

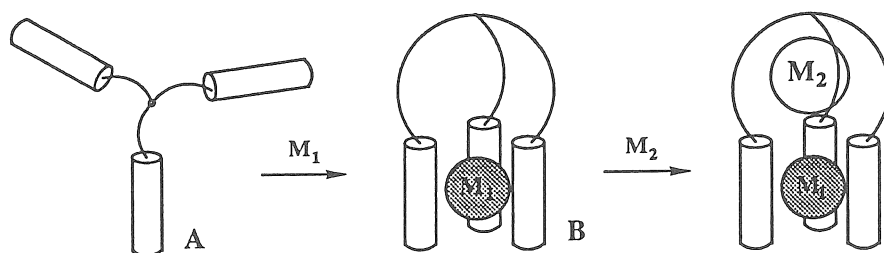
9218 自己組織化ホストを用いる金属イオンの特異的捕捉

助成研究者:小夫家芳明(静岡大学 工学部)

共同研究者:田中 康隆(静岡大学)

目的: 海水からの有用金属イオン資源の採取、微量に混在するカリウムを取り除いた高純度食塩生産技術の開発は、競合する多数の、且つ多量のイオン種の僅かな性質の違いを認識し、取り込み能に優れた分子に依存している。本研究では特定の対象イオンを高度に分子認識しながら、速い取り込みと、はき出しも加速する仕組みを同時に組み込んだ分子の設計の可能性を探索する。

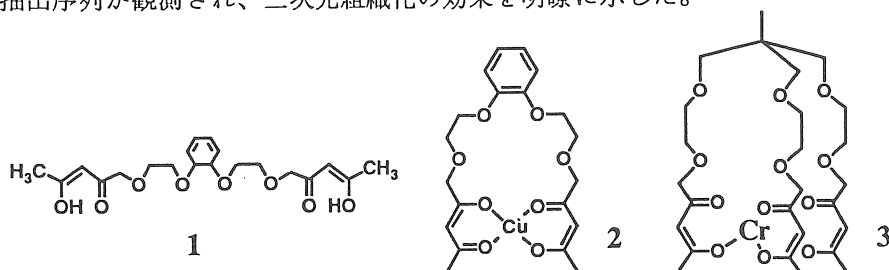
方法: ホスト-ゲストの化学を創製したクラウンエーテルの化学の基本原則となってきた“前組織化”概念に代り、単なる鎖状分子Aでありながら、遷移金属イオン M_1 との錯形成に伴って構造変化を惹き起し、新たに典型金属イオン M_2 に対する捕捉場を形成する自己組織化ホストBを合成し、これを用いて金属イオンの選択的取り込みを検討する。



結果と考察: アセチルアセトン、ベンゾイルアセトン、カテコール等の強力なアニオン配位子をオリゴエチレングリコール、*o*-フェニレンエーテル、更には1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタンの末端に取り付けた多数の鎖状分子(1など)を合成した。

1をCu(II)イオンにより組織化した錯体2を用いて、水層からアルカリ、アルカリ土類金属イオンに対する抽出実験を検討したところ、ジベンゾ-18-クラウン-6と較べても大きく上回る抽出能を示した。これは1が金属イオンとの錯体形成に伴ってアセチルアセトナートアニオンを与え、そのエンタルピー効果によって典型金属イオンに対し、より優れた取り込み場を提供するものであり、本方法の利点を証明している。

またトリオールから出発して得られたホストはCr(III)との1:1分子内錯体により容易に三次元的に組織化された3を形成し、アルカリ金属について $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ の抽出序列が観測され、三次元組織化の効果を明瞭に示した。



9218 自己組織化ホストを用いる金属イオンの特異的捕捉

助成研究者:小夫家芳明(静岡大学 工学部)

共同研究者:田中 康隆(静岡大学)

1. 研究目的

海水からの有用資源の採取は、既に均一溶液であり、陸上鉱石からの抽出分離工程にみられるような溶出操作は必要ではなく、また一定量の新鮮な、且つ莫大な量の資源が海流によって恒常的に運ばれてくるにも拘らず、工業的には最も豊富に存在する食塩を除いては、マグネシウム、臭素について一部行われているに過ぎない。問題は明らかに、対象にしているイオン種に対して競合するイオン種の量が余りに多いことと性質が相互に酷似しその分離が難しいことに起因する。また食塩工業においても微量に混在するカリウムを取り除く高純度食塩生産技術の開発が望まれている。これらの問題に対するアプローチの成功は、金属イオンの取り込み能に優れ、且つ選択性の高い分子の設計が出来るかどうかにかかっている。

とり立てて特異な化学的特性を持たない典型金属イオンの分子認識に関する系統的研究は1967年のクラウンエーテルの発見(1987年度ノーベル化学賞)に始まる。これは化学合成によって予めイオンを取り込む孔(ホスト)を用意し、その大きさに適合するサイズのイオンをゲストとして識別する原理を確立した。初期には二次元的なホストが合成されたが、次第に三次元的な固いホストを用いて取り込み能と選択性の向上が達成されるようになり、今や一旦イオンを取り込むと二度と放さない”牢獄ホスト”やKOHと処理するとその中に含まれる微量不純物のNa⁺イオンを捕捉する高選択的ホストすら合成されている。しかしながらこのことは同時に、高選択的なホストの入手が、天然物の全合成に匹敵し得る多段階、低収率の合成反応によって支えられているにも拘らず、一旦取り込んだ金属イオンが二度と離れず、ホストを燃やすしかないのであれば、金、白金等の貴金属イオン種以外を対象とはならず、分子機能の利用の点からはその価値は乏しいと言わざるを得ない。

クラウンエーテルの化学のこのような一面にも拘らず、有機分子の設計は多様な可能性を秘めている。特定の対象イオンを高度に分子認識しながら、速い取り込みと、はき出しも加速する仕組みを同時に分子に組み込むことは可能であると思われる。本研究ではこのような可能性を探索することによって典型金属イオンに対する特異的分子認識ホストを開発し、海水からの有用金属イオン資源の採取を目指すものである。

2. 研究方法

従来のホストの分子設計は、対象とするゲストに合わせた最適構造を有する分子を化学結合で組み上げるものであり(いわゆるD. J. Cramによる“前組織化”原理)、強捕捉能、高選択性は必然的に三次元的配列を意味し、金属イオンの取り込みは遅く、しかしはき出しを

より一層不利にすることによって達成してきた。¹⁻³⁾ 従って一旦合成した分子の構造は後から変換することは出来ない。これに対し本研究では、ホストの合成を出来得る限り簡単にするため、三次元はおろか環状構造にすることすらなく鎖状分子を用いる。これでは高選択性、強捕捉能は期待すべくもないが、これに遷移金属イオン M_1 を用いて、環状からフットボール、高度の檻状まで自在に三次元構造を組み上げ、こうして組織化した新しい認識場に第二の対象金属イオン M_2 を高選択性、強捕捉能をもって取り込ませる。このままでは捕捉した M_2 を放さなくなるが、 M_1 を取り去ることにより（あるいは M_1 を酸化することにより）三次元構造は跡形無く崩れさり（あるいは M_2 の近傍に陽電荷を導入することにより）、 M_2 を放出してしまう。端的に言えば、遷移金属イオン M_1 との錯形成を用いて構造変換、自己組織化を行わせて新しいホストに変身し、また逆のプロセスによって捕捉したゲストを放出することが可能な、新しい概念のホストを作り出すものである。ここでキーポイントとなる M_1 に対する配位子としては解離性アニオン種を用いることにより M_1 を強く捕捉すると共に、近接する M_2 取り込み場にクーロン引力場を提供して、 M_1 と M_2 との協同的な金属イオン取り込み場を創り出す（Fig. 1）。

このようなホストを用いる利点のいくつかは次の通りである：

1. ホストの合成が容易、高収率、安価大量合成が可能。
2. 遷移金属の種類を選ぶことによって、配位子（上記の理由から解離アニオン種）との相互作用を充分強く、化学結合にも比肩される安定な構造を形成させることが出来る。
3. 捕捉溶液のpH条件では解離し得ないような配位子も、 M_1 により解離が促進され、隣接する M_2 捕捉場に大きいエンタルピー安定化効果を与えることが出来る。
4. ただ一種の配位子を合成するだけで、 M_1 の電荷、サイズ、配位構造を適当に選択し、多数の M_2 に対して電荷、内孔径、立体構造等を調節した最適配位子の組織化が可能。

3. 結果と考察

3. 1 ホストの合成

上述の分子設計概念に従って、アニオン配位子として広範な遷移金属イオンに対して強力な配位子場を提供することが知られている β -ジケトン並びにカテコール単位をポリエーテル鎖の両端に配したビス（ β -ジケトン）-ポリエーテル、ビス（カテコール）-ポリエーテルを合成し、アニオン配位子の遷移金属中心への配位によって鎖状の分子を環状のホストに自己組織化できることを示すことに成功を収めてきた。⁴⁾ これらの組織化ホストを用いた金属イオンの水層からの抽出実験で、ホスト自身の疎水性を向上させることが望まれたので、連結部分のポリエーテル、並びにアニオン配位子自体の疎水性を高めたホストの合成を検討した。さらに自己組織化を二次元から三次元に高め、より強力且つより選択的なイオンの取り込みのための三次元組織化の可能なホストの合成について研究した。

3. 1. 1 ビス（ β -ジケトン）-ポリエーテルの合成

連結部分のオリゴエチレングリコール鎖としては、カテコールにエチレンクロルヒドリン

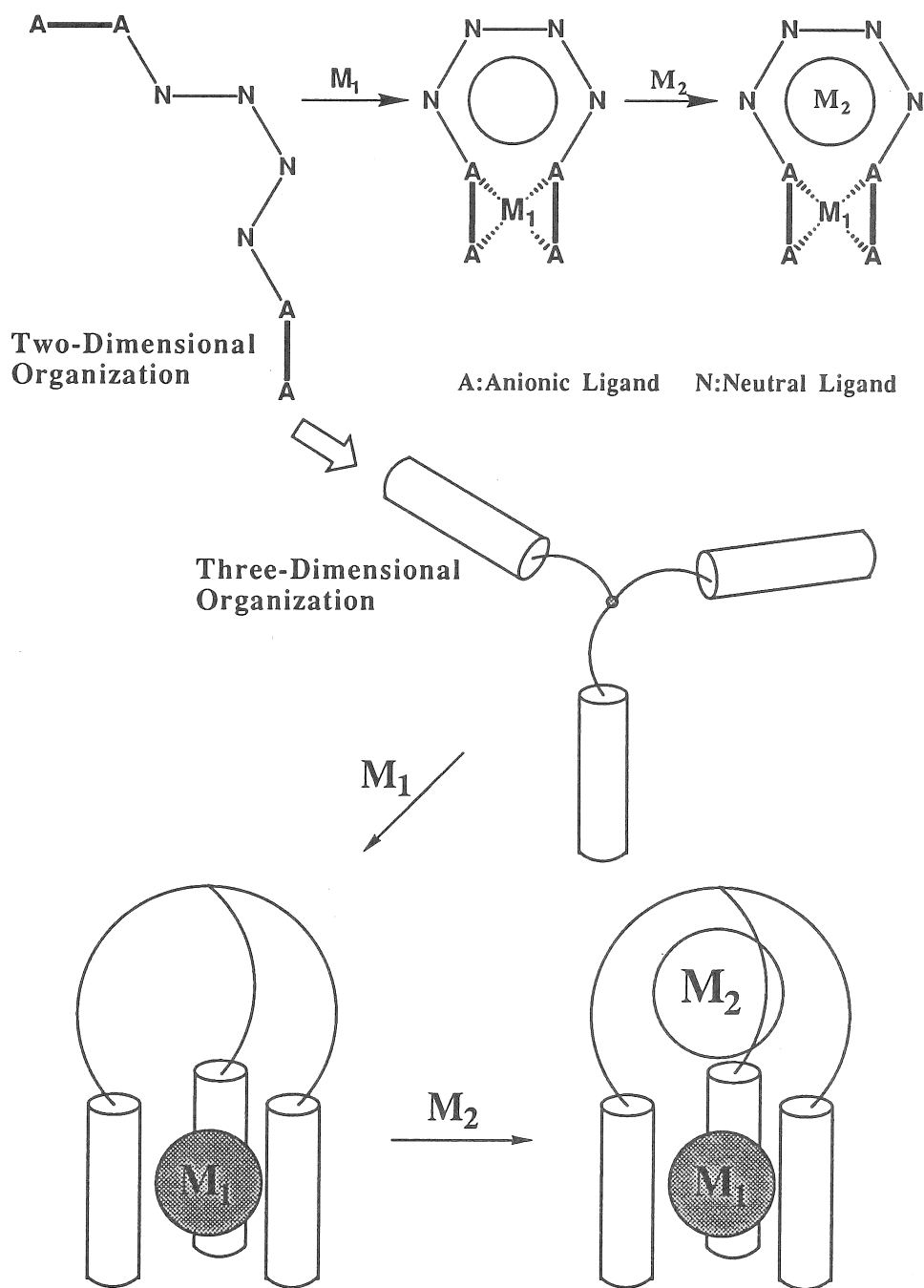


Fig. 1 Molecular Organization via Metal Complexation

を反応させて得られる o -フェニレンエーテル基を用いて疎水性を高めた(アセチルアセトニル)ーポリエーテル1、ジケトン部位の疎水性を高めると共に電子的な効果を検討するために、ベンゾイルアセトンタイプのジケトン単位を導入したビス(ベンゾイルアセトニル)ーポリエーテル2の合成を行った。

ジケトン単位の導入はアセチルアセトン単位について確立したイソオキサゾールシントン法を採用したが、ハロメチルイソオキサゾールの合成はアセトアルドキシムを次亜塩素酸ソーダにより酸化反応を行って得られるアセトニトリルオキシド (又はベンゾニトリルオキシド) と塩化プロパギルとの間の1、3双極子付加反応によって、3-クロロメチル-5-メチル (又はフェニル) イソオキサゾール3、4を得る改良合成法を採用した。

両者の反応はポリエーテル鎖の両端にハロメチルイソオキサゾールを Williamson のエーテル合成法により連結し、次いでイソオキサゾール部を接触還元により開環してエナミノケトン体に変換し、更に酸化加水分解によって目的のビス (β -ジケトン) -ポリエーテル1、2を好収率で得ることができた (Fig. 2)。

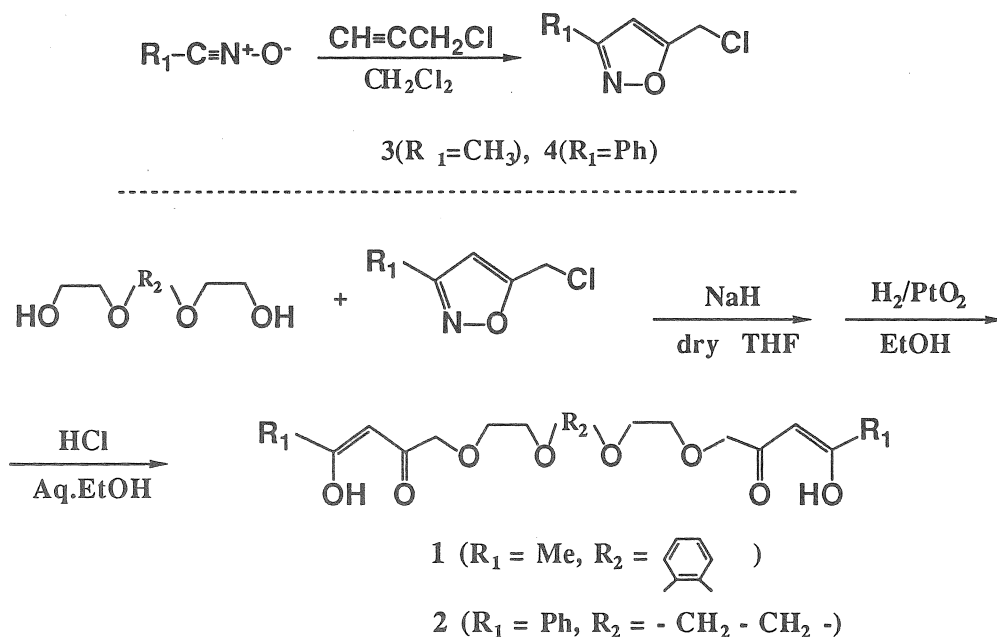


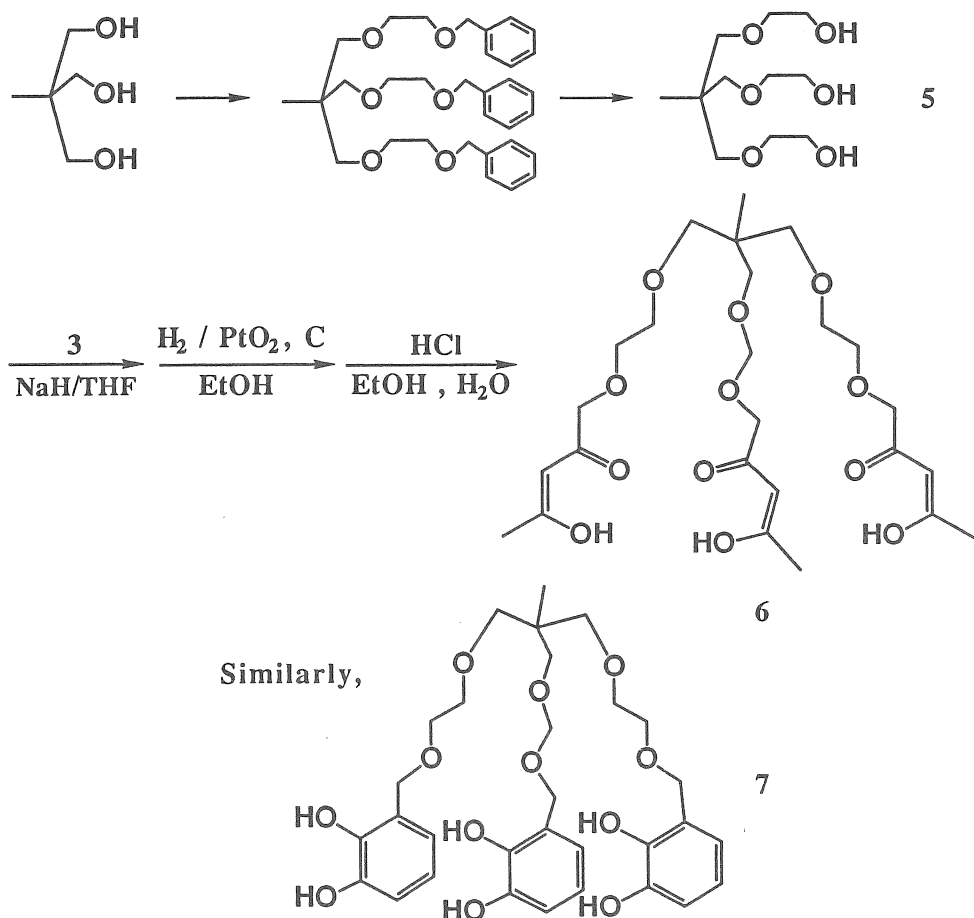
Fig. 2 Synthesis of Bis(β -diketone)-polyethers 1 and 2

3. 1. 2 トリス (β -ジケトン) -ポリエーテルの合成

エチレングリコールの片方の水酸基をベンジル保護し、他方の水酸基をトシラートとした化合物を用いて1,1,1-トリス (ヒドロキシメチル) エタンにエーテル鎖の延長反応を行った後、接触水素添加反応を行ってベンジル保護基を取り外し、水酸基を遊離させたトリオール体5を利用することとした。これに3. 1. 1で合成したクロロメチルイソオキサゾール3をエーテル合成反応によって連結した後、常法に従い水素添加、加水分解反応を行って、トリス (β -ジケトン) -ポリエーテル6を合成した (Fig. 3)。

3. 1. 3 トリス (カテコール) -ポリエーテルの合成

β -ジケトンの導入と同様にして、トリオール5にジオキサン中、水素化ナトリウムを塩基として用い、ジベンジルエーテル保護したカテコールのプロムメチル誘導体を反応させることにより、3つのカテコール単位を末端に有する3次元のホスト7のベンジル保護体の合成に成功した (Fig. 3)。

Fig. 3 Synthesis of tris(β -diketone or catechol)-polyethers 6 and 7

3. 2 イオン捕捉能

3. 2. 1 二次元錯体ホストによる金属イオンの抽出

フェニレンエーテル鎖で連結したビスアセチルアセトンタイプの化合物とCu(II)イオンとの錯体8は、ジケトン体の希釈エタノール溶液($1 \times 10^{-3} \text{M}$)へ等モルの $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と2当量のKOH水溶液を加え攪拌すると、溶液のUVスペクトル(エタノール中)はジケトン体の吸収(232.5 nm, 275.5 nm)からジケトナート体の吸収(237.8 nm, 297.5 nm)へシフトした。エタノールを減圧留去した後、クロロホルムを加えて沈澱物をろ別し、濾液を留去した。この粗生成物をメタノールから再結晶を行って青色の固体を得た(融点: 154-157°C)。マススペクトルは分子イオンピークとして455を与え、ジケトン体とCuとの1:1分子内錯体を示した。

この錯体8を用いてアルカリ、アルカリ土類金属ピクラーテに対する抽出実験を検討した(Fig. 4, 5)。比較のためにジベンゾ-18-クラウン-6を用いて同一条件下での測定を行った場合の分配定数を同図の中に示したが、8の結果に対して著しく小さい値となっている。特にジベンゾ-18-クラウン-6がアルカリ土類金属イオンに対しては殆んど抽出能を示さないのに比べ、本錯体8は極めて有効である。このように金属イオンで組織化した

錯体ホストがジベンゾ-18-クラウン-6に較べてはるかに優れた抽出能を示したことは、Cu(II)-ビス(β-ジケトナート)の形式上中性の錯体において、配位子のアニオン電荷は銅イオンへの配位に完全には使われるのではなく、局所的にアニオン電荷を残したジケトナートとして中性のポリエーテル部分と協同してアニオン電荷を有する疑似クラウン環を構成し、アルカリ、アルカリ土類金属イオンの捕捉に寄与していることによるものと考えられ、本設計に従う金属組織化法の有効性を物語っている。

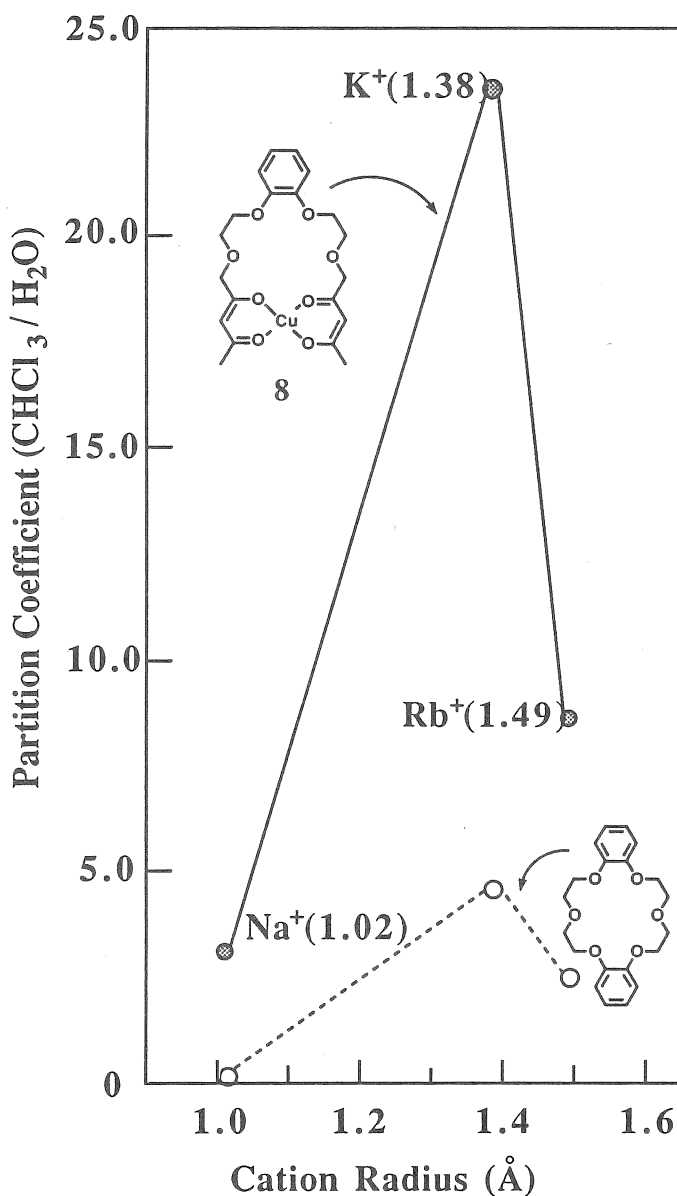


Fig. 4 Extraction of Alkali Metal Cations by Two-dimensionally Organized Host 8 (Compared with Extraction by Dibenzo-18-Crown-6)

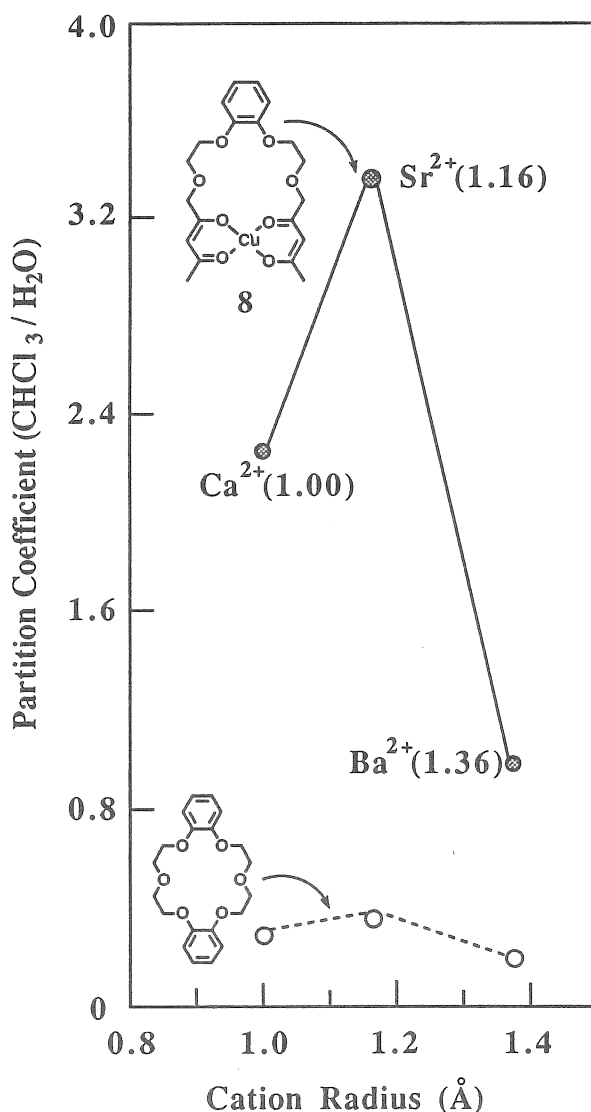


Fig. 5 Extraction of Alkaline Earth Metal Cations by **8**
(Compared with Extraction by Dibenzo-18-Crown-6)

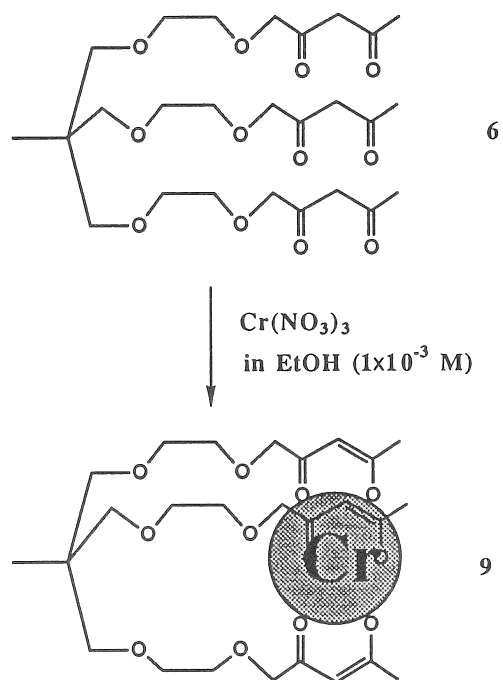
ベンゾイルアセトンタイプホストのCu錯体についても同様にアルカリ金属イオン、アルカリ土類金属イオンに対する抽出を検討した結果、ホストの孔径—ゲストのイオン半径との間の相対的適合に従い、アルカリ金属イオンではK⁺に最大抽出能を示し、アルカリ土類金属イオンではSr²⁺に最大抽出能を示したが、アセチルアセトンタイプのホストに較べて抽出能は低下した。これはフェニル基の電子吸引効果によるものと考えられ、抽出に対してアニオン電荷が重要な寄与をしていることを物語っている。

3. 2. 2 三次元錯体ホストの調製とそれを用いた金属イオンの抽出

三次元β-ジケトンホスト**6**と当量の硝酸クロムをエタノール希薄溶液中(1×10⁻³M)室温で攪拌すると、紫外スペクトルはジケトン体(λ_{max}=275.5nm)からジケトナートの

生成 ($\lambda_{\text{max}} = 270.1, 334.9 \text{ nm}$) を示した。溶液を減圧濃縮することにより緑色のオイルを得た。マススペクトルは618と634に親ピークを与え、各々 (分子イオン+Na)⁺並びに (分子イオン+K)⁺であると帰属される。このことからトリス (β -ジケトン) 6とCr(III)との分子内1:1錯体9が合成されたと結論される (Fig. 6)。

この錯体9を用いて金属ピクラーの水層から有機層 (クロロホルム) への抽出を試みた。アルカリ金属イオンについてはLi⁺<Na⁺<K⁺<Rb⁺<Cs⁺の序列が観測された (Fig. 7)。アセチルアセトン、ベンゾイルアセトンタイプに依らず、またエーテル連鎖中のフェニレン基の存在の有無に拘らずエーテル酸素2個で連結した二次元錯体がいずれもK⁺に最大抽出能を示しているのとは異なり、明らかにより大きな金属イオンに対してより高い抽出能を示している。このことは三次元的に組織化し、関与するエーテル酸素の数が9個となったことによるものと合理的に理解できる。アルカリ土類金属イオンについてはMg²⁺<Ca²⁺<Sr²⁺<Ba²⁺の序列を示したが、その選択性はほとんど無く、抽出能自体も非常に低い。これらアルカリ土類イオンの半径はいずれも1.4 Å以下と小さく、本化合物はより大きいイオン半径を有する金属イオンに対して好適なイオン場を提供しているものと解釈される。



Mass Spectrum: 618 (5 - 3H + Cr + Na)⁺
634 (5 - 3H + Cr + K)⁺

UV Spectrum: 270.1, 334.9 nm (Diketone)

Fig. 6 Three Dimensional Molecular Organization of Host 6

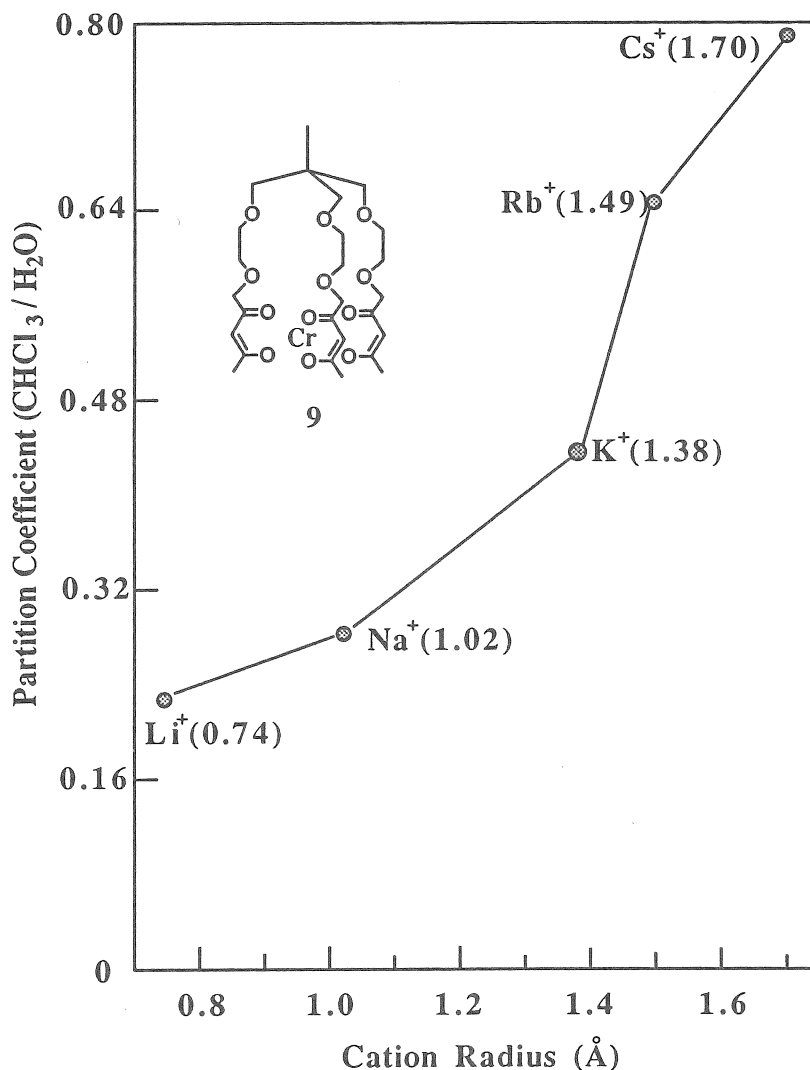


Fig.7 Extraction of Alkali Metal Cations by Three Dimensionally Organized Host 9

4. 結論と今後の課題

これまでのクラウンエーテルの化学の基本原則となってきた”前組織化”概念に代って、錯形成に伴ってホストの構造変化を惹き起し、新しい金属イオン捕捉場を形成する構造-機能変換ホストとして、二次元及び三次元的な組織化が可能なホストの合成を検討した。

二次元ホストとしてアセチルアセトン、ベンゾイルアセトンをアニオン配位子場に、これらをつなぐ鎖並びに中性配位子場としてオリゴエチレングリコール、*o*-フェニレンエーテル基を含むオリゴエーテルを用いた化合物1、2を合成した。更にイオン捕捉能、選択性の一層の向上を図る為に三次元ホストへの展開を図り、1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)エタンを三次元連鎖の出発原料として用い、3つの分岐末端にβ-ジケトン、並びにカテコール単位を保持したホスト6、7を合成した。

ビスアセチルアセトンタイプの化合物のCu錯体8を用いてアルカリ、アルカリ土類金属

ピクラートに対する抽出実験を検討したところ、ジベンゾ18-クラウン-6と較べても大きく上回る抽出能を示した。特にジベンゾ18-クラウン-6がアルカリ土類イオンに対して殆んど抽出能を示さないのに較べ、本化合物はアルカリ土類金属イオンの抽出に極めて有効であることを見いだした。

また三次元ホストとCr(Ⅲ)との分子内1:1錯体9を調製し、金属ピクラートの水層から有機層への抽出を試みた。アルカリ金属については $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$ の序列が観測された。明らかにより大きな金属イオンに対してより優れた抽出能を示し、Cs⁺イオンに最大の抽出能を示し、三次元組織化の効果の効果が観測された。

以上の検討結果から遷移金属イオンを用いて組織化する新しいホストから金属錯体ホストへの構造変化に伴って新たに金属イオン取り込み場を作り出すことが出来ること、この捕捉場は金属イオンとの錯体形成に伴ってアニオン種となり、典型金属イオンに対しエンタルピー効果により本質的により優れた取り込み場を提供できるものであることが示された。合成の容易な鎖状分子を用いて自在に三次元ホスト錯体を組み立てることができ、更に優れた性能の自己組織化ホストを用いた金属イオンの高効率、高選択的抽出が可能になるものと期待される。また遷移金属の酸化還元と共役したイオンの取り込み、はき出しの制御について今後更に検討を加える予定である。

5. 文献

- 1) (a) Pedersen, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1967, **89**, 2495. (b) Vögtle, F. Ed., *Host Guest Complex Chemistry I*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1981. (c) Vögtle, F. Ed., *Host Guest Complex Chemistry II*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1982. (d) Vögtle, F. Ed., *Host Guest Complex Chemistry III*, Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1984. (e) Izatt, R. M.; Christensen. J. J. ed., *Synthesis of Macrocycles*, John Wiley & Sons: New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987. (f) Lehn, J.-M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, **27**, 90. (g) D. N. Reinhoudt, P. J. Dijkstra, *Pure Appl. Chem.* 1988, **60**, 477.
- 2) Cram, D. J.; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **25**, 1039 (1986).
- 3) (a) Cram, D. J.; Kaneda, T.; Helgeson. R. C.; Lein, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 6752. (b) Cram, D. J.; Kaneda, T.; Lein, G. M.; Helgeson. R. C.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979, 948.
- 4) (a) Y. Kobuke, Y. Sumida, M. Hayashi, and H. Ogoshi, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **30**, 1296 (1991). (b) Y. Kobuke and Y. Satoh, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 789 (1992).

Specific Binding of Metal Ions by Self-Organized Hosts

Yoshiaki Kobuke and Yasutaka Tanaka

*Department of Materials Science, Faculty of Engineering,
Shizuoka University, Johoku, Hamamatsu 432*

Summary

In order to extract and separate varieties of metal ions from seawater, novel ideas for the design of hosts have been developed. In place of "preorganization", which has long been the leading philosophy for the design of crown ethers, a new series of hosts, although linear on synthesis but capable of being organized by the complexation with transition metal ions into macrocyclic or macrobicyclic structures, were designed and synthesized.

According to this line, two or three units of β -diketone and catechol were attached to the ends of oligoethylene glycol or tris(hydroxyethoxy)ethane. These hosts were organized smoothly by the intramolecular complexation with Cu(II) or Cr(III) to give rise to the formation of two- or three-dimensionally organized hosts, respectively.

Alkali and alkaline earth metal ions were extracted efficiently from aqueous into organic phase by the use of these organized hosts. The selectivity obeyed the "fit principle" between the hole size of the hosts and ionic radius of the metal ion. Among the hosts, the Cu(II) complex of bis(acetylacetyl)-oligophenylene glycol showed the highest extraction with an excellent selectivity showing the maximum at K^+ and Sr^{2+} in the alkali or alkaline earth metal ions, respectively. The extraction was much higher than those by the use of dibenzo-18-crown-6. This demonstrates a clear advantage of the use of these self-organized hosts, since β -ketoenolate anion developed by the transition metal complexation assists the extraction of typical metal ions.

Three dimensional arrangement of hosts was found to be easily accomplished by the intramolecular complexation with transition metals.