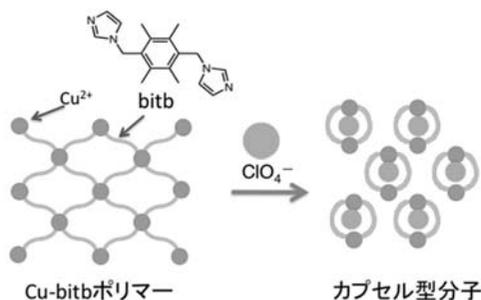


子供の成長を阻害する有害イオンの除去に有用なカプセル分子素材の開発

静岡大学機器分析センター
近藤 満
scmkond@ipc.shizuoka.ac.jp



過塩素酸イオン (ClO_4^-) は子供の成長を阻害することが知られている有害陰イオンですが、この陰イオンの除去は非常に困難とされていました。この陰イオンを選択的に認識し、カプセルにくるんで沈殿除去させる高分子錯体の開発に成功しました。

1. はじめに

過塩素酸イオン (ClO_4^-) は、様々な陰イオンの中でも陽イオンとの相互作用が最も弱い陰イオンで、空気酸化を受けず、また煮沸等でも分解しない高い安定性を示す。この過塩素酸イオンは甲状腺の働きを阻害し成長を止める生理的活性を持つことから、成長が止まらない疾患の治療薬として利用されてきた。その一方で、この過塩素酸イオンを健康な乳幼児が定常的に摂取した場合には、その発育が阻害され、さらには知的障害を誘引することが懸念されている。¹⁾ 米国の環境保護庁 (EPA) が定めたその安全基準濃度は 6ppbで、この濃度を大幅に超える過塩素酸イオンが、欧米各地の水道水、井戸水、農産物、飲食物から、日本では、水道水や牛乳から検出された。²⁾

水溶液からの過塩素酸イオンの除去には、陰イオン交換樹脂による除去が最も高い汎用性があると期待されてきた。しかし実際には、過塩素酸イオンに対して高い吸着活性を示す樹脂は (高い親和性があるが故に) その再生が困難であり、また再生が容易なものは過塩素酸イオンを効果的に除去できない (他の陰イオンによる妨害を受けやすい)、という問題点を有している。さらに、その樹脂にどの程度活性が残っているのかを判断することが困難で、例えば、樹脂の活性、あるいはどの程度過塩素酸イオンを吸着したのかを確認することができない。最近、Guらにより、過塩素酸イオンを選択的に吸着し、かつ容易に再生できる陰イオン交換樹脂が報告された。しかし、この新しい樹脂においても、吸着状態を確認することはできない。

2. 高分子錯体を用いた新しい過塩素酸イオン除去法

著者らは、これまでに、銅 (II) イオンを bitb と呼ばれるビスイミダゾール型の有機配位子 (図1) で架橋した高分子化合物が、過塩素酸イオンとの接触により、過塩素酸イオンを取り込んだカプセル型分子に非可逆に変換されることを見出した。この bitb と硫酸銅から合成した高分子錯体 $[\text{Cu}(\text{bitb})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{bitb})_2(\text{SO}_4)_2]_n$ (1) が、水溶液中から過塩素酸イオンを沈殿として除去することを見いだした。本高分子錯体は過塩素酸イオンに対する選択性が高いだけでなく、過塩素酸イオンの捕捉に伴い除去剤の色が変化するという、これまでのいかなる過塩素酸除去法にも無いカラーセンサー活性を有している。

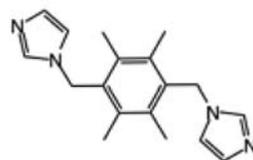


図1. bitbの構造

2-1. 除去剤の構造と性質

この高分子錯体は、銅イオンの上下に水が配位した $[\text{Cu}(\text{bitb})_2(\text{H}_2\text{O})_2]_n$ の組成で示されるカチオン性シートと、銅イオンの上下に硫酸イオンが配位した $[\text{Cu}(\text{bitb})_2(\text{SO}_4)_2]_n$ の組成で示されるアニオン性シートが交互に積層した構造をもつ (図2)。また、その高分子構造に由来し、水にも有機溶媒にも不溶である。

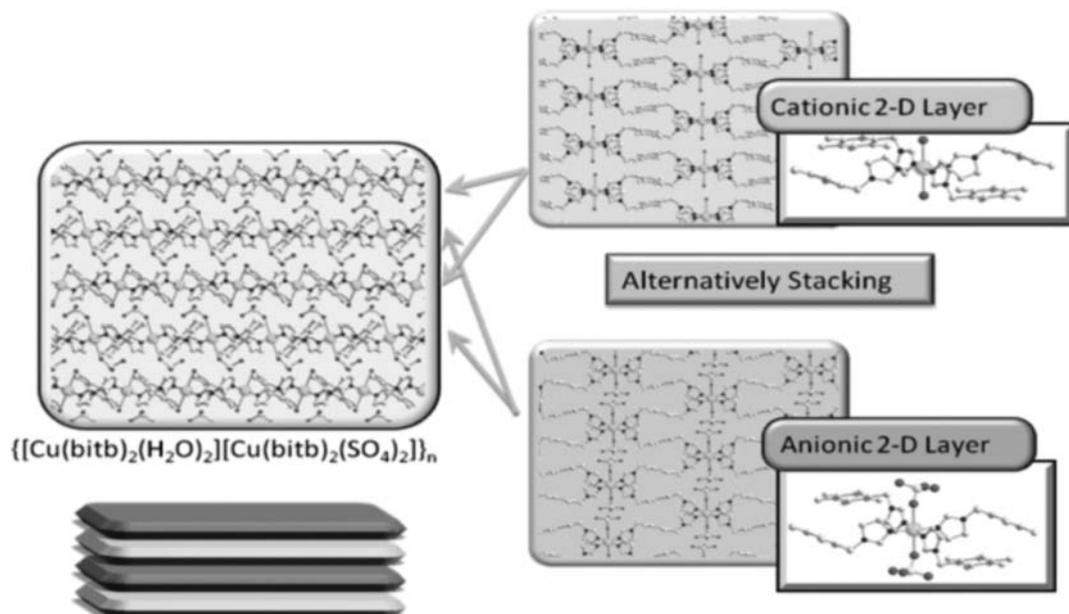


図2. 高分子錯体 $[\text{Cu}(\text{bitb})_2(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{bitb})_2(\text{SO}_4)_2]_n$ (1) の構造。正電荷をもつカチオン性のシートと負電荷をもつアニオン性のシートが交互に積層した構造をもつ。

この高分子錯体 1 は、過塩素酸イオンを含む水溶液に浸すと、 $[\text{ClO}_4\text{C}\text{u}_2(\text{bitb})_4(\text{ClO}_4)_2]\text{ClO}_4$ (2) で示されるカプセル型分子に変化し、6 時間程度で空色固体が紫色固体に変化する。このカプセル型分子 2 は、過塩素酸銅(II)と bitb を反応させることで別途合成し、単結晶構造解析により、その詳細な分子構造を決定することができた。図3にその構造を示しているが、銅(II)イオン 2 つを bitb 4 つが連結したカプセル骨格を形成し、その内部に過塩素酸イオン 1 つを捕捉している。過塩素酸イオン 2 つがカプセルの外側から銅イオンに弱く配位しており、さらに過塩素酸イオン 1 つがカプセル間に存在する。

2-2 過塩素酸イオンに対する除去活性

高分子錯体 1 の過塩素酸イオンの捕捉に対する活性を、イオンクロマトグラフィーから追跡した。その結果、過塩素酸イオンの除去活性は、活性炭と弱陰イオン交換樹脂の場合に比べて高分子錯体 1 を加えた場合の方が速く、さらに除去された過塩素酸イオンの量も多いことが分かった。さらに、過塩素酸イオンの除去における妨害陰イオンの効果を確認する

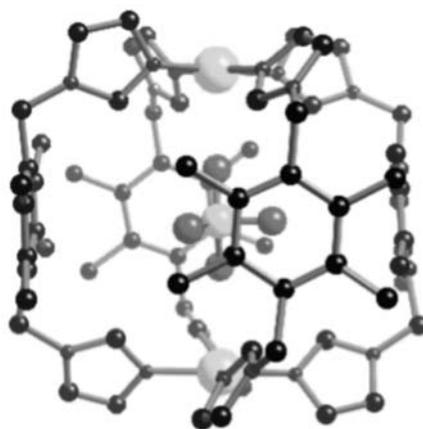


図3. カプセル分子 $[\text{ClO}_4\text{C}\text{u}_2(\text{bitb})_4(\text{ClO}_4)_2]\text{ClO}_4$ (2) の構造

ために、過塩素酸イオン以外に炭酸イオン、塩化物イオン、硝酸イオン、硫酸イオンなどを共存させた水溶液に高分子錯体1を添加して、その濃度変化を追跡した。図4にこの測定結果を示すイオンクロマトグラフィーのチャートを示しているが、高分子錯体1が過塩素酸イオンを最も効果的に捕捉除去していることが分かる。高分子錯体からわずかな銅イオン（6mg / L）の溶出が原子吸光スペクトルより確認されたが、ゼオライトや陽イオン交換樹脂で処理することで基準濃度（3mg / L）以下にまで処理することができた。

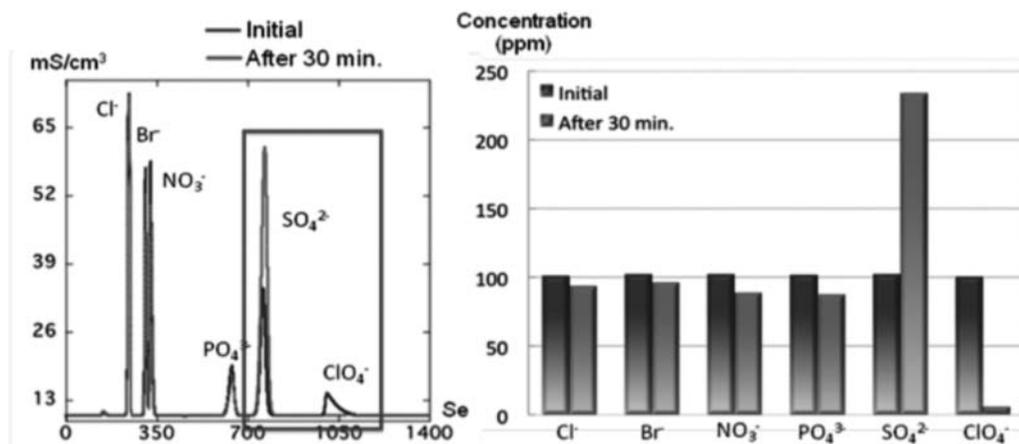


図4. 種々の陰イオン（100 ppm）を含む水溶液を高分子錯体1で処理した際の陰イオン濃度の変化。（左）処理前（濃線）と処理後（薄線）のイオンクロマトグラフィーのチャート。（右）各陰イオン濃度の変化。

過塩素酸イオンを捕捉後の、カプセル型分子から高分子錯体1の再生について検討を行った。高分子型錯体1が水にも有機溶媒にも不溶であるのに対して、カプセル型分子はアセトニトリルに対して十分な溶解性を示す。この過塩素酸イオンを除去後の紫色固体をろ過して集め、アセトニトリルで抽出したる液に、炭酸ナトリウムの飽和水溶液を加えることで、水酸化銅(II)が沈殿し、そのろ液からbitbを再結晶させることができた。これを硫酸銅と反応させることで、過塩素酸イオンの除去剤である高分子錯体1を再び得ることができた。

3. まとめ

今回、銅(II)イオンと bitb から得た高分子錯体1が、水溶液中の過塩素酸イオンを選択的に捕捉し沈殿として除去できることを見いだした。沈殿除去の活性は、弱陰イオン交換樹脂や活性炭に比べて高く、また過塩素酸イオン除去も選択的に進行し、しかも過塩素酸イオンの捕捉に伴い、高分子錯体（つまり除去剤）の色が空色から紫色に変化する、というカラーセンサー活性を示すことが明らかとなった。また、過塩素酸イオンを捕捉したカプセル分子から、過塩素酸イオン除去剤である高分子錯体1の再生も容易に行えることを明らかにした。

参考文献

- 1) PERCHLORATE Environmental Occurrence, Interactions and Treatment, Baohua Gu and John D.Coates, Springer, 2006
- 2) 小坂浩司, 浅見真理, 松岡雪子, 鴨志田公洋, 国包章一, 環境システム計測制御学会, 2006, 11, 215-218