

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 5 月 11 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26410143

研究課題名(和文) 超臨界二酸化炭素/水二相系における圧力変化による界面反応制御に関する研究

研究課題名(英文) Study on reaction control by pressure change at the supercritical carbon dioxide-water interface

研究代表者

大橋 朗 (Ohashi, Akira)

茨城大学・理学部・准教授

研究者番号：50344833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：超臨界二酸化炭素(SC-CO<sub>2</sub>)/水界面化学種を直接測定できる反射分光装置を開発し、SC-CO<sub>2</sub>/水界面化学種の直接測定に初めて成功した。この装置を用い、SC-CO<sub>2</sub>/水界面におけるアニオン性ポルフィリン(TPPS)とカチオン界面活性剤の会合体生成を研究した。反射スペクトル変化より、界面活性剤濃度は、界面におけるTPPS濃度変化に大きな影響を与えることが分かった。また、CO<sub>2</sub>圧力上昇に伴う界面活性剤吸着量の増加により、界面におけるTPPSが単量体から会合体へ変化することが分かった。この結果は、SC-CO<sub>2</sub>の圧力や温度を調整することで界面に生成する化学種を変えることができることを示唆する。

研究成果の概要(英文)：A reflection spectrometric device was developed to directly measure adsorbates at SC-CO<sub>2</sub>-water interface. The aggregation of diprotonated anionic porphyrin (H<sub>4</sub>tpps<sup>2-</sup>) at the positively charged SC-CO<sub>2</sub>-water interface, prepared by adsorption by cationic surfactants, was studied using this device. Dependence of the reflection spectra on cationic surfactant concentration and CO<sub>2</sub> pressure were investigated, and the interfacial cationic surfactant concentration was found to cause changes in the interfacial H<sub>4</sub>tpps<sup>2-</sup> species present. Increasing the CO<sub>2</sub> pressure changed the interfacial species from the H<sub>4</sub>tpps<sup>2-</sup> monomer to the H<sub>4</sub>tpps<sup>2-</sup> J-aggregate because the interfacial cationic surfactant concentration increased as the pressure increased. This suggests that the interfacial chemical species can be changed by controlling the pressure and temperature of the SC-CO<sub>2</sub>. This is the first report of direct measurements of the chemical species at the SC-CO<sub>2</sub>-water interface.

研究分野：分析化学

キーワード：超臨界二酸化炭素 界面 吸着 会合

1. 研究開始当初の背景

(1) SC-CO<sub>2</sub>/水界面は、液液界面が有する特徴に加え、圧力や温度を変化させることにより吸着化学種の界面吸着量を変化させることができるという特異的な性質を有する。SC-CO<sub>2</sub>/水界面が有するこの特異的な性質を利用すれば、外部場(圧力・温度)をコントロールすることで界面への特定化学種の選択的吸着や、錯体や会合体の生成、抽出速度の調節など界面における化学反応の制御が可能となる。これは、通常の溶液中とは異なる新規反応機構の発現や新しい合成・検出場としての利用への発展が期待できる。

(2) SC-CO<sub>2</sub>/水界面における特異的な反応を明らかにするためには、界面化学種の同定、定量、配向の決定が行える測定法が必要である。しかし、これまで SC-CO<sub>2</sub>/水界面への化学種の吸着に関する研究は、界面張力測定法により界面を間接的に測定した研究のみであり、SC-CO<sub>2</sub>/水界面を直接測定した研究報告例はこれまで国内外において全く無かった。従って、SC-CO<sub>2</sub>/水界面の特性や化学反応を理解するためには、界面化学種を直接測定できる測定法を用いた研究が必要である。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、圧力・温度を連続的に変化させながら SC-CO<sub>2</sub>/水界面化学種を反射分光法により測定する。SC-CO<sub>2</sub>/水界面の直接分光測定はこれまでに報告例がなく、我々が初めて行うものである。作成した装置を用い、水溶性ポリフィリンの会合体生成反応に及ぼす圧力・温度の影響を解明する。得られた結果より、SC-CO<sub>2</sub>/水界面が、外部場(圧力・温度)により反応制御可能な反応場であることを明らかにする。

3. 研究の方法

(1) 初めに、SC-CO<sub>2</sub>/水界面化学種を反射分光法により直接測定できる装置の開発を行った。開発した装置を図1に示す。

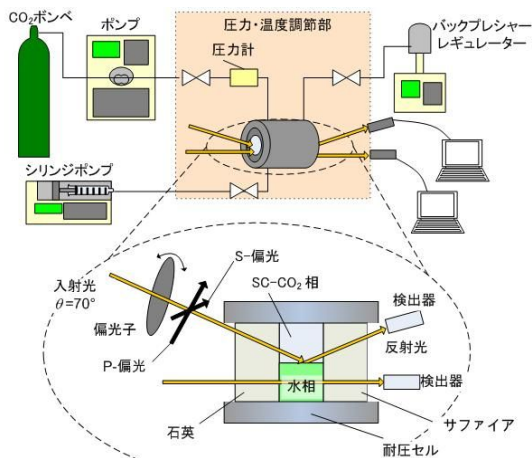


図1. SC-CO<sub>2</sub>/水界面反射分光測定装置概略図

円筒形耐圧セルにアニオン性ポリフィリン TPPS とカチオン界面活性剤を含む水溶液と SC-CO<sub>2</sub>を加え、SC-CO<sub>2</sub>/水界面に SC-CO<sub>2</sub>相側から入射角 70°で白色光をいれ、界面化学種の外部反射スペクトルを測定した。また、水相側から入射した全内部反射吸収スペクトルも測定した。反射スペクトルの測定と同時に、水相の吸収スペクトル測定も行った。

(2) 界面活性剤濃度や CO<sub>2</sub> 圧力を変化させ、界面における TPPS 会合体生成に及ぼす影響を検討した。

(3) 構造の異なるカチオン界面活性剤を用い、界面活性剤の構造が会合体生成挙動に与える影響を検討した。カチオン界面活性剤は、長鎖アルキル基が1本の Cetyltrimethylammonium ion (CTA<sup>+</sup>)とアルキル基は同じだが、親水基が CTA<sup>+</sup>より大きいプロトン付加 N,N-Dimethylhexadecylamine (HDMHDA<sup>+</sup>)、及びアルキル鎖を2本持つ Dioctyldimethylammonium ion (D8A<sup>+</sup>)を用いた。

4. 研究成果

(1) 作成した装置を用い SC-CO<sub>2</sub>/水界面における TPPS の J 会合体生成挙動を測定したところ、図2に示すようなスペクトルの経時変化を測定できた。初めは 420 nm 付近の TPPS 単量体のスペクトルしか見られなかったが、時間が経つにつれて 490 nm 付近に J 会合体のスペクトルが観測された。本結果は SC-CO<sub>2</sub>/水界面化学種のスペクトルを直接測定した初めての例である。

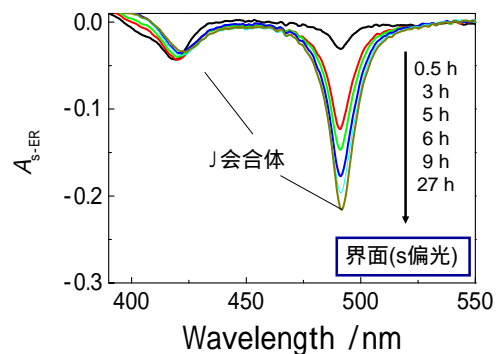


図2. SC-CO<sub>2</sub>/水界面における TPPS 会合体生成に伴う外部反射スペクトルの経時変化

(2) 会合体生成に及ぼす CTA<sup>+</sup>濃度の影響を検討したところ、界面の TPPS-J 会合体の生成は CTA<sup>+</sup>濃度が高くなるほど多くなった。また、CTA が含まれない系では J 会合体は生成しなかった。これらの結果より、界面の J 会合体は界面に吸着した CTA<sup>+</sup>とアニオン性ポリフィリン TPPS のイオン対によって生成していることが明らかになった。

(3) 会合体生成に及ぼす CO<sub>2</sub> 圧力の影響を検討したところ、図3のようなスペクトル変化が得られた。J 会合体は圧力が増加するにつれて生成量が増えていくことが分かった。これは圧力上昇に伴い CO<sub>2</sub> 密度が増加し、CTA<sup>+</sup> の界面吸着量が増加したことによると考えられる。得られた結果は、SC-CO<sub>2</sub>/水界面に生成する化学種の量を外部場(CO<sub>2</sub> 圧力)による制御できることを示しており、SC-CO<sub>2</sub>/水界面が、従来の反応場と異なる特異的な反応場であることを示す結果である。

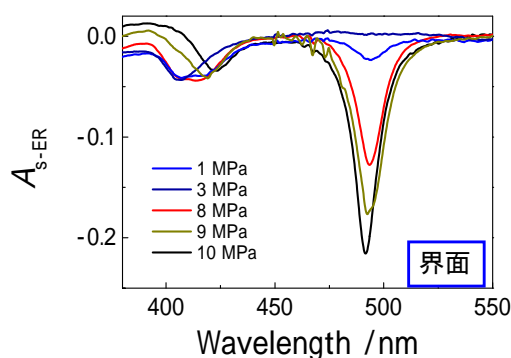


図3. 外部反射スペクトルの CO<sub>2</sub> 圧力依存性

(4) カチオン界面活性剤の構造の違いが会合体生成挙動に与える影響を検討した。アルキル鎖が1本である CTA<sup>+</sup> と HDMHDA<sup>+</sup> では、TPPS-J 会合体生成挙動に大きな差は見られなかった。一方、2本鎖である D8A<sup>+</sup> は CTA<sup>+</sup> と HDMHDA<sup>+</sup> に比べ会合体生成が起こりにくかった。これはアルキル鎖が2本あることにより会合体生成時に立体反発が生じるためであると考えられる。

## 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 4件)

A. Ohashi, K. Shiratori, H.-B. Kim, Enhanced Extraction of Tris(pentane-2,4-dionato)cobalt(III) in Supercritical Carbon Dioxide/Water Systems by Association with Fluorinated Phenols, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **24(1)**, 1-10 (2017). (査読有)

A. Ohashi, K. Shiratori, H.-B. Kim, Analysis of the Association of Cobalt(III) Chelates with Fluorine-containing Phenols in Supercritical Carbon Dioxide, *Talanta*, **146**, 789-794 (2015). (査読有)  
DOI:10.1016/j.talanta.2015.06.021

A. Ohashi, N. Kawashima, M. Kosugi, H.-B. Kim, Synergism by  $\beta$ -Diketones on the Extraction of Gallium(III) with Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid into

Heptane and Supercritical Carbon Dioxide, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **22(2)**, 201-207 (2015). (査読有)  
DOI:10.15261/serdj.22.201

A. Ohashi, A. Yamagata, H.-B. Kim, Analysis of the Aggregation of an Anionic Porphyrin with a Cationic Surfactant at the Supercritical Carbon Dioxide-Water Interface using UV-Visible External Reflection Spectrometry, *Anal. Chem.*, **86(19)**, 9518-9522 (2014). (査読有)  
DOI: 10.1021/ac5015707

[学会発表](計 8件)

大橋 朗, 壬生 普也, 金 幸夫, 水/超臨界二酸化炭素マイクロエマルジョン系における逆ミセル内水相の粘性評価, 日本分析化学会第63年会, 2014年9月17日~19日, 広島大学(東広島市)

長手 勇樹, 大橋 朗, 金 幸夫, 液液界面におけるアニオン性ポルフィリン会合体生成機構に及ぼすカチオン性界面活性剤構造の影響, 第33回溶媒抽出討論会, 2014年12月11日~12日, ホテルプラザ神戸(神戸市)

大橋 朗, 川島 夏実, 金 幸夫, ガリウム(III)の超臨界二酸化炭素抽出におけるD2EHPAと種々の二座配位キレート剤の協同効果, 第33回溶媒抽出討論会, 2014年12月11日~12日, ホテルプラザ神戸(神戸市)

大橋 朗, 長手 勇樹, 金 幸夫, トルエン/水界面におけるポルフィリン会合体生成に及ぼす陽イオン界面活性剤構造の影響, 第75回分析化学討論会, 2015年5月22日~23日, 山梨大学(甲府市)

大橋 朗, 遠藤 真輝, 金 幸夫, 全内部反射分光法による超臨界二酸化炭素/水界面におけるポルフィリン会合体生成挙動の検討, 日本分析化学会第65年会, 2016年9月14日~16日, 北海道大学(札幌市)

大橋 朗, 遠藤 真輝, 金 幸夫, 超臨界二酸化炭素/水界面におけるTPPS会合体生成に及ぼすカチオン界面活性剤構造の影響, 第57回高圧討論会, 2016年10月26日~28日, 筑波大学(つくば市)

大橋 朗, 遠藤 真輝, 金 幸夫, 超臨界二酸化炭素/水界面におけるポルフィリン会合体生成に及ぼす界面活性剤構造の影響, 第35回溶媒抽出討論会, 2016年11月28日~29日, 産業技術総合研究所(つくば市)

大橋 朗，超臨界二酸化炭素を抽出媒体とする新規な分離・検出系に関する研究，第35回溶媒抽出討論会，2016年11月28日～29日，産業技術総合研究所（つくば市）

〔図書〕（計 0件）

〔産業財産権〕

出願状況（計 0件）

取得状況（計 0件）

〔その他〕

ホームページ等

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

大橋 朗 (OHASHI Akira)  
茨城大学・理学部・准教授  
研究者番号：50344833

##### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

##### (3) 連携研究者

金 幸夫 (KIM Haeng-Boo)  
茨城大学・理学部・教授  
研究者番号：40186367

山口 央 (YAMAGUCHI Akira)

茨城大学・理学部・教授  
研究者番号：10359531

##### (4) 研究協力者

( )