

令和 3 年 6 月 3 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15605

研究課題名(和文) 多点認識型希土類錯体によるリン酸イオンのイオン液体抽出発光センシングシステム開発

研究課題名(英文) Development of an ionic liquid extraction luminescence sensing system for phosphate ions with multipoint recognition-type rare earth complexes

研究代表者

岡村 浩之 (Okamura, Hiroyuki)

国立研究開発法人日本原子力研究開発機構・原子力科学研究部門 原子力科学研究所 先端基礎研究センター・研究員

研究者番号：30709259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：希土類錯体によるリン酸イオン及び種々のアニオンのイオン液体への抽出を研究し、ユウロピウム錯体の蛍光特性からリン酸イオンセンシング能を評価した。合成したユウロピウム錯体はリン酸イオンをほぼ定量的にイオン液体相に抽出できることを明らかにした。さらに、リン酸イオンと錯形成することによってユウロピウム錯体の蛍光特性に大きな変化が観測され、希土類錯体を用いたイオン液体抽出系により、リン酸イオンの発光センシングが可能であることを示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ユウロピウム錯体がイオン液体中で特異的なアニオン受容性を示すことを抽出分離に応用し、リン酸イオンの高効率抽出分離を達成しただけでなく、ユウロピウム錯体の蛍光特性の変化に基づいたリン酸イオンの発光センシングに展開できることを示した。本手法は、操作の簡便性にも優れていることからオンサイト分析への適用も期待でき、環境保全にも役立つ可能性がある。本研究で得られた成果により、難分離性アニオン種の新たな抽出分離系の設計につながることも期待される。

研究成果の概要(英文)：The extraction of phosphate ions and various kinds of anions with rare earth complexes into an ionic liquid was investigated, and sensing ability for phosphate ions was evaluated from the fluorescence properties of the europium complex. The synthesized europium complex can extract phosphate ions into the ionic liquid phase almost quantitatively. Furthermore, a significant change in the fluorescence properties of the europium complex was observed by the complexation with phosphate ions, which enables the luminescence sensing of phosphate ions by the ionic liquid extraction system using rare earth complexes.

研究分野：分析化学

キーワード：イオン液体 溶媒抽出 希土類錯体 リン酸イオン 発光センシング ユウロピウム アニオン -ジケトン

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、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

河川や湖沼などの環境水中のリン酸イオンは、プランクトンが生育する上で重要である。リン酸イオンが制限因子となっている環境水中の溶存態リン酸イオン濃度は $1 \times 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$ 以下と極めて低く、既存のモリブデンブルー吸光度法などでは著しく感度が不足していることから、極低濃度のリン酸イオンを高感度で検出できる化学センサの開発が望まれている。加えて、リンは富栄養化の原因物質の一つであることから、環境水中からリン酸イオンを効率的に回収・除去できる技術の開発が望まれている。

一般的な化学センサは、イオンを認識する部位と、イオン認識を光や電氣的な情報に変換する部位から構成されており、これまでにさまざまなイオンを認識できる化学センサが開発されてきたが、金属イオンなどのカチオンと比較してリン酸イオンなどのアニオンを認識できる化学センサは少ない。これは、サイズが大きく形状も多様で、溶媒和の影響を受けやすいアニオンを認識するためには、多点での相互作用が可能な配位子を必要とするためである。さらに、化学センサとして機能させるためには、イオンを認識して発色や発蛍光などの光応答を示す必要がある。なかでも、ユウロピウム錯体などの希土類錯体は優れた蛍光特性を示し、さらに、高配位数をとることが可能であるため、さまざまなアニオンと三元錯体を形成することができる。したがって、このような希土類錯体は優れたアニオンセンサとして機能することが期待できる。

センシングの反応場としては、水あるいは水-有機溶媒の混合溶媒などの均一溶媒系が利用されることが多いが、この方法では目的アニオンの検出と同時に除去を行うことはできない。一方で、溶媒抽出系を利用した場合は、均一溶媒系とは異なり、検出と同時にアニオンを除去できるだけでなく、目的物質を抽出溶媒に分離・濃縮できるという利点があるが、従来の一般的な有機溶媒系ではアニオンは抽出できない。また、毒性の高い有機溶媒を大量に使用する必要があるため、実用面で大きな問題を抱えている。それに対して、近年、環境調和型の機能性溶媒として注目されているイオン液体を溶媒抽出の媒体として用いた場合は、無電荷種に加えて、イオン液体構成成分とのイオン交換によって荷電種の抽出も可能になることから、従来の有機溶媒系では不可能であったリン酸イオンの溶媒抽出系を構築することができ、イオン液体相への抽出分離・濃縮により極微量リン酸イオンのセンシングが達成できると考えられる。

このような状況をふまえ、代表者はリン酸イオンとの錯形成により蛍光特性の変化を示す希土類錯体を用いることで、リン酸イオンの高効率かつ高選択的なイオン液体抽出分離と発光によるセンシングを同時に行うことができるのではないかと考えた。

2. 研究の目的

本研究では、イオン液体抽出系を利用したリン酸イオンの高感度発光センシングシステムを開発することを目的とした。具体的には、光吸収部位のチエニル基とトリフルオロメチル基を有する β -ジケトン型配位子を用いて、ユウロピウムイオンと 3 分子の β -ジケトンで形成されるユウロピウム錯体をリン酸イオンの抽出発光センサとして使用する。ユウロピウムイオンへの配位を利用して、高効率かつ高選択的なリン酸イオンのイオン液体抽出分離系を構築し、リン酸イオンの配位によるユウロピウムイオンの蛍光特性の変化に基づいたリン酸イオンの高感度発光センシングシステムを開発する。

イオン液体抽出系を利用すると、有機溶媒系では不可能であったリン酸イオンを効率的にイオン液体相に抽出分離・濃縮できることから、従来の均一溶媒系におけるセンシングと比較して選択性と検出感度が大幅に向上することが期待できる。

3. 研究の方法

リン酸イオンの抽出発光センサとして、三価ユウロピウムイオンと 3 分子の β -ジケトン型配位子 2-テノイルトリフルオロアセトン(Htta)からなる配位不飽和のトリス(2-テノイルトリフルオロアセトナト)ユウロピウム錯体 (図 1) を検討した。このユウロピウム錯体は、アンモニア水を含む Htta のエタノール溶液と塩化ユウロピウムの塩酸溶液とを反応させることにより合成した。得られたユウロピウム錯体は、黄色の結晶であり、結晶水はカルフィーッシャー法によって確認した。

合成したユウロピウム錯体によるリン酸イオン及び種々のアニオンのイオン液体への抽出特性を評価するために、抽出実験を以下のように行った。アニオンとして $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の KH_2PO_4 、あるいは比較のために $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ の NaF , NaCl , KBr , NaNO_2 , KNO_3 , CH_3COONa , $\text{LiClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ または H_3BO_3 を含む水相と、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のユウロピウム錯体を含むイオン液体 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウ

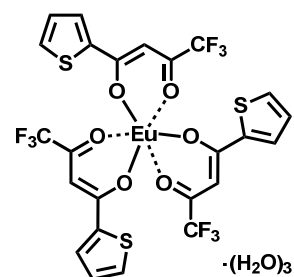


図 1 ユウロピウム錯体の構造

ムビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミド（ $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 、図2）相とを等体積で混合し、30分間振とうした。相分離後、水相の平衡pHを測定した。振とう前後の水相中のアニオン濃度をイオンクロマトグラフィーにより測定し、アニオンの抽出率を求めた。

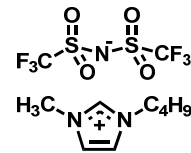


図2 イオン液体の構造

さらに、リン酸イオンの発光センシングに応用させるために、振とう後のイオン液体相の蛍光スペクトルを測定し、ユウロピウム錯体の蛍光特性を解明することで、リン酸イオンセンシング能を評価した。また、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のユウロピウム錯体を含むイオン液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 相について、水相と振とうする前と、アニオンを含まない水相と振とうした後の蛍光スペクトルも測定した。なお、抽出溶媒のイオン液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ は、研究室で合成したものをを使用した。

4. 研究成果

(1) リン酸イオン及び種々のアニオンの抽出特性

合成したユウロピウム錯体は、元素分析とカールフィッシャー法により結晶水を3つ含む $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ 錯体であることがわかった。このユウロピウム錯体を用いて、リン酸イオン及び種々のアニオンの抽出を行った。個々のアニオンを用いた抽出実験では、アニオン濃度はユウロピウム錯体と同じ $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ にした。水相は、それぞれのアニオンの試薬を超純水に溶解することで調製し、pHの調整は行わなかった。リン酸イオン及び各種アニオンのイオン液体相への抽出率を図3に示す。リン酸イオンの試薬として KH_2PO_4 を用いて検討を行ったが、リン酸イオンに対して高い抽出率が得られ、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のユウロピウム錯体により $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ のリン酸イオンをほぼ定量的にイオン液体相に抽出できることが明らかになった。また、リン酸イオン以外では、過塩素酸イオン、炭酸イオン、亜リン酸イオンがイオン液体相に抽出された。これらの結果から、ユウロピウムイオンに配位しやすい、あるいは疎水性の高いアニオンがイオン液体相に抽出されやすいことが示唆された。

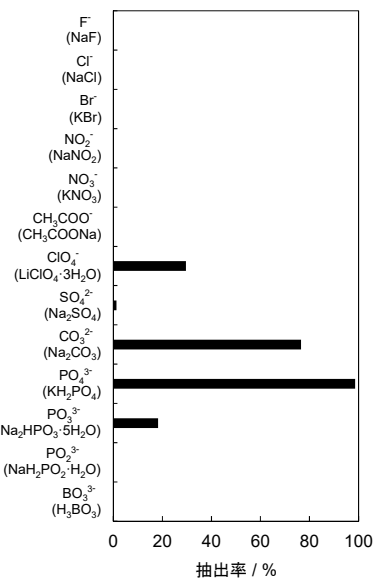


図3 ユウロピウム錯体によるイオン液体へのアニオンの抽出率

(2) ユウロピウム錯体の蛍光特性

はじめに、アニオンを含まない水相と振とうすることで、イオン液体中のユウロピウム錯体の蛍光特性が変化するかを調べた。振とう前後のイオン液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 相の蛍光スペクトルを図4a, bにそれぞれ示す。アニオンの有無に関わらず水と振とうすることで、振とう前と比較して蛍光強度が増加した。ユウロピウム中心への水分子の配位はユウロピウム錯体の蛍光を消光するため、水と振とうすることによりイオン液体構成アニオンである Tf_2N^- がユウロピウム錯体に配位し、脱水和が起こったと考えられる。

次に、リン酸イオン及び種々のアニオンを含む水相と振とうした後のイオン液体相の蛍光スペクトルを測定した。例として、過塩素酸イオン、炭酸イオン、リン酸イオン、亜リン酸イオンを含む水相と振とうした後のイオン液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 相の蛍光スペクトルを図4c-fにそれぞれ示す。リン酸イオンを含む水相と振とうすることでユウロピウム錯体の大きな蛍光消光が起こることが明らかになった。炭酸イオンや亜リン酸イオンでは、多少の蛍光強度の増加は見られたものの、過塩素酸イオンなどのその他のアニオンでは蛍光強度の変化は観測されなかった。リン酸イオンはユウロピウム錯体と錯形成することでほぼ定量的にイオン液体相に抽出され、中心ユウロピウムイオンの配位環境の変化により蛍光特性が大きく変化したと考えられる。以上の結果から、ユウロピウム錯体を用いたイオン液体抽出分離系により、リン酸イオンの発光センシングが可能であることが明らかになった。

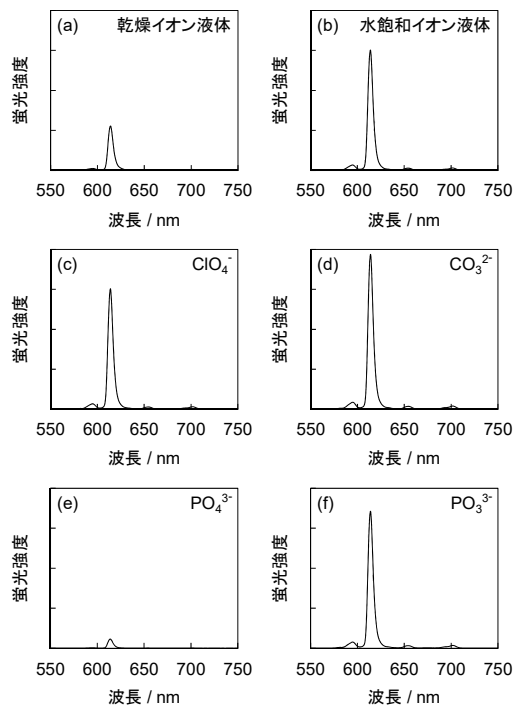


図4 イオン液体中におけるユウロピウム錯体の蛍光スペクトル

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Yuki Ueda, Kei Kikuchi, Kohei Tokunaga, Tsuyoshi Sugita, Noboru Aoyagi, Kazuya Tanaka, Hiroyuki Okamura	4. 巻 -
2. 論文標題 A Fluorous Phosphate for the Effective Extraction of Ln(III) from Nitrate media: Comparison with a Conventional Organic Phosphate	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Solvent Extraction and Ion Exchange	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1080/07366299.2021.1874115	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 Hiroyuki Okamura, Naoki Hirayama	4. 巻 37
2. 論文標題 Recent Progress in Ionic Liquid Extraction for the Separation of Rare Earth Elements	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 119 ~ 130
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.2116/analsci.20SAR11	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 Hiroyuki Okamura, Masayoshi Mizuno, Naoki Hirayama, Kojiro Shimojo, Hirochika Naganawa, Hisanori Imura	4. 巻 59
2. 論文標題 Synergistic Enhancement of the Extraction and Separation Efficiencies of Lanthanoid(III) Ions by the Formation of Charged Adducts in an Ionic Liquid	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Industrial & Engineering Chemistry Research	6. 最初と最後の頁 329 ~ 340
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1021/acs.iecr.9b04998	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 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 長縄弘親, 永野哲志, 岡村浩之	
2. 発表標題 液液系制御の新手法, “エマルションフロー法”	
3. 学会等名 令和元年度分析イノベーション交流会キックオフミーティング（招待講演）	
4. 発表年 2020年	

1. 発表者名 岡村浩之
2. 発表標題 希土類金属の相互分離のためのイオン液体抽出系の開発
3. 学会等名 令和元年度分析イノベーション交流会キックオフミーティング（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡村浩之, 永野哲志, 長縄弘親
2. 発表標題 革新的な液液系デバイス, “エマルションフロー装置”
3. 学会等名 令和元年度分析イノベーション交流会キックオフミーティング
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 岡村浩之, 上田祐生, 元川竜平, Junju Mu, Andrew J. Masters, Mark R. Antonio
2. 発表標題 金属錯体によるナノクラスター化現象の精密構造解析に基づいた古典的平衡論解析の拡張
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 江口綾乃, 岡村浩之, 杉田剛, 上田祐生, 森田耕太郎, 下条晃司郎, 長縄弘親, 平山直紀
2. 発表標題 三価ランタノイドのイオン液体キレート抽出におけるイオン液体アニオン側鎖の効果
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 岡村浩之, 上田祐生, 元川竜平, Junju Mu, Andrew J. Masters, Mark R. Antonio
2. 発表標題 ジルコニウム錯体のクラスター形成を考慮した溶媒抽出平衡解析
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 下条晃司郎, 笹貫武丸, Sebastian Schone, 杉田剛, 岡村浩之, 池田篤史
2. 発表標題 酸解離型ジアミド系配位子によるレアアースの抽出分離と抽出錯体構造解析
3. 学会等名 第79回分析化学討論会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

日本原子力研究開発機構 先端基礎研究センター 界面反応場化学研究グループwebページ https://asrc.jaea.go.jp/soshiki/gr/interfacial0/index.html

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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------