

- 平成7年度入学 大学院博士後期課程 物質工学専攻 (物質設計工学講座)

氏名 池田 光治

論文題目: 長鎖アルキルフェノール及びポリオキシエチレン系界面活性剤による陽イオン金属錯体の溶媒抽出に関する研究

和文要旨:

溶媒抽出は金属イオンの分離・濃縮及び有用成分の回収等に幅広く利用されている。陽イオン金属錯体の抽出にリン酸トリブチル、アルコールなどの含酸素溶媒を用いた場合、抽出率は他の溶媒を用いる抽出系に比べて著しく増大することが報告されている。これは含酸素溶媒が陽イオン金属錯体に溶媒和することにより抽出を増大するためである。この方法は、核燃料の再処理などの分野で広く実用化されている。

非イオン界面活性剤のポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル(PONPE)はオキシエチレン鎖の平均付加モル数が減少するに従って水への溶解度が著しく低下する。平均付加モル数が2のPONPE-2は水にほとんど不溶であり、水溶液表面に液滴として浮遊する特性を示した。本研究ではPONPE-2を抽出溶媒とする銅(Ⅰ)-ネオクプロイン陽イオン錯体及びカチオン色素の溶媒抽出について検討した。また、フェノール類は水に溶解性を示すため、分析化学的に抽出溶媒として利用されていなかった。PONPE-2の親水部をフェノール性水酸基とするp-ノニルフェノールは水にほとんど不溶であり、水溶液表面に液滴として浮遊する性質を示した。本研究ではクラウンエーテル及びチアクラウンエーテルの金属陽イオン錯体に着目し、鉛(Ⅱ)及びバリウム(Ⅱ)-18-クラウン-6錯体、銅(Ⅱ)-テトラチアクラウン錯体及び銅(Ⅰ)-ネオクプロイン錯体などの濃縮分離法について検討を行った。上記の陽イオン錯体は、イオン対抽出系の溶媒として広く利用されているニトロベンゼン、1,2-ジクロロエタンなどでは、バルクな対イオンを添加しないと全く抽出されないが、抽出溶媒としてp-ノニルフェノールを用いた場合、特にバルクな対イオンを添加しない系においても陽イオン金属錯体を定量的に抽出できることを見出した。このように同一分子内に親水部と疎水部を有し、界面活性を示すタイプの溶媒はイオン対抽出に有効な抽出溶媒であることを見出し、その基礎的な研究を行った。抽出溶媒の親水部が対イオンと相互作用をし、陽イオン化学種の抽出に有効に作用する機構を推論した。本研究は分析化学における溶媒抽出に新しい分野を拓き、実際試料の分析にも広く適用できる可能性があった。

第1章は序論として、これまでに報告されている分析化学におけるフェノール

類と界面活性剤の利用及び含酸素溶媒を用いた溶媒抽出について概観し、本研究の目的及び意義を述べた。

第2章ではポリオキシエチレン系界面活性剤による陽イオン金属錯体及びカチオン色素の溶媒抽出、非イオン界面活性剤による銅(Ⅰ)–ネオクプロイン錯体及びカチオン色素の溶媒抽出について検討し、抽出に及ぼすポリオキシエチレン鎖の効果について考察した。非イオン界面活性剤に抽出される色素の呈色強度は添加する非水溶媒のプロトン受容性及び供与性によって異なる現象を見いだした。この現象を利用して非水溶媒中のアルコールの新しい定量分析法を開発した。

第3章ではp-ニルフェノールによる鉄(Ⅱ)–o-フェナントロリン錯体、銅(Ⅱ)–ネオクプロイン錯体及び鉄(Ⅰ,Ⅱ)–5-Br-PADAP錯体の溶媒抽出について検討した。ニトロベンゼンなどの抽出溶媒を用いた場合、陽イオン錯体の定量的な抽出にはバルクな対イオンを添加する必要がある。一方、p-ニルフェノールを抽出溶媒をした場合、特にバルクな対イオンを添加しない条件でも陽イオン錯体を定量的に抽出できた。抽出の過程において還元反応が進行する場合、p-ニルフェノールが還元性溶媒として作用した。抽出の過程で金属イオンの酸化反応が進行する場合、抽出速度はp-ニルフェノールの還元効果によって著しく遅くなることが確認された。この現象は、金属イオン混合物の新しい速度論的な抽出分離系を構築できる可能性を示していた。

第4章ではp-ニルフェノールによる鉛(Ⅱ)及びバリウム(Ⅱ)–18-クラウン–6錯体の溶媒抽出について検討した。抽出平衡の解析から抽出化学種の組成を求め、金属錯体の抽出定数を算出した。これまでに報告されているイオン対抽出系と比較して、p-ニルフェノールを抽出溶媒とする場合には抽出定数の増大が確認された。

第5章ではp-ニルフェノールによる銅(Ⅰ,Ⅱ)–テトラチアクラウンエーテル錯体の溶媒抽出について検討した。銅(Ⅰ)及び銅(Ⅱ)錯体における抽出挙動の差異を検討し、抽出平衡のデータ解析から、抽出化学種の組成を決定した。

第6章では結論として研究のまとめと今後の展望について考察した。

- Name : Kouji IKEDA

Title : Liquid-liquid extraction of cationic metal complexes with alkyl phenol and non-ionic surfactants.

Abstract

Solvent extraction has widely been employed for the separation and/or preconcentration of metal ions. Extraction systems with a coordinating solvent are classified as ion-pair extraction; tributyl phosphate and tri-n-octyl phosphine oxide are commonly used for the recycle system of

nuclear fuels.

Polyoxyethylene nonylphenyl ether (PONPE) is non-ionic surfactant, the solubility of which decreases with an decrease of the length of polyoxyethylene unit. Thus PONPE-2 possessing two oxyethylene units, is immiscible with water, and suspends on the surface of an aqueous layer as a droplet.

We found that cationic Cu(I) complexes and basic dyes such as Ethyl Violet, Crystal Violet and Malachite Green were quantitatively extracted into the PONPE-2 phase even in the absence of bulky counter anions. The cationic dyes extracted into PONPE-2 showed a remarkable color change when protophilic solvents were added. Based on this phenomena, ethanol in 1,4-dioxane is successfully determined by spectrophotometry.

Phenolic compounds, although known to have coordination ability, have never been used as extraction solvents because of their relatively high solubility in water. As the hydrophobicity of alkylphenol increases with an increase in the length of a substituted alkyl group, p-nonylphenol is insoluble in water and floats on the surface of aqueous solution in the form of droplet. The metal complexes with ferriin, crown and thiocrown ether type ligand can be extracted into p-nonylphenol without the presence of bulky counter anions. We have found that aliphatic carboxylates such as propionate and butyrate act as effective counter anions in the p-nonylphenol extraction system. Thus cationic lead(II)-18C6 complexes were quantitatively extracted from 0.03M sodium butyrate solution. A variety of organic solvents was examined for the effective extraction of lead(II)-18C6 complexes in 0.03M butyrate media. p-Nonylphenol was proved to be the most effective extraction solvent for cationic metal complexes. No lead(II) complex with 18C6 was extracted into nitrobenzene, 1,2-dichloroethane, toluene, carbon tetrachloride, hexane and iso-propyl ether at all. It was found that the reduction and complexation of metal ions proceed preferentially in p-nonylphenol media.