

助成番号 0603

水和の違いを強く認識する陰イオン交換体の開発と分離選択性発現機構

岡田 哲男, 原田 誠

東京工業大学大学院理工学研究科

概要 イオン交換の選択性は、イオンの電荷と溶媒和の強さによって決まることがよく知られている。一般に価数の大きなイオンは水和が強く、電荷の観点からは強く認識されるのに対し、水和の観点からは選択性が小さくなる。これまで蓄積されているイオン交換のデータから、イオン交換基周辺に強い水和環境を導入すると、水和に関する認識が強くなり、それに伴い電荷による認識が弱くなると推測できる。この観点から、電荷が集積した新しい両性イオン性のイオン交換基を提案した。

はじめに、電荷が集中した両性イオン性界面活性剤を合成し、ミセルへのイオンの取り込み選択性とミセルに取り込まれたイオンの水和状態を検討した。合成した両性イオン性界面活性剤は、一つの分子内に二つの陽イオン性基と一つの陰イオン性基を持っており、以下 DEP と略記する。DEP ミセルの電気泳動移動度、NMR、対イオンとして共存する臭化物イオンのポテンシオメリー、X 線吸収微細構造による検討から以下のことが明らかになった。

1. ヨウ化物イオン、過塩素酸イオンなど水和の弱い陰イオンは、DEP ミセルに良く分配され、高濃度ではミセルの電荷が正から負に反転する。
2. 1に対して硫酸イオンのような二価の陰イオンはほとんど分配されない。
3. 臭化物イオン型の DEP では、ミセルに取り込まれた臭化物イオンに二つの状態がある。一つは DEP のアンモニウム基と直接結合したものであり、他は水和状態を保ってミセル中に存在するものである。

以上のように、DEP ミセルでは電荷よりも水和を良く識別することがわかったので、同じ構造を樹脂上に導入した DEP 型陰イオン交換樹脂を合成し、クロマトグラフィーを利用してその分離選択性を検討した。通常の陰イオン交換樹脂と比較したところ、ミセルほどの明確な効果は見られなかったが、水和の弱いイオンに対する選択性が向上し、多価イオンに対する選択性が弱くなることがわかった。特に二塩基酸の保持に対する移動相 pH の影響は明確であり、pH 上昇と共に二塩基酸の保持が小さくなった。これらのことは、電荷を集中させることによってイオン交換樹脂内の水和環境を変化させ、それによりイオン交換選択性を変化させることができることを示唆している。ミセルに比べてイオン交換樹脂で効果が小さかった。分子構造の秩序が前者では極めて高いのに対し、後者ではあまり高くないことがこのことの原因として考えられる。この点については今後検討の余地があり、この戦略に沿った新たなイオン交換体の開発の可能性を示唆している。

1. 研究目的

イオン交換は最も一般的なイオンの分離法である。イオン交換の分離選択性を決定する要因として、

イオンの電荷

イオンの溶媒和

の二つが重要な役割を果たしていることが知られている。一般には、イオン交換は静電的な相互作用で決まり、したがってイオンの電荷が最も重要な選択性の決定因子であると考えられている。これは、通常のイオン交換では決して間違いではないが、若干過大評価されているようである。イオンの溶媒和もまた重要であることは疑いなく、電荷が

同じでも溶媒和の弱いイオンほど強くイオン交換体に吸着することはよく知られている。電荷が大きなイオンは一般に強く溶媒和される傾向がある。したがって、静電的には電荷の大きいイオンが大きなイオン交換選択性を持つが、一方で溶媒和の観点からはイオン交換選択性が小さいはずである。つまり、溶媒和を強く認識するイオン交換体は電荷に基づく選択性が小さく、逆に溶媒和の認識が小さくなると電荷に基づく選択性が大きくなると考えることができる。

イオン交換分離の選択性は、イオン交換基の構造や基材を変えることである程度変化させることが可能である。表

Table 1 Anion-exchange selectivity of several types of active groups.

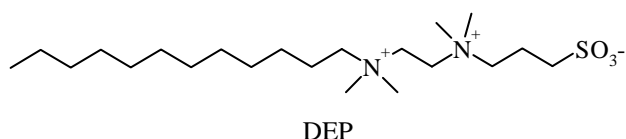
	TMA				TEA	TPA	TBA	THA	TOA
	benzoic	succinic	salicylic	citric					
F ⁻	0.66				0.70	0.69	0.71	0.68	0.69
Cl ⁻	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Br ⁻	1.20	1.41	1.03	1.28	1.19	1.25	1.34	1.32	1.14
I ⁻	2.51	7.33	2.82	9.53	2.48	3.05	3.83	5.00	>5.0

TMA, TEA, TPA, TBA, THA, and TOA are trimethyl-, triethyl-, tripropyl, tributyl, trihexyl, and trioctylammonium groups.

1は、Fritzら¹⁾が四級アルキルアンモニウム型の陰イオン交換基の構造を系統的に変化させ、それによる陰イオン交換選択性の違いを、クロマトグラフィーを用いて検討した結果をまとめたものである。アルキル基を長くするにしたがって、水和の弱い陰イオンに対する選択性が高くなっており、彼らはこれを水和エントロピーに基づく疎水的イオン対形成によって説明している。表に、クロマトグラフィーの移動相に添加するイオンによる選択性の違いを併せて示す。これによると、イオン交換基の構造以上に移動相中のイオンによる効果は大きく、水和の強いイオンを移動相に加えると、水和の弱いイオンの選択性が強くなる傾向にあることがわかる。

上述の研究例からは必ずしも明確な結論を導けないが、イオン交換基周辺の水和環境がイオン交換選択性に密接な関係があることは明らかである。イオン交換の選択性をイオン交換基の構造に基づいて変化させる場合、従来はアルキルアンモニウム型の交換基を用い、アルキル鎖長を変化させるのが一般的なアプローチであった。この方法では、イオン交換基周辺の水和環境を大きく変えることは困難である。そこで、本研究では、これまでにはなかった電荷が密集したイオン交換基について検討し、強い水和環境の実現、それに伴う電荷よりも水和を強く認識するイオン交換体の開発を目指すことにした。それに先立ち、同様イオン交換基構造を持つ電荷密集型の界面活性剤を合成し、そのミセル表面でのイオンの取り込みの選択性と水和状態について検討した。

2. 電荷が集中した界面活性剤ミセルへのイオンの取り込み



上図は、本研究で合成した新規両性イオン性界面活性

剤であり、以下 DEP と略記する。DEP の構造的特徴は、二つの陽イオン性のアンモニウム基と末端にスルホン酸基を持つ電荷が密集した両性イオン性界面活性剤であることである。両性イオン性のイオン交換体や界面活性剤ミセルは通常のイオン性のものとは異なる性質を示すことが知られている。しかし、電荷がつり合った両性イオン性のもものでは静電的な相互作用が弱い。その弱点を克服し、水和力の大きな環境を形成するためにこのような分子を考案した。DEP は両性イオン性であるが、同時に陽イオン性であるので、対陰イオンを伴っている。特に断りのない限り、臭化物イオン型の DEP (DEPB) を検討に用いた。

図1に DEPB に各種電解質を加えた際の電気泳動移動度の変化を示す。いずれの場合も、電解質濃度の増加と共に、ミセル表面の電気二重層が収縮し、電気泳動移動度は小さくなる。二価のアニオンである硫酸イオンの効果は臭化物イオンと同程度であり(イオン強度に換算すると硫酸イオンの効果の方が小さい)、電荷に基づくミセル電荷の抑制は大きくないことがわかる。これに対し、過塩素酸イオンの添加は極めて大きな変化を引き起こす。

過塩素酸イオンの濃度が一定値 (DEPB 濃度によって異なる) を越えると、DEPB 水溶液は分相を起こす。そのた

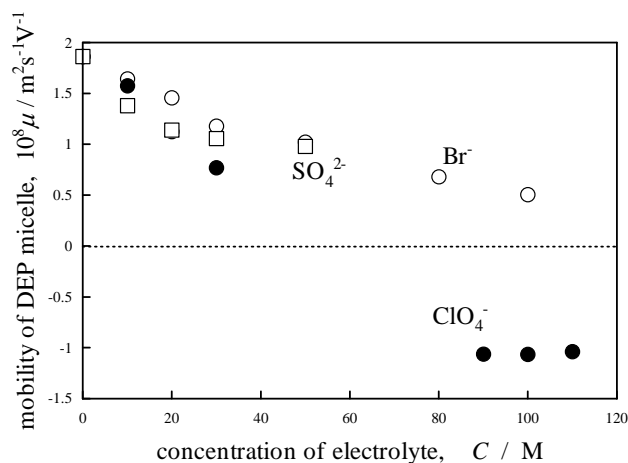


Fig. 1 Changes in electrophoretic mobility with the concentration of an added salt

め、この濃度領域(図1では、40-80 mM の範囲)におけるミセルの電気泳動移動度は測定できない。分相した溶液にさらに過塩素酸イオンを加えると、再度均一な溶液が得られる。図からわかるようにここでは電気泳動移動度が逆転しており、ミセルの電荷が正から負に転じたことが明確にわかる。溶液の酸化による影響があるために定量的なデータが得られなかったが、ヨウ化物イオンの添加でも同様な傾向が見られた。このような電荷反転は水和の弱い陰イオンの添加によってのみ起き、陰イオンの過剰分配により起きていること、電荷が集中した特異的な DEP 分子の構造に由来することなどを伺い知ることができる。

さらに、このミセル表面でのイオンの溶媒和について詳しく知るために、種々の測定を行った。図2は、DEPB 水溶液の NMR スペクトルである。アンモニウムメチル基に着目すると、DEPB 溶液濃度や添加塩濃度の増加によって、6番と7番のピークの化学シフト差が小さくなることがわかった。これを、ミセルに対するイオンの結合定数を仮定してフィッティングしたのが図3である。これから、ミセルと臭化物イオン間の結合定数は、 $68M^{-1}$ であることがわかった。

一方、臭化物イオン選択性電極を用いて測定した DEPB ミセルからの対イオン解離度は、DEPB 濃度によらず 0.2 であった。この解離度は上述の NMR から算出した値よりも少し小さく、ミセル中に存在する臭化物イオンに複数の状態があることを示唆している。

この点をさらに明らかにするために、X 線吸収微細構造

(XAFS)を用いて、DEPB ミセル上に存在する臭化物イオンの局所構造を詳細に検討した。図4にスペクトルを示す。比較のために水和臭化物イオンと乾燥 DEPB を用いて得られたスペクトルを併せて示す。DEPB 水溶液を試料とした際のスペクトルは基本的には水和臭化物イオンのものに類似しているが、濃度の増加と共に振動強度が減少し、また振動周期も若干変化していることがわかる。このことは、DEP ミセルに取り込まれた臭化物イオンは水和しているが、その程度は濃度増加と共に減少していくことを示唆している。しかし、ミセル溶液は常に臨界ミセル濃度に相当する単分子の界面活性剤を含んでおり、これらの対イオンとして完全水和した臭化物イオンが一定量存在する。この量を補正すると、異なる濃度で得られた DEPB のスペクトルは完全に一致することがわかった。しかし、水和臭化物イオンに比べて振動強度は小さく、振動周期も異なることから、DEP ミセル上の臭化物イオンが脱水和していることは明らかである。また、スペクトルには明らかに乾燥 DEPB 固体からの影響が残存しており、これは DEP+分子上のアンモニウム基と直接相互作用している臭化物の影響を示している。残念ながら通常の解析手法ではこのような複雑なスペクトルから値を得ることができないので、以下に述べる方法で解析を行った。

二つ以上の散乱グループが周辺に存在するとき、それらの XAFS スペクトルへの影響を線形結合で表すことができる。報告者らは、ソルトサイエンス研究財団の助成を受

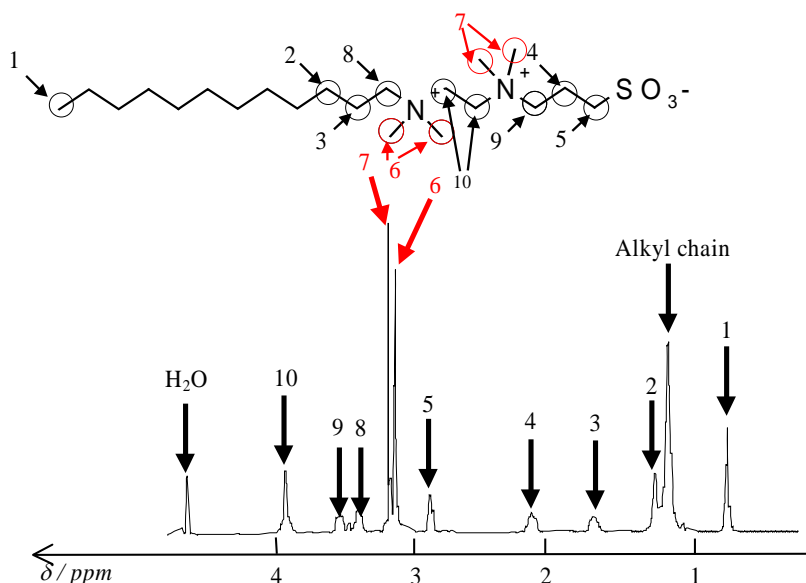


Fig. 2 A typical NMR spectrum of DEPB in D_2O . The concentration of DEPB was 0.1 M.

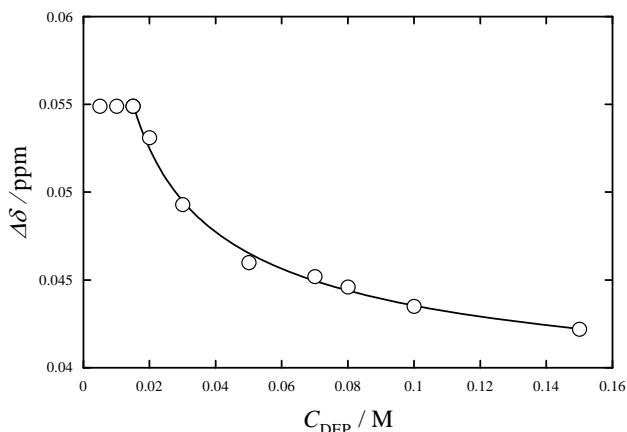


Fig. 3 Relation between $\Delta \delta$ (difference in the chemical shift between peaks 6 and 7) and the concentration of DEP.

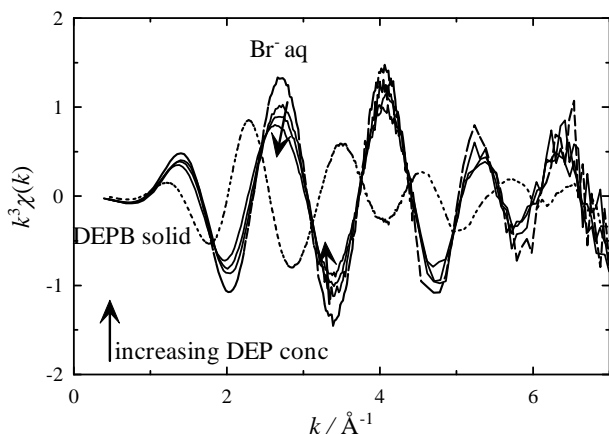


Fig. 4 XAFS spectra obtained with solid DEP (broken curve), Br⁻ in water, and 0.03-0.15 M DEP solutions. The arrows indicates increasing C_{DEP} (0.03, 0.05, 0.1, and 0.15 M).

けた研究で、この手法を用いてイオン交換樹脂対イオンの XAFS スペクトルの解析に成功している。²⁾ この方法は、通常の XAFS 解析とは異なり、散乱原子と吸収原子間の距離に関する情報は得られないが、複雑なスペクトルから配位数についての情報が得られる点に特徴がある。この方法による解析を行った結果、DEP ミセル上に結合した臭化物イオンの水和数は、DEP 濃度にはよらず、3.6~3.7 であることがわかった。バルク水中での水和数が6であることから、半分近くの水が第一水和圏からはずれており、それに代わり DEP 分子のアンモニウム基が第一水和圏に入り込んでいることがわかった。つまり、DEP 分子と臭化物イオン間の静電的相互作用が脱水和の駆動力になると考えることができる。上述の NMR の結果やミセル解離度を考慮すると、DEP と直接イオン対を形成している臭化

物イオンだけがミセル中に存在すると仮定すると、すべての水和数を説明することができなかった。しかし、ミセル中に完全水和した臭化物イオンの存在を仮定することによって、すべての結果を矛盾なく説明できることがわかった。これらの検討結果を図5にまとめる。すなわち、DEPB 溶液中には少なくとも三つの臭化物イオンの状態が存在する。一つは水中に存在する水和イオンであり、単分子界面活性剤の対イオンとミセルから解離した臭化物イオンである。他の2つはミセル中にあるが、アンモニウム基に直接結合したものと結合せず水和状態を保ったものである。前者は全臭化粒イオンの概ね 50%程度を占めるのに対し、後者は 10%程度である。このように臭化物イオン一つをとっても非常に複雑であり、分離の選択性などの議論には複数のイオンについて同様な検討を進める必要があることは明らかである。

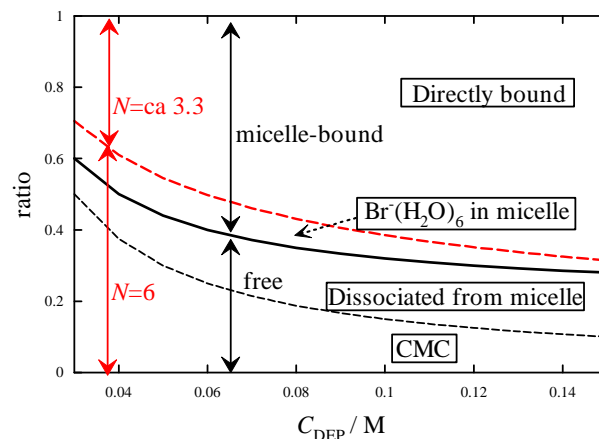


Fig. 5 Summarized characterization of bromide ions in the DEP systems.

3. 電荷が集中したイオン交換体の分離特性

上述の DEP 類似の構造をイオン交換樹脂上に導入し、クロマトグラフィーを用いて分離選択性を検討した。電荷を強く識別せず、水和の識別が大きくなることが期待できる。以下の反応を利用して、ポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体樹脂上に DEP 類似構造を導入した。元素分析の結果、窒素と硫黄の比は、1.8 : 1 であり、また乾燥樹脂のイオン交換容量は、 5.6×10^{-4} mol/g であった。また、比較のために上述の2段階目の反応を行わず、末端をトリメチルアンモニウムイオンにしたジアンモニウムイオン型のもので単純なトリメチルアンモニウムイオン型のを合成した。

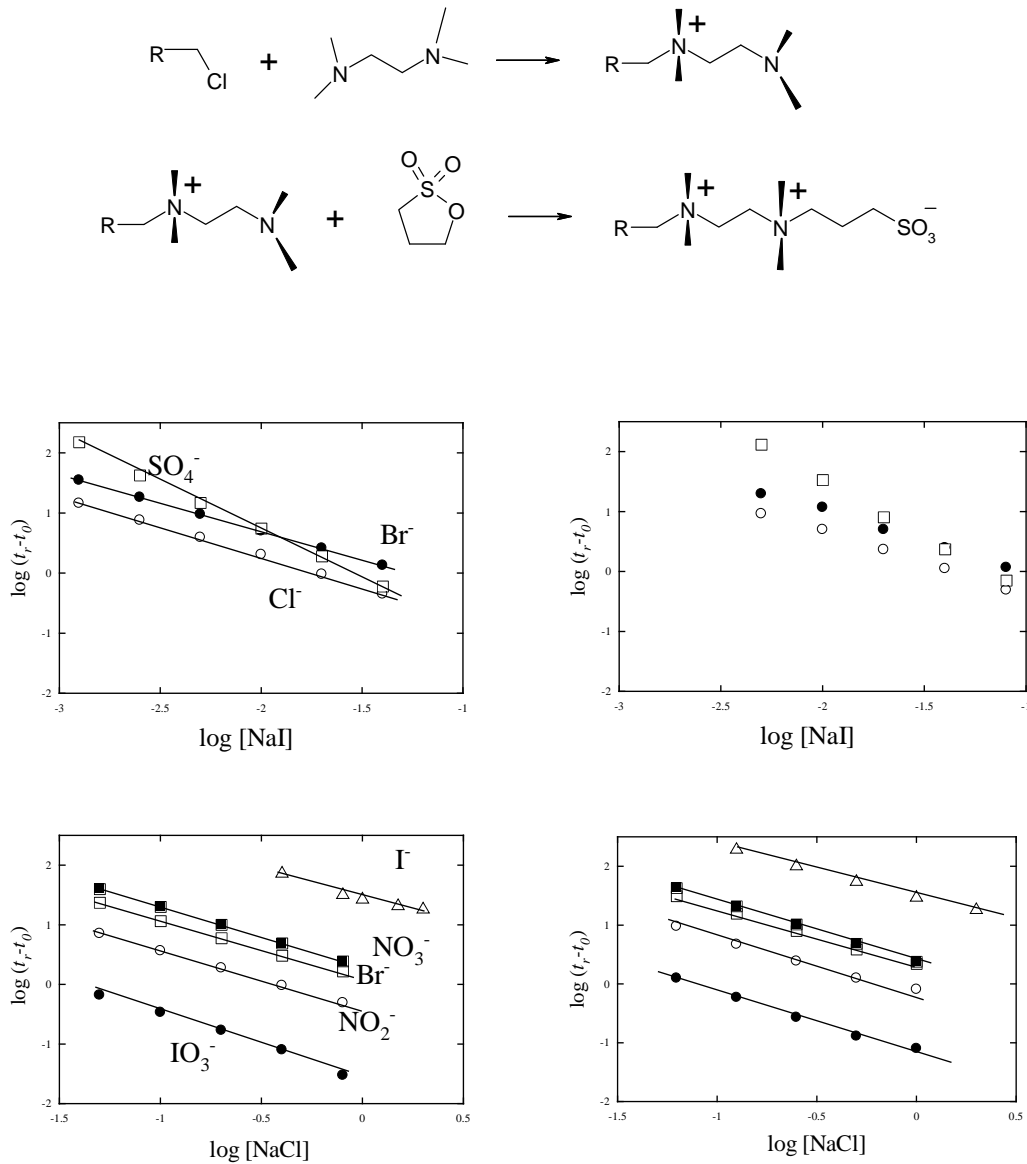


Fig. 6 Plots based on eq.1 for the DEP-resin (left) and diammonium resin (right).

図6に以下の簡易的な式に基づくプロットを示す。

$$z_B \bar{A}^{-z_A} + z_A \bar{B}^{z_B} = z_A \bar{B}^{-z_B} + z_B \bar{A}^{z_A}$$

$$K_A^B = \frac{[\bar{B}]^{z_A} [A]^{z_B}}{[A]^{z_B} [\bar{B}]^{z_A}}$$

$$\log k_B = -\frac{z_B}{z_A} \log[A] + \frac{z_B}{z_A} \log[\bar{A}] + \log \frac{V_r}{V_m} + \frac{1}{z_A} \log K_A^B \quad (1)$$

ここで、バーはイオン交換樹脂相を示し、 z_A 、 z_B は A イオンと B イオンの電荷を表す。単純なイオン交換系では、1式に基づくプロットが直線になりその方向きはイオンの価数を反映する。DEP 構造を導入した両性イオン性の樹脂、ジアンモニウムイオン型の樹脂いずれの場合も、一価の

陰イオンでは傾きがほぼ -1、硫酸イオンについてはほぼ -2 であり、1式にしたがった通常のイオン交換系であることがわかった。DEP ミセル同様、複数のヨウ化物イオンを分配した特異的な分離特性を期待したが、そのような傾向は全く見られなかった。

DEP 構造を導入した両性イオン性の樹脂での分離選択性をより明確に示すために、図6のデータに基づいてイオン交換選択係数を評価した。すなわち、価数が同じイオン間(BとC)については、単純に保持指数の比を取ることによってイオン交換選択係数を評価し、価数の異なるイオン間については電荷を考慮した式によりイオン交換選択係数に比例する数値を算出した。

価数が同じ場合

$$k_B / k_C = K_C^B \quad (2)$$

価数が異なる場合

$$k_B^{z_C} / k_C^{z_B} = (V_r / V_m)^{z_C - z_B} K_C^B \quad (3)$$

ここで、 V_r と V_m はそれぞれカラム内の樹脂体積と移動相体積でありイオンの種類によらず一定である。図7に2式と3式に基づく結果を示す。DEP構造を導入した樹脂は、比較に用いた他の樹脂に比較して二価イオンに対する選択性が低く、水和の弱いイオンに対する選択性(Br⁻に対するI⁻、Cl⁻に対するBr⁻の選択性)が高くなっていることがわかる。これらは、初めに述べた、水和環境を整えることによる選択性の発現という概念が働いていることを示している。

ている。

イオンの価数に対する選択性をより明確に示すために、多塩基酸の保持に対する移動相 pH の影響を検討した。図8に結果を示す。トリメチルアンモニウムイオン型の樹脂では、pH の増加と共にコハク酸、酒石酸共に保持が増加し、pH が概ね 5 を越えた付近で一定の値を示す。それに対して DEP 構造を導入した樹脂では、pH 5 付近までは pH の増加と共に保持が増加するが、その後減少することが確認できた。これは、これらの脂肪酸の解離が進行し二価イオンの割合が増えると全体的な保持が減少することを示しており、DEP 構造の導入が価数を識別しないという考え方を支持している。

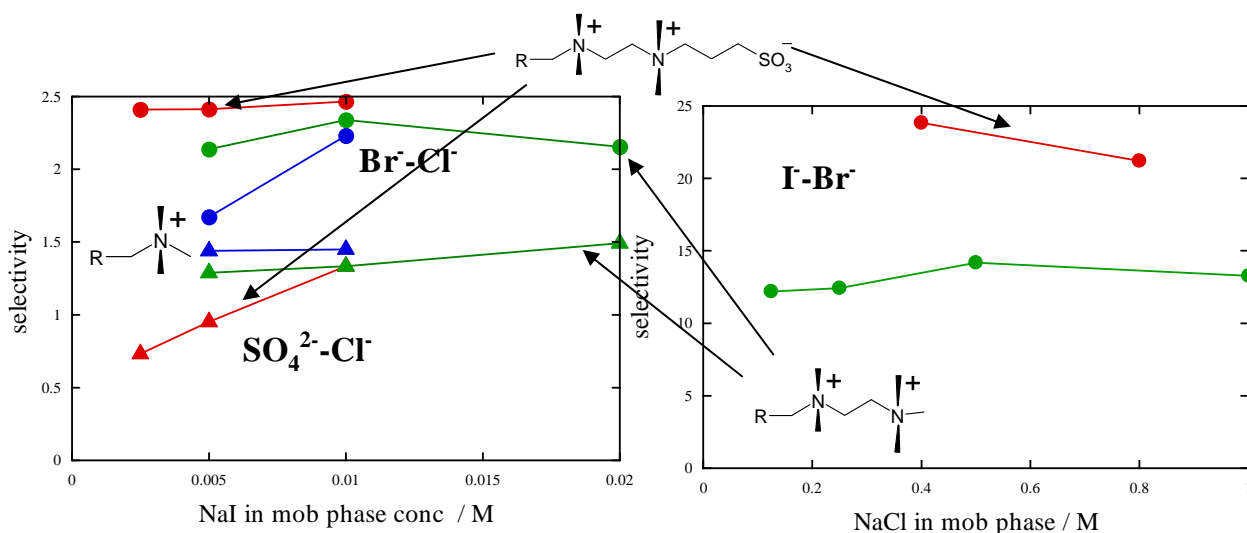


Fig. 7 Changes in ion-exchange selectivity coefficients obtained with the DEP-resin, trimethylammonium-resin, and diammonium-resin.

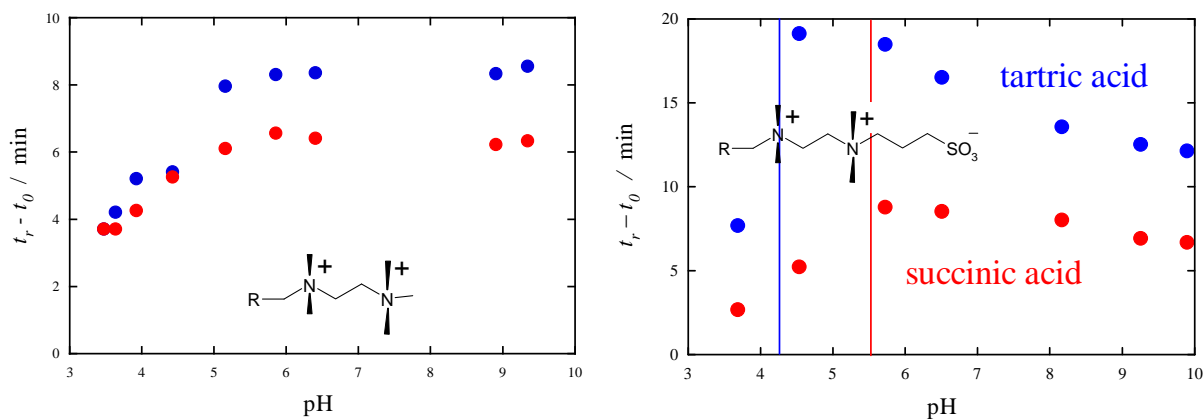


Fig. 8 pH-dependence of the retention of succinic acid and tartaric acid on the trimethylammonium-resin (left) and the DEP-resin.

4. まとめ

以上のように電荷が集中した構造は、水和を強く識別し、価数を識別しないという分離特性を持つことがわかった。しかし、ミセルで見られたような著しい効果は樹脂上では見られず、この原因の究明とそれに基づくイオン交換体の設計が次の課題である。ミセルとイオン交換体の最も大きな違いは分子配列である。すなわち、前者では DEP 分子が秩序良く整列しているのに対し、後者ではばらばらに存

在しているものと考えられる。DEP ミセルで見られたイオン分配の選択性は、分子レベルできれいに整列した構造を要求することを示唆しており、イオン交換体内にもこのような構造を実現する必要があると考えられる。

参考論文

- (1) R. E. Barron and J.S.Fritz, *J. Chromatogr.* 284 (1984)13
- (2) T. Okada and M. Harada, *Anal.Chem.* 76 (2004) 4564.

No. 0603

Anion-Exchangers Highly Recognizing Differences in Ionic Hydration and Origin of Separation Selectivity

Tetsuo Okada and Makoto Harada

Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology

Summary

A novel charge-stacked zwitterionic surfactant, dodecyltetramethylethylenediammonio- propanesulfonate (DEP) bromide, has been synthesized, and the properties of its micelle has been studied by electrophoretic mobility measurements, potentiometry, NMR, and X-ray absorption fine structure (XAFS). Although the dissociation degree of Br^- from the micelle evaluated by potentiometry almost agrees with that determined by NMR, the former is slightly smaller than the latter over the entire range of the concentration of DEP. This is explained by assuming that the bromide ions in the micellar system have several different peripheral structures. XAFS has given a significant insight into the hydration structures of Br^- involved in the system. Some of the bromide ions partitioned into the micelle are dehydrated and directly bound by the ammonium groups in the DEP molecules. However, a part of the bromide ions are still completely hydrated even when they are partitioned into the micelles. The average hydration number of the bromide ions directly bound by the ammonium groups was determined to be ca 3.3. The partial dehydration of Br^- is possibly facilitated by the characteristic hydration circumstances provided by the charge-stacked structure of the surfactant and by the resulting thick palisade layer of the DEP micelle.

The structure of DEP has been introduced onto a polymer resin to allow the preparation of a novel zwitterionic anion-exchange resin. The separation selectivity of this resin has been chromatographically studied, and the results are compared with those obtained with usual anion-exchange resins. The DEP-resin shows higher selectivity toward poorly hydrated ions and lower selectivity toward multivalent anions than conventional resins. This characteristic separation selectivity has been confirmed for the chromatographic retention of dicarboxylic acids; their retention becomes weaker as the pH of the mobile phase increases.