

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 内容の要約.
資料種別	学位論文
内容記述	主査: 平山 直紀 // 学位規則第12第2項により要約公開
著者版フラグ	none
報告番号	32661甲第965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	https://mylibrary.toho-u.ac.jp/webopac/TD28180556

博士論文要約

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

江口綾乃

【緒言】

金属イオンを分離精製するために、溶媒抽出法が広く用いられている。しかし、溶媒抽出では毒性・環境負荷・爆発の危険性を持つ揮発性有機溶媒を大量に使用することが問題となっている。そこで、蒸気圧が極めて低く難燃性であることから、安全性が高く環境に優しい代替溶媒としてイオン液体(IL)の利用が注目されている。ILは100°C未満の融点を持つ塩と定義され、イオンのみで構成された液体である。ILは構成イオンの組合せや構造を変えることで溶媒物性を調節でき、これにより抽出効率や抽出機構を制御することも可能である。すなわち、多様な構造を持つ数多くのILの中から抽出相としてより効果的なILを選択するためには、抽出に及ぼすILの構造の効果を理解する必要がある。抽出溶媒の寄与という観点では、抽出化学種の溶解過程への効果が重要となることから、ILの構造が及ぼす効果は、抽出化学種の構造との関係から考えていく必要がある。金属イオンのキレート抽出において抽出化学種の構造を考える上では、電荷と水の配位が重要となる。有機溶媒を用いる場合には、抽出化学種が無電荷であることが必須条件であり、また金属イオンに水が配位した化学種(溶媒抽出における配位不飽和錯体)は抽出に大きく不利となる。これに対し、ILは塩であるため、イオン交換やイオン対抽出によって荷電種を抽出でき、配位不飽和錯体であっても十分な効率で抽出できる。しかしながら、ILへの抽出化学種に関し、電荷や水の配位の有無の影響は詳細には明らかになっていない。これまで、ILの構造では、あらゆる基本構造に導入されるアルキル側鎖長の選択が抽出結果を左右する重要な要素であることがわかっている。そこで本研究では、ILの構造としてILカチオン(研究1; 第二章)およびILアニオン(研究2; 第三章)両方の側鎖長と抽出化学種の電荷や配位水の有無との関係を調べることで、金属イオンのILキレート抽出において効果的な抽出相ILを選択するための手助けとなる知見を見出すことを目指した。

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に、カチオンの側鎖炭素数 n が異なる三種類のIL、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ンル)イミド($C_n\text{mim}^+\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-$, $n = 2, 4, 8$)を用いて、無電荷錯体が配位飽和となる、8-キノリノール(HQ)による6配位三価金属イオン(Fe(III), Al(III), Ga(III)およびIn(III))の抽出挙動を調べた。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には、アニオンの側鎖炭素数 i が異なる五種類の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スルホンル)イミド($C_4\text{mim}^+\text{C}_i\text{C}_i\text{N}^-$, $i = 0-4$)を用いて、多様な抽出化学種の想定が可能な、2-テノイルトリフルオロアセトン(Htta)によるLa(III)の抽出挙動を調べた。

【実験】

金属イオン (研究1: Fe(III), Al(III), Ga(III)およびIn(III)をそれぞれ 2.0 mg dm^{-3} , 研究2: La(III) $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$)、イオン強度剤 $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ および緩衝剤 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ を含む水相と、抽出剤 (研究1: HQ, 研究2: Htta) を $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 含むIL相 (研究1: $C_n\text{mim}^+\text{C}_1\text{C}_1\text{N}^-$ ($n = 2, 4, 8$), 研究2: $C_4\text{mim}^+\text{C}_i\text{C}_i\text{N}^-$ ($i = 0-4$)) とを振とうして正抽出を行った。二相を遠心分離した後、抽出相を取り出し、酸 (研究1: $1.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$, 研究2: $3.0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$) と振とうして逆抽出を行った。正抽出後および逆抽出後の水相の金属濃度をICP-OESまたはICP-MSで測定し、それぞれの金属の抽出率 (% E) および分配比 (D) を求めた。

【結果と考察】

研究1. ILカチオン構造に関する研究

各ILへのM(III)の抽出化学種を調べたところ、側鎖炭素数 n が大きいIL (Feでは $n = 4, 8$; Al, Ga, Inでは $n = 8$) へは配位飽和无電荷錯体 MQ_3 のみが抽出されたのに対し、 n が小さく疎水性が低いIL (Feでは $n = 2$; Al, Ga, Inでは $n = 2, 4$) へは MQ_3 と MQ_2^+ の両方が競争的に抽出された。このように、有機溶媒においては電荷と水の配位の両方で不利となるカチオン種の配位不飽和錯体 MQ_2^+ がILキレート抽出では抽出されることから、この系においては抽出化学種が電荷を持つことや、配位不飽和の錯体であることが必ずしも不利に作用しないことが示された。また、 MQ_3 と MQ_2^+ それぞれの抽出定数をIL間で比較したところ、ILカチオンの側鎖長の違いは、配位飽和、配位不飽和のいずれの錯体の溶媒和にもあまり影響していないことがわかった。抽出剤のIL-水間の分配性に n の違いに起因する疎水性の違いが大きく影響していて、それが抽出効率や

抽出化学種の違いの主な原因となっていた。

研究2. ILアニオン構造に関する研究

各ILへの抽出化学種を調べたところ、La(III)は側鎖炭素数 $i = 0, 1, 3$ のILへは無電荷錯体 $\text{La}(\text{tta})_3$ とアニオン錯体 $\text{La}(\text{tta})_4^-$ として、 $i = 2, 4$ のILへは無電荷錯体 $\text{La}(\text{tta})_3$ とカチオン錯体 $\text{La}(\text{tta})_2^+$ としてそれぞれ競争的に抽出された。このように、 $i = 1$ 以降、 i が1増加するごとに交互にLa(III)の抽出化学種が異なる現象が見られた。 i が小さいほどILアニオンのサイズが小さくなり電荷密度が大きくなることから、ILアニオンの静電相互作用が大きくなると言える。各化学種の抽出定数を求めたところ、 i とその大小関係の傾向から、 $\text{La}(\text{tta})_4^-$ と $\text{La}(\text{tta})_2^+$ の溶媒和に、ILアニオンと抽出化学種との間の静電相互作用が影響していることが示唆された。しかし、側鎖の伸長にしたがって $\text{La}(\text{tta})_4^-$ が抽出されやすくなるという、静電相互作用に起因した溶媒和の効果が $i = 2$ のときには見られなかった。溶媒和へのILの影響が $i = 2$ のILのみ他のものとは異なっていたことから、ILの液体構造自体が抽出に影響し、 i の変化に伴う特異な抽出化学種の傾向を示している可能性が考えられた。

【結論】

同一骨格を持つILのILアニオン、ILカチオンいずれの側鎖長を変化させた場合も、ILに抽出される金属イオンの抽出化学種が変化した。ILの側鎖長は抽出化学種の電荷に強く関与していた。これまで言われていたように、ILカチオンもILアニオンも、側鎖長の違いから生じるILイオンの疎水性の違いが抽出化学種の電荷の種類に影響していた。さらにILアニオンでは、抽出に伴う抽出化学種の溶媒和へのILの寄与が側鎖長によって異なっており、それも抽出化学種の種類に影響していることが示唆された。一方で、今回検討した系では、側鎖長と抽出化学種の配位飽和・不飽和との関連性は見出されなかった。また、ILの側鎖長の効果は抽出化学種だけでなく、抽出剤（荷電種）の二相間の分配特性にも影響を与えており、抽出剤の分配性の違いによって間接的に抽出効率や抽出化学種の種類に影響していることが見出された。

本論文ではILの側鎖が抽出に及ぼし得る効果に関する新たな知見が得られたが、その効果の程度は、抽出系によって表れ方に差がある。しかし、抽出対象の金属イオンや抽出剤の種類および抽出化学種の立体構造によって、ILの側鎖長の効果がどのように変化するかということまでは現段階では明らかになってい

ない。抽出系に合った効果的なILを選択できるようにするためには、抽出系に依存した側鎖の効果の表れ方の規則性を明らかにすることが必要である。液体構造の違いが抽出に影響する可能性が示唆されたが、その機構も明らかとなっていない。今後、詳細な機構の解明を行うことで側鎖の効果の規則性をより明確にするとともに、ILの液体構造を意図的に制御できるようにすることで、分離が困難な金属の分離技術開発に貢献できるようになることが期待される。