

## カプセル分子内への捕捉を利用した硝酸性窒素除去法の開発

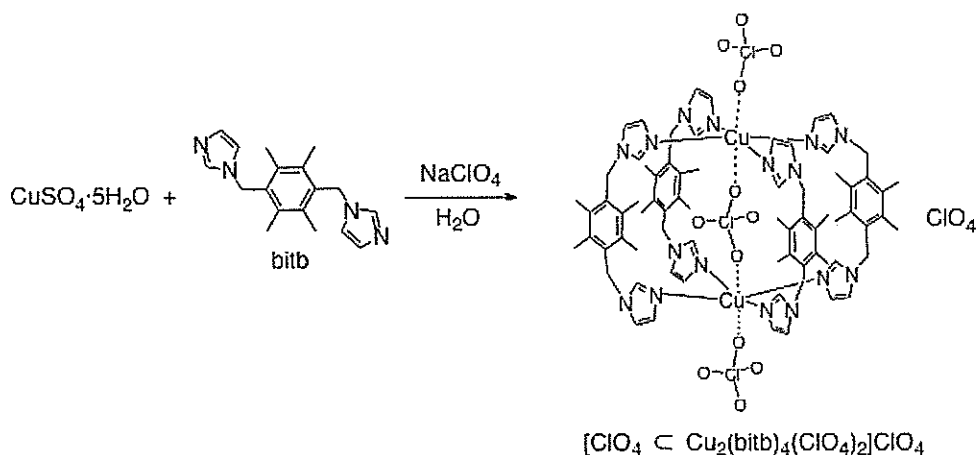
静岡大学機器分析センター 近藤 満

### 【研究背景】

硝酸イオンを有する塩は水に対して高い溶解性を示し、事実上、沈殿として水溶液から除去することは不可能である。しかし、環境水中には、肥料・堆肥等により供給される有機態窒素が土中で微生物により硝酸性窒素とされ、植物に吸収される一方で土壌・地下水に蓄積することが知られている<sup>1</sup>。この硝酸イオンを乳児が過剰に摂取した場合、メトヘモグロビン血症を引き起こし、死に至るケースがある。さらに、体内でアミンやアミドと反応して、強い発ガン性物質として知られるニトロソアミンを生成するだけでなく、膀胱疾患、胃塩酸欠乏症の原因にもなる。この様な点から、地下水の水質の汚濁に係る硝酸性窒素の環境基準値は 10 mg / L 以下と定められている。全国でおよそ 6 % の井戸が環境基準を超過しているとの調査結果があるものの、硝酸イオンを水溶液から選択的に取り除く除去法は事実上存在せず、その新技術の開拓が求められている。

過塩素酸イオンも、硝酸イオンと同様、乳幼児の成長に悪影響を及ぼす有害陰イオンであるが、水溶液中の除去は事実上困難であった。本研究者は、これまでに、この過塩素酸イオンをカプセル分子に選択的に捕捉することにより、沈殿として除去することに成功してきた (スキーム 1<sup>2</sup>)。陰イオンの捕捉は、従来は水溶液中では不可能とされていた課題であり<sup>3</sup>、これは水溶液中で陰イオンの捕捉を可能にする新しい手法である。具体的には、銅イオンと bitb と呼ばれる架橋配位子を過塩素酸イオンを含む水溶液に添加すると、この過塩素酸イオンを含んだ  $M_2L_4$  型のカプセル分子が生成する。このカプセル分子は水に対して不溶であるため、過塩素酸イオンが水溶液から除去されることになる<sup>2</sup>。本来、水溶液中から除去が困難であった有害イオンの除去法の開発は、農業用水の確保、飲料水の確保、および工場排水の廃液処理の低コスト化による産業の発展に大いに貢献できる課題である。

本研究では、これまでに確立してきた、この高溶解性陰イオンをカプセル分子に捕捉する新技術を基に、水溶液中から硝酸イオンを高選択的に沈殿除去する、硝酸イオン除去剤を開発することを目的としている。

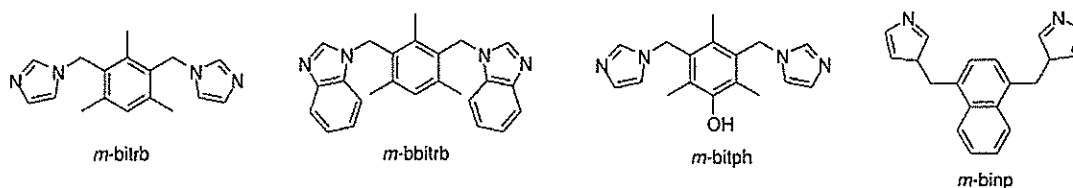


スキーム 1. 硫酸銅と bitb による過塩素酸イオンを捕捉したカプセル分子の生成

### 【架橋配位子の設計と合成】

これまでに、見出してきたカプセル型分子は過塩素酸イオンに対して高い捕捉活性を示すものの、その他の陰イオンに対する捕捉活性は発現しなかった。そこで、本研究課題では、カプセル分子の骨格を合理的、かつ系統的に変化させることにより、硝酸イオンの捕捉に適したカプセル分子の合成を検討した。

陰イオンを捕捉するカプセル骨格、即ち、陰イオンレセプターによる陰イオンの捕捉は水溶液中では極めて困難であるとされてきた。これは、陰イオンと陰イオンレセプターが相互作用するサイトに水が競争的に相互作用することが原因である。申請者が見いだした過塩素酸イオンを捕捉するカプセル分子は、疎水的な過塩素酸イオンが疎水的な有機分子で囲まれた空間に収まり易いことが、原因で生成したと考えられる。そこで、配位子の形状を系統的に変化させることで、その陰イオン捕捉に対する選択性がどのように変化するかを検討した。実際に検討に用いた配位子とその略称を スキーム 2 に示す。

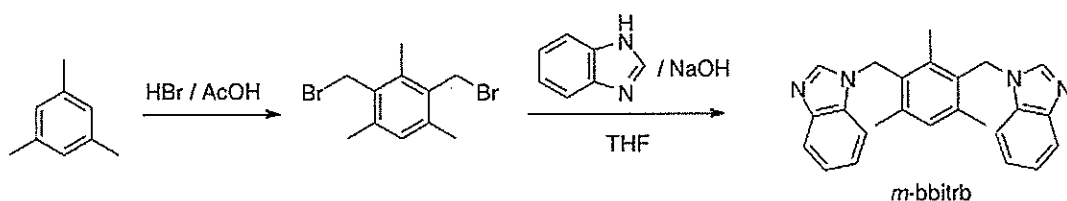


スキーム 2. 硝酸イオンを捕捉するカプセル分子の構築に向けて検討した架橋配位子とその略称

これらの架橋配位子の内、 $m\text{-binp}$  は硝酸イオン、過塩素酸イオンを含め、 $M_2L_4$  型の

カプセル分子の形成は観測されなかった。これに対して、残りの3つの架橋配位子は過塩素酸イオンを捕捉したカプセル分子を形成することが単結晶 X 線構造解析から確認された。特に、*m*-bitb は硝酸イオンの捕捉-除去に対して高い活性を示した。

*m*-bitb の合成は、文献に準じて、スキーム 3 に従って行った<sup>4</sup>。まず、1,3,5-トリメチルベンゼンを酢酸中、臭化水素と反応させ、*m*-bitb の前駆体を合成した。これをイミダゾールとメタノール中で反応させ、*m*-bitb を 80%以上の収率で得た。



スキーム 3. *m*-bitb の合成

*m*-bbitrb から構築された硝酸イオンを取り込んだ、 $M_2L_4$  型のカプセル分子の合成は硝酸銅と *m*-bitb をエタノール中で反応させて行った。得られた化合物は  $[\text{NO}_3 \text{ C Cu}_2(\textit{m}\text{-bbitrb})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  で表される組成を有し、その構造は単結晶構造解析を用いて確認した。図 1 にその分子構造を示しているように、この化合物は、2つの銅イオンを4つの *m*-bbitrb が架橋したカプセル分子を形成していることが分かる。

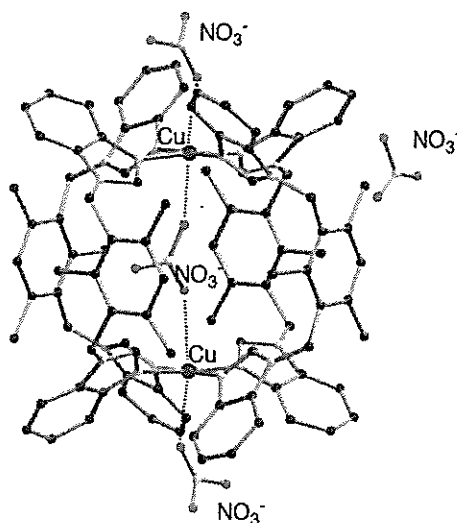


図 1.  $[\text{NO}_3 \text{ C Cu}_2(\textit{m}\text{-bbitrb})_4(\text{NO}_3)_2]\text{NO}_3$  の分子構造

カプセル内部の硝酸イオンは銅イオンに弱く相互作用しており (Cu-O 距離は2つの銅イオンとの間で異なっており、それぞれおよそ 2.4 Å と 2.7 Å)、さらにカプセルの

外側から硝酸イオンが銅イオンに弱く相互作用している (Cu-O 距離はおよそ 2.5 Å)。また、カプセル分子間に、カプセル分子と特に有為な相互作用の無い硝酸イオンが存在している。また、この *m*-bitb は過塩素酸イオンを捕捉したカプセル分子  $[\text{ClO}_4 \text{ C Cu}_2(\textit{m}\text{-bbitrb})_4]_3\text{ClO}_4$  を形成することがこれまで報告されてお 4、これらの 2 つの化合物の構造は基本的に同様の骨格を有していることが分かった。

#### 【カプセル分子の生成を利用した水溶液中からの硝酸イオンの除去】

銅イオンと *m*-bbitrb の組み合わせにより、硝酸イオンを内部に捕捉した  $\text{M}_2\text{L}_4$  型のカプセル分子が生成することが明らかになった。そこで、このカプセル分子の生成を利用して、水溶液中の硝酸イオンを捕捉除去できるかどうか、検討を行った。

図 2 に、4 mM の硝酸イオンと 2mM の銅イオンを含む水溶液 100 mL に *m*-bbitb (152 mg, 0.4 mmol) を添加した後の硝酸イオンの濃度の変化を示す。反応は 2 時間加熱して行った。4.0 mM の硝酸イオンが 1 時間で、ほぼ 1.5 mM 程度まで除去されていることが分かる。つまり、この *m*-bbitrb は硝酸イオンの捕捉除去に対して高い活性を示すことが示唆された。

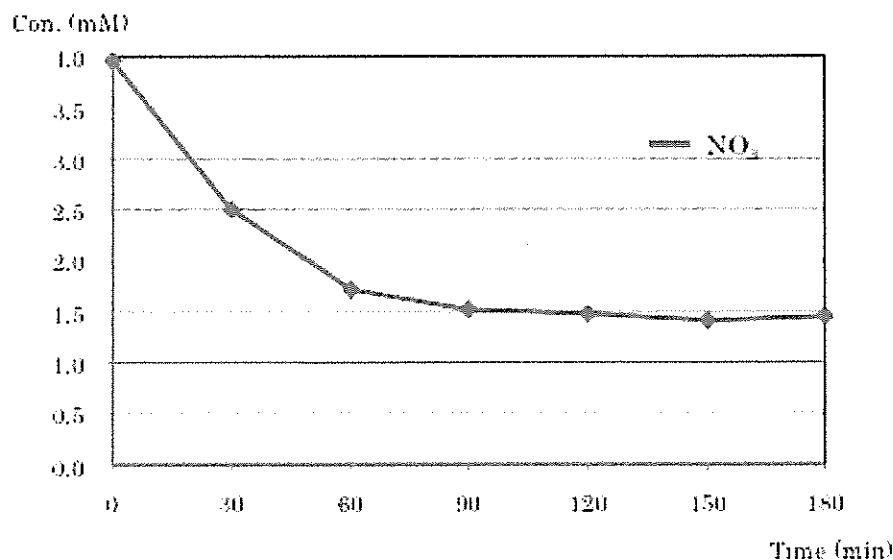


図 2. 硝酸銅の水溶液 (2 mM、100 mL) に、*m*-bbitrb (152 mg、0.4 mmol) を添加した後の硝酸イオン濃度の変化

*m*-bbitrb は *m*-bitrb のイミダゾール環がベンズイミダゾールに変換された比較的近い構造を有する。しかし、この *m*-bitrb は硝酸イオンに対する除去活性は示さないこ

とが分かっている。m-bitrb を含め、スキーム 2 に示す、m-bbitrb 以外の配位子では硝酸イオンを除去できないことが明らかになっており、m-bbitrb が特異的に硝酸イオンに対して高い活性を示すことが示唆された。

#### 【まとめ】

今回、種々のビスイミダゾール型の架橋配位子、及びその誘導体を用いて、硝酸イオンを捕捉するためのカプセル分子の合成を検討した。架橋配位子を系統的に検討した結果、メチルイミダゾールがトリメチルベンゼンのメタ位で連結された架橋配位子 m-bbitrb が、硝酸イオンを捕捉した  $M_2L_4$  型のカプセル分子を形成することが明らかとなった。そこで、水溶液中の硝酸イオンをカプセル分子に捕捉することによる除去反応を検討した結果、 $M_2L_4$  型のカプセル分子の形成反応を利用することで、水溶液中の硝酸イオンが効果的に除去できることが分かった。

#### 【引用文献】

- 1) Pollution Control in Fertilizer Production Ed. C. A. Hodge, N. N. Popovici, Dekker, 1994.
- 2) T. Hirakawa, M. Yamaguchi, N. Ito, M. Kondo, M. Miyazawa, N. Nishina, S. Yasue, K. Maeda, *Chem. Lett.* **2009**, 38, 290.
- 3) V. Amendola, M. Boiocchi, B. Colasson, L. Fabbrizzi, E. Monzani, M. J. Douton-Rodriguez, C. Spadini, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 4808.
- 4) C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, H.-X. Zhang, B.-S. Kang, *J. Chem. Soc., Dalton*, **2001**, 359.