

整理番号	H - J -	報告者氏名	小島 達弘
------	---------	-------	-------

研究課題名

固相での金属イオン交換反応を利用した再利用可能な錯体ベースの金属イオン吸着材料の開発

<代表研究者> 機関名：大阪大学 職名：助教 氏名：小島 達弘

<共同研究者> 機関名：大阪大学 職名：教授 氏名：今野 巧

機関名：大阪大学 職名：講師 氏名：吉成 信人

機関名：大阪大学 職名：助教 氏名：桑村 直人

<研究内容・成果等の要約>

先行研究より、D-ペニシラミンがS, N, Oの三座配位でビスキレート型に配位した6配位のカドミウム金属中心 $[\text{Cd}(\text{D-pen})_2]^{2+}$ ユニット(D-pen = D-penicillamate)を有する多核錯体が速やかに遷移金属イオンと金属置換反応を示すことが明らかとなった。そこで本研究では金属置換反応による重金属を吸着可能な固体の開発を目指して、カドミウムではなく、より環境負荷の小さい亜鉛イオンで同様の6配位の亜鉛金属中心の $[\text{Zn}(\text{D-pen})_2]^{2+}$ ユニットを有する多核錯体の合成を第一の目標とした。

錯体配位子 $[\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2]^{2+}$ 及び $[\text{Au}(\text{D-pen})_2]^{3+}$ (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)の二種類を同時に亜鉛イオンと反応させることで $[\text{Zn}(\text{D-pen})_2]^{2+}$ ユニットを有する Au_3Zn_2 5核錯体 $[\text{Zn}_2\{(\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2)\{\text{Au}(\text{D-pen})_2\}]$ を形成した結晶を得ることに成功した。

続いて、この Au_3Zn_2 5核錯体をプロトタイプとして種々の分子修飾による類似化合物の開発を行った。その結果、ジホスフィン配位子をdppeからホスフィン架橋部位に二重結合を有する*tans-dppee* (*tans*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene)へと替えた際に、類似の Au_3Zn_2 5核錯体の合成に成功した。一方で、亜鉛イオンとは異なる金属による Au_3M_2 5核錯体の合成も検討したが、いずれの金属イオンも Au_3M_2 5核錯体の単離には至らなかった。これは中心金属イオンの配位モードや構造のひずみによるものであると考えている。しかしながらニッケルイオンに関しては亜鉛イオンの共存下で反応させることで混合ヘテロ金属の $\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{Ni}_1$ 5核錯体を単離することに成功した。

これら単離に成功した Au_3Zn_2 5核錯体の結晶を Cd^{2+} と Pb^{2+} イオンを含んだ水溶液に浸漬することで、固相-液相間の金属置換反応が進行するかを試みた。蛍光X線分析の結果、いずれも Au_3Cd_2 5核錯体あるいは Au_3Pb_2 5核錯体へと反応が進行したと考えられる。金属置換反応によって得られた Au_3Cd_2 5核錯体を Zn^{2+} の水溶液に浸漬することで、元の Au_3Zn_2 5核錯体へと戻ることが確認され、この置換反応が可逆的であることが実証された。すなわち、重金属を吸着可能な固体として繰り返し利用可能である可能性を示している。

同様の Cd^{2+} と Pb^{2+} イオンへの金属置換反応を $\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{Ni}_1$ 5核錯体に関して行ったところ、それぞれ Zn^{2+} イオンのみが選択的に置換された $\text{Au}_3\text{Cd}_1\text{Ni}_1$ と $\text{Au}_3\text{Pb}_1\text{Ni}_1$ 5核錯体が形成されることが分かった。興味深いことに、 $\text{Au}_3\text{Zn}_2/\text{Au}_3\text{Cd}_2$ あるいは $\text{Au}_3\text{Zn}_2/\text{Au}_3\text{Pb}_2$ 間の金属置換反応はいずれも無色で色の変化は示さなかったが、 $\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{Ni}_1$ 5核錯体の反応が進行して得られた $\text{Au}_3\text{Cd}_1\text{Ni}_1$ 及び $\text{Au}_3\text{Pb}_1\text{Ni}_1$ 5核錯体は置換後に結晶の色が青色から赤色へと変化していることがわかった。これは Ni^{2+} 中心金属イオンの配位環境がわずかに変化していることに起因しており、水溶液中の Cd^{2+} と Pb^{2+} イオンの検出に有効な錯体として利用可能であると考えている。

現在、以上の結果を国際誌に投稿すべくまとめているところであるが、内容の一部を国内学会での口頭発表にて発表した。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

口頭発表

日本化学会・春季年会・2018年3月日本大学理工学部 船橋キャンパス

「二種類の金(I)錯体配位子からなる金(I)-亜鉛(II)多核錯体の合成と構造」

藤岡 正成・吉成 信人・小島 達弘・今野 巧

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

近年、水質環境汚染の問題から特に企業の工場や大学の実験室等における重金属を含んだ廃液の管理が非常に厳しくなっている。特にカドミウムや水銀は日本では有名な公害問題にもなった。上記のような歴史的背景からも、工業排水・実験室系廃液中の重金属イオンの固体への固定化技術が必要とされている。

固定化技術として重金属イオンを対イオンと反応させ溶解度の低い化合物として析出させることは容易であるが、溶解度の低さを利用していることからそこから重金属イオンあるいは対イオンの再利用は困難である。そこで報告者は固相での錯体分子内での金属イオン置換反応現象に着目した。固相-液相間での金属イオン置換反応はイオンの濃度の違いをドライビングフォースとして平衡を偏らせることで自在にイオンの出し入れが可能であるため、再利用可能でありエネルギー負荷が低い手法であると考えられる。そこで本研究で報告者は液相から金属イオン交換反応を介して重金属イオンを取り出すことを目指した錯体分子をベースとした固体材料の開発を提案する。

先行研究において、図1に示すD-ペニシラミンがS, N, Oの三座配位でビスキレート型に配位した6配位のカドミウム金属中心[Cd(D-pen)₂]²⁻ (D-pen = D-penicillamate)を有する9核錯体が速やかに金属置換反応を示すことが明らかとなった。しかしながら、先行研究における金属交換反応では極めて有害なカドミウムイオンを水溶液中に放出することになる。そこで、カドミウムイオンと類似の配位挙動を示すと期待される亜鉛イオンを用いた図2に示す錯体を本研究のプロトタイプとして合成することを第一の目標とした。

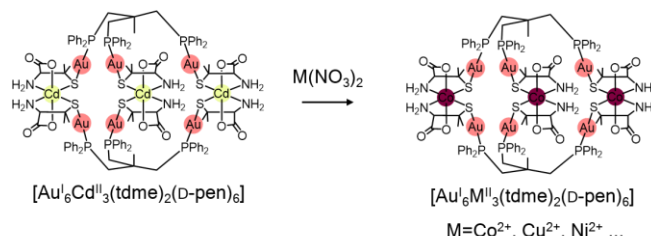


図1. 先行研究の[Cd(D-pen)₂]²⁻ユニットを有する9核錯体による金属置換反応

申請者らのグループが培ってきた錯体配位子法を駆使して設計及び合成に成功した二種類の金(I)錯体配位子[Au₂(dppe)(D-pen)₂]²⁻及び[Au(D-pen)₂]³⁻ (dppe = 1,2-bis(diphenylphosphino)ethane)を亜鉛イオンと反応させることで、非常に高収率で無色の結晶[1zn]を得ることに成功した。蛍光X線、IR、NMR、元素分析及び単結晶X線構造解析による各種特徴付けの結果、[1zn]は[Au₂(dppe)(D-pen)₂]²⁻及び[Au(D-pen)₂]³⁻が亜鉛イオンを架橋したAu₃Zn₂五核錯体[Zn₂{(Au₂(dppe)(D-pen)₂){Au(D-pen)₂}]⁷⁻が、更に亜鉛イオンによって架橋されることで二量体となり、Au₆Zn₅十一核錯体[Zn^{II}{Zn^{II}₂{Au₂(dppe)(D-pen)₂}{Au^I(D-pen)₂}]₂を形成していることが明らかになった(図3左)。^[1zn]は先行研究と同様の金属イオン交換が可能なS, N, Oの三座配位でビスキレート型配位の[Zn(D-pen)₂]²⁻ユニットを有しているため、この^[1zn]の結晶をCo²⁺、Ni²⁺及びCu²⁺を含んだ水溶液に浸漬したところ、非常に速やかに数分のうちに濃い色に呈色することがわかった(図3右)。

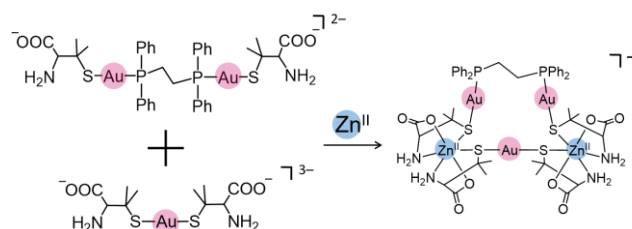


図2. 本研究における錯体配位子法によるAu₃Zn₂五核錯体の分子設計

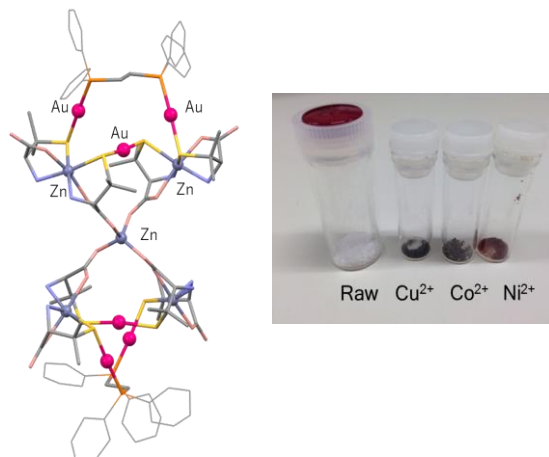


図3. Au₆Zn₄十一核錯体の結晶構造(左)と金属置換による結晶の呈色(右)

[1zn]をプロトタイプとして引き続き、類似化合物の検討を以下に行った。まず、金属イオンが異なる[1zn]と類似の Au_3M_2 五核錯体の合成の検討を行った。八面体六配位構造が可能な二価遷移金属イオンとして、 Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} をスクリーニングしたところ、同じd¹⁰遷移金属の Cd^{2+} は同型の Au_3Cd_2 五核錯体を形成したものの、その他の金属(Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})では溶液中で酸化還元反応が進行する、あるいは別の化学種を形成していることがわかった。これは金属イオンの配位モードや結合形成といった配位挙動が大きく関わっていると考えられる。そこで、 Au_3M_2 五核錯体を形成することができる亜鉛イオンとの協奏的反応による混合ヘテロ五核錯体($\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{M}_1$)を目指して、亜鉛イオンと二価金属イオン($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})の混合金属イオンとの反応を試みたところ、 Ni^{2+} との混合の反応において青色結晶[1znNi]を得ることに成功した。

蛍光 X 線分析や CD スペクトルから Ni^{2+} が五核錯体の八面体型金属イオン中心に置き換わっていることが明らかとなり、単結晶 X 線構造解析より[1zn]と同型の十一核錯体を形成しており、結晶構造中で連結亜鉛イオン部位を除く八面体型金属イオン中心に亜鉛とニッケルイオンが1:1で等しく分布していることが示唆された。すなわち、ニッケルイオンとの混合反応によって $\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{Ni}_1$ 五核錯体が Zn^{2+} で架橋された $\text{Au}_6\text{Zn}_3\text{Ni}_2$ 十一核錯体($[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2\}\{\text{Au}^{\text{I}}(\text{D-pen})_2\}_2])$)が得られたと考えている(図4)。

次に配位子修飾としてジフェニル基を dppe からホスフィン架橋部位に二重結合を有する *cis*-dppee (*cis*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene)及び *trans*-dppee (*trans*-1,2-bis(diphenylphosphino)ethylene)に変更した合成を行ったところ(図5左)、*cis*-dppee では類似の Au_3Zn_2 五核錯体を形成することができなかった。一方で *trans*-dppee では類似の Au_3Zn_2 五核錯体が亜鉛イオンで連結した Au_6Zn_5 十一核錯体 $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Zn}^{\text{II}}_2\{\text{Au}_2(\text{trans-dppee})(\text{D-pen})_2\}\{\text{Au}^{\text{I}}(\text{D-pen})_2\}_2])$ ([2zn])を得ることに成功した(図5右)。この *cis*-と *trans*-間の配位挙動の違いは錯体配位子 $[\text{Au}_2(\text{phosphine})(\text{D-pen})_2]^{2-}$ の架橋ジホスフィンの配座が *gauche* (*synclinal*) (dppe)あるいは *eclipsed* (*anticalinal*) (*trans*-dppee)から *eclipsed* (*synperiplanar*) (*cis*-dppee)に変わり分子骨格が大きくひずむことで Au_3Zn_2 五核構造を組み上げることができなくなったためであろうと考えられる。

上記のように二種類の金(I)錯体配位子 $[\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2]^{2-}$ 及び $[\text{Au}(\text{D-pen})_2]^{3-}$ を亜鉛イオンと反応させることで、 $[\text{Zn}(\text{D-pen})_2]^{2-}$ ユニットを有する Au_3Zn_2 五核錯体が亜鉛イオンで架橋された十一核錯体[1zn] ($[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Zn}^{\text{II}}_2\{\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2\}\{\text{Au}^{\text{I}}(\text{D-pen})_2\}_2])$)の合成に成功した。また、亜鉛以外の金属ではカドミウムイオンによる Au_3Cd_2 五核錯体の形成には成功したが、その他の金属($\text{M} = \text{Mn}^{2+}$, Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+})では Au_3M_2 五核錯体を形成することはできなかった。しかしながら、ニッケルイオンについては混合ヘテロ金属の $\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{Ni}_1$ 五核錯体が Zn^{2+} で架橋された $\text{Au}_6\text{Zn}_3\text{Ni}_2$ 十一核錯体[1znNi] ($[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Zn}^{\text{II}}\text{Ni}^{\text{II}}\{\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2\}\{\text{Au}^{\text{I}}(\text{D-pen})_2\}_2])$)を得ることに成功した。一方で配位子修飾としてジフェニル基を dppe から *trans*-dppee へと換えることで類似の[2zn] (Au_6Zn_5 十一核錯体 $[\text{Zn}^{\text{II}}(\text{Zn}^{\text{II}}_2\{\text{Au}_2(\text{trans-dppee})(\text{D-pen})_2\}\{\text{Au}^{\text{I}}(\text{D-pen})_2\}_2])$)を得ることに成功した。次に、これらのうち収率よく得られる[1zn]及び[1znNi]を用いて、有害金属として選んだ Cd^{2+} 及び Pb^{2+} イオンとの金属交換による吸着実験を行った。

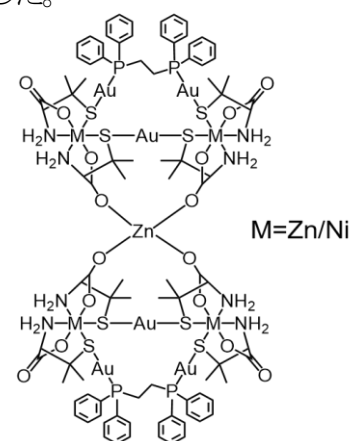


図4. 混合ヘテロ $\text{Au}_6\text{Zn}_3\text{Ni}_2$ 十一核錯体([1znNi])

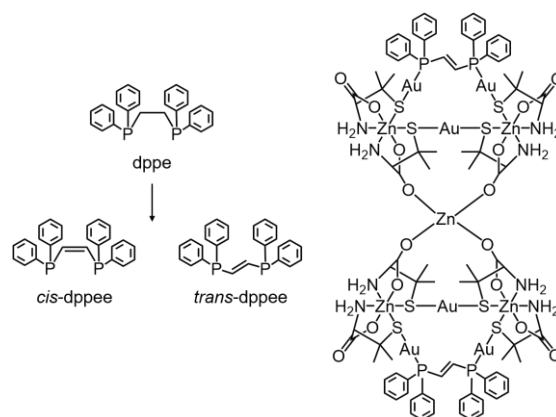


図5. ジホスフィン配位子修飾(左)と *trans*-dppee Au_6Zn_5 十一核錯体 ([2zn])

[1zn]の無色結晶 20 mg を 1M の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に浸漬した結晶の蛍光 X 線分析を行った。その結果、一晩で Au_3Zn_2 五核錯体の一方の Zn^{2+} イオンが Cd^{2+} あるいは Pb^{2+} イオンと置き換わっている ($\text{Au}_3\text{ZnCd}/\text{Au}_3\text{ZnPb}$) ことがわかった。そのまま数日置いておくと完全に $\text{Au}_3\text{Cd}_2/\text{Au}_3\text{Pb}_2$ へと置換反応が進行する。またこの置換反応後の Au_3Cd_2 の固体を 1M の $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液へと浸漬することで Au_3Zn_2 への逆反応が進行することが蛍光 X 線分析によって確認された。すなわち、**[1zn]** は水溶液中で有害とされる Cd^{2+} 及び Pb^{2+} イオンの吸脱着が可逆に可能であり、繰り返し利用可能であることが示された(図 6)。

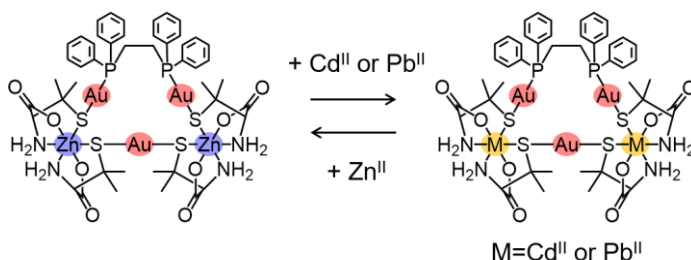


図 6. Au_3Zn_2 五核錯体の可逆な金属置換反応

一方で、**[1znNi]**の青色結晶 20 mgを同様に 1M の $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に浸漬したところ、同じく一晩で Zn^{2+} イオンと Cd^{2+} 及び Pb^{2+} イオンの置換反応が進行していることが蛍光 X 線分析より明らかとなった。この時、 Ni^{2+} イオンは Cd^{2+} 及び Pb^{2+} イオンとは置換せずに錯体金属中心に残っており ($\text{Au}_3\text{CdNi}/\text{Au}_3\text{PbNi}$)、選択的に Zn^{2+} 金属中心とのみ置換反応が進行したことが示唆された(図 7 上)。これは Ni^{2+} イオンが Zn^{2+} に比べて置換不活性な金属中心であることに由来すると考えられる。興味深いことに、**[1znNi]**の結晶を $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 水溶液に浸漬したところ、結晶の色が青色から赤色へと徐々に変化していた(図 7 下)。これは五核錯体の金属中心に Ni^{2+} イオンが残っていることを支持するとともに、置換反応による分子のひずみによる Ni^{2+} イオン周囲の配位環境にわずかな違いが色の劇的な変化をもたらしていると考えられる。無色な **[1zn]** 結晶の Zn^{2+} イオンを Cd^{2+} と Pb^{2+} イオンに置換しても色の変化が見られなかったことに対して、混合ヘテロ金属の $\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{Ni}_1$ 五核錯体の **[1znNi]** 結晶を用いることで色の変化による金属イオンの検出に利用することができると考えられる。

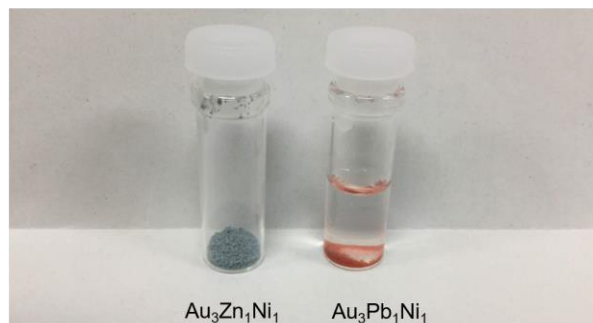
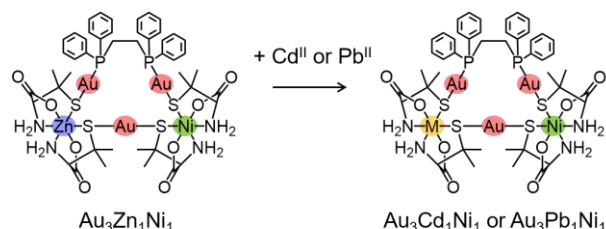


図 7. $\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{Ni}_1$ 五核錯体(**[1znNi]**)の選択的な金属置換反応(上)と色の変化(下)

結論として、二種類の錯体配位子 $[\text{Au}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2]^{2-}$ と $[\text{Au}(\text{D-pen})_2]^{3-}$ と亜鉛イオンとの反応によって形成された Au_3Zn_2 五核錯体 $[\text{Zn}^{\text{II}}\{\text{Zn}^{\text{II}}_2\{\text{Au}^{\text{I}}_2(\text{dppe})(\text{D-pen})_2\}\{\text{Au}^{\text{I}}(\text{D-pen})_2\}_2]$ (**[1zn]**) を形成していた。これをプロトタイプとして種々の異なる金属中心や配位子修飾による類似化合物の合成を行った。その結果、Ni イオンとの混合によるヘテロ金属の $\text{Au}_3\text{Zn}_1\text{Ni}_1$ 五核錯体 (**[1znNi]**) と *trans*-dppee による類似の錯体 (**[2zn]**) が得られた。**[1zn]** は Cd^{2+} や Pb^{2+} イオンと可逆な金属置換反応を示し、重金属の除去剤としての利用可能性を示した。一方で、**[1znNi]** は無色な Cd^{2+} や Pb^{2+} イオンを吸着することで青色から赤色へと変化することが可能であるため、重金属の検出に利用可能であることを示した。今後これらの錯体を高分子材料などに塗布することで実用化の検討を行う必要がある。