

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25年 5月27日現在

機関番号：16101

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550075

研究課題名（和文）ポリエーテルによる包摂とイオン会合との相乗効果に基づく
水系分離分析法の開発研究課題名（英文）Development of Aquatic Analytical Separation under Synergistic
Effect of Inclusion with Polyether and Ion-Association Reaction

研究代表者

高柳 俊夫（TAKAYANAGI TOSHIO）

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス研究部・教授

研究者番号：50263554

研究成果の概要（和文）：本研究では環状ポリエーテル及びポリエーテル系の非イオン界面活性剤を用い、ポリエーテルの分子認識能、疎水性の双方の機能を水系溶媒中でのイオン会合反応と相乗的に活用した。擬均一系水溶液で分離分析を行うためにキャピラリー電気泳動法を活用し、フェニルアルキルアンモニウムの包摂反応、アルキルピリジニウム、アルキルイミダゾリウムのミセル結合反応を解析した。また、環状ポリエーテルの包摂によるアルカリ金属イオンの疎水性増加をテトラフェニルボレート系イオンとの水溶液内イオン会合反応で実証した。

研究成果の概要（英文）：Molecular recognition and hydrophobicity of polyether were synergistically utilized in an aqueous solution using cyclic polyethers and polyether-type nonionic surfactants. Capillary zone electrophoresis was adopted in this study to perform analytical separation in pseudo-homogeneous aqueous solution. Binding equilibria were investigated on phenylalkylammonium ion to polyether, as well as on alkylpyridinium and alkylimidazolium ions to the nonionic surfactant micelle. Development of hydrophobicity of alkali metal ions by inclusion with cyclic polyether was also proved on ion-associability with tetraphenylborate ions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	900,000	270,000	1,170,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	1,200,000	360,000	1,560,000
総計	3,000,000	900,000	3,900,000

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：分離分析，分子間相互作用，キャピラリー電気泳動，ポリエーテル，フェニルジアンモニウム，アルキルピリジニウムイオン，テトラフェニルボレート

1. 研究開始当初の背景

クロマトグラフィー，電気泳動等の各種分離分析では，分離機能向上のための相互作用試薬の開発が活発である。分離を目的とする標的物質に利用可能な相互作用試薬の開発は，種々の分子認識能を意図したものであり，分子認識に関わる基本的な概念とそれを支持する基礎的な平衡反応，平衡定数のデータ

が，精密な分離分析を設計する上で必要不可欠な情報となる。

クラウンエーテルに代表される環状ポリエーテルはサイズ認識能を有し，また，非環状の長鎖ポリオキシエチレン基を有するポリエーテルはアルカリ金属イオンやアルカリ土類金属イオンを巻き込んでイオンの疎水性を増加させる。本研究では，このような

ポリエーテルの機能を水溶液内でのイオン会合反応と協同的に作用させて、キャピラリー電気泳動法との結合により水系分析化学として活用する研究を着想した。

2. 研究の目的

(1) クラウンエーテルはその空孔サイズに応じて分子を認識するので、キャピラリー電気泳動法の電気泳動移動度を解析に用いる手法により、水溶液中でのサイズ・形状の選択律に関する研究を進めた。

(2) ポリエーテル部位を有する非イオン界面活性剤を用い、擬均一系で擬似有機相として機能するミセルの特性を検討した。ミセルは分子集合体であり、「擬似有機相」として捉えた場合には水相-有機相間の分配反応に基づく解析、「物質」あるいは「媒体」として捉えた場合には結合反応に基づく解析となる。ミセル系が有機溶媒と異なる点は、ミセルが無電荷物質あるいは電荷が中和された会合体に加えて、イオン性物質も取り込むことが可能である点に特徴を有する。各種イオン性物質の結合解析により、ポリエーテル系界面活性剤ミセルの選択律を明らかにすることを目的とした。

(3) ポリエーテルによる包摂現象と水溶液内イオン会合反応の相乗的な作用を活用することを目的として、アルカリ金属イオンを包摂したポリエーテルを水溶液中でのイオン会合試薬として利用する研究を進めた。

(4) その他にも、均一水溶液系を対象として、分離分析法であるキャピラリー電気泳動法の特徴を活用する反応解析・分離定量法開発に関する研究を展開した。

3. 研究の方法

本研究では、水溶液内での各種平衡反応の解析に、キャピラリー電気泳動法における電気泳動移動度の変化を用いた。平衡反応に伴う電気泳動移動度の変化を、イオン会合反応を例として模式的に図1に示した。

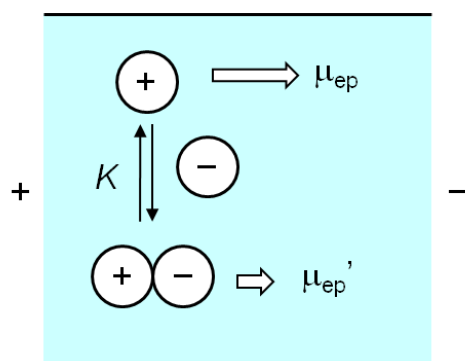


図1 平衡反応に伴う電気泳動移動度の変化

(1) クラウンエーテルの包摂現象に関して、芳香環を有するアミンをモデル物質としてとりあげ、キャピラリー電気泳動法の移動度測定によりその包摂現象を解析した。フェニルアルキルアンモニウムイオンがクラウンエーテルに包摂されると、包摂体の見かけの分子量が大きくなるために電気泳動移動度が減少する現象を解析に用いる手法である。

(2) ポリエーテル系の非イオン界面活性剤ミセルをナノサイズの擬似有機溶媒、疎水性分配の反応媒体として用いる研究では、アルキルピリジニウム、アルキルイミダゾリウムのミセル結合反応を例として取り上げて解析した。ミセル結合反応においても、結合反応により対象物質である陽イオンの電気泳動移動度が減少する現象を解析に用いた。

(3) アルカリ金属イオンを包摂したクラウンエーテルをイオン会合試薬として用い、ポリエーテルの包摂現象とイオン会合反応を相乗的に活用する研究では、テトラフェニルボレート系、ジピクリルアミネート系陰イオンとのイオン会合反応を検討した。基準となるアルカリ金属イオン-試料陰イオンとのイオン会合平衡に対して、クラウンエーテル錯体-試料陰イオンのイオン会合反応における平衡定数の増加から相乗的な効果を調査した。

(4) キャピラリー電気泳動法の分離分析としての機能を活用し、酸解離定数の解析を行った。分離分析の機能を有しているため、分析試料中の妨害物質が目的物質から分離される利点、測定中に分解しても目的物質が残存・検出できれば解析できる特徴を活用する解析法である。酸性溶液中で易分解性のテトラプロモフェノールフタレインエチルエステルの酸解離平衡を解析した。

4. 研究成果

(1) 環状ポリエーテルに 18-クラウン-6-エーテルを用いて、各種アンモニウムイオンの包摂定数をキャピラリー電気泳動法により決定した。フェニルアルキルアンモニウムの包摂ではアルキル鎖長の伸長とともに包摂定数が大きくなり、サイズ認識に加えて水溶液媒中における疎水性相互作用が示唆された。(雑誌論文②) 分離分析の観点からは、環状ポリエーテルを用いることで、キャピラリー内壁への吸着を抑制することができた。また、 σ 、 m 、 p -フェニレンジアンモニウムの包摂平衡を解析したところ、三種類のフェニレンジアンモニウムの中では、 p -フェニレンジアンモニウムで大きな包摂定数が得られた。 σ -フェニレンジアンモニウムでは、隣接するアンモニウム基によりクラウンエーテルの包

摂は立体障害をうけると予想され、本法では解析できないほど小さな包摂定数であった。

(2) ポリエーテル部位を有する界面活性剤ミセルを分配反応場として用いる研究では非イオン性のBrij 58 ミセルを用い、結合反応を調べる物質としてアルキルピリジニウムイオン（雑誌論文①）、アルキルイミダゾリウムイオン（雑誌論文⑧）を採り上げ、電気泳動移動度の変化から結合定数を決定した。アルキル基の伸長に伴う疎水性の増加から結合定数は増加したが、これら陽イオンでは同程度の分子サイズを有する陰イオンよりも結合定数が小さいことがわかった。ポリエーテル部位の分子認識能を考えると、ミセル中のポリエーテル部位が泳動液中のナトリウムイオンを包摂しているために、分析対象の陽イオンとイオン交換されにくいと説明される。一方、陰イオンは緩やかにミセルに結合しているために分析対象の陰イオンと交換しやすいと考えられる（図1）。陽イオン、陰イオンは以上の結合選択律により結合定数に差異が発現したものと考察した。

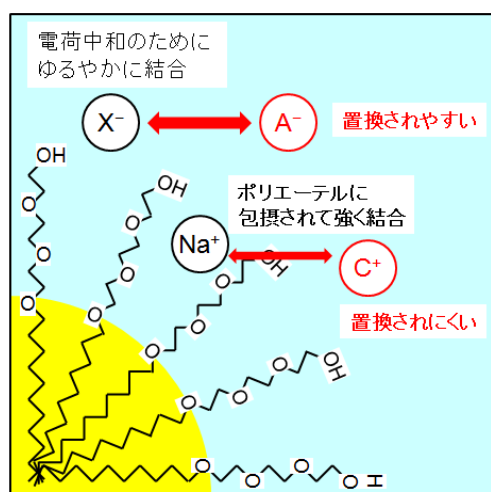


図2 ポリエーテル系非イオン界面活性剤ミセルへの結合選択律

(3) アルカリ金属イオンを包摂したクラウンエーテルとのイオン会合反応の研究では、テトラフェニルボレート系陰イオン（図3）とのイオン会合試薬として K^+ -18-クラウン-6エーテル錯体を用いて包摂作用とイオン会合反応の相乗作用を検討した。クラウンエーテルによるアルカリ金属イオンの包摂現象に基づく疎水性増加により、テトラフェニルボレート系陰イオンとのイオン会合性は増加した。この研究の過程において、テトラフェニルボレート類が水溶液内でのイオン会合反応に伴い分解する現象を見出し、疎水性の高い陽イオンで特に分解が促進された。これまでに酸性領域でのテトラフェニルボレ

ート類の分解は報告されているが、イオン会合反応に伴う分解現象は新たな発見である。

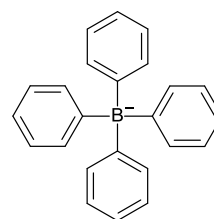


図3 テトラフェニルボレートイオン

また、ジピクリルアミネートイオン（図4）とアルカリ金属-クラウンエーテル錯体との反応では、 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , 及び第四級アンモニウムイオンとのイオン会合性に劇的な変化はなく、 K^+ の沈殿選択性、抽出選択性には水溶液内イオン会合性以外の因子が作用していることが推察された。対陽イオンとしてのアルカリ金属イオンを、18-クラウン-6-エーテルによりクラウンエーテル錯体として用いたところ、 Na^+ , K^+ , Cs^+ 錯体でジピクリルアミネートイオンとのイオン会合性が高まり、錯形成による疎水性向上の効果が確認された。なお、クラウンエーテルの錯形成能は弱いので水溶液中には遊離のアルカリ金属イオンとクラウンエーテル錯体との二種類の陽イオン種が存在するが、本研究で二種類の陽イオンが混在する系での解析に初めて成功した。

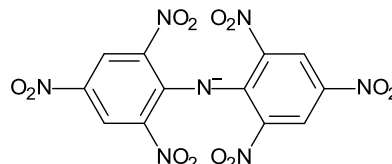


図4 ジピクリルアミネートイオン

(4) キャピラリー電気泳動法の分離分析を活用するその他の研究として、以下の研究を行った。

実際の分離分析法として、ポリアミンの誘導体化による定量法を確立した。サリチルアルデヒド-5-スルホン酸を誘導体化試薬として用いることで、ポリアミンに負電荷と紫外吸収特性を与え、キャピラリー電気泳動法により分離分析を行った。（雑誌論文⑩）スペルミン、スペルミジンを始めとする各種ポリアミンの分離分析、植物試料中のアミン類の分離定量に成功した。

また、テトラブプロモフェノールフタレインエチルエステル（TBPE, 図5）の酸解離定数を決定した。（雑誌論文⑨）TBPEは疎水性の高い1価陰イオンであり、各種イオン会合反応で利用されているが、酸性溶液中で徐々に分解してしまうために、その酸解離定数を決定することができなかった。徐々に分解する物質はキャピラリー電気泳動で主平衡の

シグナルから分離される，分離分析の特徴を活用した研究である．分光法を始めとしてこれまでの手法では解析が不可能であった酸解離平衡に関して，酸解離定数として $pK_a = 3.47$ を決定することができた．

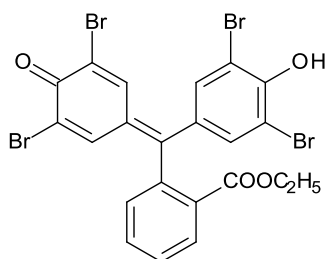


図5 テトラブromoフェノールフタレインエチルエステル

二次元構造を有するグラフェンの分離分析を目的として，ドデシルベンゼンスルホン酸イオンを疎水性ミセル媒体として用いるミセル動電クロマトグラフィーにより，グラフェンと欠損を有する酸化グラフェンとの分離分析に成功した．通常用いられる SDS ミセルではグラフェンの凝集を避けなかったことから，ドデシルベンゼンスルホン酸イオンとグラフェンとの間の芳香環相互作用がミセル溶液中でのグラフェンの単分子分散に寄与していると考察した．

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 10 件)

- ① G. Inoue, T. Kaneta, T. Takayanagi, J. Kakehi, H. Motose, T. Takahashi, Determination of polyamines in *Arabidopsis thaliana* by capillary electrophoresis using salicylaldehyde-5-sulfonate as a derivatizing reagent, *Anal. Methods*, 査読有, Vol.5, No.11, 2013, 2854-2859 doi: 10.1039/C3AY26360F
- ② T. Takayanagi, A. Tabara, T. Kaneta, Determination of Acid Dissociation Constant of Degradable Tetrabromophenolphthalein Ethyl Ester by Capillary Zone Electrophoresis, *Anal. Sci.*, 査読有, Vol.29, No.5, 2013, 547-552 doi: 10.2116/analsci.29.547
- ③ 高柳俊夫, 生田愛有美, キャピラリーゾーン電気泳動法による 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムイオンの非イオン界面活性剤ミセルへの結合反応解析, *分析化学*, 査読有, Vol.61, No.7, 2012, 649-654 doi: 10.2116/bunsekikagaku.61.649
- ④ E. Punrat, S. Chuanuwatanakul, O. Chailapakul, T. Takayanagi, T. Kaneta, S. Motomizu, Determination of Arsenic (III) by Sequential Injection/Anodic Stripping Voltammetry (SI/ASV) Using In-situ Thin Film-Modified Screen-Printed Carbon Electrode (SPCE), *J. Flow Injection Anal.*, 査読有, Vol.29, No.1, 2012, 11-16 <http://jafia.kyushu-u.ac.jp/japanese/index.html>
- ⑤ T. Takayanagi, T.-H. Han, M. Oshima S. Motomizu, Spectrophotometric Flow Injection Analysis of Chromium(VI) Coupled with On-line Solid-phase Extraction with Anion-exchange Resin Cartridge Column, *J. Flow Injection Anal.*, 査読有, Vol.28, No.2, 2011, 124-129 <http://jafia.kyushu-u.ac.jp/japanese/index.html>
- ⑥ M. Nakaya, M. Oshima, T. Takayanagi, S. Motomizu, H. Yamashita, Sensitive fluorimetric flow injection analysis for fluoride ion with a novel reagent, 2',7'-dichlorofluorescein di-*tert*-butyldimethylsilyl ether, *Talanta*, 査読有, Vol.84, No.5, 2011, 1361-1365 doi: 10.1016/j.talanta.2011.03.081
- ⑦ T. Takayanagi, K. Hojyo, F. Iwami, S. Motomizu, Determination of Aluminum in Water Samples and Its Speciation Approach by Fluorophotometric Flow Injection Analysis with 8-Quinolol Coupled with Micelle Sensitization, *J. Flow Injection Anal.*, 査読有, Vol.27, No.2, 2010, 152-157 <http://jafia.kyushu-u.ac.jp/japanese/index.html>
- ⑧ 神崎啓之, 高柳俊夫, ルミノール化学発光を検出法とするシーケンシャルインジェクション分析における錯化剤および界面活性剤の増感効果, *分析化学*, 査読有, Vol.59, No.8, 2010, 715-719 doi:10.2116/bunsekikagaku.59.715
- ⑨ 井上源貴, 高柳俊夫, キャピラリーゾーン電気泳動法による 18-クラウン-6 とフェニルアルキルアンモニウムの錯形成反応の解析, *分析化学*, 査読有, Vo.59, No.8, 2010, 709-713 doi:10.2116/bunsekikagaku.59.709
- ⑩ T. Takayanagi, A. Ikuta, S. Motomizu, Weak Binding of *N*-Alkylpyridinium Ions to Nonionic Surfactant Micelles

As Studied by Capillary Zone Electrophoresis, Anal. Sci., 査読有, Vol.26, No.5, 2010, 625-627
doi:10.2116/analsci.26.625

〔学会発表〕(計 25 件)

- ① 高柳俊夫, 電気泳動移動度測定による結合特性解析からみたポリエーテル系非イオン界面活性剤ミセルのイオン交換能, 第 28 回日本イオン交換研究発表会, 2012.10.18, 東京工業大学 (東京)
- ② T. Kaneta, G. Inoue, T. Takayanagi, J. Kakehi, H. Motose, T. Takahashi, Determination of Polyamines in *Arabidopsis* by Capillary Electrophoresis using Salicylaldehyde-5-sulfonate as a Derivatizing Reagent, ITP 2012, 2012.10.3, Baltimore Inner Harbor (Maryland, USA)
- ③ 高柳俊夫, グリーン分析化学を実現するフローインジェクション分析, 日本分析化学会第 61 年会, 2012.9.19, 金沢大学 (金沢市)
- ④ Le Thi Xuan Thuy, 藪谷智規, 高柳俊夫, 安澤幹人, γ -ポリグルタミン酸を用いる活性炭微粒子の浮遊回収, 第 72 回分析化学討論会, 2012.5.20, 鹿児島大学 (鹿児島市)
- ⑤ 東谷直樹, 高柳俊夫, 金田隆, キャピラリー電気泳動法によるテトラフェニルボレート誘導体と一価陽イオンの水溶液内イオン会合解析, 第 72 回分析化学討論会, 2012.5.19, 鹿児島大学 (鹿児島市)
- ⑥ 金地啓介, 高柳俊夫, 金田隆, 二波長検出キャピラリー電気泳動法によるタンパク質の標識効率の評価, 第 72 回分析化学討論会, 2012.5.19, 鹿児島大学 (鹿児島市)
- ⑦ 高柳俊夫, 化学的な分離分析法を活用する物性分析, 徳島大学工業会 T&E 会, 2012.1.21, 徳島大学 (徳島市)
- ⑧ 高柳俊夫, イオン種の電気泳動移動度測定に基づく迅速な溶液内平衡物性の解析, 徳島地区分析技術懇談会, 2012.1.20, 徳島大学 (徳島市)
- ⑨ E. Punrat, T. Takayanagi, S. Chuanuwatanakul, T. Kaneta, S. Motomizu, O. Chailapakul, Determination of Arsenic(III) by Sequential Injection-Anodic Stripping Voltammetry Using Thin Film-Modified Screen-Printed Carbon Electrode, 第 49 回フローインジェクション分析講演会, 2011.12.3, 徳島大学 (徳島市)
- ⑩ 高柳俊夫, キャピラリーゾーン電気泳動法による速度論反応共存下での迅速な平衡反応の解析, 第 31 回キャピラリー電気泳動シンポジウム, 2011.11.9, 慶應大学鶴岡キャンパス (鶴岡市)
- ⑪ 井上源貴, 金田隆, 高柳俊夫, サリチルアルデヒド-5-スルホン酸を誘導体化試薬として用いたキャピラリーゾーン電気泳動法によるポリアミンの分離定量, 日本分析化学会第 60 年会, 2011.9.14, 名古屋大学 (名古屋市)
- ⑫ 田原彩裕美, 高柳俊夫, キャピラリーゾーン電気泳動法の電気泳動移動度測定によるテトラプロモフェノールフタレイン類の酸解離定数の決定, 日本分析化学会第 60 年会, 2011.9.14, 名古屋大学 (名古屋市)
- ⑬ 銀叶, 韓天華, 樋口慶郎, 高柳俊夫, 大島光子, 本水昌二, ミニカラム濃縮捕集/オンライン吸光検出法による微量重金属の定量, 日本分析化学会第 60 年会, 2011.9.14, 名古屋大学 (名古屋市)
- ⑭ T. Takayanagi, T.-H. Han, M. Oshima, S. Motomizu, Spectrophotometric Flow Injection Analysis of Chromium (VI) Coupled with On-line Solid-phase Extraction with Anion-exchange Resin Cartridge, ICAS2011, 2011.5.26, Kyoto International Conference Center (Kyoto)
- ⑮ K. Ueda, T. Takayanagi, Ion-association Analysis of Tetraphenylborate Ions by Capillary Zone Electrophoresis, ICAS2011, 2011.5.25, Kyoto International Conference Center (Kyoto)
- ⑯ T. Takayanagi, H. Kanzaki, Extraction of Constituent Spectra by Multivariate Analysis of Color Reactions on Acid-base Indicators, ICAS2011, 2011.5.24, Kyoto International Conference Center (Kyoto)
- ⑰ T. Takayanagi, M. Nakaya, H. Yamashita, M. Oshima, S. Motomizu, Fluorimetric Flow Injection Analysis of Fluoride Ion with Alkylsilylated Fluoresceins, PACIFICHEM 2010, 2010.12.19, Hawaii Convention Center (Hawaii, USA)
- ⑱ T. Takayanagi, A. Ikuta, Binding and distribution analyses of organic cations to nonionic surfactant micelles in an aqueous solution through the changes in electrophoretic mobility, PACIFICHEM 2010, 2010.12.16, Hawaii Convention Center (Hawaii,

USA)

- ⑲ 高柳俊夫, 溶液内反応の平衡論研究におけるキャピラリーゾーン電気泳動法の活用, 第 30 回キャピラリー電気泳動シンポジウム, 2010.11.15, 長良川国際会議場 (岐阜市)
- ⑳ 神崎啓之, 高柳俊夫, 酸塩基指示薬の混合可視吸収スペクトルの多変量解析による酸型塩基型スペクトルの抽出, 2010 年日本化学会西日本大会, 2010.11.6, 熊本大学 (熊本市)
- ㉑ 高柳俊夫, キャピラリーゾーン電気泳動法を用いる溶液内平衡解析, 2010 年日本化学会西日本大会, 2010.11.6, 熊本大学 (熊本市)
- ㉒ 城市康隆, L. Hakim, 樋口慶郎, 高柳俊夫, 本水昌二, コンピュータ制御流量比フロー法による酸塩基滴定, 日本分析化学会第 59 年会, 2010.9.15, 東北大学(仙台市)
- ㉓ 韓天華, 大島光子, 本水昌二, 高柳俊夫, 陰イオン交換樹脂を用いた自動前処理濃縮を併用するクロム(VI)のフローインジェクション吸光光度定量, Separation Sciences 2010, 2010.8.31, 幕張メッセ (千葉市)
- ㉔ 高柳俊夫, 赤井美穂, 井上源貴, リテンションファクターと電気泳動移動度からみた 18-クラウン-6-エーテルによるカテコールアミン誘導体の包摂現象とイオン対分配, 第 71 回分析化学討論会, 2010.5.16, 島根大学 (松江市)
- ㉕ 井上源貴, 高柳俊夫, キャピラリー電気泳動法による 18-クラウン-6-エーテルによるフェニレンジアミン位置異性体の包摂選択性の解析, 第 71 回分析化学討論会, 2010.5.15, 島根大学 (松江市)

[その他]

ホームページ等

<http://www.chem.tokushima-u.ac.jp/B1/index.html>

<http://pub2.db.tokushima-u.ac.jp/ERD/person/241977/profile-ja.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

高柳 俊夫 (TAKAYANAGI TOSHIO)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・教授

研究者番号：50263554

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者

金田 隆 (KANETA TAKASHI)

岡山大学・大学院自然科学研究科・教授

研究者番号：20243909

藪谷 智規 (YABUTANI TOMOKI)

徳島大学・大学院ソシオテクノサイエンス
研究部・准教授

研究者番号：80335786