₄(ClO₄)(H₂O)](ClO₄)₂

このカプセル型錯体の形成が水溶液系でも進行するかどうかを確認するために、硫酸銅と配位子を 1 : 2 の比で含む水/メタノール混合溶液に過塩素酸ナトリウム溶液を滴下し、その分光スペクトルの変化を追跡した。その結果、過塩素酸イオンの滴下に伴う吸収スペクトルの変化を観測した。*m*-bitph を用いた場合、その変化は銅イオン 1 つに対して 0.5 当量の過塩素酸イオンが滴下された段階で停止した。一方、*p*-bitph を添加した場合は、*m*-bitph の場合と同様に銅イオン 1 つに対して 0.5 当量の過塩素酸イオンが滴下された段階で一旦停止したが、その後さらに過塩素酸イオンを添加していくとスペクトルはシフトし続けた。このように、2 つの配位子では過塩素酸イオンの接触による分光スペクトルの変化に違いが見られたものの、この結果は、カプセル形成比である、Cu²⁺ : 配位子 : ClO₄⁻ = 2 : 4 : 1 となるまで過塩素酸イオンを添加すると、水溶液中でもカプセル分子 [ClO₄ Cu₂(*m*-bitph)₄]³⁺ と [ClO₄ Cu₂(*p*-bitph)₄]³⁺ を生成することを示している。

【溶媒に応じた低核錯体への変換反応】

p-bitb と硫酸銅およびチオシアン酸ナトリウムを THF / H₂O および MeOH / H₂O 混合溶媒中で反応させ、2 種類の配位高分子 { [Cu(*p*-bitb)(NCS)₂(H₂O)]THF }_n (1), { [Cu(*p*-bitb)₂(NCS)](NCS)·2MeOH·H₂O }_n (2) をそれぞれ緑色針状結晶、および青色針状結晶として得た。また、反応溶媒に MeCN / H₂O 混合溶媒を用いた場合には、ツインケージ構造を持つ三核錯体 [Cu₃(*p*-bitb)₄(NCS)₆] (3) が緑色板状結晶として得られた。このように、高分子骨格が形成可能であるにもかかわらず、錯体の多核化が 3 核で止まる非常に珍し

い現象を確認した。

また、これらの錯体が反応に用いた溶媒の種類の違いだけで作り分けられたことから、溶媒に反応した錯体間の構造変化を検討した結果、1種類の高分子錯体(2)がアセトニトリルの接触に伴って三核錯体(3)に変換されることが明らかとなった。(Figure 4)なお、この変換反応は不可逆であり、三核錯体をメタノールと接触させても、高分子錯体への変換は見られなかった。また、これらの変換は主に粉末X線回折(XRPD)パターンを測定比較することによって確認した。

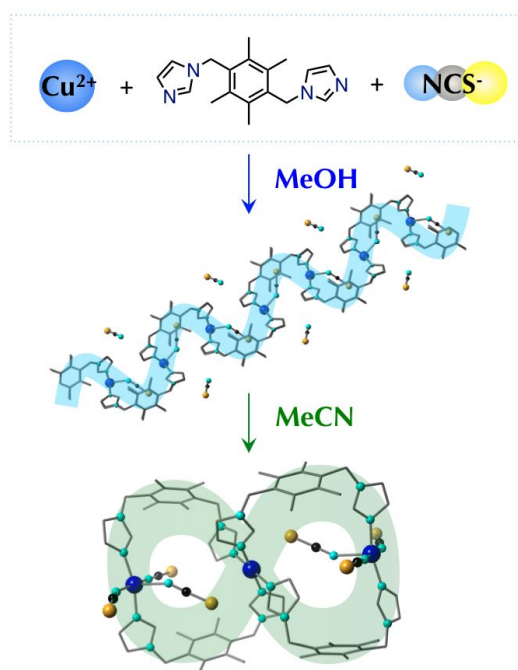


Figure 4. 高分子錯体の合成と、この錯体から三核錯体への構造変換

【陰イオンに応じたカプセル型錯体への変換反応】*p*-bitbと臭化銅とをDMF / H₂O混合溶媒中で反応させることで、銅イオン同士を2つの*p*bitbが架橋した1次元鎖状構造の高分子錯体{[Cu(*p*bitb)₂]Br₂·2H₂O}_nを紫色の微結晶として得た。また、*p*bitbと硫酸銅およびヘキサフルオロアンチモン酸ナトリウムをMeOH / MeCN / H₂O混合溶媒中で反応させることにより{[Cu(*p*-bitb)₂(H₂O)](SbF₆)₂·MeCN·2H₂O}_nを紫色の結晶として得た。これらの高分子型銅錯体を、過剰の過塩素酸イオンを含むH₂O / MeCN混合溶媒中に懸濁させ、1週間程度攪拌して十分に反応させたところ、過塩素酸イオンを内部に捕捉したカプセル型錯体への構造変換が確認された。(Figure 5)

この変換反応についても反応前後のXRPDパターンの測定比較により確認し、さらにESI-TOF-MSスペクトルによっても、カプセル型錯体の形成を裏付けた。

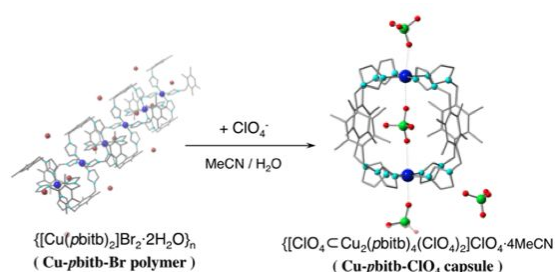


Figure 5. { [Cu(*p*-bitb)₂(H₂O)](SbF₆)₂·MeCN·2H₂O}_n からカプセル分子 1 への構造変換

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

T. Inoue, K. Yamanishi, M. Kondo
“Solvent-soluble Coordination Polymer That Reconstructs Cyclic Frameworks that Trap a Kinetically Labile [Cu(CO₃)₂]₂-Unit” (査読有り) *Inorg. Chem.*, **2013**, *52*, 4765-4767. [DOI: 10.1021/ic400315g]

〔学会発表〕(計 13 件)

曾根 絵理子・近藤 満、2PA-106 水溶液中の陰イオン除去活性を持つカプセル型錯体の合成、錯体化学会第 63 回討論会 (The 63th JSCC Symposium, 2013 年 11 月、琉球大学)

河野 真央・井上 達成・近藤 満、2PA-078 陰イオンを内包したカプセル型錯体の合成と構造、錯体化学会第 63 回討論会 (The 63th JSCC Symposium, 2013 年 11 月、琉球大学)

増田 祐樹・井上 達成・近藤 満、2PA-039 カプセル型錯体による水溶液中からの選択的な過塩素酸イオン除去。錯体化学会第 63 回討論会 (The 63th JSCC Symposium, 2013 年 11 月、琉球大学)

小池 詩織・近藤 満、2Aa-17 ビスイミダゾール型架橋配位子を用いた配位高分子の構造と複核錯体への構造変換、錯体化学会第 63 回討論会 (The 63th JSCC Symposium, 2013 年 11 月、琉球大学)

小池詩織・山西克典・近藤 満、2P-06 Self-assembled construction of a cyclic metal complex with a twin-cage structure、第 10 回ホスト・ゲスト化学シンポジウム (2013 年 5 月、和歌山大学)

Mitsuru Kondo, MS.C1.C.02 Removal of Perchlorate from Water by using Cationic Molecular Capsule、40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40) (2012 年 9 月、スペイン、パレンシア)

Tatsunari Inoue and Mitsuru Kondo, MS.B1-P-230 Coordination Polymers for ClO₄⁻ Removal from Water、40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40) (2012 年 9 月、スペイン、

バレンシア)

Shiori Koike, Anako Handa, and Mitsuru Kondo, MS.B1-P-234 Syntheses of Coordination Polymers Constructed by Bisimidazole-type Ligands、40th International Conference on Coordination Chemistry (ICCC40)(2012年9月、スペイン、バレンシア)

曽根 絵理子・小池 詩織・望月 優・近藤 満、2PA-061 陽イオン性カプセル分子の合成とその対イオン交換反応、錯体化学会第62回討論会(The 62nd JSCC Symposium、2012年9月、富山大学)

河野 真央・井上 達成・近藤 満、2PA-053 ビスベンズイミダゾール型架橋配位子を用いたカプセル型分子の合成と構造、錯体化学会第62回討論会(The 62nd JSCC Symposium、2012年9月、富山大学)

小池 詩織・半田 絢子・近藤 満、2PA-037 ビスイミダゾール型架橋配位子を用いた配位高分子の陰イオンに依存した構造構築、錯体化学会第62回討論会(The 62nd JSCC Symposium、2012年9月、富山大学)

井上 達成・近藤 満、2PA-029 ビスイミダゾール型架橋配位子を用いた配位高分子の合成とカプセル分子への変換反応、錯体化学会第62回討論会(The 62nd JSCC Symposium、2012年9月、富山大学)

井上 恵梨奈・半田 絢子・近藤 満、1Aa-08 三次元骨格を有する配位高分子の合成と陰イオン交換反応、錯体化学会第62回討論会(The 62nd JSCC Symposium、2012年9月、富山大学)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 満 (KONDO, Mitsuru)

静岡大学・グリーン科学技術研究所・教授

研究者番号：80254142