

PEG-Na₂SO₄水性二相系における スルホニウムβ-ジケチミナト型配位子による金属イオンの抽出挙動

日大生産工（院）○ 望月 謙太郎

日大生産工 藤井 孝宜・平田 光男・齊藤 和憲・渋川 雅美

【緒言】

β-ジケチミナト配位子は、その特異的な配位子構造に由来して様々な機能の発現が期待できることから、非常に興味を持たれている¹⁾。最近我々は、このβ-ジケチミナト骨格にS≡N結合とS=NH結合をドナー部位として組み込んだ新規*N, N*-二座配位子、[イミノ(ジフェニル)λ⁶-スルファニリデンメチル]ジフェニル-λ⁶-スルファンニトリル (**IYS**) の合成に成功した²⁾。本研究では、**IYS**配位子を有価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、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おける、各種金属イオンの抽出分離挙動について検討を行った。

【実験方法】

配位子となる化合物**IYS**の合成は、Scheme 1 に示した方法で行った²⁾。

次に、得られた**IYS**配位子を抽出剤として、PEG-Na₂SO₄水性二相系による各種金属イオンの溶媒抽出の実験を、Figure 1 に示した方法で行った³⁾。まず 50%-PEG (average formular weight : 2700-3400)、20%-Na₂SO₄の各水溶液を混合して二相系を調製し、これに各試薬を所定量添加した。この混合溶液を恒温槽で 25 °C 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 °C の恒温槽に浸した。上相と下相をそれ

Scheme 1

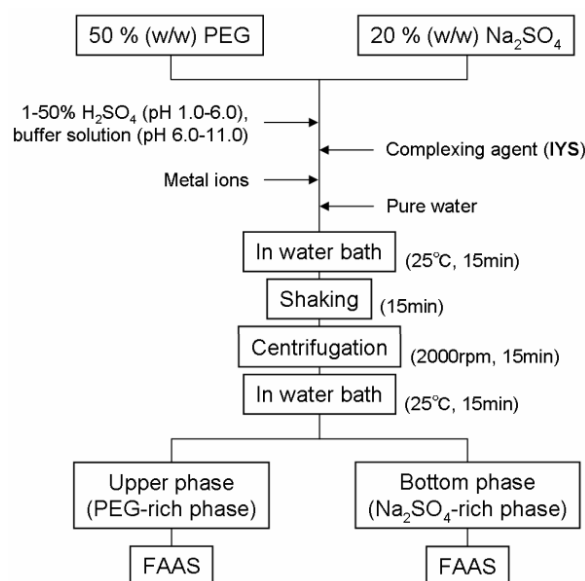
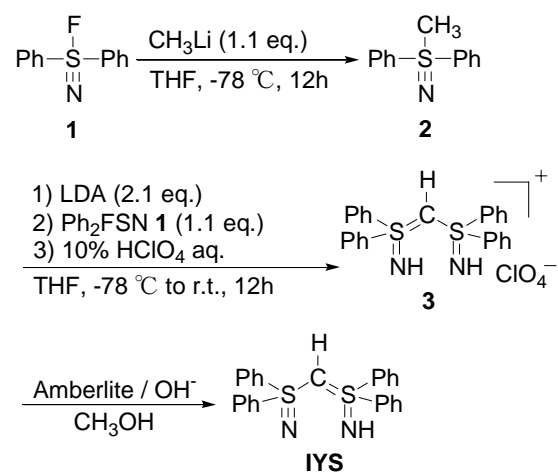


Figure 1. Experimental procedure for aqueous two-phase extraction of metal ions.

ぞれメスフラスコに採取し、5 mM-硝酸で定容した後、フレイム原子吸光分析法により各種金属イオンの定量を行った。

Extraction Behavior of Metal Ions with Sulfonium Diketimide Ligand in the PEG-Na₂SO₄ Aqueous Two-Phase System

Kentaro MOCHIZUKI, Takayoshi FUJII, Mitsuo HIRATA, Kazunori SAITOH and Masami SHIBUKAWA

【結果および考察】

化合物 **1** と CH_3Li を THF 中、 -78°C で反応させ、化合物 **2** を 47 % の収率で得た。さらに化合物 **2** を化合物 **1** と反応させ、化合物 **3** を 66 % の収率で得た。これを塩基性イオン交換樹脂 IRA-410 (OH 型) で処理し、化合物 **IYS** をほぼ定量的に得た (Scheme 1)²⁾。

各種金属イオンの抽出率に対する pH の影響を検討した結果 (Figure 2)、Cu (II) のみ pH 6 付近から抽出されることがわかった。他の金属イオンは酸性側ではほとんど抽出されず、定量的な抽出は全てアルカリ性側で起こることがわかった。酸性領域では、**IYS** 配位子の末端窒素原子へのプロトンの付加反応が、金属イオンとの錯形成反応に比べ、より支配的に起こっていることが考えられる。**IYS** 配位子は pH が 7~9 のそれぞれの領域に

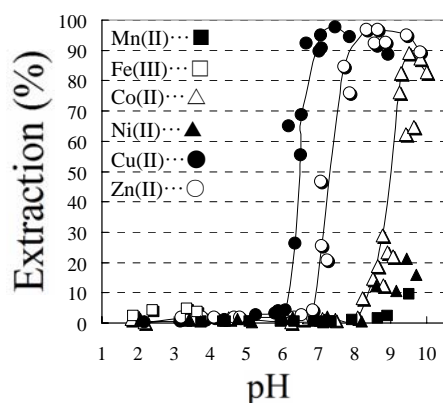


Figure 2. Effect of pH on the extraction of metal ions in the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system.

において、Cu (II)、Zn (II)、Co (II) をほぼ定量的に抽出できることがわかった。この結果から、Cu (II)、Zn (II)、Co (II) を、Mn (II)、Fe (III)、Ni (II) から完全に相互分離できる可能性が示唆された。さらに Figure 3, 4 に示したように、分配比に対する pH、化合物 **IYS** の添加量の影響について検討したところ、抽出された各種金属イオンの **IYS** 錯体の組成比 (金属イオン : **IYS** 配位子) は、Cu (II)、Co (II) 錯体はほぼ同じ 2 : 5、Zn (II) 錯体は 1 : 2 程度であることがわかった。

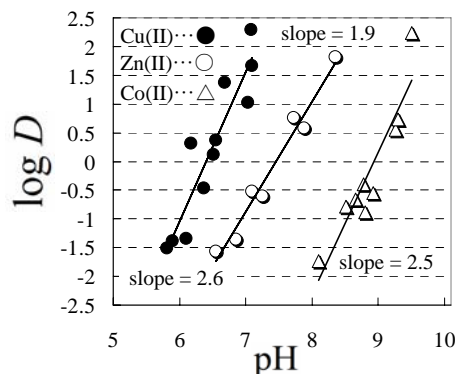


Figure 3. Effect of pH on the distribution ratios of metal ions in the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system.

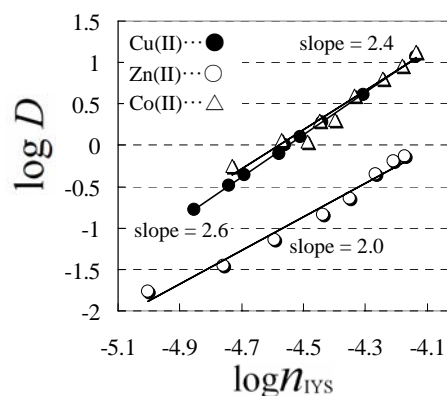


Figure 4. Dependence of distribution ratios of metal ions on amount of **IYS** added to the PEG- Na_2SO_4 aqueous two-phase system.

(Cu (II) : pH 6.4, Zn (II) : pH 7.4, Co (II) : pH 9.3)

【まとめ】

新規な *N,N*-二座配位子である化合物 **IYS** は、金属イオンの抽出剤として利用可能であることがわかった。検討を行った金属イオンの中においては、特に Cu (II)、Zn (II)、Co (II) の抽出に対して有効であることがわかった。

【参考文献】

- 1) Bourget-Merle, L.; Lappert, M. F.; Severn, J. R.: *Chem. Rev.*, **102**, 3031 (2002).
- 2) T. Fujii, T. Ikeda, T. Mikami, T. Suzuki, and T. Yoshimura, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 2576 (2002).
- 3) M. Shibukawa, N. Nakayama, T. Hayashi, D. Shibuya, Y. Endo, S. Kawamura, *Anal. Chim. Acta.*, **427**, 293 (2001).