

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2007～2008

課題番号：19350041

研究課題名（和文）溶媒クラスター抽出分離分析法の創成

研究課題名（英文）Study on Solvent Micro-Cluster Extraction and Separation Method

研究代表者

田端 正明（TABATA MASAOKI）

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号：40039285

研究成果の概要：

本研究の目的は混合溶媒中のマイクロな不均一溶媒クラスターの生成とその選択的溶媒和に基づいて、新しい分離カラム不要の流れ分離分析法を構築することである。混合溶媒の種類と組成を変えて実験した結果、水とイオン液体の混合溶媒が最適な分離溶媒であることが分かった。中でも長鎖イオン液体と水との混合溶媒では4種のフェノール化合物をキャピラリーに流すだけで、数万の理論段数で分離が可能となった。新しい分離機能を持つ流れ分析法の始まりである。

交付額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|--------|------------|-----------|------------|
| 2007年度 | 7,500,000 | 2,250,000 | 9,750,000 |
| 2008年度 | 5,800,000 | 1,740,000 | 7,540,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 13,300,000 | 3,990,000 | 17,290,000 |

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合領域・分析化学

キーワード：分離分析、カラムレス分離分析、混合溶媒、イオン液体、溶媒クラスター

1. 研究開始当初の背景

混合溶媒はマイクロなスケールで見れば不均一で溶媒クラスターを形成していることを中性子小角散乱の実験で明らかにした。また、混合溶媒の選択的溶媒和を分光光度法で明らかにした。この二つの混合溶媒の特性に基づいて、「マイクロ溶媒クラスター抽出機構」を提案した。即ち、水と水溶性有機溶媒の混合溶媒に数種の化合物を溶かすと、水に溶ける化合物は水分子のクラスターへ、有機溶媒に溶けやすい化合物は有機溶媒のクラスターへ選択的に溶解する。混合溶媒に数種の化合物を溶かすと化合物の溶解度の差により

既に化合物は分かれて溶解している。この分離現象を実際の流れ分離分析法として確立できないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究の目的は「マイクロ溶媒クラスター抽出機構」を新しい分離分析法として具体化することである。分離カラムのない微小空間（例えばキャピラリー）に試料を注入し、送液するだけで、化学種の分離を行う、新しい流れ分離分析法を創生することである。

3. 研究の方法

「マイクロ溶媒クラスター抽出機構」による分離はできるだけ小さな局所場を必要とするので、マイクロあるいはナノチューブの環境で達成される。分離分析法として具体化するために、キャピラリーに混合溶媒を注入して管内で混合溶媒のマイクロ溶媒クラスターを成長させ、その生成条件（混合溶媒の種類と組成、塩類、温度）、超微量の試料注入のためのナノインジェクターの開発、超微量の高感度検出法及び分離効率の向上とバックグラウンドの安定性について研究した。

4. 研究成果

本研究は新しい装置の組み立て、特に nL の試料注入法と分離条件の最適化より成る。

(1) 装置の組み立てと分離条件の設定を実施

手作り T 字型スプリッターとマイクロシリンジを用いて、nL の試料注入でも精度よく検出できるように装置配列の最適化を行った(図 1)。

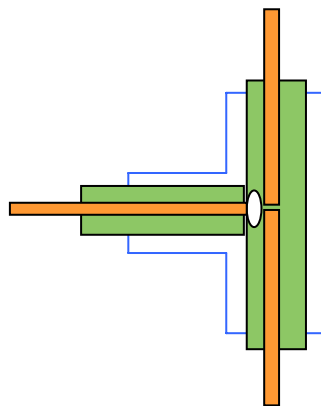


図 1 . 手作り T 字スプリッター

(2) 混合溶媒のマイクロ相分離を用いるカラム不要の分離分析法の実現

水に可溶性有機溶媒と水との混合溶媒を用いた *p*-ニトロアニリンと 2-ナフトールを含む試料の分離分析法では、次の順序で分離度が高くなった。アセトニトリル < 2-プロパノール < 1-プロパノール < ヘキサフルオロ-2-プロパノール。特にヘキサフルオロ-2-プロパノールに塩化ナトリウムを添加すると、混合溶媒のマイクロ相分離が促進され、分離能が向上した(図 2)。

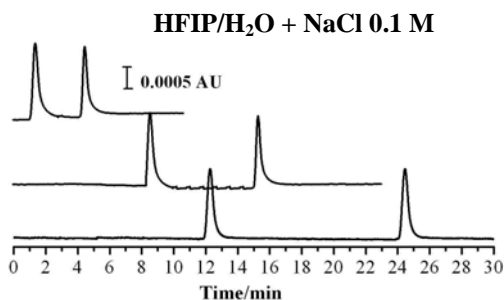


図 2 . *p*-ニトロアニリンと 2-ナフトールの分離

(3) イオン液体を用いる 4 種の混合物の分離分析

試料混合物をイオン液体 (1-メチル-3-ブチルイミダゾリウム塩 ([bmim]X, X=Cl, Br, CF₃SO₃, BF₄)) と水との混合溶媒に溶かしキャピラリー (内径 50μm、長さ ~45 cm、) に注入して、混合溶媒をマイクロシリンジポンプで送液 (1mL/min) すると、*p*-ニトロアニリンと 2-ナフトールは分離された。([bmim] BF₄ が最高の分離能を示した。有機溶媒の疎水性が高いほど、混合溶媒中で溶媒クラスターが形成されやすく、しかも選択的溶媒和が起こりやすくなるためである。イオン液体の溶媒クラスターの生成の様子を種々の混合溶媒の濃度において広角 X 線散乱法で確認した。

(4) 高分子の効果

イオン液体の溶媒クラスター生成を促進するために高分子を添加すると、分離能が飛躍的に増大した。ポリビニルピロリドン (PVP)、N-イオプロピルアクリルアミド (NiPAAM) が数万の理論段数を持つ分離能を与えた (図 3)。

BMIM⁺Cl⁻ and Poly(N-isopropylacrylamide)

1: 2-naphthol

2: phenol

3: 4-chlorophenol

4: 4-nitrophenol

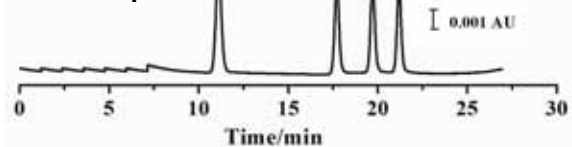


図 3 . BMIM⁺Cl⁻ (1.0M), NiPAAM (0.10 M).
流速 1mL/min

(5) 長鎖アルキルイオン液体と水との混合溶媒

長鎖アルキル側鎖 (C₈, C₁₀, C₁₂) を持つイオン液体と水との混合溶媒では、他の高分子を加えなくても最高の流れ分離分析の結果得られた。C₁₂MIM⁺Br⁻ と水との混合溶媒を用いる分離では、極性の化合物ほど遅く溶出し、ピークの理論段数は一万以上であった。

これらの結果より、長鎖アルキルイオン液体、あるいは低分子イオン液体への高分子の共存によって、イオン液体の溶媒クラスターが生成しやすいことが明らかになった。

溶媒クラスターの生成を中性子小核散乱法により直接観測することに成功した。アルキル側鎖が小さいイオン液体は通常の溶媒クラスターを生成するが、高分子イオン液体では、ミセルを形成していることが明らかになった。

(6) 溶媒クラスター流れ分離分析の機構

水に溶ける有機溶媒と水との混合溶媒は外見上均一であるが、詳細に見ると不均一である。しかも、塩類を加えるとその不均一性が増大される。従って、塩類を含む混合溶媒をキャピラリーに流すと、壁面では水、中央部では有機溶媒の濃度が高くなり、壁面と管中央部との間には連続的に微小な相分離がおこる。水溶性成分ほど壁面に濃縮され遅れて溶出し、有機溶媒に溶けやすい溶質ほど速く溶出することになる。又、疎水性キャピラリーを用いるとその逆の現象が起こり逆相分離となる。このような現象は通常用いられているFIAチューブではおこりにくいが、壁面積が大きい微小細管ほど、水と有機溶媒の濃度分布の偏り(不均一化)が起こり、化学種の分離が起こりやすくなる。更に高分子を加えると高分子への有機溶媒の溶媒和が起こり溶媒クラスターが安定化する。その結果分離能が向上した。分離機構の模式を図4に示す(図4)。

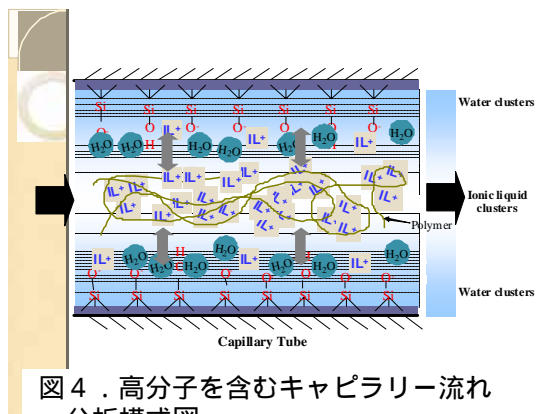


図4 . 高分子を含むキャピラリー流れ分析模式図

以上のように世界で初めて、分離機能を持つ流れ分離分析法の創成に成功した。本論文の一部はAnal. Sci.2008に掲載され、Hot Article Awardが与えられた。また、2008の最先端分析シンポジウムではBest Presentation Awardを受賞した。将来は光学活性化合物の分離を行う予定である。更には、分離機能を有するFIAと発展させる計画である。一方「ミクロ溶媒クラスター抽出機構」では

更に動的溶媒クラスターの流れの観点からも分離機構の考察を深める予定である。

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28件)全て査読付論文
Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata.

Optimized catalytic dechlorination of chlorobenzene compounds on fly ash; role of metals, aqueous/organic solvents and temperatures.

Applied Catalysis B: Environmental **2009**, *86*, 52-158.

Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata.

Catalytic dechlorination of aromatic chlorides using flyash under mild conditions; effects of metals; mixed solvents and temperature.

Chemistry for Sustainable Development **2009**, *17*, 7-14.

Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata,

Dechlorination/Detoxification of aromatic chlorides using fly ash under mild conditions. *Waste Management*, accepted **2009**.

Abdul Ghaffar, Masaaki Tabata.

Dechlorination of p-nitrochlorobenzene using fly ash; effects of metals; mixed solvents and temperature.

Reaction Kinetics and Catalysis Letters, in press, **2009**.

Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrafluoro borate Studied by Large Angle X-ray Scattering Experiment and Molecular Dynamics Simulations, R. Kanzaki, T. Mitsugi, S. Fukuda, K. Fujii, M. Takeuchi, Y. Soejima, T. Takamuku, T. Yamaguchi, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro,

J. Mol. Liquids, **147**, 77-82, **2009**.

Effect of Methylation at the C2 Position of Imidazolium on the Liquid Structure of Ionic Liquids Revealed by Large Angle X-ray Scattering Experiments and MD Simulations,

K. Fujii, T. Mitsugi, T. Takamuku, T. Yamaguchi, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro,

Chem. Lett., **38**, 340-341, **2009**.

Abdul Ghaffar, Yui Eto, Jun Nishimoto, Koichi Yamamoto. Masaaki Tabata

Distribution of heavy metals in water and suspended particles at different sites in Ariake bay, Japan.

J. of Environmental, Agricultural and Food Chemistry **2008**, *7*, 3065-3081.

Masaaki Tabata, Takuya Shimomura
Equilibrium Studies on Lithium(I) Transfer into Ionic Liquid with a Water-soluble Octabromoporphyrin (H₂(OBTMPyP)⁴⁺) from Aqueous Phase. *J. Porphyrins and Phthalocyanines*, accepted **2008**.

Thiraporn Charoenraks, Masaaki Tabata
Kenta Fujii

A Micro-solvent Cluster Extraction Using aqueous Mixed Solvents of Ionic Liquid. *Anal. Sci.*, **2008**, *24*, 1239-1244.

Liquid Structure and the Ion-Ion Interactions of Ethylammonium Nitrate Ionic Liquid Studied by Large Angle X-ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations,

Y. Umebayashi, W.-L. Chung, T. Mitsugi, S. Fukuda, M. Takeuchi, K. Fujii, T. Takamuku, R. Kanzaki, and S. Ishiguro, *J. Comput. Chem. Jpn.*, *7*, 124-135, **2008**.

Thermal Properties and Mixing State of Diol-Water Mixtures Studied by Calorimetry, Large-Angle X-ray Scattering, and NMR Relaxation, T. Takamuku, Y. Tsutsumi, M. Matsugami, and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. B*, *112*, 13300-13309, **2008**.

Aggregation of Imidazolium Ionic Liquids in Molecular Liquids Studied by Small-Angle Neutron Scattering and NMR, T. Takamuku, Y. Honda, K. Fujii, and S. Kittaka, *Anal. Sci.*, *24*, 1285-1290, **2008**.

Ionic Liquid Studied by Large Angle X-ray Scattering and Molecular Dynamics Simulations,

S. Fukuda, M. Takeuchi, K. Fujii, R. Kanzaki, T. Takamuku, K. Chiba, H. Yamamoto, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro,

J. Mol. Liquids, *143*, 2-7, **2008**.

Neutron Scattering and Dielectric Studies on Dynamics of Methanol and Ethanol Confined in MCM-41, S. Takahara, S. Kittaka, T. Mori, Y. Kuroda, T. Takamuku, and T. Yamaguchi, *J. Phys. Chem. C*, *112*, 14385-14393, **2008**.

Liquid Structure and Conformation of a Low-viscosity Ionic Liquid, *N*-Methyl-*N*-propyl-pyrrolidinium Bis(fluorosulfonyl)

Imide Studied by High-energy X-ray Scattering,

K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, T. Takamuku, S. Kohara, Y. Kameda, Y. Umebayashi, and S. Ishiguro,

J. Mol. Liquids, *143*, 64-69, **2008**.

Motoharu Tanaka, Masaaki Tabata
An Attempt to Discriminate between the Hydrophobic and Aromatic Interactions in the Copper(II) Ternary Complexes CuLA with L = 1, 10-phenanthroline or 2,2'-Bipyridyl and A = *para*-X-Substituted Phenylalaninates. *Inorg. Chem* **2007**, *46*, 9975-9978.

M. Yamamoto, T. Charoenraks, H. Pan-Hou, A. Nakano, A. Apilux, M. Tabata, Electrochemical behaviors of sulfhydryl compounds in the presence of elemental mercury.

Chemosphere **2007**, *69*, 534-539.

Masaaki Tabata, Abdul Ghaffar, Yui Eto, Jun Nishimoto, Koichi Yamamoto
Distribution of heavy metals in interstitial water and sediments at different sites in Ariake bay, Japan. *J. European Water Association, E-Water* **2007**, *6*, 1-24.

S. S. Samarungana, J. Nishimoto, M. Tabata,

Separation of Cr(VI) from Cr(III) in CaCl₂ aqueous salt medium using hydrocarbon (as toluene, *n*-hexane, *n*-heptane or *n*-octane) mixed solvents of *tert*-butanol. *Hydrometallurgy* **2007**, *89*, 207-216.

A. Akizuki, M. Tabata, Y. Kawamura
Disinfectant Effects of Lactic Acid on *Pythium porphyrae* and Acid Treatment Agent. *Aqua Culture Science* **2007**, *55*, 325-330.

21. Masaaki Tabata, Abdul Ghaffar, Jun nishimoto,

Accumulation of metals in sediments of Ariake Bay, Japan,

Intern. J. Oceans and Oceanography, in press in Vol. 2 Number 1 **2007**.

22. Toshihiro Okajima, Kazuhiro Hara, Masaaki Tabata, Hiroyuki Setoyama, Daisuke Yoshimura, Yoshinori Chikaura, An XAFS beamline at the SAGA Light Source.

AIP Conference Proceedings **2007**, 890-892. American Institute of Physics.

23. Microinhomogeneity for Aqueous Mixtures of Water-miscible Organic Solvents,

T. Takamuku, Y. Noguchi, M. Nakano, M.

- Matsugami, H. Iwase, and T. Otomo,
J. Ceram. Soc. Japan, 115, 861-866,
2007.
24. Anion Conformation of Low-viscosity
Room Temperature Ionic Liquid,
1-Ethyl-3-methyl imidazolium
Bis(fluorosulfonyl) Imide,
K. Fujii, S. Seki, S. Fukuda, R. Kanzaki,
T. Takamuku, Y. Umebayashi, and S.
Ishiguro,
J. Phys. Chem. B, 111, 12829-12833,
2007.
25. Heterogeneity of Acetonitrile-Water
Mixtures in the Temperature Range
279-307 K Studied by Small-Angle Neutron
Scattering Technique,
T. Takamuku, Y. Noguchi, M. Matsugami,
H. Iwase, T. Otomo, and M. Nagao,
J. Mol. Liquids, 136, 147-155, **2007**.¹⁾
26. Liquid Structure of Acetic Acid-Water
and Trifluoroacetic Acid-Water Mixtures
Studied by
Large-Angle X-ray Scattering and NMR,
T. Takamuku, Y. Kyoshoin, H. Noguchi, S.
Kusano, and T. Yamaguchi,
J. Phys. Chem. B, 111, 9270-9280, **2007**.
27. Structure and Dynamic Properties of
Liquids Confined in MCM-41 Mesopores,
T. Yamaguchi, K. Yoshida, P. Smironv, T.
Takamuku, S. Kittaka, S. Takahara, Y.
Kuroda, and M.-C. Bellissent-Funel,
Eur. Phys. J. Special Topics, 141, 19-27,
2007.
28. Alkali Chlorides-Induced Phase
Separation of Acetonitrile-Water
Mixtures Studied by Small-Angle Neutron
Scattering,
T. Takamuku, Y. Noguchi, E. Yoshikawa,
T. Kawaguchi, M. Matsugami, and T.
Otomo,
J. Mol. Liquids, 131/132, 131-138, **2007**.

[学会発表](計 36 件)

Masaaki Tabata

A New Flow analysis Using Aqueous
Mixed solvents of Ionic Liquids
Bangladesh Chemical Congress 2008
January 3-February 1, 2009
Dhaka, Bangladesh

混合溶液がつくるミクロな不均一性と溶
媒環境,
高椋利幸,
日本化学会第 89 回春季年会 特別企画「非
常態の水の機能と計測科学」,船橋,3月,
(2009).

イミダゾリウム系イオン液体とメタノ
ールとの混合状態,
下村拓也, 本田裕介, 高椋利幸,
日本化学会第 89 回春季年会,船橋,3月,
(2009).

田端正明, Charoenraks, Thiraporn
混合溶媒のミクロ溶媒クラスター抽出分
離(2): イオン液体を用いる中性有機化
合物の分離分析

日本化学会第 88 春季年会
2008 年 3 月 26-30 日,東京

田端正明, Charoenraks Thiraporn, 藤井
健太

混合溶媒のミクロ溶媒クラスター抽出分
離分析法(3): 種々の混合溶媒の効果
第 69 回分析化学討論会

2008 年 5 月 15-16 日
名古屋

田端正明, Charoenraks, Thiraporn
混合溶媒のミクロ相分離機能に基づく新
規キャピラリーフロー分離分析法

日本分析化学会第 57 年会
2008 年 9 月 11-13 日

福岡

田端正明, Charoenraks, Thiraporn
混合溶媒を流すだけで分かれる分離
カラム不要の新しい分離分析法

東京コンファレンス 2008
2008 年 9 月 3-5 日

幕張

Masaaki Tabata, Takuya Shimomura, Jun
Nishimoto

Equilibrium Studies on Selective Phase
Transfer reaction of Li(I) into Ionic
Liquid with Water-Soluble
Octabromoporphyrin

Fifth International Conference
on Porphyrins and Phthalocyanines
July 6-11, 2008

Moscow (Russia)

Masaaki Tabata, Elvis Nyarko, Ahsan
Habib

Enhanced DNA Cleavage by Trace Metals,
Metalloporphyrins and "Good Buffers"
Fourth Conference on Metals and
Genetics

July 21-24, 2008

Paris, France

Thiraporn Charoenraks, Kenta Fujii,
Masaaki Tabata

A New Capillary Flow Analysis with
Separation Function using Aqueous Mixed
Solvents of Ionic Liquids

15 the ICFIA & 25th Anniversary
Meeting of JAFIA

September 28-October 3, 2008
Nagoya, Japan

Masaaki Tabata

A New Separation Method Using Aqueous Mixed Solvents

The 34th the Congress on Science and Technology of Thailand

October 31-November 2, 2008

Bangkok, Thailand

アミド誘起によるフッ化アルコール - 水混合溶液の相分離の研究,

高椋利幸, 下村拓也, 藤井健太, 和田 浩, 立川真衣, 飛石真理絵, 中性子科学会第8回年会, 名古屋, 12月, (2008).

HFIP - 水混合溶液がつくる溶媒和環境と相分離,

高椋利幸, 和田 浩, 藤井健太, 竹内宗孝, 第31回溶液学シンポジウム, 大阪, 11月, (2008).

1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム系イオン液体のナノ相分離構造に関する実験および理論的研究,

藤井健太, 高椋利幸, 梅林泰宏, 金久保光央, 亀田恭男, 石黒慎一, 第31回溶液学シンポジウム, 大阪, 11月, (2008).

各種分子性液体とイミダゾリウム系イオン液体との混合,

下村拓也, 高椋利幸, 第31回溶液学シンポジウム, 大阪, 11月, (2008).

SANSおよびNMR法による分子性液体中でのイミダゾリウム系イオン液体の会合体形成,

高椋利幸, 本田裕介, 藤井健太, 日本分析化学会第57回年会, 福岡, 9月, (2008).

イオン液体中で形成する特殊反応場構造とそのアルキル鎖長依存性,

藤井健太, 福田周平, 高椋利幸, 小原真司, 金久保光央, 亀田恭男, 梅林泰宏, 石黒慎一,

日本分析化学会第57回年会, 福岡, 9月, (2008).

イミダゾリウム系イオン液体の C2 メチル化が液体構造に及ぼす効果,

光木卓志, 福田周平, 藤井健太, 高椋利幸, 山口敏男, 梅林泰宏, 石黒慎一, 日本分析化学会第57回年会, 福岡, 9月, (2008).

イミダゾリウム系イオン液体の液体構造とそのアルキル鎖長依存性,

藤井健太, 福田周平, 高椋利幸, 小原真司, 金久保光央, 亀田恭男, 梅林泰宏, 石黒慎一,

電気化学会第75回大会, 甲府, 3月, (2008).

広角 X 線散乱実験および MD シミュレー

ションによるイオン液体, 1-ethyl-3-methyl imidazolium bis-(trifluoromethanesulfonyl) imide の液体構造解析, 藤井健太, 福田周平, 高椋利幸, 神崎亮, 梅林泰宏, 石黒慎一, 電気化学会第75回大会, 甲府, 3月, (2008).

21. Alkyl-chain Dependence on Meso- and Micro-scale Liquid Structure of Imidazolium Based Room Temperature Ionic Liquid,

K. Fujii, T. Takamuku, S. Fukuda, R. Kanzaki, M. Kanakubo, Y. Kameda, Y. Umebayashi, S. Ishiguro, EUACHEM 2008 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Copenhagen, Denmark, August 24-29 (2008).

〔図書〕(計0件)

なし

〔産業財産権〕
出願状況(計0件)

なし

取得状況(計0件)

なし

〔その他〕
ホームページ
田端正明
<http://www2.cc.saga-u.ac.jp/saga-u/riko/chem/anal/tabata/tabata-j.html>
高椋利幸
<http://solution.chem.saga-u.ac.jp/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

田端正明 (TABATA MASAOKI)

佐賀大学・理工学部・教授

研究者番号: 40039285

(2) 研究分担者

高椋利幸 (TAKAMUKU TOSHIYUKI)

佐賀大学理工学部准教授

研究者番号: 70291838

(3) 連携研究者

なし