

セシウムを捕捉して色変化する試薬の開発とその高分子材料への展開

山梨大学大学院医学工学総合研究部

桑原哲夫

【緒言】 環状オキシエチレン化合物であるクラウンエーテルは、アルカリ金属やアルカリ土類金属などのイオンを取り込み、包接錯体を形成することが知られている。このイオン取り込み能を利用して様々な機能性材料の開発が行われている [1]。クラウンエーテルのイオン取り込みを分光学的シグナルとして取り出し、分析試薬への利用・展開を図る研究もその一例であり、ここでは高度なイオン認識と明確な光情報変換が求められる [2]。我々は以前、カルシウムを取り込み色変化する新規なクラウンエーテル誘導体を合成し、その色変化挙動やイオン認識能について報告した [3]。またこれに先立ち、複数の誘導体がカリウムイオンを介して分子間相互作用することで特異な色変化応答することを見出し、カリウムイオンセンサーとして報告した [4]。ここでは誘導体中のクラウンエーテル部とカリウムとが、2:1のサンドイッチ型の包接錯体を形成し、これにより選択的なセンシングが実現される。

本研究では、カリウムよりイオン半径の大きなセシウムに反応して色変化する誘導体を合成し、そのイオン認識特性について評価するとともに、このものを高分子材料へと展開することによりセシウム固定化材料への可能性について検討することを目的とした。

【実験】 合成したクラウンエーテル誘導体の構造を Fig. 1 に示した。これらの誘導体は、4,4'-ビピリジンを原料に数段階の有機化学的反応により合成することができ、元素分析と NMR により同定した。比較対照化合物としてクラウン環を持たない誘導体の合成も行った。クラウン環を持たない化合物は、ピリジルの N 位にベンゾクラウンエーテルではなく、3,4-ジメトキシフェニル基が導入された構造で、クラウンエーテル誘導体と同様な電子構造を有する。吸収スペクトルの測定はアセトニトリル中 25°C で行った。

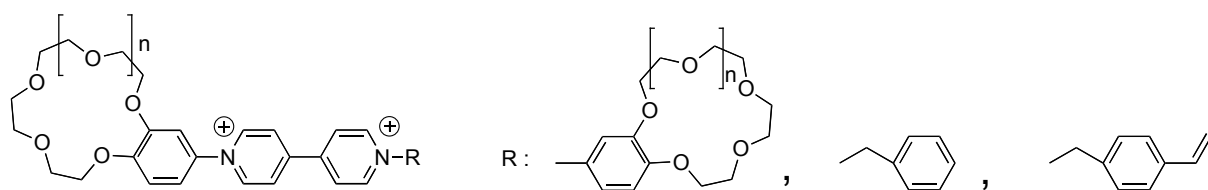


Fig. 1 Structure of crown ether derivatives

【結果と考察】 Fig. 2 に金属イオンとしてナトリウムイオン (Na^+) を添加した時のスチレン単位を導入したクラウンエーテル誘導体 (0.02 mM) の吸収スペクトルを示した。このものはイオン不在下 260 nm と 400 nm に極大吸収を有し黄色を呈していた。4,4'-ビピリジニウム誘導体は通常可視域に吸収を示さないことが知られ、今回観察された可視域の吸収帯は本系に特徴的であり、ベンゾクラウンエーテルを π 電子ドナー、ビリリジニウムを π 電子アクセプターとする分子内電荷移動吸収帯 (ICT) に帰属されることが判明した。この吸収帯は Na^+ 添加に伴い短波長シフトし、

溶液は退色した。クラウン環を持たない化合物ではイオン添加による吸収変化は観察されないことから、誘導体とイオンとの包接錯体形成により色変化が起きることが明らかとなった。すなわち、包接された Na^+ がクラウン環の酸素不対電子対と静電的相互作用することでベンゾクラウンエーテル単位の π 電子押し出し能が低下し、ドナー・アクセプター特性に影響を与え浅色効果が起きたものと考えられる。このようなスペクトル変化は他の金属イオンでも同様に観察されたものの、その変化の大きさは一様ではなかった。一方、ビリリンの両N位にクラウン環を有する誘導体では、これとは異なる変化が観察された (Fig. 3)。すなわち、 Li^+ や Na^+ の添加では、同様なICT吸収の短波長シフトが観察されるのみであるが、 K^+ を添加すると565、665、710 nmに可視域に新たな吸収が出現した。この現象は Rb^+ でも小さいながらも観察された。この結果は、15-Crown-5のカリウムとの2:1型のサンドイッチ型錯体の形成により説明することが出来る。すなわち、誘導体とカリウムが2:1や2:2など化学両論比で錯体を形成し、複数の誘導体が集合することで誘導体間距離が近づき、これにより長波長域の吸収が発現したものと思われる。15-Crown-5の代わりに18-Crown-6を用いた場合、イオン添加に伴う長波長吸収の発現は、ゲストにセシウムを用いた時だけに観察された。この結果は、18-Crown-6を有する誘導体がセシウムイオンセンサーとして機能することを示している。最後に、これら材料の高分子材料への展開について検討した。スチレン単位を有する誘導体とイソプロピルアクリルアミド (NIPAM) を、AIBNを開始剤、メチレンビスアクリルアミドを架橋剤として用い重合した。その結果、黄色を呈するゲルの作成に成功した。これらのゲルは、イオン取り込みの能と色変化能の両機能が期待でき、イオン捕集率を色変化で感知することのできる新しい材料となることが期待される。

最後に、本研究を遂行するにあたり研究助成頂いたイオン交換学会に感謝申し上げます。

【文献】 [1] J. W. Steed et al. *Supramolecular Chemistry*, Wiley, **2009**. [2] (a) T. Hayashita et al. In *comprehensive supramolecular chemistry*; Pergamon: Oxford, **1966**; Vol1, (b) 早下隆士, ぶんせき, **2003**, 740-742pp635-669, (b) 椿一典ら, 有機合成化学協会誌, **2011**, 266-277. [3] T. Kuwabara et al. *Tetrahedron Lett.*, **2012**, 53, 5099-5101. [4] 特願 2001-253939.

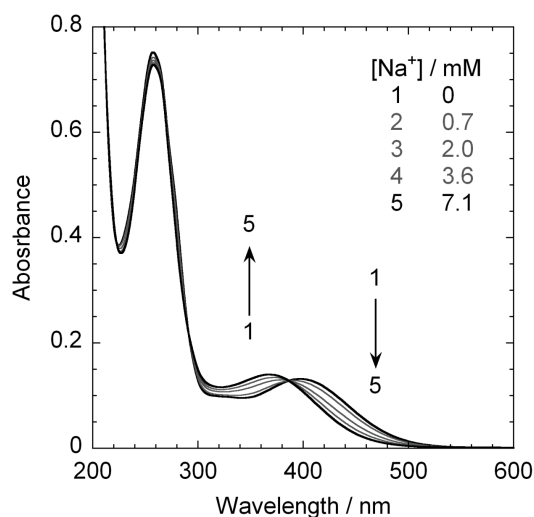


Fig. 2 Na^+ -induced absorption variation of the derivative

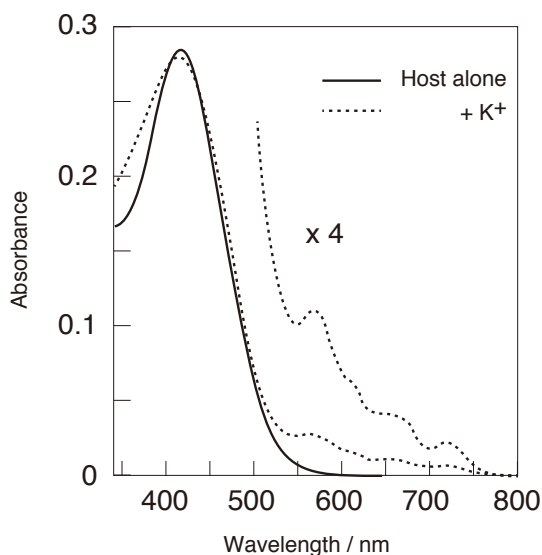


Fig. 3 K^+ -induced absorption variation of the derivative