

## 総合論文

# イオン液体キレート抽出系における金属イオンの抽出挙動

平山 直紀<sup>1</sup>

Brønsted 酸であるキレート試薬（いわゆるキレート抽出剤）を用いてイオン液体相へ金属イオンの抽出を行う「イオン液体キレート抽出系」について、従来の有機溶媒を抽出相とするキレート抽出系との相違点を中心に検討を行った。この系は、カチオン交換によるイオン液体抽出系とは異なり、原理的に金属イオンの逆抽出回収が容易に可能である。2-テノイルトリフルオロアセトンを用いた 2 価金属イオンの抽出では、金属イオンによって抽出種が異なり、中性配位不飽和（水和）錯体又はアニオン性錯体として抽出された。また、中性種とアニオン性種とでは、抽出相イオン液体を変化させたときの抽出定数の変化に差異が見られた。一方、8-ヒドロキシキノリンを用いた場合には、検討した 2 価金属イオンはすべて中性錯体として抽出された。更に、8-(トリフルオロメタンスルホンアミド)キノリンを抽出剤として用いた検討の結果から、抽出剤中のトリフルオロメチル基の存在がアニオン性抽出種のイオン液体相内における安定化に一定の寄与を果たしていることが示唆された。

## 1 緒言

溶媒抽出法は、以前より各種金属イオンの分離・濃縮法として広く用いられてきた代表的手法の一つであり、分析化学的にも幅広く応用されている<sup>1)</sup>。しかしながら、この手法で大量に用いられる揮発性有機溶媒は、短期的には人の健康に影響を与えるリスクを有しており、また、長期的には地球環境への影響が懸念されている。したがって、近年の環境に対する関心の高まりに伴い、揮発性有機溶媒の使用は回避もしくは削減される傾向にある。実際、溶媒抽出法におけるリスク低減や、これに代わる新たな物質分離法の研究が広汎<sup>はん</sup>に行われている。

近年、「イオン液体 (ionic liquids)」と総称される一連の液状物質が化学の各分野で注目されている。イオン液体の定義の詳細は次章で記すが、要約すると「常温で液体状態にある塩」のことを指している。空気や水分に対して安定である最初のイオン液体としてテトラフルオロホウ酸 1-エチル-3-メチルイミダゾリウム ([emim][BF<sub>4</sub>]) が 1992 年に紹介されて<sup>2)</sup>以来、イオン液体が原理的に有する低揮発性、耐熱性、広い電位窓といった特徴に注目が集まり、電気化学、有機合成化学、物理化学などの分野を中心に、「グリーンケミストリー」の観点からイオン液体に関する様々な研究が行われるに至っている<sup>3)~6)</sup>。分析化学分野におけるイオン液体の利用についても研究が精力的に行われており、ここ数年で数多くの総説が発表されている<sup>7)~25)</sup>。

1996 年に、水と混和しない最初のイオン液体としてへ

キサフルオロリン酸 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウム ([bmim][PF<sub>6</sub>]) が紹介され<sup>26)</sup>、イオン液体を溶媒抽出法における抽出相溶媒として利用できる可能性が示唆された。実際、1998 年には単純な芳香族化合物の [bmim][PF<sub>6</sub>]-水二相間分配挙動が報告され<sup>27)</sup>、1999 年には Dai らにより、イオン液体を抽出相に用いた金属イオンの溶媒抽出に関する最初の報告がなされている<sup>28)</sup>。イオン液体を抽出相に用いることにより、有機溶媒に起因する環境・安全上のリスクを回避でき、またイオン液体のユニークな物性を利用した新奇な金属イオン抽出分離系を構築できる可能性がある。本論文では、イオン液体を抽出相に用いる金属イオンの溶媒抽出法研究のうち、Brønsted 酸であるキレート試薬（いわゆるキレート抽出剤）を用いて抽出を行う「イオン液体キレート抽出系 (ionic liquid chelate extraction system)」に関する著者らのこれまでの研究成果の概要について、従来の有機溶媒を用いるキレート抽出系との相違を中心に紹介する。

## 2 「イオン液体」の概要

注目を浴びている「イオン液体」ではあるが、その用語としての定義には混乱がある。現在「イオン液体」と呼ばれているものは、以前「常温イオン液体 (room temperature ionic liquids)」と称されていたものとはほぼ同一であり、著者は後者のほうが適切な名称であると感じている。塩やその他のイオン性化合物を融点以上にまで加熱すれば、多くの場合イオンのみにより構成される液体を生成する。本来はこのような状態にあるものすべてを「イオン液体」と称しており、完全にはないが「熔融塩」とほぼ同

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科物質科学専攻：920-1192 石川県金沢市角間町

じ定義となる。

現在用いられている「イオン液体」の定義の変遷や問題点については、宇井らの解説<sup>29)</sup>で詳述されているが、現時点で最も理解しやすい定義はWilkesが2002年に提唱<sup>30)</sup>した「融点100℃未満の塩」ではないかと思われる。本来の「イオン液体」が状態を定義しているのに対し、現在の「イオン液体」は物質を定義していることに留意されたい。

さて、イオン液体の特徴として全般的に提示できるものは、実は前章に記した低揮発性、耐熱性、広い電位窓などのみである。従来提起されていた「高いイオン伝導性」は一部の物質に限られており、「高極性」に至っては純粋な塩の割には極性が低いという評価になりつつある。更に、大きな特徴の一つとされている「イオンのみによって構成される液体」という点も、上述の定義との兼ね合いから、完全に保証されている特徴とは言えなくなっているのが実情である。

しかしながら、溶媒抽出法における抽出相溶媒として利用できるイオン液体、いわゆる「疎水性イオン液体」を従来の「疎水性有機溶媒」と比較した場合の相対的評価という点では、その位置づけは以前とそれほど変化していないと思われる。イオン液体は有機溶媒と比較して明らかに低揮発性であり、耐熱性に優れ、極性が高い。また、イオン液体中には疎水性イオンを安定的に分配させることが可能である。なお、疎水性といえどもイオン液体は塩であることから、イオン液体に対する水の溶解度は有機溶媒の場合より明らかに高いということを記憶しておく必要がある。

### 3 イオン液体キレート抽出系の背景

イオン液体の「イオンのみによって構成されている」という特徴に着目すれば、イオン液体は一種の液状イオン交換体と評価することができる。したがって、金属イオンをクラウンエーテルなどの適切な中性配位子と反応させて疎水性（正確には親イオン液体性）荷電錯体を形成させ、これをカチオン交換反応によって水相からイオン液体相へ抽出するという系が構築可能になる。実際、ジシクロヘキシル-18-クラウン-6を用いて $\text{Sr}^{2+}$ の抽出を行った第1報<sup>28)</sup>はもとより、金属イオンをイオン液体に抽出する研究の大半では、このカチオン交換系が適用されている。しかし、この系には実用上大きな問題が内包されている。

一般に、中性配位子を用いて金属イオンを通常の有機溶媒相に抽出する場合には、水相中に共存するアニオンとのイオン対の形で荷電金属錯体の相間移動を行っている。したがって、このアニオンを含まない水相を用いることで、金属イオンの逆抽出回収が達成可能となる。これに対し、同様の抽出をイオン液体相に対して行う場合、その抽出はイオン液体カチオンとのカチオン交換反応によって達成されるため、有機溶媒の場合と同様の手法では逆抽出回収が

達成できない。更に、イオン液体は上述のように低揮発性であるため、溶媒留去による金属回収も原理的に不可能である。すなわち、中性配位子を用いてイオン液体相に抽出した金属イオンの回収には、著しい困難が伴うこととなる。実際、これまで報告されてきた中性配位子系で逆抽出を達成しているものは極めて少ない<sup>31)~37)</sup>。

ここで、単純な酸溶液により逆抽出可能なカチオン交換抽出系<sup>34)~37)</sup>に着目してみると、これらの系で用いられている中性配位子内には窒素ドナーが含まれており、これとプロトンとの親和性を利用して逆抽出が行われている。したがって、金属イオンとの錯形成時にプロトン放出を伴うような配位子を用いてイオン液体への抽出を行えば、より容易に逆抽出が可能になると予想できる。

一方、イオン液体への抽出種の電荷についても考慮が必要である。抽出相に用いるイオン液体は疎水性であり、それゆえ、イオン種が抽出に有利とは一概に言えない。例えば、チモールブルーの中性種及び-1価種は $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ -水系で $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 相に分配するが、-2価種は水相に分配する<sup>38)</sup>。また、単純な芳香族化合物の $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ -水二相間分配においても、+1価種や-2価種は $[\text{bmim}][\text{PF}_6]$ 相に分配しにくいことが示されている<sup>27)</sup>。このことから、金属イオンをイオン液体相に抽出する際には、アニオン性の配位子を用いて金属イオンの正電荷を中和するほうが有利になると予想される。

以上の点を勘案すると、配位子としてアニオン性を有し、かつ錯形成時にプロトンを放出できるBrønsted酸である多座配位性の試薬を用いれば、金属イオンのイオン液体への抽出能が向上し、かつ逆抽出による回収が容易になると考えることができる。このような試薬は、通常の溶媒抽出法でよく用いられるキレート抽出剤と構造的に一致している。そこで著者は、「キレート抽出剤を用いて金属イオンをイオン液体相に抽出する系」という意味で、「イオン液体キレート抽出系」という名称を用いている。ただし、通常キレート抽出系では原則として電気的に中性の錯体を抽出種として想定しているのに対し、イオン液体キレート抽出系では、金属イオンの正電荷が完全には中和されていないカチオン種や、逆に過剰に負電荷が導入されたアニオン種がイオン交換によって抽出されるケースも想定しておかなければならない。

イオン液体キレート抽出系に相当する系を金属イオン抽出に適用した最初の報告は、1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトールや1-(2-チアズリルアゾ)-2-ナフトールを用いて $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ をヘキサフルオロリン酸1-ヘキシル-3-メチルイミダゾリウム $[\text{hmim}][\text{PF}_6]$ に抽出したVisserらの研究<sup>39)</sup>である。以来、著者ら以外にも幾つかのグループによって同様の系が検討されている<sup>40)~48)</sup>。しかし、抽出平衡を解析した報告<sup>39)~42)</sup>は少なく、平衡定数を求めた報

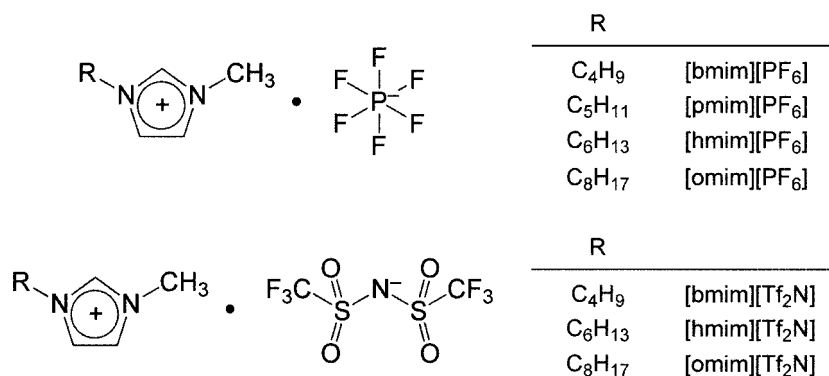


Fig. 1 Ionic liquids used in this study

[bmim][PF<sub>6</sub>] : 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ; [pmim][PF<sub>6</sub>] : 1-pentyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ; [hmim][PF<sub>6</sub>] : 1-hexyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ; [omim][PF<sub>6</sub>] : 1-octyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ; [bmim][TF<sub>2</sub>N] : 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ; [hmim][TF<sub>2</sub>N] : 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ; [omim][TF<sub>2</sub>N] : 1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide

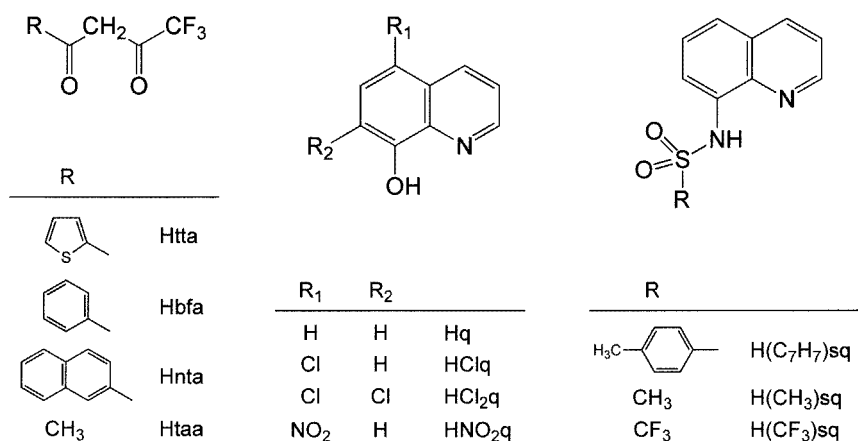


Fig. 2 Chelate extractants used in this study

Htta : 2-thenoyltrifluoroacetone ; Hbfa : benzoyltrifluoroacetone, Hnta : 2-naphtoyltrifluoroacetone ; Htaa : trifluoroacetylacetone ; Hq : 8-hydroxyquinoline ; HClq : 5-chloro-8-hydroxyquinoline ; HCl<sub>2</sub>q : 5,7-dichloro-8-hydroxyquinoline ; HNO<sub>2</sub>q : 8-hydroxy-5-nitroquinoline ; H(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)sq : 8-(*p*-toluenesulfonamido)quinoline ; H(CH<sub>3</sub>)sq : 8-(methanesulfonamido)quinoline ; H(CF<sub>3</sub>)sq : 8-(trifluoromethanesulfonamido)quinoline

告は存在しない。

#### 4 実験

それぞれの実験方法の詳細は原著<sup>49)~54)</sup>を参照されたい。ここでは、全体に共通する実験方法の概要を紹介する。

##### 4.1 試薬

本研究で抽出溶媒として用いたイオン液体の一覧を Fig. 1 に示す。これらのイオン液体は、文献<sup>27)55)56)</sup>記載の方法に準拠して研究室で合成した。一方、有機溶媒については市販の特級試薬を用いた。

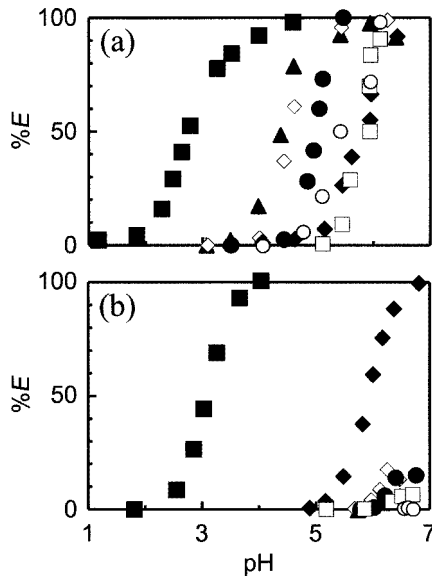
本研究で用いたキレート抽出剤を Fig. 2 に示す。これ

らは主に市販試薬を用いた。ただし、8-スルホンアミドキノリン誘導体については文献<sup>57)</sup>記載の方法に準拠して研究室で合成した。その他の試薬については、市販特級品を用いた。

##### 4.2 抽出と金属イオン定量

抽出実験は以下のように行った。内容積 10 cm<sup>3</sup> のねじ口試験管又は共栓付き遠沈管に、金属イオンと 1 × 10<sup>-1</sup> mol dm<sup>-3</sup> KNO<sub>3</sub> (ランタノイド抽出実験では NaCl) 及び 1 × 10<sup>-2</sup> mol dm<sup>-3</sup> pH 緩衝剤を含む水相 5 cm<sup>3</sup> を入れ、更に抽出剤を含む抽出相 (イオン液体) 1 cm<sup>3</sup> を加えた (したがって、水相と抽出相の体積比は 5 : 1 である)。こ

れを 25°C で平衡に達するまで振とうした後、遠心分離によって両相を分離し、水相の pH を測定した。抽出相 0.5 cm<sup>3</sup> を 10 倍容の 1 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub> (ランタノイド抽出実験では HCl) と振とうして逆抽出を行った。正抽出後及び逆抽出後の水相に含まれる金属イオン濃度をフレイム原子吸光光度法 (ランタノイドはアルセナゾ III を用いる吸光光度法<sup>58)</sup>) により測定し、計算により金属イオンの抽出率 (%E) 及び分配比 (D) を求めた。



**Fig. 3** Plots of the extracted ratios (%E) for some divalent metal cations as a function of the aqueous phase pH in Htta system<sup>49)</sup>

Initial Htta concentration in extraction phase:  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>; Extraction phase: (a) [bmim][PF<sub>6</sub>], (b) chloroform; Sample: ○ Mn<sup>2+</sup>, ◇ Co<sup>2+</sup>, ▲ Ni<sup>2+</sup>, ■ Cu<sup>2+</sup>, ● Zn<sup>2+</sup>, □ Cd<sup>2+</sup>, ◆ Pb<sup>2+</sup>

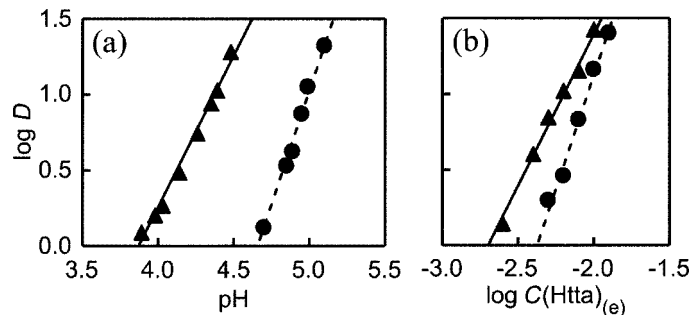
## 5 β-ジケトン抽出剤に用いる 2 価遷移金属イオンのイオン液体キレート抽出系<sup>49)~51)</sup>

### 5.1 Htta-[bmim][PF<sub>6</sub>] 系による基礎検討<sup>49)</sup>

代表的な-1 価 2 座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) を用い、2 価金属イオン (M<sup>2+</sup>, M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb) の [bmim][PF<sub>6</sub>] 相への抽出を行った。Htta 濃度を  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> としたときの各金属イオンの抽出曲線を、クロロホルムを用いた場合とともに Fig. 3 に示す。クロロホルムの場合、この条件で定量的に抽出可能だったのは Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> のみであったのに対し、[bmim][PF<sub>6</sub>] では検討したすべての金属イオンが定量的に抽出可能であった。また、 $1 \text{ mol dm}^{-3}$  HNO<sub>3</sub> を用いた逆抽出で金属イオンの定量的回収が可能であり、イオン液体キレート抽出系の有用性の一つが確認された (本論文で紹介する他のイオン液体キレート抽出系すべてにおいて、同様の定量的回収が可能であった)。

抽出化学種を決定するために、log D を水相の pH 及び Htta の初濃度の対数の関数とするプロットを試みた。Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> についての結果を例として Fig. 4 に示す。Ni<sup>2+</sup> では両プロットとも傾き約 2 の直線が得られたのに対し、Zn<sup>2+</sup> では傾き約 3 の直線となっている。なお、Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> は Ni<sup>2+</sup> と、また Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> は Zn<sup>2+</sup> と同様の挙動を示した。これより、Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> の抽出種は電気的に中性の M(tta)<sub>2</sub> であり、Mn<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> の抽出種はアニオン性の配位飽和錯体 M(tta)<sub>3</sub><sup>-</sup> であることが示された。

更に、抽出相に  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> のトリ-*n*-オクチルホスフィンオキシド (topo) を共存させて抽出を行ったところ、通常の有機溶媒系とは異なり、すべての金属イオンで抽出率の顕著な低下、正確には両相に存在する金属イオン総量の減少が見られた。このことから、中性付加錯体



**Fig. 4** Plots of the logarithmic distribution ratios (log D) for some divalent metal cations as a function of the aqueous phase pH (a) and those of the logarithmic initial concentration of Htta {log C(Htta)<sub>(e)</sub>} (b) in Htta-[bmim][PF<sub>6</sub>] system<sup>49)</sup>

Sample: ▲ Ni<sup>2+</sup>, ● Zn<sup>2+</sup>; Initial Htta concentration in extraction phase on (a):  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>; Aqueous phase pH on (b): 4.3 for Ni<sup>2+</sup> and 4.9 for Zn<sup>2+</sup>; Slope of line: 2 for solid line and 3 for broken line (The lines were drawn using least squares fitting).

Table 1 Determined  $\log K_{\text{ex}}$  and  $\log K_{\text{ex}}'$  values for divalent metal cations in Htta-ionic liquid systems (25°C)

Cation	Extraction phase						
	[bmim][PF <sub>6</sub> ] <sup>49)</sup>	[pmim][PF <sub>6</sub> ]	[hmim][PF <sub>6</sub> ] <sup>49)</sup>	[omim][PF <sub>6</sub> ] <sup>49)</sup>	[bmim][Tf <sub>2</sub> N] <sup>50)</sup>	[hmim][Tf <sub>2</sub> N] <sup>50)</sup>	[omim][Tf <sub>2</sub> N] <sup>50)</sup>
$\log K_{\text{ex}}$							
Ni <sup>2+</sup>	-3.95 ± 0.11	-4.17 ± 0.04	-4.35 ± 0.06	-4.37 ± 0.09	ca. -5.0 ~ -4.5 <sup>a)</sup>		
Cu <sup>2+</sup>	-0.62 ± 0.07	-1.06 ± 0.20	-1.31 ± 0.10	-1.44 ± 0.01	-1.32 ± 0.03	-1.32 ± 0.04	-1.19 ± 0.03
Pb <sup>2+</sup>	-6.77 ± 0.11	-6.44 ± 0.10	-4.24 ± 0.15	-6.37 ± 0.12	— <sup>b)</sup>	— <sup>b)</sup>	— <sup>b)</sup>
$\log K_{\text{ex}}'$							
Mn <sup>2+</sup>	-9.14 ± 0.08	-8.56 ± 0.04	-7.92 ± 0.05	-7.20 ± 0.27	-8.94 ± 0.10	-8.51 ± 0.04	-7.95 ± 0.05
Co <sup>2+</sup>	-6.95 ± 0.11	-6.14 ± 0.06	-6.00 ± 0.05	-5.62 ± 0.22	-7.06 ± 0.06	-6.71 ± 0.05	-5.87 ± 0.07
Ni <sup>2+</sup>					ca. -6 <sup>a)</sup>	-5.54 ± 0.14	-4.93 ± 0.09
Zn <sup>2+</sup>	-8.19 ± 0.10	-7.39 ± 0.02	-7.14 ± 0.11	-6.83 ± 0.05	-8.07 ± 0.04	-7.56 ± 0.03	-7.03 ± 0.08
Cd <sup>2+</sup>	-10.50 ± 0.08	-9.72 ± 0.08	-9.10 ± 0.06	-8.86 ± 0.16	-10.29 ± 0.06	-9.68 ± 0.07	-9.36 ± 0.10

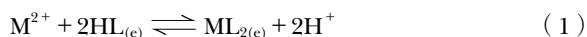
a) Estimated value<sup>50)</sup>; b) Not examined

M(tta)<sub>2</sub>(topo)<sub>n</sub> はイオン液体に難溶であることが示され、中性抽出種は水和錯体 M(tta)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> であることが確かめられた。また、イオン液体相中では上記の中性付加錯体が形成されにくいことも示唆された。

### 5.2 抽出相イオン液体間での比較<sup>49)50)</sup>

Htta 系における金属イオン間の抽出種の差異を評価するため、7種類のイオン液体を用いて抽出平衡の解析を行った。

一般に、2価金属イオン M<sup>2+</sup> を-1価のキレート抽出剤 HL でイオン液体 [R][X] に抽出する場合、中性種 ML<sub>2</sub> が抽出される場合の抽出平衡は次式のように示される。



ただし、添字 (e) は抽出相を示す。このとき、抽出定数  $K_{\text{ex}}$  は

$$K_{\text{ex}} = [ML_{2(e)}][H^+]^2 / [M^{2+}][HL_{(e)}]^2 \quad (2)$$

で示される。一方、アニオン種 ML<sub>3</sub><sup>-</sup> が抽出される場合は、次式のようなアニオン交換反応による抽出平衡を考えることができる。



この場合、抽出定数  $K_{\text{ex}}$  は

$$K_{\text{ex}} = [ML_{3(e)}^-][H^+]^3[X^-] / [M^{2+}][HL_{(e)}]^3[X^-]_{(e)} \quad (4)$$

となる。ここで、 $[X^-]_{(e)}$  はイオン液体 [R][X] 中の X<sup>-</sup> 濃度であるから一定と見なすことができ、また水相には [R][X] が飽和溶解度まで溶解しているため  $[X^-]$  もほぼ一定（金属イオンより明らかに多い）と考えることができ

る。それゆえ、

$$K_{\text{ex}}' = K_{\text{ex}}[X^-]_{(e)} / [X^-] \\ = [ML_{3(e)}^-][H^+]^3 / [M^{2+}][HL_{(e)}]^3 \quad (5)$$

を定義すると、 $K_{\text{ex}}'$  は定数と見なすことができる。D を用いると式 (2)、(5) はそれぞれ

$$\log K_{\text{ex}} = \log D - 2\text{pH} - 2\log [HL]_{(e)} \quad (6)$$

$$\log K_{\text{ex}}' = \log D - 3\text{pH} - 3\log [HL]_{(e)} \quad (7)$$

と変形でき、抽出データからこれらの定数を求めることが可能になる。

7種のイオン液体について、求められた  $\log K_{\text{ex}}$  及び  $\log K_{\text{ex}}'$  の値を Table 1 に示す。ここで、[bmim][Tf<sub>2</sub>N] 系において Ni<sup>2+</sup> が中性種、アニオン種の両方で競合的に抽出されていることが示された<sup>50)</sup>ため、これについては定数の推計値を提示してある。

[R][PF<sub>6</sub>] 系の相互間で定数を比較すると、中性種が抽出される Ni<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup> では  $\log K_{\text{ex}}$  の値は [bmim][PF<sub>6</sub>] < [pmim][PF<sub>6</sub>] < [hmim][PF<sub>6</sub>] < [omim][PF<sub>6</sub>] の順となっているのに対し、アニオン種が抽出される Mn<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup> では  $\log K_{\text{ex}}'$  の値がこの逆順となっていることが分かる。また、アニオン種については [R][Tf<sub>2</sub>N] 系でも同様の傾向が示されている (Pb<sup>2+</sup> については現時点では解釈できていない)。

一般に 1-アルキル-3-メチルイミダゾリウム型のイオン液体では、1-アルキル基の鎖長が増すにつれて水の溶解度が減少するとされている<sup>59)</sup>。数値的に見ても、[bmim][PF<sub>6</sub>]、[omim][PF<sub>6</sub>] それぞれへの水の溶解度は 2.30 wt%<sup>60)</sup>、1.3 wt%<sup>61)</sup> となっており、水和錯体である中性種が安定に溶存するには、アルキル鎖長が短いイオン液体のほうが有利であると考えられる。なお、[R][Tf<sub>2</sub>N] 系における Cu<sup>2+</sup> で顕著な差異が見られないのは、この系がもともとかなり疎

Table 2 Determined  $\log K_{\text{ex}}$  and  $\log K_{\text{ex}}'$  values for divalent metal cations in  $\beta$ -diketone-[bmim][PF<sub>6</sub>] systems (25°C)

Cation	Extractant			
	Htta <sup>49)</sup>	Hbfa <sup>51)</sup>	Hnta <sup>51)</sup>	Htaa <sup>51)</sup>
$\log K_{\text{ex}}$				
Co <sup>2+</sup>			-4.54 ± 0.05	N. I. <sup>a)</sup>
Ni <sup>2+</sup>	-3.95 ± 0.11	-4.30 ± 0.14	-5.26 ± 0.05	N. D. <sup>b)</sup>
Cu <sup>2+</sup>	-0.62 ± 0.07	-0.66 ± 0.11	-0.64 ± 0.11	-1.81 ± 0.15
Pb <sup>2+</sup>	-6.77 ± 0.11	-6.63 ± 0.10	-6.31 ± 0.05	N. I.
$\log K_{\text{ex}}'$				
Mn <sup>2+</sup>	-9.14 ± 0.08	-9.07 ± 0.06	-9.01 ± 0.10	N. I.
Co <sup>2+</sup>	-6.95 ± 0.11	-7.01 ± 0.24		N. I.
Zn <sup>2+</sup>	-8.19 ± 0.10	-7.99 ± 0.10	-7.92 ± 0.05	N. I.
Cd <sup>2+</sup>	-10.50 ± 0.08	-10.50 ± 0.06	-10.25 ± 0.05	N. I.

a) Not identified because of its low extractability; b) Not determined because of its low recovery

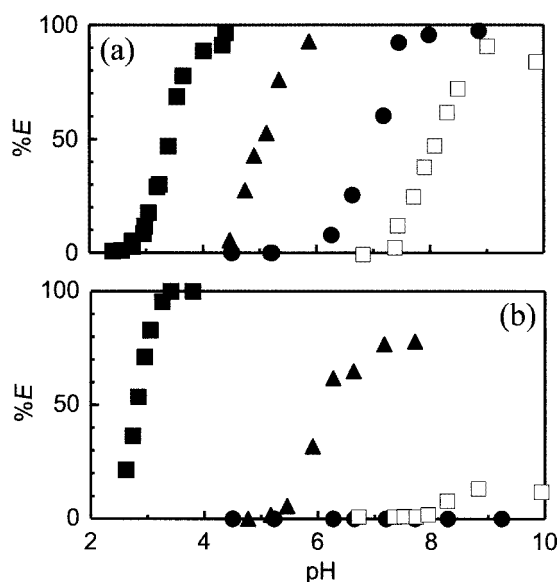


Fig. 5 Plots of the %E values for some divalent metal cations as a function of the aqueous phase pH in Hq system<sup>52)</sup>

Initial Hq concentration in extraction phase:  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>; Extraction phase: (a) [bmim][PF<sub>6</sub>], (b) chloroform; Sample: ▲ Ni<sup>2+</sup>, ■ Cu<sup>2+</sup>, ● Zn<sup>2+</sup>; □ Cd<sup>2+</sup>

水的 (水の飽和溶解度が [bmim][Tf<sub>2</sub>N] で 1.58 wt%<sup>60)</sup>, [omim][Tf<sub>2</sub>N] で 0.91 wt%<sup>62)</sup>) であることと, この抽出種が一水和の Cu(tta)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O) であることによると思われる。一方, アニオン種 M(tta)<sub>3</sub><sup>-</sup> は負電荷を有するが, 3 個のトリフルオロメチル基が表側に存在する配位飽和の疎水性種と見ることができる。したがって, イオン液体カチオンの疎水性が高いほど直接的な静電的相互作用が強くなり, イオン液体内で安定化しやすいと考えられる。

Ni<sup>2+</sup> の抽出に関し, [R][PF<sub>6</sub>] 系と [R][Tf<sub>2</sub>N] 系とで顕著な違いが示されている。[R][PF<sub>6</sub>] 系における中性抽出種は Ni(tta)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> と推定されるが, より疎水的な [R][Tf<sub>2</sub>N]

系ではこの種は明らかに不利と考えられる。しかし, 1-アルキル鎖長が短くなるほど中性種に有利でアニオン種に不利になることから, [bmim][Tf<sub>2</sub>N] では両方が競合的に抽出されたと考えることができる。

このように, 抽出相溶媒であるイオン液体のカチオン (R<sup>+</sup>) あるいはアニオン (X<sup>-</sup>) を入れ替えることによって, 抽出挙動を細かく制御できる可能性があることが示された。これはイオン液体キレート抽出系のひとつの特徴といえることができるであろう。

### 5.3 様々な $\beta$ -ジケトン間での比較<sup>51)</sup>

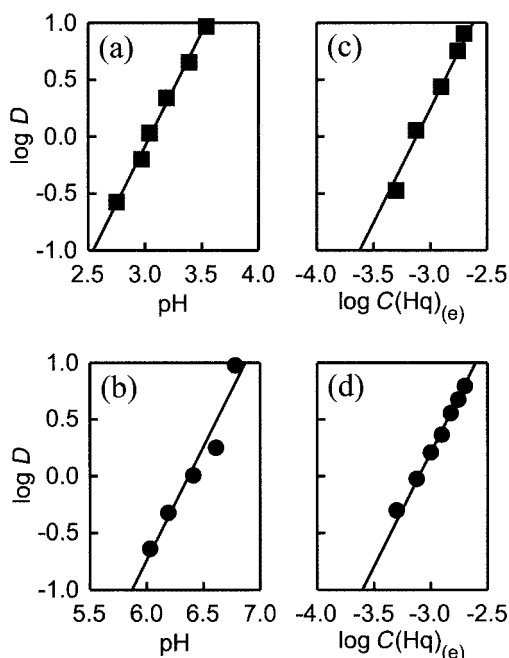
[bmim][PF<sub>6</sub>] を抽出相溶媒として, トリフルオロメチル基を有する 4 種類の  $\beta$ -ジケトン間での 2 価金属イオンの抽出挙動を比較した。式 (6), (7) を用いて得られた  $\log K_{\text{ex}}$  及び  $\log K_{\text{ex}}'$  の値を Table 2 に示す。今回用いた  $\beta$ -ジケトンの疎水性は 2-ナフトイルトリフルオロアセトン (Hnta) > ベンゾイルトリフルオロアセトン (Hbfa) > Htta >> トリフルオロアセチルアセトン (Htaa) の順になっており, アニオン種抽出の場合は差は小さいが, おおむね疎水性が高いほど有利になっていると考えられる。また, 抽出剤による抽出種の変化が, Hnta を用いた場合の Co<sup>2+</sup> 以外では見られなかったことから, 全試薬に共通して存在するトリフルオロメチル基がアニオン種の安定化になんらかの寄与をしているという可能性が示唆された。

## 6 8-ヒドロキシキノリン誘導体を抽出剤に用いる 2 価遷移金属イオンのイオン液体キレート抽出系<sup>52)</sup>

これも代表的な 1 価 2 座キレート抽出剤である Hq と, 置換基導入により酸性度を高めた 3 種の誘導体とを用いて, 2 価金属イオン (M<sup>2+</sup>, M = Ni, Cu, Zn, Cd) の [bmim][PF<sub>6</sub>] 相への抽出挙動を調べた。Hq 濃度を  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> としたときの各金属イオンの抽出曲線を, クロロホルムを用いた場合とともに Fig. 5 に示す。なお, Co<sup>2+</sup> について

は、通常の有機溶媒の場合と同様、抽出プロセスにおける酸化が確認され、また  $Mn^{2+}$  は今回の条件では抽出されなかった。Hq 系の場合も Htta 系の場合のように、クロロホルム相へは抽出されなかった  $Zn^{2+}$  や  $Cd^{2+}$  が [bmim][PF<sub>6</sub>] 相には抽出され、また  $Ni^{2+}$  の抽出能は大幅に向上した。

$\log D$  を水相の pH 及び Hq の初濃度の対数の関数とするプロットを試みた。Cu<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup> についての結果を例として Fig. 6 に示す。Htta 系の場合とは異なり、Hq 系ではすべての金属イオンについて傾き約 2 の直線が得られた。すなわち、抽出種は電気的に中性の M(q)<sub>2</sub> である。Zn<sup>2+</sup> や Cd<sup>2+</sup> の場合、通常の有機溶媒を用いる抽出系では高濃度 Hq 条件下で自己付加錯体 M(q)<sub>2</sub>(Hq)<sub>2</sub> として抽出され



**Fig. 6** Plots of the  $\log D$  values for some divalent metal cations as a function of the aqueous phase pH (a,b) and those of the logarithmic initial concentration of Hq ( $\log C(Hq)_{(e)}$ ) (c,d) in Hq-[bmim][PF<sub>6</sub>] system. Sample: ■ Cu<sup>2+</sup>, ● Zn<sup>2+</sup>; Initial Hq concentration in extraction phase on (a) and (b):  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup>; Aqueous phase pH on (c) and (d): 3.5 for Cu<sup>2+</sup> (c) and 6.5 for Zn<sup>2+</sup> (d); Slope of line: 2 (The lines were drawn using least squares fitting).

ることが知られている<sup>63)</sup>が、[bmim][PF<sub>6</sub>]系では配位不飽和(水和)錯体 M(q)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> が安定に抽出されることが示された。実際、抽出相に  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> の topo を共存させて抽出を行ったところ、Htta を用いた場合と同様の抽出率低下が見られた。

[bmim][PF<sub>6</sub>] を抽出相溶媒として、Hq 及びその誘導体での 2 価金属イオンの抽出挙動を比較した。実験したすべての系で抽出種は中性錯体であった。式(6)を用いて得られた  $\log K_{ex}$  の値を Table 3 に示す。今回用いた Hq 誘導体の酸性度は Hq < HClq < HCl<sub>2</sub>q < HNO<sub>2</sub>q の順になっており、抽出剤の酸性度に起因する抽出能の増大が確かめられた。しかしその一方で、酸性度の変化は抽出種に影響を及ぼさないことが示唆された。

### 7 8-スルホンアミドキノリン誘導体を抽出剤に用いる 2 価遷移金属イオンのイオン液体キレート抽出系<sup>53)</sup>

上述の結果を踏まえ、イオン液体キレート抽出系における抽出剤化学構造と抽出種との関係を検討するため、8-スルホンアミドキノリン誘導体(HRsq)の利用を検討した。スルホンアミド基(-NH-SO<sub>2</sub>-)はフェノール性-OH 基程度の酸性を有する<sup>64)~66)</sup>ことが知られており、HRsq は Hq と構造的に類似したキレート抽出剤となる。しかも、N<sup>-</sup>ドナーに隣接するスルホニル基の遮蔽効果により、配位不飽和錯体であっても安定に有機溶媒に抽出できる<sup>67)</sup>という特徴を有している。

3 種類の誘導体を用いて、2 価金属イオン (M<sup>2+</sup>; M = Co, Cu, Zn, Cd) の [bmim][PF<sub>6</sub>] 相への抽出挙動を調べた。抽出剤濃度を  $1 \times 10^{-3}$  mol dm<sup>-3</sup> としたときの各金属イオンの抽出曲線を Fig. 7 に示す。なお、Ni<sup>2+</sup> については、HRsq 系における抽出平衡に長時間を要する<sup>67)</sup>ため検討から除外した。また、Mn<sup>2+</sup> は今回の条件では抽出されなかった。

抽出剤の酸性度の点では H(CH<sub>3</sub>)sq < H(CF<sub>3</sub>)sq の関係があるが、トリフルオロメチル基はメチル基よりかさ高く、スルホニル基に影響を及ぼして錯形成の際に立体障害を引き起こす。実際、金属イオンの抽出能については H(CH<sub>3</sub>)sq > H(CF<sub>3</sub>)sq の関係となった。しかし、興味深いことに、Cd<sup>2+</sup> については抽出能に大きな変化が見られ

**Table 3** Determined  $\log K_{ex}$  values for divalent metal cations in Hq derivative-[bmim][PF<sub>6</sub>] systems (25°C)

Cation	Extractant			
	Hq	HClq	HCl <sub>2</sub> q	HNO <sub>2</sub> q
Ni <sup>2+</sup>	-3.84 ± 0.16	-3.22 ± 0.21	-1.79 ± 0.25	-0.75 ± 0.18
Cu <sup>2+</sup>	-0.23 ± 0.04	1.06 ± 0.09	3.06 ± 0.03	>4
Zn <sup>2+</sup>	-6.77 ± 0.11	-6.09 ± 0.19	-3.27 ± 0.06	-1.45 ± 0.10
Cd <sup>2+</sup>	-9.15 ± 0.10	-8.16 ± 0.03	-4.90 ± 0.13	-3.27 ± 0.10

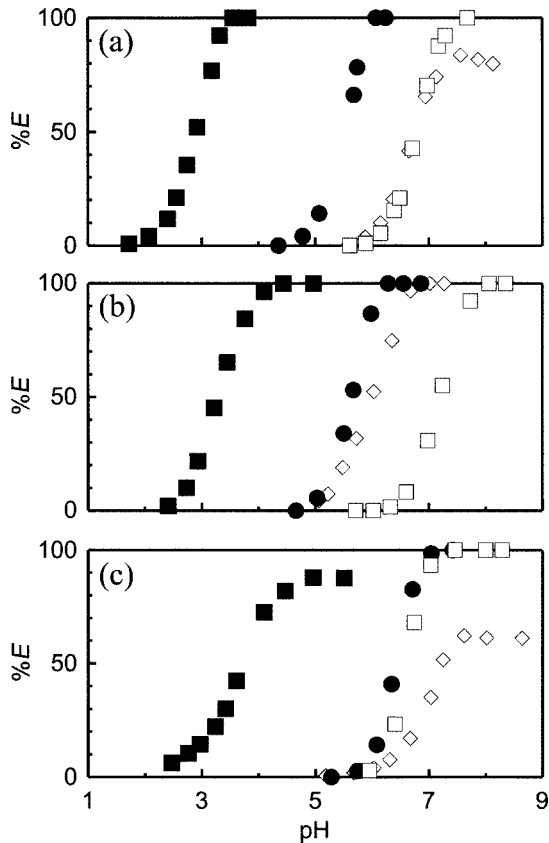


Fig. 7 Plots of the %E values for some divalent metal cations as a function of the aqueous phase pH in 8-sulfonamidoquinoline derivative-[bmim][PF<sub>6</sub>] systems<sup>53)</sup>

Initial extractant concentration in extraction phase :  $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ ; Extractant : (a) H(C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)sq; (b) H(CH<sub>3</sub>)sq; (c) H(CF<sub>3</sub>)sq; Sample :  $\diamond$  Co<sup>2+</sup>,  $\blacksquare$  Cu<sup>2+</sup>,  $\bullet$  Zn<sup>2+</sup>,  $\square$  Cd<sup>2+</sup>

なかった。そこで、抽出種の決定を試みたところ、ほぼすべての場合で中性種と同定されたが、H(CF<sub>3</sub>)sq系におけるCd<sup>2+</sup>のみがアニオン種Cd[(CF<sub>3</sub>)sq]<sub>3</sub><sup>-</sup>であることが示された。式(6)、(7)を用いて得られたlog K<sub>ex</sub>及びlog K<sub>ex</sub>'の値をTable 4に示す。Cd<sup>2+</sup>は検討した他の金属イオンよりもサイズが大きく、アニオン性1:3錯体を形成するときの立体障害が相対的に小さくなるため、トリフルオロメチル基の存在によるアニオン種の安定化が効果を示したものと考えられる。

金属イオン抽出溶媒としての利用可能性が検討されているイオン液体は、カチオンがイミダゾリウム構造を有し、かつアニオンにフッ素原子を有するものにほぼ限定されているというのが現状である(ただし、フッ素を含まないイオン液体の利用可能性を示唆する報告も散見される<sup>68)69)</sup>)。このようなイオン液体では、カチオンのイミダゾリウム環上の水素原子とアニオン表面のフッ素原子との間に水素結合が形成されていることが知られている<sup>70)71)</sup>。したがって、同様の状況を抽出化学種として形成させれば、イオン

Table 4 Determined log K<sub>ex</sub> and log K<sub>ex</sub>' values for divalent metal cations in 8-sulfonamidoquinoline derivative-[bmim][PF<sub>6</sub>] systems (25°C)

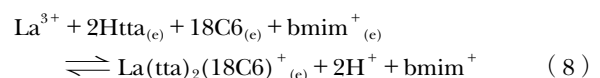
Cation	Extractant		
	H(C <sub>7</sub> H <sub>7</sub> )sq <sup>53)</sup>	H(CH <sub>3</sub> )sq <sup>53)</sup>	H(CF <sub>3</sub> )sq <sup>53)</sup>
log K <sub>ex</sub>			
Co <sup>2+</sup>	-7.54 ± 0.18	-5.00 ± 0.23	-7.56 ± 0.22
Cu <sup>2+</sup>	0.83 ± 0.14	0.18 ± 0.13	-0.40 ± 0.28
Zn <sup>2+</sup>	-4.35 ± 0.12	-4.63 ± 0.04	-6.19 ± 0.09
Cd <sup>2+</sup>	-6.84 ± 0.03	-7.74 ± 0.19	
log K <sub>ex</sub> '			
Cd <sup>2+</sup>			-10.03 ± 0.28

液体(厳密にはイミダゾリウム型イオン液体カチオン)に対する高い親和性を実現させられるのではないかと期待できる。抽出剤中にフッ素原子を含むことがアニオン種抽出の絶対的な条件とは考えにくい、有利に作用する一つの条件であることは十分考えられる。

#### 8 2-テノイルトリフルオロアセトンと18-クラウン-6とを併用するランタノイドのイオン液体協同カチオン交換抽出系<sup>54)</sup>

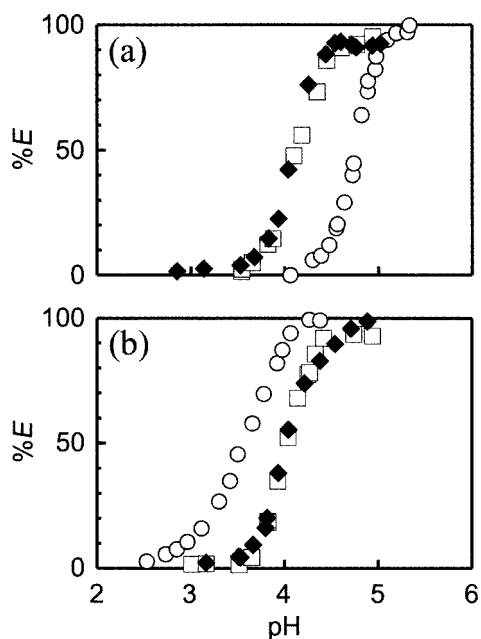
3価ランタノイド(Ln<sup>3+</sup>)のイオン液体キレート抽出系については、高濃度(～0.1 mol dm<sup>-3</sup>)のHttaによる[bmim][Tf<sub>2</sub>N]への抽出に関するJensenらの報告<sup>42)</sup>があり、当該条件下ではアニオン種Ln(tta)<sub>4</sub><sup>-</sup>として抽出されることが知られている。このような系にクラウンエーテルのようなサイズ認識能を有する中性配位子を共存させることにより、従来のキレート抽出系とは異なるランタノイド間の相互分離機能を実現しようというコンセプトの下に、現在様々な検討を行っており、若干の予備的成果を得ている。

$1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  Htta単独で[bmim][Tf<sub>2</sub>N]相へLn<sup>3+</sup>(Ln = La, Eu, Lu)を抽出した際の抽出曲線をFig. 8(a)に、 $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  Httaと $1 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$  18-クラウン-6(18C6)とを共存させた場合の抽出曲線をFig. 8(b)に示す。中希土であるEu<sup>3+</sup>や重希土であるLu<sup>3+</sup>が18C6の影響をほとんど受けていないのに対し、軽希土のLa<sup>3+</sup>は18C6により顕著な抽出能の増大を示した。この現象は、高極性有機溶媒を用いたイオン対協同抽出系<sup>72)</sup>と類似している。機構の詳細な解析は今後の課題であるが、La<sup>3+</sup>は



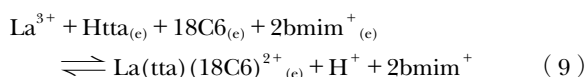
及び





**Fig. 8** Plots of the %E values for trivalent lanthanoid cations as a function of the aqueous phase pH in Htta-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] (a) and Htta-18C6-[bmim][Tf<sub>2</sub>N] systems<sup>54)</sup>

Initial Htta and 18C6 {for (b)} concentration in extraction phase:  $1 \times 10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup>; Sample: ○ La<sup>3+</sup>, □ Eu<sup>3+</sup>, ◆ Lu<sup>3+</sup>



の平衡で協同カチオン交換抽出されていると考えられる。多彩な化学種を抽出できるのがイオン液体キレート抽出系の特徴であり、このユニークな系はその可能性を広げる一つの例となるであろう。

## 9 結 言

以上、イオン液体キレート抽出系に関する著者らの研究の概要を紹介したが、イオン液体自体が依然として物性上未知の部分が多く、解決していかなければならない課題は山積している。また、イオン液体は溶媒として使うには依然としてかなり高価であり、溶媒抽出研究には数多くの制約がある。しかし、イオン液体が従来の有機溶媒にない特性を有していることは明らかであり、このような研究を続けていくことで、物質の高度分離の実現へ一歩ずつ近づいていけるのではないかと考えている。

本稿の執筆に当たり、一連の研究の実施に協力いただいた金沢大学理学部化学科学生及び大学院自然科学研究科物質化学専攻学生の川澄人己、出口美香、味岡拓、高田武志、肥後卓豪、木谷径治、細川円香、森田圭介、岡村浩之各氏に深謝する。また、共同研究者である金沢大学大学院自然科学研究科物質科学専攻井村久則教授に対し、心から感謝する。また、本研究の遂行の各段階

において、日本原子力研究所（現・日本原子力研究開発機構）黎明研究、公益信託三菱化学研究奨励基金、及び日本学術振興会科学研究費補助金（No.13740420, 18550070）の助成を受けた。ここに謝意を表す。

## 文 献

- 1) 田中元治, 赤岩英夫: “溶媒抽出化学”, (2000), (裳華房).
- 2) J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1992**, 965.
- 3) 大野弘幸 (監修): “イオン性液体—開発の最前線と未来”, (2003), (シーエムシー出版).
- 4) 渡邊正義, 片岡敏明, 淵上壽雄, 松本一, 早瀬修二, 村井伸次, 佐藤貴哉, 大野弘幸: “イオン性液体の機能創成と応用”, (2004), (エヌ・ティー・エス).
- 5) 北爪智哉, 沢田英夫, 淵上寿雄, 伊藤敏幸: “イオン液体—常識を覆す不思議な塩”, (2005), (コロナ社).
- 6) 大野弘幸 (監修): “イオン液体 II—驚異的な進歩と多彩な近未来”, (2006), (シーエムシー出版).
- 7) G. A. Baker, S. N. Baker, S. Pandey, F. V. Bright: *Analyst*, **130**, 800 (2005).
- 8) J.-f. Liu, J. Å. Jönsson, G.-b. Jiang: *Trends Anal. Chem.*, **24**, 20 (2005).
- 9) M. Koel: *Cri. Rev. Anal. Chem.*, **35**, 177 (2005).
- 10) H. Zhao, S. Xia, P. Ma: *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **80**, 1089 (2005).
- 11) Y. Polyakova, Y. M. Koo, K. H. Row: *Biotechnol. Bioprocess Eng.*, **11**, 1 (2006).
- 12) S. Pandey: *Anal. Chim. Acta*, **556**, 38 (2006).
- 13) F. Kubota, M. Goto: *Solv. Extr. Res. Develop. Jpn.*, **13**, 23 (2006).
- 14) J. L. Anderson, D. W. Armstrong, G. Wei: *Anal. Chem.*, **78**, 2893 (2006).
- 15) M. L. Dietz: *Sep. Sci. Technol.*, **41**, 2047 (2006).
- 16) 平山直紀: *ぶんせき (Bunseki)*, **2006**, 519.
- 17) C. D. Tran: *Anal. Lett.*, **40**, 2447 (2007).
- 18) M. P. Marszałł, R. Kaliszczan: *Cri. Rev. Anal. Chem.*, **37**, 127 (2007).
- 19) S. A. Shamsi, N. D. Danielson: *J. Sep. Sci.*, **30**, 1729 (2007).
- 20) Z. Li, J. Chang, H. Shan, J. Pan: *Rev. Anal. Chem.*, **26**, 109 (2007).
- 21) T. Kakiuchi: *Anal. Chem.*, **79**, 6443 (2007).
- 22) X. Han, D. W. Armstrong: *Acc. Chem. Res.*, **30**, 1079 (2007).
- 23) M. López-Pastor, B. M. Simonet, B. Lendl, M. Valcárcel: *Electrophoresis*, **29**, 94 (2008).
- 24) D. Wei, A. Ivaska: *Anal. Chim. Acta*, **607**, 126 (2008).
- 25) A. Berthod, M. J. Ruiz-Ángel, S. Carda-Broch: *J. Chromatogr. A*, **1184**, 6 (2008).
- 26) Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier: *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 2698 (1996).
- 27) J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers: *Chem. Commun.*, **1998**, 1765.
- 28) S. Dai, Y. H. Ju, C. E. Barnes: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 1201.
- 29) 宇井幸一, 上田幹人, 萩原理加, 水畑 穰: *溶融塩および高温化学*, **47**, 114 (2004).
- 30) J. S. Wilkes: *Green Chem.*, **4**, 73 (2002).
- 31) K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto:

- Anal. Sci.*, **19**, 1097 (2003).
- 32) K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto : *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4368 (2005).
- 33) H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen, A. C. Buchanan III, J. D. Holbrey, N. J. Bridges, R. D. Rogers : *Anal. Chem.*, **76**, 3078 (2004).
- 34) H. Luo, S. Dai, P. V. Bonnesen : *Anal. Chem.*, **76**, 2773 (2004).
- 35) K. Shimojo, M. Goto : *Chem. Lett.*, **33**, 320 (2004).
- 36) K. Shimojo, M. Goto : *Anal. Chem.*, **76**, 5039 (2004).
- 37) K. Shimojo, H. Naganawa, F. Kubota, M. Goto : *Chem. Lett.*, **35**, 484 (2006).
- 38) A. E. Visser, R. P. Swatloski, R. D. Rogers : *Green Chem.*, **2**, 1 (2000).
- 39) A. E. Visser, R. P. Swatloski, S. T. Griffin, D. H. Hartman, R. D. Rogers : *Sep. Sci. Technol.*, **36**, 785 (2001).
- 40) G.-T. Wei, C.-J. Chen, Z. Yang : *J. Chin. Chem. Soc.*, **50**, 1123 (2003).
- 41) G.-T. Wei, Z. Yang, C.-J. Chen : *Anal. Chim. Acta*, **488**, 183 (2003).
- 42) M. P. Jensen, J. Neufeind, J. V. Beitz, S. Skanthakumar, L. Soderholm : *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 15466 (2003).
- 43) X. Zhou, Z. Li, Y. Rui, H. Liu : *Anal. Lett.*, **39**, 863 (2006).
- 44) M. Kumano, T. Yabutani, J. Motonaka, Y. Mishima : *Int. J. Mod. Phys.*, **20**, 4051 (2006).
- 45) Z. Li, Q. Wei, R. Yuan, X. Zhou, H. Liu, H. Shan, Q. Song : *Talanta*, **71**, 68 (2007).
- 46) Z. Li, N. Lu, X. Zhou, Q. Song : *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **43**, 1609 (2007).
- 47) H. Shan, Z. Li, M. Li : *Microchim. Acta*, **159**, 95 (2007).
- 48) Z. Li, Q. Peng, H. Shan : *J. AOAC Int.*, **90**, 1191 (2007).
- 49) N. Hirayama, M. Deguchi, H. Kawasumi, T. Honjo : *Talanta*, **65**, 255 (2005).
- 50) K. Kidani, N. Hirayama, H. Imura : *Anal. Sci.*, **24**, 1251 (2008).
- 51) N. Hirayama, M. Deguchi, T. Honjo : *Solv. Extr. Res. Develop. Jpn.*, **13**, 83 (2006).
- 52) 平山直紀 : *JAERI-Conf*, **2003-021**, 103 (2004).
- 53) T. Ajioka, S. Oshima, N. Hirayama : *Talanta*, **74**, 903 (2008).
- 54) N. Hirayama, H. Okamura, K. Kidani, H. Imura : *Anal. Sci.*, **24**, 697 (2008).
- 55) P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Gratzel : *Inorg. Chem.*, **35**, 1108 (1996).
- 56) A. K. Burrell, R. E. D. Sesto, S. N. Baker, T. M. McCleskey, G. A. Baker : *Green Chem.*, **9**, 449 (2007).
- 57) J. H. Billman, R. Cherin : *Anal. Chem.*, **34**, 408 (1962).
- 58) S. B. Savvin : *Talanta*, **8**, 673 (1961).
- 59) K. R. Seddon, A. Stark, A.-J. Torres : *Pure Appl. Chem.*, **72**, 2275 (2000).
- 60) J. M. Crosthwaite, S. N. V. K. Aki, E. J. Maginn, J. F. Brennecke : *J. Phys. Chem. B*, **108**, 5113 (2004).
- 61) J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke : *J. Phys. Chem. B*, **105**, 10942 (2001).
- 62) A. Chapeaux, L. D. Simoni, M. A. Stadtherr, J. F. Brennecke : *J. Chem. Eng. Data*, **52**, 2462 (2007).
- 63) J. Stary : *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132 (1963).
- 64) 守口良毅, 吉松俊夫, 高木 誠, 上野景平 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **31**, 318 (1982).
- 65) H. Nakamura, T. Yoshida, M. Todoko, K. Ueno, M. Takagi : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2839 (1984).
- 66) 守口良毅, 吉田 司, 高木 誠 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **33**, 435 (1984).
- 67) N. Hirayama, N. Sugisaka, J. Taga, S. Oshima, T. Honjo : *Anal. Sci.*, **19**, 321 (2003).
- 68) T. Tsukatani, H. Katano, H. Tatsumi, M. Deguchi, N. Hirayama : *Anal. Sci.*, **22**, 199 (2006).
- 69) S. H. Park, D. Demberelynamba, S. H. Jang, M. W. Byun : *Chem. Lett.*, **35**, 1024 (2006).
- 70) A. Mele, C. D. Tran, S. H. De Paoli Lacerda : *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **42**, 4364 (2003).
- 71) W. P. Carper, P. G. Wahlbeck, J. H. Antony, D. Mertens, A. Dölle, P. Wasserscheid : *Anal. Bioanal. Chem.*, **378**, 1548 (2004).
- 72) Y. Kitatsuji, Y. Meguro, Z. Yoshida, T. Yamamoto, K. Nishizawa : *Solv. Extr. Ion Exch.*, **13**, 289 (1995).
-

## Extraction Behavior of Metal Cations in Ionic Liquid Chelate Extraction System

Naoki HIRAYAMA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Division of Material Sciences, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

(Received 22 July 2008, Accepted 10 September 2008)

An “ionic liquid chelate extraction system”, which is a novel liquid-liquid extraction method for the extractive separation of metal cations into the ionic liquid extraction phase with a chelate extractant, was investigated mainly from the point of difference from a normal chelate extraction system using a volatile organic solvent as the extraction phase. In this system, the extracted metals are easily recovered by using back-extraction into an acidic solution. In the extraction of divalent metal cations ( $M^{2+}$ ) with 2-thenoyltrifluoroacetone (Htta) (or other  $\beta$ -diketone having trifluoromethyl group), some metals were extracted into the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ([bmim][PF<sub>6</sub>]) extraction phase as coordination-unsaturated (hydrated) neutral complexes ( $M(tta)_2(H_2O)_n$ ), whereas others were extracted as coordination-saturated anionic complexes ( $M(tta)_3^-$ ) with anion-exchange reactions. The extractability of the former species was reduced by using a more hydrophilic ionic liquid as the extraction phase, whereas that of the latter was enhanced. On the contrary, the use of 8-hydroxyquinoline (Hq) (or its derivative) as the extractant resulted in the extraction of  $M^{2+}$  into [bmim][PF<sub>6</sub>] as neutral  $M(q)_2(H_2O)_n$ . Furthermore, a comparison of the extraction behavior of  $M^{2+}$  with 8-(trifluoromethanesulfonamido)quinoline (H(CF<sub>3</sub>)sq) having a trifluoromethyl group with that with 8-(methanesulfonamido)quinoline (H(CH<sub>3</sub>)sq) suggested that the existence of a trifluoromethyl group in a chelate extractant contributes to an enhancement of the extractability for an anionic complex into the ionic liquid extraction phase. In addition, a fundamental study was performed on an ionic liquid synergistic cation-exchange extraction system with co-using Htta and 18-crown-6 (18C6) as extractants for the selective extraction of trivalent light lanthanoids, such as lanthanum (La). In this system,  $La^{3+}$  was extracted into 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide as cationic ternary complexes, such as  $La(tta)_2(18C6)^+$  and  $La(tta)(18C6)^{2+}$ .

**Keywords** : ionic liquid chelate extraction system ; ionic liquid ; hydrated neutral complex ; anionic complex.