

平成 21 年 5 月 3 日現在

研究種目：基盤研究（C）
 研究期間：2006～2008
 課題番号：18550068
 研究課題名（和文） 環境を指向した分析法の新展開
 （多元素同時分析法と新規配位子の開発および機構解明）
 研究課題名（英文） Development of analytical methods oriented to environment
 （Simultaneous analysis of multielements and development of new ligands）
 研究代表者
 氏 名：澤田 清(SAWADA KIYOSHI)
 所 属：新潟大学・自然科学系・教授
 研究者番号： 40089850

研究成果の概要：

環境問題の評価と防止について研究した。溶媒抽出法と高感度分析装置（ICP-MS）を組み合わせることにより、金属イオンの一括・濃縮分析法を開発した。また、これまで難しいとされている配位子の定量法を開発した。さらに、錯形成剤による環境汚染を未然に防ぐため、金属と高い錯形成定数を持ち、かつ生分解性であるキレート剤を開発した。その特性、溶液内平衡・構造を明らかにした。

交付額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2006 年度	1,800,000	0	1,800,000
2007 年度	900,000	270,000	1,170,000
2008 年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	540,000	4,140,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：溶媒抽出、EDTA、ポリエーテル、フタロシアニン、イオン対抽出、環境評価

1. 研究開始当初の背景

（1）抽出分離法は最も基礎的、広範に用いられている手法ではあるが、溶液内構造、溶媒との相互作用の機構解明などについての詳しい研究は未だ多くない。キレート剤は抽出試薬として用いられることは多いが、それ自身の分離定量法はほとんど報告されていない。また、これをキレート抽出とイオン対抽出の複合系とした例は少ない。

（2）フタロシアニン誘導体は機能性物質として非常に多くの合成がなされその特性が調べられている。しかし、溶液内平衡、構

造の詳しい解析に基づいた機能性の解明は研究はほとんどなされていない。

（3）ポリエーテルはアルカリ金属等の分離に応用されているが、生分解性キレート剤は、実用を目的として急速に開発が進んでいる。しかし、実用に使用することのできるは度安定度の高い試薬は開発されていない、また、その機能についても定性的な試験がなされているのがほとんどで、溶液内平衡に基づいた基本的な研究はほとんどなされていない。

2. 研究の目的

人為的な環境汚染物質は重金属などによる汚染にとどまらず、人工配位子もその蓄積が問題となってきた。本課題では金属、配位子の両面から、これらの環境問題の評価と防止について研究することを目的とし、次の2つの方向で研究を進めた。

(1) 第4級アンモニウムおよびポリエーテルを用いた金属イオンの抽出分離とその機構の解明。

液液および固相抽出法により、第4級アンモニウム塩を用いた重金属イオンの分離・濃縮法を確立する。希土類金属イオンにはポリエーテルを用いた抽出分離機構、溶液内構造を明らかにする。この目的のため、ポリエーテルとフタロシアニンをハイブリッドした新規化合物の開発も行う。

(2) キレート剤の定量法の確立と生分解性キレート剤の開発

商業的に大量に使用されているアミノポリカルボン酸系の配位子の定量法を確立する。一方、これら配位子の代替え化合物として、自然界で分解される新規キレート剤の開発、評価を行う。

3. 研究の方法

(1) 重金属イオンの同時抽出法

種々のハロゲン、擬ハロゲン化物イオンを含む溶液で陰イオン錯体とさせ、第4級アンモニウムで抽出した。

種々の形の第4級アンモニウムイオンの抽出化学種の構造、および平衡を解明した。定量には、液体クロマトグラフやICP-MSを用いた。

これらの系を固体膜による抽出法へ発展させた。これにより、有機溶媒を使わない高濃縮の系への応用を検討した。

(2) ポリエーテル-フタロシアニンハイブリッド化合物の開発と抽出分離法への応用

オキシエチレンの長さ(n)、置換アルキル基の長さ(m)を変えたフタロシアニン誘導体を合成した。

これらの長さおよび親水性、親有機性バランスの違いによる、アルカリ、アルカリ土類金属イオンの反応を調べた。

フタロシアニン部位の高い吸光度、発光を利用し、感度の高い定量法を検討する。これらの測定には高感度分光光度計、蛍光光度計を用いた。

特に、高分解能NMR法等により錯体の詳細な構造を明らかにした。

(3) EDTA錯体の抽出挙動と機構の解明
最も抽出性の良い系を選び、第4級アン

モニウムの影響、溶媒効果を調べた。

さらに、NTA錯体についても抽出性を調べた。

種々の抽出溶媒を用いることにより、溶媒との相互作用を解明した。

(4) 生分解性キレート剤の開発と錯形成挙動

エチレンジマロン酸のキレート剤を合成し、このキレート剤錯形成平衡とNMRにより錯体の構造を調べた。

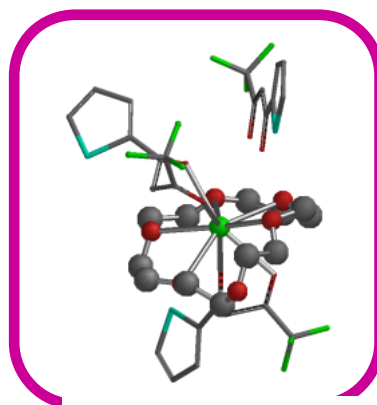
4. 研究成果

(1) ポリエーテルを用いた、抽出分離機構および抽出化学種の溶液内構造

ジケトン抽出剤とした、希土類元素の抽出機構と溶液内構造。

Httaによるランタノイドイオンの抽出の結果よりLn³⁺は3つのtta-分子により1,2-ジクロロエタン中に抽出され、Ln(tta)₃として存在していることがわかった。ランタノイド-tta⁻-ポリエーテル化合物による協同抽出系においても3つのtta-分子が関与していることがわかった。その他のアニオンは抽出に影響しないことが実験により確かめられていることから2分子のみが配位しており、もう1分子はイオン対として存在していることを予測した。

溶液内構造については¹H NMRスペクトルを用いてランタノイドイオンとポリエーテル酸素原子が実際にどの様に相互作用しているかについて詳しく調べた。この結果はLa³⁺がクラウンエーテルに取り囲まれ、安定な錯体を形成していることを示した。以上より溶媒抽出法とNMR分光法で得られた結果より推定される付加錯体構造の例としてLn(tta)₃(18Cr6)、の溶液内構造を下に示した。

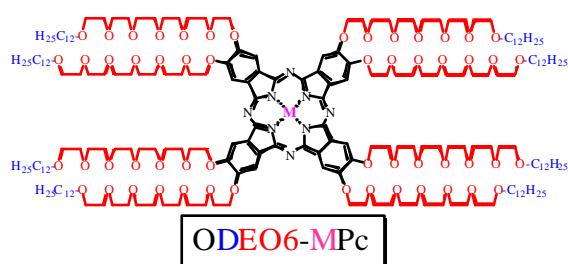


[La(TTA)₂(18C6)](TTA)

置換基としてポリエーテルを持つ、両親媒性フタロシアニンの開発と機能性の研究。

8本および4本のポリエーテル側鎖を持つフ

タロシアニンの H2 型と Cu 型を合成した。アルコールなどの溶媒中では、フタロシアニン環などに特有である Q バンド (600 - 700 nm) が緩やかなピークになる傾向がみられた。また、クロロホルムなどの溶媒中では Q バンドが鋭い吸収ピーク (H2 型: 660 と 700 nm, Cu 型: 680 nm) になる傾向がみられた。単量体存在比への溶媒の影響を見ると DN の大きな配位性溶媒中ではやや多量体として存在しやすい傾向にある事が分かった。DN = 0 の溶媒中では ET 値が高くなるにつれ単量体になりやすい傾向が見られた。ET 値は陰イオンに対する溶媒和のしやすさであり、今回の場合は側鎖の酸素原子部分への溶媒和のしやすさと考えることができる。ET 値が高くなるにつれ側鎖のエチレンオキサイド部分の酸素原子へ溶媒和しやすくなり、フタロシアニン同士のスタッキングを妨げるのではないかと考えられる。フタロシアニンに 270 nm の光を照射して蛍光を測定し、フタロシアニンの安定性を測定した。その結果、わずかであるが、徐々に分解していることが分かった。下に今回合成した、POE-MPc の例を示す。



第四級アンモニウム塩の構造と抽出性能

TOMA⁺は抽出され安いことがこれまで分かっている。しかし、TOEA⁺、TOPA⁺の抽出性は、対称な構造の第四級アンモニウムイオンの抽出性と変わらなかった。これにより、抽出性の違いは第四級アンモニウムイオンの対称な構造、非対称な構造という構造の違いによるのではなく、メチル基を持つということが抽出性に大きく影響を与えることが明らかとなった。この理由として、メチル基が電荷中心の窒素原子の周りに空間的なゆとりを作り、陰イオンに近づきやすく、静電相互作用が大きいことでイオン対を作りやすいと考えられる。溶媒がイオン対抽出に及ぼす影響としては、ET 値が高い溶媒ほど、抽出定数が大きくなる傾向が得られた。

二量体生成に関しては、塩化物塩、臭化物塩系列ではメチル基を持つ TOMA⁺が最も二量体生成定数が大きかった。メチル基を持つ TOMA⁺は、メチル基よりも長いアルキル基を持つアンモニウムに比べて立体障害が小さく、イオン対の陰イオンがもう一つのイオン対の第四級アンモニウムの窒素原子に最も

近づきやすい。そのため、イオン対とイオン対の双極子相互作用は大きくなり、二量体を生成しやすいと考えられる。

(2) キレート剤の定量法の確立と生分解性キレート剤の開発

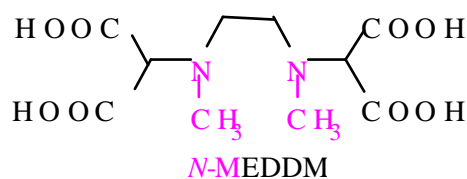
キレート系イオン対抽出法の開発。金属キレート錯陰イオンの、第4級アンモニウムイオンによる抽出。

EDTA、NTA 錯体のイオン対抽出挙動について系統的に研究した。二価金属-EDTA 錯体では、その金属種によらず酸性から弱アルカリ性側にかけて水相中に安定に存在する金属-EDTA 錯体 (ML 錯体) が抽出され、強アルカリ性側になると錯体が加水分解した M(OH)L 錯体が抽出されることを明らかにした。一方 Fe(III) は、酸性側では FeL 錯体が抽出され、アルカリ性になると錯体が加水分解し、さらに二量化した (Fe(OH)L)₂ が抽出されるという結果が得た。さらに、ランタノイド、Co、Al、Ga、In の EDTA 錯体の抽出挙動、および構造の影響、溶媒の抽出に与える影響についても結果を得た。

生分解性キレート剤の開発と特性評価。

生分解性キレートである N,N'-dimethylethylenediamine-N,N'-dimaleonic acid (DMEDDM) (下図) を合成し、EDDM へのメチル基導入による錯形成能の向上を確認した。カルシウム、ストロンチウムとバリウムとの錯形成定数を pH と金属濃度を種々に変化させ、フリーの配位子と錯体のピーク位置からの移動割合から錯形成定数を見積もり、電位差滴定により得られた値と一致することを確認した。

アルカリ土類金属錯体の配位子と錯体の交換は速いことを示している。しかし、重金属の場合には、フリーの配位子と錯体のピークが別々に現れ、配位子交換は遅いことを示している。NMR パラメータや錯形成定数などより錯体の構造を推定した。錯体内の - 内部転換が遅くエチレンジアミン部分のプロトンがアキシアル位とエカトリアル位に固定され非等価であることが分かった。内部転換が遅いことは EDTA のような一般的なキレート剤では置換不活性なコバルト()錯体でないともみられない特異なことである。金属錯体の ¹H NMR スペクトルの各ピークの線幅よりの交換速度を求め、pH、金属濃度、フリーの配位子濃度の影響を調べ、活性化パラメータを求め、それぞれの機構にどのように影響を与えるかを調べた。



5. 主な発表論文等
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計9件)

1. $^1\text{H-NMR}$ Studies on the Ternary Complexes of Rare-Earth Ions with thenoyltrifluoroacetone and Polyethers in Dichloromethane G. F. Gagabe, K. Satoh and K. Sawada, *Dalton Trans*, in press.
2. Structures of linear poly(ethylene oxide) compounds and potassium complexes in dichloromethane K. Sawada, A. Imai, K. Satoh and Y. Kikuchi, *J. Phys. Chem. B*, 111, 4361-4367 (2007)
3. ステンレス鋼表面への炭酸カルシウム結晶の付着生成機構, 澤田 清, 佐藤 敬一, 菅野 元太, *Zairyou-to-Kankyo*, 56, 420-426, (2007)
4. Synergistic Extraction and Solution Structures of Ternary Complexes of Lanthanoids, with 2-Thenoyltri-fluoroacetone and Linear Poly(oxyethylene) in 1,2-Dichloroethane. G. F. Gagabe, Y. Satoh, K. Satoh and K. Sawada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 80 (12), 2357-2364 (2007)
5. The mechanism of formation of calcium carbonate scale on a stainless steel surface. K. Sawada, K. Satoh, G. Kanno, *Corrosion Engineering*, 56, 567-579 (2007)
6. Crown ethers as synergist in the 2-thenoyltri fluoroacetone extraction of lanthanoids in 1,2-dichloroethane. G. F. Gagabe, Y. Satoh, K. Satoh and K. Sawada, *Monatsh. Chem.*, 137, 1015-1025 (2006).
7. Equilibrium and structure of the Al(III)-ethylenediamine-N,N'-bis 3-hydroxy-2-propionate (EDBHP) complex. A multi-method study by potentiometry, NMR, ESI MS and X-ray diffraction. R. Józszai, I. Kerekes, I. Satoshi, K. Sawada, L. Zékány and I. Tóth, *Dalton Trans*, 26, 3221-3227 (2006).
8. Solvent sublation and spectrometric determination of iron (II) and total iron using 3-(2-pyridyl)-5, 6-bis(4-phenylsulfonic acid)-1, 2, 4-triazine and tetra-n-butylammonium bromide, Magda A. Akl, Yoshihito Mori and Kiyoshi Sawada, *Anal. Sci.*, 22, 1169-1174 (2006).
9. Ion-pair solvent extraction of EDTA anion with tetraalkylammonium ion into various organic solvents. K. Satoh, X. Zhang, M. Miya-iri, A. Honma and K. Sawada, *Monatsh.*

Chem., 137, 1375-1383(2006)

[学会発表](計33件)

国際会議 (9件)

1. Solution structures of trivalent metal ion complexes of biodegradative chelating ligands, K. Sawada, The 10th Eurasia Conference on Chemical Sciences, in Manila, Philippines, January 7-12 (2008)
2. Ternary complexes in the synergistic extraction of lanthanoids with thenoyltrifluoroacetone and linear polyethers, G. F. Gagabe, K. Satoh, K. Sawada, The 10th Eurasia Conference on Chemical Sciences, in Manila, Philippines, January 7-12 (2008)
3. Structures Of Green Chelating Ligand Complexes In Solution -- Aluminum Group Metal Complexes -- Sawada, Kiyoshi, International Conference on Coordination Chemistry, Jerusalem, Israel, July, 20-24 (2008)
4. Mesoscopic Interactions in the Ternary Complexes of Lanthanoids with β -Diketone and Linear Polyether, Gene Frederick Gagabe, Keiichi Satoh, Kiyoshi Sawada, international Conference on Coordination Chemistry, Jerusalem, Israel, July, 20-24 (2008)
5. The mechanism of adhesion of calcium carbonate on various kinds of solid surfaces, Kiyoshi Sawada, International Symposium on solubility Phenomena, Dublin Ireland, July 27-31 (2008),
6. Synthesis and Properties of Phthalocyanine Derivatives Which Has Four Polyoxyethylene Chains, Midori Kobayashi, Keiichi Satoh and Kiyoshi Sawada, International Symposium on solubility Phenomena, Dublin Ireland, July 27-31 (2008),
7. Stability and Structure of the Ternary Complexes of La(III) with β -Diketone and Polyethers in Solution, G. F. Gagabe, K. Satoh, K. Sawada, JMLG-EMLG Joint conference, November 21-25, 2007, in Fukuoka..
8. The Effect of Structure of Alkylammonium Ion on the Solvent 'Molecular Approaches to Complex Liquids System', K. Satoh, K. Sawada,

JMLG-EMLG Joint conference,
November 21-25, 2007, in Fukuoka.

9. Development of hybrid compounds of phthalocyanine with polyether, Kiyoshi Sawada, The 9th Eurasia Conference on Chemical Sciences, September 9-13, 2006, in Antalya –Turkey. (Invited)

国内会議 (24件)

1. 非対称なアルキルアンモニウム塩の合成とイオン対の分配平衡、吉田美沙子、澤田清、佐藤敬一、分析年会、福岡大学、09.10-09.12、2008
2. ランタノイド - TTA - 15-クラウン-5 類の協同抽出系の熱力学と構造、長谷川晴康、五十嵐知志、澤田清、佐藤敬一、分析年会、福岡大学、09.10-09.12、2008
3. アミノポリホスホン酸基を持つ固相抽出剤の合成と反応、丸山理恵子、澤田清、佐藤敬一、分析年会、福岡大学、09.10-09.12、2008
4. 金属キレートの種類から見た固相抽出剤の特性評価、齋藤麻依、澤田清、佐藤敬一、分析年会、福岡大学、09.10-09.12、2008
5. ポリオキシエチレン側鎖を持つ両親媒性フタロシアニンの反応と性質、小林みどり、佐藤敬一、澤田清、錯討、金沢大学、09.20-09.22、2008
6. Structural studies on the ternary complexes of lanthanoids with polyethers using the effect of metal magnetism on NMR spectra、Gene Gagabe、佐藤敬一、澤田清、錯討、金沢大学、09.20-09.22、2008
7. アルキルアンモニウム塩のイオン対生成平衡と溶液内構造、松永昌大、澤田清、佐藤敬一、溶液シンポ、近畿大学、11.12-11.14、2008
8. ポリエーテル側鎖を有するフタロシアニンの合成と性質、小林みどり、佐藤敬一、澤田清、分析討論会、宇都宮大学、05.19-05.20、2007
9. 過塩素酸イオンと第四級アルキルアンモニウムのイオン対抽出に及ぼすイオンの構造の影響、佐藤敬一、澤田清、早戸真央、分析討論会、宇都宮大学、05.19-05.20、2007
10. ランタノイド- ジケトン錯体の 15-クラウン-5 類による協同抽出、長谷川晴康、Gagabe Gene Frederick、澤田清、佐藤敬二、分析年会、徳島大学、09.19-09.21、2007
11. アルキルアンモニウムによる種々の人工キレート錯体のイオン対抽出と構造、西澤友里、澤田清、佐藤敬一、分析年会、徳島大学、09.19-09.21、2007
12. 非対称なアルキルアンモニウム塩の合成とイオン対の分配平衡、吉田美沙子、澤田清、佐藤敬一、分析年会、徳島大学、09.19-09.21、2007
13. 種々の条件下での炭酸カルシウム結晶の成長機構、熊倉さとみ、佐藤敬一、澤田清、分析年会、徳島大学、09.19-09.21、2007
14. 1,2-ジクロロエタン中のピリジン塩基を含む四面体型ニッケル(II)錯体の生成平衡、齋藤麻依、伊藤香織、澤田清、佐藤敬二、錯討、名古屋工業大学、09.25-09.27、2007
15. ポリエーテル側鎖を持つフタロシアニンの特性と反応、小林みどり、佐藤敬一、澤田清、錯討、名古屋工業大学、09.25-09.27、2007
16. Solution Structure of the Ternary Complexes of lanthanoids with Thenoyltrifluoroacetone and Polyethers、Gene Gagabe、佐藤敬一、澤田清、錯討、名古屋工業大学、09.25-09.27、2007
17. 種々の固相抽出剤を用いた金属錯体のイオン対抽出、中村寿利、澤田清、佐藤敬二、分析年会、大阪大学、09.20-09.22、2006
18. 種々の陰イオンと第四級アルキルアンモニウム塩のイオン対抽出に及ぼすイオンの構造の影響、早戸真央、澤田清、佐藤敬一、分析年会、大阪大学、09.20-09.23、2006
19. アルキルアンモニウムによる NTA のイオン対抽出、西澤友里、澤田清、佐藤敬二、分析年会、大阪大学、09.20-09.24、2006
20. The Synergism of Polyethers in the 2-Thenoyltrifluoroacetone Extraction of Lanthanoids in 1,2-Dichloroethane、Gagabe Gene Frederick、佐藤雄太、佐藤敬一、澤田清、分析年会、大阪大学、09.20-09.25、2006
21. 種々の温度における炭酸カルシウム結晶の生成・転換機構、熊倉さとみ、佐藤敬二、澤田清、分析年会、大阪大学、09.20-09.26、2006
22. 新規生分解性アミノポリカルボン酸とアルミニウム族金属イオンとの錯形成、遠藤貴裕、佐藤敬一、澤田清、錯討、広島大学、09.16-09.18、2006
23. 生分解性配位子 EDDS の錯形成反応の NMR 的研究、木村真也、佐藤敬一、澤田清、錯討、広島大学、09.16-09.19、2006
24. NMR Studies on the Ternary Complexes of Lanthanum() with Thenoyltrifluoroacetone and Polyethers in Dichloromethane、Gene Gagabe、佐藤敬一、澤田清、錯討、広島大学、

09.16-09.20、2006

[図書](計 3件)

1. “基礎からの分析化学” 河島拓治ら編、
分担執筆、朝倉書店 152ページ (2007)
2. “機器分析ラボマニュアル”、澤田 清
編、講談社 246ページ (2006)
3. “基礎化学” 澤田 清、増田芳男編、化
学同人 172ページ (2006)

6. 研究組織

(1)研究代表者

澤田 清 (SAWADA KIYOSHI)
所属 新潟大学・自然科学系・教授
研究者番号：40089850

(2)研究分担者

佐藤 敬一 (SATO KEICHI)
所属 新潟大学・自然科学系・准教授
研究者番号：60225935