

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 04 月 19 日現在

機関番号：12501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2009～2011

課題番号：21659029

研究課題名（和文） 環境・資源化学への挑戦：ビスグアニジン固定化ポリマーの分子設計・合成・評価

研究課題名（英文） Challenge to Environmental and Resource Chemistry: Preparation, Modification, and Assessment of Bisguanidine Polymers

研究代表者

石川 勉 (ISHIKAWA TSUTOMU)

千葉大学・大学院薬学研究院・教授

研究者番号：20114233

研究成果の概要（和文）：ベンゼン環に 2 つのグアニジン基を配したビスグアニジン (BG) の酸や金属イオン捕捉能の検証を行った。計算化学からより強い捕捉能が期待された芳香環とグアニジン基の間にメチレン鎖を含む脂肪族 BG ポリマー固定化体を合成し、それらのヒ素との親和性を ICP-MS を用いて評価した。その結果、脂肪族誘導体は芳香族体より捕捉能が強く、かつ長いメチレン鎖を持つものの方がより効果的であることを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：In the course of our studies on guanidine chemistry we focused on (i) the preparation of magic filter for improvement of arsenic pollution in drinking water and (ii) selective and effective recovery of metal resources based on the potential ability of bisguanidines substituted by two guanidyl groups at *ortho* position of benzene ring as scavengers for not only acid (proton) but also metal ions. Calculation of aliphatic bisguanidines carrying methylene unit between the benzene ring and the guanidyl group showed that they could work as effective scavengers than aromatic bisguanidines lacking any methylene units. Thus, we synthesized a benzyl-type (one methylene unit) and phenylethyl-type (two methylene units) bisguanidine polymers and assessed their affinity to arsenic acid in water by detecting arsenic in the residue using ICP-MS after mixing a polymer and arsenic acid followed by liberation with acid. As a result, it was found that aliphatic bisguanidines were more effective than aromatic ones and a bisguanidine with a longer tether in comparison between the formers even not so large. Further optimization would be continued for our final purposes.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
H 21 年度	1,500,000	0	1,500,000
H 22 年度	1,000,000	0	1,000,000
H 23 年度	500,000	150,000	650,000
年度			
年度			
総計	3,000,000	150,000	3,150,000

研究分野：医学

科研費の分科・細目：薬学・環境系薬学

キーワード：環境化学、資源化学、ビスグアニジン、分子設計、評価

1. 研究開始当初の背景

我々は「グアニジンケミストリー」を精力的に推進しており、その過程でベンゼン環のオルト位に 2 つのグアニジン基を配したビスグアニジン (BG) が酸や金属イオンに対して強力な捕捉能を示すことを認めていた。

2. 研究の目的

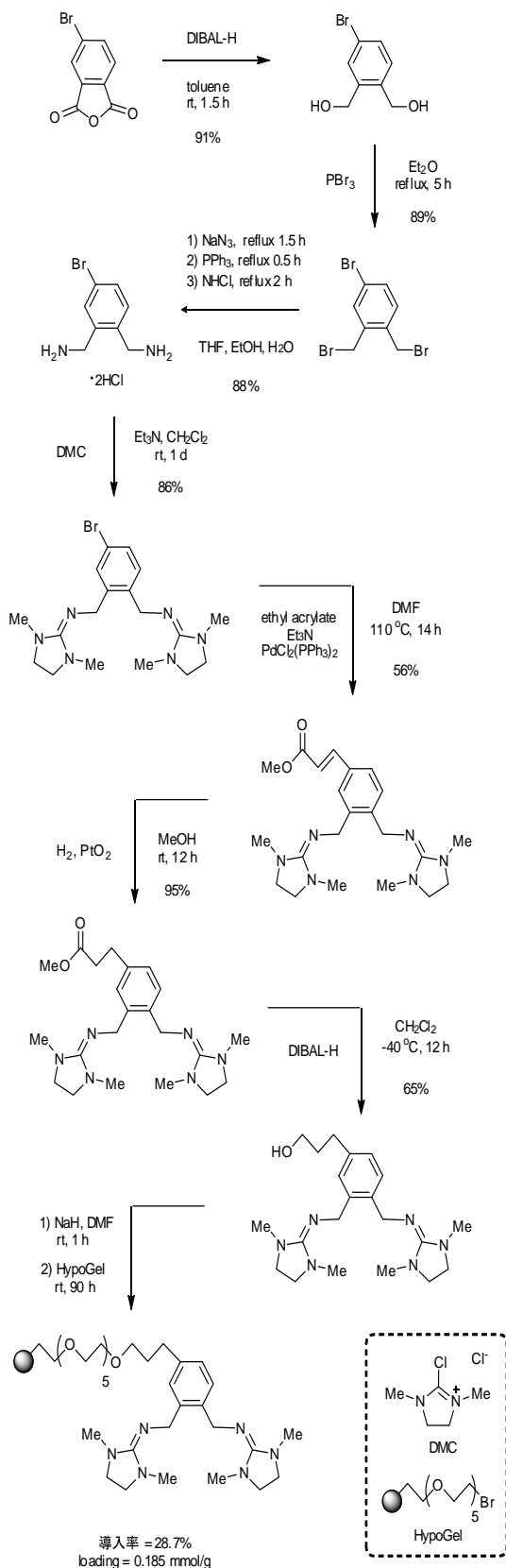
この BG の強力な酸、および金属イオン捕捉能を利用して、バングラディシュなどの地域で問題となっている飲料水中のヒ素汚染物質除去のための「マジックフィルター」の開発、そして「元素戦略」プロジェクトにおける資源金属元素の選択的・効率的な回収法の確立を究極的な目的として研究を行った。

3. 研究の方法

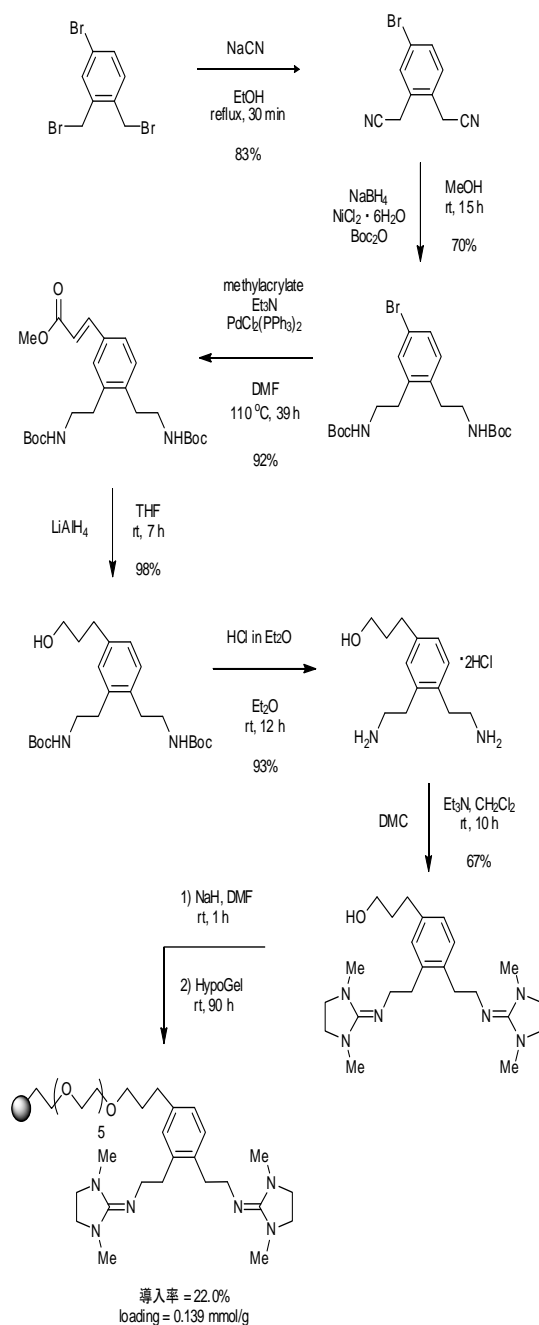
(1) 脂肪族 BG ポリマー固定化体の合成：ベンゼン環とグアニジン窒素原子との間に 1 炭素単位のメチレン鎖を導入した脂肪族 BG ポリマー固定化体は、市販の 3-ブロムフタル酸無水物から Scheme 1 に示すように合成した。酸無水物を還元し、アルコールにした後、水酸基をブロム基と置換してトリブロミドとした。このものをアジド化、アジド基のアミノ基への還元、そして塩化水素での処理でブロモジベンジルアミン塩酸塩とし、さらに DMC との反応によりブロモビスグアニジンに誘導した。このもののブロム基は Heck 反応にてアクリル酸残基に変換した後、二重結合そしてエステル基の還元により、対応するビスグアニジノフェニルプロパノールに導き、基本モノマー体を合成した。このものは、続いてハイポゲルと縮合し、目的とするメチレン鎖が導入された脂肪族 BG

ポリマー固定化体を合成した。このポリマー固定化体におけるポリマー導入率は 28.7% であり、そのローディングは 0.185mmol/g であった。

一方、2 炭素単位を導入したものは、Scheme 2 の方法にて合成した。Scheme 1 で得られるトリブロミドをシアン化ナトリウムで処理して、1 炭素増炭したブロモジニトリルに誘導した。そして、(Boc)₂O 存在下水素化ホウ素ナトリウムでニトリル基を還元することで Boc 保護されたブロモフェニルジエチルアミンを得た。このものに Scheme 1 と同様に Heck 反応でアクリル酸部を導入した後、水素化アルミニウムリチウムでエステル基と二重結合部を同時に還元して、対応するフェニルプロパノールに導いた。次いで、Boc 基を脱保護し、DMC によるビスグアニジル化を経て、基本モノマー体を合成した。さらに、ハイポゲルと縮合し、目的とするエチレン鎖が導入された脂肪族 BG ポリマー固定化体を合成した。ここで得られたポリマー固定化体のポリマー導入率は 22.0% であり、ローディングも 0.139mmol/g で、メチレン鎖が導入されたポリマー固定化体よりは若干低い値であった。



Scheme 1



Scheme 2

(2) ヒ酸捕捉能の検証：得られた二種類の脂肪酸 BG ポリマー固定化体に対し、ヒ酸捕捉能を検証した。脂肪酸 BG ポリマー固定化体を室温下水中にてヒ酸と混和後、ろ過してヒ酸が吸着されたポリマー固定化体を得た。そして硝酸にてポリマーを分解し、吸着されたヒ素を ICP-MS にて同定・定量した。

4. 研究成果

今回合成した脂肪族 BG ポリマー固定化体 (4 と 5) に加え、芳香族 BG ポリマー固定化体 (1 と 2)、さらには市販のプロトン捕捉ポリマー (3) のヒ酸捕捉能を比較した。それらの構造は Figure 1 に示す。芳香族 BG ポリマー固定化体のうち、1 は約 60% そして 2 は約 70% であった。それに対して、市販のポリマー (3) は約 60% だと芳香族 BG ポリマー固定化体 (1) とほぼ同等であった。一方、今回合成した脂肪族 BG ポリマー固定化体は、4 が約 90%、そして 5 が約 100% と予想通り高い捕捉能を示し、脂肪族 BG ポリマー固定化体は芳香族 BG ポリマー固定化体より高い捕捉能を示すことが明らかとなった。なお、合成した脂肪族 BG ポリマー固定化体間では差ほど大きな差は認められなかった。

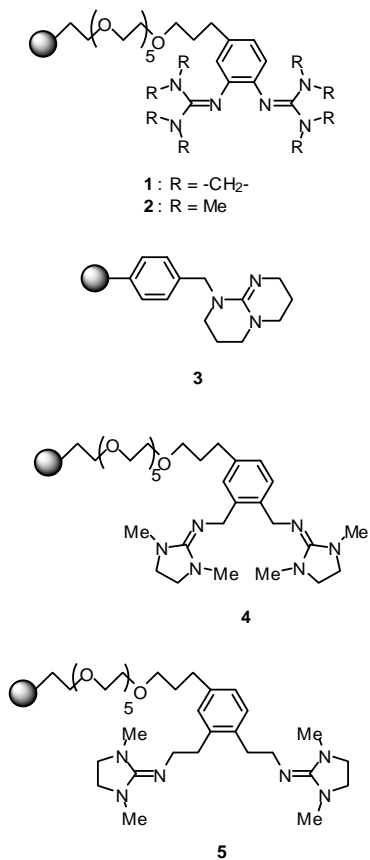


Figure 1

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)

[学会発表] (計 2 件)

- (1) 山崎浩平、岸本海人、石川 勉：機能性ビスグアニジン化合物の合成、日本薬学会第 132 年会 (札幌) (2012. 3. 30)
- (2) 岸本海人、須田幸司、熊本卓哉、小椋康光、石川 勉：水質浄化を指向したビスグアニジン型機能性触媒の開発、日本薬学会第 130 年会 (岡山) (2010. 3. 28)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石川 勉 (ISHIKAWA TSUTOMU)

千葉大学・大学院薬学研究院・教授

研究者番号：20114233