

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成24年 6月 8日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2010～2011

課題番号：22760585

研究課題名（和文）分子内協同試薬による高度イオン液体抽出系の構築と
金属イオン発光センシングへの展開

研究課題名（英文）Efficient ionic liquid extraction systems with intramolecular synergistic effect and application to metal ion sensing based on luminescence

研究代表者

下条 晃司郎（SHIMOJO KOJIRO）

独立行政法人日本原子力研究開発機構・原子力基礎工学研究部門・研究員

研究者番号：50414587

研究成果の概要（和文）：本研究の目的は、イオン液体を溶媒抽出法の媒体として、有害金属イオンの抽出除去と発光検出を行うシステムを構築することである。本研究では、ジアザクラウンエーテルに発光性配位子である 8-キノリノール誘導体を組み込んだ新規抽出剤がイオン液体でのみ分子内で協同効果を発現し、 Cd^{2+} に対して高い抽出能を示すことを明らかにした。また、この抽出剤は Cd^{2+} を抽出することで分光学的特性が変化し、 Cd^{2+} 濃度を発光により定量的に検出できることを見出した。

研究成果の概要（英文）：The aim of this research is removal and luminescence detection of harmful metal ions based on solvent extraction using ionic liquids as extracting media. In this study, a novel extractant diazacrown ether bearing luminescent 8-quinolinol derivative was synthesized, and provided high extraction performance for Cd^{2+} due to an intramolecular synergistic effect on the ionic liquid extraction. Furthermore, the spectroscopic characteristic of this extractant changed through the complex formation with Cd^{2+} , which enabled the quantitative detection of Cd^{2+} concentration.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	960,000	4,160,000

研究分野：化学工学

科研費の分科・細目：プロセス工学、化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：イオン液体、溶媒抽出、有害金属イオン、発光、センシング、超分子

1. 研究開始当初の背景

(1) 環境物質をモニタリングするために、特定の金属を識別可能な化学センサーが注目されている。一般的な化学センサーは、金属イオンを認識するためのイオン認識部位、イオン認識過程を光や電気的な情報に変換するための情報変換部位、両者を接続する適当なスペーサーで構成されている。金属イオン

に応答して発色・発光を示す分子として、発色団、蛍光団の酸解離を利用するもの、光有機電子移動反応(PET)を利用するもの、分子内電荷移動(ICT)を利用するもの、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)を利用するものなどがある。

先駆的な研究例として、発色団を組み込んだクラウンエーテルを用いて、アルカリ金属

を水相から有機相へ選択的に抽出し、その際の酸解離に基づく発色によってアルカリ金属を定量する手法がある。しかし、このような抽出比色試薬では毒性のある有機溶媒を分析に用いる必要があるため、実用面で大きな問題を抱えている。これを解決する方法として、水中で直接金属イオンを検出する手法が開発されている。これは、細胞内の金属イオンの動態をイメージングできるため優れているが、対象金属が有害金属イオンの場合、検出だけでなく除去も同時にできることが好ましい。そこで、申請者は不揮発性のイオン液体を媒体とした、水-イオン液体二相系における金属イオンセンシングと除去に注目した。

(2)イオン液体とはカチオンとアニオンのみからなる塩でありながら、室温付近でも液体として存在する物質である。無機塩の場合は融点が非常に高く、室温では固体であるが、非対称で嵩高い有機塩にすることで融点が低下する。イオン液体の特徴として、蒸気圧が極めて低く、難燃性と熱安定性が高いといった性質から一般有機溶媒に比較して安全性が高く、環境にやさしいと言われている。また、最大の魅力として、イオンの組み合わせによって溶媒特性（極性、疎水性、溶媒混和性など）を制御できるため、目的に応じて自分好みのイオン液体を合成可能である。例えば、イオン液体に疎水性の高いアニオンを導入すると、イオン性・高極性を保持したまま、高い疎水性を示し、水にも脂肪族系有機溶媒にも混ざらないという矛盾した二元的性質を同時に導入できる。このように、イオン液体は従来の液体とは大きく異なる特殊な溶媒特性を有することから、これまでにない機能性媒体として期待できる。

申請者はこのイオン液体の特異的な性質に注目し、イオン液体を媒体とした溶媒抽出法について検討を重ねてきた結果、従来の一般有機溶媒を用いた系では観測されない特殊な抽出現象が起こることを発見した。例えば、一般有機溶媒を用いた系では、金属イオンの正電荷をアニオン性抽出剤あるいはカウンターアニオンによって中和した中性種のみが抽出されるが、イオン液体を用いた系では抽出金属錯体がイオン種のままでも抽出が可能となる。そのため、同じ抽出剤を使用しても、イオン液体抽出系と一般有機溶媒系では、抽出メカニズム、抽出効率、分離能が変化する。また、ごく最近では、ジアザクラウンエーテルに2つのβ-ジケトン直接結合させた新規抽出剤を合成し、Sr²⁺に対する抽出特性を調べたところ、イオン液体系でのみ分子内で擬似的な協同効果が発現し、一般有機溶媒系と比較して飛躍的に抽出能が向上することを見出した。

2. 研究の目的

本研究では2つの配位子を1分子に集積することで、分子内で協同効果および発光性を示す新規抽出剤を開発し、有害金属イオンに対して高い抽出能を示すイオン液体抽出系を構築する。さらに、本抽出系を単なる分離技術に応用するだけでなく、イオン液体に抽出された金属錯体の光学特性を利用することで、有害金属イオンを発光により検出可能なクロミックセンサーを開発する。

3. 研究の方法

金属イオンをイオン液体に高効率かつ選択的に抽出する鍵は抽出剤である。本研究では有害金属イオンであるCd²⁺に高い配位能を有し、さらに発光性を示す8-キノリノール誘導体をジアザクラウンエーテルに結合した新規抽出剤(H₂ClQDA18C6)を合成した。HNO₃-HEPESまたはHEPES-LiOHでpHを調整した水溶液に所定濃度のCd²⁺を加え、水相とした。抽出相として、所定濃度の抽出剤を含むイオン液体相を作製した。両相を等体積で混合し、振とうした。遠心分離後、水相のpHを測定し、イオン液体相に抽出されたCd²⁺を1 M HNO₃で逆抽出した。正抽出および逆抽出後の水相中に含まれるCd²⁺濃度をICP-MSを用いて測定し、抽出率(= [Cd²⁺]_{org} / [Cd²⁺]_{ini} × 100)、分配比(= [Cd²⁺]_{org} / [Cd²⁺]_{aq})を算出した。抽出剤のCd²⁺に対する抽出能を比較するために、H₂ClQDA18C6の部分骨格である5-クロロ-8-キノリノール(HClQ)、ジベンジルジアザ-18-クラウン-6(DBzDA18C6)および両者を混合させた場合(HClQ + DBzDA18C6)における抽出挙動を調べた。また、クロロホルムとイオン液体の両溶媒を用いた抽出挙動の比較も行った。イオン液体は合成したものを使用した。抽出剤およびイオン液体の構造を図1に示す。

また、イオン液体に抽出されたCd²⁺錯体の分光学的特性を調べるために、抽出相を所定濃度に希釈し、紫外可視吸収スペクトルおよび蛍光・励起スペクトルを測定した。

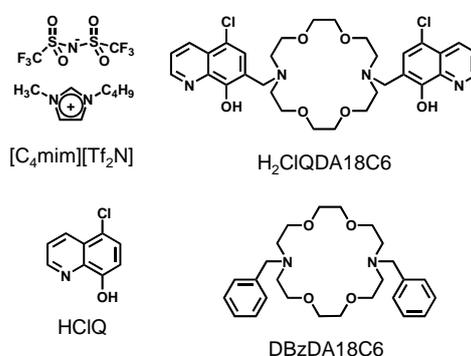


図1 イオン液体および抽出剤の構造と略号

検討した内容は以下のとおりである。

- (1) H₂C1QDA18C6 の酸解離定数の算出
- (2) 種々の抽出剤および抽出媒体における Cd²⁺ の抽出挙動の比較
- (3) Cd²⁺ 抽出錯体の発光特性

4. 研究成果

- (1) H₂C1QDA18C6 の酸解離定数の算出

H₂C1QDA18C6 は水に溶けにくかったため、水-イオン液体二相間の分配挙動から酸解離定数 p*K*_a を算出した。H₂C1QDA18C6 は 8-キノリノール部位の 2 つの酸素および 2 つの窒素、ジアザクラウンエーテル部位の 2 つの窒素の合計 6 つの p*K*_a があると考えられる。図 2 に H₂C1QDA18C6 の分配挙動を示す。分配曲線から幅広い pH 範囲においてイオン液体に分配しており、イオン液体への親和性が高いことが分かる。この分配曲線の非線形最小二乗フィッティングにより p*K*_a を算出した結果、以下ようになった。

p*K*_{a1} 1.47 ± 0.03, p*K*_{a2} 3.94 ± 0.12, p*K*_{a3} 6.38 ± 0.26, p*K*_{a4} 7.96 ± 0.09, p*K*_{a5} 9.94 ± 0.69, p*K*_{a6} 11.57 ± 0.77

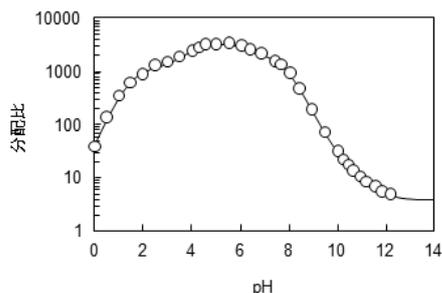


図 2 H₂C1QDA18C6 の水-イオン液体二相間の分配挙動

- (2) 種々の抽出剤および抽出媒体における Cd²⁺ の抽出挙動の比較

図 3 にクロロホルムおよびイオン液体 [C₄mim][Tf₂N] における Cd²⁺ の抽出挙動を示す。クロロホルムを用いた場合、DBzDA18C6 単独ではあまり抽出が起こらない。これは Cd²⁺ の電荷を中和できないためである。HClQ 単独では、定量的に Cd²⁺ を抽出することが可能であった。これは、HClQ は Cd²⁺ に対して高い配位能を有しており、かつプロトン交換反応によって Cd²⁺ の電荷を中和するためである。HClQ - DBzDA18C6 混合系においては、全く協同効果は発現しなかった。また、H₂C1QDA18C6 を用いた場合、Cd²⁺ を定量的に抽出するものの、HClQ - DBzDA18C6 混合系に対する優位性は僅かであった。

一方、[C₄mim][Tf₂N] を用いた場合、DBzDA18C6 単独における抽出率が向上する。これは、イオン液体のカチオンとの交換反応

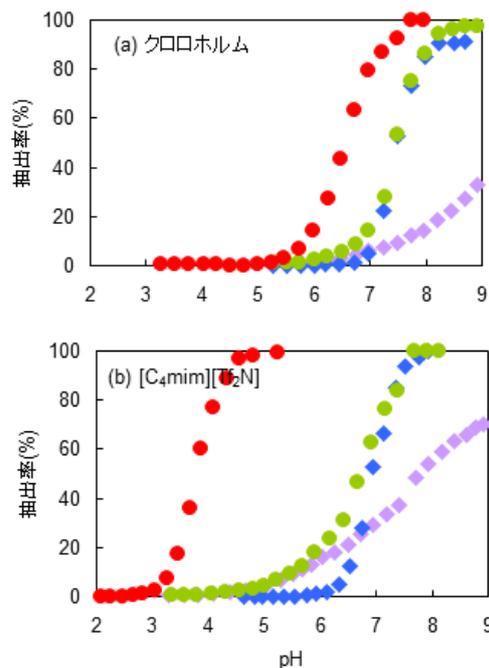
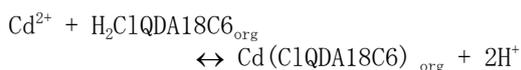


図 3 Cd²⁺ の抽出における pH 依存性

- (a) クロロホルム (b) [C₄mim][Tf₂N]
 ◆DBzDA18C6, ◆HClQ, ●HClQ + DBzDA18C6,
 ●H₂C1QDA18C6

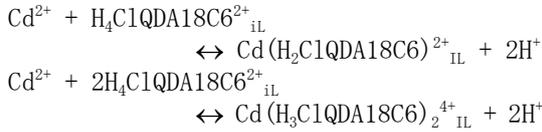
が起こっていることが示唆される。HClQ 単独および HClQ - DBzDA18C6 混合系においてはクロロホルムと同様の結果であった。しかし、H₂C1QDA18C6 を用いた場合、その抽出能は混合系と比較して劇的に向上し、より低 pH 側での抽出が可能になった。つまり、H₂C1QDA18C6 はクロロホルムでは分子内協同効果が働かないが、イオン液体系で分子内協同効果が発現し、イオン液体の優位性が示された。

pH および H₂C1QDA18C6 濃度における Slope 解析を行い、クロロホルムおよび [C₄mim][Tf₂N] における Cd²⁺ の抽出平衡式を導出した。クロロホルムにおいて、pH および H₂C1QDA18C6 濃度における分配比の傾きがそれぞれ 1.55 および 0.90 であった。この結果、Cd²⁺ 1 つを抽出する際に、プロトンが 2 つ解離するプロトン交換反応で抽出が起こり、H₂C1QDA18C6 と 1 : 1 錯体を形成していることが明らかとなった。抽出平衡式は次式のように考えられる。



一方、[C₄mim][Tf₂N] の場合、pH および H₂C1QDA18C6 濃度における分配比の傾きがそれぞれ 2.13 および 1.76 であった。この結果、クロロホルム系と同様に Cd²⁺ 1 つを抽出する際に、プロトンが 2 つ解離するプロトン交換

反応で抽出が進行するが、 $H_2ClQDA18C6$ とは 1 : 1 錯体および 1 : 2 錯体を形成していることが示唆された。また、酸解離定数と抽出 pH 領域を考慮して、抽出剤が $H_4ClQDA18C6^{2+}$ として存在すると仮定すると、抽出平衡式は次式のように考えられる。



(3) Cd^{2+} 抽出錯体の発光特性

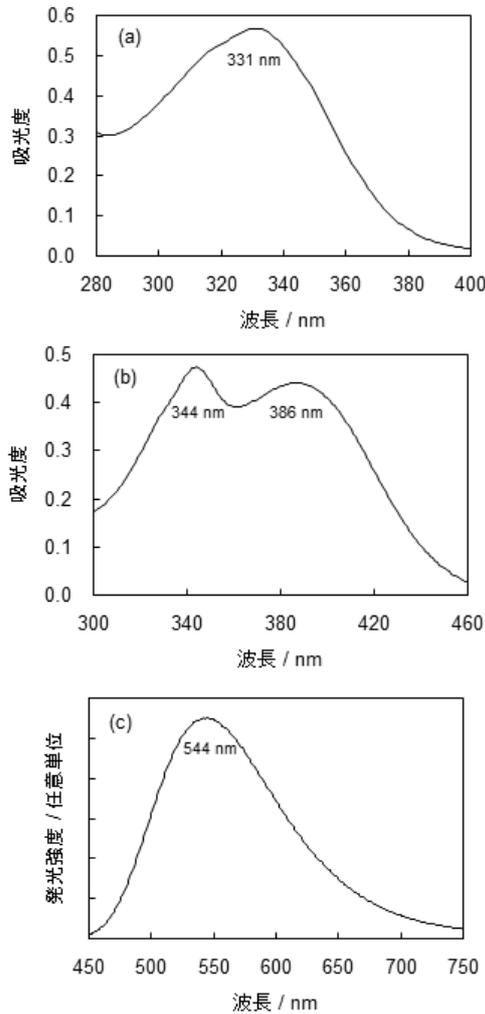


図 4 (a) $[C_4mim][Tf_2N]$ 中における $H_2ClQDA18C6$ の紫外可視吸収スペクトル (b) $[C_4mim][Tf_2N]$ 中における Cd^{2+} 抽出錯体の紫外可視吸収スペクトル (c) $[C_4mim][Tf_2N]$ 中における Cd^{2+} 抽出錯体の発光スペクトル

イオン液体中における $H_2ClQDA18C6$ の分光特性を検討した。 $H_2ClQDA18C6$ は $[C_4mim][Tf_2N]$ 中において 331 nm に極大吸収 (図 4 (a))、530 nm に蛍光極大を持っていた。一方、イオン液体に Cd^{2+} を抽出し、錯体を形成した場合、331 nm の極大吸収が 344 nm へ長波長側にシフトし、さらに 386 nm に新たなピークが出現した (図 4 (b))。蛍光極大波長もまた 530 nm から 544 nm に長波長シフトすることが明らかになった (図 4 (c))。

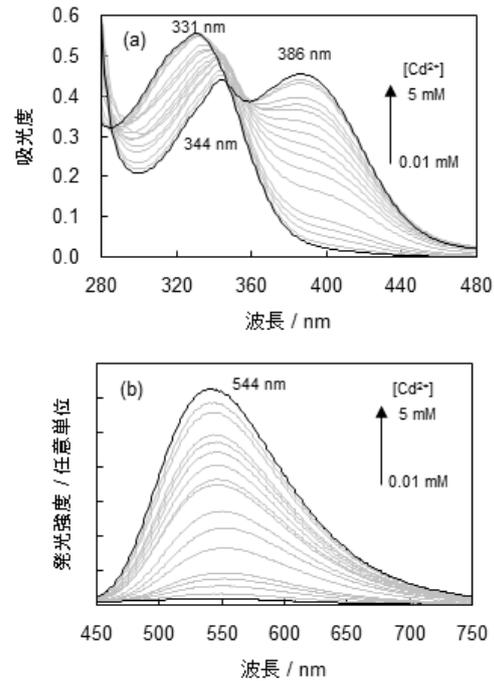


図 5 (a) $[C_4mim][Tf_2N]$ 中における紫外可視吸収スペクトルの Cd^{2+} 濃度依存性 (b) $[C_4mim][Tf_2N]$ 中における発光スペクトルの Cd^{2+} 濃度依存性

次に、 $H_2ClQDA18C6$ 濃度が一定の条件で、水相中の Cd^{2+} 濃度を変化させたときのスペクトルを調べた。紫外可視吸収スペクトルは、 Cd^{2+} の濃度が低い場合、フリーな $H_2ClQDA18C6$ と同様の形状で、331 nm に極大吸収を示した。一方、 Cd^{2+} 濃度を増加させると、極大吸収が 344 nm へと長波長シフトし、吸光度が低下した (図 5 (a))。さらに、386 nm に新たな吸収ピークが現れ、吸光度が増加した。また、吸収スペクトルにおいて、等吸収点が観測されなかったことから、複数の抽出錯体が形成されていることが示唆される。

励起波長 384 nm における蛍光スペクトルは、 Cd^{2+} 濃度の増加とともに蛍光強度が増加し、蛍光極大は 544 nm のまま、スペクトルの形状はほとんど変化しなかった (図 5 (b))。さらに、 Cd^{2+} 濃度と 544 nm の蛍光強度には、直線関係があり、 Cd^{2+} の定量が可能であることが示された。

以上の結果から、H₂C1QDA18C6 を用いたイオン液体抽出系は、Cd²⁺を発光により検出可能な抽出クロミックセンサとして利用できる。

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5件)

① H. Okamura, H. Sakae, K. Kidani, N. Hirayama, N. Aoyagi, T. Saito, K. Shimojo, H. Naganawa, H. Imura

"Laser-induced fluorescence and infrared spectroscopic studies on the specific solvation of tris(1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)europium(III) in an ionic liquid"

Polyhedron, **31** (1), 748-753 (2012), 査読有

DOI: 10.1016/j.poly.2011.10.031

② 下条晃司郎、後藤雅宏

"イオン認識を利用したイオン液体抽出システム"

J. Ion Exchange, **22**, 65-72 (2011), 査読有

DOI:

<http://dx.doi.org/10.5182/jaie.22.65>

③ F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Baba, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya and M. Goto
"Application of ionic liquids to extraction separation of rare earth metals with an effective diglycol amic acid extractant"

J. Chem. Eng. Jpn, **44**, 307-312 (2011), 査読有

DOI: 10.1252/jcej.11we005

④ H. Okamura, N. Hirayama, K. Morita, K. Shimojo, H. Naganawa and H. Imura

"Synergistic Effect of 18-Crown-6 Derivatives on Chelate Extraction of Lanthanoids(III) into an Ionic Liquid with 2-Thenoyltrifluoroacetone"

Anal. Sci., **26**, 607-611 (2010), 査読有

DOI: 10.2116/analsci.26.607

⑤ F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya and M. Goto

"Uphill Transport of Rare Earth Metals through Highly Stable Supported Liquid Membrane Based on Ionic Liquid"

Anal. Sci., **26**, 289-290 (2010), 査読有

DOI: 10.2116/analsci.26.289

[学会発表] (計10件)

① 下条晃司郎、"イオン液体を用いた分析化

学工学的アプローチ"

第8回茨城地区分析技術交流会、2011年12月2日、茨城大学(茨城県)

② 下条晃司郎 "イオン液体を用いたカドミウムの高効率抽出系の構築"

平成23年度日本分析化学会関東支部若手交流会、2011年10月8日、日本大学館山セミナーハウス(千葉県)

③ 下条晃司郎 "8-キノリノール結合クラウンエーテルを用いたイオン液体抽出系の構築と分子内協同効果"

日本分析化学会第60年会、2011年9月14日、名古屋大学(愛知県)

④ Kojiro Shimojo "Effective Extraction of Strontium(ii) into an Ionic Liquid by Cooperative Intramolecular Interaction"
IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011 (ICAS 2011), 2011年5月23日、Kyoto International Conference Center(京都府)

⑤ 下条晃司郎 "イオン液体へのカドミウムの抽出における分子内協同効果"

第21回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会、2010年11月5日、多賀市民会館(茨城県)

⑥ 下条晃司郎 "8-キノリノール誘導体結合クラウンエーテルを用いるイオン液体抽出系の開発"

第7回茨城地区分析技術交流会、2010年10月29日、テクノ交流館リコッティ(茨城県)

⑦ 下条晃司郎 "イオン液体を利用する高度抽出分離分析法の開発と機能性反応場への展開"

日本分析化学会第59年会、2010年9月16日東北大学(宮城県)

⑧ 下条晃司郎 " β -ジケトン結合クラウンエーテルを用いたイオン液体抽出系における分子内協同効果の発現"

日本化学会第4回関東支部大会、2010年8月30日、筑波大学(茨城県)

⑨ 下条晃司郎 "X線吸収分光法によるイオン液体中での抽出錯体の構造解析"

平成22年度日本分析化学会関東支部若手交流会、2010年7月3日、サンレイク草木(群馬県)

⑩ 下条晃司郎、"イオン液体へのストロンチウムの抽出と放射光による錯体構造解析"

平成22年度日本原子力学会北関東支部若手研究者発表会、2010年4月23日、テクノ交流館リコッティ(茨城県)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

下条 晃司郎 (SHIMJO KOJIRO)

独立行政法人日本原子力研究開発機構

原子力基礎工学研究部門 研究員

研究者番号: 50414587