

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5月28日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21550086

研究課題名（和文） 動的溶媒クラスターの流れ分離分析法の研究

研究課題名（英文）Studies on Separation Analysis Based on Dynamic Flow of Solvent Clusters

研究代表者

田端 正明（TABATA MASAOKI）

佐賀大学・工学系研究科・客員研究員

研究者番号：40039285

研究成果の概要（和文）：

水と有機溶媒の混合物、例えばお酒（水とアルコールの混合物）、は外見上透明で均一のように見えるが、微視的に見ると水分子同士、有機溶媒分子同士が集まってそれぞれが集合体（クラスター）を形成した不均一の混合溶媒である。混合溶媒に物質を溶かすと物質は溶けやすい溶媒クラスターに取り込まれる。混合溶媒中では自ずと物質の化学的特性に応じて分離されている。このようなマイクロ溶媒クラスターの分離機能を用いて、キャピラリー内に試料を流すだけで分離できる分離カラム不要の新しい分離分析法を確立することができた。

研究成果の概要（英文）：Looking at solvent structure on a micro scale for the mixture of water with water-soluble organic solvent, the mixture is not homogeneous but heterogeneous, where water and organic solvent molecules self-assemble to form clusters of water and organic solvents separately. When compounds are dissolved in the mixed solvents, water-soluble compounds dissolve in water solvent clusters and organic compounds in organic solvent clusters. Two components (soluble in water and soluble in organic solvent) are automatically separated in the mixed solvent. Based on this idea new separation method has been established without a separation column by using a small capillary tube.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,800,000	540,000	2,340,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合科学・分離分析

キーワード：分離分析、混合溶媒、溶媒クラスター、イオン液体

1. 研究開始当初の背景

(1)混合溶媒は均一に見えるが微視的には不均一であり、同じ溶媒分子同士が集合した溶媒クラスターを形成していることを溶媒構造の研究から 1998 に発表した。その後、それぞれの溶媒クラスターは選択的に溶質と相互作用（溶媒和）していることを明らかにした。この二つ現象に基づいて、混合溶媒に異なった性質の化合物を溶解すると、それぞれの化合物は溶け易い溶媒のクラスターに選択的に溶媒和され、混合溶媒中では二つの化合物は既に分かれていると提案した。即ち、「溶媒クラスター抽出機構」(2003)である。

しかし、この現象を実際の実験手法として発展させるには 10 年の歳月を経た。

(2)キャピラリーに混合溶媒を流せば、壁面には水クラスターが濃縮され、管の中央部には有機溶媒のクラスターが濃縮されると考え、イオン液体を含む水との混合溶媒をキャピラリーに流すと中性分子が分離された (2008)。

(3)しかし、この研究で用いたイオン液体の濃度は 1 M 以下でも十分に分離機能を示すことが明らかになったので、細管の壁面への水の溶媒クラスターだけでは説明できない。それ以外の溶媒クラスターの動的揺らぎが流れ分離分析に寄与していると考えられるようになった。

2. 研究の目的

本研究では(1)溶媒の種類による溶媒クラスターの生成の実験的証拠を得、(2)高分子共存下や高分子イオン液体での溶媒クラスターの生成の促進を確認し、(3)これに基づいて中性有機分子や金属イオンや無機陰イオンの流れ分離分析法の確立することである。このようにして本研究は溶媒クラスターに着目した新しい流れ分離分析法を確立し、「マイクロ溶媒クラスター抽出機構」の一般化を図ることを目的としている。

3. 研究の方法

(1)混合溶媒、特にイオン液体、におけるマイクロ溶媒クラスターの生成を種々の条件（混合溶媒の種類と組成、塩類、温度）で中性子小核散乱と広角 X 線散乱法の測定により測定する。

(2)イオン液体を含む溶液に高分子を加えると、分離が向上することを既に見出したので、高分子を含むイオン液体と高分子だけの溶液の中性子小核散乱実験と広角 X 線散乱の実験をそれぞれ行う。これより、高分子を加えた時の溶媒クラスターの成長を確認する。

(3) イオン液体に種々の水溶性高分子、PVP、

界面活性剤(SDS, CTAB, Triton-X)、セルロース、ポリ(N-イソプロピリアクリルアミド)を添加して中性有機分子を分離する。

4. 研究成果

(1)イオン液体の溶媒クラスターの生成

日本原子力機構, SANS-U 分光器を用いてイオン液体(C(n)mim⁺X⁻、1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムハロゲン化物)と水との混合物の中性子小角散乱の測定を行った。アルキル基鎖長=4, 8, X=Cl, Br, TfO である。図 1 に示すように、いずれの陰イオンに対しても溶媒クラスターの生成は観測されなかった。一方、C4mim⁺BF₄⁻ではイオン対に生成と nm スケールでの濃度揺らぎが観測された。このことは以下に述べるように、イオン液体の分離能が C4mim⁺BF₄⁻で最大となったことと一致した。

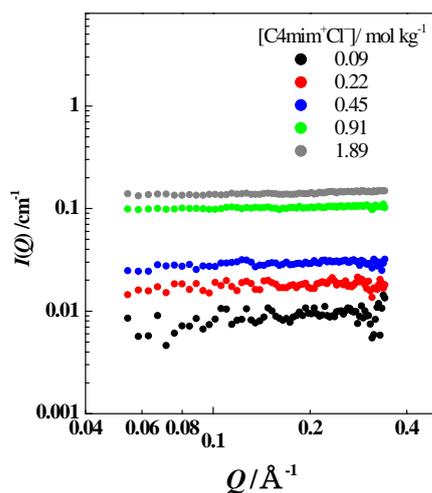


図 1. [C₄mim⁺Cl⁻]/D₂O の小角散乱

(2)高分子のイオン液体 C8mim⁺Br⁻では濃度揺らぎが観測された(図 2)。しかも濃度が高い時は“山形”になっているので、イオン液体自身がミセルを形成していると考えられる。25個のイオン液体分子が会合し、内側にはオクチル基が、外側にはイミダゾリウム基が配置した可溶性ミセルを形成している。外側の水の密度がバルクの値と変わらないので、かなり水を含んでいると考えられる。ポリマー-PVP を含むイオン液体ではポリマー自身の会合は観測されたが、イオン液体分子による高分子の会合への影響は小さかった。しかし、PNIPAm ではイオン液体を添加すると高分子の相関長はすこし大きくなった。SANS により高分子とイオン液体の濃度揺らぎは著しくは観測されなかったが、イオン液体と水との混合溶媒の粘度はイオン液体の

鎖長の長さと高分子濃度に依存した。

さらに、イオン液体 ([C₄mim]⁺Cl⁻, [C₄mim]⁺Br⁻, [C₄mim]⁺BF₄⁻) と水との混合溶媒の融点はイオン液体が 0.1mol 分率でそれぞれ、-20.2 °C、-16.6 °C、-1.5°Cであった。即ち[C₄mim]⁺BF₄⁻が一番マイクロ相分離が起きていることが明らかになった。

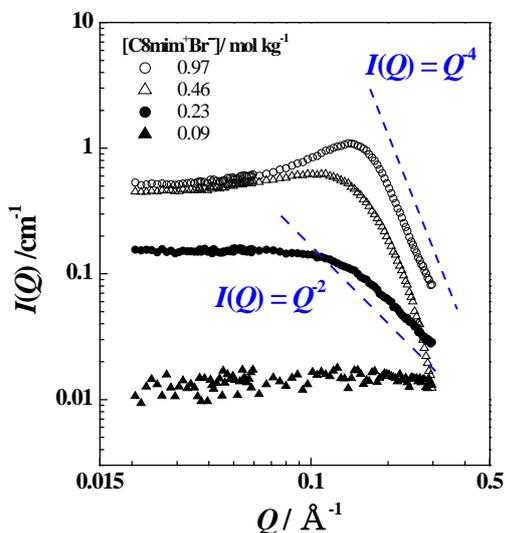
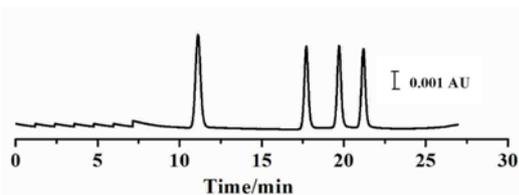


図2. [C₈mim⁺Br⁻]/D₂Oの小角散乱

(3) イオン液体 (1 M C₄MIM⁺Cl⁻) に高分子 (NiPAM) を添加し、4 種の中性フェノール (2-naohtol, phenol, 4-chlorophenol, 4-nitrophenol) の分離を行った。極性が高い分子ほど溶出速度が遅くなった。理論段数は 15 万から 70 万にも達した。



高分子がないとこのような分離は達成されなかった。また、高分子イオン液体 (C₁₀MIM⁺Cl⁻) を用いると、ほかの高分子を加えなくても同等の分離が達成された。

(4) まとめ

①イオン液体と水との混合溶媒を用いて、中性分子のフェノール類を分離できた。
②分離能は疎水性のイオン液体 (C₄BMIM⁺BF₄⁻) や高分子イオン液体 (C₁₀MIM⁺Cl⁻) で増大した。
③中性子小角散乱の実験より C₄BMIM⁺BF₄⁻はマイクロ相分離が確認されたが、ほかの陰イオン (Cl⁻, Br⁻, TfO⁻) では明確な違いが見られなかった。高分子共存下では、高分子の凝集とイオン液体による凝集体の体積増がみられた。

④これに比べて、混合溶媒の融点は明確な違いが表れ、マイクロ相分離が起きていることが明らかとなった。

このようにして混合溶媒中にマイクロ溶媒クラスターの生成が確認され、それが化合物の分離を促進していることが明らかになった。これらは、2010 年 12 月ハワイでの Pacificchem で招待講演として発表した Capillary flow separation using aqueous mixed solvents of ionic liquid: Effects of water-soluble polymers, M. Tabata, K. Fujui, C. Chiraporn.

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)

(1) Md. Kutubi and Masaaki Tabata, Direct Measurement of Equilibrium Constants for Water-soluble Porphyrin with Copper(II) and Cobalt(II) by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV), *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 査読有り、2012, online first.

DOI 10.1142/S1088424612004550

(2) Nanda Gunawardhana, Nanda Gunawardhana, Shingo Homi and Masaaki Tabata, Efficient DNA Cleavage Induced by RhIII(TMPyP)⁵⁺ in the Presence of Ascorbic Acid, *International Journal of Chemistry*, 査読有り、2012, in press. DOI 10.5539

(3) Nanda Gunawardhana and Masaaki Tabata, Reductively Induced Catalytic DNA Cleavage of Water Soluble RhIII-Br8TMPyP, 査読有り、*Catalysis Letters*, 査読有り、

141/12, 2012, 1803-1807. DOI 10.1007/s10562-011-0718-8.

(4) Midori Yasuda, Masaki Tabata, Chika Matsuda他3名, Effects of metal ions (Cu²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺) on HPLC analysis of catechins, *Food Chemistry*, 査読有り、133, 2012, 518-525. DOI

10.1016/j.foodchem.2012.01.018

(5) K. Fujii, T. Takamuku, Experimental Evidences for Molecular Origin of low-Q peak in Neutron/X-ray Scattering of 1-Alkyl-3-methylimidazolium

bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids, *J. Chem. Phys.* 査読有り、135, 2011, 244502-1-10. DOI 10.1063/1.3672097

(6) T. Takamuku, Solvation Properties of Aliphatic Alcohol-Water and Fluorinated Alcohol-Water Solutions for Amide Molecules Studied by IR and NMR Techniques, *J. Solution Chem.* 査読有り、40, 2011, 2046-2056. DOI

10.1007/s10953-011-9773-4.

(7) T. Shimomura, T. Takamuku, Clusters of Imidazolium-based Ionic Liquid in Benzene Solution, *J. Phys. Chem. B*, 査読有り、115, 2011, 8518-8527. DOI 10.1021/jp203422z.

(8) N. Gunawardhana; M. Tabata, A convenient and eco-friendly way to synthesis Pt(II)-and Pd(II)-porphyrins in ionic liquids by microwave activation, *Environmental Communication Letters*, 査読有り、2011, online first.

(8) 高椋利幸、溶媒特性をつくり出す分子間相互作用のミクروسコピックな観測、電気化学会第78回大会 (招待講演)、2011年3月29日、横浜

(9) T. Shimomura, T. Takamuku, Effects of Alkyl-chain Length on Mixing State of Imidazolium-based Ionic Liquid-Methanol Solutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 査読有り、12, 2010, 12316-12324.

(10) T. Takamuku, Solvation of the Amphiphilic Diol Molecule in Aliphatic Alcohol-Water and Fluorinated Alcohol-Water Solutions, *J. Phys. Chem. B*, 査読有り、114, 2010, 4252-4260.

〔雑誌論文〕(計 15 件)

〔学会発表〕(計 20 件)

(1) 高椋利幸、イミダゾリウム系イオン液体と分子性液体の混合に関する分子論的研究、電気化学会第79回大会(依頼講演)、2012年3月29日、浜松市。

(2) 高椋利幸、SANS法でみる分子性液体中におけるイオン液体の会合体形成、第3回中性子小角散乱解析法研究会(招待講演)、2012年2月28日、大阪府。

(3) Midori Yasuda, Chika Matsuda, Ayumi Ohshiro, Kuniyo Inouye, Masaaki Tabata, EFFECTS OF METAL IONS (Cu^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}) ON HPLC ANALYSIS OF CATECHINS, International Congress on Analytical Sciences, 2011, 京都市。

(4) 原慎宏樹, 高椋利幸, ^7Li , ^{23}Na NMR法で観測した塩化アルカリ塩誘起によるアセトニトリル-水混合溶液の相分離、第34回溶液化学シンポジウム、2011年11月16日、名古屋市。

(5) 松村 竹子・増田 嘉孝・中島 理一郎・田端 正明・山下 文子・鶴飼 佑輝・田畑 英恒・清水 尚登、マイクロ波エネルギーによる発光錯体の高速、高効率合成とその分析評価、日本分析化学会第60年会、2011年9月14-16日、名古屋市。

(6) M. Tabata; K. Fujii; C. Thiraporn, Capillary flow separation using aqueous mixed solvents of ionic liquids,

PACIFICHEM 2010 (招待講演), 15-20, Dec., 2010, Hawaii, USA.

(7) 高椋利幸、X線および中性子散乱によるミクロからメゾスケールにおける溶液構造の研究、第33回溶液化学シンポジウム(招待講演)、2010年11月17日、京都。

(8) M. Tabata; K. Fujii; C. Thiraporn, Effects of water-soluble polymers on a capillary flow analysis using aqueous mixed solvents, The 16 International Conference on Flow Injection Analysis, 25-30 Apr., 2010, Thailand.

(9) 田端正明、分離試薬としてのイオン液体、水溶性有機溶媒、日本分析化学会第58年会、2009年9月24-26日、北海道、札幌。

〔図書〕(計1件)

錯体の溶液化学、横山、田端編、三共出版、2012.5月

〔産業財産権〕

○出願状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

出願年月日:

国内外の別:

○取得状況(計0件)

名称:

発明者:

権利者:

種類:

番号:

取得年月日:

国内外の別:

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田端 正明 (TABATA MASA AKI)

佐賀大学・工学系研究科・客員研究員

研究者番号: 40039285

(2) 研究分担者

高椋利幸 (TAKAMUKU TOSHIYUKI)

佐賀大学・工学系研究科・准教授

研究者番号: 70291838

(3) 連携研究者

()

研究者番号: