

研究成果報告書

拡張された細孔を持つ配位高分子を利用 した有機リン化合物の検出

令和 4 年 5 月

公立大学法人大阪 大阪市立大学

本報告書は、防衛装備庁の安全保障技術研究推進制度による委託業務として、公立大学法人大阪 大阪市立大学が実施した令和3年度「拡張された細孔を持つ配位高分子を利用した有機リン化合物の検出」の成果を取りまとめたものです。

1. 委託業務の目的

1.1 研究課題の最終目標

消費者の食の安全を確保するためには、市場に流通する農作物などに残留する農薬が基準値以下であることを確認する必要がある、国と地方自治体を合わせると年間 300 万件近い検査が行われている。一般的な残留農薬の検査は、検体を裁断後、有機溶媒による農薬成分の抽出、カラムクロマトグラフィーによる分離を行った後、質量分析計などの検出器を備えたガスクロマトグラフィーによる検出といった作業で行われており時間も手間もかかる。このような残留農薬等の分析を短時間でできる手法が開発されれば、作業者の負担を軽減できるだけでなく、消費者により安全な農作物を提供できるようになる。

そこで、本研究では農薬として用いられている有機リン化合物を簡便に検出するために必要な高性能な吸着剤と、それと組み合わせる分光学的手法の選定を目的とした研究を行う。本研究の最終目標は、100 ppm 以下の微量の有機リン化合物を検出するために必要な高性能な吸着剤として利用できる配位高分子を 1 つ以上見だし、迅速に分析が行える分光学的手法を特定することである。具体的な高性能な吸着剤の目安としては、自重の 5%以上の濃度で基質を吸着可能であること、迅速な分析の目安は 15 分以内とする。

1.2 最終目標を実現するために克服又は解明すべき要素課題

(1) 有機リン化合物の吸着に適した金属イオンの選定と構造の確認

配位高分子がセンシング材料として機能するためには、その表面または内部に低濃度の有機リン化合物が効率よく吸着しなければならない。このような吸着サイトとなり得るのは、溶媒分子など置換活性な配位子が結合した金属イオンであるので、様々な価数ならびに配位構造を持つ金属イオンを含む配位高分子の利用を検討する必要がある。また、配位高分子が多孔性である場合、細孔の大きさや開口部の形状は架橋性配位子ならびに欠陥の有無に依存する。どのような配位高分子を用いた場合に有機リン化合物が細孔の内部まで侵入できる構造を持つのか明らかにする必要がある。

(2) 低濃度の有機リン化合物検出に適した分光学的手法の選定

固体表面に吸着した低濃度の有機リン化合物の検出に対し、テラヘルツ、赤外分光、紫外可視の吸収スペクトル測定のいずれが迅速検出に最も適しているかについて、サンプリング手法を含めて検討しなければならない。テラヘルツ分光法においては水素結合などの弱い分子間相互作用を確認することが可能である。そのため、バルク状態と配位高分子の内部に取り込まれて強制的に分子間相互作用が生じた場合のスペクトルには差が生じると考えられる。しかし、これまでにそのような比較を行った報告はないので、変化の有無を慎重に見極める必要がある。赤外分光、紫外可視吸収スペクトルでは、吸着質である有機リン化合物ではなく、有機リン化合物の吸着により吸着剤である配位高分子に生じるスペクトルの変化が検出対象となる。赤外分光の場合、金属—配位原子間結合および配位子内の結合に起因するスペクトル変化を検出するが、全ての金属イオンに有機リン化合物が吸着しているわけではないので、差スペクトルにより評価を行わなければならない。紫外可視吸収スペクトルでは金属イオン間での電子遷移のエネルギーが変化するが、先と同様に差スペクトルによる評価が必要になる。

(3) 有機リン化合物の検出に適した配位高分子の組成・構造の最適化

(1)は吸着に適した金属イオンの選定と配位高分子の構造に特化した課題であるが、(2)に記載したそれぞれの分光学的手法を用いた場合に、より高感度での検出を実現するために配位高分子に求められる含有金属イオン種ならびに細孔径や外部配位子の必要の有無など構造に関する条件を別途、明らかとしなければならない。具体的には、テラヘルツ分光法の利用を前提とした場合は分子間相互作用を左右する細孔構造が最も重要になると考えられるが、紫外可視吸収スペクトルを前提とする場合には、配位高分子に含まれる複数種類の金属イオンの組み合わせが重要になると考えられるので、本研究で目標とする微量検出に対し、より有利な分光学的手法に適した配位高分子の組成・構造の最適化を行う必要がある。

1.3 要素課題に対する実施項目及び体制

(1) 配位高分子の合成と吸着性能評価

有機リン化合物の末端にリン酸基がある場合には金属イオンに配位する。代表的な配位高分子であるシアノ架橋金属錯体では、シアノ基のC側、N側それぞれに結合する二種類の金属イオンの組み合わせや原料錯体の種類を変えることで、金属イオン上での置換活性な配位座の数を制御することができる。本研究ではC側に結合する金属イオンとして価数が異なるRu^{II}, Co^{III}, Pt^{IV}の各イオン、N側に結合する金属イオンとして13族(Al^{III}, Ga^{III}など)および12族(Cd^{II}, Zn^{II}など)の他、ランタノイド(La^{III}, Eu^{III}, Tb^{III}など)を用いた配位高分子の合成を検討する。合成方法としては、通常の水中で合成に加え、メタノールなどの配位性有機溶媒を用いる合成方法も検討する。さらに、逆ミセルを利用してナノ粒子化する方法も検討する。また、格子内にアルカリまたはアルカリ土類金属を含有した配位高分子も調製する。

さらに、基質の吸着量を増大させるために配位高分子をナノ粒子化するか、または、一部のシアノ配位子がアンモニアなど置換活性な配位子に置換された錯体をモノマーとして利用することも検討する。さらに、シアノ錯体と同様の設計指針で配位高分子を合成できるチオシアン酸配位子を用いた配位高分子の合成も検討する。

それぞれの配位高分子の有機リン化合物吸着能は、有機リン化合物を含む水または有機溶媒に配位高分子を浸漬させ、母液の紫外可視吸光度の変化から決定する。単位重量あたりの有機リン化合物の吸着能を比較し、高い吸着能を得るための条件を明らかとすることで要素課題(1)を解決する。

また、下記(2)の結果に基づき、適当な分光学的手法が明らかになった後には、その分光学的手法の検出原理に基づき、より適した組成/構造となる配位高分子を設計する。具体的には、テラヘルツ波分光の場合には細孔構造に基づく最適化、紫外可視吸収スペクトルでは金属イオン間での電子移動が起こりやすくなるような遷移金属イオンの利用、赤外線吸収スペクトルでは同じ価数であれば、N配位子とより強い結合を形成する金属イオンを利用することで要素課題(3)を解決する。これらの課題は主に山田が4名の研究補助員とともに担当する。

(2) 分光学的手法の選定

(1)で選定された有機リン化合物に対して高い吸着能を示す配位高分子を、0.01から1%の濃度の有機リン化合物に暴露しUV/Visスペクトル、IRスペクトル、テラヘルツ分光スペクトルをそれぞれ測定し、暴露前後でのスペクトル変化の有無を詳細に調べ、それぞれの測定法での検出限界を探る。それぞれの手法で固体試料と液体試料に対する測定が可能なので、サンプリング手法(適当な溶媒に溶解させた後吸着させるのか、加熱前処理して吸着させる、あるいは、固体のまま密着させるのか、など)を含めて迅速かつ高感度で検出するのに最適な手法を明らかとする。いずれの場合も有機リン化合物を含まない溶液で同様のサンプリング操作を行った試料を用いて標準スペクトルを得て、それとの比較により検出の可否を決定する。本項目は要素課題(2)の課題を解決するために実施する。これらは主に田部と4名の研究補助員が担当する。

(3) プロジェクトの総合的推進

週に一度、進捗状況を報告させ、月に一度は複数名での報告会も実施し、プロジェクト全体の進捗状況を確認する。また、必要に応じて調査或いは外部有識者を招聘して意見を聞くなど、プロジェクトの推進に資する。

2. 研究開始時に設定した研究目標の達成度

本研究では、100 ppm以下の微量の有機リン化合物を検出するために必要な高性能な吸着剤を見出し、この配位高分子を蛍光を発するコア粒子と組み合わせることで、15分以内の迅速な検出が可能であることを見出しており目標は達成された。個別には、フェノキシ酢酸を用いた吸着実験においては、In^{III}[Co^{III}(CN)₆]やZn^{II}[Pt^{IV}(CN)₆]を吸着剤として用いた場合に自重の5%以上の基質吸着に成功した。また、パラニトロフェニルリン酸の吸着実験ではEu^{III}[Co^{III}(CN)₆]やTb^{III}[Co^{III}(CN)₆]を用いると自重の4.1および3.8 wt%を吸着することが明らかとなった。また、今回選択した蛍光分析では試料調製から測定完了まで15分以内であった。また、IRおよびラマン分光法を併用すれば吸着質の識別も可能であることが示唆される結果が得られた。

3. 委託業務における研究の方法及び成果

3.1 はじめに

本研究では格子欠陥を持つシアノ架橋金属錯体を吸着剤として用いている。欠陥のないシアノ架橋金属錯体はジャングルジム型の構造を取っており、その細孔径は5Åと、有機官能基を持つ農薬類似物質には小さすぎる (図1)。ところが、このシアノ架橋金属錯体に欠陥が生じると細孔径が広がりサイズの大きな分子であっても、細孔の内部にまで侵入することができることを本研究の開始に先立ち報告している¹。この発表とほぼ同時期に組成式が $M^N_x[M^C(CN)_6]$ で表されるシアノ架橋金属錯体の細孔構造が x すなわち M^N/M^C 比に依存することが報告されている²。この報告では、 $x=1$ の場合には一辺の長さが5Åの立方体が連なる完全なジャングルジム型であるが、 $x=1.33$ (4/3)の場合には、格子欠陥が生じることで、その一部が連結拡張されて一辺が10Åの空間を生じることが示されている。これらの系において生じる空間は連結しておらず、くぼみを表す「穴」の大きさが大きくなっただけである。しかし、 x が1.5より大きくなると、これらの穴が連なった「孔」が生じる。従って、 x が1.5以上のシアノ架橋金属錯体が有機リン化合物のような農薬類似物質の吸着に適していると期待できる。この x の値は M^N と M^C の酸化数で決まるので、価数が異なる M^N と M^C の組み合わせを持つシアノ架橋金属錯体を合成する。また、格子欠陥が生じることにより多く含まれることになる M^N イオンが吸着質との相互作用するサイトになるが、同じ酸化数の金属イオンであっても吸着質との相互作用の仕方や強さが変化すると思われるので、種々、検討する必要があった。本研究ではこれらの系に加えて、フレームワーク内において6配位構造を取らない Zn^{2+} (4配位)や Eu^{3+} (8配位)イオンを積極的に導入することで大きな欠陥が生じさせ、吸着剤としての機能向上を目指した。また、細孔内に基質吸着サイトとなり得るアルカリ金属イオンを導入したものの合成も行った。さらに、基質吸着により生じる分光学的特性の変化を迅速に捉えるのに適した手法を種々検討した。

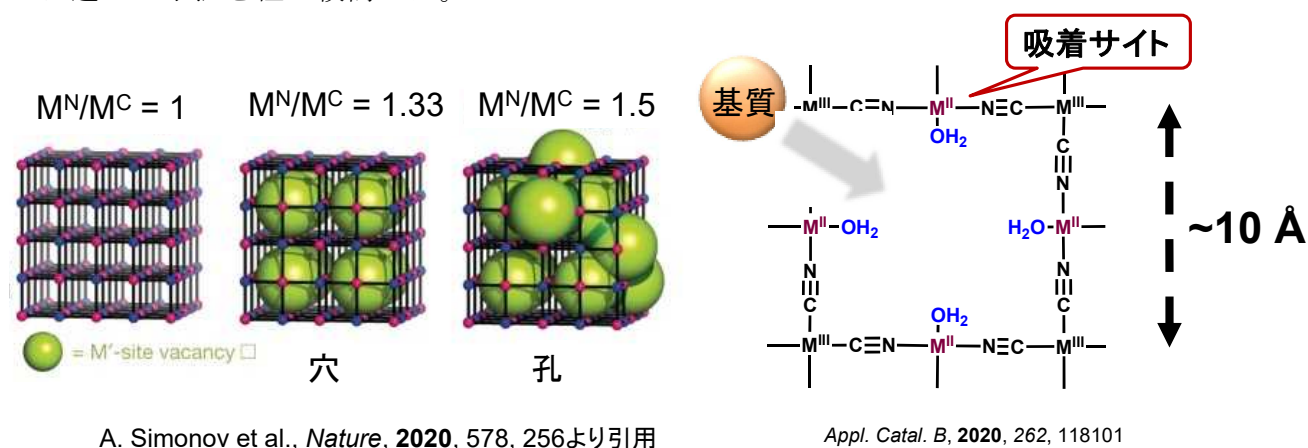


図1. 組成の違いによりシアノ架橋金属錯体に生じる穴と孔 (Nature誌より引用)。細孔における基質吸着サイト。

なお、本研究では、最終年度の令和3年度に大きな進展が見られたので、令和2年度までに得られた研究結果と令和3年度以降の研究結果を区分して記載する。

令和2年度までに実施した研究結果

(1) 有機リン化合物の吸着に適した金属イオンの選定と構造の確認

(ア) 配位高分子の合成と農薬類似化合物の吸着性能評価

水中で $K_4[Ru^{II}(CN)_6]$ 、 $K_3[Co^{III}(CN)_6]$ または $K_2[Pt^{IV}(CN)_6]$ と Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 In^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 La^{3+} 、 Eu^{3+} 、 Tb^{3+} の9種類の金属イオンを反応させ、27種類の錯体の合成を行った。金属イオンは Al^{3+} で塩化物を用いた以外は硝酸塩を用いた。反応溶液中で沈殿が得られない場合には、エバポレータを用いてゆっくりと溶媒を除き、少量の沈殿を生じたところで濃縮を止め静置することにより析出する沈殿を回収した。得られた沈殿は精製水でよく洗浄した。このうち、微量の沈殿しか回収できなかった Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 La^{3+} を除き、蛍光X線分析、粉末X線回折、IR測定、熱重量分析を行った。結果を表1から3にまとめる。蛍光X線分析では、各々の沈殿にRu、Co、Ptイオンと M^N イオンがともに含まれていることが

表1. $M^N[Ru^{II}(CN)_6]$ のキャラクタリゼーション結果(組成、結晶性、CN伸縮振動、含水率)

M^N	M^N/Co	K/Co	結晶性	$\nu(CN), cm^{-1}$	含水率 (%)
Zn^{II}	3.9	0.37	結晶性	□□□□	15
Cd^{II}	1.5	0.1	結晶性	2082	12
Hg^{II}	8.9	0	結晶性	2113	0
Al^{III}	—	—	—	—	—
Ga^{III}	—	—	—	—	—
In^{III}	0.25	0.5	結晶性	2082	20
La^{III}	—	—	—	—	—
Tb^{III}	1.2	1.0	結晶性	2065	16
K⁺				2048	

表2. $M^N[Co^{III}(CN)_6]$ のキャラクタリゼーション結果(組成、結晶性、CN伸縮振動、含水率)

M^N	M^N/Co	K/Co	結晶性	$\nu(CN), cm^{-1}$	含水率 (%)
Zn^{II}	2.7	< 0.01	立方晶	2171	25
Cd^{II}	0.18	0.34	立方晶	2163	23
Hg^{II}	3.0	< 0.01	結晶性	2148, 2184	6.0
Al^{III}	—	—	—	—	—
Ga^{III}	—	—	—	—	—
In^{III}	0.08	2.18	立方晶	2198	11
La^{III}	—	—	—	—	—
Tb^{III}	0.98	< 0.01	主に立方晶	2161	17
Eu^{III}	0.95	0.05	主に立方晶	2150, 2159	13
K⁺				2129	

表3. $M^N[Pt^{IV}(CN)_6]$ のキャラクタリゼーション結果(組成、結晶性、CN伸縮振動、含水率)

M^N	M^N/Co	K/Co	結晶性	$\nu(CN), cm^{-1}$	含水率 (%)
Zn^{II}	1.8	0.05	結晶性	—	4.7
Cd^{II}	0.94	0.15	結晶性	2140, 2130	7.3
Hg^{II}	1.3	< 0.01	結晶性	2142, 2138	0
Al^{III}	—	—	—	—	—
Ga^{III}	—	—	—	—	—
In^{III}	0.8	7.5	結晶性	2188	16
La^{III}	—	—	—	—	—
Tb^{III}	1.6	2.7	結晶性	2154, 2123	15
Eu^{III}	5.7	2.8	結晶性	2154	19
K⁺				2121	

わかった。一方、 K^+ の残留の有無を見積もったところ、 M^N イオンが**Zn^{II}**、**Hg^{II}**または**Tb^{III}**の $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ および M^N イオンが**Hg^{II}**の $[Pt^{IV}(CN)_6]^{2-}$ において、 K^+ の含量は検出限界以下であったことがわかった。また、得られた試料の粉末X線回折測定を行ったところ、全ての粉末で回折線が確認されたことから、これらの粉末は結晶性であることがわかった。中でも $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ 錯体では、 $M^N = Hg^{II}$ の場合を除き、立方晶の結晶構造に帰属される回折パターンが得られた(図2)。一方、 $[Ru^{II}(CN)_6]^{4-}$ および $[Pt^{IV}(CN)_6]^{2-}$ では、結晶性ではあるものの帰属できないピークが多く得られた(図3)。次に、得られた試料の赤外線吸収スペクトルの測定を行った。 $K_4[Ru^{II}(CN)_6]$ のCN伸縮振動は 2048 cm^{-1} に現れるが、 K^+ イオンを M^N イオンで交換して得られた試料では、測定が可能であった全ての場合においてCN伸縮振動に由来するピークは $48\text{--}65\text{ cm}^{-1}$ だけ高波数側に移動した。これは、CN結合の反結合性が金属カチオンとの相互作用

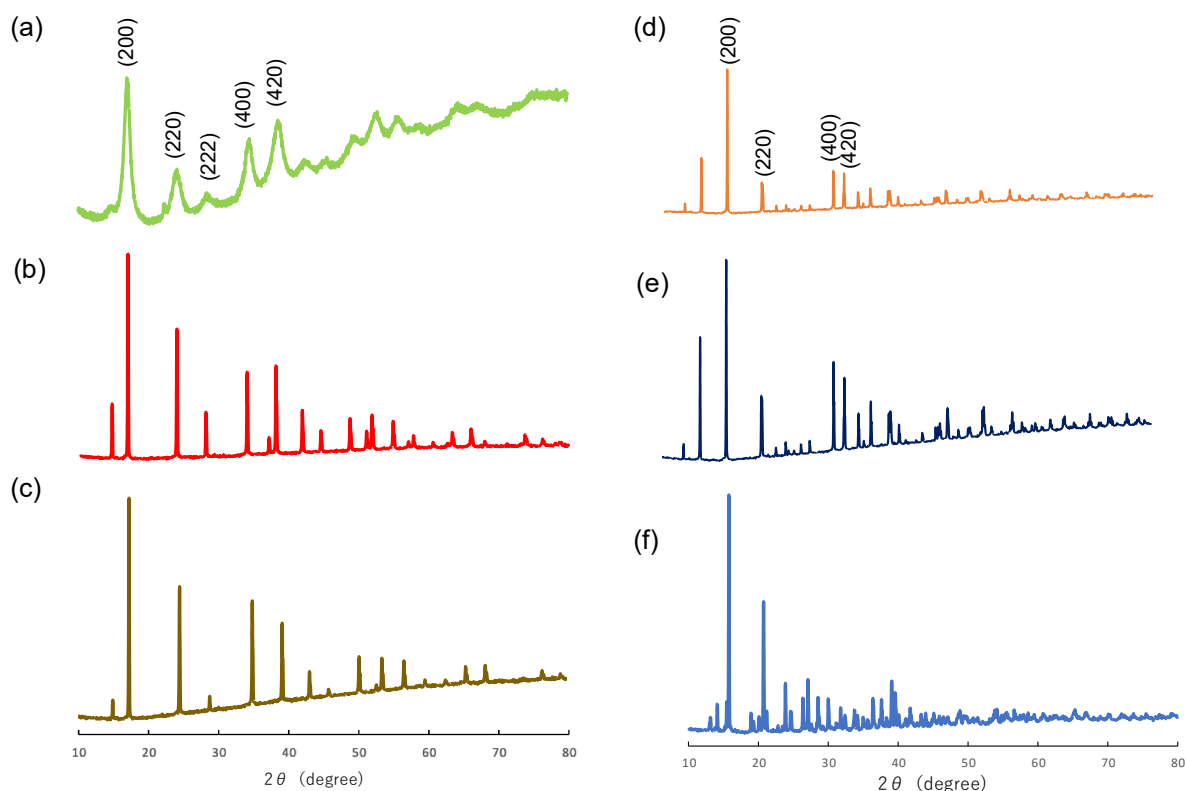


図2. $M^N[\text{Co}(\text{CN})_6]$ の粉末X線回折パターン。 $M^N =$ (a) In^{III} , (b) Cd^{II} , (c) Zn^{II} , (d) Eu^{III} , (e) Tb^{III} および (d) Hg^{II} 。
ピーク上のかっこ内の数値は立方晶系のミラー指数。

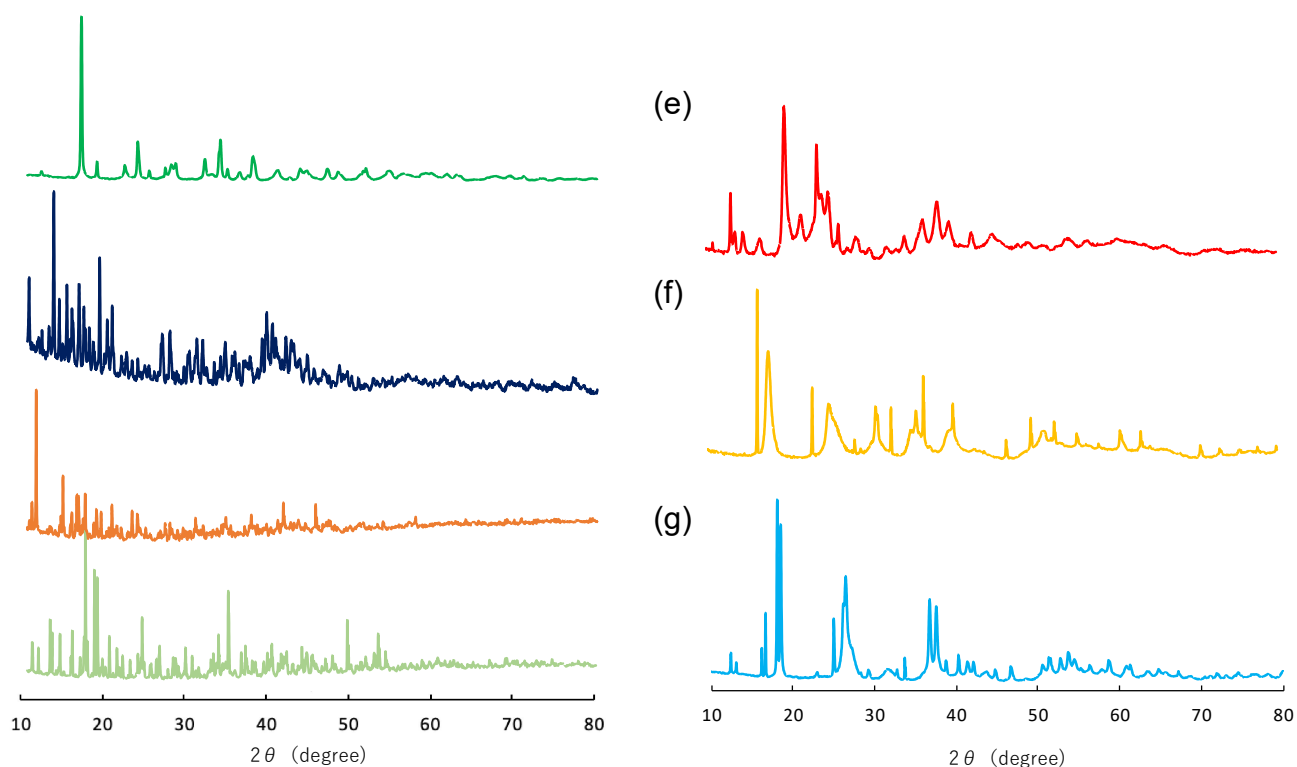


図3. $M^N[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]$ の粉末X線回折パターン。 $M^N =$ (a) In^{III} , (b) La^{III} , (c) Eu^{III} , (d) Tb^{III} , (e) Zn^{II} , (f) Hg^{II} および (g) Cd^{II} 。

用により減少したことに起因するので、目的どおり架橋錯体が生成していることが明らかとなった。また、同様の傾向は、 $[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]^{3-}$ または $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{CN})_6]^{2-}$ を含む錯体でも見られており、架橋錯体が生成していることが確認できた。次に、熱重量分析測定を行い含水率を調べたところ、

0-25%の水が含まれていることがわかった。これらの多くは、配位水ではなく物理吸着水であると考えられる。

調製したシアノ架橋金属錯体へのパラニトロフェニルリン酸 (*p*-NPP) の吸着実験を行った。実験は 1.0 mM の *p*-NPP を溶解させた pH 8.2 の HEPES 緩衝液 (0.75 mL) に試料 (2.0 mg) を加え、40°C で一定時間保った後の UV-vis スペクトルの吸光度変化から吸着量を見積もった。吸着量が異なる試料での典型的なスペクトルを図 4 に示す。吸着が起こる場合には、*p*-NPP に特徴的な 315 nm 付近の吸収帯の吸光度が減少する。この吸光度の減少から吸着 *p*-NPP の量を算出した。

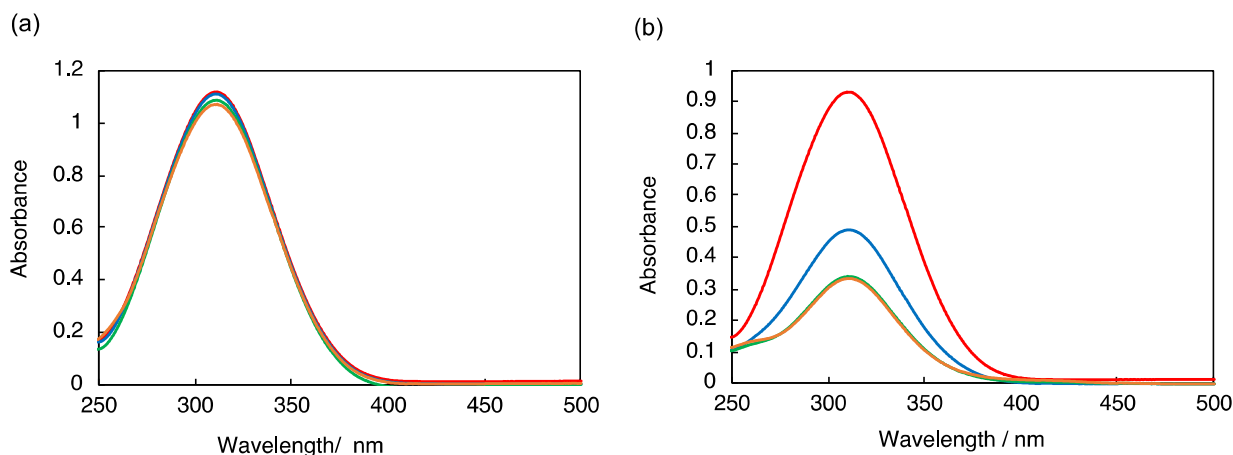


図 4. (a) $M^N = Zn^{II}$ の $[Ru^{II}(CN)_6]^{4-}$ 錯体 (吸着量 0.37%) または (b) $M^N = In^{III}$ の $[Co^{III}(CN)_6]^{3-}$ 錯体 (吸着量 5.9%) を浸漬させた *p*-NPP (1.0 mM) の HEPES 緩衝溶液 (pH 8.2) の UV-vis スペクトル (浸漬時間: 0 分(赤)、30 分(青)、90 分(緑)、150 分(橙))。

また、いくつかの試料においては *p*-NPP に特徴的な吸収帯の吸光度の減少と同時に *p*-NPP の加水分解により生じるパラニトロフェノール (*p*-NP) に特徴的な 406 nm の吸収帯の吸光度の増大が見られた (図 5)。一定時間経過後のスペクトルから等吸収点が観測されることから初期に少量の *p*-NPP の吸着が起こった後、加水分解反応が進行していることがわかる。

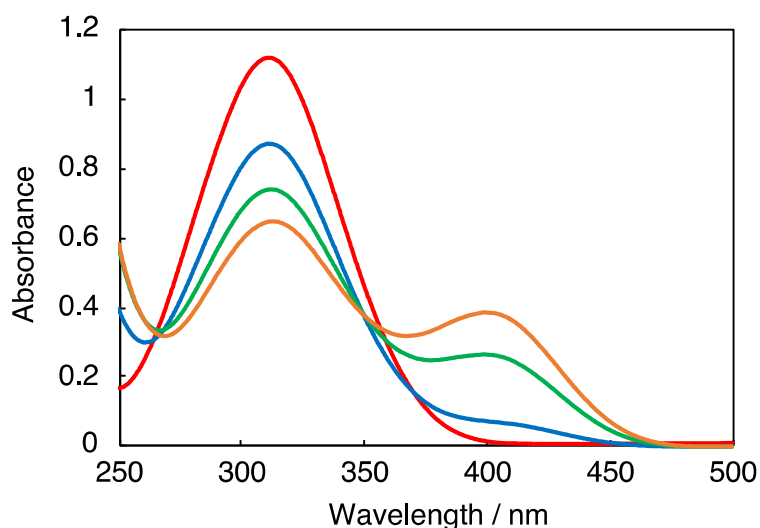


図 5. $M^N = Eu^{III}$ の $[Ru^{II}(CN)_6]^{4-}$ 錯体を浸漬させた *p*-NPP (1.0 mM) の HEPES 緩衝溶液 (pH 8.2) の UV-vis スペクトル (浸漬時間: 0 分(赤)、30 分(青)、90 分(緑)、150 分(橙))。

同条件下で、合成したシアノ架橋金属錯体への *p*-NPP の吸着量を調べたところ、 $M^N = In^{III}$ で 0-5.9% であり、目標としていた自重の 5% 以上の *p*-NPP を吸着できる系を見いだした。また、 $M^N = Zn^{II}$ の場合に 0-1.9%、 Hg^{II} では 0-0.6%、 Ga^{III} では 0.27% であった。また、 $M^N = Tb^{III}$ や Eu^{III} の場合には加水分解反応が進行することがわかった。この他、pH 12 の条件下での検討も行ったが、新たに自重の 3% 以上の

吸着が得られるシアノ架橋金属錯体は見いだせなかった。

(イ) 有機リン化合物の吸着に適した配位高分子の構造最適化

これまでに合成した配位高分子に対し蛍光X線を用いた元素分析を行なったところ、合成原料に由来するカリウムイオンが含まれている場合があることが明らかとなった。そこで、最初に少量のアルカリ金属イオンを含有することが有機リン酸エステルの配位高分子への吸着特性に与える影響について調べた。これらのアルカリ金属イオンがシアノ架橋金属錯体のマイクロ孔内に存在すると仮定すれば、考えられるアルカリ金属イオンの共存が及ぼす影響は主に2つある。1つ目は、アルカリ金属イオンを含有することで、シアノ配位子のC側ならびにN側に配位する金属イオンの数の不均衡が小さくなり、その結果、開口部が減るため大きな基質は取り込みにくくなる効果である。そして、2つ目はアルカリ金属イオンが持つ正電荷の影響により吸着基質がアニオン性の官能基を持つ場合、静電的相互作用が強くなり吸着能が高くなる効果である。そこで、少量のアルカリ金属イオンを含む配位分子 $A_xM^N_y[Fe^{III}(CN)_6]$ (A = アルカリ金属 (K^+ , Rb^+ , Cs^+); M^N = 2価の遷移金属 (Mn^{II} , Co^{II} , Cu^{II})) を合成し、その有機リン酸エステルの比吸着特性を評価した。

合成は、 A ならびに M^N の金属イオンを含む水溶液に $K_3[Fe^{III}(CN)_6]$ を含む水溶液を滴下し、得られた沈殿を回収後、水洗することで行った。蛍光X線を用いて組成分析を行ったところ、それぞれの試料に含まれるアルカリ金属イオンの量はFeに対し、モル比0.2(\pm 0.1)程度であった (表4)。

表4. 蛍光X線分析による $A_xM^N_y[Fe^{III}(CN)_6]$ のアルカリ金属含有量、BET比表面積、メソ細孔ならびに p -NPP吸着量

A	M^N	$([A]+[K])/[Fe]$	BET比表面積, m^2g^{-1}	メソ孔, nm	p -NPP吸着量, wt%
–	Mn	–	933	無	1.0
K^+	Mn	0.17	780	無	0.9
Rb^+	Mn	0.23 (0.21+0.02)	115	無	0.9
Cs^+	Mn	0.17 (0.12+0.05)	16	無	1.2
–	Cu	–	1000	1.2	0.6
K^+	Cu	0.09	664	無	0.7
Rb^+	Cu	0.11 (0.07+0.04)	69	2.4	0.5
Cs^+	Cu	0.20 (0.16+0.04)	83	無	0.4
–	Co	0.21	442	6.1	0.9
K^+	Co	0.13	787	4.6	1.5
Rb^+	Co	0.27 (0.25+0.02)	487	8.0	1.1
Cs^+	Co	0.30 (0.24+0.06)	497	3.1	1.6

これらの配位高分子の粉末X線回折を測定したところ、いずれも立方晶に由来する回折線が得られた (図6)。また、赤外線吸収スペクトルにおいても、CN伸縮振動に由来する吸収バンドが、2000-2200 cm^{-1} 付近に現れている (図7)。これらの吸収ピークが2本現れているのは、以前に報告したとおり、一部、 M^N 金属イオンにより Fe^{III} イオンが還元された化学種が存在していることが主な原因である³。

次に、これらの配位高分子を5.0 mgずつ測り取り、 p -NPPのメタノール溶液 (1.0 mM, 1.0 mL) に浸漬させた。一定時間経過後の上澄み溶液のUV-Visスペクトルの変化を図8に示す。 p -NPPの吸収極大である310 nmにおける吸光度の減少から、配位高分子への p -NPP吸着量を算出した。 $A = K, Rb$ の系において、新たに400 nm付近に弱い吸収が現れているが、これは p -NPPの一部が加水分解されて生じたパラニトロフェールによるものである⁴。いずれもメソ細孔を持たない $M^C = Mn$ の一連の配位高分子においては、比表面積と p -NPPの吸着量の間に関連は見られなかった。また、保持されるアルカリ金属イオンが Cs^+ イオンである場合に p -NPP吸着量はやや大きくなった。 $M^C = Cu$ の配位高分子の場合にも比表面積と p -NPPの吸着量の間に関連は見られなかった。さらに、配位高分子中に含まれるアルカリ金属イオンの含量と p -NPPの吸着量の間にも関連は見られず、メソ細孔の有無との間にも関連は見られなかった。

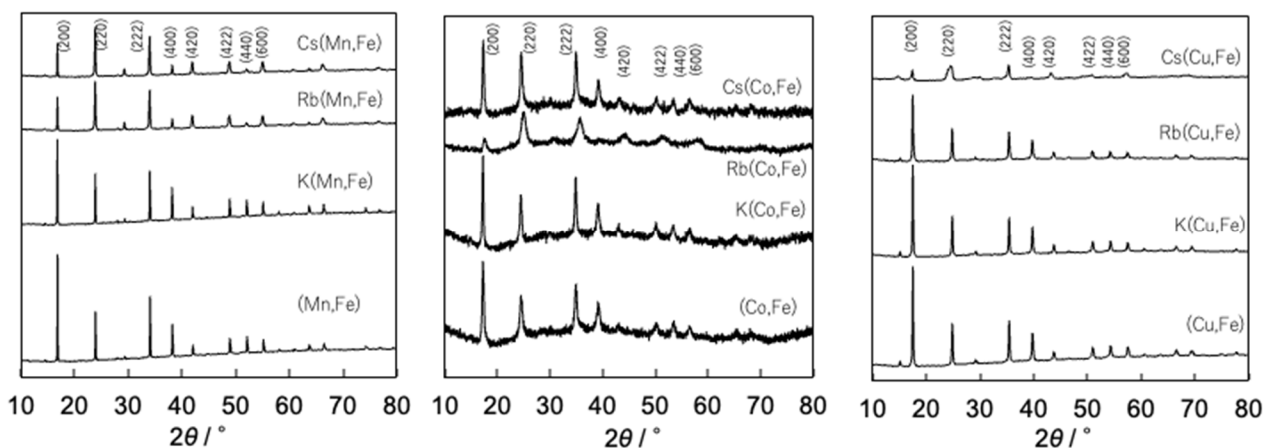


図6. アルカリ金属イオンを含む配位高分子 (シアノ架橋金属錯体)の粉末X線回折 (カッコ内の数値はミラー指数)。

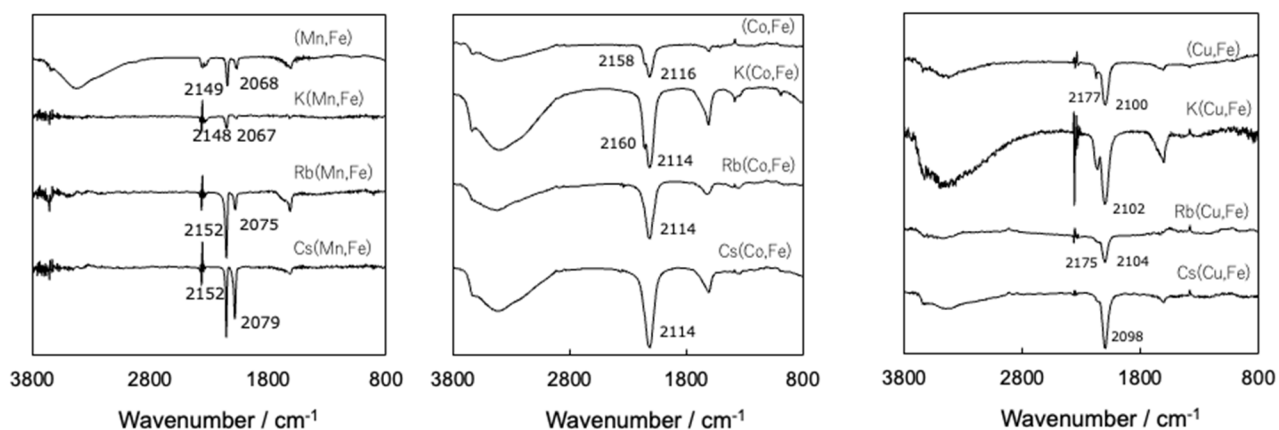


図7. アルカリ金属イオンを含む配位高分子 (シアノ架橋金属錯体) の赤外線吸収スペクトル (カッコ内の数値はミラー指数)。

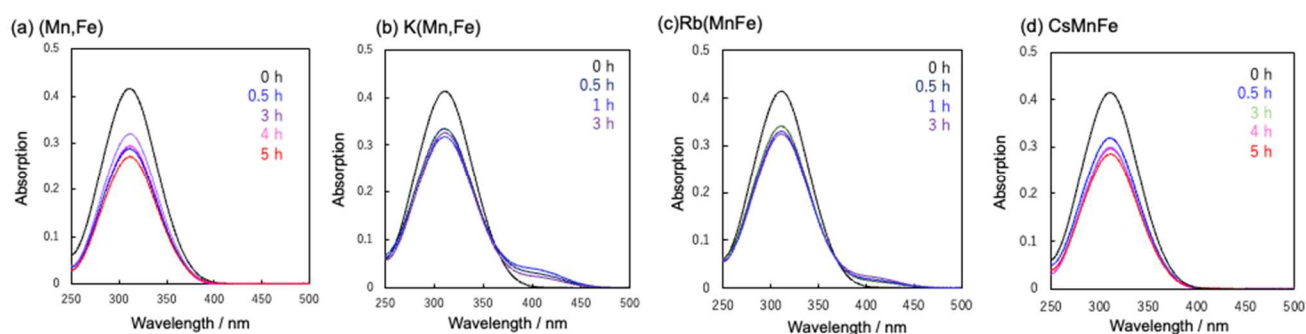


図8. アルカリ金属イオンを含む配位高分子($A_xMn_y[Fe(CN)_6]$)への吸着前後の

-NPPメタノール溶液のUV/Visスペクトル ($[p\text{-NPP}]$: 1.0 mM, 1.0 mL、配位高分子: 5.0 mg)

$M^c = Co$ の配位高分子においては、アルカリ金属イオンの有無にかかわらず、配位高分子ナノ粒子集合体の間隙が与えたと考えられるメソ細孔の存在が示された (図9)。それぞれの配位高分子にはメソ孔は存在しないので、ナノ粒子が生成し、その間隙に由来すると考えられる。ナノ細孔の大きさは、アルカリ金属イオンを含まない場合で6.1 nm, K^+ , Rb^+ , Cs^+ を含む場合でそれぞれ4.6, 8.0, 3.1 nmであった。これらの配位高分子においても、 $p\text{-NPP}$ の比吸着量とBET比表面積、メソ細孔の有無、アルカリイオン含有量のいずれとも相関が見られなかった。

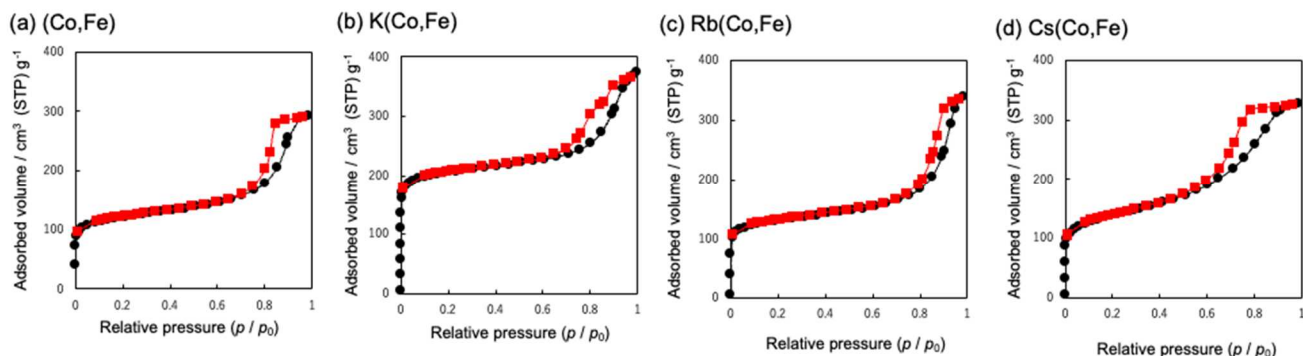


図9. アルカリ金属イオンを含む配位高分子 ($A_xCo_y[Fe(CN)_6]$)の窒素吸脱着当温線 (いずれもIV型の吸脱着曲線であることからメソ孔の存在を示す。)

そこで、 M^N としてランタノイド金属イオンを用いたシアノ架橋金属錯体($K_xM^N_y[M^C(CN)_6]$)の合成を行い、吸着剤としての性能を評価した。ランタノイドイオンはイオン半径が大きいため、3d遷移金属イオンより大きな8-9配位の構造を取ることが知られている⁵。その結果、いわゆるプルシアンブルー型の立方晶ではなく、図10に示すようにひずんだ3次元網目構造を持つことで、より大きな開口部を持つことが期待できる。 M^N として強い蛍光を発する Tb^{III} または Eu^{III} イオン、 M^C としては価数が異なる Ru^{II} 、 Co^{III} 、 Pt^{IV} を用いた錯体の p -NPP、グリフォサート、フェノキシ酢酸の吸着を検討した。

各々の吸着基質の吸着量はそれぞれの1 mMのMeOH溶液(1.0 mL)に5.0 mgの試料を投入した際に生じるUV-Visの吸光度変化を一定時間ごとに測定することで算出した。その結果、吸着質の種類により、適した吸着剤は異なることがわかった。 p -NPPに関しては(M^N, M^C) = (Tb, Co) および (Eu, Co) において、自重の3.8および4.1重量%と高い吸着能を有することが明らかとなった(図11)。また、フェノキシ酢酸を吸着基質として用いた場合には(M^N, M^C) = (In, Co) および (Zn, Pt) において、自重の5%以上を吸着させることができることが明らかとなった。

以上の結果は、 p -NPPのような化合物の吸着にはプルシアンブルー型錯体が持つ立方晶の骨格ではなく、歪みを生じつつ欠陥がある骨格が有利であることを示している。

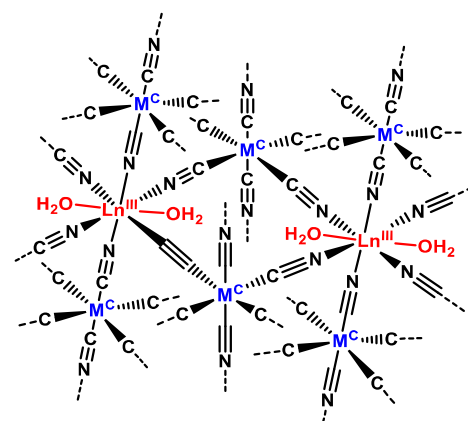


図 10. ランタノイド金属イオンを含むシアノ架橋金属錯体(配位高分子)の構造

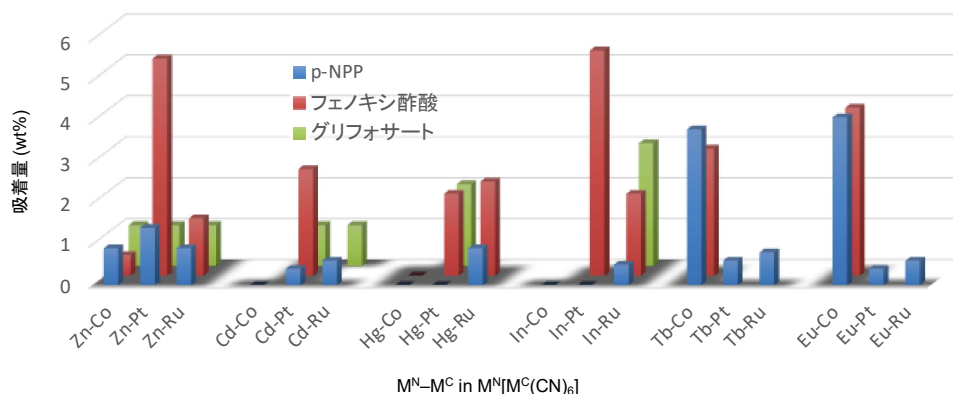
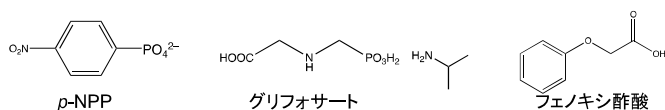


図11. パラニトロフェニルリン酸 (p -NPP)、グリフォサート、フェノキシ酢酸の化学構造と各種配位高分子への比吸着量の比較

(2) 分光学的手法の選定

(ア) 吸着による分光学的スペクトル変化の確認

農薬として用いられる種々の有機リン酸エステル化合物のテラヘルツ分光スペクトルの測定を行った。図12に得られたテラヘルツ波分光スペクトルとそれぞれの分子構造を示す。いずれの系も1.5-2 THzの領域で強い吸収が見られる。一方、2-3 THzの領域は大きく異なっており、この振動数領域で分子構造を反映したスペクトルを与えていると考えられる。

次に、結晶構造はいずれも立方晶であるものの、シアノ配位子のN側とC側に結合する金属イオンの比率がそれぞれ異なるシアノ架橋金属錯体($\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, $\text{Co}^{\text{II}}_3[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]_2$, $\text{Fe}^{\text{III}}[\text{Co}(\text{CN})_6]$)のテラヘルツ分光スペクトルの測定を行った (図13)。その結果、全てに共通する吸収として2 THzの近傍に弱い吸収が見られた。また、 $\text{Fe}^{\text{III}}_4[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$ に特徴的な吸収として0.9 THz近傍にも弱い吸収が見られた。さらに、これらのシアノ架橋金属錯体への水分子の吸着が、スペクトルに及ぼす影響を調べた(図14)。その結果、いずれの場合も全体的に吸光度が上昇したものの、吸収ピークの形状にはおおきな影響を及ぼさないことがわかった。

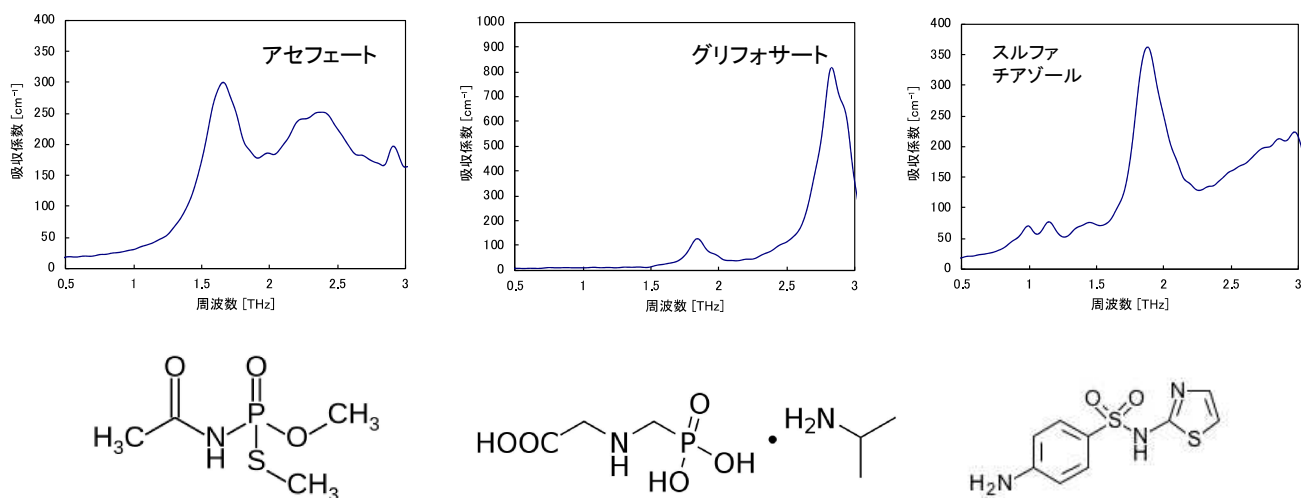


図 12. 農薬として用いられるリン酸エステル化合物のテラヘルツ分光スペクトル

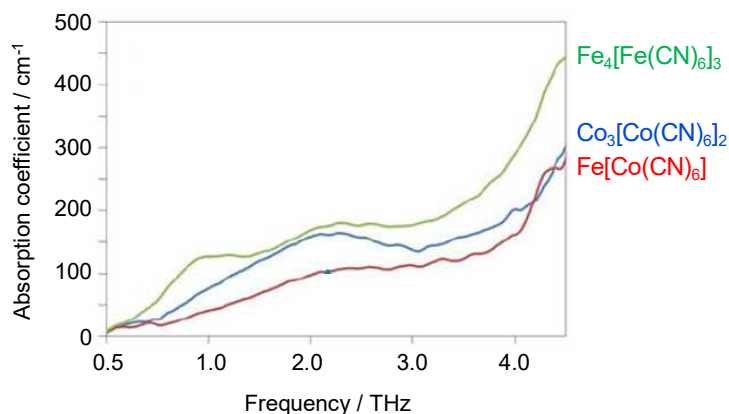


図 13. 種々のシアノ架橋金属錯体のテラヘルツ分光スペクトル

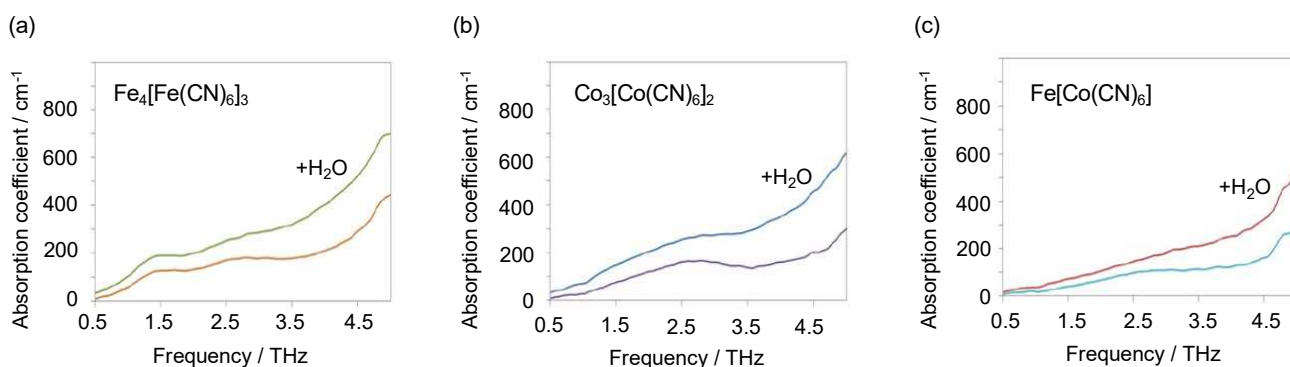


図 14. 水の共存が種々のシアノ架橋金属錯体のテラヘルツ分光スペクトルへ及ぼす影響

(イ) 有機リン化合物の吸着がもたらす分光学的特徴変化の網羅的探索

(1)で合成した配位高分子に*p*-NPPを吸着させ、固体拡散反射UV-Vis (DRS)、蛍光分光、ラマン分光、赤外分光、テラヘルツ分光を用いて吸着質の分析が可能であるか検討を行った。

A. 固体拡散反射UV-Vis (DRS)

p-NPPを吸着させた配位高分子のDRSスペクトルを以下に示す。それぞれの吸着剤への*p*-NPPの吸着は、図3の実験と同じ手順で行った。*p*-NPPの吸着前を黒、吸着後を赤で示した (図15)。*p*-

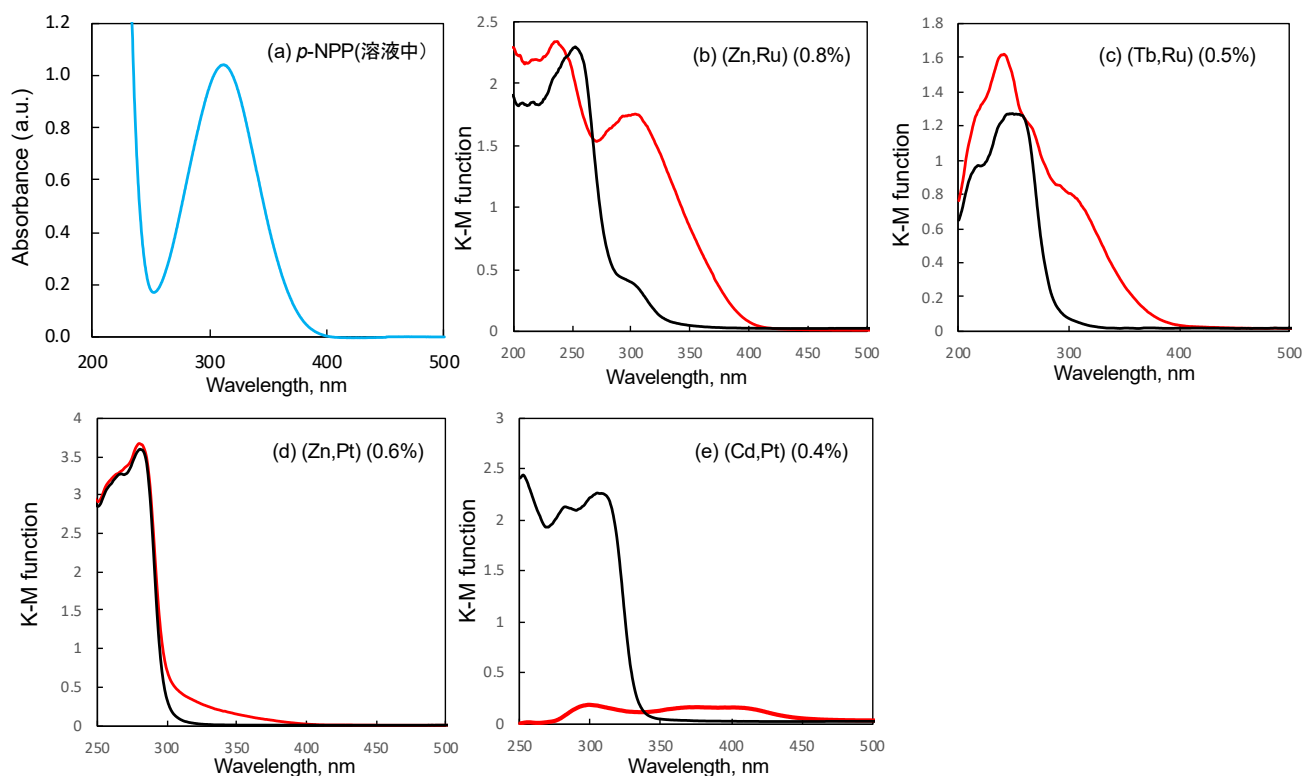


図15. *p*-NPP(溶液状態)ならびに各種配位高分子の*p*-NPP吸着前後のDRSスペクトル(黒：配位高分子のみ、赤：*p*-NPP吸着後)。カッコ内の数値は*p*-NPPの吸着量。

NPPを自重の0.8%吸着している (M^N, M^C) = (Zn,Ru) においては*p*-NPPに由来する310 nm付近の吸収ピークが明確に観測された。また、0.5%の*p*-NPPを吸着させた (Tb,Ru)、0.6%吸着させた (Zn,Pt) でも310 nm付近にショルダー状の*p*-NPP由来の吸収が確認された。しかしながら、(Tb,Ru) と (Zn,Pt) の吸光度を比較すると、より少ない0.5%の*p*-NPPしか吸着していない(Tb,Ru)の方で大きくなっていた。これは、吸着操作の過程で配位高分子の一部が分解してしまった可能性が考えられ

る。例えば、(Cd,Pt)では、吸着操作後のスペクトルにおいて錯体由来の吸収がほぼ消滅しており、試料が分解したことが強く示唆されている。(Zn,Pt)においては、これほど顕著な分解ではないものの、一部で配位高分子の分解が起こっていると考えられる。

B. 蛍光分析

TbやEuは強い蛍光を発することが知られている。そこで (Tb,Co) ならびに (Eu,Co) の蛍光測定を行った (図16)。いずれの場合も測定は固体状態で行い、励起光の波長は330 nmとした。その結果、*p*-NPPの吸着前には、(Tb,Co) では490,544, 583, 620 nmに4本の鋭い蛍光バンドが観測されたが、*p*-NPPの吸着量が増えるに従い蛍光強度は弱くなった。このときのシュテルン-ヴォルマー係数 (K_{sv}) は 5.8 mM^{-1} となり、*p*-NPPの吸着量に比例してほぼ直線的に蛍光強度が弱くなることが明らかとなった。一方、(Eu,Co)においても*p*-NPPの吸着前には593, 615, 700 nm付近に3本の強い蛍光バンドが見られ、*p*-NPPの吸着に伴い蛍光強度が弱くなったが、(Tb,Co) の場合と異なり [*p*-NPP]/[(Eu,Co)]が0.75と1の場合の蛍光強度はほぼ等しくなった。[*p*-NPP]/[(Eu,Co)]が0.75以下の直線部分で算出した K_{sv} は 6.3 mM^{-1} であったので、低濃度領域における定量分析に用いる場合には (Tb,Co) よりも優れている。

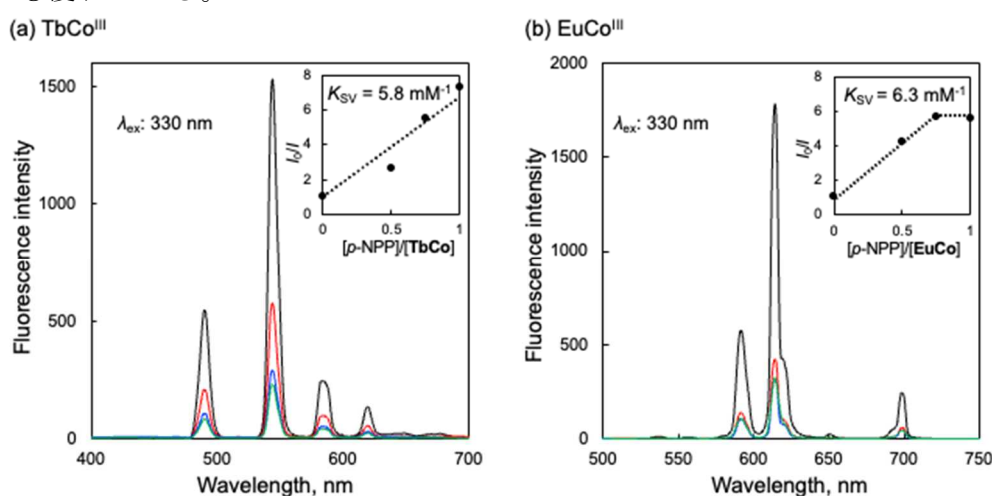


図16. (a) (Tb, Co)および(b) (Eu,Co)の*p*-NPP吸着前後の蛍光スペクトル (黒：*p*-NPP吸着前、その他：吸着後)。

C. ラマン分光

図17に蛍光を発しないZn系の配位高分子への*p*-NPP吸着前後でのラマンスペクトルの変化を示す。*p*-NPPを0.8%吸着した (Zn,Ru) においては、*p*-NPP由来のピークが明確に確認された。一方、*p*-NPPを0.9%吸着した (Zn,Co) においては、*p*-NPP由来と思われるピークが数本確認されたが、(Zn,Ru) の場合よりもピークが明瞭ではなかった。さらに、(Zn,Pt) では0.6%の*p*-NPPが吸着しているはずであるが、*p*-NPP由来のピークは全く確認されなかった。

D. 赤外分光

p-NPP吸着前後の (Zn,Ru), (Cd,Pt), (Tb,Co)の試料のIRスペクトルをATR法により測定した (図18)。その結果、(Zn,Ru) においては*p*-NPPに由来すると考えられるピークが観測された。また、より吸着量が少ない (Cd,Pt) では*p*-NPP由来のピークは観測されなかった。さらに、より多くの*p*-NPPが吸着している (Tb,Co) でも、*p*-NPPに由来するピークは観測されなかった。

E. テラヘルツ分光

種々の配位高分子における*p*-NPP吸着前後のテラヘルツ分光スペクトルを図19に示す。(Eu,Ru), (Zn,Co), (In,Ru), (Zn,Ru), (Cd,Ru)では*p*-NPP吸着の前後で大きなスペクトル変化は見られなかった。また、(Tb,Ru), (Hg,Pt), (Cd,Pt)においては、ピーク強度ならびにスペクトルの形状に大きな変化が見られたが、スペクトル強度の減少が確認できるので、吸着過程において配位高分子が分解したことが主な原因の可能性はある。

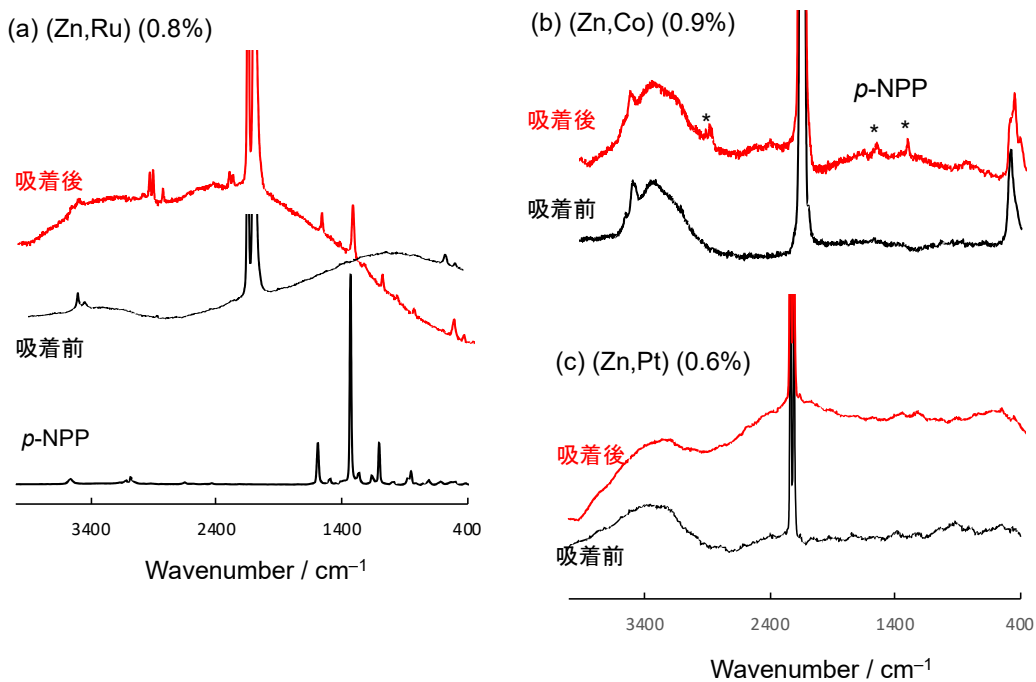


図17. (a) (Zn,Ru)、 (b) (Zn,Co) および (c) (Zn,Pt)の p -NPP吸着前後のラマン分光スペクトル (黒： p -NPP吸着前、赤：吸着後)

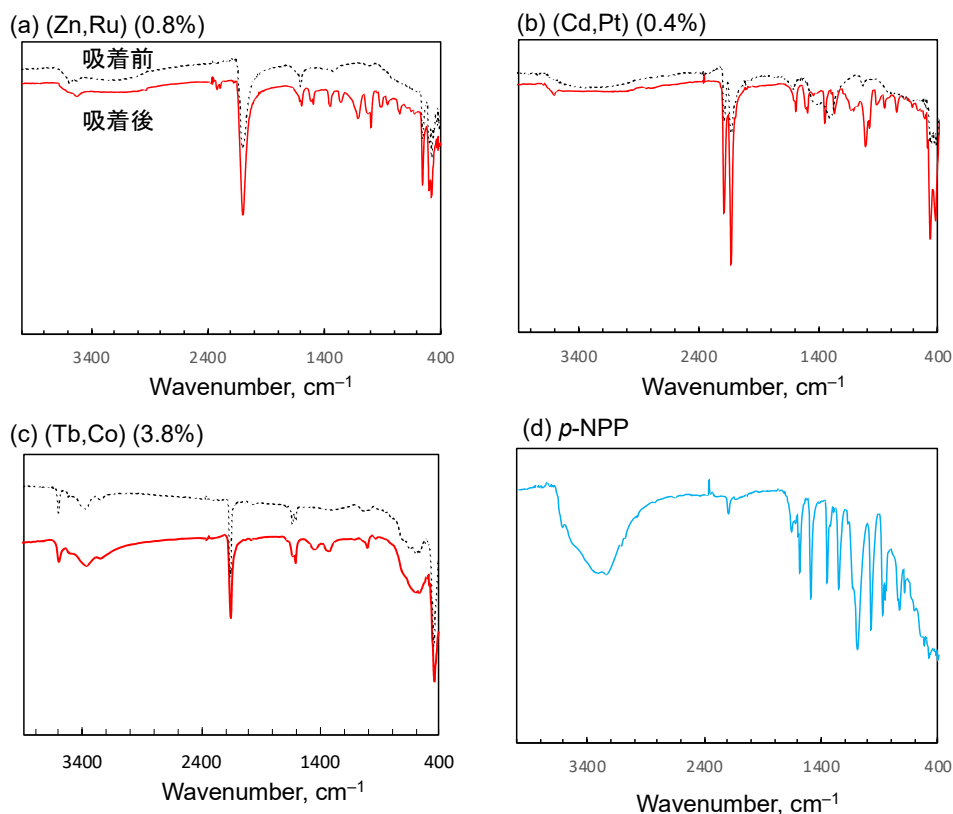


図18. (a) (Zn,Ru)、 (b) (Cd,Pt) および (c) (Tb,Co)の p -NPP吸着前後の赤外分光スペクトル (黒： p -NPP吸着前、赤：吸着後)、(d) p -NPPの赤外分光スペクトル

一方、アルカリ金属である Cs^+ イオンを含む (Cu,Fe) においては、 p -NPPの吸着前後で2.5-4.5THz領域に新たなピークが現れた (図20)。これらの場合は、配位高分子由来の1.47 THz領域の特徴的なピークが、 p -NPPの吸着後も残っている上に、 p -NPPのみで得られる2-4.5 THz領域の吸収帯の強

度が増大していることから、*p*-NPP由来の吸収が、Cs (Cu,Fe) に吸着されることにより増幅されたと考えられ、*p*-NPPの検出に有望であると考えられる。

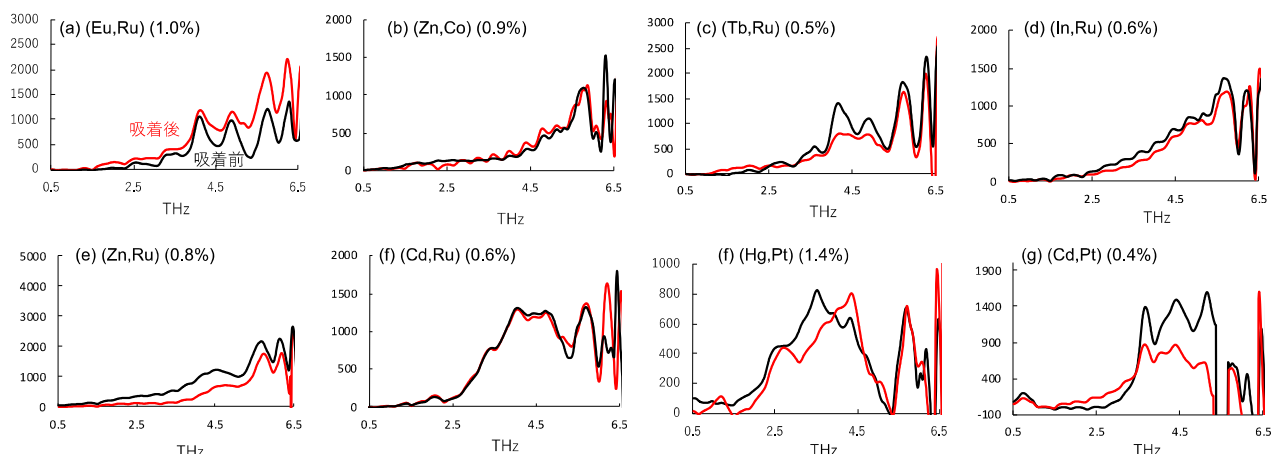


図19. 種々の配位高分子への*p*-NPP吸着前後のテラヘルツ分光スペクトル (黒：*p*-NPP吸着前、赤：吸着後)

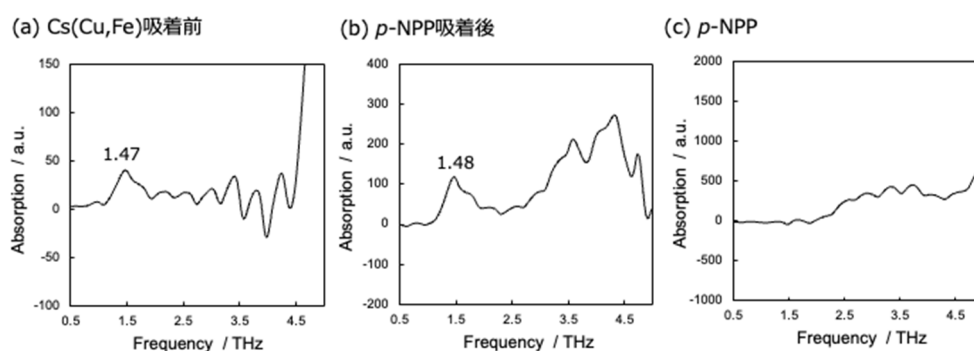


図20. Cs⁺イオンを含む(Cu,Fe)配位高分子への*p*-NPP吸着前後のテラヘルツ分光スペクトル (a) *p*-NPP吸着前、(b) 吸着後。(c) *p*-NPPのみ。

令和3年度の研究結果

令和2年度までの研究結果において、(Zn,Ru) を用いるとUV/Vis, ラマン分光、赤外分光測定で農薬類似の有機リン化合物の検出の可能性が考えられた。そこで基質濃度が100 ppmの水溶液に(Zn,Ru) を浸漬後ろ取り、これらの分光スペクトルの測定を行ったが、基質由来のスペクトル変化は非常に少なくなった。これは、令和2年度に実施した実験で用いた溶液での吸着基質濃度が250 ppm程度であったが、この濃度が薄くなることにより(Zn,Ru) への基質の吸着量が減少したことが原因と考えられる。これらの結果を踏まえると、定量性や基質選択性に劣るものの、より低濃度の基質を目視により簡便かつ迅速に検出できる可能性がある蛍光分光法が農薬類似の有機リン化合物の検出手段として最も有望であると結論した。しかしながら、令和2年度に見出した(Tb, Co) ならびに(Eu, Co) は、単位重量あたりの基質吸着量がそれほど多くないため、低濃度の基質検出には不向きであること、また、粒子全体からの蛍光が強いため、表面付近でのみ蛍光消光起こっても全体としての蛍光強度の現象は大きくない。そこで、蛍光分光法を用いた高感度検出に適した配位高分子ナノ粒子の構造の設計と合成ならびに評価を行った。以下にその結果をまとめる。

(1) 配位高分子の合成と吸着性能評価

これまでの結果より蛍光を用いた検出方法に最も可能性があると考えた。しかしながら、溶液

中の農薬類似成分の濃度が薄くなると蛍光消光はほとんど起こらない。そこで、蛍光性のシアノ架橋金属錯体の表面に農薬類似成分に適した配位高分子でできた吸着剤を被覆することで低濃度であっても十分に蛍光消光が観測されるようなナノ粒子構造を考案した (図 21)。

具体的には、農薬類似成分を吸着するものの加水分解反応を触媒しないことが確認されており、かつ、その粒子サイズの制御が容易な $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ のナノ粒子 (~120 nm) を既報に従い合成し (図 22)、その表面に蛍光性の $\text{Eu}^{\text{III}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ を数 nm の厚みで積層させた (~132 nm)。これをコア粒子として、その上に農薬類似成分の加水分解反応を触媒しない $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ を種々の厚みで積層させることでシェル層を形成させた。ここでコア粒

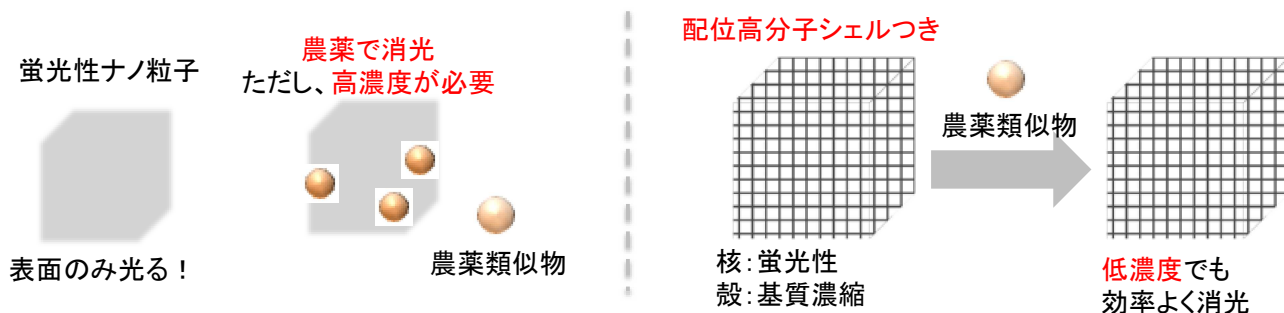


図 21. 農薬類似物質の蛍光検出に適したナノ粒子構造。配位高分子シェルによる濃縮効果で高効率の消光が期待できる。

子を全て $\text{Eu}^{\text{III}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ としなかった理由は、農薬類似化合物が近接することで蛍光消光が生じるのはコア粒子の表面近傍のみであるためである。すなわちコア全体が蛍光を発するよりも表面だけが蛍光を発する方が消光割合が大きくなり、高感度な検出に有利と考えたためである。図 23 に合成の概略ならびに DLS により求めた粒子サイズ分布を示した。合成したナノ粒子の IR 測定を行ったところ、コアとシェルの双方に由来する CN 伸縮バンドが見られたため、DLS 測定の結果と合わせてコア-シェルナノ粒子が調製できていることが明らかとなった。

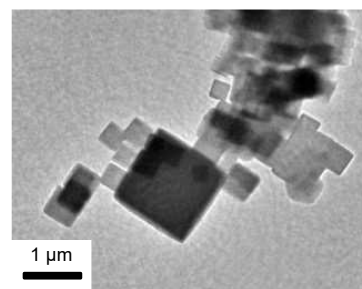


図 22. $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ のナノ粒子。大きな粒子は遠心分離により除去が可能。

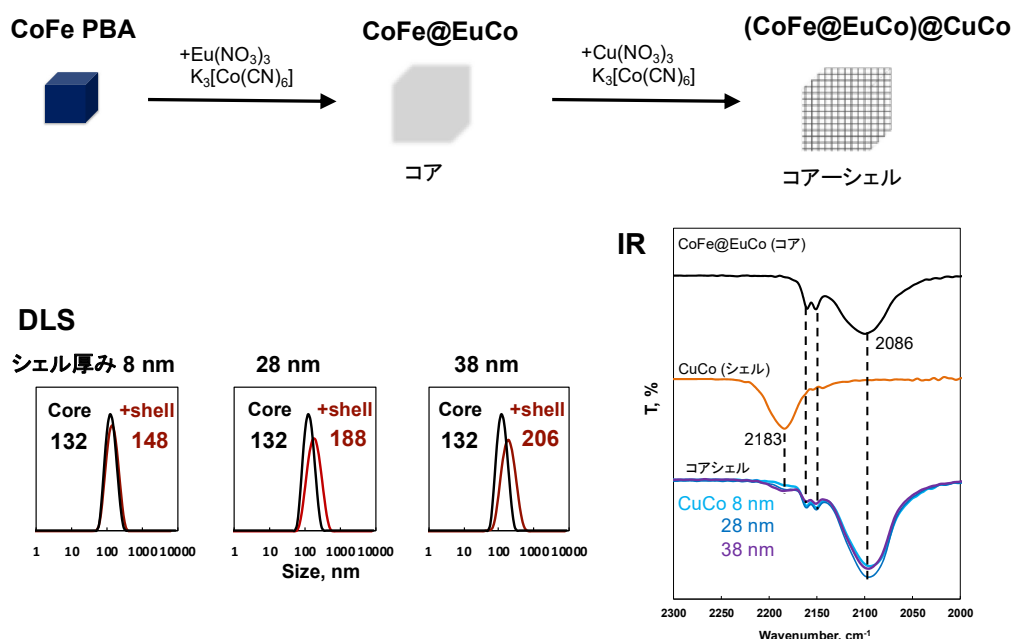


図 23. コアシェルナノ粒子の合成と DLS による粒子サイズの確認。土台となる粒子の懸濁液に上記の試薬を等量ずつシリンジポンプで少しずつ滴下することで積層構造を得た。IR スペクトルよりコアシェル構造の生成を確認した。

以下 (2) で述べるように、上記の表面蛍光性のコアに基質吸着に適したシェルを積層させることで高感度な農薬類似物質の検出が可能である。しかしながら、将来的には、基質選択的な検出も必要となる。その際、基質吸着層となるシェルの分子設計が重要になる。しかしながら、サイズが小さく剛直な金属-配位子結合角しか持たないシアノ架橋金属錯体では、類似の構造を持つ複数の基質分子のわずかな大きさの差や分子構造の違いを認識することは難しい。この問題を解決するためには、より柔軟なフレームワーク構造を持つ多孔性配位高分子を利用する必要がある。このような観点から、シアノ配位子よりも金属-金属間距離を長く取ることが可能で、また、金属-配位子-金属が直線とならないため高い構造柔軟性を持つチオシアネート配位子を用いた配位高分子を合成し、その構造柔軟性を確かめるための研究を行った。

これまでに $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{SCN})_6\text{M}^{\text{II}}]_n$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$) の結晶構造を行い、多孔性の配位高分子が得られることを明らかとしている⁶。また、 $\text{M} = \text{Co}^{\text{II}}$ の系においては、合成溶媒をメタノールとすることで、 Co イオンにメタノールが配位して細孔が広がった $\{[\text{M}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{SCN})_6]\}_n$ が得られることも明らかとしている。これらの結果は、チオシアネートを配位子とする配位高分子の細孔構造が共存するゲスト分子により柔軟に変化することを示している。一方、この $\{[\text{M}^{\text{II}}(\text{MeOH})_2][\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{SCN})_6]\}_n$ は、固体のまま水に浸漬すると不溶であるにも関わらずメタノールが脱離し $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{SCN})_6\text{Co}^{\text{II}}]_n$ へと変化してしまうので、その柔軟性を生かしつつ剛性も加える必要がある。

このような観点から、ゲスト分子と配位高分子フレームワークの間に静電的な相互作用を持たせることを思いついた。具体的には、4 価の Pt イオンと 2 価イオンの組み合わせを 3 価の Rh イオンと 1 価の K イオンに置き換えることでアニオン性の配位高分子とし、ゲスト分子として大きさが異なる種々のカチオン性分子(テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラフェニルホスホニウムなど)とすることで、 $[\text{Rh}^{\text{III}}(\text{SCN})_6\text{K}^{\text{I}}]_n^{2n-}$ で表される配位高分子の構造がどのように変化するか調べた (図 24)。その結果、ゲスト分子としてサイズの小さい NMe_4^+ を用い

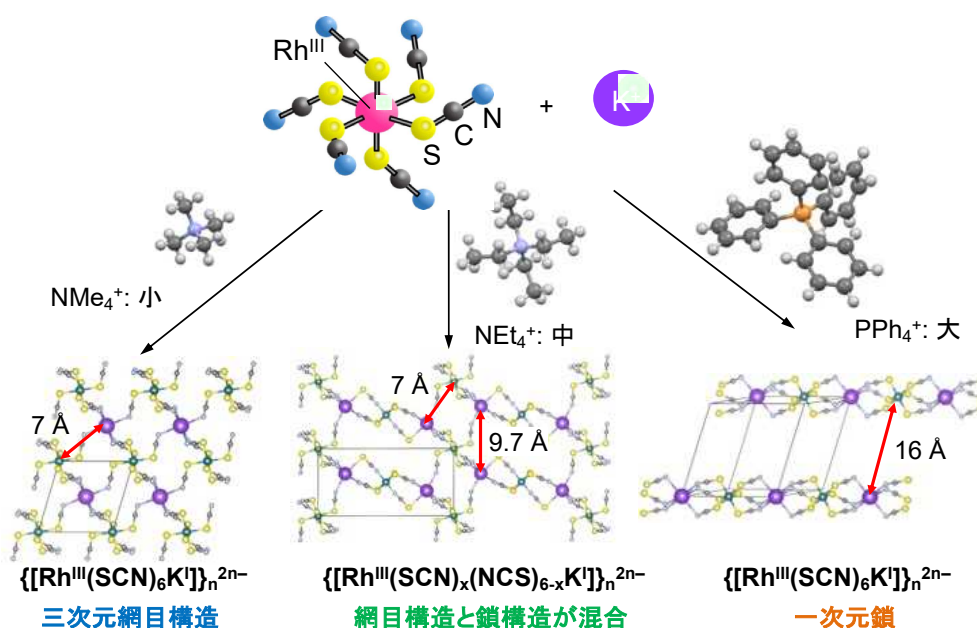


図 24. アニオン性配位高分子異性体 $([\text{Rh}^{\text{III}}(\text{SCN})_6\text{K}^{\text{I}}]_n^{2n-})$ の結晶構造のゲスト分子サイズ依存性。ゲスト分子の大きさに応じてトポロジーが柔軟に変化する。

た場合には、 $[\text{Pt}^{\text{IV}}(\text{SCN})_6\text{M}^{\text{II}}]_n$ と同様の 3 次元網目構造をとることが単結晶 X 線構造解析の結果明らかとなった。次に、ゲスト分子として NEt_4^+ を用いた際の配位高分子の構造を調べたところ、ゲストの大きさに応じて網目の大きさが約 2 倍に広がっていることがわかった。この配位高分子は、先の 3 次元網目構造を取る場合と同じ化学組成ではあるものの、結晶学的に非等価な 2 種類の Rh^{III} イオンが含まれており、異性体であることがわかった。さらに、ゲスト分子としては非常に大きい PPh_4^+ を用いたところ、この配位高分子の構造は網目構造を維持できず 1 次元鎖の集合体

となった。以上のようにチオシアネートを配位子とする配位高分子はその3次元構造をゲスト分子の大きさにより柔軟に変化させることが可能であるという特異な性質を持つことが明らかとなった。この配位高分子を蛍光性のコアと組み合わせて用いることで基質選択性に優れた農薬類似物質の検出手段を与えることが期待できる。

(2) 分光学的手法の選定

(1)で得られたシアノ架橋配位子を用いたコアシェル構造を持つ配位高分子の粉末を農薬類似化合物を含む水溶液に接触させ蛍光スペクトルの測定を行った。まずは、シェル層を持たないコア粒子($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]@\text{Eu}^{\text{III}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$)のみの蛍光スペクトルを300 nmの励起光を用いて測定したところ、614 nmに鋭い蛍光ピークが現れた。この蛍光ピークは水中に440 ppmの農薬類似化合物を加えることで強度が弱まることがわかった(図25a)。次に、農薬類似化合物を

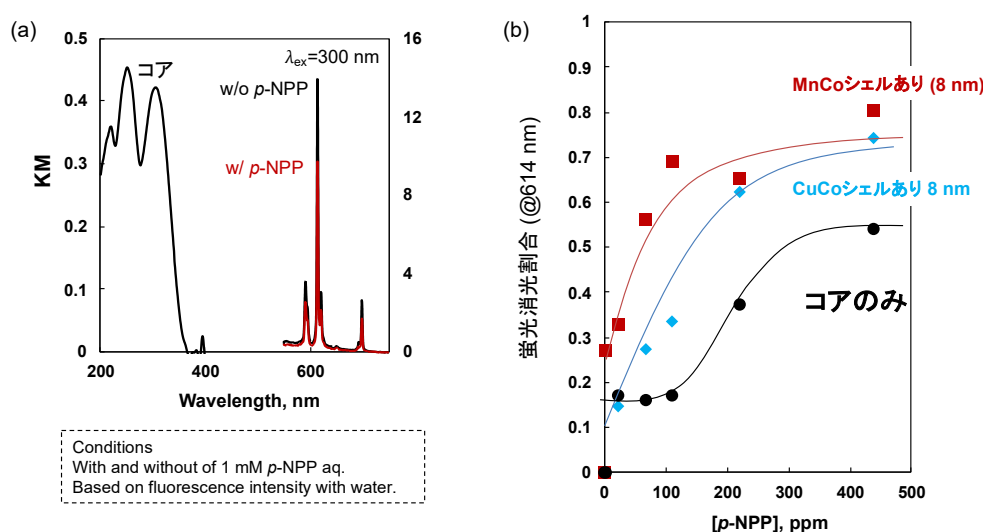


図 25. (a) コア粒子($[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{CN})_6]@\text{Eu}^{\text{III}}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$)の UV/Vis スペクトルと蛍光スペクトルへの農薬類似物質の共存の影響。(b) コア粒子およびコアシェルナノ粒子(シェル： $\text{Cu}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ または $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ (8 nm))の蛍光消光割合の農薬類似物質濃度依存性。

吸着できるシェル層 ($\text{Cu}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$) を種々の厚さを持つナノ粒子を用いて同様の実験を行った。その結果、農薬類似化合物が低濃度の条件では、シェルの厚みに関わらずコア粒子だけの場合よりも強い消光が見られることがわかった。その結果、210 ppm 程度では、シェルの厚みが増すにつれて蛍光消光の割合が徐々に低下する傾向にあることが明らかとなった。これらのコアシェル粒子に吸着できる農薬類似化合物の定量を行ったところ、シェルの厚みが増すにつれて吸着量が増大していた。これらの結果は、以下のように考えれば矛盾なく説明できる。すなわち、シェルの厚みが薄い場合は、吸着した農薬類似化合物は全て蛍光消光に利用できるのに対し、シェルの厚みが厚くなるとコアの表面から離れたところに吸着した農薬類似化合物は蛍光消光に利用できなくなっているためと考えられる。もし、通常は無機多孔体のように細孔内での物質拡散が容易であるならば、このような現象はみられないが、シアノ架橋金属錯体を利用した配位高分子の細孔は、農薬類似化合物に比してそれほど大きくなく、また、直線上の孔が開いているわけでもないことから、シェルが厚くなるとコア粒子の表面近傍まで農薬類似化合物が接近できないことはありうる。従って、農薬類似化合物の蛍光による検出のためには適当なシェルの厚みが必要である。

次に、シェル層を $\text{Cu}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ から $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ としたコアシェルナノ粒子を合成し、先と同様の方法で農薬類似化合物の検出を行った(図25b)。その結果、本研究で対象としている100 ppm以下の低濃度では、 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ をシェルとした場合に、 $\text{Cu}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ をシェルとする場合(32%)よりも効率的な蛍光消光(71%)が起こることが明らかとなった。この理由を明らかとするため、農薬類似化合物の単位重量当たりの飽和吸着量を測

定したところ、 $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ は $\text{Cu}^{\text{II}}_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ の1.5倍多く吸着できることがわかった。これは、吸着サイトとなる Cu^{II} イオンではヤーン・テラー効果により軸配位方向の配位が弱くなる傾向があるのに対し、 Mn^{II} イオンにはそのような効果が働かず、強配位子場を与える場合には配位子場安定化エネルギーも得られるため基質吸着により有利であるためと考えられる。

以上の結果より、農薬類似化合物を効率よく吸着するシェルを薄くコア粒子上に積層させることで高感度の検出が可能であることを明らかとした。

参考文献

1. Utilization of core-shell nanoparticles to evaluate subsurface contribution to water oxidation catalysis of $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O})_2]_{1.5}[\text{Co}^{\text{III}}(\text{CN})_6]$ nanoparticles, H. Tabe, A. Kitase, Y. Yamada, *Appl. Catal. B*, 262, 118101 (2020).
2. Hidden diversity of vacancy networks in Prussian blue analogues, A. Simonov, T. De Baerdemaeker, H. L. B. Boström, M. L. Ríos Gómez, H. J. Gray, D. Chernyshov, A. Bosak, H.-B. Bürgi, A. L. Goodwin, *Nature*, 578, 256-260 (2020).
3. A Robust One-Compartment Fuel Cell with a Polynuclear Cyanide Complex as a Cathode for Utilizing H_2O_2 as a Sustainable Fuel at Ambient Conditions, Y. Yamada, M. Yoneda, S. Fukuzumi, *Chem.-Eur. J.*, 19, 11733-11741 (2013).
4. Effect of surface acidity of cyano-bridged polynuclear metal complexes on catalytic activity for hydrolysis of organophosphates, H. Tabe, C. Terashima, Y. Yamada, *Catal. Sci. Technol.*, 8, 4747-4756 (2018).
5. Heterogeneous Catalysis of Lanthanoid Ions for the Hydrolysis of p-Nitrophenyl Phosphate Enhanced by Incorporation to Cyano-Bridged Heterometallic Coordination Polymers, H. Tabe, S. Yorozu, Y. Yamada, *J. Phys. Chem. C*, 126, 4365-4373 (2022).
6. Creation and stabilisation of tuneable open metal sites in thiocyanato-bridged heterometallic coordination polymers to be used as heterogeneous catalysts, H. Tabe, M. Matsushima, R. Tanaka, Y. Yamada, *Dalton Trans.* 48, 17063-17069 (2019).

4. 委託業務全体の成果

4. 1 計画時に想定していなかった成果(副次的成果)や、目標を超える成果

本研究の副次的成果は2つある。1つ目は、ゲスト分子の大きさによりトポロジーが変化するアニオン性配位高分子異性体の発見である。これまでもゲスト分子により細孔構造が変化する配位高分子は報告されているが、トポロジーが3次元網目から1次元直鎖構造まで連続的に変化する例は初めてであり、しかも、それぞれを単結晶X線構造解析で明らかとすることができた。これはチオシアネートを配位子とする配位高分子の構造が極めて柔軟であることに由来する。このような配位高分子は、基質選択的なシェル層の形成に有効に利用できると期待される。2つ目は、過酸化水素を吸着できる有機小分子の発見である。配位高分子に生じる細孔は基質と比べるとそれほど大きくないため、加水分解や酸化分解により小さな分子にしてから検出する方法もあって考えていた。そのため過酸化水素と吸着基質になり得る分子の反応を調べていたところ、思いがけず過酸化水素と付加物を形成するものがあることを見出した。調べてみると、過酸化水素と付加物を与える小分子に関する報告は数多くあるものの、過酸化水素濃度が30%以下の濃度で付加物が得られるものはほとんどないことがわかった。本研究で見出した過酸化水素付加物を与えるアミノ酸やペプチドは、将来、これまでに開発されていない過酸化水素吸着剤の分子設計への指針を与えると思われる。

4. 2 研究課題の発展性 (間接的成果を含む)

本研究成果は、欠陥を含む多孔性配位高分子の新しい応用の方向を示すものである。すなわち、これまで産業分野で「多孔性材料」というと活性炭やゼオライトなどであり、細かい吸着基質の選択性を向上させることは容易ではなかった。一方、多孔性配位高分子は分子性材料であり、吸着点ならびにその近傍の細かな分子設計が可能である。しかしながら実際にはその細孔は数Å程

度であり、大きな分子を吸着するには適していなかった。今回、多孔性配位高分子に意図的に欠陥を生じさせることでサイズの大きな分子でも吸着質とすることができることが明らかとなった。もちろん、そもそも吸着点まわりの分子設計が可能な物質であるので、将来、高い選択性を活かした分子篩ができると期待される。このような分子認識は吸着剤分野のみならず触媒分野でも望まれており、幅広い産業分野での応用が期待できる。

4. 3 研究成果の発表・発信に関する活動

国内外での学会発表、論文発表の他に、ナノ粒子研究に関わる企業が参加しているナノインク懇話会での講演を行い成果発信に努めている。科学技術振興機構が主催する「新技術研究会」や「イノベーションジャパン」(2022年8月から9月開催予定)に参加し、当該研究プロジェクトの成果を宣伝している。この機会を通じて興味を持ってくれる民間企業との共同研究を始めることができるように努めたい。

5. プロジェクトの総合的推進

5. 1 研究実施体制とマネジメント

コロナ禍で発出された緊急事態宣言の影響で、実験補助者の出勤時間が著しく制限されていた期間が相当あった。この期間内は、出勤している時間内にできる限り効率よく実験が行えるようにするために事前にオンラインでの打ち合わせを行った。

5. 2 経費の効率的執行

国内・海外を問わず、多くの学会がコロナ禍の影響でオンラインまたはハイブリッド開催となった。宿泊費や交通費を節約するためにハイブリッド形式で開催されているものはオンラインで参加するようにした。その結果、節約できた経費を装置購入や試薬購入、共通使用装置の使用料等として使用することができ、研究の進捗に有意義であった。なお、本研究では5種類の分光装置を利用したが、うち2種類はすでに研究室で保有していたものを流用し、新規に購入した装置は3種類にとどめた。

6. まとめ、今後の予定

以上のように、拡張された細孔を持つ多孔性配位高分子を利用したコアシェルナノ粒子を利用することで100 ppm以下の低濃度の農薬類似物質を蛍光分光法を用いて検出することが可能であることを見出した。今回シェルとして利用したシアノ架橋金属錯体は、フレームワーク内の金属イオンに有機リン酸エステルが強く吸着する性質を持つので、リン酸エステル部位を含む農薬成分を選択的に検出できると期待できる。まずは吸着質の選択性がどの程度あるのか確認する。その後、今回得られたコアシェルナノ粒子をろ紙に染み込ませて紫外線照射下、目視で農薬類似物質の検出ができるか確認する予定である。さらに、チオシアネートを架橋配位子として用いた配位高分子をシェル層とすることで基質選択性を向上させることができる可能性が示されたので、同じリン酸エステルであるが化学構造が異なる物質をどの程度識別できるか検討を進めていく。

また、今回、試した分光的手法の中では、ラマンならびにIRスペクトルにおいて、吸着基質の分子構造の特徴に関する情報が得られる可能性も示された。従って、将来は、まず、蛍光分析により農薬の有無を検出し、検出された場合には同じ検体をそのままラマン分光やIR分光で分析することで詳細な化学構造を調べるという2段階の方法で迅速な定性分析を行うことが可能となり、農薬検査の大幅な省力化が可能となると期待できる。

7. 研究発表、知的財産権等の状況

(1) 研究発表等の状況

種別	件数
学術論文	6件
学会発表	26件
展示・講演	2件
雑誌・図書	1件
プレス	2件
その他	該当なし

(2) 知的財産権等の状況

発明の名称	発明者	出願登録区分	出願番号(出願日)	出願区分	出願国	登録番号(登録日)
ペプチド-過酸化水素付加物及びその製造方法	山田裕介、田部博康	出願	特願 2021-029892 (R3.2.26)	国内	日本	

(3) その他特記事項

該当なし