

ルテニウム錯体およびシクロデキストリン超分子複合体を用いた 水中ホウ素検出に関する研究

佐藤 海

学位授与：上智大学大学院理工学研究科（2026 年 3 月 31 日）

第 1 章 序論 世界保健機関は飲料水中ホウ素濃度の上限値を 2.4 ppm と定めており¹⁾、ホウ素の濃度管理が必要である。また、半導体製造で利用される超純水では ppt (ng B L⁻¹) レベルのホウ素検出が要求されている²⁾。本研究は水中ホウ素（ホウ酸）検出試薬の開発を目的として、水酸基を複数持つ化合物（配位子、ルテニウム錯体、超分子複合体）について水溶液中でのホウ酸認識能評価を行った。

第 2 章 H₃thap を用いたホウ素検出 錯体の配位子としてルテニウム (Ru) に配位可能な β-ジケトン基と、ホウ酸結合可能な diol 基を持つガラセトフェノン (H₃thap) を選定した。本章では、紫外可視 (UV-vis) 吸収測定により H₃thap のホウ酸応答能を評価した。まず、pH 2.4~13.1 の範囲で pH を変化させながら、H₃thap 水溶液の測定を行った。pH 2.4 では波長 233 及び 288 nm 付近に芳香環の電子遷移に基づくと考えられる吸収極大が観測された。pH 2.4~9.8 の範囲では、pH 上昇に伴いこれらの吸光度は減少し、三つの等吸収点を伴いながら新たな吸収帯が波長 249、330 nm 付近に観測された。さらに pH を上昇させるとこれらの吸収帯は消失し波長 392 nm に別の吸収極大が観測された。ホウ酸存在下でも同様の変化が観測されたが、波長 240 nm 付近の等吸収点は観測されなかった。各 pH における波長 240 nm の吸光度をホウ酸存在下/非存在下で比較することで、最適 pH 条件を pH 8.6 と決定した。この pH 条件下、ホウ酸濃度を増加させると波長 240 nm、330 nm 付近の吸光度増加、300 nm 付近の吸光度減少が観測された。0~0.8 mM のホウ酸濃度範囲では、ホウ酸濃度と波長 240 nm の吸光度との間に直線関係が得られ ($R^2=0.994$)、3σ 法による検出限界は 1.97 ppm (mg B L⁻¹) と算出された。しかし、H₃thap の吸収スペクトルは経時変化したため、溶液調製からの測定時間を厳密に管理する操作が必要であり、より簡便な検出には試薬の安定性改善が必要であった。

第 3 章 [Ru(acac)₂(H₂thap)] を用いたホウ素検出 構造が安定で電極活性な β-ジケトンルテニウム錯体³⁾に H₂thap を配位させた錯体 [Ru(acac)₂(H₂thap)] (acac=アセチルアセトナトイオン) を電気化学的ホウ酸検出に応用した。錯体の同定は X 線結晶構造解析、¹H NMR、質量分析法により行った。まず、2 章と同様の UV-vis 吸収スペクトル測定により、ホウ酸検出の最適 pH を、ホウ酸存在下/非存在下での波長 244 nm の吸光度を比較することで、pH 8.5 と決定した。この pH 条件下、錯体溶液 (CH₃CN/H₂O=2.2/97.8 (v/v)) のサイクリックボルタンメトリー (CV) を行った結果、0.13 V (以下電位は *vs.* Ag|AgCl_{3M NaCl(aq)}) 付近に H₂thap 配位子由来の酸化波、-0.30 V 付近にその還元波、-0.65 V 付近に Ru の酸化還元反応に対応する可逆 1 電子酸化還元波が観測された。これにホウ酸溶液を加えると 0.13、-0.30 V 付近のピーク電流値が減少し、0.52 V 付近には新たな酸化波が観測された。この新たな酸化波はホウ酸が結合した H₃thap 部位の酸化反応に由来すると考えている。ホウ酸濃度に対して $(R_0 - R)/R_0$ ($R = I_{0.03\text{ V}} - I_{0.44\text{ V}}$, R_0 : ホウ酸水溶液添加前の R , $I_{0.03\text{ V}}$: 0.03 V の電流値, $I_{0.44\text{ V}}$: 0.44 V の電流値) をプロットした結果、ホウ酸濃度 0~0.47 mM の範囲で良好な直線関係が得られ ($R^2=0.992$)、3σ 法による検出限界は 1.03 ppm と算出された。連続掃引後でもボルタモグラムの変化はほとんど観測されず、錯体への変換による配位子の安定性改善を実現できた。

第 4 章 Fc/Cat-CyD の電流増幅効果 シクロデキストリン (CyD) はグルコピラノース単位からなる α-1,4 結合の環状オリゴ糖であり、環の内側が比較的疎水性、外側が親水性を帯びているため、水溶液中でサイズの合う疎水性分子を内部包接できる⁴⁾。本章ではホウ酸結合部位を持つカテコール (Cat) を CyD に修飾させ、これでフェロセン (Fc) を包接したフェロセン/カテコール修飾 CyD 超分子複合体 (Fc/Cat-CyD) の酸化還元挙動を電気化学的に調査した。第 3 章と同じく CH₃OH/H₂O=10/90 (v/v) 溶液中の CV 測定を行ったところ、0.25 V 付近に特徴的な酸化電流が観測された ($I_{pa}=21.99\text{ }\mu\text{A}$)。Fc/CyD 及び Cat-CyD 単体の CV ではそれぞれ

E-mail: k-sato-7m5@sophia.ac.jp

現連絡先の機関 上智大学理工学部:

102-8554 東京都千代田区紀尾井町 7-1

学会受付 2026 年 7 月 10 日

れ $I_{pa}=3.73, 11.96 \mu A$ と観測され, Fc/Cat-CyD では電流増幅が示唆された. 増幅は Fc が Cat と近接しその酸化を触媒することで観測されたと考えた. 実験結果に基づき, 増幅機構として, ① Fc/Cat-CyD $\rightarrow$ ② Fc⁺/Cat-CyD $\rightarrow$ ③ Fc/SQ-CyD $\rightarrow$ ④ Fc⁺/SQ-CyD $\rightarrow$ ⑤ Fc/Q-CyD $\rightarrow$ ⑥ Q-CyD+Fc⁺ $\rightarrow$ ② (SQ=セミキノン, Q=キノン) を考えている.

第5章 Fc/Cat-CyD を用いたホウ素検出 本章では第4章で議論した Cat 酸化電流の増幅をホウ素検出に応用した. 第4章で議論したのと同じ Fc/Cat-CyD 溶液にホウ酸水溶液を加えていくと, ホウ酸濃度増加に伴い増幅酸化電流は急激に減少した. これはホウ酸が Cat 基と結合し, その酸化を阻害することで増幅機構が遮断され観測されたためと考えられる. この電流減少を用いた3 σ 法による検出限界は 0.16 ppm と算出された. この感度の改善は, 増幅機構を利用しホウ酸1分子の結合に基づく応答を多分子の電極反応に増幅することが実現できたからと考えている. CyD 修飾部分のフェニル基の OH 基の数と位置を変えた, 10 種の Fc/ 修飾 CyD 複合体を新たに合成し, 同様の測定を行ったところ, diol 基を持つものだけがホウ酸応答を示した.

第6章 総括 本研究では Ru 錯体及び CyD 超分子を用いた水溶液中のホウ素検出について調査・議論した. 第2章では H₃thap のホウ酸応答評価を UV-vis 吸収測定により行った. ホウ酸濃度増加に伴う電子スペクトル変化を用い, 検出限界は 1.97 ppm と算出された. 第3章では [Ru(acac)₂(H₂thap)] を新たに合成しホウ酸応答評価を行った. CV, DPV ではホウ酸濃度の増加に伴う電気化学的応答が観測され, 検出限界は 1.03 ppm と算出された. 第4章では Fc/Cat-CyD の CV で 0.25 V 付近に観測された酸化電流の機構について議論した. 各種電気化学測定に基づき, この酸化電流は Fc による Cat 酸化の触媒・仲介により増幅されて観測されたと考えている. 第5章ではこれを水中ホウ素検出に応用した. ホウ酸濃度増加に伴い増幅電流は減少し検出限界は 0.16 ppm と算出された. 本法ではホウ酸が増幅機構を遮断し, ホウ酸1分子の結合応答を多電子の応答に増幅するアプローチを提案できた可能性がある.

公 表 論 文

- 1) K. Sato, H. Kimoto, T. Hashimoto : *Int. J. Mol. Sci.*, **26**, 4432 (2025).
- 2) K. Sato, H. Kimoto, T. Hashimoto : *J. Electroanal. Chem.*, **980**, 118994 (2025).
- 3) K. Sato, H. Kimoto, T. Hayashita, T. Hashimoto : *Anal. Sci.*, **39**, 1073 (2023).
- 4) T. Goto, T. Hashimoto, K. Sato, Y. Kitamoto, T. Hayashita, S. Iguchi, T. Sasaki, D. P. Sari, I. Watanabe : *J. Phys. Soc. Jpn.*, **92**, 124705 (2023).
- 5) H. Kimoto, M. Takahashi, M. Masuko, K. Sato, Y. Hirahara, M. Iiyama, Y. Suzuki, T. Hashimoto, T. Hayashita : *Anal.*

Chem., **95**, 12349 (2023).

- 6) S. Takeuchi, A. Cesari, S. Soma, Y. Suzuki, M. A. Casulli, K. Sato, F. Mancin, T. Hashimoto, T. Hayashita : *Chem. Commun.*, **59**, 4071 (2023).
- 7) H. Kimoto, Y. Hirahara, K. Sato, M. Iiyama, T. Hashimoto, T. Hayashita : *Talanta Open*, **7**, 100204 (2023).
- 8) K. Sato, H. Kimoto, T. Hashimoto, T. Hayashita : *J. Ion Exch.*, **33**, 100 (2022).

文 献

- 1) WHO. Guidelines for Drinking Water Quality, 4th ed.; WHO Press : Geneva, Switzerland, 2011; p. 323.
- 2) H. Kimoto, Y. Noguchi, M. Iiyama : *J. Ion Exch.*, **33**, 56 (2022).
- 3) T. Hashimoto, S. Hara, Y. Shiraishi, M. Yamauchi, K. Natarajan, K. Shimizu : *Inorg. Chim. Acta*, **358**, 2207 (2005).
- 4) 上野昭彦編: “シクロデキストリン—基礎と応用”, (1995), (産業図書).



**Study on the Detection of Boron in Water Using Ruthenium Complexes or
Cyclodextrin Supramolecular Complexes**

SATO Kai

E-mail : k-sato-7m5@sophia.ac.jp

Faculty of Science and Technology, Sophia University

7-1, Kioi-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-8554

(Awarded by Graduate School of Science and Technology, Sophia University dated March 31, 2026)

Since excessive intake of boron is harmful to human, the World Health Organization has set the maximum permissible concentration of boron in drinking water at 2.4 ppm. This study aims to the development of reagent and method for the simple detection of boron in water. In Chapter 2, the ultraviolet-visible absorption spectroscopic responses of gallacetophenone (as the ligand of the (β -diketonato) ruthenium complex) to boric acid was discussed. In Chapter 3, the ruthenium complex was investigated by electrochemical methods, resulting in same sensitivity with stable response for boric acid aqueous solution. In Chapter 4, ferrocene/catechol-functionalized cyclodextrin supramolecular complex was developed and the mechanism of the amplified oxidation current observed at 0.25 V in cyclic voltammetry was discussed. In Chapter 5, this mechanism was applied to boron detection and the sensitivity was improved by amplifying electrochemical response of catechol to boric acid.

(Received July 10, 2026)

Keywords : Voltammetry; Boron; (β -Diketonato) ruthenium Complex; Supramolecular Complex; Cyclodextrin; Ferrocene; Catechol.