

令和 2 年 6 月 12 日現在

機関番号：12101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05893

研究課題名(和文)キャピラリーセルを用いた超臨界CO₂顕微分光測定によるモディファイヤー効果の解明研究課題名(英文)Elucidation of modifier effect by microspectroscopy using a capillary cell in supercritical CO₂

研究代表者

大橋 朗(Ohashi, Akira)

茨城大学・理工学研究科(理学野)・准教授

研究者番号：50344833

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,600,000円

研究成果の概要(和文)：水素結合供与性モディファイヤー添加に伴う金属錯体の超臨界二酸化炭素(SC-CO₂)への溶解度向上の要因を明らかにするため、角型フューズドシリカキャピラリーを分光セルとして用いるSC-CO₂相顕微ラマン分光装置を開発した。Fe(acac)₃錯体のラマンスペクトルは、モディファイヤー添加に伴い変化した。また、その変化の度合いはモディファイヤーの水素結合供与能が大きいものほど大きくなった。これらの結果より、水素結合供与性モディファイヤー添加に伴う金属錯体のSC-CO₂への溶解度の著しい向上は、水素結合を介した金属錯体-モディファイヤー会合体生成によるものであることが明らかにされた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

角型キャピラリーを分光セルに用いる本システムは、既存のレーザー顕微分光システムに比較的安価に組み込むことが可能である。本研究で開発した装置により、吸光度からSC-CO₂相に溶解している分析物の定量、ラマンスペクトルから分析物の構造情報を同時に得ることが可能になった。本装置は、超臨界二酸化炭素相中での溶質とモディファイヤー間の相互作用を検討するうえで有用な分析装置であると考えられる。

研究成果の概要(英文)：In order to clarify the factors that improve the solubility of metal complexes in supercritical carbon dioxide (SC-CO₂) with the addition of hydrogen bond-donating modifiers, the device of Raman spectroscopy using a square fused silica capillary as a spectroscopic cell was developed. The Raman spectrum of Fe(acac)₃ complex was changed with the addition of modifier. In addition, the degree of the change increased as the modifier's hydrogen bond donating ability increased. From these results, it was clarified that the remarkable improvement of the solubility of the metal complex in SC-CO₂ with the addition of the hydrogen bond-donating modifier is due to the formation of the metal complex-modifier association via the hydrogen bond.

研究分野：分析化学、分離化学

キーワード：超臨界二酸化炭素 溶解度 モディファイヤー効果 顕微ラマン分光法 キャピラリーセル 金属錯体

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

(1) 超臨界二酸化炭素(SC-CO₂)は、有機溶媒に替わる環境低負荷型媒体として注目されており、分析、有機、無機化学など様々な分野で研究・応用が行われている。しかし、SC-CO₂はクロロホルムなどの有機溶媒に比較して極性が小さいため極性物質の溶解度が低いという問題がある。溶質のSC-CO₂への溶解度を増加させる方法の一つに、メタノールなどの有機溶媒をモディファイヤーとしてSC-CO₂に添加し、溶解度を増加させる手法がある。申請者は、2,2,2-トリフルオロエタノールや3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノールのような水素結合供与性のモディファイヤーを用いることで、コバルト(III)-アセチルアセトン錯体のような配位飽和金属錯体のSC-CO₂への溶解度が著しく増大することを見出している。

(2) SC-CO₂への金属錯体の溶解度増大を引き起こすモディファイヤー効果の理論的な解析の裏づけや溶解挙動の詳細な検討のためには、顕微ラマン分光法や蛍光分光法等の直接分光測定による溶質周りの分子レベル情報の蓄積が求められる。しかし、SC-CO₂中の溶質とモディファイヤーの相互作用等の直接分光測定に関する研究報告はまだ十分に行われていない。この理由として、顕微分光法の超臨界流体測定への適用の困難さが挙げられる。一般的に超臨界流体の分光測定では、耐圧ステンレス鋼製の容器にサファイヤ窓をつけたセルを用いることが多い。しかし、サファイヤの窓材の厚さは耐圧のため10 mm近く必要であり、対物レンズの作動距離より長くなるため、そのままでは顕微測定を行うことができない。窓材を薄いダイヤモンドにすることで超臨界流体相の顕微分光測定する研究報告もあるが、ダイヤモンドの窓材は非常に高価であるため適用にはコスト面での困難さがある。

そこで、内部の体積が小さいため高圧流体を内部に流しても十分な耐圧性を有する角型フューズドシリカキャピラリーに注目した。角型フューズドシリカキャピラリーを超臨界流体相の分光測定用セルとして用いることができれば、ダイヤモンドを窓材とする耐圧ステンレス鋼製セルなどの利用と比べ、非常に安価で簡便に超臨界流体相のレーザー顕微分光測定が行える装置の開発が可能と考えられる。

2. 研究の目的

(1) 本研究は、角型フューズドシリカキャピラリーを分光セルに用いた超臨界二酸化炭素(SC-CO₂)相のレーザー顕微分光測定装置を新たに構築し、SC-CO₂相中における溶質とCO₂およびモディファイヤー分子間の分子レベルの相互作用を明らかにすることを目的とする。キャピラリーを分光セルに用いる本システムは、既存のレーザー顕微分光システムに比較的安価に組み込むことが可能である。得られたラマン分光および蛍光分光測定の結果を以前得られたモディファイヤーを含むSC-CO₂抽出挙動の結果と比較し、モディファイヤー添加が溶解挙動に及ぼす効果をより詳細に解析する。様々なモディファイヤーや溶質でのデータ蓄積・解析より、SC-CO₂抽出における最適モディファイヤー選択を理論的に見出す方法を確立し、SC-CO₂抽出分野への貢献を目指す。

3. 研究の方法

(1) 初めに、角型フューズドシリカキャピラリーを分光セルに用いたSC-CO₂相のレーザー顕微分光測定装置の開発を行った。開発した装置の概要を図1に、分光セル部分を図2に示す。

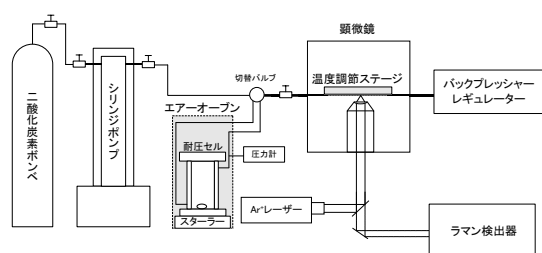


図1. 角型フューズドシリカキャピラリーセルを分光セルに用いたSC-CO₂相顕微ラマン分光装置の概要

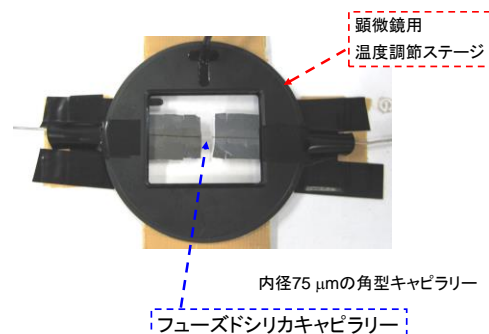


図2. 顕微ラマン分光測定用キャピラリーセル

(2) 開発した装置を用いて、モディファイヤー添加に伴うCO₂相の極性の変化を測定した。CO₂ラマンスペクトルのフェルミダブルレット振動に着目し、モディファイヤー添加に伴う1286 cm⁻¹のピークシフトを測定した。

(3) 水素結合供与性モディファイヤーと金属錯体の相互作用を明らかにするため、モディファイヤー添加に伴うFe(acac)₃錯体のFe-O伸縮振動454 cm⁻¹のピークシフトを測定した。モディファイヤーには水素結合供与能すなわちpK_aの異なる化合物を用い、その影響についても測定し

た。

4. 研究成果

(1) モディファイヤーとしてエタノールを添加し、CO₂のラマンスペクトル変化を測定した。エタノールを 3.4 M 添加するとフェルミダブルットのピークは 1286 cm⁻¹ から 1285 cm⁻¹ と 1 cm⁻¹ だけシフトした。モディファイヤーの違いが CO₂ ラマンスペクトル変化に与える影響を調べるため、エタノールよりも水素結合供与能の大きいトリフルオロエタノールを用い、エタノールとの比較を行った。得られた結果を図 3 に示す。1.71 M のモディファイヤー添加により CO₂ のラマンスペクトルは 1286 cm⁻¹ からエタノールでは 1285.6 cm⁻¹、トリフルオロエタノールでは 1285.2 cm⁻¹ とわずかにシフトした。またシフト幅はトリフルオロエタノールのほうが大きくなった。これらの結果は、モディファイヤー添加により CO₂ 相の性質が変化したことを示している。しかし、SC-CO₂ 相への金属錯体の溶解度向上のために添加されるモディファイヤー濃度は 0.01 M 程度であり、今回の測定条件よりも 100 分の 1 程度である。そのような濃度では CO₂ のラマンスペクトルの変化は観測されなかった。従って、水素結合供与性モディファイヤー添加による金属錯体溶解度向上は、モディファイヤー添加による SC-CO₂ 相の性質の変化は、ほとんど寄与していないことが示唆された。

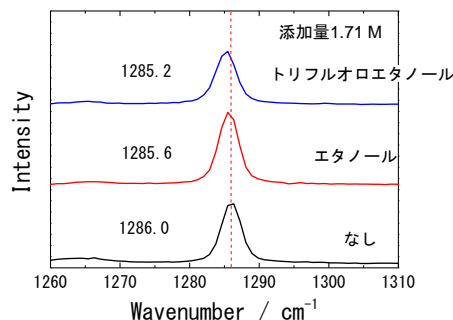


図 3. モディファイヤー添加による CO₂ ラマンスペクトルの変化

(2) 耐圧容器に Fe(acac)₃ 錯体と水素結合供与性モディファイヤーを加え、超臨界二酸化炭素に溶解したのち、角型キャピラリーセルに送り込み、共鳴ラマンスペクトルを測定した。Fe(acac)₃ のラマンスペクトルはモディファイヤー添加量が増えるにつれてピークシフトが大きくなっていった。また、水素結合供与能の異なるモディファイヤーを用いた結果を図 4 に示す。水素結合供与能すなわち pK_a の小さいモディファイヤーほど Fe(acac)₃ のラマンスペクトルのピークシフトが大きくなった。これらの結果は、SC-CO₂ 相中で Fe(acac)₃ とモディファイヤー間で水素結合を介した相互作用が生じていることを示している。また、水素結合供与能が大きいモディファイヤーほど Fe(acac)₃ と強い相互作用を生じていることが分かった。

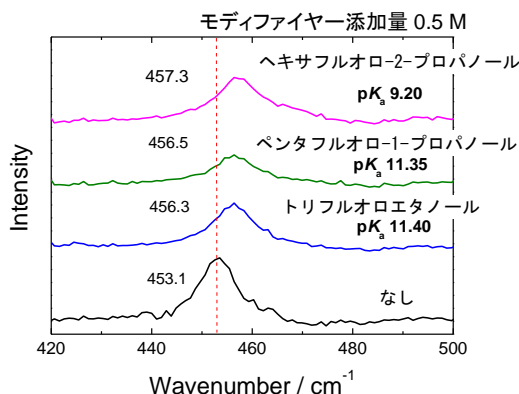


図 4. モディファイヤー添加に伴う Fe(acac)₃ ラマンスペクトルの変化

(3) 得られた結果より、水素結合供与性モディファイヤー添加に伴う金属錯体の超臨界二酸化炭素への溶解度の著しい向上は、モディファイヤー添加による極性などの媒体の性質変化ではなく、水素結合を介した金属錯体-モディファイヤー会合体生成によるものであることが明らかにされた。本研究で開発した装置により、吸光度から SC-CO₂ 相に溶解している分析物の定量、ラマンスペクトルから分析物の構造情報を同時に得ることが可能になった。本装置は、超臨界二酸化炭素相中での溶質とモディファイヤー間の相互作用を検討するうえで有用な分析装置であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計4件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 A. Ohashi, T. Kiminarita, H. Watarai	4. 巻 24
2. 論文標題 Structural Evaluation of the Aggregate of Palladium(II)-Pyridylazophenol Complex at the Heptane-Water Interface by the Centrifugal Liquid Membrane Method	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.	6. 最初と最後の頁 105-111
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.15261/serdj.24.105	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Y. Kimura, S. Lyu, A. Okoshi, K. Okazaki, N. Nakamura, A. Ohashi, T. Ohno, M. Kobayashi, M. Imanishi, S. Takaichi, M. Madigan, Z.-Y. Wang-Otomo	4. 巻 121
2. 論文標題 Effects of Calcium Ions on the Thermostability and Spectroscopic Properties of the LH1-RC Complex from a New Thermophilic Purple Bacterium Allochromatium tepidum	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. B	6. 最初と最後の頁 5025-5032
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.7b03341	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Ohashi, M. Endo, K. Yamagishi, H.-B. Kim	4. 巻 1
2. 論文標題 Measurement of the Aggregates of Anionic Porphyrin with Cationic Surfactants at the Supercritical Carbon Dioxide/Water Interface by Total Internal Reflection Spectroscopy	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Proceedings of The 21th International Solvent Extraction Conference (ISEC2017)	6. 最初と最後の頁 15-19
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 A. Ohashi, T. Kiminarita	4. 巻 28
2. 論文標題 Crystallization of Palladium(II)-Pyridylazophenol Complex at the Liquid-Liquid Interface	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.	6. 最初と最後の頁 in press
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 大橋 朗 ・ 遠藤 真輝 ・ 山岸 康平 ・ 鈴木 智明 ・ 金 幸夫
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素/水界面におけるTPPS会合体生成挙動に及ぼす界面活性剤構造の影響
3. 学会等名 日本分析化学会第67年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 齋藤壮, 黒田智, 大橋朗, 金幸夫
2. 発表標題 第三級アミンを有する8-キノリノールビス体を用いたイオン液体抽出による金属イオンの分離
3. 学会等名 第36回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 A. Ohashi, M. Endo, K. Yamagishi, H.-B. Kim
2. 発表標題 Measurement of the Aggregates of Anionic Porphyrin with Cationic Surfactants at The Supercritical Carbon Dioxide/Water Interface by total Internal Reflection Spectroscopy
3. 学会等名 The 21th International Solvent Extraction Conference (ISEC2017) (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 鈴木智明・山岸康平・遠藤真輝・佐々木崇成・大橋朗
2. 発表標題 カチオン性界面活性剤の構造の違いが超臨界二酸化炭素/水界面でのTPPS会合体生成に及ぼす影響の解明
3. 学会等名 第38回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大橋朗・齋藤壮・黒田智・金幸夫
2. 発表標題 第三級アミンを有する8-キノリノールビス体を用いた第13族元素のイオン液体抽出
3. 学会等名 日本分析化学会第68年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 大橋朗
2. 発表標題 超臨界二酸化炭素抽出系における新規な分離・検出系に関する研究
3. 学会等名 第16回茨城地区分析技術交流会（招待講演）
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考