

## 貴金属イオンを含む廃液中から貴金属を回収する光触媒の合成 —金イオン回収・光還元触媒能をもつ錯体—

### 研究者の所属・氏名等

フリガナ 氏名	トヤマ マリ 外山 真理
所属等	大阪府立大学工業高等専門学校 総合工システム学科 環境物質化学コース 講師
プロフィール	明治大学大学院理工学研究科応用化学専攻にて博士（工学）取得後、明治大学理工学部・駒澤大学医療健康科学部・青山学院大学理工学部で非常勤講師を務めた。2015年4月に甲南大学理工学部機能分子化学科任期付き助教として着任し、4年間の任期満了後、2019年4月より現職に至る。 ルテニウム(II)錯体の精密合成法に関する研究で学位を取得した後、錯体合成技術を基盤とし、有価・有害金属イオン回収のための光触媒を初めとした光触媒の開発、安価なフッ化物イオン検出薬の開発などへ研究を展開している。

### 1. 研究の概要

本研究では、既存の重金属イオンに対すセンサー（検出剤）、人工光合成の光電子移動触媒、そして色素増感太陽電池の3つの分野の研究を基に、それらの機能を融合した新規光触媒（錯体）のデザインを行い、その合成に取り組んだ。

本研究の特徴的な点は大きく以下の2点である。

#### (1) 機能性のデザインに関する特徴

類似の既報の研究では、スペクトルの変化による「貴金属イオンの検出」を目的としているのに対し、本研究ではその先の「貴金属の回収・再利用」までを目的として錯体デザインをした。

#### (2) 錯体合成法における特徴

①一般に修飾基（本研究では貴金属イオン回収基）を持つ錯体の合成は、有機合成的にキレート配位子に修飾基を先に導入する方法をとる。しかし、本研究では錯体骨格を作った後に、修飾基を錯体上で導入する方法を試みる。更に、2017年度の研究で、錯体の修飾基導入部位が光活性であることがわかった。この光反応を修飾基の導入反応に利用することを検討することも本研究の特徴である。

② acac<sup>-</sup>を含む3種類のキレート配位子を持つルテニウム(II)錯体の合成は新規である。このタイプの錯体は光励起電子伝達触媒（色素）としての需要も期待できる。

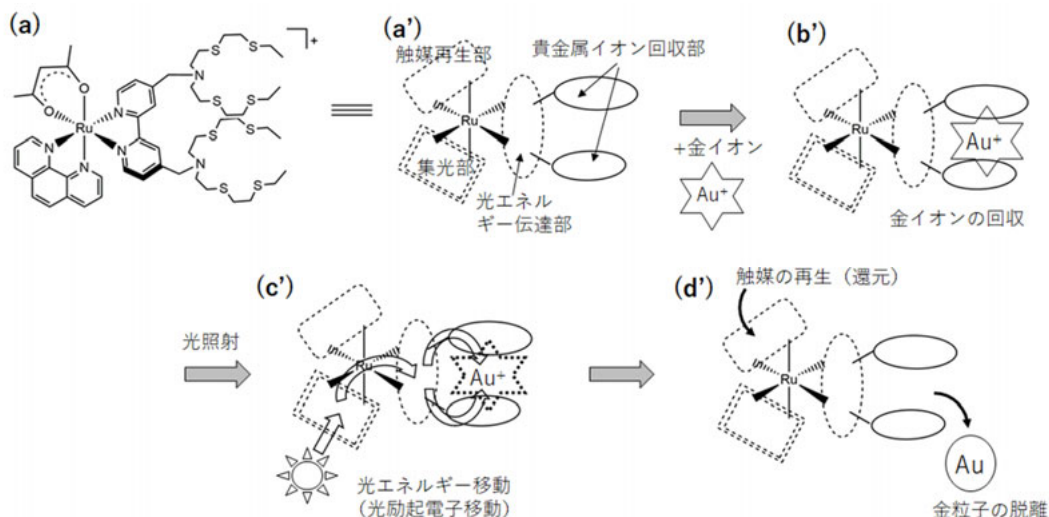
### 2. 研究の動機、目的

申請者は学生時代より一貫してルテニウム(II)錯体の精密合成法の開発に関する研究を続けている。申請者の開発した合成法は、①既存の方法より制限が少なく、②環境負荷が大きなハロメタン溶媒を使わず、③反応選択性を極限まで高めることで廃棄（副生成物）を出さず、精製過程を必要としない環境負荷の小さな方法である。特に、③は、安価な合成に繋がることも特筆すべき利点であると考えている。このような新しい合成法を活用できる応用研究を行うこともこの研究の動機である。

この合成技術の利用法として、(a)重金属イオンの検出剤、(b)人工光合成システムの光触媒、(c)色素増感太陽電池の色素などが考えられた。しかし、それぞれの分野では多くの研究がなされており、共同研究の形でないと参加が難しい状況であった。申請者は、2015年度に甲南大学に助教として着任し、2016年度より独立研究室を主催した。そのような環境で、同学科の環境分析化学が専門の茶山教授との共同研究課題を考え、上記3つの分野を横断・融合するような光触媒の構想に至った。

具体的には、本研究では **Scheme 1** の(a)に示した光触媒 (ルテニウム(II)錯体) をデザインし、その合成を行い、**Scheme 1** の(a')~(d')に示した様な触媒能の評価をすることが目的である。貴金属イオン回収基には金イオンなどのクラス *b* 金属イオンの回収能の知られている茶山教授の研究室で合成された 9-aza-3,6,12,15-tetrathiaheptadecane (*N*-H-ATH) を選択した。

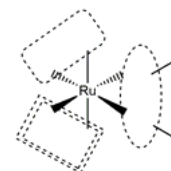
**Scheme 1**



2018年度は以下の2点を明らかにすることを目的とした。

(1) 貴金属イオン回収部位である *N*-H-ATH を錯体に導入する方法の検討

(2) アセチルアセトナトイオン (*acac*<sup>-</sup>; **Scheme 1** の(a)における左上のキレート配位子) を含む3種類の異なるキレート配位子を持つ母錯体 (**Fig. 1**) の合成法の改良 (より安価な合成法の検討)

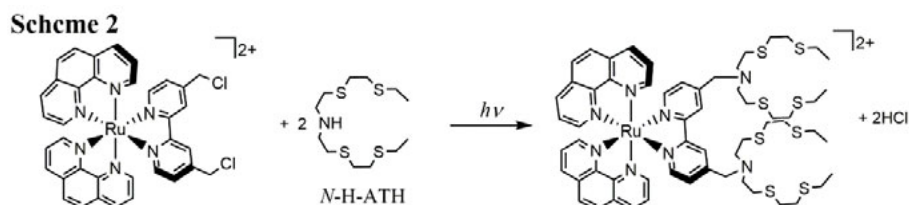


**Fig.1.** 母錯体概念図.

### 3. 研究の結果

(1) 貴金属イオン回収部位である *N*-H-ATH を錯体に導入する方法は、2つのアプローチで検討した。

① 錯体部分にあとから *N*-H-ATH を導入する方法 (**Scheme 2**)



(ア) アルコール中と同様に、カルボン酸基を持つ溶媒 ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) 中で錯体に光照射を行うと錯体の置換基末端にメチルエステルを持つ錯体を得られた。そこで、OH や COOH 基を持たない溶媒 (DMSO、アセトン、ピリジン、THF、クロロホルム) 中で錯体に光照射を行った。その結果、溶媒中の少量の水と反応して置換基末端 OH 基になった錯体に加え、解析不能な錯体を得られた。更に、イオン液体中でも光照射を行ったが、光照射前後でス

ペクトルの変化が確認された。したがって、これらは期待した光反応の溶媒に適さないことがわかった。

(イ) アセトニトリル中で光照射を行うと、ニトリル部位の開裂反応が考えられる光生成物が単一で得られた。この反応は、メタノール中での光置換反応より遅かった。そこで、アセトニトリルに5%のメタノールを加えて光照射を行ったところ、末端  $\text{OCH}_3$  の錯体が選択的に得られた。この結果は、光置換反応速度の違いを利用すれば、単一な光生成物を得られることを示唆する。そこで、*N-H-ATH* の代わりに市販品ジエチルアミンと錯体を、そして *N-H-ATH* と錯体をアセトニトリル溶液中でそれぞれ光照射を行った。その結果、用いたアミン類よりアセトニトリルとの光反応の方が速いことがわかった。

(ウ) アセトニトリル溶液中の反応生成物を調べるため、反応溶液の錯体濃度を上げたところ、置換基末端が  $\text{OH}$  基になった錯体が混在するようになった。効率よく光反応生成物を合成するには、反応溶媒に脱水アセトニトリルを使用するなどの対応が必要であることがわかった。

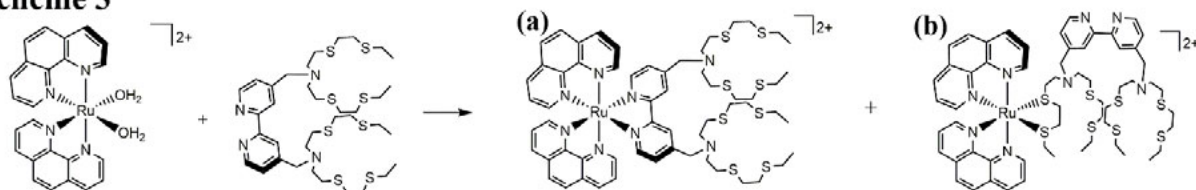
(エ) (ア) ~ (ウ) の結果を受け、無溶媒反応での光反応を試みた。まず、*N-H-ATH* の代わりに市販のジエチルアミン中での光反応を試みた。しかし、ジエチルアミンへの錯体の溶解度が低く、不均一系での光照射実験を行った。その結果は、未反応の錯体に加え、置換基末端が  $\text{OH}$  基になった錯体が少量得られたのみで、ジエチルアミンが錯体末端に反応した光生成物は得られなかった。

(オ) 同様に、*N-H-ATH* 中に錯体を拡散させ光照射を行ったところ、錯体も *N-H-ATH* も変化しなかった。この結果は、用いたアミン類に対する錯体の溶解度の低さに問題があったと考えている。

## ② *N-H-ATH* を有機合成性でキレート配位子に導入してから錯形成反応を試みる場合の予備実験

キレート配位子に先に *N-H-ATH* を反応させてからルテニウム(II)錯体と反応させる場合、キレート配位子 (bpy) の N 原子と *N-H-ATH* の S 原子の両方がルテニウム(II)イオンに配位子する可能性がある。その結果 **Scheme 3** に示した様な目的の錯体(a)以外に、(b)の様な副生成物や、*N-H-ATH* で複数の錯体を架橋した複核錯体が生成する可能性がある。

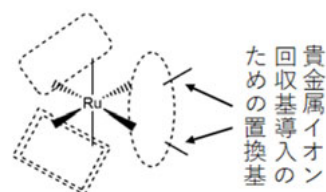
**Scheme 3**



そこで、事前にキレート配位子の代用である置換基のない bpy と *N-H-ATH* をルテニウム(II)イオンとを様々な条件で反応させ、N 原子と S 原子の反応選択性について調べた。この際、スペクトルを単純化するため、原料錯体には  $\text{cis-}[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{bpy})_2](\text{OTf})_2$  を用いた。その結果、**Scheme 3** の(a)に対応する錯体に加え、(b)に対応する錯体も生成し、両者に有意の差は見られないことがわかった。

## (2) アセチルアセトナトイオン ( $\text{acac}^-$ ; **Scheme 1** の(a)における左上のキレート配位子) を含む 3 種類の異なるキレート配位子を持つ母錯体の合成法の改良 (より安価な合成法の検討)

母錯体と同様の骨格で、貴金属イオン回収基導入のための置換基の異なる錯体 (**Fig. 2**) は既に合成に至っている。しかし、その錯体の合成は、反応選択性が十分ではなく、副生成物 (ゴミ) が生じてしまう。したがって、その反応性の向上が課題である。更に、貴金属イオン回収基導入のための置換基を持つ化合物が比較的高



**Fig. 2.** 母錯体の概念図 2.

価なため、母錯体合成の最終段階で反応させることでコストダウンを狙うことを考えた。

短時間で成果を得るため、phen 錯体の代わりに申請者が十分に知見を持っている bpy 錯体を原料に用いた (Fig. 3)。安価な acac<sup>-</sup>を、より高価なキレート配位子 bcm-bpy (貴金属イオン回収部を導入する置換基をもつキレート配位子) より先に導入する方法では、目的の錯体の合成に至らないことを確認した。そこで、参考文献[1]の方法を参考に、置換基を持つキレート配位子を先に導入した錯体の合成を試み、目的の錯体 *cis*-[Ru(bpy)(bcm-bpy)(dmsο-S)<sub>2</sub>](OTf)<sub>2</sub> を収率 88% で得た。

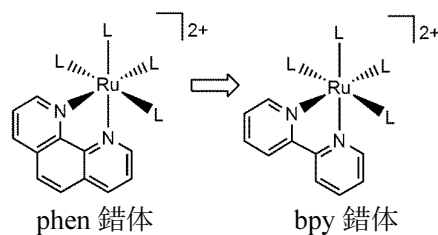


Fig. 3. 原料錯体の構造。

しかし、この錯体に acac<sup>-</sup>を反応させたが、容易には想定した [Ru(acac)(bpy)(bcm-bpy)](OTf) が得られなかった。置換基部位 -CH<sub>2</sub>-Cl と acac<sup>-</sup> の反応を示唆する結果が得られており、目的の骨格錯体を合成するには、bcm-bpy の置換基部位の保護が必要である可能性がある。つまり、引き続きの合成法の検討が必要であることがわかった。この合成研究の成果は、申請者の指導学生が甲南大学の高大連携イベント「リサーチフェスタ」で報告し、大学生の部で審査員特別賞を受賞した。

[1] M. Toyama, D. Fujimoto, Y. Matsuoka, Y. Asano, and N. Nagao, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2018**, 4349-4360.

## 4. これからの展望

### (1) 置換基の単純化

貴金属イオン回収部である *N*-H-ATH の代わりにチオエーテル鎖のより短い *N*-H-ATU (Fig. 4) を錯体に導入することを検討する。短いチオエーテル鎖の化合物を用いると、Scheme 3 の (b) に対応する副生成物の抑制が期待できる。2019年6月27日現在、*N*-H-ATU の結晶構造の論文を学会誌に投稿・審査の後、修正・再審査中である (7月3日受理通知あり)。

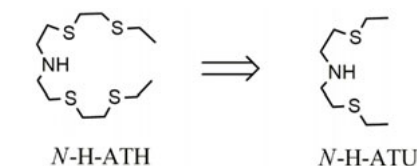


Fig. 4. 貴金属イオン回収部の交換。

### (2) アセチルアセトナトイオンを含む3種類の異なるキレート配位子を持つ錯体の合成法の改良の継続検討

「3. 研究の結果 (2)」で報告した様に、目的の錯体合成のためには、置換基部位の保護をすれば問題は解決すると考えている。この保護は「3. 研究の結果 (1)」に記載した光反応の利用で容易に可能である。したがって、目的の錯体構築までの目途は立っている。

次に、最終目的の錯体を合成するために、原料の phen 錯体 (Fig. 3, 左側) の合成が必要である。一般に bpy 錯体と phen 錯体は同じ合成手法が適応可能である。したがって、bpy 錯体での合成法を適応すれば、phen 錯体は合成可能であると考えている。

この母錯体の合成法の研究は、ルテニウム(II)錯体を用いる検出剤や光触媒 (人工光合成、色素増感太陽電池など) の研究に寄与するものである。更に、ルテニウム(II)錯体は、抗がん剤などの医薬品としての利用も検討されている。本研究で合成する新規錯体、そしてその合成法は、将来の医薬品創成にも貢献するものであると信じている。

### (3) ターゲットの変更

今回の研究では、ターゲットを貴金属イオン (有価金属イオン) に絞ったが、将来的には ①放射性化合物、②化学兵器 (VXガスのようなもの)、③ガン細胞、④害虫・外来種昆虫のフェロモン物質、⑤バクテリアなどへも展開した検出剤の創成を検討したいと考えている。このようなターゲットの変更は、回収基の変更を行うだけで、母錯体の構築と回収基の導入方法は、本研究手法が適応可能である。この点も、本研究の重要なポイントである。

## 5. 社会に対するメッセージ

業績の多くない助教の申請した萌芽研究に対し、本奨励金をいただけたことは、大きな自信につながりました。ありがとうございました。任期付きの助教の場合、研究・教育と並行して、次の就職活動もする必要があります。その際、多くの大学で「外部資金の取得履歴」が要求されます。今回、本奨励金をいただけたことで「外部資金の取得履歴」の1行目に記載する事項ができました。このことは、研究者としての自信になっております。

この研究課題に対して、1年間の研究では社会に直接的に貢献できる成果、もしくは論文として公刊できる成果は出せませんでした。しかし、甲南大学の学生の協力のおかげで、学術的に重要な知見が沢山集められました。加えて、教育的成果も十分に得られたと自負しております（担当学生が発表で「審査員特別賞」受賞したことが客観的にもそれを支持するものだと考えます。）。2019年4月より所属が変わり、残念ながら、現在は研究の継続ができていない状況です。しかし、この奨励金で得られた知見をきちんと社会に報告（論文として公刊）する責務を感じております。それが現在の研究への原動力となっています。

また、「4.これからの展望」に記載した様に、この研究を基にした展開の夢も大きく持っております。今後も「社会貢献しそうな研究の夢」を持つ女性研究者へのご支援をどうぞよろしくお願い申し上げます。

女性の社会進出を肯定・推進する声は大きくなってきてはおりますが、女性研究者（教員）、特に出産・子育て世代の女性研究者（教員）の環境は、大学が教育現場であるにもかかわらず、厳しいと感じます。そのような状況で、日本私立学校振興・共済事業団が、年齢制限のない「女性研究者奨励金」を設立してくださったことは、非常に価値のあることだと考えます。重ねてのお願いになりますが、今後ともこの制度の継続のためのご支援をいただけますよう、どうぞよろしくお願い申し上げます。