

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 16 日現在

機関番号：34406

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410194

研究課題名(和文)新規クリプタンド型セシウムイオン選択的捕捉剤の開発

研究課題名(英文)Development of novel cryptand-type complexing agents for cesium ion

研究代表者

中辻 洋司(Nakatsuji, Yohji)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号：00127268

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：新たに合成法を確立したcis-2,12-ビス(ブロモメチル)-2,12-ジメチル-24-クラウン-8を出発物質に用いて、24-クラウン-8を基本骨格にもつ [24.24.20]クリプタンド1,2を合成した。次に、クリプタンド1とCsIおよびKIとの錯体のX線結晶構造解析を行った。1・CsI錯体と1・KI錯体における酸素の配位数は、それぞれ10個と9個であった。1および2の各種アルカリ金属イオンに対する錯形成能を液液抽出実験により評価したところ、セシウムイオンに対して高い抽出率を示し、クリプタンド1および2がセシウムイオンの捕捉剤として有効であることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文)：Two kinds of [24.24.20]cryptand (1) and (2) were newly synthesized by the reaction of the cis-2,12-bis(bromomethyl)-2,12-dimethyl-24-crown-8 with 2,2'-dihydroxydiphenyl ether and diethylene glycol, respectively, under basic conditions. The complexes of 1 with CsI and KI were isolated and examined by the X-ray crystal analysis. The coordination number toward the cesium ion and the potassium ion was determined to be ten and nine, respectively. The complexation behavior of 1 and 2 with a variety of alkali metal cations was examined by the solvent extraction method. Both cryptands showed a good affinity toward cesium ion.

研究分野：有機合成化学

キーワード：セシウムイオン捕捉剤 液液抽出 X線結晶解析

### 1. 研究開始当初の背景

2011年3月に発生した東日本大震災において、福島第一原発から多量の放射性セシウム137が環境中に放出され、その回収・除去が大きな社会問題となっていた。広く環境中に拡散した放射性物質を濃縮するには当該イオンに対して高選択的な吸着剤の開発が望まれていた。

### 2. 研究の目的

セシウムイオンを高選択的に認識することができる新規クリプタンド型人工ホスト分子の開発を目的とする。

### 3. 研究の方法

(1) セシウムイオンに対して高い錯形成能の発現が期待される新規クリプタンドを設計・合成する。そのために、まず、その前駆体となる *cis*-2,12-(ビスプロモメチル)-2,12-ジメチル-24-クラウン-8 の合成法および単離精製法を確立する。

(2) 合成した新規クリプタンドのアルカリ金属イオンに対する錯形成能を、X線結晶解析、液液抽出実験で評価する。

### 4. 研究成果

(1) セシウムイオンに対して選択的錯形成能を示すと期待される新規[24.24.20]クリプタンド誘導体の合成を行うため、まず、その出発原料となる新規 2,12-(ビスプロモメチル)-2,12-ジメチル-24-クラウン-8 の合成法について検討した。本合成は、我々が独自に開発した、2,12-(ビスプロモメチル)-2,12-ジメチル-18-クラウン-6 誘導体の合成法に準拠して行った。まず、ジエチレングリコールジメタリルエーテルを、ジエチレングリコール中で N-プロモスクシンイミドを用いてプロモアルコキシ化することによって対応するオクタエチレングリコール誘導体を得、続いて水酸化カリウムを塩基とし、炭酸セシウムをテンプレートに用いて塩化ベンゼンスルホニルを用いる分子内環化反応により、収率17%で目的とする 24-クラウン-8 誘導体を合成することに成功した。このクラウンエーテル誘導体はシス体とトランス体の混合物として得られるが、クリプタンドの合成にはシス体のみが使用される。従って、シス体とトランス体を分離する必要があるが、<sup>1</sup>H-および<sup>13</sup>C-NMR では両立体異性体は区別できないことが判明した。そこで、ジベンジルアンモニウム塩を用いて擬口タキサンを形成させたところ、<sup>1</sup>H-NMR で新たに擬口タキサンに基づく2本のメチルプロトンシグナルが高磁場側に出現し、両立体異性体の区別ができることがわかった(図1)。

(2) シス体とトランス体の混合物として得られた 2,12-(ビスプロモメチル)-2,12-ジメチル-24-クラウン-8 から、シリカゲル中圧カラムを用いて酢酸エチル/ヘキサン混合溶媒で展開し、シス体とトランス体を、それぞれ

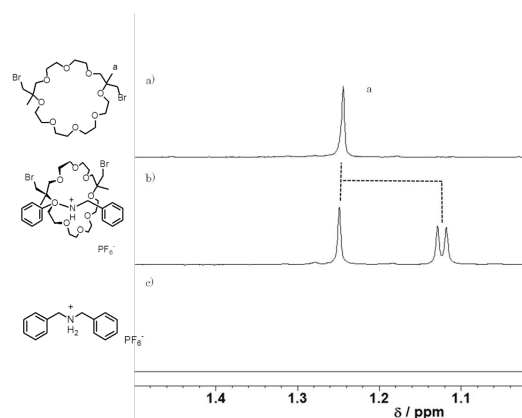
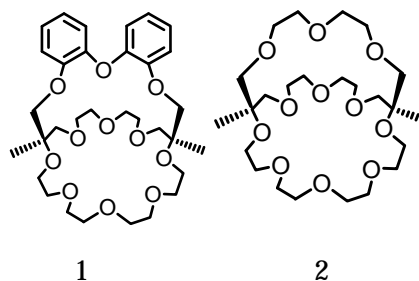


図1 擬口タキサンの<sup>1</sup>H-NMR

純粋な形で分離した。さらに、シス体と2,2'-ジヒドロキシジフェニルエーテルおよびジエチレングリコールとをそれぞれ反応させ、目的とするジベンゾ[24.24.20]クリプタンド(1)および[24.24.20]クリプタンド(2)を合成した。



つぎに、ジベンゾ[24.24.20]クリプタンド(1)の環サイズとアルカリ金属イオンサイズの適合性を評価するために、1とCsIおよびKIとの錯体の単結晶を作成し、X線結晶構造解析を行った。その結果を図2および図3に示す。

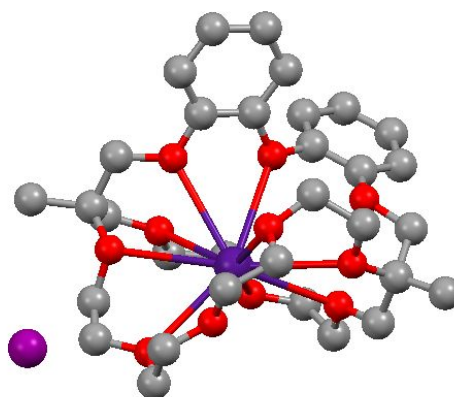


図2 ホスト化合物1とCsIの錯体

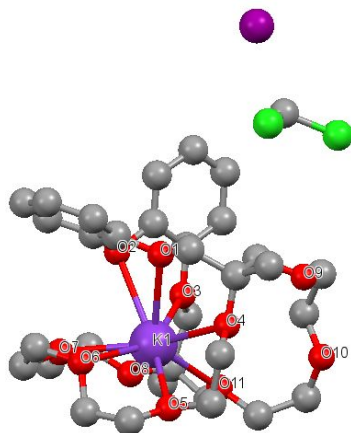


図3 ホスト化合物1とKIの錯体

ホスト化合物 1・CsI 錯体ではクリプタンドを構成する 11 個の酸素原子のうちで、ジフェニルエーテル部位を含まない、すなわちオキシエチレン鎖のみから成る 24-クラウン-8 環の 8 個とジフェニルエーテル部位の 2 個の計 10 個の酸素原子が配位に関与していることが明らかとなった。セシウムイオンは 24-クラウン-8 環の全ての酸素原子と配位していることから、クリプタンド1がセシウムイオンと錯形成する際には 24-クラウン-8 環が有効に機能していることが示唆された。一方、ホスト化合物 1・KI 錯体では、ジフェニルエーテル部位を含む 24-クラウン-8 環の 8 個と 20-クラウン-6 環を形成する 1 個の計 9 個の酸素原子が配位に関与していた。ホスト化合物 1・CsI 錯体の 10 配位より 1 配位少ないことから、配位数はイオンサイズに対応していることが示唆される。これらの結果から、セシウムイオンとカリウムイオンでは配位に使用される酸素原子は、その数だけではなく、エーテル酸素の種類も異なることが明らかとなった。

(3) ジクロロメタンを有機層とし、水層に溶解したアルカリ金属ピクリン酸塩のホスト化合物による抽出率を 25 で測定した。なお、参照化合物として *trans*-2,12-ビス(2-メトキシエトキシメチル)-2,12-ジメチル-24-クラウン-8(3)と 18-クラウン-6(4)を使用した。その結果を表 1 に示す。

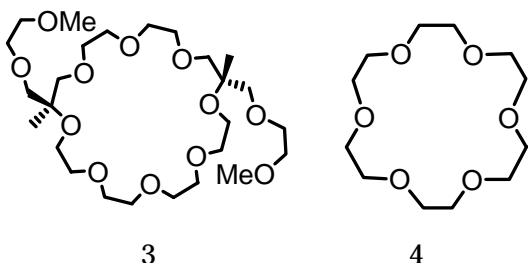


表 1 アルカリ金属イオンに対するホスト化合物の抽出率

化合物	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Rb <sup>+</sup>	Cs <sup>+</sup>
1	24%	79%	80%	79%
2	41%	81%	82%	83%
3	25%	56%	57%	56%
4	7%	68%	63%	44%

クリプタンド 1 および 2 はラリアートエーテル 3 と比較してカリウムイオン、ルビジウムイオン、セシウムイオンに対して高い抽出率を示した。このことから三次元的空孔によるクリプテート効果の有効性が認められる。一方で小さなカチオンであるナトリウムイオンに対しては他のカチオンに比してクリプタンド 1, 2 共に抽出率は大きく低下しているが, 2 は 1 よりも比較的高い値を示した。1 は分子内にジフェニルエーテル部位を持つため、オキシエチレン鎖のみで構成される 2 よりも構造が rigid であることが影響していると考えられる。18-クラウン-6 と比較すると 24-クラウン-8 を基本骨格にもつホスト分子である 1, 2 およ 3 はその環サイズに適合性のあるセシウムイオンに対する抽出率が向上している。中でもクリプタンド 1 および 2 はセシウムイオンに対して特に優れた抽出剤であることが明らかとなった。

(4) 本研究で得られた抽出実験の結果とホスト化合物 1 と CsI との錯体の X 線構造解析の結果を考え合わせると、24-クラウン-8 環の環サイズを一つ小さくした 21-クラウン-7 環を基本とするクリプタンド誘導体が最もセシウムイオンサイズに適合する可能性が高いことが示唆された。

## 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1 件)

M. Muraoka, M. Ohta, Y. Mizutani, M. Takezawa, A. Matsumoto and Y. Nakatsuji, Formation of a pseudorotaxane, capable of sensing cations via dethreading molecular motion, from a cryptand and bipyridinium salts, *J. Incl. Phenom.*, 査読有, **78**, 137-144 (2014). DOI 10.1007/s10847-012-0280-z

[学会発表](計 5 件)

M. Muraoka, Y. Mizutani, and Y. Nakatsuji, Preparation of rotaxanes from a cryptand and bipyridinium salts, 8th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry, July 7-11 (2013), Arlington, Virginia, USA.

M. Muraoka, Y. Mizutani, and Y. Nakatsuji, Molecular switch by a cryptand-containing rotaxane, 246th ACS National Meeting & Exposition, September 8-12 (2013), Indianapolis, IN, USA.

西畑宗典・村岡雅弘・中辻洋司, 新規クリプタンド型セシウムイオン捕捉剤の開発, 第53回日本油化学会年会, 2014年9月9日~11日, 北海道(ホテルロイトン札幌).

三宅慧・村岡雅弘・中辻洋司, クリプタンドを輪分子に用いたロタキサン合成, 第15回リング・チューブ超分子研究会シンポジウム, 2014年10月27日~28日, 東京(東京工業大学).

三宅慧・村岡雅弘・中辻洋司, クリプタンドを輪分子に利用するロタキサンの合成, 日本化学会第95春季年会, 2015年3月26日, 千葉(日本大学).

〔その他〕

ホームページ等

[http://www.oit.ac.jp/chem/cherry/3\\_lab/home.html](http://www.oit.ac.jp/chem/cherry/3_lab/home.html)

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

中辻 洋司 (NAKATSUJI Yohji)

大阪工業大学・工学部・教授

研究者番号: 00127268

### (2) 研究分担者

村岡 雅弘 (MURAOKA Masahiro)

大阪工業大学・工学部・准教授

研究者番号: 80411411