

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 6月 6日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22550071

研究課題名（和文） 多機能性抽出媒体としてのイオン液体

研究課題名（英文） Ionic liquids as multifunctional extraction media

研究代表者

平山 直紀（HIRAYAMA NAOKI）

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：20260557

研究成果の概要（和文）：

イオン液体キレート抽出系において優先抽出種を安定化する因子の探求を指向した研究を、配位不飽和中性錯体と配位飽和陰イオン性錯体の2つのケースに分けて実施した。前者については、残余の配位水分子がイオン液体構成陰イオンと置換することによって安定化が図られていることを示す知見が得られた。一方、後者のケースは17族原子を含む陰イオン性キレート抽出剤を用いた場合に事実上限定されていたが、新たに17族原子を含まないキレート抽出剤とハロゲン化物イオンによる陰イオン性三元錯体の安定化を示す知見が得られた。

研究成果の概要（英文）：

It was researched how extracted species are stabilized in ionic liquid phase on ionic liquid chelate extraction system. On the case of metal extraction as coordinatively-unsaturated (hydrated) neutral complexes, it was found that the species can be stabilized by ligand-exchange reaction of the coordinating water molecules to ionic liquid anions in the extraction phase. On the contrary, as novel-type extracted species as coordinatively-saturated anionic complexes, it was suggested that some anionic ternary complexes of metal cations, halogen-free anionic chelating extractants and halide anions are stabilized in the extraction phase.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,000,000	600,000	2,600,000
2011年度	900,000	270,000	1,170,000
2012年度	900,000	270,000	1,170,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：イオン液体，キレート抽出，中性錯体，荷電錯体，イオン交換，配位子交換，三元錯体

1. 研究開始当初の背景

金属イオンの抽出分離を目的としたイオン液体利用の研究は、核処理プロセス等のニ

ーズがある割には比較的進みが遅いという状況にあった。金属イオンの抽出分離研究においては、液状イオン交換体としてのイオン

液体の機能が重視されていたが、イオン液体には極性溶媒という側面もあり、有機物の抽出分離ではこちらの機能に重きがおかれている。したがって、金属イオンの抽出分離においても、イオン交換のみにこだわらない系の構築が重要と考えられた。

そのような状況をふまえ、代表者は従前より、錯形成時に電荷中和(プロトンの放出)を伴う「イオン液体キレート抽出系」に関する研究を行っていた。その過程の中で、抽出媒体としてのイオン液体を有効に活用するには、イオン液体が抽出種をどのように安定化するかを議論することが必須であると考えに至った。

2. 研究の目的

イオン液体キレート抽出系においては、錯形成時における電荷中和の程度という観点から、図1に示す三種の抽出モードを考えることができる。このうち配位不飽和中性錯体と配位飽和陰イオン性錯体が抽出種として確認されていた。本研究では、このような各種抽出種の優勢化に対し、抽出媒体であるイオン液体自体がどのように寄与しているかを探ることにより、イオン液体の多機能性抽出媒体としての展開を図ることを主たる目的とした。

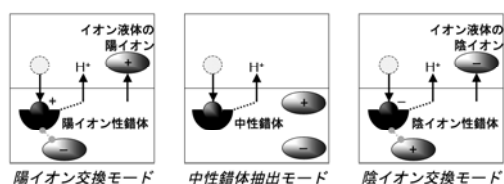


図1 イオン液体キレート抽出系で考えられる三種の抽出モード

3. 研究の方法

安定化の対象となる抽出種の電荷や配位状態の違いにより、主に次の2項目に分けて検討を行った。

(1) 配位不飽和中性錯体を安定化させる因子に関する検討

溶媒であるイオン液体の極性と、配位不飽和中性錯体に拘る抽出能との関係を探った。とくに、イオン液体相中に溶存する水分子やイオン液体構成イオンと中性錯体との相互作用の強さに着目した。

(2) 配位飽和陰イオン性錯体を安定化させる因子に関する検討

どのような場合に配位飽和陰イオン性錯体が抽出されるのかを整理した上で、当該陰イオン性錯体とイオン液体構成陽イオンとの間の静電的相互作用を制御する因子の探

索を行った。また、陰イオン交換反応の競争相手であるイオン液体構成陰イオンが抽出に及ぼす寄与についても、併せて検討を試みた。

4. 研究成果

(1) 配位不飽和中性錯体を安定化させる因子に関する検討

2価遷移金属イオンの抽出における抽出種が配位不飽和中性錯体となる抽出剤である8-キノリノールや8-スルホンアミドキノリン類について、イオン液体構成陽イオンと同じ構造を有するイミダゾリウム型側鎖を導入したTask-specific onium salts (TSOS)を合成し、これを用いて同様に金属イオンの抽出を行ったところ、抽出種組成を維持したまま抽出能を増大させることができた。TSOSを用いた場合には抽出化学種が陽イオン性錯体となることから、本テーマに関して抽出錯体の電荷は重要ではなく、「イオン交換を伴わずに配位不飽和錯体を抽出する」ことに着目すべきであることが確認された。

次に、2-テノイルトリフルオロアセトン(Htta)を用いるユウロピウム(III)の抽出において、配位不飽和中性錯体Eu(tta)₃が抽出される条件下での水分子の配位状況について、蛍光寿命の同位体効果という観点から評価したところ、イオン液体相中では水分子が中心金属に配位していないという結果が得られた。このことは、Httaを用いてニッケル(II)を抽出した際にイオン液体が配位性溶媒としての挙動を示すという成果と整合しており、水と中性錯体の水分子が遊離し、その代わりにイオン液体化学種が何らかの溶媒和をしていることが推察された。実際、エレクトロスプレーイオン化質量分析による測定では、イオン液体構成陰イオンであるビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミドイオン(Tf₂N⁻)を結合したEu(tta)₃(Tf₂N⁻)が安定に存在することを示唆しており、水分子に代わってTf₂N⁻が配位する(配位子交換)ことにより安定化を図っている可能性が高い。ただし、この考え方だけでは、配位性のないヘキサフルオロリン酸イオン(PF₆⁻)で構成されるイオン液体での安定化を説明することができないため、付加的な因子を含めたより詳細な検討が今後必要になるであろう。

(2) 配位飽和陰イオン性錯体を安定化させる因子に関する検討

イオン液体キレート抽出系において配位飽和陰イオン性錯体が抽出されるケースは、抽出剤にフッ素原子を含む場合にほぼ限定されていた。一方、安定な陰イオン性ハロゲン化物錯体の中には、陰イオン交換によりイオン液体に抽出可能なものが存在する。これ

らのことから、17 族原子を含む陰イオン性配位子がこの系に何らかの関わりを持つと考え、8-スルホンアミドキノリン類を抽出剤とした 2 価金属イオンのイオン液体キレート抽出における共存ハロゲン化物イオンの効果を検討した。ハロゲン化物イオンとの錯体の安定度が高いカドミウム(II)などの場合には、抽出剤との錯体とハロゲン化物錯体が別個に抽出され、前者の抽出に関してはハロゲン化物イオンが阻害剤として作用していた。これに対し、ハロゲン化物イオンとの錯体が中程度の安定度を示す亜鉛(II)などについて明白な協同効果がみられ、抽出種の解析の結果、抽出剤とハロゲン化物イオンの双方が配位した陰イオン性三元錯体の抽出が確認された。この三元錯体の抽出はこれまで知られていなかった現象であり、配位飽和陰イオン性錯体の優勢抽出を支配する因子を知るための大きなヒントとなるであろう。

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 14 件)

- ① Kotaro Morita, Kenichi Shibata, Hirohisa Nagatani, Naoki Hirayama and Hisanori Imura
Valence discriminative detection of metal cations by a chromotropic acid-grafted glassy carbon electrode
Analytical Sciences, 査読有, 29 巻 1 号, 2013, 95-99
DOI:10.2116/analsci.29.95
- ② Hiroyuki Okamura, Atsushi Ikeda-Ohno, Takumi Saito, Noboru Aoyagi, Hirochika Naganawa, Naoki Hirayama, Shigeo Umetani, Hisanori Imura and Kojiro Shimojo
Specific cooperative effect of a macrocyclic receptor for metal ion transfer into an ionic liquid
Analytical Chemistry, 査読有, 84 巻 21 号, 2012, 9332-9339
DOI:10.1021/ac302015h
- ③ 松田駿太朗, 森田耕太郎, 平山直紀, 井村久則
5-アルキルオキシメチル-8-キノリノール誘導体の銅(II)イオン抽出能に及ぼす 7 位ハロゲン化の効果
分析化学, 査読有, 61 巻 8 号, 2012, 699-704
DOI:10.2116/bunsekikagaku.61.699
- ④ Naoki Hirayama, Takaaki Higo and Hisanori Imura
Evaluation of a hydrophilic ionic liquid as a salting-out phase separation agent to a water-tetrahydrofuran homogeneous system for aqueous biphasic extraction separation
Analytical Sciences, 査読有, 28 巻 6 号, 2012, 541-543
DOI:10.2116/analsci.28.541
- ⑤ 平山直紀
溶媒抽出にイオン液体を使う
化学と教育, 査読無, 60 巻 2 号, 2012, 64-65
<http://ci.nii.ac.jp/naid/110009419530>
- ⑥ Hiroyuki Okamura, Hiroki Sakae, Keiji Kidani, Naoki Hirayama, Noboru Aoyagi, Takumi Saito, Kojiro Shimojo, Hirochika Naganawa and Hisanori Imura
Laser-induced fluorescence and infrared spectroscopic studies on the specific solvation of tris(1-(2-thienyl)-4,4,4-trifluoro-1,3-butanedionato)europium(III) in an ionic liquid
Polyhedron, 査読有, 31 巻 1 号, 2012, 748-753
DOI:10.1016/j.poly.2011.10.031
- ⑦ 平山直紀
金属イオン抽出媒体としてのイオン液体
Journal of Ion Exchange, 査読有, 22 巻 3 号, 2011, 73-80
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jaie/22/3/22_3_73/_pdf
- ⑧ Kotaro Morita, Naoki Hirayama, Hisanori Imura, Akira Yamaguchi and Norio Teramae
Grafting of phenylboronic acid on a glassy carbon electrode and its application as a reagentless glucose sensor
Journal of Electroanalytical Chemistry, 査読有, 656 巻 1-2 号, 2011, 192-197
DOI:10.1016/j.jelechem.2010.11.023
- ⑨ Keisuke Morita, Naoki Hirayama, Kotaro Morita and Hisanori Imura
Effect of organic cations and solvents on the ion-pair extraction of boric acid with salicyl alcohol
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, 18 巻, 2011, 197-201
<http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol18/pp197-201.pdf>

- ⑩ Naoki Hirayama
Chelate extraction of metals into ionic liquids
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, 18 巻, 2011, 1-14
<http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol18/pp1-14.pdf>
- ⑪ 平山直紀
「イオン液体」という物質群 ―歴史と定義―
Journal of Ion Exchange, 査読有, 22 巻 1 号, 2011, 33-38
https://www.jstage.jst.go.jp/article/jaie/22/1/22_1_33/_pdf
- ⑫ Keisuke Morita, Naoki Hirayama, Kotaro Morita and Hisanori Imura
An 8-sulfonamidoquinoline derivative with imidazolium unit as an extraction reagent for use in ionic liquid chelate extraction systems
Analytica Chimica Acta, 査読有, 680 巻 1-2 号, 2010, 21-25
DOI:10.1016/j.aca.2010.09.031
- ⑬ Kotaro Morita, Takuo Hagiwara, Naoki Hirayama and Hisanori Imura
Extraction of Cu(II) with dioctylthiocarbamate and kinetic study of the extraction using a two-phase microflow system
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 査読有, 17 巻, 2010, 209-214
<http://www.solventextraction.gr.jp/serdj/jurnalpdf/vol17/pp209-214.pdf>
- ⑭ Hiroyuki Okamura, Naoki Hirayama, Kotaro Morita, Kojiro Shimojo, Hirochika Naganawa and Hisanori Imura
Synergistic effect of 18-crown-6 derivatives on chelate extraction of lanthanoids(III) into an ionic liquid with 2-thenoyltrifluoroacetone
Analytical Sciences, 査読有, 26 巻 5 号, 2010, 607-611
DOI:10.2116/analsci.26.607
- [学会発表] (計 5 1 件)
- ① ○岡村浩之, 平山直紀, 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ユウロピウム(III)キレート抽出平衡と溶媒和に関する研究
第 31 回溶媒抽出討論会, 2012.11.16, 石川県文教会館(金沢市)
- ② ○坂戸元哉, 竹石友紀, 平山直紀
塩化物イオン共存下における金属イオンのイオン液体キレート抽出挙動
第 31 回溶媒抽出討論会, 2012.11.16, 石川県文教会館(金沢市)
- ③ ○岩崎響子, 平山直紀
フェノール性三脚型配位子によるガリウム(III)のキレート抽出における置換基効果
第 31 回溶媒抽出討論会, 2012.11.16, 石川県文教会館(金沢市)
- ④ ○木村純之, 平山直紀
2-メルカプトピリジン*N*-オキシドを抽出剤に用いる遷移金属イオンのイオン液体キレート抽出
第 31 回溶媒抽出討論会, 2012.11.16, 石川県文教会館(金沢市)
- ⑤ 大室智史, 和賀井 孝, 久保埜公二, 平山直紀, 大嶋俊一, ○國仙久雄
H₂Clbpen と 2 座配位子を用いた希土類金属イオンの溶媒抽出
第 31 回溶媒抽出討論会, 2012.11.16, 石川県文教会館(金沢市)
- ⑥ ○Naoki Hirayama, Takaaki Higo and Hisanori Imura
Salting-out phase separation of water-tetrahydrofuran system with adding a hydrophilic ionic liquid and its possible use for extraction separation chemistry
IUMRS-International Conference on Electronic Materials, 2012. 9.24, パシフィコ横浜(横浜市)
- ⑦ ○平山直紀 (招待講演)
金属イオンのイオン液体キレート抽出
日本分析化学会第 61 年会, 2012. 9.19, 金沢大学角間キャンパス(金沢市)
- ⑧ ○岡村浩之, 下条晃司郎, 平山直紀, 井村久則, 長縄弘親
イオン液体抽出系におけるカドミウム(II)-8-キノリノール結合クラウンエーテル錯体の分光学的研究
日本分析化学会第 61 年会, 2012. 9.19, 金沢大学角間キャンパス(金沢市)
- ⑨ ○岩崎響子, 平山直紀
三脚型四座配位子による三価金属イオンのキレート抽出
第 72 回分析化学討論会, 2012. 5.19, 鹿児島大学郡元キャンパス(鹿児島市)

- ⑩ ○岡村浩之, 坂江広基, 木谷径治, 平山直紀, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則
イオン液体中におけるユウロピウム(III)キレート溶媒和に関する分光学的研究
第29回希土類討論会, 2012. 5.15, 北海道大学(札幌市)
- ⑪ ○久保栞公二, 渡辺裕子, 横井邦彦, 平山直紀, 國仙久雄
 Schiff塩基- β -ジケトン混合配位子抽出系によるランタノイドイオンの相互分離
第30回溶媒抽出討論会, 2011.11.25, シーガイアコンベンションセンター(宮崎市)
- ⑫ ○加藤由里子, 坂東英寿, 井村久則, 平山直紀,
アルコール性ヒドロキシ基を有する Schiff塩基型キレート抽出剤による銅(II)の抽出挙動
第30回溶媒抽出討論会, 2011.11.25, シーガイアコンベンションセンター(宮崎市)
- ⑬ ○岡村浩之, 下条晃司郎, 平山直紀, 井村久則, 長縄弘親
8-キノリノール結合クラウンエーテルによるイオン液体への金属抽出における分子内協同効果
第30回溶媒抽出討論会, 2011.11.25, シーガイアコンベンションセンター(宮崎市)
- ⑭ ○木村純之, 平山直紀
ピリジンN-オキシド型二座配位子による金属イオンのイオン液体キレート抽出
第27回日本イオン交換研究発表会, 2011.11.25, シーガイアコンベンションセンター(宮崎市)
- ⑮ ○平山直紀, 福嶋 梓, 森田耕太郎, 井村久則
スルホンアミドアニリン型抽出剤による銅(II)のキレート抽出におけるアルコール構造の効果
日本分析化学会第60年会, 2011. 9.16, 名古屋大学東山キャンパス(名古屋市)
- ⑯ ○岡村浩之, 下条晃司郎, 平山直紀, 井村久則, 長縄弘親
8-キノリノール結合クラウンエーテルを用いたイオン液体抽出系の構築と分子内協同効果
日本分析化学会第60年会, 2011. 9.14, 名古屋大学東山キャンパス(名古屋市)
- ⑰ ○Keisuke Morita, Naoki Hirayama, Kotaro Morita and Hisanori Imura
Substoichiometric ion-pair extraction and isotope-dilution determination of boric acid with salicyl alcohol derivatives and organic cations
IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011. 5.23, 国立京都国際会館(京都市)
- ⑱ ○Hiroyuki Okamura, Kojiro Shimojo, Atsushi Ikeda-Ohno, Takumi Saito, Noboru Aoyagi, Naoki Hirayama, Shigeo Umetani, Hisanori Imura and Hirochika Naganawa
Effective extraction of strontium(II) into an ionic liquid by cooperative intramolecular interaction
IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011. 5.23, 国立京都国際会館(京都市)
- ⑲ Keisuke Morita, ○Naoki Hirayama, Kotaro Morita and Hisanori Imura
A task-specific onium salt having 8-hydroxyquinoline structure for chelate extraction of divalent metals to an ionic liquid extraction phase
IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011. 5.23, 国立京都国際会館(京都市)
- ⑳ ○Koji Kubono, Hiroko Watanabe, Syunichi Oshima, Kunihiko Yokoi, Naoki Hirayama and Hisao Kokusen
Mixed-ligand system for the mutual separation of lanthanoids(III) with hexadentate Schiff bases and β -diketone
IUPAC International Congress on Analytical Sciences 2011, 2011. 5.23, 国立京都国際会館(京都市)
- ㉑ ○山下卓弥, 森田耕太郎, 平山直紀, 井村久則
4-イソプロピルトロポロン-1,10-フェナントロリン協同抽出系における溶媒及び共存アニオンの効果と重希土選択性
第28回希土類討論会, 2011. 5.12, タワーホール船堀(東京都)
- ㉒ ○Naoki Hirayama (招待講演)
Ionic liquid chelate extraction system for extraction of metals
2010 International Chemical Congress of

- Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010.12.19,
Convention Center (Honolulu, USA)
- ②③ ○Keiji Kidani, Naoki Hirayama, Kotaro Morita and Hisanori Imura
Solvent effect of ionic liquids on the distribution constant of 2-thenoyltrifluoroacetone and its metal(II) chelates:
2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (PACIFICHEM 2010), 2010.12.16,
Convention Center (Honolulu, USA)
- ②④ ○福嶋 梓, 平山直紀, 森田耕太郎, 井村久則
銅(II)イオンのキレート抽出に及ぼす α -スルホンアミドアニリン型抽出剤の構造効果
第 29 回溶媒抽出討論会, 2010.11.26,
広島大学東広島キャンパス(東広島市)
- ②⑤ ○水野正義, 森田耕太郎, 平山直紀, 井村久則
2-テノイルトリフルオロアセトン-トリオクチルホスフィンオキシド協同効果系を用いるランタノイド(III)の選択的イオン液体抽出
第 29 回溶媒抽出討論会, 2010.11.26,
広島大学東広島キャンパス(東広島市)
- ②⑥ ○岡村浩之, 森田耕太郎, 平山直紀, 下条晃司郎, 長縄弘親, 井村久則
2-テノイルトリフルオロアセトンによるユウロピウム(III)の抽出に対するイオン液体の特異な溶媒効果
第 29 回溶媒抽出討論会, 2010.11.26,
広島大学東広島キャンパス(東広島市)
- ②⑦ ○平山直紀, 榎 沙也香, 渡邊怜子, 森田耕太郎, 井村久則
金属イオン抽出系における架橋型イミンオキシム配位子の多面的利用可能性
日本分析化学会第 59 年会, 2010. 9.16,
東北大学川内北キャンパス(仙台市)
- ②⑧ ○Naoki Hirayama, Kimika Matsuura, Riwa Inaka, Kotaro Morita and Hisanori Imura
Possible use of cyclohexane/water/ionic-liquid triphasic extraction system for separation of iron(II) and iron(III)
The 5th International Conference on Ion Exchange, 2010. 7.19,
The University of Melbourne (Melbourne, Australia)
- ②⑨ ○水野正義, 平山直紀, 森田耕太郎, 井村久則
ランタノイドのイオン液体キレート抽出系におけるトリオクチルホスフィンオキシドの協同効果
第 71 回分析化学討論会, 2010. 5.15,
島根大学松江キャンパス(松江市)
- 〔図書〕(計 2 件)
- ① 平山直紀 他 (日本分析化学編)
丸善出版
改訂 6 版 分析化学便覧
2011, 担当分 672-674
- ② 井村久則, 菊地和也, 平山直紀, 森田耕太郎, 渡會 仁
(日本分析化学編)
共立出版
分析化学実技シリーズ 機器分析編・1
吸光・蛍光分析
2011, 担当分 9-13, 71-112, 139-158
6. 研究組織
- (1) 研究代表者
平山 直紀 (HIRAYAMA NAOKI)
東邦大学・理学部・教授
研究者番号: 20260557
- (2) 研究分担者
なし
- (3) 連携研究者
なし