

# 東邦大学学術リポジトリ

Toho University Academic Repository

タイトル	金属イオンのイオン液体キレート抽出におけるイオン液体構成イオンの構造と抽出化学種との関係に関する研究
作成者（著者）	江口, 綾乃
公開者	東邦大学
発行日	2020.03.15
掲載情報	東邦大学大学院理学研究科 博士論文 内容の要旨及び審査結果の要旨.
資料種別	学位論文
内容記述	主査: 平山 直紀 /
著者版フラグ	none
報告番号	32661甲第965号
学位記番号	甲第154号
学位授与年月日	2020.03.15
学位授与機関	東邦大学
メタデータのURL	<a href="https://mylibrary.toho u.ac.jp/webopac/TD03390676">https://mylibrary.toho u.ac.jp/webopac/TD03390676</a>

論文審査の要旨及び審査結果の要旨

平成29年入学	研究分野 化学	氏名 江口 綾乃
審査委員	(主査) 東邦大学理学部 (副査) 東邦大学理学部 (副査) 東邦大学理学部 (副査) 東邦大学理学部 (副査) 日本原子力研究開発機構	教授 平山 直紀 教授 高橋 正 教授 幅田 揚一 准教授 森田耕太郎 研究主席 長縄 弘親
(論文題目) 金属イオンのイオン液体キレート抽出におけるイオン液体構成イオンの構造と抽出化学種との関係に関する研究		
(論文審査の要旨及び審査結果の要旨) <p>本論文は、イオン液体 (IL) キレート抽出において抽出相ILを構成するイオンの側鎖の違いが金属イオンの抽出挙動や抽出化学種に与える影響について系統的な評価を行ったものであり、その研究成果は以下の通りである。</p> <p>近年、溶媒抽出法における抽出相溶媒として疎水性ILを利用する研究が広汎に展開されている。ILは従来の疎水性有機溶媒より高極性であり、また液状イオン交換体としても機能しうることから、キレート抽出における抽出相として用いた場合には、有機溶媒系での優勢種である配位飽和無電荷錯体以外にも、配位不飽和(水和)錯体や荷電錯体としての抽出も起こりうる。それゆえ、ILキレート抽出では抽出相溶媒となるILの適切な選択が重要となる。</p> <p>抽出相溶媒として普遍的に検討されているILは1-アルキル-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 (<math>[C_nmim][C_1C_1N]</math>) であり、<math>C_nmim^+</math>の1-アルキル基の鎖長によって物性が制御される。一般に、無電荷種の抽出に及ぼすアルキル鎖長の寄与は小さいのに対し、アルキル鎖が長いほどアニオン種の抽出に有利であり、逆に短いほどカチオン種の抽出に有利とされている。しかし、ILキレート抽出では優勢抽出化学種は概ね無電荷錯体であり、一部アニオン種が優勢となる場合があるが、カチオン種が抽出されると明確に示された報告は見られなかった。また、理論的にはILアニオンである<math>C_1C_1N^-</math>の側鎖であるパーフルオロアルキル基の鎖長を変化させることも可能であるが、これまでそのような検討はほとんどなされていなかった。そこで、以上のような状況を背景として、本論文ではIL構成イオンの側鎖の違いが抽出挙動や優勢抽出化学種にどのように寄与するかについて、ILカチオン・ILアニオンに分けて系統的な検討を行った。</p> <p>前半では、カチオン1-アルキル基鎖長の異なる3種のIL (<math>[C_nmim][C_1C_1N]</math>、炭素鎖長 <math>n = 2, 4, 8</math>) を用い、代表的なキレート抽出剤8-キノリノール (HQ)</p>		

による3価金属イオン ( $M^{3+}$ ,  $M = Fe, Al, Ga, In$ ) の抽出挙動を比較した。鎖の長いIL ( $n = 8$ ) では有機溶媒の場合と同様に配位飽和無電荷種 $MQ_3$ が抽出されているのに対し、鎖の短いIL ( $n = 2$ ) では配位不飽和カチオン種 $MQ_2^+$ が相当程度競争的に抽出された。この結果は鎖の短いILほど配位飽和カチオン種の抽出が有利となるという過去の知見と対応しているが、ILキレート抽出において配位不飽和カチオン種が抽出された報告はこれまでになく、新規な知見と言える。また、鎖の短いILほどカチオン種が抽出されやすいにもかかわらず全体的な抽出は鎖の長いILほど有利という一見矛盾する結果が得られたが、これは抽出剤HQが酸性条件でプロトン化したカチオン種 $H_2Q^+$ のカチオン交換平衡を考慮することで定量的に説明することができた。

後半では、 $[C_4mim][C_1C_1N]$ のアニオン $C_1C_1N^-$ のトリフルオロメチル基を鎖長の異なるパーフルオロアルキル基に置換した5種のIL (1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(パーフルオロアルカンシルホニル)イミド,  $[C_4mim][C_iC_iN]$ , 炭素鎖長  $i = 0-4$ ) を用い、これも代表的なキレート抽出剤である2-テノイルトリフルオロアセトン (Htta) による3価ランタンイオン ( $La^{3+}$ ) の抽出挙動を比較した。見かけの抽出挙動はIL間で大きな差はなかったが、抽出化学種を解析すると、 $i = 0, 1, 3$ ではアニオン種 $La(tta)_4^-$ と無電荷種 $La(tta)_3$ の競争的抽出であったのに対し、 $i = 2, 4$ では $La(tta)_3$ とカチオン種の $La(tta)_2^+$ との競争的抽出が起こるという奇妙な結果が得られた。従来のILカチオン側鎖長に関する結果から類推すると、ILアニオン鎖の短いILほどアニオンが抽出されやすく、長いILほどカチオンが抽出されやすくなると予想される。そこで、アニオン種、無電荷種、カチオン種のすべてについて抽出定数を算出・推定して比較したところ、 $i = 2$  ( $[C_4mim][C_2C_2N]$ ) におけるアニオン種抽出以外については上記の類推と概ね適合する結果が得られ、またこのことから、この例外的なケース ( $i = 2$ ) におけるILの特異的な溶媒和の寄与の可能性が示唆された。

これらの成果は、新たな機能性溶媒として非常に注目されているにもかかわらずその抽出溶媒としての特性に不明な点の多いILに関し、新たな知見を与えるものとして高く評価できる。とくにILアニオンに関してはコスト上の問題から構造効果に関する検討がほとんどなされておらず、本論文で示された知見は今後のIL利用研究の発展に大きく寄与するものと期待される。

以上の結果から、本論文は博士(理学)の学位を授与するに値する十分な内容を有するものであると全員一致で判定した。

# 東邦大学審査学位論文（博士）の要旨

## 論文要旨

氏名 江口 綾乃

### 論文題目

「金属イオンのイオン液体キレート抽出におけるイオン液体構成イオンの構造と抽出化学種との関係に関する研究」

### 論文要旨

常温で液体となる塩であるイオン液体 (IL) は、蒸気圧が極めて低く難燃性であることから環境に優しくて安全性が高く、有機溶媒の代替溶媒としての利用が期待されている。ILは構成イオンの組合せを変えることで抽出効率や抽出機構を制御することが可能であり、抽出相としてより効果的なILを選択するためには、抽出へのILの構造の効果を理解する必要がある。本研究では、抽出化学種とILの構造 (ILカチオンとILアニオンの側鎖長) との関係から、金属イオンのキレート抽出に対するIL構造の効果を調べた。

まず、ILカチオンの側鎖長と抽出化学種との関係を調べるため、8-キノリノール (HQ) を二座配位キレート抽出剤として用いた場合の三価金属イオン (Fe(III), Al(III), Ga(III)およびIn(III)) のILキレート抽出挙動について検討した。ILにはカチオンの1-アルキル基の炭素数 $n$ が異なる三種類の1-アルキル-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 ( $C_n\text{mim}C_1C_1N$ ,  $n = 2, 4, 8$ ) を用いた。各ILへのM(III)の抽出化学種を調べたところ、 $n$ が大ききILカチオンの疎水性が高いILへは配位飽和無電荷錯体 $\text{MQ}_3$ のみが抽出されたのに対し、 $n$ が小さきILカチオンの疎水性が低いILへは $\text{MQ}_3$ だけでなく、配位不飽和カチオン錯体 $\text{MQ}_2^+$ も競争的に抽出された。ILカチオンの側鎖長は、疎水性によって荷電種の抽出に影響していたが、抽出化学種が荷電種あるいは配位不飽和であることは抽出に不利に働いていなかった。また、IL抽出においては、抽出性や抽出化学種を決定する要素として、抽出剤の平衡濃度に注意する必要があることが見出された。

次に、ILアニオンの側鎖長と抽出化学種との関係を調べるため、2-テノイルトリフルオロアセトン (Htta) を二座キレート抽出剤として用いた場合のLa(III)のILキレート抽出挙動について検討した。ILには、アニオンのパーフルオロアルキル側鎖の炭素数 $i$ が異なる五種類の1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(パーフルオロアルカンスルホニル)イミド ( $C_4\text{mim}C_iC_1N$ ,  $i = 0-4$ ) を用いた。抽出化学種を調べたところ、側鎖炭素数 $i = 0, 1, 3$ のILへは無電荷錯体 $\text{La}(\text{tta})_3$ とアニオン錯体 $\text{La}(\text{tta})_4^-$ 、 $i = 2, 4$ のILへは無電荷錯体 $\text{La}(\text{tta})_3$ とカチオン錯体 $\text{La}(\text{tta})_2^+$ がそれぞれ競争的に抽出されており、 $i = 1$ 以降、 $i$ の偶奇で抽出化学種が異なっていた。しかし、これは側鎖の偶奇性に起因した効果ではなく、ILアニオンの疎水性の効果 ( $i$ が小さいほどアニオン種の、 $i$ が大きいほどカチオン種の抽出が有利となる) に加え、 $i = 2$ のILで $\text{La}(\text{tta})_4^-$ の溶媒和へのILの特異的な寄与に起因していた。すなわち、疎水性に加えて、側鎖による溶媒和への効果も抽出に大きく影響し得ることが明らかとなった。