

PEG-Na₂SO₄ 水性二相系における SN 三重結合を有する λ⁶-スルファンニトリル配位子によるランタノイド(III)の抽出挙動

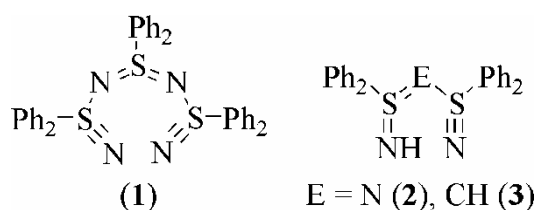
日大生産工 (院) ○高木暁
日大生産工 藤井孝宜・平田光男

1 緒言

近年、環境負荷の少ないクリーンな分離法として有機溶媒を一切用いない水性二相抽出法が注目されている¹⁾。水性二相溶媒抽出法は 2 種類の水溶性高分子、または高分子と無機塩の水溶液によって形成される水相-水相間の分配平衡を利用する液-液抽出法である。

最近、我々は、ポリエチレングリコール (PEG) と硫酸ナトリウム (Na₂SO₄) から形成される水性二相系に以下の SN 三重結合を有する λ⁶-スルファンニトリル化合物を配位子として用い、各種金属イオン (Mn(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Cu(II)、Zn(II)) の抽出、分配挙動について、基礎的な検討を行った。その結果、化合物 **1-3** が、これらの金属の高選択的分離が可能な誘導化試剤として利用できることが示唆された²⁾。

そこで本研究では、化合物 **1**、**2** を希土類金属の高選択的分離が可能な誘導化試剤として利用するため、PEG と Na₂SO₄ から形成される水性二相系に配位子として適用し、希土類金属の抽出、分配挙動について、基礎的な検討を行った。



2 実験

2.1 化合物 **1** の合成

ジフェニルスルフィミドおよび 5 当量のフルオロ(ジフェニル)-λ⁶-スルファンニトリルをアセトニトリルに溶解し、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデセ-7-エン (DBU) を加え、50 °C、18 h かく拌させた。反応を 3% 塩酸溶液で停止させ、ベンゼンにより抽出洗浄を行って副生成物を除去した。得られた化合物 **1** の過塩素酸塩を塩基性イオン交換樹脂 (IRA-410) で処理し、塩化メチレン-エーテルで再結晶を行った。

2.2 化合物 **2** の合成

水素化ナトリウムとジフェニルスルホンジイミンを無水ベンゼンに溶かし、アルゴン雰囲気下で 1 時間還流した。フルオロ(ジフェニル)-λ⁶-スルファンニトリルを無水ベンゼンに溶解させ、反応液に加えた後、24 時間還流した。反応終了後、反応液に 3% HCl を加え、ベンゼンで抽出を行った。得られた化合物 **2** の過塩素酸塩を、塩基性イオン交換 (IRA-410) で処理を行った。溶液を濃縮し、ペンタンで洗浄することで、白色の個体を得た。

2.3 PEG-Na₂SO₄ 水性二相溶媒抽出

50% (w/w)-PEG (average formular weight : 2700-3400)、20% (w/w)-Na₂SO₄ の各水溶液を、10 cm³ 遠沈管にそれぞれ 3.0、6.0 g ずつ採取して二相系を調

Extraction Behavior of Lanthanoides(III) with λ⁶-Sulfanenitrile Ligand Bearing an SN Triple Bond in the PEG-Na₂SO₄ Aqueous Two-Phase System

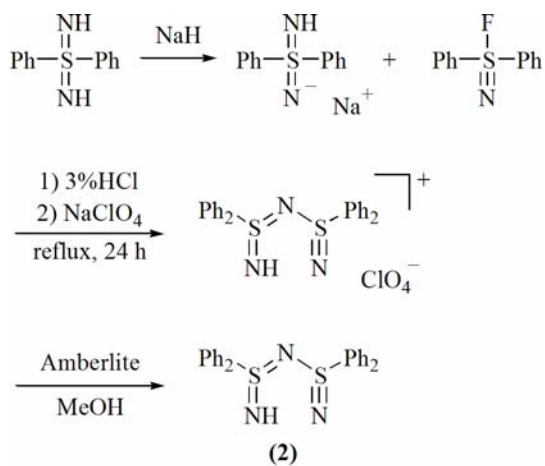
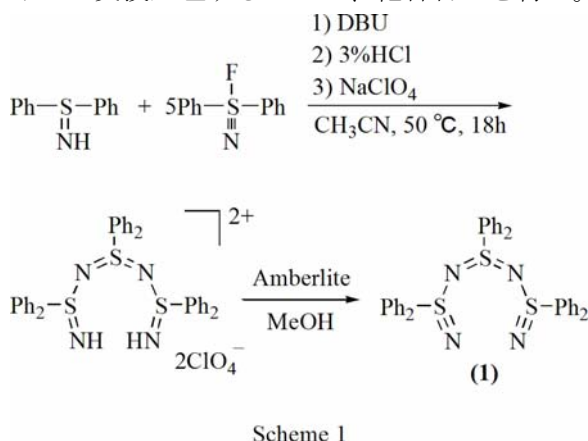
Akira TAKAGI, Takayoshi FUJII, and Mitsuo HIRATA

製した。これに1% (w/w)-H₂SO₄水溶液、又は、pH緩衝液を0.100-0.800 cm³、化合物**1**、又は、**2**を1.23又は、2.08 mg、995 ppmのEu(III)標準液を0.122又は、0.305 cm³、純水をそれぞれ添加し、全重量が10.0 gになるように試料を調製した。この混合溶液を恒温槽で25℃に保ち、15分間振とう、15分間2000 rpmで遠心分離を行った後、再び25℃の恒温槽に浸し、温度一定とした。上相と下相を25 cm³メスフラスコにそれぞれ2.0 g採取し、5 mM-HNO₃水溶液で定容した後、フレイム原子吸光分析法によりEu³⁺の定量を行った。

3 結果および考察

3.1 化合物**1**、**2**の合成

化合物**1**はScheme 1に示した方法でほぼ定量的に、化合物**2**はScheme 2に示した方法でその過塩素酸を61%の収率で、これを塩基性イオン交換処理することで、化合物**2**を得た。



3.2 PEG-Na₂SO₄水性二相溶媒抽出

得られた化合物**1**、**2**を抽出剤として、PEG-Na₂SO₄水性二相系におけるEu³⁺の溶媒抽出実験をFigure 1に示した方法で行った。得られた吸光度から、Eu³⁺の抽出率、分配比を算出した。化合物**1**を抽出剤として用いた場合のEu³⁺の抽出率に対するpHの影響を検討した結果、pH 5-7付近で抽出率が5-70%程度上昇した。酸性側ではほとんど抽出されず、塩基性側になるほど抽出されやすい傾向が見られた。しかし、pHが8以上になると化合物**1**が溶解しにくくなり、抽出率が減少した。

化合物**2**を抽出剤として用いた場合のEu³⁺の抽出実験についても試みたので報告する。

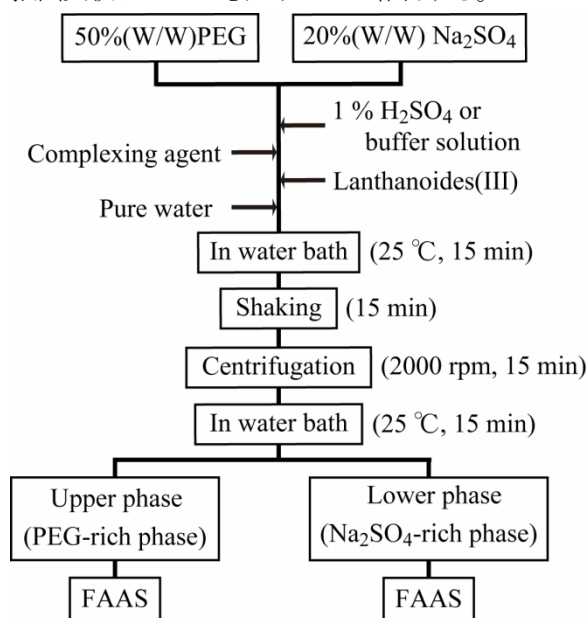


Figure 1. Experimental procedure for aqueous two-phase extraction of Lanthanoides(III)

4 参考文献

- 1) (a) 松原チヨ, ぶんせき, 34 (1999). (b) P. A. Albertsson, *Partition of Cell Particles and Macromolecules Second Edition*, John Wiley & Sons, Inc. New York (1971).
- 2) (a) 望月謙太郎 日本大学大学院修士論文 (2007). (b) 猪又健至 日本大学卒業論文 (2007). (c) 金山 なずな 日本大学卒業論文 (2007).