

平成 21 年 5 月 29 日現在

研究種目：若手研究(B)  
 研究期間：2007～2008  
 課題番号：19750058  
 研究課題名（和文） 金属キレートを超臨界二酸化炭素/水間の分配に及ぼす水素結合供与性修飾剤の効果  
 研究課題名（英文） Effect of modifiers of hydrogen-bond donors on the distribution of metal chelates between supercritical carbon dioxide and water

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

研究成果の概要：SC-CO<sub>2</sub> 相と水相の吸収スペクトルを同時に測定できる装置を作成し、Co(acac)<sub>3</sub>のSC-CO<sub>2</sub>/水間の分配に及ぼす水素結合供与性修飾剤3,5-ビストリフルオロメチルフェノール (BTMP) の効果について検討した。Co(acac)<sub>3</sub>錯体と BTMP の水素結合による会合体生成により Co(acac)<sub>3</sub>錯体の分配比は大きく増加した。本研究の成果は、SC-CO<sub>2</sub> 抽出における抽出率向上への利用が期待できる。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2,100,000	0	2,100,000
2008 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
年度			
総計	3,200,000	330,000	3,530,000

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：超臨界二酸化炭素，金属キレート，水素結合，分配，抽出，協同効果

## 1. 研究開始当初の背景

環境問題への関心の高まりから、有機溶媒の使用は、今後、ますます制限されていく。従って、21世紀は地球上に多く存在する水とCO<sub>2</sub>を有効に利用する超臨界流体技術が非常に重要なキーテクノロジーになると考えられる。事実、近年、超臨界流体を利用した工業技術が様々な分野で実用化されており、更なる超臨界流体技術の発展のためにも超臨界流体に関する基礎的研究の重要性は、増大しているといえる。

二酸化炭素の臨界温度は31℃、臨界圧が73 atmと臨界点は温和であり、無毒、不燃性かつ安全で取り扱いが容易なことから、超臨界

二酸化炭素(SC-CO<sub>2</sub>)を媒体とする抽出分離法は、環境負荷を大幅に低減する分離法として分析化学、原子力、環境科学などの様々の分野において近年注目されている。SC-CO<sub>2</sub>は有機溶媒にはない優れた特性を有しているが、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。特に、金属元素を金属キレートとしてSC-CO<sub>2</sub>に抽出分離する場合、低溶解度が問題となる。金属キレートのSC-CO<sub>2</sub>への溶解度を増加させる方法の一つとして、超臨界二酸化炭素と高い親和性を示すフッ素原子を有する置換基の配位子への導入がある。しかし、フッ素原子を有する配位子は高価で合成が困難な

ものが多い。従って、一般的にはメタノールなどの有機溶媒を修飾剤として SC-CO<sub>2</sub> に添加し、溶解度を増加させる手法が用いられているが、大きな溶解度の増大効果は報告されていない。

液液抽出法において、2種類のキレート試薬を同時に用いることで金属元素の抽出率を向上させる、協同抽出法が、詳細に研究されている。協同効果剤には、TBP や TOPO などの有機リン酸化合物のように配位不飽和の金属キレートの配位水分子と置き換わるタイプと、フェノールのように配位飽和の金属キレートと水素結合による外圏錯体を作り、疎水性を増大させるタイプの2種類に主に分けられる。申請者は、これまで水素結合供与性を持つ協同効果剤を用いた金属元素の協同抽出について、様々な系で実験を行い、金属元素の抽出率向上に非常に有効であること見出している。SC-CO<sub>2</sub>抽出法における金属キレートの抽出率を向上させる方法として、協同効果の適用は非常に有効であると考えられる。

申請者は、予備的研究としてフッ素原子を有する水素結合供与性の2,2-トリフルオロエタノール(TFE)や3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール(BTMP)を修飾剤として用い、クロム(III)-アセチルアセトン錯体(Cr(acac)<sub>3</sub>)のSC-CO<sub>2</sub>への溶解度増大を調べたところ、一般的な修飾剤としてよく利用されるメタノールよりも著しい溶解度増大を引き起こすことを既に見出している。更に、Cr(acac)<sub>3</sub>錯体のSC-CO<sub>2</sub>への溶解度増大には、錯体と修飾剤間の水素結合形成による分子間相互作用が影響することをFT-IRによる測定より明らかにしている。

## 2. 研究の目的

本研究では、申請者によって見出された金属キレートの溶解に及ぼす修飾剤効果に関する知見を基にして、金属元素の超臨界二酸化炭素への分配の向上に及ぼす水素結合供与性修飾剤(協同効果剤)の効果を明らかにするために、水素結合供与性を持つBTMP共存下における配位飽和金属キレートのSC-CO<sub>2</sub>/水間分配挙動の測定する。また、分配挙動に及ぼすSC-CO<sub>2</sub>圧力効果やヘプタン/水系の結果との比較も行い、両系における類似点・相違点を明らかにする。

## 3. 研究の方法

二相間の分配比を正確に測定するためには、超臨界二酸化炭素相と水相の化学種の濃度を同時に測定できる装置が必要である。本研究では、図1に示すような超臨界二酸化炭素/水相二相同時測定装置を作成し、二相間の化学種の分配挙動を測定した。セルの上部と下部に観測用のサファイヤ窓をそれぞれ

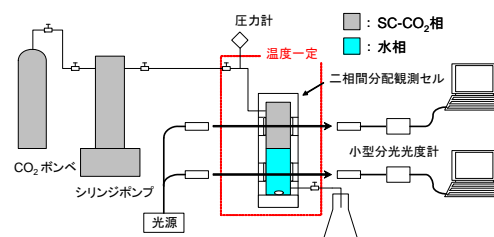


図1 二相同時観測装置略図

一對ずつ取り付け耐圧セルに濃度既知のCo(acac)<sub>3</sub>水溶液を加えた。シリンジポンプにより加圧したCO<sub>2</sub>をセルに導入し、ヒーターで加温し超臨界状態にした。マグネティックスターラーで攪拌後、しばらく整置し、光ファイバー分光器により、両相の吸光度を測定し、分配比を求めた。分配挙動の圧力依存性や、BTMPの効果について検討した。

## 4. 研究成果

まず初めに、非常に安定な錯体であるCo(acac)<sub>3</sub>錯体のSC-CO<sub>2</sub>/水間の分配定数を測定した。図2は、二相同時観測装置により得られたSC-CO<sub>2</sub>相と水相の吸収スペクトルである。圧力が増加するにつれてSC-CO<sub>2</sub>相へのCO<sub>2</sub>密度が増加し、SC-CO<sub>2</sub>相へのCo(acac)<sub>3</sub>の分配が大きくなっていくのが観測された。圧力や温度が分配定数に及ぼす影響について測定を行い、分配比とCO<sub>2</sub>密度の関係より、錯体に対するCO<sub>2</sub>分子の溶媒和数を求めた。二相系におけるCo(acac)<sub>3</sub>へのCO<sub>2</sub>分子の溶媒和数は、4.0±0.2と得られ、単相系で得られた値4.2±0.2と近い値となった。このことより、Co(acac)<sub>3</sub>とCO<sub>2</sub>分子の相互作用は、単相系とに相系でほとんど差がないと考えた。また、水素結合供与性モディファイヤーとし

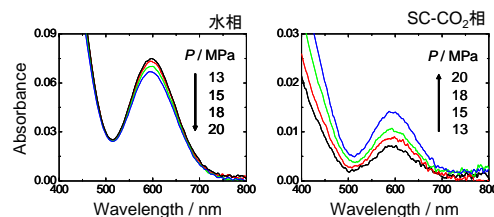


図2 分配平衡後の水相およびSC-CO<sub>2</sub>のCo(acac)<sub>3</sub>の吸収スペクトル

て用いた3,5-ビス(トリフルオロメチル)フェノール(BTMP)のSC-CO<sub>2</sub>/水間の分配定数も求めた。

次に、BTMP添加に伴うCo(acac)<sub>3</sub>錯体の分配比の変化について検討した。温度45℃で1.0×10<sup>-3</sup>MのBTMPを添加し、圧力10MPaと20MPaでCo(acac)<sub>3</sub>の分配比の変化について測定した。いずれの圧力においてもCo(acac)<sub>3</sub>錯体とBTMPの水素結合による会合

体生成により、Co(acac)<sub>3</sub>錯体の分配比は大きく増加した。分配比の増加率は、10 MPa では2.4倍、20 MPa では2.1倍となり、圧力が低いほど大きくなった。これは、圧力が低い領域では、会合体を生成する際に妨害するCO<sub>2</sub>分子の数が少ないためであると結論付けられた。今後はさらに、他の金属錯体やモディファイヤーで研究を行い、詳細なメカニズムを明らかにしていく予定である。本研究で見出された水素結語供与性モディファイヤーによる金属錯体の分配比増大効果は、SC-CO<sub>2</sub>抽出における抽出率や分離能の改善に利用できると考えられる。

#### 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 6件)

① A. Ohashi, K. Yamato, H. Imura, K. Ohashi, Solvent Effect on the Distribution Equilibrium of 8-Quinolinol Derivatives between Supercritical Carbon Dioxide and Water, *J. Supercrit. Fluids*, **49**(3), 315-322 (2009) 査読有

② N. Hatori, H. Imura, A. Ohashi, K. Ohashi, Solid-Phase Extraction of Gallium(III) with Hydrophobic 8-Quinolinol Derivatives-Impregnated Resin from Aqueous Acidic and Alkaline Solutions, *Anal. Sci.*, **24**(12), 1637-1641 (2008) 査読有

③ A. Ohashi, T. Hashimoto, H. Imura, T. Hori, K. Ohashi, Extraction Equilibrium of Lanthanoids(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone in the Water-1-Propanol-Chloroform Ternary Solvent System, Proceedings of The 18th International Solvent Extraction Conference (ISEC2008), 811-816 (2008) 査読有

④ A. Ohashi, K. Ohashi, Supercritical Carbon Dioxide Extraction of Metal Ions from Aqueous Solutions: A Review of Recent Studies, *Solv. Extr. Res. Devel., Jpn.*, **15**, 11-20 (2008) 査読有

⑤ H. Imura, T. Ozawa, A. Ohashi, K. Ohashi, Hydration Effect on the Liquid-Liquid Distribution of Tris(8-quinolinolato)-Aluminium(III), -Gallium(III) and -Indium(III), *Solv. Extr. Res. Devel., Jpn.*, **15**, 71-79 (2008) 査読有

⑥ A. Ohashi, T. Hashimoto, H. Imura, K. Ohashi, Cloud Point Extraction Equilibrium of Lanthanum(III), Europium(III) and Lutetium(III) Using Di(2-ethylhexyl)phosphoric Acid and Triton X-100, *Talanta* **73**(5), 893-898 (2007) 査読有

[学会発表] (計 8件)

① 白鳥, 大橋, 金, 大橋, 超臨界二酸化炭素/水間におけるトリス(アセチルアセトナト)コバルト(III)錯体の分配平衡, 第70回分析化学討論会, 和歌山大学(和歌山), 2009/5/17.

② 矢口, 大橋, 金, 大橋, 三成分溶媒系におけるテノイルトリフルオロアセトンによるランタン(III)の抽出-抽出挙動に及ぼす親水性有機溶媒の影響-, 第27回溶媒抽出討論会, 上智大学四ツ谷キャンパス(東京), 2008/10/11.

③ A. Ohashi, T. Hashimoto, H. Imura, T. Hori, K. Ohashi, Extraction Equilibrium of Lanthanoids(III) with 2-Thenoyltrifluoroacetone in the Water-1-Propanol-Chloroform Ternary Solvent System, The 18th International Solvent Extraction Conference (ISEC2008), The Hotel Arizona(Tucson), 2008/9/18.

④ 大橋, 藤峯, 金, 井村, 大橋, プロモ基と長鎖アルキルオキシメチル基を有する8-キノリノール誘導体担持樹脂によるモリブデン(VI)の固相抽出, 第69回分析化学討論会, 名古屋国際会議場(名古屋市), 2008/5/16.

⑤ 大橋, 藤峯, 羽鳥, 井村, 金, 大橋, 8-キノリノール誘導体担持樹脂によるモリブデン(VI)の固相抽出のための基礎検討, 第26回溶媒抽出討論会, 北九州国際会議場(北九州市), 2007/11/9.

⑥ 萩原, 井村, 平山, 大橋, 大橋, ジオクチルジチオカルバミン酸による銅(II)の抽出挙動と長鎖アルキル基の効果, 第26回溶媒抽出討論会, 北九州国際会議場(北九州市), 2007/11/8.

⑦ 藤峯, 大橋, 井村, 大橋, 臭素化した長鎖アルキル基を有する8-キノリノール誘導体によるモリブデン(VI)の抽出挙動, 日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), 2007/9/20.

⑧ 佐々木, 井村, 大橋, 大橋, ランタニド  
(III)-含フッ素 $\beta$ -ジケトンキレートと含酸  
素有機化合物の相互作用, 日本分析化学会  
第 56 年会, 徳島大学(徳島市), 2007/9/19.

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

大橋 朗

茨城大学・理学部・准教授

研究者番号 : 50344833