

東邦大学学術リポジトリ

Toho University Academic Repository

タイトル	イオン液体三相系による金属イオンの抽出分離に関する研究
作成者（著者）	戸井田, 美月
公開者	東邦大学
発行日	2021.03.17
掲載情報	東邦大学大学院理学研究科 博士論文.
資料種別	学位論文
内容記述	主査: 平山直紀
著者版フラグ	ETD
報告番号	32661甲第1003号
学位記番号	甲第160号
学位授与年月日	2021.03.17
学位授与機関	東邦大学
メタデータのURL	https://mylibrary.toho u.ac.jp/webopac/TD28182541

東邦大学審査学位論文（博士）

令和二年度博士論文

イオン液体三相系による
金属イオンの抽出分離に関する研究

東邦大学大学院 理学研究科 化学専攻

戸井田 美月

目次

第一章 序論

1.1 研究の背景と目的	1
1.2 参考文献	6

第二章 シクロヘキサン／水／IL 三相抽出系による Fe(II) と Fe(III) の分別抽出

2.1 実験	10
2.1.1 試薬	10
2.1.2 装置	11
2.1.3 実験方法	11
2.1.3.1 水／IL 二相抽出系	12
2.1.3.2 シクロヘキサン／水 二相抽出系	12
2.1.3.3 シクロヘキサン／水／IL 三相抽出系	13
2.2 結果と考察	14
2.2.1 二相抽出系における抽出挙動	14
2.2.1.1 bpy を用いた水／IL 二相抽出系	14
2.2.1.2 TOPO を用いたシクロヘキサン／水 二相抽出系	16
2.2.2 三相抽出系における抽出挙動	19

2.2.2.1	分別抽出のための pH 条件	19
2.2.2.2	抽出剤の共存が与える影響	22
2.2.2.3	Fe(II) と Fe(III) の同時分離	26
2.3	まとめ	28
2.4	参考文献	28

第三章 三相抽出系における Fe(III) の抽出速度低下と『新たな相』の形成

3.1	実験	29
3.1.1	試薬	29
3.1.2	装置	30
3.1.3	実験方法	30
3.1.3.1	シクロヘキサン／水／IL 三相抽出系	31
3.1.3.2	シクロヘキサン／水 二相抽出系	31
3.1.3.3	水／IL 二相抽出系	32
3.2	結果と考察	33
3.2.1	三相抽出系における Fe(III) の抽出速度低下	33
3.2.1.1	振とう時間	33
3.2.1.2	他の三価金属イオンとの比較	36
3.2.1.3	三相抽出系における IL 相の存在の影響	38

3.2.2	TOPO を用いた水/IL 二相抽出系	40
3.2.2.1	『新たな相』の形成	40
3.2.2.2	新たな相への抽出挙動	42
3.2.3	SCN ⁻ 添加による Fe(III) の抽出速度低下の解消	47
3.3	まとめ	50
3.4	参考文献	50

第四章 TOPO を用いた IL 抽出系における『新たな相』の抽出相としての可能性

4.1	実験	51
4.1.1	試薬	51
4.1.2	装置	52
4.1.3	実験方法	53
4.2	結果と考察	54
4.2.1	新たな相に関する基礎検討	54
4.2.1.1	新たな相の形成条件	54
4.2.1.2	新たな相の体積	57
4.2.2	Fe(III)-SCN 錯体の抽出	58
4.2.2.1	抽出挙動	58
4.2.2.2	抽出化学種の決定	61

4.2.3	Co(II) の抽出	66
4.2.4	Zn(II) の抽出	68
4.2.5	Cd(II) の抽出	70
4.3	まとめ	72
4.4	参考文献	72
第五章	結論	73
	謝辞	75

第一章 序論

1.1 研究の背景と目的

物質分離法の一つである溶媒抽出（液液抽出）は、一つの溶質が二つの液相間に分配する現象を利用している。お互いに混和しにくい溶媒が用いられ、多くの場合、一方が水溶液、他方が有機溶媒の溶液である。pH や試薬濃度などを調節することでそれぞれの溶質の抽出される割合を変え、溶質を分離することができる。また、溶媒抽出は有機物質にも無機物質にも広く適用でき、バッチ法は操作が迅速かつ簡便である点で優れている[1,2]。

一般に単離や精製に用いられる溶媒抽出は二相系であり、物質を取り出す抽出相は一つであるため、一度の操作では一つの物質しか選択的に抽出することができない。しかし、二つの抽出相を備える三相系を用いれば、一度に二つの物質を別々の相へ分離することができる[3]。このような三相系は 1955 年に Hartwig らによって初めて報告され[4]、現在では白金族元素のような金属の抽出などに用いられている[5-12]。

近年、抽出溶媒としてイオン液体 (Ionic liquid; IL) が注目されている。IL は約 100 °C もしくはそれ未満で流動状態になる、イオンのみで構成される液体である[13]。空気中で安定に存在し、イオン交換能を持ち、不揮発性、難燃性であり、引火性がなく、熱安定性にも優れているという特徴があり、環境に優しい溶媒として期待される[14-18]。IL の溶媒特性は、構成するカチオンとアニオンの組み合わせを変えることで制御することができる[19]。1990 年代後半より疎水性 IL を用いた溶媒抽出の研究が始まり、これまでにさまざまな研究が報告されている[20-30]。

IL の中には比較的高い極性をもつ疎水性 IL も存在し[31]、それらは無極性

の有機溶媒と混和しにくい。一方で、無極性の有機溶媒は水とも混和しにくい。これらの性質を利用することで、有機溶媒/水/IL 三相系や IL/水/IL 三相系を構築することが可能となる[32-34]。そこで本研究では、IL を用いた三相系による金属イオンの抽出分離を目的とした。さらに、その過程で生じた現象についても検討し、新規抽出系構築の足掛かりとなる知見の収集を試みた。

さまざまな金属の分離に溶媒抽出が用いられている中で、本研究では主に鉄(Fe)に着目した。鉄はほぼすべての生物にとって不可欠な微量元素であり、自然水中での鉄濃度分布や化学種など鉄の生物地球化学に関する研究が幅広く行われている[35]。鉄は主に 2 価と 3 価の二つの酸化状態で存在しており、酸化還元反応により化学種が変わるため、鉄の動態を追うことで自然界への影響を調べることができる。したがって、酸化状態ごとに定量する価数分離が重要となる[35,36]。

水中の鉄を定量する方法には、チオシアン酸イオン (SCN^-) [37-40] や 1,10-フェナントロリン (phen, Fig. 1.1a) [41-45], 2,2'-ビピリジン (bpy, Fig. 1.1b) [46,47] などを用いる吸光光度法がある。 SCN^- は Fe(III) と安定な赤色錯体を形成するため、Fe(III) の定量に用いられる。この場合、Fe(II) は Fe(III) へ酸化後、間接的に定量される。反対に、phen や bpy は Fe(II) と安定な橙色または桃色錯体を形成し、Fe(III) は Fe(II) へ還元後、間接的に定量される。しかし、これらの方法では Fe(II) と Fe(III) の両方を正確に直接定量することはできない。

そこで第二章では、無極性抽出相としてシクロヘキサン、高極性抽出相として疎水性 IL の 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 ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$, Fig. 1.2) を用いたシクロヘキサン/水/IL 三相抽出系による Fe(II) と Fe(III) の分別抽出をし、同時に直接定量することを目指した。Fe(II) の抽出剤としては bpy を選択した。bpy とイミダゾリウム系 IL はいずれも π 電子共役系をもつため、両者の親和性は高いと推測される。中間の

Lewis 塩基である bpy は N 原子で配位し、中間の Lewis 酸である Fe(II) と安定な錯体を形成する。さらに、Fe(III) の抽出剤として、脂肪族の有機溶媒であるシクロヘキサンとの親和性が高いトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (TOPO, Fig. 1.1c) [48-51] を選択した。硬い Lewis 塩基である TOPO は O 原子で配位し、硬い Lewis 酸である Fe(III) に対する有効な配位子となりうる。Fig. 1.3 に示すように、Fe(II)-bpy 錯体が IL カチオン (C_4mim^+) とのイオン交換により IL 相に抽出され、一方で、Fe(III)-TOPO 錯体は IL アニオン (Tf_2N^-) とイオン対を形成することでシクロヘキサン相に抽出されると期待される。

第三章では、シクロヘキサン/水/IL 三相抽出系における Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出速度低下を明らかにし、その原因を追究した。この検討の中で抽出溶媒として C_4mimTf_2N 、抽出剤として TOPO を用いた水/IL 二相抽出系を試みたところ、酸性条件下で水-IL 界面に第三相が形成された。

有機溶媒を用いる通常の溶媒抽出系では抽出相が二つに分かれ、第三相が形成されることがある [52-55]。抽出剤としてリン酸トリブチルなどの中性の Lewis 塩基、抽出溶媒としてヘキサンのような無極性溶媒を用いた場合に、水相中の金属濃度や酸濃度が高い条件で第三相が形成されやすくなる。上の相は主に有機溶媒、下の相が主に抽出剤や金属錯体であり、この下の相が第三相と呼ばれる。今回の TOPO を用いた IL 抽出系においては IL が水よりも重いため、上の相が第三相、下の相が IL 相となった。

第三相の形成についてはさまざまな研究が行われているが [56-58]、原因として有機相における金属錯体の凝集が考えられている [59-62]。金属錯体の極性が配位子 (抽出剤) や抽出溶媒よりも高くなると、金属錯体の凝集が進みやすくなり、最終的に第三相の形成につながる。溶媒抽出において第三相は取り扱いにくいものとして認識されている。そのため、第三相の形成を防ぐさまざまな方法が研究されており、抽出溶媒として極性溶媒を用いることで金属錯体の極性を安

定化する方法などが検討されている[63-66]。

IL はイオンのみで構成されるため、高極性溶媒とみなすことができる[31]。極性溶媒である IL を用いたにも関わらず、第三相が形成された。このような現象はこれまでにほとんど報告されていない[67]。なお、今回形成された第三相はシクロヘキサン/水/IL 三相抽出系と区別するため、『新たな相』と表記する。

本研究ではこの新たな相の形成を防ぐのではなく、新たな相を抽出相として利用することで新規 IL 三相系と考えた。形成される新たな相の体積は微小であり、濃縮率が高い状態で金属イオンを抽出することが可能になる。そこで第四章では、新たな相が形成される条件や金属イオンの新たな相への抽出挙動を調べ、抽出相として利用可能であるかについて検討した。

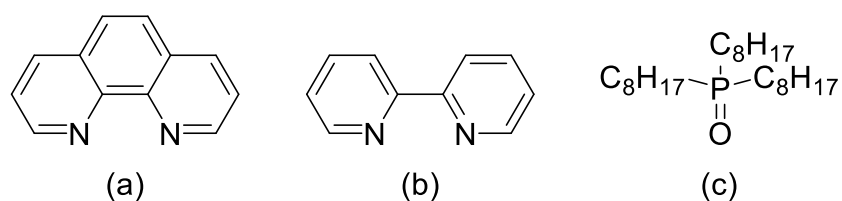


Fig. 1.1 Structure of extractants used in this study. (a) 1,10-phenanthroline (phen), (b) 2,2'-bipyridine (bpy), (c) tri-*n*-octylphosphine oxide (TOPO).

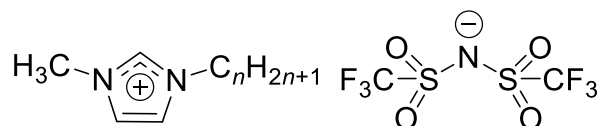


Fig. 1.2 Structure of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($C_n\text{mimTf}_2\text{N}$) ($n = 2, 4, 6, 8$).

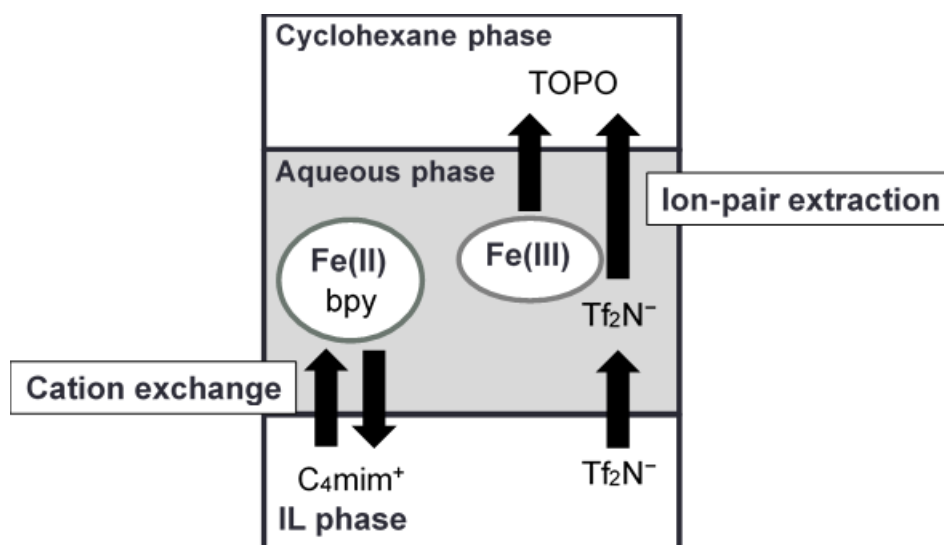


Fig. 1.3 Schematic diagram of mutual separation of Fe(II) and Fe(III) using cyclohexane/water/IL triphasic extraction system.

1.2 参考文献

1. 田中元治, 赤岩英夫, ”溶媒抽出化学”, **2000**, 裳華房.
2. 本淨高治(代表), ”基礎分析化学”, **2013**, 化学同人.
3. B. Braibant, D. Bourgeois, and D. Meyer, *Sep. Purif. Technol.*, **2018**, 195, 367.
4. G. Hartwing, H. Hood, and R. Maycock, *J. Phys. Chem.*, **1955**, 59, 52.
5. M. Mojski and I. Gluch, *J. Anal. Chem.*, **1995**, 51, 329.
6. C. Zhang, K. Huang, P. Yu, and H. Liu, *Sep. Purif. Technol.*, **2011**, 80, 81.
7. K. Xie, K. Huang, L. Xu, P. Yu, L. Yang, and H. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 6362.
8. P. Yu, K. Huang, C. Zhang, K. Xie, X. He, and H. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50, 9368.
9. K. Xie, K. Huang, L. Yang, and H. Liu, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **2012**, 87, 955.
10. N. Sui, K. Huang, C. Zhang, N. Wang, F. Wang, and H. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52, 5997.
11. N. Sui, K. Huang, J. Lin, X. Li, X. Wang, C. Xiao, and H. Liu, *Sep. Purif. Technol.*, **2014**, 127, 97.
12. S. Shirayama and T. Uda, *Metall. Trans.*, **2016**, 47B, 1325.
13. R. D. Rogers and K. R. Seddon, *Science*, **2003**, 302, 792.
14. M. J. Earle and K. R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, **2000**, 72, 1391.
15. M. L. Dietz and J. A. Dzielawa, *Chem. Commun.*, **2001**, 2124.
16. J. S. Wilkes, *Green Chem.*, **2002**, 4, 73
17. M. J. Earle, J. M. Esperança, M.A. Gilea, J. N. Lopes, L. P. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, and J.A. Widegren, *Nature*, **2006**, 439, 831.
18. N.V. Plechkova and K.R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, 37, 123.

19. K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **1997**, 68, 351.
20. Y. Chauvin, L. Mussmann, and H. Olivier, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 34, 2698.
21. J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, and R. D. Rogers, *Chem. Commun.*, **1998**, 1765.
22. S. Dai, Y. H. Ju, and C. E. Barnes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1201.
23. N. Farzin Nejad and A. A. Miran Beigi, *Pet. Sci.*, **2015**, 12, 330.
24. D. Parmentier, T. V. Hoogerstraete, S. J. Metz, K. Binnemans, and M. C. Kroon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, 54, 5149.
25. N. Papaiconomou, L. Svecova, C. Bonnaud, L. Cathelin, I. Billard, and E. Chainet, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 20131.
26. A. Rout and K. Binnemans, *Dalton Trans.*, **2015**, 44, 1379.
27. L. Svecova, N. Papaiconomou, and I. Billard, *Dalton Trans.*, **2016**, 45, 15162.
28. A. Eguchi, K. Morita, and N. Hirayama, *Anal. Sci.*, **2017**, 33, 1447.
29. S. S. Foltova, T. V. Hoogerstraete, D. Banerjee, and K. Binnemans, *Sep. Purif. Technol.*, **2019**, 210, 209.
30. A. Eguchi, K. Morita, and N. Hirayama, *Anal. Sci.*, **2019**, 35, 1003.
31. M. J. Muldoon, C. M. Gordon, and I. R. Dunkin, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **2001**, 433.
32. T. Takata and N. Hirayama, *Anal. Sci.*, **2009**, 25, 1269.
33. C. Zhang, K. Huang, P. Yu, and H. Liu, *Sep. Purif. Technol.*, **2013**, 108, 166.
34. T. V. Hoogerstraete, J. Blockx, H. De Goster, and K. Binnemans, *Chem. Eur. J.*, **2015**, 21, 11757.
35. M. Natsuike, T. Kikuchi, Y. P. Lee, H. Ito, M. Fujii, C. Yoshimura, and T. Watanabe, *J. Jpn. Soc. Water Environ.*, **2016**, 39, 197.

36. S. Didukh, V. Losev, E. Borodina, N. Maksimov, A. Trofimchuk, and O. Zaporogets, *J. Anal. Methods Chem.*, **2017**, Article ID 8208146.
37. A. Abbaspour, A. Khajehzadeh, and A. Ghaffarinejad, *Anal. Methods*, **2011**, 3, 2268.
38. J. C. Miranda, M. Y. Kamogawa, and B. F. Reis, *Sens. Actuators, B*, **2015**, 207, 811.
39. K. de Berg, M. Maeder, and S. Clifford, *Inorg. Chim. Acta*, **2016**, 445, 155.
40. M. Coldur, S. Oguzlar, M. Z. Ongun, O. Oter, and S. Yildirim, *Spectrochim. Acta, Part A*, **2020**, 224, 117385.
41. A. B. Tabrizi, *J. Hazard. Mater.*, **2010**, 183, 688.
42. N. H. Hussin, I. Yusoff, Y. Alias, S. Mohamad, N.Y. Rahim, and M. A. Asharaf, *Environ. Earth Sci.*, **2014**, 71, 2105.
43. M. R. Jamali, M. Tavakoli, and R. Rahnema, *J. Mol. Liq.*, **2016**, 216, 666.
44. A.B. Shehata, G.G. Mohamed, and M.A. Gab-Allah, *Pet. Chem.*, **2017**, 57, 1007.
45. L. H. Mujawar, M. I. Rashid, Z. A. Rehan, T. Almeelbi, J. M. Basahi, and M. S. El-Shahawi, *Anal. Sci.*, **2017**, 33, 511.
46. N. Pourreza, S. Rastegarzadeh, A. R. Kiasat, and H. Yahyavi, *J. Spectrosc. (Hindawi)*, **2013**, Article ID 548345.
47. P. Niedzielski, M. Zielinska-Dawidziak, L. Kozak, P. Kowalewski, B. Szlachetka, S. Zalicka, and W. Wachowiak, *Food Anal. Methods*, **2014**, 7, 2023.
48. H. Matsuyama, K. Nakamura, Y. Miyake, and M. Teramoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **1992**, 31, 2103.
49. M. Yamada, S. Kusakabe, J. Prekopova, and T. Sekine, *Anal. Sci.*, **1996**, 12, 405.
50. K. Staszak, R. Cierpiszewski, and K. Prochaska, *Polish J. Chem. Technol.*, **2011**, 13, 1.
51. X. H. Mao and D. J. Liu, *Asian J. Chem.*, **2013**, 25, 4753.
52. X. Fu, H. Liu, H. Chen, Z. Hu and D. Wang, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1997**, 17, 1281.

53. R. Chiarizia, M. P. Jensen, M. Borkowski, J. R. Ferraro, P. Thiyagarajan and K.C. Littrell, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2003**, 21, 1.
54. K.V. Lohithakshan, V. K. Aswal and S. K. Aggarwal, *Radiochim. Acta*, **2011**, 99, 179.
55. C. Shen, Y. Zhang, J. Huang, Shenxu Bao, X. Yang and P. Xiong, *Can. J. Chem.*, **2017**, 95, 717.
56. Y. Marcus and A. S. Kertes, “*Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*”, **1969**, Wiley Interscience, New York.
57. K. Osseo-Asare, *Colloids and Surfaces*, **1990**, 50, 373.
58. P. R. Vasudeva Rao and Z. Kolarik, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **1996**, 14, 955.
59. P. Thiyagarajan, H. Diamond and E. P. Horwitz, *J. Appl. Cryst.*, **1988**, 21, 848.
60. L. Lefrancois, J. J. Delpuech, M. Hebrant, J. Chrisment and C. Tondre, *J. Phys. Chem.*, **2001**, 105, 2551.
61. P. N. Pathak, S.A. Ansari, S. Kumar, B. S. Tomar and V. K. Manchanda, *J. Colloid Interface Sci.*, **2010**, 342, 114.
62. K. R. Swami, R. Kumaresan, K.A. Venkatesan and M. P. Antony, *New J. Chem.*, **2018**, 42, 8891.
63. R. B. Gujar, S. A. Ansari, P. K. Mohapatra and V. K. Manchanda, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2010**, 28, 350.
64. S. A. Ansari, P. N. Pathak, P. K. Mohapatra and V. K. Manchanda, *Chem. Rev.*, **2012**, 112, 1751.
65. J. Ravi, K. A. Venkatesan, M. P. Antony, T. G. Srinivasan and R. P. Vasudeva Rao, *Solvent Extra. Ion Exch.*, **2014**, 32, 424.
66. Ch. V. Rao, A. Rout and K. A. Venkatesan, *New J. Chem.*, **2019**, 43, 5099.
67. H. Liu, X. Shen and Q. Chen, *Acta Phys. Chem. Sin.*, **2015**, 31, 843.

第二章 シクロヘキサン／水／IL 三相抽出系による Fe(II) と Fe(III) の分別抽出

本章では、抽出剤として 2,2'-ビピリジン (bpy) とトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (TOPO), 疎水性 IL に 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 (C₄mimTf₂N) を用いたシクロヘキサン／水／IL 三相抽出系による Fe(II) と Fe(III) の分別抽出を検討する。

2.1 実験

2.1.1 試薬

疎水性 IL には 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 (C₄mimTf₂N) を選択し、その合成には 1-ブロモブタン (ナカライテスク, 特級), リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTf₂N) (関東化学, 素材研究用), 1-メチルイミダゾリウム (アルドリッチ), アセトン (ナカライテスク, 特級), ヘキサン (アルドリッチ, 特級) を用いた。

イオン強度調整剤として硝酸カリウム (和光純薬工業, 特級) を用いた。硝酸はナカライテスク製の精密分析用試薬を用いた。水酸化ナトリウムは和光純薬工業製の特級を用いた。Fe(III) は 1000 mg dm⁻³ の原子吸光用標準溶液 (ナカライテスク) を 0.1 mol dm⁻³ HNO₃ で希釈して用いた。Fe(II) は硫酸アンモニウム鉄(II)六水和物 (和光純薬工業, 特級) を 0.1 mol dm⁻³ HNO₃ に溶解して用いた。2,2-ビピリジン (bpy) および 1,10-フェナントロリン (phen) (無水) は和光純薬工業製の特級を用いた。

シクロヘキサンはナカライテスク製の特級試薬を用いた。トリ-*n*-オクチルホ

スフィンオキシド (TOPO) は同仁化学製の試験研究用試薬を用いた。

IL の合成

C₄mimTf₂N は、文献[1,2]記載の方法を基に合成した。1-メチルイミダゾール 0.5 mol と 1-ブロモブタン 0.6 mol を 120 °C で攪拌した。反応終了後、生成した臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (C₄mimBr) をヘキサンで洗浄した。さらに、アセトンを用いた再結晶と活性炭による洗浄を行った。洗浄後、LiTf₂N 0.5 mol を水に溶解し、C₄mimBr 水溶液に加えて攪拌し、C₄mimTf₂N を生成した。水による洗浄で臭化リチウムを取り除き、遠心分離によって水と分離して C₄mimTf₂N を得た。

2.1.2 装置

水相中の Fe の測定には、サーモフィッシャーサイエンティフィックの iCE3000 型原子吸光光度計を使用した。水相及び IL 相の吸光度の測定には、日本分光 V-630 型分光光度計を用いた。pH メーターには 9680S-10D 型ガラス電極を装着した堀場の F-52 型を使用した。振とうは、タイテックの SR-2 型振とう機で行った。コクサンの H-19F 型遠心分離機を相分離に使用した。日本ミリポア・リミテッドの DIRECT-Q 超純水製造装置で精製した超純水 (18.2 MΩ/cm) を試薬調製及び器具の洗浄に用いた。

2.1.3 実験方法

実験は全て 25 °C で行い、水/IL 二相抽出系、シクロヘキサン/水 二相抽出系およびシクロヘキサン/水/IL 三相抽出系について検討を行った。

2.1.3.1 水/IL 二相抽出系

4.5 mg dm⁻³ Fe(II) or Fe(III), 0.1 mol dm⁻³ KNO₃, 及び 1×10⁻³ mol dm⁻³ bpy or phen を含む水相 5 cm³ と IL 相 1 cm³ を内容積 10 cm³ のねじ口試験管に加えた。これにより、水相と IL 相の体積比を 5:1 とした。この試験管を 30 分間振とうして正抽出を行った後、遠心分離によって両相を分離した。分離後、水相の pH を測定し、抽出後の IL 相 0.5 cm³ に対して 1 mol dm⁻³ HNO₃ 5 cm³ により 30 分間逆抽出を行った。正抽出後の水相と逆抽出後の水相の Fe 濃度をフレイム原子吸光光度計で測定した。IL 相に抽出された Fe(II) は逆抽出によって全く回収されないことが確かめられたため、IL 相の紫外・可視吸収スペクトル測定を行い、519 nm における吸光度を用いて Fe(II)-bpy 錯体の濃度 ($C_{IL,[Fe(bpy)_3]^{2+}}$) を求めた(phen 錯体は 507 nm で測定した)。そして、式(2.1)より IL 相への抽出率 (% E_{IL}) を算出した。吸光度が大きすぎる場合は IL で希釈し、測定した。Fe(III) の % E_{IL} は式(2.2)から算出した。なお、第三相形成の可能性があるため[3], IL 相に TOPO を加えた条件では抽出を行わなかった。

$$\text{Fe(II): } \%E_{IL} = \frac{C_{IL,[Fe(bpy)_3]^{2+}}}{5 C_{ini}} \times 100 \quad (2.1)$$

$$\text{Fe(III): } \%E_{IL} = \frac{C_{IL}}{5 C_{ini}} \times 100 \quad (2.2)$$

ここで、 C_{ini} は初期 Fe 濃度、 C_{IL} は IL 相へ抽出された Fe 濃度である。

2.1.3.2 シクロヘキサン/水 二相抽出系

0.1 mol dm⁻³ TOPO を含むシクロヘキサン相 1 cm³ と 4.5 mg dm⁻³ Fe(II) or Fe(III), 0.1 mol dm⁻³ KNO₃, 1×10⁻³ mol dm⁻³ bpy および 1.7×10⁻² mol dm⁻³ LiTf₂N

(C₄mimTf₂N の水への溶解度に相当) を含む水相 5 cm³ とを内容積 10 cm³ のねじ口試験管に加えた。これにより、シクロヘキサン相と水相の体積比を 1 : 5 とした。この試験管を 30 分間振とうして正抽出を行った後、遠心分離によって両相を分離した。分離後、水相の pH を測定し、抽出後のシクロヘキサン相 0.5 cm³ に対して 1 mol dm⁻³ HNO₃ 5 cm³ により 30 分間逆抽出を行った。正抽出後の水相と逆抽出後の水相の金属濃度をフレイム原子吸光光度計で測定した。シクロヘキサン相への抽出率 (%E_{org}) を式(2.3)のように定義し、これを用いて算出した。

$$\%E_{\text{org}} = \frac{C_{\text{org}}}{5 C_{\text{ini}}} \times 100 \quad (2.3)$$

ここで、C_{org} はシクロヘキサン相へ抽出された Fe 濃度である。

2.1.3.3 シクロヘキサン／水／IL 三相抽出系

0.1 mol dm⁻³ TOPO を含むシクロヘキサン相 1 cm³, 4.5 mg dm⁻³ Fe(II) and/or Fe(III), 1×10⁻³ mol dm⁻³ bpy および 0.1 mol dm⁻³ KNO₃ を含む水相 5 cm³, IL 相 1 cm³ を内容積 10 cm³ のねじ口試験管に加えた。これにより、シクロヘキサン相、水相と IL 相の体積比を 1:5:1 とした。この試験管を 30 分間振とうして正抽出を行った後、遠心分離によって両相を分離した。分離後、水相の pH を測定し、抽出後の抽出相 0.5 cm³ に対して 1 mol dm⁻³ HNO₃ 5 cm³ により 30 分間逆抽出を行った。正抽出後の水相とシクロヘキサン相及び IL 相における逆抽出後の金属濃度をフレイム原子吸光光度計で測定した。Fe(II)-bpy 錯体には IL 相の紫外・可視吸収スペクトル測定を行った。抽出率は式(2.1)~(2.3)より算出した。

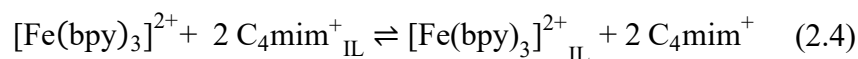
2.2 結果と考察

2.2.1 二相抽出系における抽出挙動

2.2.1.1 bpy を用いた水/IL 二相抽出系

Fe(II) の抽出剤として bpy を選択することの妥当性を評価するため、phen との比較を行った。結果を Fig. 2.1 に示した。Fe(II) は bpy と phen のどちらを用いた場合でも定量的に IL 相へ抽出することができた。一方で、Fe(III) は phen を用いた場合 pH 3 付近で IL 相へ約 80 % 抽出されたが、bpy を用いると約 50 % となり、Fe(III) の IL 相への抽出を抑制することができた。そのため、今回の三相系での分別抽出においては、Fe(II) の抽出剤として bpy を用いることとした。

IL 相への Fe(II)-bpy 錯体の抽出化学種を決定するために行ったモル比法のプロットを Fig. 2.2 に示す。水/IL 二相系において、bpy 濃度を変化させて IL 相の吸光度 A を測定した。モル比約 3 で交差する 2 つの漸近線が得られた。また、IL 相における Fe(II)-bpy 錯体のモル吸光係数 $\varepsilon = 9.1 \times 10^3$ ($\lambda_{\max} = 519$ nm) であり、水溶液中の $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ のモル吸光係数 $\varepsilon = 8.7 \times 10^3$ ($\lambda_{\max} = 522$ nm) [4] と同様の値が得られた。これらの結果より、式(2.4)に示すように $[\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ がカチオン交換により IL 相へ抽出されたと考えられる。



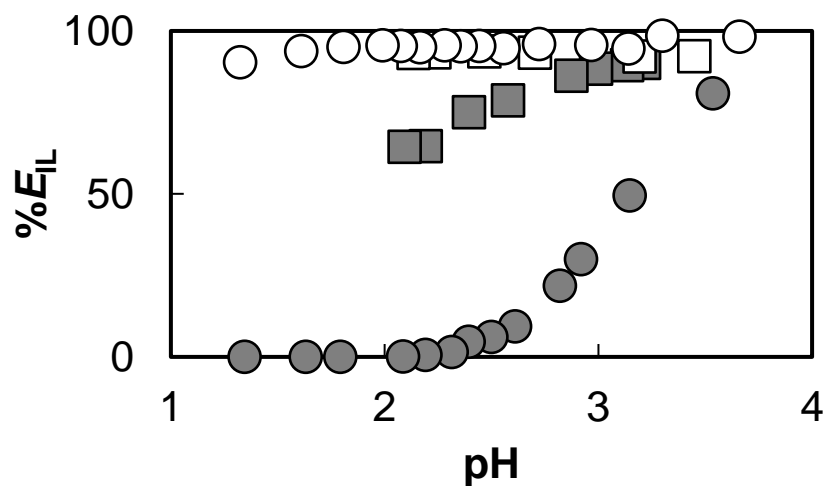


Fig. 2.1 Extraction behavior of Fe(II) (open) and Fe(III) (gray) into the IL phase on the water/IL biphasic extraction system using bpy or phen alone. Aqueous phase: 1×10^{-3} mol dm^{-3} bpy (○), 1×10^{-3} mol dm^{-3} phen (□). IL phase: $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

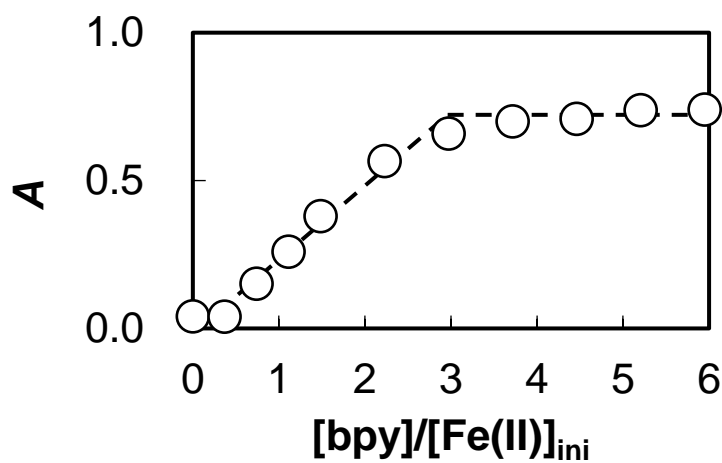


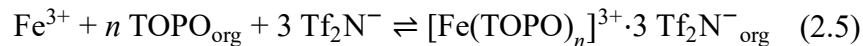
Fig. 2.2 Relationship between absorbance in the IL phase and ratio of $[\text{bpy}]/[\text{Fe(II)}]_{\text{ini}}$. $[\text{Fe(II)}]_{\text{ini}} = 2.7 \times 10^{-5}$ mol dm^{-3} . Aqueous phase: $0-1.6 \times 10^{-4}$ mol dm^{-3} bpy. IL phase: $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

2.2.1.2 TOPOを用いたシクロヘキサン／水 二相抽出系

シクロヘキサン／水 二相系では，カウンターイオン Tf_2N^- の濃度を $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ (溶解度積 $K_{\text{sp}} = 2.91 \times 10^{-4}$ [5]) の飽和水溶液中と一致するように $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ に設定した。

TOPO は中性配位子であり， $\text{P}=\text{O}$ は酸性条件下で H_3O^+ に配位する。そのため，実効 TOPO 濃度は pH に依存し，抽出挙動も pH に依存する。Fig.2.3 にシクロヘキサン相への Fe の抽出挙動を示す。Fe(III) は，pH 2.4 以上で定量的にシクロヘキサン相に抽出された。一方，Fe(II) は pH 3.0 以下では抽出されず，pH 3.8 で約 40% がシクロヘキサン相に抽出された。よって，この系では Fe(II) よりも低 pH 側で Fe(III) をシクロヘキサン相へ抽出することができたことから，三相系での分別抽出に適用可能であると考えられる。

シクロヘキサン／水 二相系を用いてシクロヘキサン相への Fe(III)-TOPO 錯体の抽出化学種を決定した。シクロヘキサン相への Fe(III) の抽出過程は式(2.5)で表される。 n は Fe(III) に配位する TOPO の数を示す。



この場合の抽出定数 (K_{ex}) は式(2.6)のように定義される。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{TOPO})_n]^{3+} \cdot 3 \text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org}}}{[\text{Fe}^{3+}] [\text{TOPO}]_{\text{org}}^n [\text{Tf}_2\text{N}^-]^3} \quad (2.6)$$

Fe(III) のシクロヘキサン相への分配比 (D_{org}) は式(2.7)のように示される。

$$\begin{aligned} D_{\text{org}} &= \frac{[[\text{Fe}(\text{TOPO})_n]^{3+} \cdot 3 \text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{org}}}{[\text{Fe}^{3+}]} \\ &= K_{\text{ex}} [\text{TOPO}]_{\text{org}}^n [\text{Tf}_2\text{N}^-]^3 \end{aligned} \quad (2.7)$$

$$\log D_{\text{org}} = \log K_{\text{ex}} + n \log [\text{TOPO}]_{\text{org}} + 3 \log [\text{Tf}_2\text{N}^-]$$

$$\sim n \log [\text{TOPO}]_{\text{org}} + \text{const.} \quad (2.8)$$

式(2.8)に示すように、 $\log D_{\text{org}} - \log [\text{TOPO}]_{\text{org}}$ プロットの傾きから TOPO がいくつ Fe(III) に配位しているかを知ることができる。Fig. 2.4 は $\log D_{\text{org}} - \log [\text{TOPO}]_{\text{org}}$ プロットを示す。傾きが 4 であることから、Fe(III) に 4 つの TOPO が配位した $[\text{Fe}(\text{TOPO})_4]^{3+}$ がシクロヘキサン相へ抽出されたと考えられる。

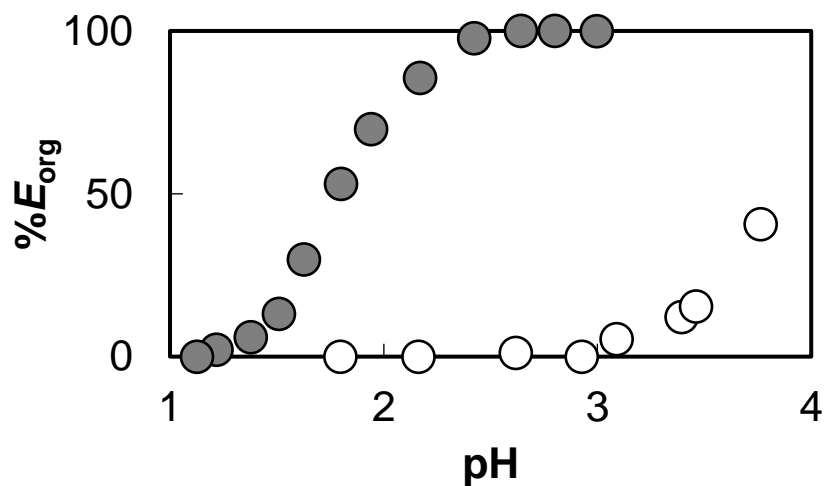


Fig. 2.3 Extraction behavior of Fe(II) (○) and Fe(III) (●) into the cyclohexane phase on the cyclohexane/water biphasic extraction system using TOPO alone. Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO. Aqueous phase: $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf₂N.

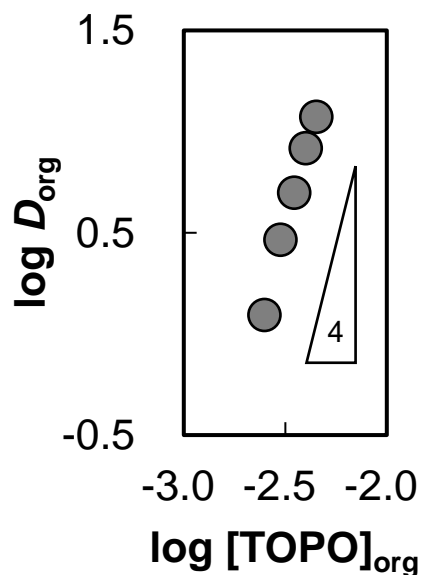


Fig. 2.4 $\log D_{\text{org}}$ vs. $\log [\text{TOPO}]_{\text{org}}$ plot on the cyclohexane/water biphasic system for extraction of Fe(III). Cyclohexane phase: 2.5×10^{-3} - $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ TOPO. Aqueous phase: $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf₂N.

2.2.2 三相抽出系における抽出挙動

2.2.2.1 分別抽出のための pH 条件

金属イオンは高 pH 条件下で加水分解し、ヒドロキソ錯体を形成する。一般に、価数が高いほど加水分解しやすいため、Fe(II) と Fe(III) の加水分解が始まる pH が異なる。そこで、Fe(II) と Fe(III) の加水分解による影響を調べた。具体的には、bpy を加えずに Fe(II) または Fe(III)、pH 調整剤を含む水相を調製し、TOPO を含まないシクロヘキサンおよび C₄mimTf₂N と振とうした。遠心分離によって水酸化物を完全に沈殿させた後、水相に溶存している Fe の濃度 (C_{aq}) を測定し、これをもとに Fe 残存率 (%X) を式(2.9)より求めた。

$$\%X = \frac{C_{aq}}{C_{ini}} \times 100 \quad (2.9)$$

%X と水相の pH との関係を図 2.5 に示した。Fe(II) は pH 4.0 でも %X が 100% であるが、Fe(III) は pH 3.7 で 60% となった。Fe(III) では、pH 3.5 を超えると Fe(III) の加水分解による損失が起こると考えられる。よって、今回は pH 3.5 以下で分別抽出を行うことを想定して条件検討を行った。

図 2.6 は bpy と TOPO を用いたシクロヘキサン/水/IL 三相系における Fe(II) もしくは Fe(III) の単独抽出挙動を示す。Fe(II) は pH 1.5 以上で定量的に IL 相へ抽出され、Fe(III) は pH 2.7 以上で定量的にシクロヘキサン相へ抽出された。このことから、 $2.7 \leq \text{pH} \leq 3.5$ の条件下で三相系による Fe(II) と Fe(III) の相互分離が可能であることが示唆された。

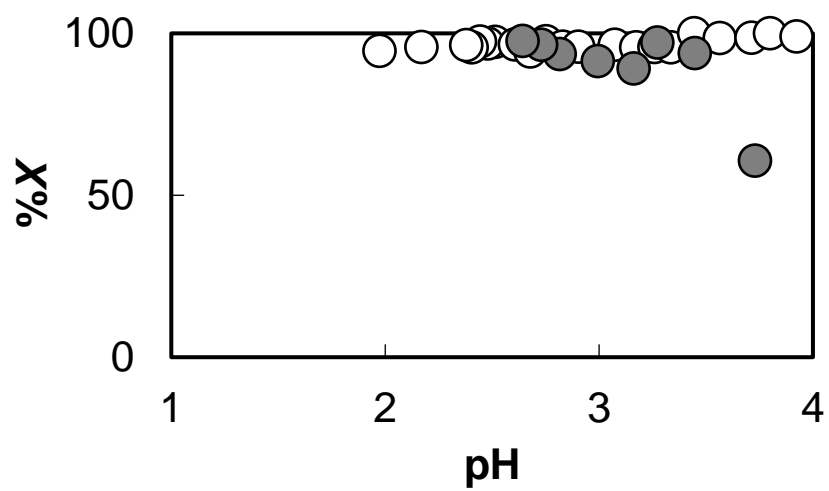


Fig. 2.5 Residual rate (% X) of Fe(II) (○) and Fe(III) (●) as a function of aqueous phase pH. IL phase: C₄mimTf₂N.

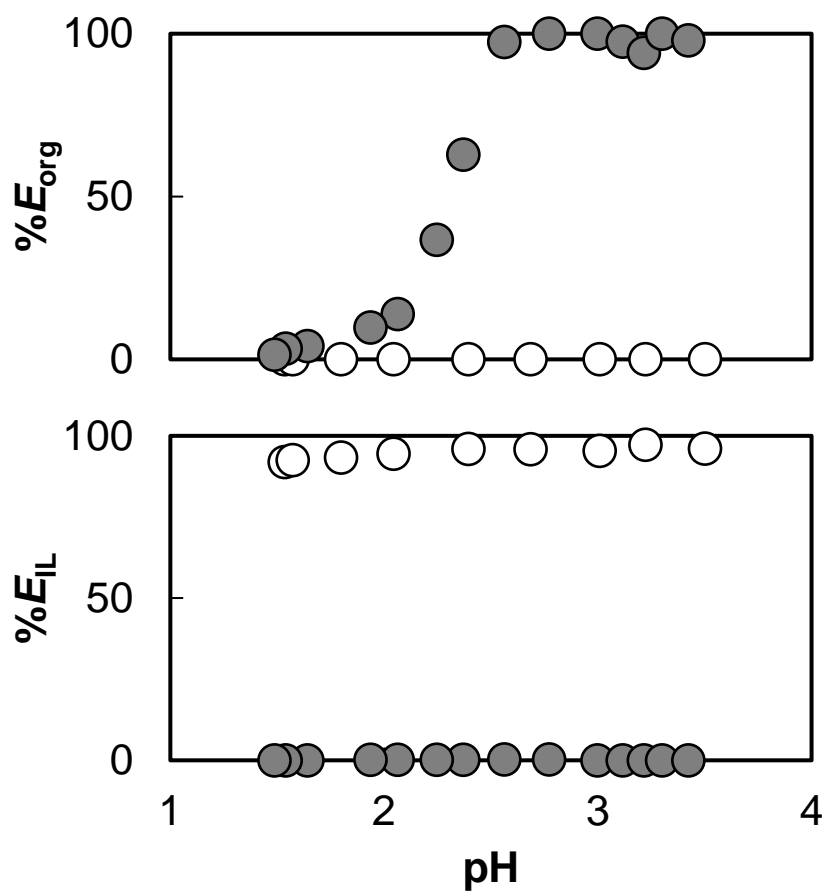


Fig. 2.6 Extraction behavior of Fe(II) (○) and Fe(III) (●) into the cyclohexane phase (upper) and the IL phase (lower) on the triphasic extraction system. Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO. Aqueous phase: $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ bpy. IL phase: $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

2.2.2.2 抽出剤の共存が与える影響

この三相系における bpy と TOPO の共存の影響を明らかにするために、水／IL 二相系およびシクロヘキサン／水 二相系との間で抽出挙動の比較検討を行った。

はじめに、Fe(II)-bpy 錯体が IL 相に抽出されたことから、IL 相への抽出挙動について検討した。Fig. 2.7 は水／IL 二相系および三相系における Fe の IL 相への抽出挙動を示す。Fe(II) に関して、TOPO 単独系で全く IL 相へ抽出されなかったが、bpy 単独系および TOPO と bpy の共存系では pH 1.5 以上で定量的に IL 相へ抽出された。これらの結果から、TOPO 共存下でも Fe(II) は bpy 錯体として IL 相へ定量的に抽出されることが分かった。

一方で、Fe(III) は bpy 単独系でわずかに IL 相へ抽出され、bpy 錯体をある程度形成した。しかし、TOPO と bpy の共存系では全く IL 相へ抽出されなかった。これは、硬い Lewis 酸である Fe(III) では bpy よりも硬い Lewis 塩基である TOPO との錯形成が有利であるが、脂肪族の TOPO 錯体は芳香族のイミダゾリウム系 IL との親和性が低いためであると考えられる。この結果から、bpy 共存下でも Fe(III)-TOPO 錯体は IL 相へ抽出されないことが確かめられた。

次に、Fe(III)-TOPO 錯体がシクロヘキサン相に抽出されたことから、シクロヘキサン相への抽出挙動について比較した。Fig. 2.8 はシクロヘキサン／水 二相系および三相系における Fe のシクロヘキサン相への抽出挙動を示す。Fe(III) について、bpy 単独系ではシクロヘキサン相へ抽出されなかった。TOPO 単独系および TOPO と bpy の共存系では定量的にシクロヘキサン相へ抽出されたが、二相系と三相系で抽出挙動に差異がみられ、三相系の方がわずかに抽出が不利となった。この原因については第三章で検討する。それにもかかわらず、bpy の共存下で Fe(III)-TOPO 錯体がシクロヘキサン相へ選択的に抽出されることが

分かった。

一方で、Fe(II) は TOPO 単独系ではわずかにシクロヘキサン相へ抽出され、TOPO 錯体のある程度形成した。bpy 単独および TOPO と bpy 共存の二相系では Fe(II)-bpy 錯体はシクロヘキサン相へ抽出されず、水相中に析出した。よって、 $\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3(\text{Tf}_2\text{N})_2$ が形成されたと推定される。また、bpy 単独および TOPO と bpy 共存の三相系においても Fe(II)-bpy 錯体はシクロヘキサン相へ抽出されなかった。これは中間の Lewis 酸である Fe(II) では硬い Lewis 塩基である TOPO よりも中間の Lewis 塩基である bpy との錯形成が有利であるか、芳香族の bpy 錯体と脂肪族のシクロヘキサンとの親和性が低いためであると考えられる。これらの結果から、TOPO 共存下で Fe(II)-bpy 錯体はシクロヘキサン相へ抽出されないことが確かめられた。

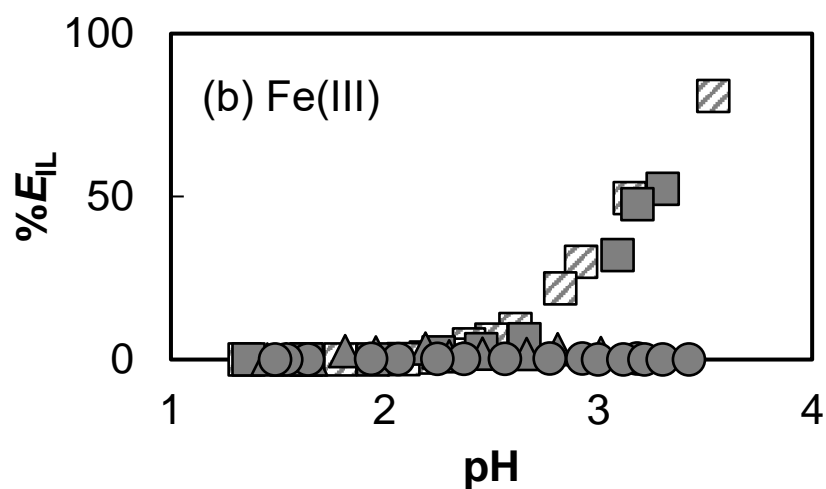
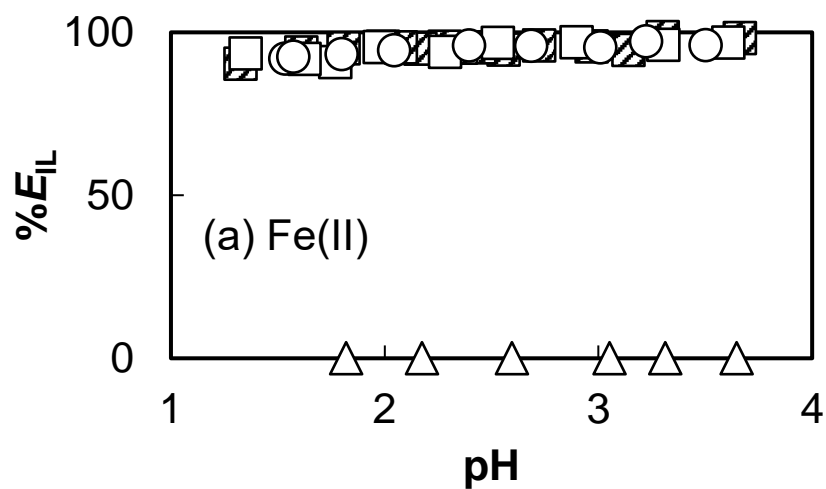


Fig. 2.7 Extraction behavior of Fe(II) and Fe(III) into the IL phase on the water/IL biphasic system and the triphasic system. The water/IL biphasic system: bpy alone (▨). The triphasic system: bpy alone (□), TOPO alone (△), bpy + TOPO (○). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm⁻³ TOPO. Aqueous phase: 1×10⁻³ mol dm⁻³ bpy. IL phase: C₄mimTf₂N.

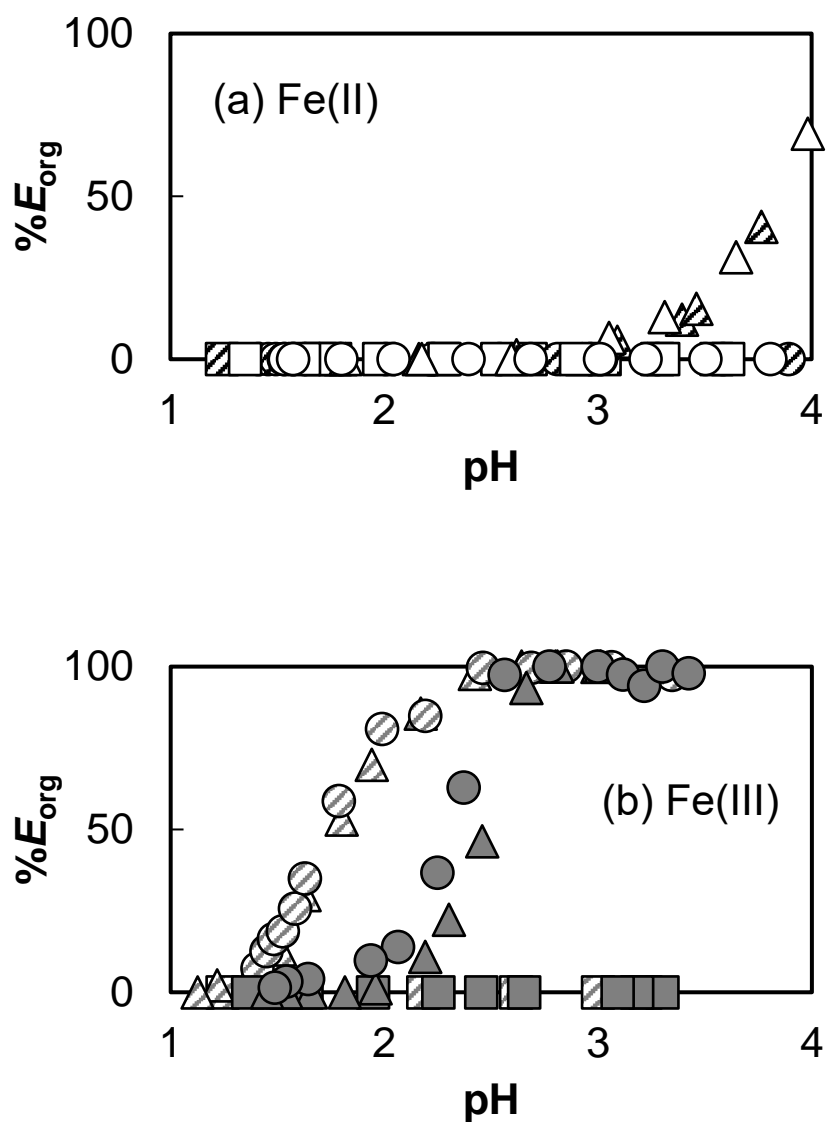


Fig. 2.8 Extraction behavior of Fe(II) and Fe(III) into the cyclohexane phase on the cyclohexane/water biphasic system and that on the triphasic system. The cyclohexane/water biphasic system: bpy alone (\square), TOPO alone (\triangle), bpy + TOPO (\circ). The triphasic system: bpy alone (\square), TOPO alone (\triangle), bpy + TOPO (\circ). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO. Aqueous phase: $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N and $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ bpy. IL phase: $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

2.2.2.3 Fe(II) と Fe(III) の同時分離

以上の結果に基づいて、実際に Fe(II) と Fe(III) の分離を試みた。Table 2.1 は、シクロヘキサン/水/IL 三相系を用いて Fe(II) と Fe(III) を同時分離した結果を示す。pH = ca. 3 の条件下で抽出を行い、Fe(II) と Fe(III) の初期物質質量 $M_{\text{ini, Fe(II)}}$, $M_{\text{ini, Fe(III)}}$ は 0.8×10^{-7} - 4.0×10^{-7} mol に設定した。Fe(II) と Fe(III) の回収率 $\%R_{\text{Fe(II)}}$, $\%R_{\text{Fe(III)}}$ は以下の式で示す。

$$\%R_{\text{Fe(II)}} = \frac{M_{\text{IL, [Fe(bpy)}_3\text{]}^{2+}}}{M_{\text{ini, Fe(II)}}} \times 100 \quad (2.10)$$

$$\%R_{\text{Fe(III)}} = \frac{M_{\text{org, Fe}}}{M_{\text{ini, Fe(III)}}} \times 100 \quad (2.11)$$

ここで、 $M_{\text{IL, [Fe(bpy)}_3\text{]}^{2+}}$ は IL 相へ抽出された Fe(II)-bpy 錯体の物質質量、 $M_{\text{org, Fe}}$ はシクロヘキサン相へ抽出された Fe の物質質量である。今回の場合、 $\%R_{\text{Fe(III)}}$ はシクロヘキサン相へ抽出された Fe はすべて Fe(III) であると考えて求めた。すべての実験条件において、 $\%R_{\text{Fe(II)}}$ と $\%R_{\text{Fe(III)}}$ は定量的な値を示し、Fe(II) と Fe(III) は IL 相およびシクロヘキサン相へ定量的に抽出されたことが分かった。これらの結果から、シクロヘキサン/水/IL 三相系を用いることで、Fe(II) と Fe(III) を相互分離可能であることが確かめられた。

Table 2.1 Results on simultaneous separation of Fe(II) and Fe(III) using the cyclohexane/water/IL triphasic extraction system.

Initial value		Measured values			
$M_{\text{ini, Fe(II)}}$ / 10^{-7} mol	$M_{\text{ini, Fe(III)}}$ / 10^{-7} mol	$M_{\text{IL, [Fe(bpy)3]2+}}$ / 10^{-7} mol	$\%R_{\text{Fe(II)}}$	$M_{\text{org, Fe}}$ / 10^{-7} mol	$\%R_{\text{Fe(III)}}$
4.0	4.0	3.9	97	4.1	101
1.3	4.0	1.4	102	4.1	101
4.0	1.3	3.8	95	1.5	110
0.81	4.0	0.83	102	4.2	104
4.0	0.81	3.9	98	0.82	102

Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO. Aqueous phase: $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ bpy. IL phase: $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

2.3 まとめ

本研究では、シクロヘキサン/水/IL 三相系を用いた Fe(II) と Fe(III) の相互分離を検討した。Fe(II) と Fe(III) の抽出剤としてそれぞれ bpy および TOPO を選択した。IL 相へ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$, シクロヘキサン相へ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TOPO})_4]^{3+} \cdot 3 \text{ Tf}_2\text{N}^-$ が抽出され, どちらの抽出剤もマスクング剤としての役割も果たしていた。Fe(II) と Fe(III) の同時分離を行うとそれぞれ IL 相とシクロヘキサン相へ定量的に抽出され, この三相系を用いることで Fe(II) と Fe(III) の相互分離が達成された。

2.4 参考文献

1. A. K. Burrell, R. E. D. Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.*, **2007**, 9, 449.
2. S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 161.
3. M. Toita, K. Morita, and N. Hirayama, *Anal. Sci.*, **2018**, 34, 1063.
4. Z. Marczenko and M. Balcerzak, “*Separation, Preconcentration, and Spectrophotometry in Inorganic Analysis*”, **2000**, Elsevier, Amsterdam.
5. M. G. Freire, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, I. M. Marrucho, L. M. N. B. F. Santos, J.A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 1604.

第三章 三相抽出系における Fe(III) の抽出速度低下と『新たな相』の形成

第二章では、シクロヘキサン/水/IL 三相系とシクロヘキサン/水 二相系における Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出挙動が異なった。これは両抽出系間でシクロヘキサン相への抽出速度が異なるためであると考えた。本章では三相系における Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出速度低下現象を調べ、その原因について検討する。

3.1 実験

3.1.1 試薬

疎水性 IL には 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 (C₄mimTf₂N) を選択し、その合成には 1-ブロモブタン (ナカライテスク, 特級), リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTf₂N) (関東化学, 素材研究用), 1-メチルイミダゾリウム (アルドリッチ), アセトン (ナカライテスク, 特級), ヘキサン (アルドリッチ, 特級) を用いた。

イオン強度調整剤として硝酸カリウム (和光純薬工業, 特級) を用いた。硝酸はナカライテスク製の精密分析用試薬を用いた。水酸化ナトリウムは和光純薬工業製の特級試薬を用いた。Fe(III) (ナカライテスク) および Al(III), Ga(III), In(III), La(III), Eu(III), Lu(III) (和光純薬工業) は 1000 mg dm⁻³ の原子吸光用標準液を 0.1 mol dm⁻³ HNO₃ で希釈して用いた。アニオン性単座配位子としてチオシアン酸カリウム (和光純薬工業, 特級) および塩化ナトリウム, 臭化ナトリウム (ナカライテスク, 特級) を用いた。

シクロヘキサンはナカライテスク製の特級試薬を用いた。トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (TOPO) は同仁化学製の試験研究用試薬を用いた。

IL の合成

C₄mimTf₂N は、文献[1,2]に記載の方法を基に合成した。1-メチルイミダゾール 0.5 mol と 1-ブロモブタン 0.6 mol を 120 °C で攪拌した。反応終了後、生成した臭化1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム (C₄mimBr) をヘキサンで洗浄した。さらに、アセトンを用いた再結晶と活性炭による洗浄を行った。LiTf₂N 0.5 mol を水に溶解して C₄mimBr 水溶液に加え攪拌し、C₄mimTf₂N を生成した。水による洗浄で臭化リチウムを取り除き、遠心分離で水と分離して C₄mimTf₂N を得た。

3.1.2 装置

水相中の金属濃度の測定には、サーモフィッシャーサイエンティフィックの iCE3000 型原子吸光光度計およびセイコーインスツル製 SPS3000 型誘導結合プラズマ発光分光分析装置を使用した。pH メーターには 9680S-10D 型ガラス電極を装着した堀場の F-52 型を使用した。振とうは、タイテックの SR-2 型振とう機で行った。コクサンの H-19F 型遠心分離機を相分離に使用した。日本ミリポア・リミテッドの DIRECT-Q 超純水製造装置で精製した超純水 (18.2 MΩ cm⁻¹) を試薬調製及び器具の洗浄に用いた。

3.1.3 実験方法

実験は全て 25 °C で行い、シクロヘキサン/水 二相抽出系、シクロヘキサン/水/IL 三相抽出系および水/IL 二相抽出系について検討を行った。

3.1.3.1 シクロヘキサン／水 二相抽出系

0.1 mol dm⁻³ TOPO を含むシクロヘキサン相 1 cm³ と 4.5 mg dm⁻³ 金属イオン (ランタノイドは 2 mg dm⁻³), 0.1 mol dm⁻³ KNO₃ および 1.7×10⁻² mol dm⁻³ LiTf₂N (C₄mimTf₂N の水への溶解度に相当) を含む水相 5 cm³ を内容積 10 cm³ のねじ口試験管に加えた。これにより, シクロヘキサン相と水相の体積比を 1:5 とした。この試験管を 30 分間振とうして正抽出を行った後, 遠心分離によって両相を分離した。分離後, 水相の pH を測定し, 抽出後のシクロヘキサン相 0.5 cm³ に対して 1 mol dm⁻³ HNO₃ 5 cm³ により 30 分間逆抽出を行った。正抽出後の水相と逆抽出後の水相の金属濃度をフレイム原子吸光光度計もしくは ICP 発光分光分析装置で測定した。シクロヘキサン相への抽出率 (%E_{org}) を式 (3.1) のように定義し, これを用いて算出した。

$$\%E_{\text{org}} = \frac{C_{\text{org}}}{5 C_{\text{ini}}} \times 100 \quad (3.1)$$

ここで, C_{ini} は初期金属濃度, C_{org} はシクロヘキサン相へ抽出された金属濃度である。

3.1.3.2 シクロヘキサン／水／IL 三相抽出系

0.1 mol dm⁻³ TOPO を含むシクロヘキサン相 1 cm³, 4.5 mg dm⁻³ 金属イオン (ランタノイドは 2 mg dm⁻³) および 0.1 mol dm⁻³ KNO₃ を含む水相 5 cm³, IL 相 1 cm³ を内容積 10 cm³ のねじ口試験管に加えた。これにより, シクロヘキサン相, 水相と IL 相の体積比を 1:5:1 とした。この試験管を 30 分間振とうして正抽出を行った後, 遠心分離によって両相を分離した。分離後, 水相の pH を測定し, 抽出後の抽出相 0.5 cm³ に対して 1 mol dm⁻³ HNO₃ 5 cm³ により 30 分

間逆抽出を行った。正抽出後の水相とシクロヘキサン相及び IL 相におけるシクロヘキサン相における逆抽出後の金属濃度をフレイム原子吸光光度計もしくは ICP 発光分光分析装置で測定した。シクロヘキサン相への抽出率 ($\%E_{\text{org}}$) および IL 相への抽出率 ($\%E_{\text{IL}}$) は式(3.1), (3.2)より算出した。

$$\%E_{\text{IL}} = \frac{C_{\text{IL}}}{5 C_{\text{ini}}} \times 100 \quad (3.2)$$

ここで、 C_{IL} は IL 相へ抽出された金属濃度である。

3.1.3.3 水/IL 二相抽出系

4.5 mg dm⁻³ 金属イオン (ランタノイドは 2 mg dm⁻³) および 0.1 mol dm⁻³ KNO₃ を含む水相 5 cm³ と 0.1 mol dm⁻³ TOPO を含む IL 相 1 cm³ を内容積 10 cm³ のねじ口試験管に加えた。これにより、水相と IL 相の体積比を 5:1 とした。この試験管を振とうして正抽出を行った後、遠心分離によって両相を分離した。この系では水相と IL 相以外に第三の相が存在する。シクロヘキサン/水/IL 三相系と区別するために、この相を『新たな相』と表記する。遠心分離後、水相の pH を測定し、抽出後の IL 相 0.5 cm³ に対して 6 mol dm⁻³ HNO₃ 5 cm³ により 30 分間逆抽出を行った。正抽出後の水相及び IL 相における逆抽出後の金属濃度をフレイム原子吸光光度計または ICP 発光分光分析装置で測定した。IL 相への抽出率 ($\%E_{\text{IL}}$) および新たな相への抽出率 ($\%E_{\text{new}}$) は式(3.2), (3.3)を用いて算出した。

$$\%E_{\text{new}} = \frac{C_{\text{ini}} - C_{\text{aq}} - \frac{1}{5} C_{\text{IL}}}{C_{\text{ini}}} \times 100 \quad (3.3)$$

ここで、 C_{aq} は正抽出後に水相に残った金属濃度である。

3.2 結果と考察

3.2.1 三相抽出系における Fe(III) の抽出速度低下

3.2.1.1 振とう時間

シクロヘキサン／水／IL 三相系とシクロヘキサン／水 二相系との間で Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出挙動が異なる原因が両抽出系間で抽出速度が異なることにあると考え、振とう時間を変化させて抽出を行った。Fig. 3.1 は三相系と二相系における Fe(III) の抽出挙動を示す。振とう時間 30 分での結果でシクロヘキサン相への抽出挙動を比較すると、三相系は二相系の場合より低い % E_{org} を示した。二相系は後の実験で示すように 5 分で抽出平衡に達した。三相系を長時間振とうすると % E_{org} は上昇していき、二相系に近づいた。そして、二相系と同等の抽出効率を得るには、24 時間以上の振とうを必要とした。長時間振とうしても Fe(III) が IL 相に抽出されたり、水相に戻ったりすることはなかった。よって、三相系によるシクロヘキサン相への Fe(III) の抽出は速度論的に問題があると分かった。

次に、三相系と二相系において pH 1.9 に固定して振とう時間に対して % E_{org} をプロットした結果を Fig. 3.2 に示す。二相系は振とう 5 分で抽出平衡に達したが、三相系は 24 時間を必要とし、抽出速度に大きな差があることが分かった。

抽出率 50 % のときの pH である半抽出 pH ($pH_{1/2}$) に基づく比較も行った。振とう時間に対して $pH_{1/2}$ をプロットした結果を Fig. 3.3 に示す。 $pH_{1/2}$ が低いほど抽出効率が高く、抽出速度が速いことを示す。三相系では振とう時間を長くするほど $pH_{1/2}$ が低くなり、この評価方法でも二相系の抽出効率を得るには三相系を 24 時間以上振とうする必要があることが確かめられた。

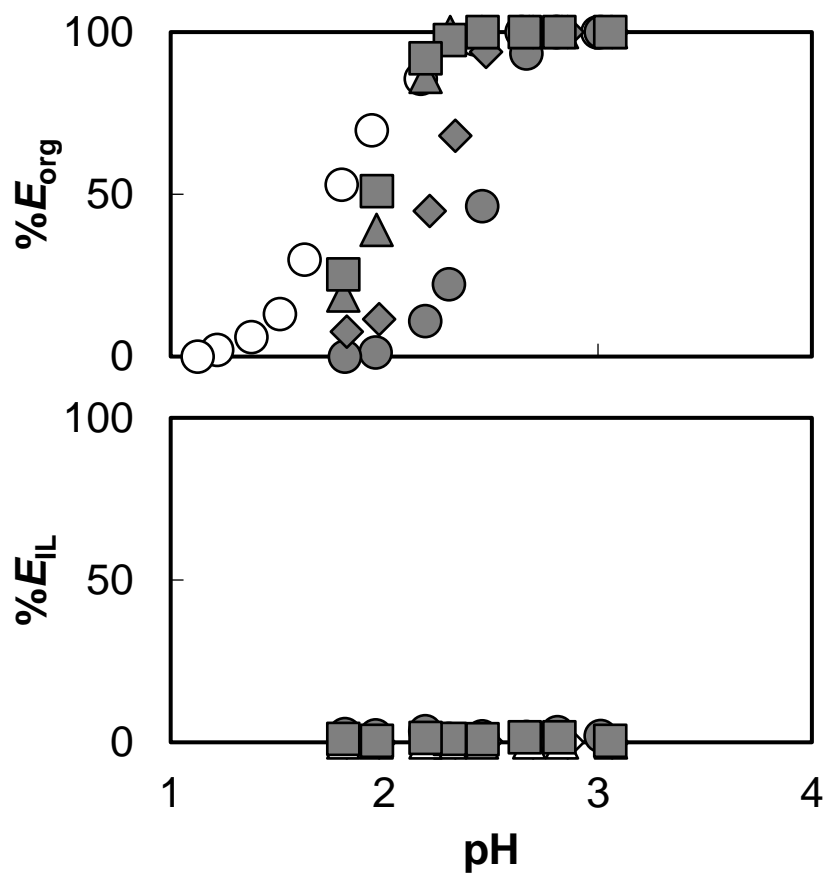


Fig. 3.1 Extraction behavior of Fe(III) into the cyclohexane phase (upper) and the IL phase (lower) on the cyclohexane/water biphasic system and the triphasic system. The cyclohexane/water biphasic system ($1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiTf}_2\text{N}$): 30 min (\circ). The triphasic system ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$): 30 min (\bullet), 3 h (\blacklozenge), 12 h (\blacktriangle), 24 h (\blacksquare). Cyclohexane phase: $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO}$.

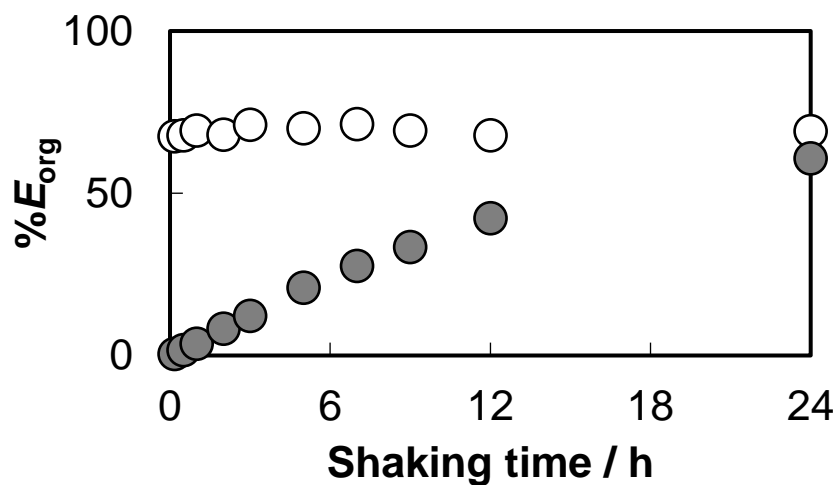


Fig. 3.2 Extraction efficiency of Fe(III) into the cyclohexane phase ($\%E_{\text{org}}$) as a function of shaking time (pH 1.9). ○: the cyclohexane/water biphasic system ($1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N), ●: the triphasic system ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO.

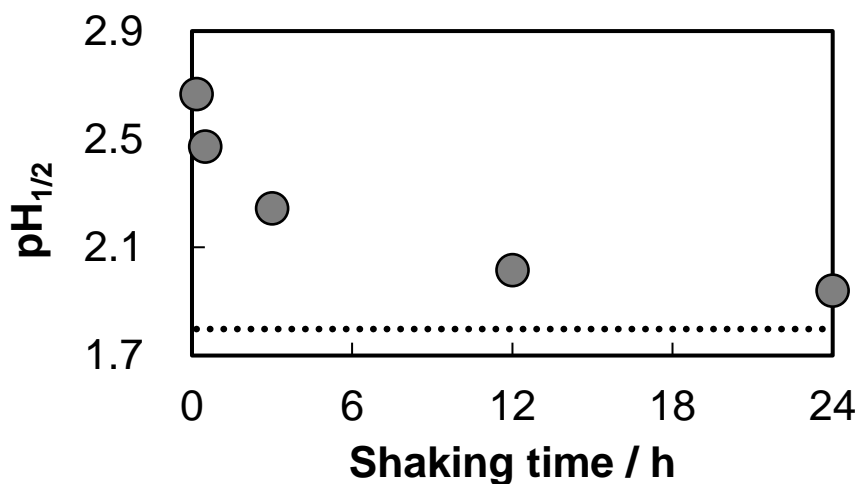


Fig. 3.3 Half extraction pH ($\text{pH}_{1/2}$) of Fe(III) into the cyclohexane phase as a function of shaking time.: the cyclohexane/water biphasic system ($1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N), ●: the triphasic system ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO.

3.2.1.2 他の三価金属イオンとの比較

シクロヘキサン/水/IL 三相系におけるシクロヘキサン相への抽出速度の低下が他の三価金属イオンでも生じるかを調べるために、13 族元素 (Al(III), Ga(III), In(III)) およびランタノイド (La(III), Eu(III), Lu(III)) の三相系と二相系による抽出を行った。振とう 30 分における各金属イオンのシクロヘキサン相への抽出挙動を Fig. 3.4 に示した。

13 族元素の抽出 (Fig. 3.4a) では、振とう 30 分において三相系と二相系で同様の抽出挙動を示し、抽出速度の差は見られなかった。一方で、ランタノイドの抽出 (Fig. 3.4b) ではわずかに抽出速度の差は見られたが、Fe(III) ほど顕著な速度差ではなかった。

以上の結果から、シクロヘキサン/水/IL 三相系におけるシクロヘキサン相への著しい抽出速度低下は Fe(III) に特異的な挙動であることが分かった。

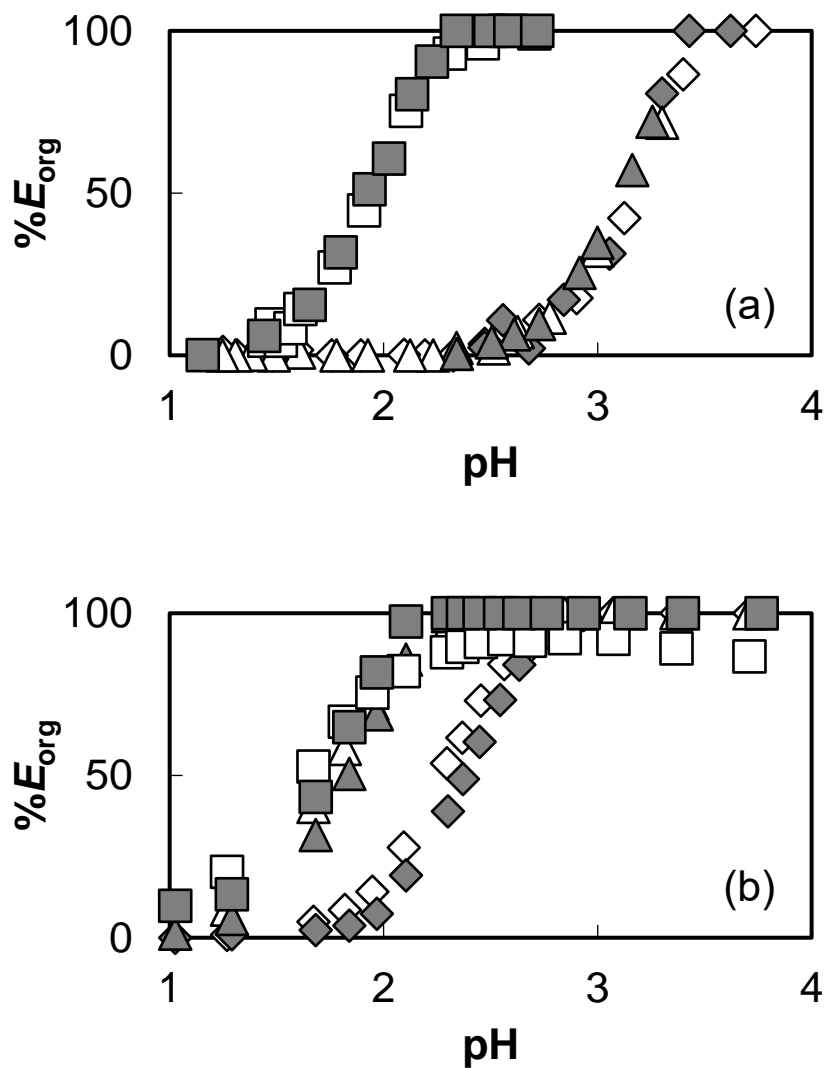


Fig. 3.4 Extraction behavior of several trivalent metal ions into the cyclohexane on the cyclohexane/water biphasic system and the triphasic system (30 min). (a) Al(III) (◇), Ga(III) (△), and In(III) (□). (b) La(III) (◇), Eu(III) (△), and Lu(III) (□). Open: the cyclohexane/water biphasic system ($1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ LiTf}_2\text{N}$), gray: the triphasic system ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$). Cyclohexane phase: $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO}$.

3.2.1.3 三相抽出系における IL 相の存在の影響

シクロヘキサン/水/IL 三相系とシクロヘキサン/水 二相系の相違点を考えると、三相系には水相やシクロヘキサン相以外に IL 相が存在する。この速度低下が IL 相の存在によるものなのかを確かめるために、三相系の IL 相の初期体積を 1 cm^3 から 0.005 cm^3 まで減少させてシクロヘキサン相への Fe(III) の抽出挙動を比較した。振とう時間は 30 分で一定にした。C₄mimTf₂N の溶解度積 ($K_{sp} = 2.91 \times 10^{-4}$ [3]) を用いた計算により、IL 相の初期体積が 0.025 cm^3 よりも小さいとき IL は水に溶解し、IL 相は存在しなくなる(シクロヘキサン/水二相系になる)。IL 相の初期体積に対して $\text{pH}_{1/2}$ をプロットした結果を Fig. 3.5 に●で示す。IL 相の初期体積を $1 \sim 0.04 \text{ cm}^3$ まで減らしても $\text{pH}_{1/2}$ に変化は見られなかった。したがって、抽出速度の低下に IL 相の絶対量は関与していないと考えられる。さらに初期体積を 0.02 cm^3 まで減らしていくと、 $\text{pH}_{1/2}$ が低下し、抽出速度が増大した。この範囲は水相中に存在する IL が飽和に近い状態であり、水に溶解した IL 成分が Fe(III) の抽出速度の低下に関与することが示唆された。これに対して、 0.02 cm^3 よりも減らすと $\text{pH}_{1/2}$ が上昇した。これはカウンターイオンである Tf₂N⁻ 濃度が減少するためである。そのため、この方法では水に溶解した IL 成分の影響について詳しく調べることはできない。

そこで、Tf₂N⁻ 濃度を $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ に保ちつつ、LiTf₂N の陽イオンである Li⁺ の一部を C₄mim⁺ に変えて二相系の抽出実験を行うことを検討した。C₄mim⁺ の割合が増加することで抽出効率が低下すれば、この速度低下には IL カチオンが関与していることを示唆する。水相中の C₄mim⁺ 濃度を IL 相の初期体積に換算して、 $\text{pH}_{1/2}$ をプロットした結果を Fig. 3.5 に○で示す。C₄mim⁺ 濃度が 0 mol dm^{-3} から IL の溶解度の 1/2 である $0.85 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ (初期体積にして 0.0125 cm^3) までは、 $\text{pH}_{1/2}$ はほとんど変わらなかった。しかし、さらに

濃度を高めて飽和濃度に近づくと速度が低下し、 $pH_{1/2}$ は上昇した。

以上の検討により、飽和濃度付近で $pH_{1/2}$ が増大しているため、水相中の飽和濃度に近い C_4mim^+ と Tf_2N^- の存在が、 $Fe(III)$ のイオン対抽出を妨げていると考えられる。

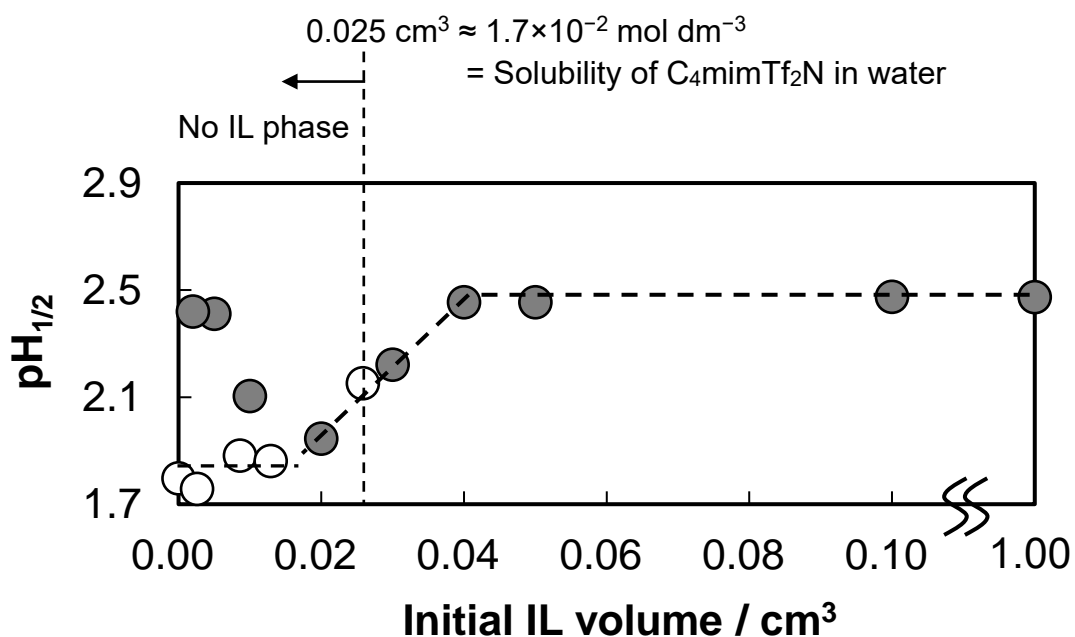


Fig. 3.5 Relationship between $pH_{1/2}$ for $Fe(III)$ extraction into the cyclohexane phase and initial IL volume on the triphasic system (30 min). ●: the triphasic system (C_4mimTf_2N), ○: the biphasic system ($LiTf_2N + C_4mimTf_2N = 1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} Tf_2N^-$). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO.

3.2.2 TOPO を用いた水/IL 二相抽出系

3.2.2.1 『新たな相』の形成

これまでの結果より、Fe(III) の抽出剤である TOPO に対して IL が何らかの影響を与えていると考えた。そこで、シクロヘキサン相を無くし、TOPO を用いた水/IL 二相系による抽出を試みた。金属を含まずに酸性条件下で振とうと遠心分離を行い、試験管をよく観察したところ、水-IL 界面に微小な相が形成されていることを確認した(Fig. 3.6a)。この系で Fe(III) の抽出実験を行うと、正抽出後の水相中の Fe(III) 濃度は減少していたが、IL 相への抽出は確認されなかった。そこで Fe(III) の存在する相を確認するため、水相に SCN⁻ を添加し、Fe(III)-SCN 錯体を形成することとした。Fig. 3.6b に示すように、SCN⁻ を添加すると、Fe(III)-SCN 錯体の赤色が水-IL 界面に見られた。これにより、水相でも IL 相でもない第三の相の形成が確認された。シクロヘキサン/水/IL 三相系と区別するために、この形成された相を以後『新たな相』と表記する。新たな相の形成に関する詳しい検討については第四章で行う。

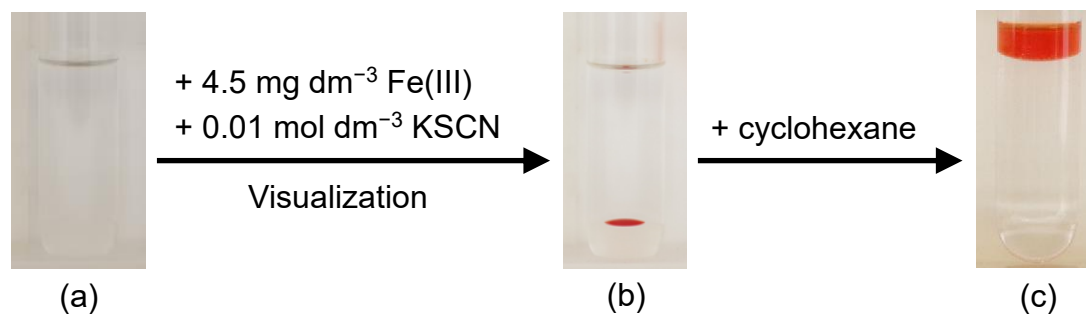


Fig. 3.6 Formation of new phase on the water/IL biphasic system using TOPO. (a) water/IL biphasic system: $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3 + \text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO}$). (b) water/IL biphasic system: (a) + $4.5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Fe(III)}$ + $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KSCN}$. (c) cyclohexane/water/IL triphasic system: (b) + cyclohexane.

3.2.2.2 新たな相への抽出挙動

3.2.2.1 で形成が確認された新たな相を構成する成分がシクロヘキサン/水/IL 三相系における Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出速度低下に影響を与えていると考え、シクロヘキサン/水 二相系におけるシクロヘキサン相への抽出挙動 ($\%E_{org}$) を基準にして、水/IL 二相系における Fe(III) の新たな相への抽出挙動 ($\%E_{new}$) について検討した。Fe(III) の新たな相への抽出挙動を Fig. 3.7 に示した。Fe(III) は IL 相ではなく、新たな相へ抽出されたが、振とう 30 分ではあまり抽出されなかった。そこで振とう時間を長くして抽出を行ったところ、IL 相へ抽出されることなく、新たな相への抽出率は増大し、シクロヘキサン/水 二相系の抽出挙動に近づいた。したがって、この新たな相への抽出速度はシクロヘキサン/水/IL 三相系におけるシクロヘキサン相への抽出と同様にかなり遅く、C₄mimTf₂N と TOPO の間に相互作用の存在が示唆された。

Fe(III) の抽出挙動と比較するため、同様に他の三価金属イオンでも抽出を行った。振とう 30 分における Al(III), Ga(III) および In(III) の抽出挙動を Fig. 3.8 に示した。シクロヘキサン/水/IL 三相系において速度低下は見られなかったが、新たな相への抽出もシクロヘキサン/水 二相系と同様の抽出挙動を示し、速度低下は見られなかった。

La(III), Eu(III) および Lu(III) の抽出挙動を Fig. 3.9 に示した。振とう 30 分ではシクロヘキサン相への抽出よりも低い抽出率を示した。3 時間振とうすることで $\%E_{new}$ は改善され、シクロヘキサン/水 二相系とほぼ同様の抽出挙動となった。よって、Fe(III) ほどではないがランタノイドにおいても抽出速度低下を生じることが分かった。ランタノイドは Fe(III) と同様に pH 1~3 の範囲で抽出されることから、比較的強い酸性条件下で抽出される場合に速度低下が生じやすいと考えられる。

C₄mimTf₂N と TOPO との間に相互作用が存在することから、イミダゾリウムカチオンの水素原子と TOPO の酸素原子との水素結合が考えられる[4]。この水素結合と比較的強い酸性条件下での H₃O⁺ の抽出によってフリーの TOPO が一時的に減少し、金属イオンとの反応に時間がかかると推測される。また、Fig. 3.6c に示すように新たな相が形成された水/IL 二相系にシクロヘキサンを添加すると、水-IL 界面に存在していた新たな相はシクロヘキサンに溶解した。このことから、シクロヘキサン/水/IL 三相系のシクロヘキサン相にはこの新たな相を構成する成分が存在し、それが三相系においてシクロヘキサン相への抽出速度低下を引き起こしていると考えられる。

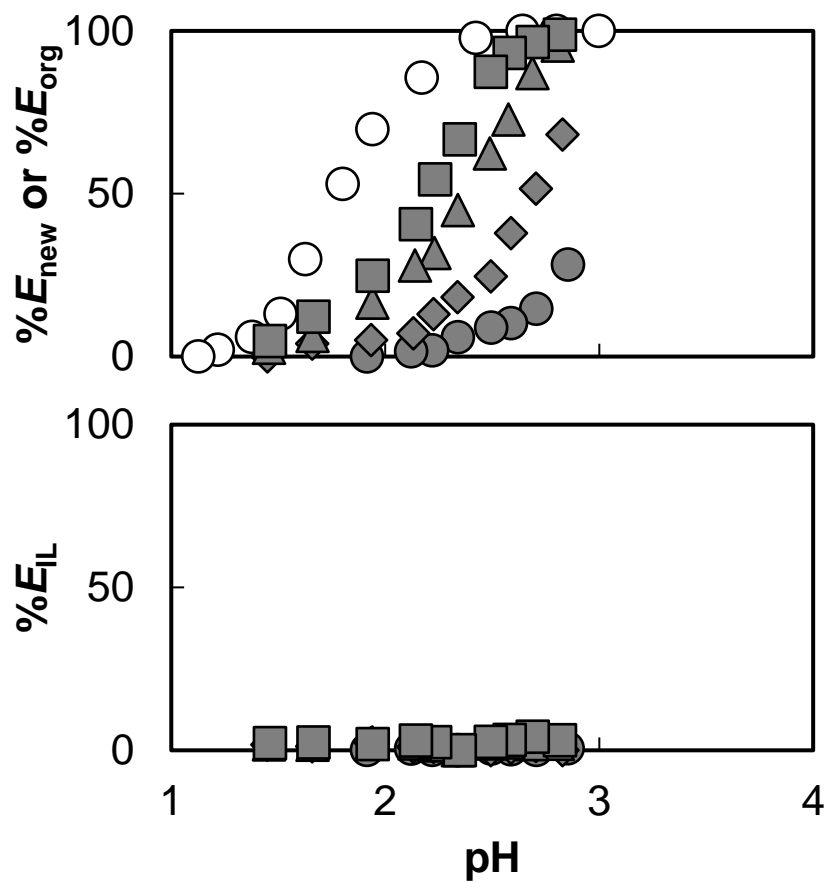


Fig. 3.7 Extraction behavior of Fe(III) into the new phase on the water/IL biphasic system. The cyclohexane/water biphasic system ($\%E_{\text{org}}$): 30 min (○). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO. Aqueous phase: $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N . The water/IL biphasic system ($\%E_{\text{new}}$): 30 min (●), 3 h (◆), 12 h (▲), 24 h (■). IL phase ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$): 0.1 mol dm^{-3} TOPO.

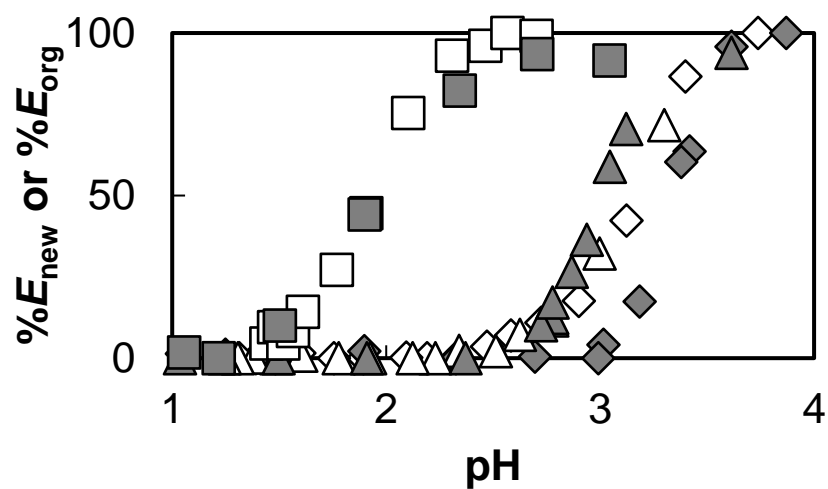


Fig. 3.8 Extraction behavior of Al(III) (◇), Ga(III) (△), and In(III) (□) into the new phase on the water/IL biphasic system (30 min). Open: the cyclohexane/water biphasic system (% E_{org}). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO. Aqueous phase: $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N . Gray: the water/IL biphasic system (% E_{new}). IL phase ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$): 0.1 mol dm^{-3} TOPO.

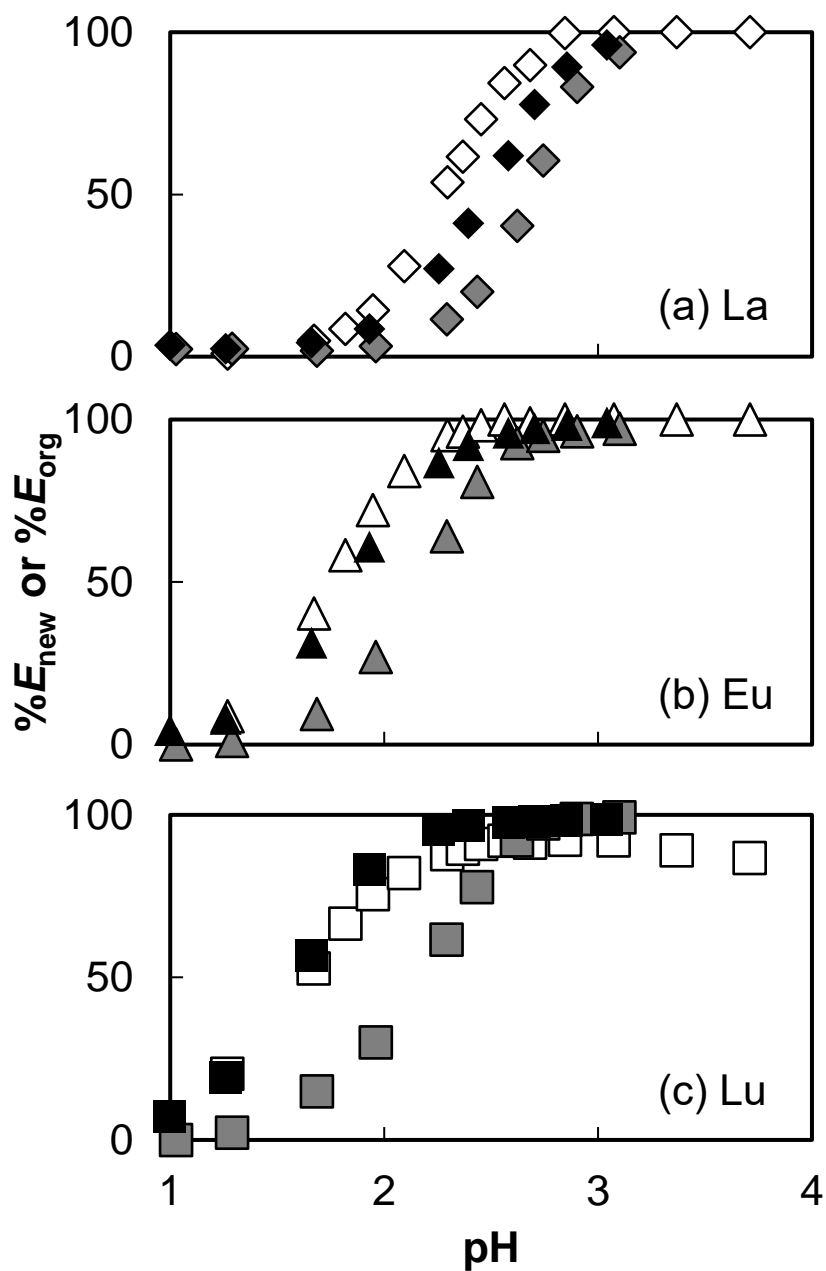


Fig. 3.9 Extraction behavior of (a) La(III), (b) Eu(III), and (c) Lu(III) into the new phase on the water/IL biphasic system. The cyclohexane/water biphasic system (% E_{org}): 30 min (open). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO. Aqueous phase: $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N . The water/IL biphasic system (% E_{new}): 30 min (gray), 3 h (black). IL phase ($\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$): 0.1 mol dm^{-3} TOPO.

3.2.3 SCN⁻ の添加による Fe(III) の抽出速度低下の解消

三相系における Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出速度低下を解消する方法として、Fe(III) と錯形成しやすいアニオン性単座配位子 (Cl⁻, Br⁻, SCN⁻) の添加による荷電状態制御を検討した。三相系の水相にアニオン性単座配位子を添加したときの Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出挙動を Fig. 3.10 に示す。抽出効率は SCN⁻ >> Cl⁻ > Br⁻ ≥ 添加なしの順となり、Fe(III) 錯体の安定度定数が大きい SCN⁻ (Table 3.1) の添加が有効であることが分かった。また、アニオン性単座配位子を添加しても Fe(III) が IL 相へ抽出されることはなかった。振とう 30 分における Fe(III) のシクロヘキサン相への定量的な抽出の条件は pH ≥ 2.7 であったが、SCN⁻ の添加により pH > 1.0 となった。

SCN⁻ 存在下での Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出機構を検討するために、シクロヘキサン/水 二相系を用いた実験を行った。水相中の Tf₂N⁻ 濃度を変えて抽出を行った結果を Fig. 3.11a に示した。Tf₂N⁻ 濃度を 0 から 0.03 mol dm⁻³ に変えても抽出効率は変わらなかった。このことから、SCN⁻ 存在下での Fe(III) の抽出に Tf₂N⁻ は関与せず、Fe(III)-SCN 錯体の中性化学種がシクロヘキサン相へ抽出されたと考えられる。

Fe(III) に配位する TOPO の数を解析するために、log D_{org} -log [TOPO]_{org} プロットを Fig. 3.11b に示す。TOPO のみによる抽出では 4 個であった(Fig. 2.4)が、SCN⁻ を添加した場合は 2 個に減少した。これは、SCN⁻ が配位することで Fe(III) 錯体の電荷が中和されるとともに、抽出に必要な TOPO の数が減少したと考えられる。三相系において P=O は酸性条件下でプロトンに配位することと新たな相が形成されることによって、TOPO の実効濃度は減少している可能性があり、必要な TOPO の数が減少することが抽出に有利に働いたと推測される。

SCN⁻ 存在下では Fe(III) に TOPO と SCN⁻ が配位した中性化学種がシクロ

へキサン相へ抽出されることが示唆された。 SCN^- が存在しない場合はシクロへキサン相への Fe(III) の抽出はイオン対抽出であるが、 SCN^- 存在下では中性抽出となり、抽出機構が異なると考えられる。

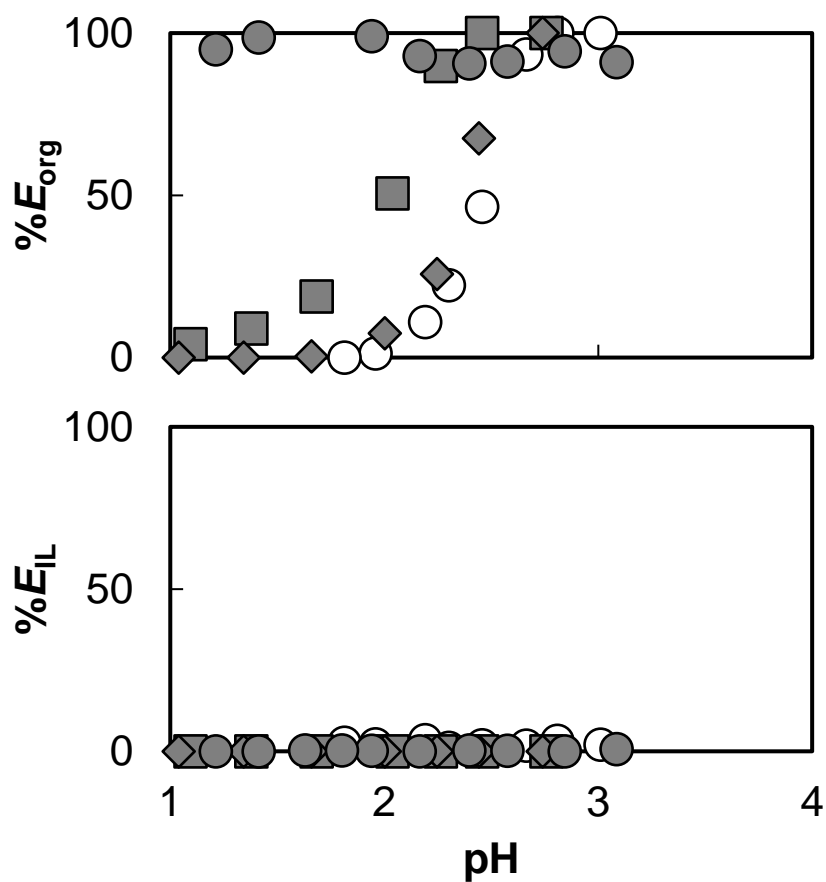


Fig. 3.10 Extraction behavior of Fe(III) into the cyclohexane phase on the triphasic system with adding anionic monodentate ligands (30 min). Cyclohexane phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO. Aqueous phase: no addition (\circ), $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Cl}^-$ (\blacksquare), $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Br}^-$ (\blacklozenge), $0.01 \text{ mol dm}^{-3} \text{SCN}^-$ (\bullet). IL phase: $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$.

Table 3.1 Stability constants of Fe(III) complexes [5]

Ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$	$\log \beta_5$	$\log \beta_6$
SCN^-	3.02	4.64	5.0	6.3	6.2	6.2
Cl^-	1.48	2.13	1.1	-1.3		
Br^-	0.6	-0.5				

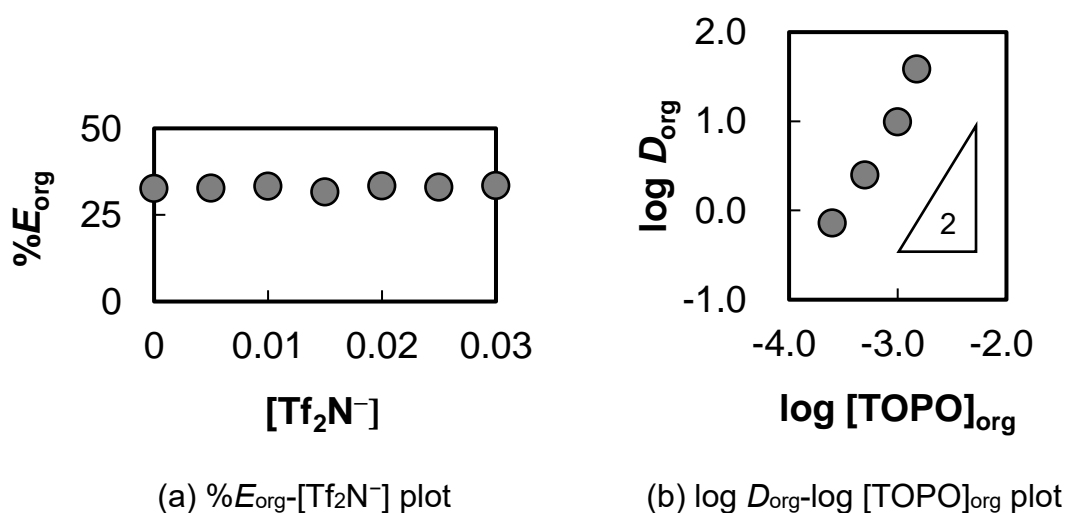


Fig. 3.11 Analysis of extraction mechanism of Fe(III) into the cyclohexane phase with adding SCN^- . (a) Cyclohexane phase: $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ TOPO. Aqueous phase: 0.01 mol dm^{-3} KSCN, $0\text{-}0.03 \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N , $\text{pH} = \text{ca.} 2.3$. (b) Cyclohexane phase: 2.5×10^{-4} - $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ TOPO. Aqueous phase: 0.01 mol dm^{-3} KSCN, $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N , $\text{pH} = \text{ca.} 2.3$.

3.3 まとめ

シクロヘキサン/水/IL 三相系において Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出は著しい抽出速度低下を示し、その原因を追究した。TOPO を用いた水/IL 二相系では水-IL 界面に『新たな相』が形成された。これにより、C₄mimTf₂N と TOPO 間に相互作用の存在が示唆され、イミダゾリウムカチオンの水素原子と TOPO の酸素原子との水素結合が考えられる。この新たな相への抽出は比較的強い酸性条件下で抽出速度低下を生じる傾向にあった。したがって、水素結合の影響と比較的強い酸性条件により TOPO の実効濃度が一時的に低下し、Fe(III) との反応が遅くなったと考えられる。また、新たな相はシクロヘキサンに可溶であるため、シクロヘキサン/水/IL 三相系のシクロヘキサン相にこの新たな相を構成する成分が存在し、それが三相系における抽出速度低下の要因であると考えられる。

3.4 参考文献

1. A. K. Burrell, R. E. D. Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.*, **2007**, 9, 449.
2. S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 161.
3. M. G. Freire, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, I. M. Marrucho, L. M. N. B. F. Santos, J.A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 1604.
4. R. Joshi and S. P. Pasilis, *J. Mol. Liq.*, **2015**, 209, 381.
5. R. M. Smith and A. E. Martell, “*CRITICAL STABILITY CONSTANTS Volume 4: Inorganic Complexes*”, **1976**, Springer, New York.

第四章 TOPO を用いた IL 抽出系における『新たな相』の抽出相としての可能性

第三章では、TOPO を用いた水/IL 二相系において水-IL 界面に『新たな相』が形成され、Fe(III) は IL 相ではなくこの新たな相へ抽出されることが示された。本章では、この新たな相の形成について詳しい検討を行う。また、この抽出系にアニオン性単座配位子を添加して金属イオンの抽出を行い、新たな相に抽出相としての可能性があるかを検討する。

4.1 実験

4.1.1 試薬

疎水性 IL には 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 ($C_n\text{mimTf}_2\text{N}$, $n = 2, 4, 6, 8$) を用いた。その合成にはブロモエタン (ナカライテスク, 特級), 1-ブロモブタン (ナカライテスク, 特級), 1-ブロモヘキサン (和光純薬工業, 特級), 1-ブロモオクタン (和光純薬工業, 一級), 1-メチルイミダゾリウム (アルドリッチ), アセトン (ナカライテスク, 特級), ヘキサン (アルドリッチ, 特級) およびリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTf_2N) (関東化学, 素材研究用)を用いた。

イオン強度調整剤として硝酸カリウム (和光純薬工業, 特級) を用いた。硝酸はナカライテスク製の精密分析用試薬, 水酸化ナトリウムは和光純薬工業製の特級試薬を用いた。Fe(III) (ナカライテスク), Ga(III) (和光純薬工業) および Co(II), Zn(II), Cd(II) (アルドリッチ) は 1000 mg dm^{-3} の原子吸光用標準溶液を $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ で希釈して用いた。アニオン性単座配位子としてチオシアン

酸カリウム, ヨウ化ナトリウム (和光純薬工業, 特級) および塩化ナトリウム, 臭化ナトリウム (ナカライテスク, 特級) を用いた。

シクロヘキサンはナカライテスク製の特級試薬を用いた。トリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (TOPO) は同仁化学製の試験研究用試薬を用いた。

II の合成

$C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ は, 文献[1,2]記載の方法を基に合成した。1-メチルイミダゾール 0.5 mol と 1-ブロモアルカン (炭素数 $n = 2, 4, 6, 8$) 0.6 mol を加熱 ($n = 2$ では約 30°C , $n \geq 4$ では約 120°C) 攪拌した。反応終了後, 生成した臭化1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム ($C_n\text{mimBr}$) をヘキサンで洗浄した。さらに活性炭による洗浄を行った。 $n = 4$ の場合は活性炭による洗浄を行う前にアセトンを用いた再結晶を行って精製した。洗浄後, LiTf_2N 0.5 mol を水に溶解して $C_n\text{mimBr}$ 水溶液に加え攪拌し $C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ を生成した。水による洗浄で臭化リチウムを取り除き, 遠心分離によって水と分離して $C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ を得た。

4.1.2 装置

水相中の金属濃度の測定には, サーモフィッシャーサイエンティフィックの iCE3000 型原子吸光光度計およびセイコーインスツル製 SPS3000 型誘導結合プラズマ発光分光分析装置を使用した。pH メーターには 9680S-10D 型ガラス電極を装着した堀場の F-52 型を使用した。振とうは, タイテックの SR-2 型振とう機で行った。コクサンの H-19F 型遠心分離機を相分離に使用した。日本ミリポア・リミテッドの DIRECT-Q 超純水製造装置で精製した超純水 ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) を試薬調製及び器具の洗浄に用いた。

4.1.3 実験方法

実験は 25 °C で行った。4.5 mg dm⁻³ 金属イオン, 0.1 mol dm⁻³ アニオン性単座配位子および 0.1 mol dm⁻³ KNO₃ を含む水相 5 cm³ と 0.1 mol dm⁻³ TOPO を含む IL 相 1 cm³ を内容積 10 cm³ のねじ口試験管に加えた。これにより, 水相と IL 相の体積比を 5 : 1 とした。この試験管を振とうして正抽出を行った後, 遠心分離によって両相を分離した。分離後, 水相の pH を測定し, 抽出後の IL 相 0.5 cm³ に対して 6 mol dm⁻³ HNO₃ 5 cm³ により 30 分間逆抽出を行った。正抽出後の水相及び IL 相における逆抽出後の金属濃度をフレイム原子吸光光度計または ICP 発光分光分析装置で測定した。水-IL 界面に形成された新たな相への抽出率 (%E_{new}) および IL 相への抽出率 (%E_{IL}) は式(4.1), (4.2)を用いて算出した。

$$\%E_{\text{new}} = \frac{C_{\text{ini}} - C_{\text{aq}} - \frac{1}{5} C_{\text{IL}}}{C_{\text{ini}}} \times 100 \quad (4.1)$$

$$\%E_{\text{IL}} = \frac{C_{\text{IL}}}{5 C_{\text{ini}}} \times 100 \quad (4.2)$$

ここで, C_{ini} は金属初濃度, C_{aq} は正抽出後に水相に残った金属濃度, C_{IL} は IL 相に抽出された金属濃度である。

4.2 結果と考察

4.2.1 新たな相に関する基礎検討

4.2.1.1 新たな相の形成条件

IL を用いた溶媒抽出における新たな相の形成についてはこれまでほとんど報告されていない[3]ため、TOPO を用いた IL 抽出系ではどのような条件でこの新たな相が形成されるのかをまず検討した。Fig. 4.1 は、IL カチオンの炭素鎖の長さを変えた $C_n\text{mimTf}_2\text{N}$ 系における新たな相の様子である。この実験では、新たな相を可視化するために Fe(III)-SCN 錯体を用いた。疎水性の低い IL である $C_2\text{mimTf}_2\text{N}$ や $C_4\text{mimTf}_2\text{N}$ を用いた場合には新たな相が形成されたが、疎水性の高い IL である $C_6\text{mimTf}_2\text{N}$ や $C_8\text{mimTf}_2\text{N}$ を用いた場合には形成されなかった。このことから、形成された新たな相は比較的疎水性が高いと考えられる。

ここまでの実験では新たな相の可視化に赤色の Fe(III)-SCN 錯体を用いてきたが、 Fe(III) は pH 3 付近で加水分解を起こすため、pH 3 以上での新たな相の挙動を詳細に調べることは困難である。高 pH の条件でもこの新たな相が形成されるのかを観察するために、pH 3 以上でも安定に存在する青色の Co(II)-SCN 錯体を用いて挙動を調べた。 $C_4\text{mimTf}_2\text{N}$ 系において水相の pH を変化させたときの新たな相の挙動を Fig. 4.2 に示す。新たな相へ青色の Co(II)-SCN 錯体が抽出されることを確認できた。pH 4 付近までは新たな相の体積に大きな変化は見られないが、それよりも pH が高くなると新たな相の体積は減少し、それと同時に IL 相が着色し始め、新たな相は pH 5.5 付近で生成しなくなった。このことから、新たな相の成分として H_3O^+ の TOPO 錯体が関与すると推測される。

そこで、 $(\text{H}_3\text{O})\text{TOPO}^+\cdot\text{Tf}_2\text{N}^-$ が新たな相の成分であると考え、 0.1 mol dm^{-3}

HTf₂N に TOPO を加えて (H₃O)TOPO⁺·Tf₂N⁻ を合成した。Fe(III)-SCN 錯体を用いて相の挙動を観察した結果を Fig. 4.3 に示す。(H₃O)TOPO⁺·Tf₂N⁻ は水と混じり合わないが水よりも軽い液体であり、新たな相の特徴とは一致しなかった (Fig. 4.3a)。しかし、ここに少量の C₄mimTf₂N を添加すると (H₃O)TOPO⁺·Tf₂N⁻ は IL 相と一体化し (Fig. 4.3b)、さらに過剰に添加すると水-IL 界面に再び新たな相が形成された (Fig. 4.3c)。このことから、新たな相の主な成分は (H₃O)TOPO⁺, Tf₂N⁻, フリーの TOPO に加えて C₄mim⁺ であると考えられる。

有機溶媒を用いた場合と比較すると、新たな相の成分は中性の単座配位子や H₃O⁺, 抽出溶媒であり、IL と同様である。新たな相は新たな相と抽出溶媒の極性が大きく異なり、親和性が低くなることで形成される。有機溶媒系では多くの場合、無極性もしくは低極性溶媒が用いられ、新たな相の極性は有機溶媒よりも高くなる。これに対し、IL は高極性溶媒であるため、新たな相の極性はイオン液体よりも低いと考えられる。

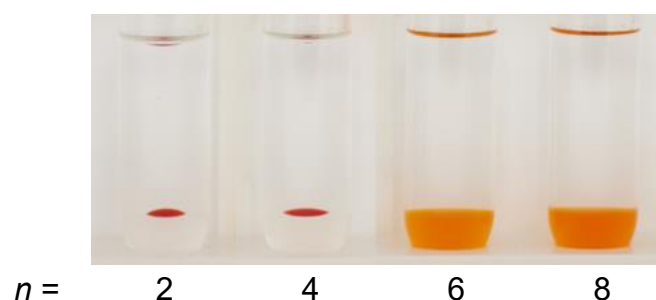


Fig. 4.1 Formation of the new phase on the C_nmimTf₂N system using TOPO. Aqueous phase: 4.5 mg dm⁻³ Fe(III), 0.1 mol dm⁻³ KSCN, pH = 3.0. IL phase (C_nmimTf₂N): 0.1 mol dm⁻³ TOPO.

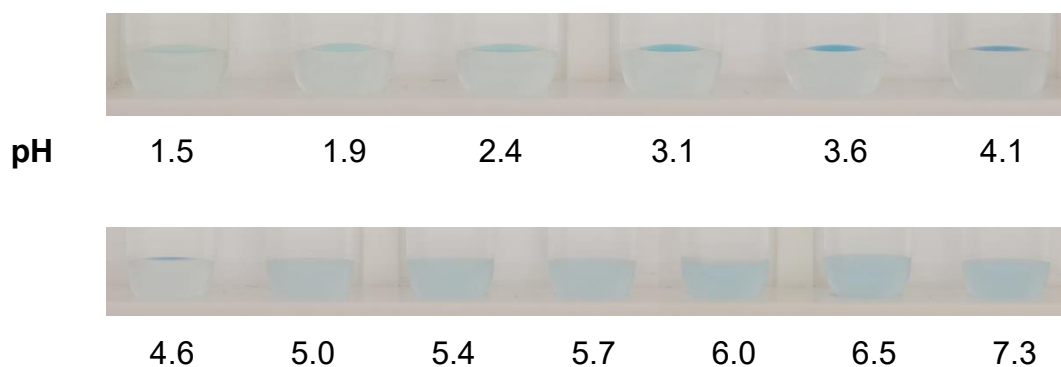


Fig. 4.2 The formed new phase behavior on the C_4mimTf_2N system as a function of aqueous phase pH using Co(II)-SCN complex. Aqueous phase: 4.5 mg dm^{-3} Co(II), 0.1 mol dm^{-3} KSCN. IL phase: 0.1 mol dm^{-3} TOPO.

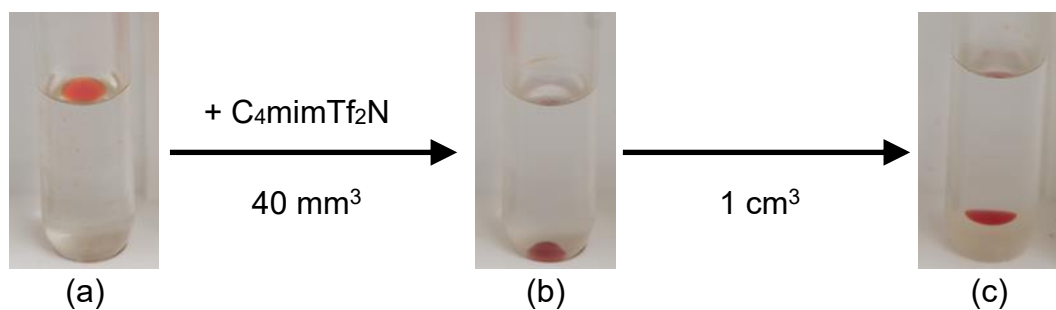


Fig. 4.3 Transition of phase separation behavior. (a) Aqueous phase (5 cm^3): 4.5 mg dm^{-3} Fe(III), 0.1 mol dm^{-3} KSCN, pH 3.0 + 20 mm^3 of $H_3O(TOPO)^+ \cdot Tf_2N^-$. (b) (a) + 40 mm^3 of C_4mimTf_2N . (c) (a) + 1 cm^3 of C_4mimTf_2N .

4.2.1.2 新たな相の体積

C₄mimTf₂N 系における新たな相の体積の測定を試みた。新たな相の粘性はかなり高く、体積をピペット操作で測定することができない。そこで、新たな相がシクロヘキサンに溶解することを利用して体積の測定を試みた。

0.1 mol dm⁻³ KNO₃ を含む水相 5 cm³ と 0.1 mol dm⁻³ TOPO を含む IL 相 1 cm³ を振とうして新たな相を形成し、シクロヘキサンを添加してそれを溶解した。そのシクロヘキサンを目盛り試験管に分取し、3 時間の 80 °C 加熱でシクロヘキサンを蒸発後、室温まで冷まして体積を測定した。結果を Fig.4.4 に示す。

pH 1 ~ 4 で実験を各 10 回行ったところ、新たな相の体積は IL 相 1 cm³ に対して約 40 mm³ と見積もられ、IL 相体積の約 4 % となった。この実験条件で定量的に抽出された場合、目的物質を約 100 倍に濃縮することが可能となる。

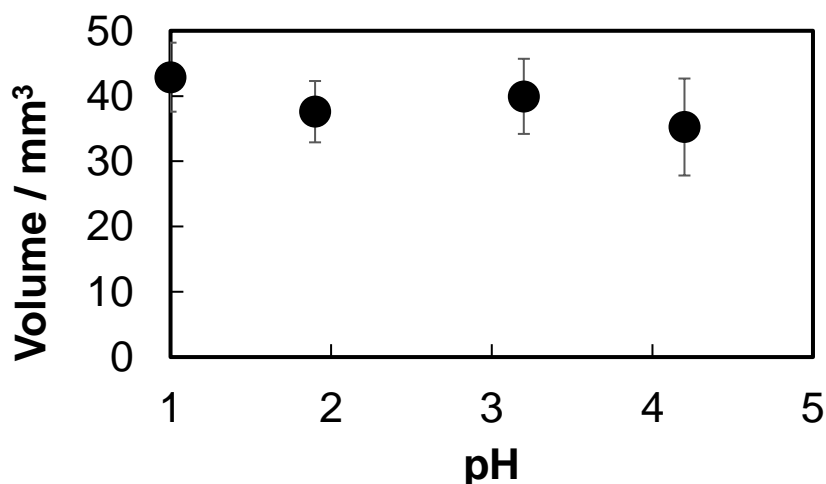


Fig. 4.4 Relationship between volume of the formed new phase and aqueous phase pH on the C₄mimTf₂N system. IL phase: 0.1 mol dm⁻³ TOPO.

4.2.2 Fe(III)-SCN 錯体の抽出

4.2.2.1 抽出挙動

C₄mimTf₂N 系において、赤色の Fe(III)-SCN 錯体は IL 相へは抽出されず、新たな相のみに抽出された(Fig.4.1)。Fe(III) を選択的に新たな相へ抽出することができたことから、この新たな相を抽出相として利用できないかと考えた。そこで、TOPO 単独およびアニオン性単座配位子併用の場合について、Fe(III) の抽出挙動を調べた。結果を Fig. 4.5 に示す。

アニオン性単座配位子が共存しない場合、Fe(III) は新たな相へ選択的に抽出されたが、pH 3 付近で 25% しか抽出されず、低い抽出効率を示した。水相に Cl⁻ や Br⁻ を添加した場合も抽出挙動は同様であり、%E_{new} の向上は見られなかった。これに対して SCN⁻ の場合、TOPO を含まない SCN⁻ 単独系では Fe(III)-SCN 錯体が IL 相へ約 30% 抽出されたが、SCN⁻ と TOPO を同時に用いた系では Fe(III) は IL 相へ抽出されることなく新たな相へ定量的に抽出された。これは新たな相の主成分である TOPO と Fe(III) が硬い Lewis 塩基・酸であり、安定した錯体を形成すると推測される。また、Fe(III) は SCN 錯体の安定度定数も大きい(Table 3.1)ため、TOPO と SCN⁻ との安定な三元錯体が形成され、%E_{new} が向上したと考えられる。

Fe(III) と同じく、硬い Lewis 酸に分類される Ga(III) の抽出挙動についても調べた。結果を Fig. 4.6 に示す。アニオン性単座配位子が共存しない場合は新たな相へ pH 3.6 付近で約 90% まで抽出され、水相に Cl⁻ や Br⁻ を添加した場合も抽出挙動はほぼ同様であった。これに対し、SCN⁻ を添加した場合は新たな相へ pH 2.4 以上で定量的に抽出された。Fe(III) と同様に SCN 錯体の安定度定数が大きく (Table 4.1)、安定な三元錯体が形成されたと考えられる。

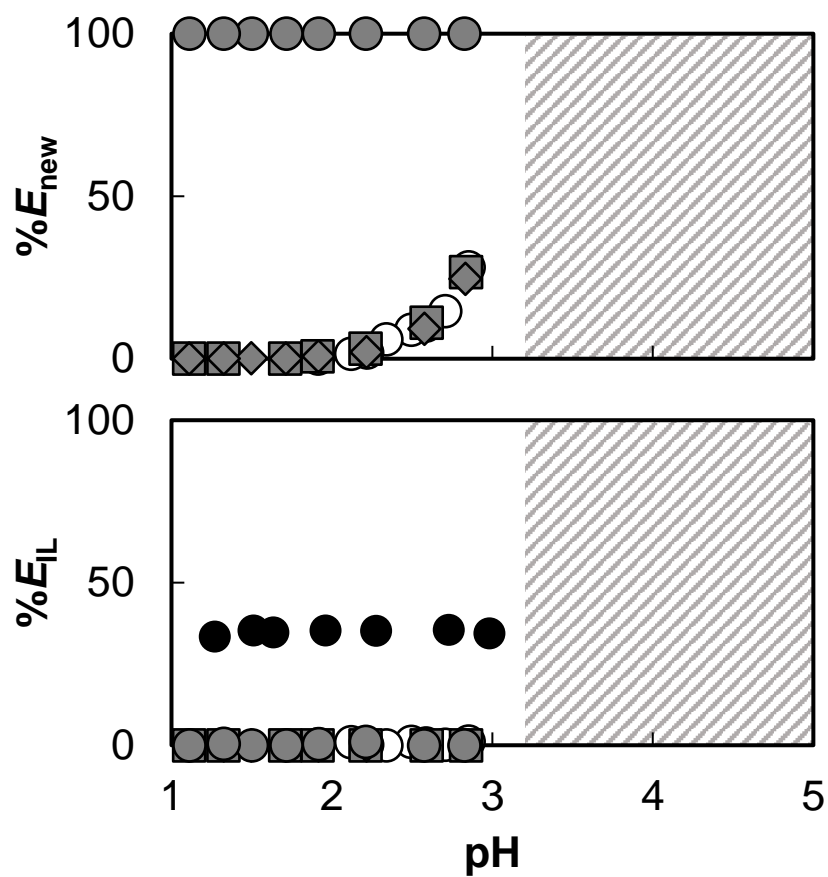


Fig. 4.5 Extraction behavior of Fe(III) into the formed new phase (upper) and IL phase (lower) on the C_4mimTf_2N system. $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SCN}^-$ alone (●), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO}$ alone (○), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ (■), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-$ (◆), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SCN}^-$ (●).

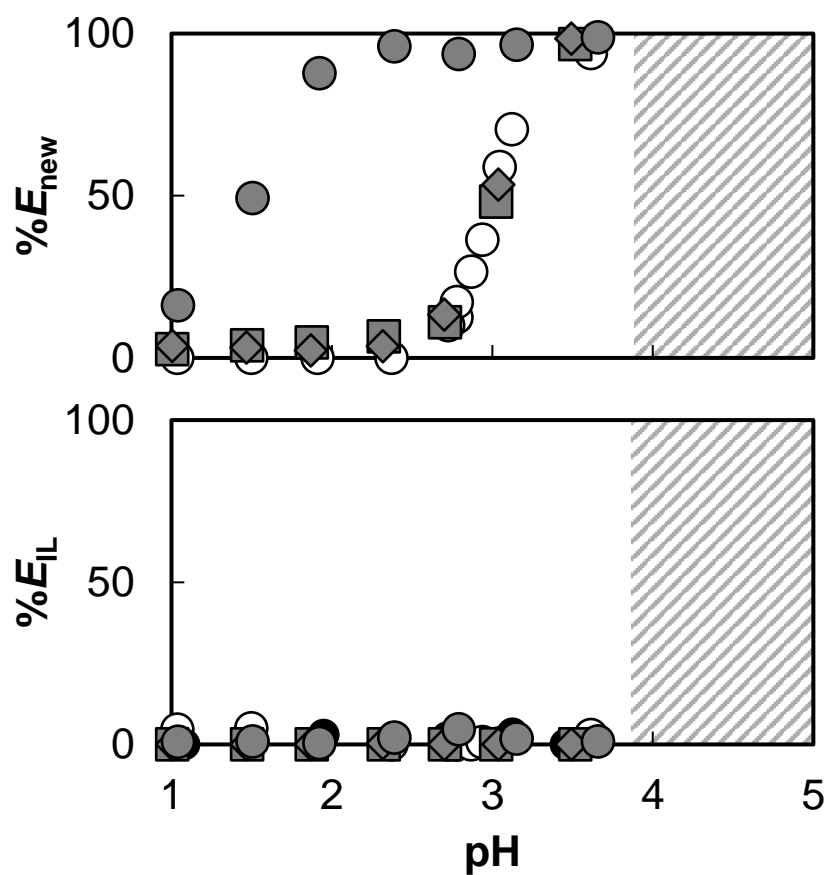


Fig. 4.6 Extraction behavior of Ga(III) into the formed new phase (upper) and IL phase (lower) on the C_4mimTf_2N system. $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SCN}^-$ alone (●), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO}$ alone (○), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ (■), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-$ (◆), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SCN}^-$ (●).

Table 4.1 Stability constants of Ga(III) complexes [4]

Ligand	$\log \beta_1$
SCN^-	2.15
Cl^-	0.01
Br^-	-0.1

4.2.2.2 抽出化学種の決定

Fe(III)-SCN 錯体が新たな相へ定量的に抽出されたことから、 0.1 mol dm^{-3} TOPO を用いた $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ 系における新たな相への抽出化学種を調べることとした。しかしながら、Fig. 4.4 で測定された新たな相の体積はおおよその数値であり、pH に依存して体積が変化するため、新たな相への抽出化学種を体積を用いた分配比に基づいて決定することは困難である。

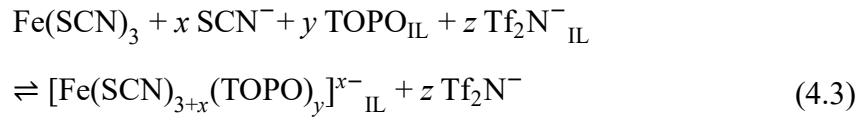
この新たな相はシクロヘキサンに溶解し、その際 Fe(III)-SCN 錯体もシクロヘキサン相に移動する(Fig. 3.6c)。また、抽出系に TOPO が存在しない場合、Fe(III) はシクロヘキサン相へ抽出されなかった。そこで、シクロヘキサン/水二相系におけるシクロヘキサン相への抽出化学種を調べることで、間接的に新たな相への抽出化学種を調べることができると考えた。シクロヘキサン/水二相系による Fe(III) の抽出を行った結果を Fig. 4.7 に示す。

水相中の SCN^- 濃度、 Tf_2N^- 濃度および C_4mim^+ 濃度を変化させても Fe(III) の分配比はほとんど変化しなかった。この結果は、Fe(III) が水相中で主に無電荷錯体 $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ として存在すること、およびシクロヘキサン相への抽出化学種が無電荷錯体であることを示唆する。また、TOPO 濃度を変化させると $\log D_{\text{org}} - \log [\text{TOPO}]_{\text{org}}$ プロットの傾きは約 2 であった。このことから、 SCN^- と TOPO との無電荷の三元錯体 $\text{Fe}(\text{SCN})_3(\text{TOPO})_2$ がシクロヘキサン相に抽出されたと考えられる。

一方で、疎水性の高い $\text{C}_8\text{mimTf}_2\text{N}$ 系や $\text{C}_6\text{mimTf}_2\text{N}$ 系において新たな相は形成されず、Fe(III)-SCN 錯体は IL 相へ抽出された(Fig. 4.1)。この系での IL 相への抽出化学種を調べることによっても $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ 系における新たな相への抽出化学種を間接的に解析できると考えた。

Fe(III)-SCN 錯体と Tf_2N^- とのアニオン交換を考えた場合、IL 相への Fe(III)

の抽出過程は式(4.3)で表される。 x は抽出時に配位する SCN^- の数, y は配位する TOPO の数, z は Fe(III)-SCN 錯体と交換される Tf_2N^- の数を示す。



アニオン交換抽出で交換されるイオンの電荷は等しいため, 式(4.4)となる。

$$x = z \quad (4.4)$$

このとき, IL 中の Tf_2N^- 濃度は一定とみなせるため, 抽出定数 (K_{ex}) は式(4.5)のように定義される。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[[\text{Fe}(\text{SCN})_{3+x}(\text{TOPO})_y]^{x-}]_{\text{IL}} [\text{Tf}_2\text{N}^-]^z}{[\text{Fe}(\text{SCN})_3][\text{SCN}^-]^x [\text{TOPO}]_{\text{IL}}^y} \quad (4.5)$$

Fe(III) の IL 相への分配比 (D_{IL}) は式(4.6)のように示される。

$$\begin{aligned} D_{\text{IL}} &= \frac{[[\text{Fe}(\text{SCN})_{3+x}(\text{TOPO})_y]^{x-}]_{\text{IL}}}{[\text{Fe}(\text{SCN})_3]} \\ &= \frac{K_{\text{ex}} [\text{SCN}^-]^x [\text{TOPO}]_{\text{IL}}^y}{[\text{Tf}_2\text{N}^-]^z} \end{aligned} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} \log D_{\text{IL}} &= \log K_{\text{ex}} + x \log [\text{SCN}^-] \\ & \quad + y \log [\text{TOPO}]_{\text{IL}} - z \log [\text{Tf}_2\text{N}^-] \end{aligned} \quad (4.7)$$

式(4.4)と(4.7)より, $\log D_{\text{IL}} - \log [\text{Tf}_2\text{N}^-]$ プロットの傾きは抽出化学種の Fe(III)-SCN 錯体の電荷および抽出時に Fe(III) に配位する SCN^- の数を表す。水相中の Tf_2N^- 濃度を変化させることによる $\log D_{\text{IL}} - \log [\text{Tf}_2\text{N}^-]$ プロットのスローブ解析を TOPO 濃度および pH ごとに行った。なお, D_{IL} は SCN^- との二元錯体と, SCN^- と TOPO との三元錯体を含むため, SCN^- 単独系での分配比 D_0 を差し引いた。 Tf_2N^- 濃度は IL の溶解度積[5]から換算した平衡時の濃度 $[\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{eq}}$ を用いた。 $\log (D_{\text{IL}} - D_0) - \log [\text{Tf}_2\text{N}^-]_{\text{eq}}$ プロットの傾きをまとめた表を

Table 4.2 に示す。

0.1 mol dm⁻³ TOPO を用いた C₆mimTf₂N 系では水相に Tf₂N⁻ を添加すると、C₄mimTf₂N 系で観察されたような新たな相が水-IL 界面に形成されたため、Tf₂N⁻ 濃度依存性に関するデータを得ることができなかつた。しかし、このことから Tf₂N⁻ の存在量も新たな相の形成に関与することが示唆された。

C₆mimTf₂N 系および C₈mimTf₂N 系で pH が高いほど、また TOPO 濃度が高いほどこのプロットの傾きは小さくなった。TOPO の実効濃度が高いほど、配位する SCN⁻ の数が減少し、アニオン交換の傾向が減少したと考えられる。特に、0.01 mol dm⁻³ および 0.1 mol dm⁻³ TOPO の条件において傾きが 0 に近い値となったことから、この抽出系でもシクロヘキサン/水 二相系と同様に無電荷錯体が抽出される傾向にあると考えられる。

以上の結果から、0.1 mol dm⁻³ TOPO を用いた C₄mimTf₂N 系で形成された新たな相へは SCN⁻ と TOPO との無電荷の三元錯体 Fe(SCN)₃(TOPO)₂ が抽出されると推測される。

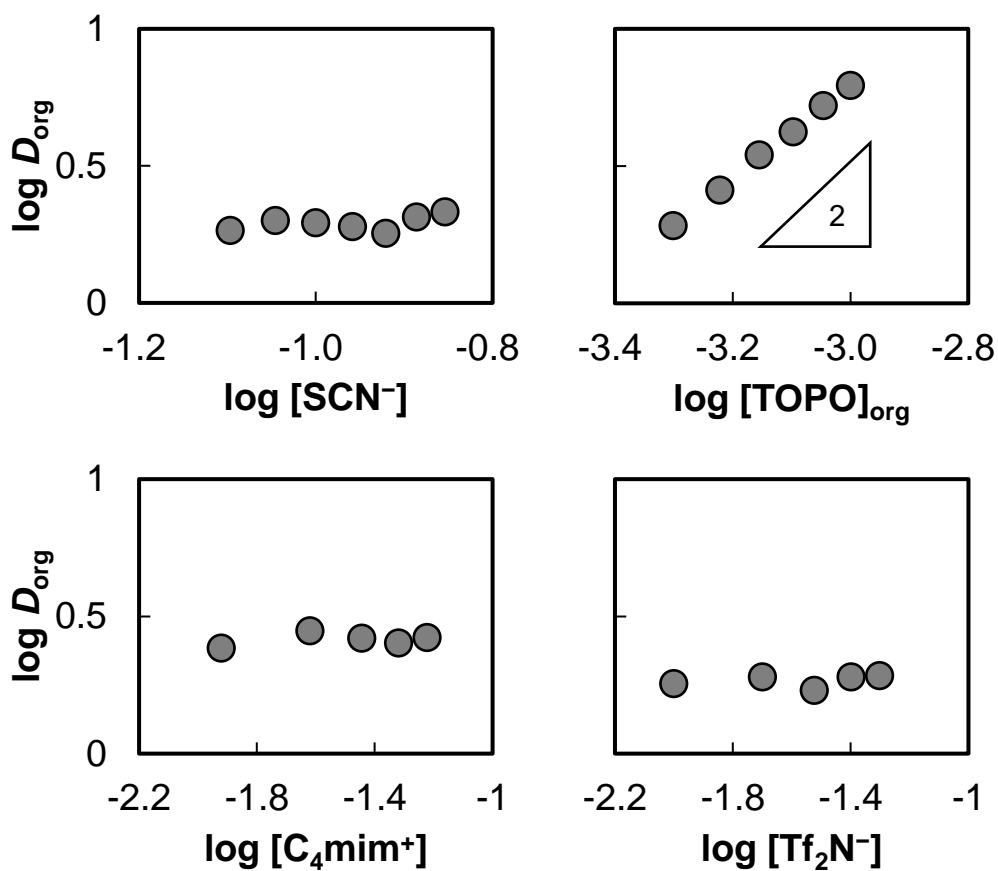


Fig. 4.7 Relationship of D_{org} and various species concentrations on the cyclohexane/water biphasic system. Cyclohexane phase: $5 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ TOPO. Aqueous phase: 0.1 mol dm^{-3} KSCN, $1.7 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ LiTf_2N , pH = ca. 2.0.

Table 4.2 Slope of $\log(D_{IL}-D_0)-\log [Tf_2N^-]_{eq}$ at each TOPO concentration and pH on the C_8mimTf_2N system and the C_6mimTf_2N system.

(a) C_8mimTf_2N system

TOPO [$mol\ dm^{-3}$]	pH		
	1.0	2.0	2.6
0.1 $mol\ dm^{-3}$ SCN^- alone		2.5	
1×10^{-4}	2.2	2.2	2.0
1×10^{-3}	2.3	1.3	0.9
1×10^{-2}	1.6	0.5 ^{*1}	0.3 ^{*1}
1×10^{-1}	0.9 ^{*2}	0.4 ^{*2}	0.3 ^{*2}

^{*1} Aqueous phase : IL phase = 5 : 0.1 ^{*2} Aqueous phase : IL phase = 5 : 0.05

(b) C_6mimTf_2N system

TOPO [$mol\ dm^{-3}$]	pH		
	1.0	2.0	2.6
0.1 $mol\ dm^{-3}$ SCN^- alone		2.2	
1×10^{-4}	2.2 ^{*1}	1.9	1.4
1×10^{-3}	2.4	1.1	0.9
1×10^{-2}	1.0 ^{*2}	0.6 ^{*2}	0.5 ^{*2}

^{*1} $\log D_{IL}-\log [Tf_2N^-]_{eq}$ ^{*2} Aqueous phase : IL phase = 5 : 0.1

4.2.3 Co(II) の抽出

硬い Lewis 酸である Fe(III) と Ga(III) は, SCN^- を添加することで選択的に新たな相へ抽出され, また新たな相への抽出がより改善された。他の金属も新たな相へ抽出することができるのかを調べるために, 中間の Lewis 酸である Co(II) を用いてアニオン性単座配位子共存下での新たな相および IL 相への抽出挙動を調べた。結果を Fig. 4.8 に示す。

アニオン性単座配位子が共存しない場合は pH が高くなるほど $\%E_{\text{new}}$ が増加し, pH 4 付近で最大となり, $\%E_{\text{new}}$ は約 50 % を示した。それよりも高 pH では新たな相は形成されなくなるため, これに替わって IL 相への抽出が生じ始めた。このときの Co(II) 錯体は無色であった。

アニオン性単座配位子が共存する場合も新たな相への抽出挙動は見かけ上 TOPO 単独の場合と類似していた。したがって, アニオン性単座配位子を添加しても Co(II) は新たな相へ定量的に抽出されないことが分かった。しかしながら, 新たな相が SCN^- の添加により Co(II)-SCN 錯体の青色を呈したことから(Fig. 4.2), TOPO 単独の場合とは明らかに抽出化学種が異なり, TOPO と SCN^- との三元錯体が新たな相へ抽出されたことが示唆された。

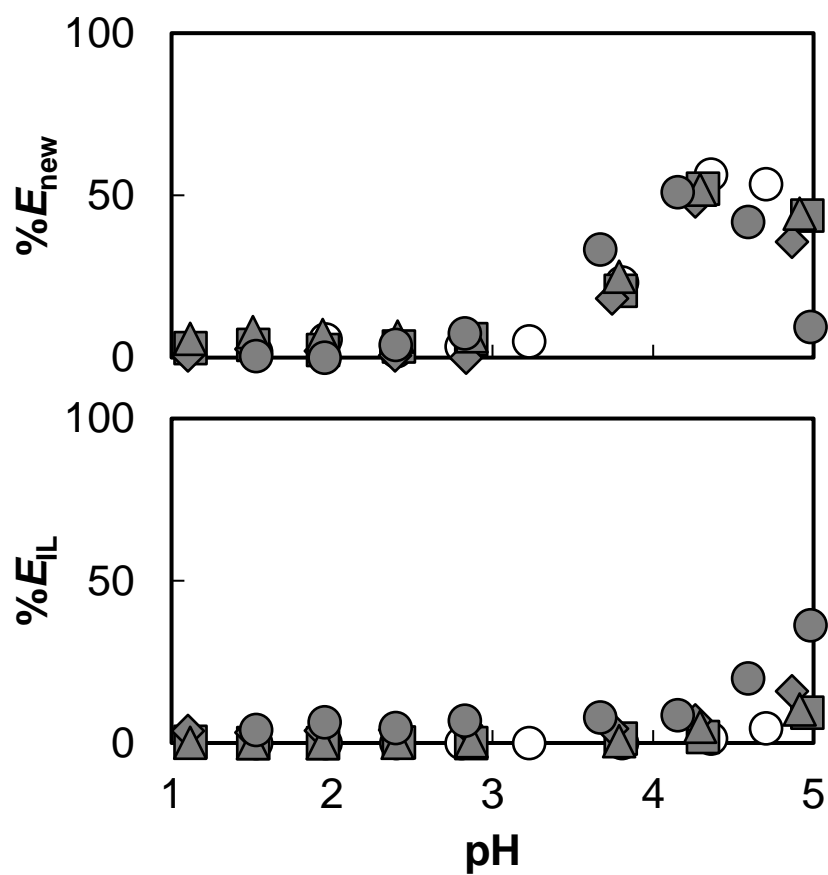


Fig. 4.8 Extraction behavior of Co(II) into the formed new phase (upper) and IL phase (lower) on the C_4mimTf_2N system. 0.1 mol dm^{-3} TOPO alone (\circ), 0.1 mol dm^{-3} TOPO + $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Cl}^-$ (\blacksquare), 0.1 mol dm^{-3} TOPO + $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{Br}^-$ (\blacklozenge), 0.1 mol dm^{-3} TOPO + $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{I}^-$ (\blacktriangle), 0.1 mol dm^{-3} TOPO + $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{SCN}^-$ (\bullet).

4.2.4 Zn(II) の抽出

Co(II) と同じく中間の Lewis 酸に分類される Zn(II) の抽出挙動についても調べた。結果を Fig. 4.9 に示す。アニオン性単座配位子が共存しない場合は、他の金属の抽出挙動と比べて全体的に高い $\%E_{\text{new}}$ を示した。pH が高くなるにつれて $\%E_{\text{new}}$ は上昇し、pH 3~4 で定量的に新たな相へ抽出された。Cl⁻、Br⁻ および I⁻ を水相に添加した場合はわずかに $\%E_{\text{new}}$ が上昇した。

SCN⁻ を用いた場合、TOPO を含まない SCN⁻ 単独系では IL 相へ定量的に抽出された。SCN⁻ と TOPO を併用した系では pH 1 付近で約 50% ずつ新たな相と IL 相へ抽出されたが、 $\%E_{\text{new}}$ は向上していた。Zn(II) は SCN 錯体の安定度定数が高いことから(Table 4.3), pH 1 付近では IL 相へ SCN⁻ との二元錯体、新たな相へ TOPO と SCN⁻ との三元錯体が抽出されたと推測される。

Table 4.3 Stability constants of Zn(II) complexes [4]

Ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
SCN ⁻	1.33	1.91	2.0	1.6
Cl ⁻	0.43	0.61	0.5	0.2
Br ⁻	-0.19	-1.15	-0.55	-1.5
I ⁻	-0.47	-2.0	-0.74	-1.25

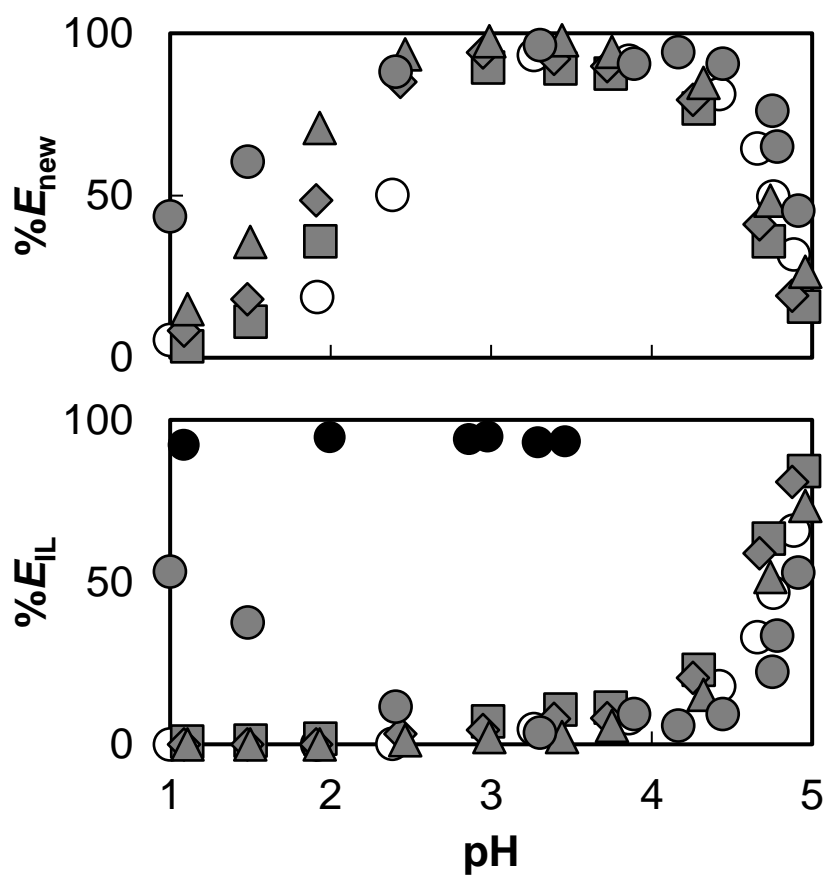


Fig. 4.9 Extraction behavior of Zn(II) into the formed new phase (upper) and IL phase (lower) on the C_4mimTf_2N system. $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SCN}^-$ alone (\bullet), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO}$ alone (\circ), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ (\blacksquare), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-$ (\blacklozenge), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ I}^-$ (\blacktriangle), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SCN}^-$ (\bullet).

4.2.5 Cd(II) の抽出挙動

最後に、軟らかい Lewis 酸に分類される Cd(II) を用いてアニオン性単座配位子共存下での新たな相および IL 相への抽出挙動を調べた。結果を Fig. 4.10 に示す。アニオン性単座配位子が共存しない場合、pH が高くなるにつれて $\%E_{\text{new}}$ は上昇し、pH 4 付近で定量的に新たな相へ抽出された。SCN⁻、Cl⁻ および Br⁻ を水相に添加した場合も抽出挙動にほとんど変化はなかった。

I⁻ を水相に添加した場合、pH 3 付近までは IL 相へ定量的に抽出され、pH 4 付近で約 50 % ずつ新たな相と IL 相へ抽出された。Cd(II) は軟らかい Lewis 酸であるため、軟らかい Lewis 塩基である I⁻ と安定な錯体を形成しやすく (Table 4.4)、実際、TOPO を含まない I⁻ 単独系では定量的に IL 相へ抽出される。それにもかかわらず、ある程度新たな相へ Cd(II) が抽出されたことから、このような系でも TOPO と I⁻ との三元錯体が新たな相へ抽出されうることが示された。

Table 4.4 Stability constants of Cd(II) complexes [4]

Ligand	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
SCN ⁻	1.89	2.78	2.0	1.6
Cl ⁻	1.98	2.6	2.4	1.7
Br ⁻	2.14	3.0	3.0	2.9
I ⁻	2.28	3.92	5.0	6.0

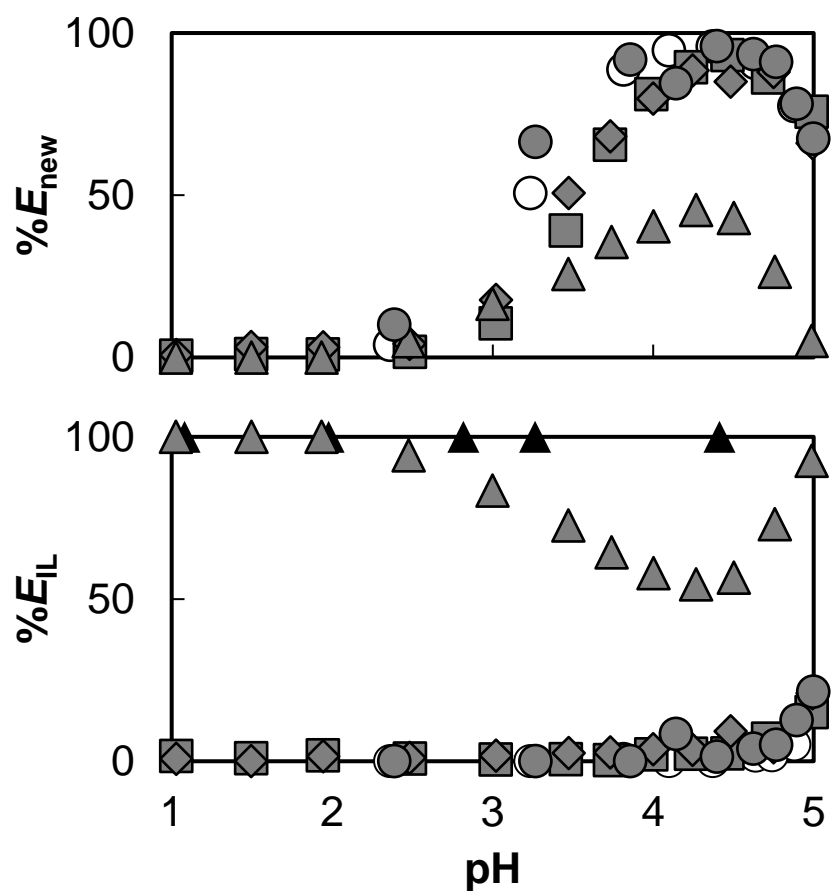


Fig. 4.10 Extraction behavior of Cd(II) into the formed new phase (upper) and IL phase (lower) on the C_4mimTf_2N . $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ I}^-$ alone (\blacktriangle), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO}$ alone (\circ), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Cl}^-$ (\blacksquare), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Br}^-$ (\blacklozenge), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ I}^-$ (\blacktriangle), $0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ TOPO} + 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ SCN}^-$ (\bullet).

4.3 まとめ

C₄mimTf₂N 系において新たな相は pH ≤ 5.5 で形成された。その体積は IL 相 1 cm³ に対して約 40 mm³ であり，成分には (H₃O)TOPO⁺，Tf₂N⁻，フリーの TOPO および C₄mim⁺ が関与すると考えられる。

程度は異なるがさまざまな金属イオンが新たな相へ抽出されたことから，新たな相は抽出相として利用可能であり，新規 IL 三相系となりうることが示唆された。アニオン性単座配位子を添加すると三元錯体が抽出されたが，Co(II)，Zn(II) および Cd(II) の新たな相への抽出が飛躍的に向上することはなかった。硬い Lewis 酸である Fe(III) と Ga(III) においては SCN⁻ の添加が新たな相への抽出に有効であった。これは硬い Lewis 塩基である TOPO が新たな相の主成分であることと，SCN 錯体の安定度定数が高いためであると考えられる。

4.4 参考文献

1. A. K. Burrell, R. E. D. Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker, *Green Chem.*, **2007**, 9, 449.
2. S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *ChemPhysChem*, **2002**, 3, 161.
3. H. Liu, X. Shen and Q. Chen, *Acta Phys. Chem. Sin.*, **2015**, 31, 843.
4. R. M. Smith and A. E. Martell, “*CRITICAL STABILITY CONSTANTS Volume 4: Inorganic Complexes*”, **1976**, Springer, New York.
5. M. G. Freire, P. J. Carvalho, R. L. Gardas, I. M. Marrucho, L. M. N. B. F. Santos, J.A. P. Coutinho, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 1604.

第五章 結論

本研究では、bpy と TOPO を用いたシクロヘキサン／水／IL 三相抽出系による Fe(II) と Fe(III) の分別抽出を検討した。二相抽出系を用いた解析により IL 相へ $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{bpy})_3]^{2+}$ 、シクロヘキサン相へ $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{TOPO})_4]^{3+} \cdot 3 \text{Tf}_2\text{N}^-$ が抽出されることが分かった。また、三相抽出系において $2.7 \leq \text{pH} \leq 3.5$ の条件下で相互分離可能であると示唆された。実際に Fe(II) と Fe(III) の同時分離を行うと、それぞれ IL 相とシクロヘキサン相へ定量的に抽出され、Fe(II) と Fe(III) の相互分離が達成された。実際に環境試料水に応用する場合には、抽出剤の濃度などの抽出条件をより細かく検討する必要がある。

シクロヘキサン／水／IL の組み合わせ以外にも分相すれば三相系を構築することができ、抽出剤や溶媒を変えることで溶媒抽出の可能性が広がる。例えば、TOPO を用いた IL 抽出系において形成された新たな相と IL 相の両方を抽出相として用いることができれば、三相抽出分離系として利用できる可能性がある。現在、貴金属のリサイクルが広がっており、溶媒抽出による金属分離の需要は高まっていくと考えられる。工業的に利用できる三相抽出系を実現すれば、複数の物質を分離する際に抽出時間を短縮でき、作業効率を上げることが可能になるだろう。また、酸化状態が異なる金属の価数分離では、酸化状態を維持することやそれぞれの酸化状態にふさわしい抽出剤を探すことが重要な課題であるが、鉄を足掛かりとすることで別の金属の価数分離を三相抽出系に適応できる可能性がある。

Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出では、シクロヘキサン／水／IL 三相抽出系がシクロヘキサン／水 二相抽出系よりも低い抽出効率を示した。これは三相抽出系において Fe(III) のシクロヘキサン相への抽出速度低下が生じたためである。飽和濃度に近い $\text{C}_4\text{mimTf}_2\text{N}$ が存在するとき生じたことから、

C₄mimTf₂N が TOPO に影響を与えていると推測した。そこで TOPO を用いた水/IL 二相抽出系を酸性条件下で行うと、水-IL 界面に『新たな相』が形成された。この新たな相への Fe(III) の抽出は三相抽出系と同様に抽出速度低下を生じた。これは、C₄mimTf₂N と TOPO との間の水素結合と比較的強い酸性条件によって TOPO の実効濃度が一時的に低下し、Fe(III) との反応が遅くなったためと考えられる。また、新たな相はシクロヘキサンに可溶であるため、シクロヘキサン/水/IL 三相系のシクロヘキサン相にこの新たな相を構成する成分が存在し、それが抽出速度低下の要因であると考えられる。

上記の『新たな相』は C₄mimTf₂N 系において pH < 5.5 で形成された。成分には (H₃O)TOPO⁺, Tf₂N⁻, フリーの TOPO および C₄mim⁺ が関与すると考えられる。体積は IL 相体積の約 4% となり、目的物質を約 100 倍に濃縮することが可能となる。本来、新たな相は抽出相として用いられることはないが、どのような金属でも程度は異なるが新たな相へ抽出されたことから新たな相を抽出相として利用可能であり、新規 IL 三相系となりうることが示唆された。実際に新たな相を抽出相として用いるためには、分取やストリッピングの方法を検討する必要がある。また、新たな相の構造解析を行うことで新たな相の成分や形成メカニズムの解明につながると考えられる。

本研究では IL を単なる有機溶媒の代替物として用いるのではなく、一つの疎水性極性溶媒として用いた。IL は単に安全であるだけでなく、抽出溶媒としても従来の溶媒に比べて優れた性能を示すことが期待されている。しかしながら、IL についてはまだ分からないところが多く、さまざまな研究がなされている。実際に、IL 抽出系で新たな相が形成されることは予期できなかった。本研究が IL 特有の現象を解明する手掛かりとなることを期待する。

以上、本研究が溶媒抽出の発展に寄与することを願って、本論文の結びとする。

謝辞

研究内容に限らず、様々なご指導やご鞭撻を賜りました東邦大学大学院理学研究科化学専攻分析化学教室の平山直紀教授，森田耕太郎准教授に心から厚くお礼申し上げます。

有益なご助言を賜りました高橋正教授ならびに幅田揚一教授に心から感謝いたします。

また、様々な指導及びご助言を賜りました東邦大学大学院理学研究科化学専攻の先生方に感謝申し上げます。

分析化学教室の皆様には、日常の議論を通じて多くの知識や示唆を頂きました。ありがとうございました。