

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 13 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2013～2014

課題番号：25620108

研究課題名(和文)天然配位子とイオン液体を用いるランタノイドの環境調和型高効率分離システム

研究課題名(英文) Separation of lanthanoid ions by green extraction systems with natural ligand and ionic liquid

研究代表者

井村 久則 (IMURA, Hisanori)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号：60142923

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：天然配位子ヒノキチオール(Hipt)およびその類縁体として一連の β -ジケトン、補助錯形成剤として、疎水性の高い4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(dpp)やトリオクチルホスフィンオキシド等を用いて、ランタノイドイオン(Ln)の新規な協同効果抽出を研究した。抽出溶媒として極性の高い*o*-ジクロロベンゼン(DCB)あるいはイミダゾリウム系イオン液体を用いると、Lnはカチオン性三元錯体として抽出され、重希土選択的な協同効果が発現することが分かった。また、Hipt-dpp-DCB支持液体膜を用いて、Lnの膜輸送の律速段階を明らかにし、NdとDyなどの分離に適用できることを示した。

研究成果の概要(英文)：Novel synergistic extraction of lanthanoid(III) ions (Ln) with hinokitiol (Hipt) or β -diketones as an acidic chelating agent was studied in the presence of a hydrophobic neutral ligand such as 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline (dpp) and trioctylphosphine oxide (TOPO). When 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide was used as the extracting solvent, the extraction of heavier Ln with acetylacetone and benzoylacetone in the presence of TOPO was remarkably enhanced, resulting in a significant improvement in the separation of Ln. The present synergism was caused by the formation of cationic ternary complexes followed by ion exchange into the ionic liquid. Similar cationic ternary complexes were also extracted with Hipt and dpp in *o*-dichlorobenzene. This synergistic extraction system was applied to the supported liquid membrane (SLM) transport of Ln. The heavier Ln was selectively transported through the SLM and concentrated into the acidic aqueous phase.

研究分野：分析化学

キーワード：溶媒抽出 液体膜分離 イオン液体 ランタノイド

1. 研究開始当初の背景

ランタノイドは、高強度永久磁石や蛍光体、光ファイバー増幅器、磁気記録用ディスク、水素吸蔵合金など、我が国の先端産業で幅広く利用されている重要なレアメタルであり、その資源確保と環境保全の観点から、環境に調和したランタノイドの分離精製は喫緊の最重要課題となっている。溶媒抽出法は、ランタノイドイオン(Ln)の分離・精製の優れた方法であり、2-エチルヘキシルホスホン酸2-エチルヘキシル(PC88A)などの酸性有機リン抽出剤や2-テノイルトリフルオロアセトン(Htta)などのキレート抽出剤を用いる数多くの抽出系が研究されてきた。Lnの再資源化においては、それらを単離する必要があるが、Lnの化学的性質は互いに類似しており、その相互分離には数百段のミキサセトラなど巨大な抽出設備が使用されている。

研究代表者らは、最近、天然配位子であるヒノキチオール(Hipt)を用い、Lnに対し世界最高の分離効率をもつ協同効果抽出系を見出した。トルエンを溶媒としてHiptと補助錯形成剤1,10-フェナントロリン(phen)を用いると、La, Eu, Luイオン間の分離係数は、従来から工業利用されているPC88A系より大きくなった(特願2009-122263)。さらに、溶媒を極性の高いo-ジクロロベンゼン(DCB)にすると、原子番号の大きい重Lnほど、さらに大きな協同効果が発現し、Ln間の分離率が一層高くなり、LaとLu間の分離係数は 10^7 に達した。抽出平衡解析およびエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)によって、この系の抽出種が、これまでに例のないイオン会合錯体 $\text{Ln}(\text{ipt})_2(\text{phen})_2\text{ClO}_4$ であることを明らかにしている(第28回希土類討論会2011にて発表)。一方、不揮発性のグリーンな溶媒として注目されているイオン液体(IL)を用いて、Hiptや β -ジケトン類などの酸性キレート抽出剤とphenやトリオクチルホスフィンオキサイド(TOPO)、18-クラウン-6などの配位子を組み合わせることにより、Lnの選択的な抽出が可能であることを見出している。

2. 研究の目的

本研究では、上記の協同効果抽出系を発展させ、高効率で省エネルギーのLnの相互分離システムの開発を目指す。具体的には、Hiptと補助錯形成剤(L)として疎水性の高いphen誘導体を含む有機溶媒をメンブレンフィルターに含浸させた液体膜(SLM)輸送系を構築し、Lnの輸送機構を明らかにするとともに、Lnの相互分離特性を詳細に検討する。また、基幹化合物であるアセチルアセトンを含む一連の β -ジケトンとTOPOを用いて、SLMへの適用を目指し高分離係数を有するイオン液体協同効果抽出系を開発する。

3. 研究の方法

(1) HiptによるLn間の選択性に優れた協同

効果抽出系を見出すために、Lとして疎水性の4,7-ジフェニル-1,10-フェナントロリン(dpp)、4,7-ジメチル-1,10-フェナントロリン(dmp)、5-クロロ-1,10-フェナントロリン(Clphen)を用い、La, Eu, Luの抽出挙動を詳細に検討した。種々のpHでLnを抽出し、ICP質量分析により各Lnの抽出率と分配比(D)を求め、DのpH依存性を調べるとともに、ESI-MSを用いて抽出錯体の組成を推定した。各協同効果系において、全Ln(Pmを除く)の一斉抽出を行い、元素間の分離係数を算出した。

(2) Hiptと疎水性phen誘導体を含むo-ジクロロベンゼンをポリテトラフルオロエチレン(PTFE)、ポリビニリデンフロリド(PVDF)製のメンブレンフィルター(細孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 、厚さ $30\text{--}125\ \mu\text{m}$ 、面積 $5.3\ \text{cm}^2$)に含浸させSLMを調製した。同心円型の液体膜輸送システムを構築し、外側にLnを含む適当なpHの供給水相、内側に酸を含む受容水相を入れ、両水相間に液体膜をセットし1-72時間攪拌した。供給水相および受容水相中のLn濃度をアルセナゾIII吸光度法あるいはICP質量分析を用いて測定し、Lnの輸送速度を求めた。供給相のpHのほか、液体膜厚、受容相のpHと錯形成剤の効果を調べ、Lnイオンの輸送機構を明らかにするとともに、輸送分離の最適条件を検討した。

(3) Hiptと類縁体の β -ジケトン(HA)として、アセチルアセトン(Hacac)、ベンゾイルアセトン(Hba)、ジベンゾイルメタン(Hdbm)、3-フェニルアセチルアセトン(Hpaa)、2-ナフトイルトリフルオロアセトン(Hnta)、LとしてTOPO、ILとして(1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムビス(トリフルオロメチルスルホン)イミド($[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$))を用いて、La, Eu, Luの抽出挙動と平衡を調べ、Lnの抽出性と選択性に対するHAの効果について検討した。さらに、時間分解レーザー励起蛍光分光法(TRLFS)を用いて、ILに抽出されたEu-HA-TOPO錯体の溶媒和を調べ、抽出性を評価した。

4. 研究成果

(1) Hipt-L- ClO_4^- -DCB系において、dmp, dpp, Clphenを用いてLnの抽出曲線を求めた。Laの半抽出pHは $\text{dmp} < \text{dpp} < \text{phen} < \text{Clphen}$ 、Euの半抽出pHは $\text{dpp} < \text{dmp} < \text{phen} < \text{Clphen}$ 、Luの半抽出pHは $\text{dpp} < \text{phen} < \text{dmp} < \text{Clphen}$ の順となり、塩基性の高いdmpや疎水性の高いdppを用いると協同効果が大きく現れることが分かった。EuやLuでdmp系の抽出性の順番が低下するのは、dmpの $\text{p}K_a (= 5.95)$ がdpp($\text{p}K_a = 4.85$)やphen($\text{p}K_a = 4.95$)と比べて高く、低pH領域では水相中でプロトン化された Hdmp^+ として存在し、有機相中のdmp濃度が低下するためである。また、Lnの抽出有機相のESI-MSより、いずれのphen

誘導体系においても、カチオン性三元錯体 $\text{Ln}(\text{ipt})_2\text{L}^+$ と $\text{Ln}(\text{ipt})_2\text{L}_2^+$ が存在することを確認した。

$1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ の Hipt と phen 誘導体を用いて、 $1.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ の全 Ln を DCB に一斉抽出した。それぞれの Ln の分配比を求め、分離係数 $D_{\text{Ln1}/\text{Ln2}}$ ($= D_{\text{Ln1}} / D_{\text{Ln2}}$) を算出した。いずれの phen 誘導体系でも La と Lu 間で 10^6 以上の非常に高い分離係数が得られ、特に dmp 系の $10^{7.02}$ や phen 系の $10^{6.84}$ は、これまで報告された中で最も高い PC88A-HNO_3 -デカン系の $10^{6.79}$ を超えた。また、分離係数は $\text{Clphen} < \text{dpp} < \text{phen} < \text{dmp}$ の順となり、 phen 誘導体の塩基性の序列と一致した。

(2) 上記の研究により、 Ln イオンは主にイオン対 $\text{Ln}(\text{ipt})_2(\text{dpp})_2 \cdot \text{ClO}_4$ あるいは付加錯体 $\text{Ln}(\text{ipt})_3(\text{dpp})$ として抽出されることが分かった。抽出試薬濃度、 ClO_4 濃度、そして供給相と受容相の pH 、膜の厚さが Ln の輸送速度に与える影響を検討した。Eu の k_{obs} は、供給相 $\text{pH} 5.0$ 、受容相 $\text{pH} 2.7$ 、抽出試薬濃度 $1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ 、 ClO_4 濃度 $1.0 \times 10^{-1} \text{ M}$ のときに最大となり、1 時間で 50% 以上の Eu が輸送できた。図 1 に La 、 Eu 、 Lu の $\log k_{\text{obs}}$ と pH の関係を示す。供給相に ClO_4 を加えると、いずれの Ln でも k_{obs} の上昇がみられ、イオン対抽出種の寄与があることが分かる。また、 k_{obs} は供給相の pH の上昇とともに増大し、一定値に達している。低 pH 領域では、供給相と液体膜界面で D が小さく、液体膜内の濃度勾配も小さいが、高 pH 領域では D が大きくなり、律速段階が変化するためと考えられる。膜厚を小さくすると低 pH 領域でのみ k_{obs} の増加が見られたことから、低 pH 領域では液体膜内の錯体の拡散が律速過程となり、高 pH 領域では、供給相側界面での拡散が律速段階となり膜厚に依存しないものと考えられる。また、受容相 pH を高くしても EDTA を添加する

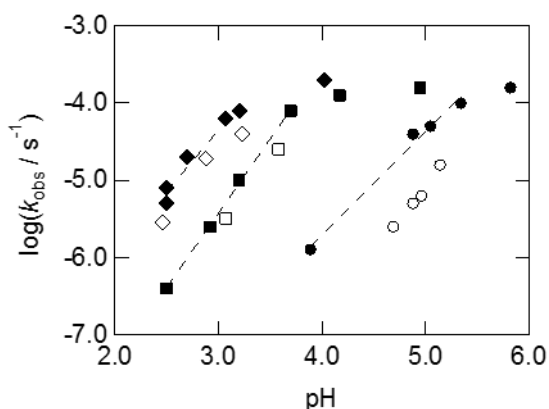


図 1 Ln の輸送速度定数の pH 依存性

$[\text{Hipt}]_{\text{SLM}} = [\text{dpp}]_{\text{SLM}} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$, 受容相 $\text{pH} 1.8$
 La-ClO_4^- La-Cl^- Eu-ClO_4^- Eu-Cl^-
 Lu-ClO_4^- Lu-Cl^-

と、 Ln の輸送速度が増加することから、受容相界面での反応/拡散が律速になるものと考えられる。

次に Ln 間の分離について検討した。供給相 $\text{pH} 3.1$ で Eu と Lu を輸送したところ、7 時間で Lu は 86%、 Eu は 10% が輸送された。また、このときの分離係数は、それぞれを単独で輸送したときの値より大きくなり、 Ln が競合的に膜輸送されることにより分離効率が向上することが分かった。産業利用において重要な Nd と Dy に適用したところ、輸送率 $\text{Dy} 90\%$ 、 $\text{Nd} 10\%$ の分離が得られた。比界面積 (膜面積) を調整することにより、輸送効率の増大も期待される。

(3) Hnta-TOPO 系および Hba-TOPO 系における La 、 Eu 、 Lu イオンの抽出挙動を、それぞれの β -ジケトン単独系とともに図 2 に示す。 Hnta-TOPO 系は、いずれの元素においても TOPO による協同効果が発現し、 Hnta 単独系よりも Ln の抽出性が向上した。協同効果の大きさは、 $\text{Lu} > \text{Eu} > \text{La}$ の順であり、 Hnta-TOPO 系と同様に重希土選択的な協同効果であることが分かった。協同効果の大きさや Ln 間の分離能は、 Htta 系とほぼ同等であったが、 Hnta 系の方がより酸性側で抽出された。 $\log D$ - pH プロットの傾きから Hnta-TOPO 系の抽出化学種は、 Htta-TOPO 系と同様であることが示唆され、抽出挙動や抽出化学種において、高い置換基による目立った立体効果は見られなかった。

Hba 単独系は、 Htta や Hnta 単独系と比較して Ln の抽出性は著しく低く、いずれの元素もより高い pH 領域で抽出された。これに対して、 Hba-TOPO 系では、 Eu や特に Lu において、 Htta-TOPO 系および Hnta-TOPO 系を凌ぐ極めて大きな協同効果が発現し、 $\text{pH}_{D=1}$ ($D=1$, $\%E=25$ での pH) は酸性側に大きくシフトしている。さらに、 Hba-TOPO 系では、協同効果により Ln 間の $\text{pH}_{D=1}$ の差が大きくなり、選択性も大幅に向上した。 Hba 系と同様の挙動が Hacac 、 Hdbm 、 Hpa 系でも観測され、 pK_a の高い β -ジケトンで重希土選択性に優れた協同効果が発現することが分かった。 Hba-TOPO 系の $\log D$ - pH プロットの傾きは有機溶媒系や Htta-TOPO 、 Hnta-TOPO 系とは異なり、 La 、 Eu 、 Lu のいずれの元素においても 1.0 であり、二価カチオン性三元錯体の抽出を示唆している。

Hba-TOPO 系の抽出化学種を調べるために、 Eu の分配比に対する Hba および TOPO 濃度依存性について検討した。 $\log D$ - $\log [\text{Hba}]_{\text{IL}}$ および $\log D$ - $\log [\text{TOPO}]_{\text{IL}}$ プロットの傾きは、それぞれ 0.89、3.1 であったことから、抽出化学種は $\text{Eu}(\text{ba})(\text{TOPO})_3^{2+}$ であることが分かった。さらに、 IL に抽出された Eu の水和状態を TRLFS による蛍光寿命測定から調べた。その結果、水飽和の $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中でも、 $\text{Eu}(\text{ba})(\text{TOPO})_3^{2+}$ 錯体はほぼ完全に脱水和されていることが明らかになった。

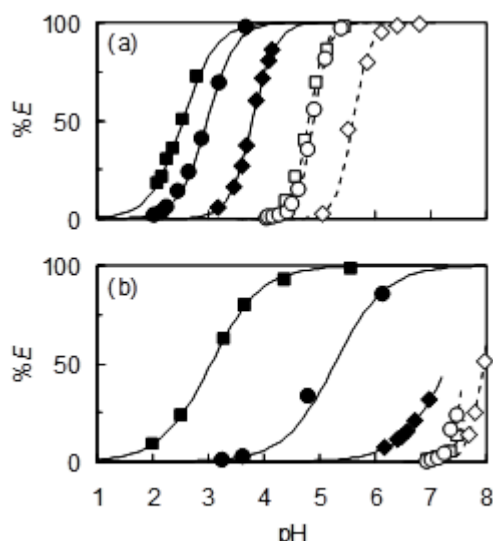


図2 Hnta-TOPO(a)およびHba-TOPO(b)によるLnの[C₄mim][Tf₂N]への抽出曲線

[Hnta]_{IL} = [Hba]_{IL} = 1.0 × 10⁻³ M.

[TOPO]_{IL} = 1.0 × 10⁻² M.

HA 単独: ,La; ,Eu; ,Lu.

HA-TOPO: ,La; ,Eu; ,Lu.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

〔雑誌論文〕(計 8 件)

Hiroyuki Okamura, Hitomi Takagi, Taku Isomura, Kotaro Morita, Hirohisa Nagatani, Hisanori Imura, Highly Selective Synergism for the Extraction of Lanthanoid(III) Ions with β -Diketones and Trioctylphosphine Oxide in an Ionic Liquid, Anal. Sci., **30**, 323-325 (2014). 査読あり, doi.org/10.2116/analsci.30.323

Naoki Hirayama, Takaaki Higo, Hisanori Imura, Salting-out Phase Separation System of Water-Tetrahydrofuran with Co-using 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and Sodium Chloride for Possible Extraction Separation of Chloro-complexes, Solv. Extr. Res. Devel., Jpn, **21**, 71-76 (2014). 査読あり, doi.org/10.15261/serdj.21.71

Michie Ebisawa, Akira Ohashi, Hisanori Imura, Kousaburo Ohashi, Synergistic Effect of Tris(4-isopropyltropolonato)cobalt(III) on the Extraction of Lanthanum(III) and Lutetium(III) with Acetylacetone into Benzene, Solv. Extr. Res. Devel., Jpn, **20**, 131-136 (2013). 査読あり, doi.org/10.15261/serdj.20.131

〔学会発表〕(計 27 件)

佐伯匡哉, 森田耕太郎, 永谷広久, 井村久則, 協同効果系に基づく含浸型液体膜に

よるランタノイド(III)イオンの輸送, 第 33 回溶媒抽出討論会, 2014 年 12 月 11 日, ホテルプラザ神戸(兵庫県神戸市)

畠山瑞央, 岡村浩之, 森田耕太郎, 永谷広久, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則, β -ジケトン-TOPO-イオン液体抽出系における重希土類選択的な協同効果, 日本分析化学会第 63 年会, 2014 年 9 月 17 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

佐伯匡哉, 森田耕太郎, 永谷広久, 井村久則, トロポロン-二座アミン協同効果系を用いたランタノイド(III)イオンの液膜分離, 日本分析化学会第 63 年会, 2014 年 9 月 17 日, 広島大学東広島キャンパス(広島県東広島市)

井村久則, 岡村浩之, 高木仁美, 磯村拓, 畠山瑞央, 森田耕太郎, 永谷広久, β -ジケトンと疎水性中性配位子によるランタノイド(III)のイオン液体協同効果抽出: β -ジケトンの特異な効果, 第 32 回溶媒抽出討論会, 2013 年 11 月 22 日, 名古屋大学 E S 総合館(愛知県名古屋市)

岡村浩之, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則, イオン液体抽出系におけるトリス(2-テノイルトリフルオロアセトナト)ユウロピウム(III)の分配定数に対する特異な溶媒効果, 第 73 回分析化学討論会, 2013 年 5 月 18 日, 北海道大学函館キャンパス(北海道函館市)

〔図書〕(計 2 件)

井村久則, 永谷広久 ほか 4 名, 基礎から学ぶ分析化学, 井村・樋上 編, 化学同人, 2015 年, pp.231

井村久則 ほか 9 名, 基礎分析化学, 小熊・酒井 編, 朝倉書店, 2015 年, pp.2-14

〔その他〕

ホームページ等

<http://chem.s.kanazawa-u.ac.jp/anal/index.html>

6. 研究組織

(1)研究代表者

井村 久則 (IMURA, Hisanori)

金沢大学・物質化学系・教授

研究者番号: 60142923

(2)研究分担者

永谷 広久 (NAGATANI, Hirohisa)

金沢大学・物質化学系・准教授

研究者番号: 90346297

(3)研究分担者

森田 耕太郎 (MORITA, Kotaro)

金沢大学・物質化学系・助教

研究者番号: 70396430