

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 30 日現在

機関番号：82110

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810078

研究課題名(和文) 発光性配位子とイオン液体を用いた有害金属の高効率抽出分離系の構築と分光特性の解明

研究課題名(英文) Development of an efficient extraction separation system for toxic metals with a fluorescent ligand in an ionic liquid and evaluation of spectroscopic properties

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 原子力基礎工学研究センター・研究員

研究者番号：30709259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、発光性配位子によるイオン液体への有害金属イオンの抽出特性を調べ、金属錯体の分光特性を解析した。モノアザジチアクラウンエーテル部位を有する発光性配位子を用いた鉛(II)の抽出において、抽出溶媒としてイオン液体を用いると、有機溶媒を用いた場合と比較して抽出能が向上することを明らかにした。さらに、8-キノリノール誘導体を結合させた発光性配位子は、カドミウム(II)と錯形成することによって強い蛍光を示し、微量のカドミウム(II)の検出が可能であることを見出した。

研究成果の概要(英文)：The extraction of toxic metal ions into an ionic liquid with fluorescent ligands and spectroscopic properties of metal complexes were investigated. In the extraction of lead(II) with the fluorescent ligand bearing monoazadithiacrown ether fragments, the extraction efficiency in the ionic liquid extraction system was enhanced compared with that in the organic solvent extraction system. Furthermore, the fluorescent ligand composed of 8-quinolinol derivative moieties shows strong fluorescence by the complexation with cadmium(II), which enables the detection of trace amount of cadmium(II).

研究分野：化学

キーワード：イオン液体 溶媒抽出 有害金属 発光性配位子 分光特性 発光センシング

1. 研究開始当初の背景

(1) 鉛(II), カドミウム(II), 水銀(II)などの有害金属イオンは生物分解されることがないため、環境中に蓄積し、土壌汚染や水質汚染などを引き起こす可能性がある。そのため、これらの有害金属イオンを選択的に高感度で検出できるシステムの開発が望まれている。近年、特定の有害金属イオンを認識することができる化学センサを用いた手法が注目されており、これまでに総説が数多く報告されている。

一般的な化学センサは、金属イオン認識部位と、イオン認識を光や電気的な情報に変換する部位から構成されている。金属イオンに応答して発色・発光を示す化学センサは、発色団・蛍光団の酸解離、光誘起電子移動反応(PET)、分子内電荷移動(ICT)、蛍光共鳴エネルギー移動(FRET)などを利用している。このような化学センサは、分析物をその場で迅速に観測できる利点がある。これまでに、金属イオン認識部位を結合させたさまざまな蛍光プローブが開発されたが、そのほとんどが水中あるいは水-有機溶媒の混合溶媒中で金属イオンの検出が行われており、検出と同時に有害金属イオンの除去を行うことはできない。また、従来の液-液抽出分離系を利用した場合は、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。

(2) 近年、室温付近でも液体として存在する塩であるイオン液体が、環境調和型の機能性溶媒として注目されている。イオン液体は、構成するカチオンとアニオンの組み合わせによって、溶媒物性を調節することができるという特徴を有している。イオン液体の構成イオンとして、ヘキサフルオロリン酸イオン(PF_6^-)やビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン(Tf_2N^-)などの疎水性アニオンを用いることで、水と混和しない溶媒を設計することが可能であり、このような疎水性のイオン液体は、溶媒抽出法における抽出媒体として利用することができる。イオン液体を抽出媒体として用いた場合は、中性錯体の分配による抽出だけでなく、荷電錯体のイオン交換抽出も起こるため、有機溶媒系よりも高い抽出能・分離能を示すことが期待できる。

代表者は、このようなイオン液体の特殊な性質に注目し、イオン液体を抽出媒体として利用した溶媒抽出法の研究を行ってきた。その結果、イオン液体抽出系では、従来の有機溶媒を用いた抽出系とは異なる特異的な現象が起こることを明らかにした。さらに、特定の金属イオンに対して高い配位能かつ選択性を有する新規配位子を開発し、イオン液体抽出系への応用を検討したところ、ジアザ-18-クラウン-6に2つの β -ジケトンと結合させることで、金属イオンに対する抽出能がイオン液体系でのみ劇的に向上することを

見出した。ストロンチウム(II)の抽出錯体に関してX線吸収分光法による構造解析を行ったところ、イオン液体中では、クロロホルム中と比較してストロンチウム(II)-酸素の原子間距離が短くなっていることを明らかにした。

このような状況をふまえ、代表者は有害金属イオンとの錯形成により強い発光を示す分子とクラウンエーテルを結合させた新規配位子を用いることで、有害金属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るに至った。

2. 研究の目的

本研究では、2種類の配位子を1つの分子に集積することで、高い抽出分離能かつ発光性を示す新規配位子を開発し、有害金属イオンの高効率かつ高選択的なイオン液体抽出分離系を構築する。さらに、イオン液体に抽出された金属錯体の分光特性を解析し、有害金属イオンの発光センシングを目指したさらなる研究につなげる。

3. 研究の方法

有害金属イオンに対する抽出試薬として、1,10-フェナントロリンにソフトな硫黄原子を有するモノアザジチア-15-クラウン-5を2分子結合させた新規配位子(phen-AT₂15C5)と、ジアザ-18-クラウン-6に8-キノリノール誘導体を2分子結合させた新規配位子(H₂QDA18C6)の2種類を検討した。

はじめに、phen-AT₂15C5の合成を検討し、有害金属イオン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。有害金属イオンとして鉛(II), カドミウム(II), 水銀(II)を含み、pHを調整した水相と、所定濃度の抽出試薬を含むイオン液体1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド([C₄mim][Tf₂N])相を等体積で混合し、振とうした。相分離後、水相の平衡pHを測定し、イオン液体相中の有害金属イオン濃度を誘導結合プラズマ質量分析法により測定し、抽出率および分配比を算出した。

抽出特性に対する新規配位子の優位性を評価するために、phen-AT₂15C5の部分骨格に当たる2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリン(dmp), あるいはモノアザジチア-15-クラウン-5(AT₂15C5)を用いた場合、およびこれらを混合させた場合(dmp + AT₂15C5)における抽出挙動を調べた。さらに、有機溶媒1,2-ジクロロエタンを用いたときの抽出挙動と比較することで、イオン液体の特性を評価した。phen-AT₂15C5, 新規配位子の部分骨格に当たるAT₂15C5, および抽出媒体のイオン液体は合成したものを使用した。本研究で使用

した抽出試薬およびイオン液体の構造を図 1 に示す。

さらに、有害金属イオンの発光センシングに応用させるために、イオン液体に抽出された有害金属錯体の紫外可視吸収スペクトルおよび励起・蛍光スペクトルを測定し、分光特性を評価した。

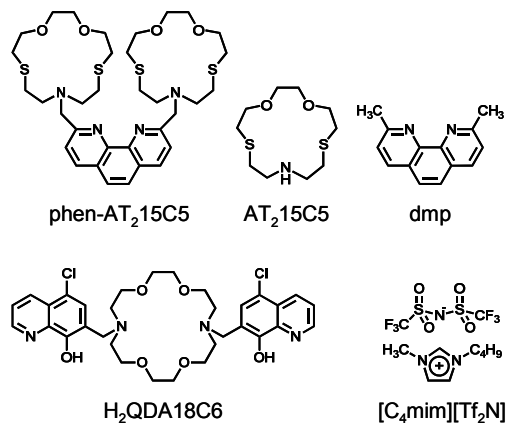


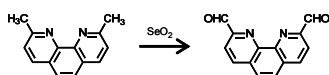
図 1 抽出試薬およびイオン液体の構造

4. 研究成果

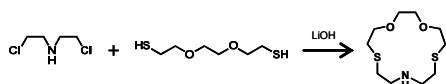
(1) phen-AT₂15C5 の合成

phen-AT₂15C5 の前駆体となる 1,10-フェナントロリン-2,9-ジカルボキシアルデヒドは、二酸化セレンを用いて 2,9-ジメチル-1,10-フェナントロリンを酸化させることにより合成した (スキーム 1)。同じく phen-AT₂15C5 の前駆体となり、比較のための抽出試薬としても使用した AT₂15C5 は、ビス (2-クロロエチル) アミンと 3,6-ジオキサ-1,8-オクタンジチオールを反応させることにより合成した (スキーム 2)。合成したこれらの前駆体を水素化トリアセトキシホウ素ナトリウム存在下で反応させ、目的物を得た (スキーム 3)。このように、新規配位子 phen-AT₂15C5 は、3 ステップで合成できた。

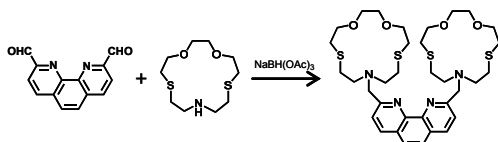
スキーム 1



スキーム 2



スキーム 3



(2) 有害金属イオンの抽出

合成した phen-AT₂15C5 を用いて、鉛(II)、カドミウム(II)、水銀(II)の抽出を行った。抽出特性は金属イオンの種類によって大きく変化し、[C₄mim][Tf₂N]系と 1,2-ジクロロエタン系でも大きな差が見られた。抽出における共存塩として、LiNO₃、LiCl、LiClO₄、N(CH₃)₄Cl の 4 種類を検討したところ、有害金属イオンの抽出特性は、共存塩の種類に大きく依存することがわかった。

[C₄mim][Tf₂N]および 1,2-ジクロロエタン系において、共存塩として LiClO₄ を用いたときの鉛(II)の抽出挙動を図 2 に示す。抽出溶媒として [C₄mim][Tf₂N] を用いると、1,2-ジクロロエタンを用いた場合と比較して、phen-AT₂15C5 の抽出能が向上し、より低 pH 側での抽出が可能になった。さらに、dmp と AT₂15C5 を混合した場合よりも抽出性が向上したことから、新規配位子の優位性が示された。これらの結果から、phen-AT₂15C5 により有害金属イオンを高効率でイオン液体相に抽出できることが明らかになった。

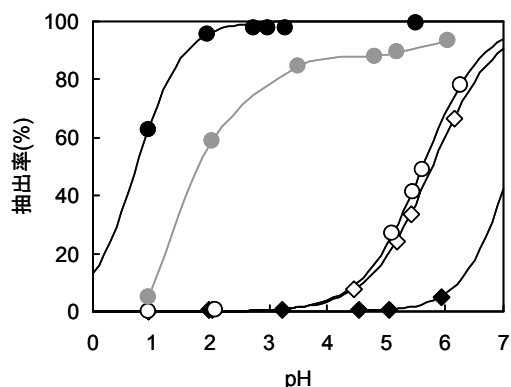


図 2 鉛(II)の抽出における pH 依存性 [C₄mim][Tf₂N] への抽出

- phen-AT₂15C5, ○ dmp + AT₂15C5,
 - ◆ dmp, ◇ AT₂15C5
- 1,2-ジクロロエタンへの抽出
- phen-AT₂15C5

(3) 分光特性の評価

H₂QDA18C6 は、[C₄mim][Tf₂N] 中ではほとんど蛍光を示さなかったが、カドミウム(II)と錯形成することによって、強い蛍光を示した。蛍光強度は、抽出されたカドミウム(II)濃度の増加とともに増大し、微量のカドミウム(II)の検出が可能であった。したがって、発光性配位子とイオン液体を用いることによって、微量の有害金属イオンの発光センシングに応用できる可能性があることが示された。

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 3 件)

① Kojiro Shimojo, Iori Fujiwara, Kiyoshi Fujisawa, Hiroyuki Okamura, Tsuyoshi Sugita, Tatsuya Oshima, Yoshinari Baba, Hirochika Naganawa
“Extraction Behavior of Rare-earth Elements Using a Mono-alkylated Diglycolamic Acid Extractant”
Solvent Extraction Research and Development, Japan, **23**, 151-159 (2016), 査読有, DOI: 10.15261/serdj.23.151

② Hiroyuki Okamura, Hirochika Naganawa, Hisanori Imura, Kojiro Shimojo
“Intramolecular cooperative effect of a macrocyclic receptor bearing β -diketone fragments on the extraction of strontium into an ionic liquid”
Proceedings of the 20th International Solvent Extraction Conference, 1046-1051 (2014), 査読有, DOI なし

③ Kojiro Shimojo, Ayaka Nakai, Hiroyuki Okamura, Takumi Saito, Akira Ohashi, Hirochika Naganawa
“Comprehensive Extraction Study using *N,N*-Dioctyldiglycolamic Acid”
Analytical Sciences, **30**, 513-517 (2014), 査読有, DOI: 10.2116/analsci.30.513

[学会発表] (計 25 件)

① ○ Hiroyuki Okamura, Noboru Aoyagi, Kojiro Shimojo, Hirochika Naganawa, Hisanori Imura
“Hydration and solvation properties of europium(III) chelate in ionic liquids”
International Conference on Rare Earths 2016 (Rare Earths 2016), 2016 年 6 月 7 日, 北海道大学札幌キャンパス (北海道・札幌市)

② ○ Kojiro Shimojo, Tsuyoshi Sugita, Hiroyuki Okamura, Hirochika Naganawa
“Diglycolamic Acid-type Extractant for Rare-earth Elements”
International Symposium on Lanthanide Coordination Chemistry (ISLCC 2016), 2016 年 6 月 4 日, 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県・相模原市)

③ ○ Mizuki Hatakeyama, Hiroyuki Okamura, Hirohisa Nagatani, Yoshio Nishiyama, Kojiro Shimojo, Hirochika Naganawa, Hisanori Imura
“Extraction Equilibrium of Lanthanoid(III) Ions with β -Diketones and Hydrophobic Oxygen Donors in an Ionic Liquid”
International Symposium on Lanthanide

Coordination Chemistry (ISLCC 2016), 2016 年 6 月 4 日, 青山学院大学相模原キャンパス (神奈川県・相模原市)

④ ○ 下条晃司郎, 矢部誠人, 杉田剛, 岡村浩之, 大橋朗, 長縄弘親
“新規酸解離型ジアミド配位子を用いたレアメタルの回収と網羅的抽出特性の検討”
日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)

⑤ ○ 杉田剛, 下条晃司郎, 岡村浩之, 長縄弘親
“新規リン酸系配位子を用いた金属イオンの網羅的抽出”
日本化学会第 96 春季年会, 2016 年 3 月 24 日, 同志社大学京田辺キャンパス (京都府・京田辺市)

⑥ ○ 下条晃司郎, 矢部誠人, 杉田剛, 岡村浩之, 大橋朗, 長縄弘親
“酸解離型ジアミド系配位子を用いた金属イオンの網羅的抽出特性の検討”
化学工学会第 81 年会, 2016 年 3 月 14 日, 関西大学千里山キャンパス (大阪府・吹田市)

⑦ ○ 岡村浩之, 水野正義, 平山直紀, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則
“Htta-TOPO-イオン液体協同効果系におけるランタノイドの抽出および付加錯体生成平衡の定量的評価”
2015 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 2015 年 10 月 24 日, 金沢工業大学扇が丘キャンパス (石川県・野々市市)

⑧ ○ 畠山瑞央, 岡村浩之, 永谷広久, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則
“ β -ジケトンと疎水性中性配位子を用いるイオン液体協同効果系におけるランタノイド(III)の抽出平衡”
2015 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 2015 年 10 月 23 日, 金沢工業大学扇が丘キャンパス (石川県・野々市市)

⑨ ○ 下条晃司郎, 藤原伊織, 岡村浩之, 大島達也, 馬場由成, 長縄弘親
“ジグリコールアミド酸型抽出剤: 置換基と抽出分離能の相関関係”
日本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 11 日, 九州大学伊都キャンパス (福岡県・福岡市)

⑩ ○ 岡村浩之, 水野正義, 平山直紀, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則
“イオン液体協同効果系の抽出平衡解析法: ランタノイド(III)-Htta-TOPO 系”
日本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 10 日, 九州大学伊都キャンパス (福岡県・福岡市)

⑪ ○ 下条晃司郎, 杉田剛, 岡村浩之, 長縄

弘親

“環境化学分野における新たな分離分析システムの開発”

平成 27 年度日本分析化学会関東支部若手交流会, 2015 年 6 月 27 日, 晴海グランドホテル近藤(東京都・中央区)

⑫ ○下条晃司郎, 岡村浩之, 井村久則, 長縄弘親

“8-キノリノール結合クラウンエーテル: 協同イオン液体抽出系と発光特性”

日本化学会第 95 春季年会, 2015 年 3 月 28 日, 日本大学理工学部船橋キャンパス/薬学部(千葉県・船橋市)

⑬ ○下条晃司郎, 岡村浩之, 井村久則, 長縄弘親

“発光性環状レセプターを用いた協同イオン液体抽出系の開発と有害金属検出”

化学工学会第 80 年会, 2015 年 3 月 20 日, 芝浦工業大学豊洲キャンパス(東京都・江東区)

⑭ ○矢部誠人, 藤原伊織, 岡村浩之, 西連地志穂, 大橋朗, 長縄弘親, 下条晃司郎

“ジグリコールアミド酸修飾カリックス[4]アレーン: ランタノイド抽出と配位構造解析”

第 33 回溶媒抽出討論会, 2014 年 12 月 11 日, ホテルプラザ神戸(兵庫県・神戸市)

⑮ ○畠山瑞央, 岡村浩之, 森田耕太郎, 永谷広久, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則

“一連の β -ジケトンと疎水性中性配位子を用いるランタノイド(III)のイオン液体抽出とその分離特性”

第 33 回溶媒抽出討論会, 2014 年 12 月 11 日, ホテルプラザ神戸(兵庫県・神戸市)

⑯ ○藤原伊織, 矢部誠人, 岡村浩之, 大島達也, 馬場由成, 長縄弘親, 下条晃司郎

“ジグリコールアミド酸を基本骨格とした抽出剤の改良と抽出特性の網羅的検討”

第 33 回溶媒抽出討論会, 2014 年 12 月 11 日, ホテルプラザ神戸(兵庫県・神戸市)

⑰ ○藤原伊織, 矢部誠人, 岡村浩之, 大島達也, 馬場由成, 長縄弘親, 下条晃司郎

“モノアルキル型ジグリコールアミド酸による抽出特性の網羅的検討”

第 11 回茨城地区分析技術交流会, 2014 年 12 月 5 日, いばらき量子ビーム研究センター(茨城県・那珂郡東海村)

⑱ ○矢部誠人, 藤原伊織, 岡村浩之, 西連地志穂, 大橋朗, 長縄弘親, 下条晃司郎

“ジグリコールアミド酸修飾カリックス[4]アレーンによるランタノイドの高効率抽出分離と配位構造解析”

第 11 回茨城地区分析技術交流会, 2014 年 12 月 5 日, いばらき量子ビーム研究センター

(茨城県・那珂郡東海村)

⑲ ○矢部誠人, 藤原伊織, 岡村浩之, 西連地志穂, 大橋朗, 長縄弘親, 下条晃司郎

“ジグリコールアミド酸修飾カリックス[4]アレーンによる高効率ランタノイド抽出系の構築”

第 25 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 2014 年 10 月 31 日, ワークプラザ勝田(茨城県・ひたちなか市)

⑳ ○藤原伊織, 矢部誠人, 岡村浩之, 大島達也, 馬場由成, 長縄弘親, 下条晃司郎

“モノアルキル型ジグリコールアミド酸による金属イオンの抽出の網羅的検討”

第 25 回日本化学会関東支部茨城地区研究交流会, 2014 年 10 月 31 日, ワークプラザ勝田(茨城県・ひたちなか市)

㉑ ○矢部誠人, 岡村浩之, 西連地志穂, 大橋朗, 長縄弘親, 下条晃司郎

“ジグリコールアミド酸の環状化によるランタノイドの高効率抽出分離”

日本分析化学会第 63 年会, 2014 年 9 月 17 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県・東広島市)

㉒ ○畠山瑞央, 岡村浩之, 森田耕太郎, 永谷広久, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則

“ β -ジケトン- TOPO -イオン液体抽出系における重希土類選択的な協同効果”

日本分析化学会第 63 年会, 2014 年 9 月 17 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県・東広島市)

㉓ ○Hiroyuki Okamura, Hirochika Naganawa, Hisanori Imura, Kojiro Shimojo

“Intramolecular cooperative effect of a macrocyclic receptor bearing β -diketone fragments on the extraction of strontium into an ionic liquid”

20th International Solvent Extraction Conference 2014 (ISEC 2014), 2014 年 9 月 8 日, Würzburg (Germany)

㉔ ○矢部誠人, 岡村浩之, 西連地志穂, 大橋朗, 長縄弘親, 下条晃司郎

“カリックス[4]アレーンジグリコールアミド酸誘導体によるランタノイドの抽出特性”

平成 26 年度東日本分析若手交流会, 2014 年 7 月 12 日, 鶴岡メタボロームクラスター(山形県・鶴岡市)

㉕ ○岡村浩之, 高木仁美, 磯村拓, 畠山瑞央, 森田耕太郎, 永谷広久, 井村久則

“ β -ジケトンと疎水性中性配位子を用いたイオン液体協同効果によるランタノイドの選択的抽出分離”

第 31 回希土類討論会, 2014 年 5 月 22 日, 夕

ワーホール船堀(東京都・江戸川区)

[産業財産権]

○出願状況(計 4 件)

名称：金属元素の分離方法

発明者：下条晃司郎，長縄弘親，岡村浩之

権利者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2015-229968

出願年月日：2015 年 11 月 25 日

国内外の別：国内

名称：ニトリロ酢酸ジアセトアミド化合物、抽出剤、及び抽出方法

発明者：下条晃司郎，長縄弘親，岡村浩之

権利者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2015-229662

出願年月日：2015 年 11 月 25 日

国内外の別：国内

名称：アミド化リン酸エステル化合物、抽出剤、及び抽出方法

発明者：下条晃司郎，長縄弘親，岡村浩之，
杉田剛

権利者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2015-229570

出願年月日：2015 年 11 月 25 日

国内外の別：国内

名称：ニッケル元素の回収方法

発明者：下条晃司郎，長縄弘親，岡村浩之

権利者：国立研究開発法人日本原子力研究開発機構

種類：特許

番号：特願 2015-229553

出願年月日：2015 年 11 月 25 日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 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 原子力基礎工学
研究センター・研究員

研究者番号：30709259