

特異的溶媒抽出試薬*

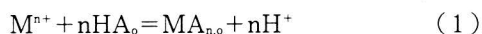
梅谷重夫**

1. はじめに

分析化学における分離法として溶媒抽出、クロマトグラフィー、イオン交換、膜輸送等が代表的な手法であるが、いずれも物質の2相間分配を基礎としている。とりわけ溶媒抽出法は、他の手法の原点と言ってよいであろう。溶媒抽出法の発展が、他の手法の新しい展開を促してきた。微量金属イオンの検出法は、多くは物理的原理に基づくものであるが、多量の共存物質からの目的成分の分離、検出可能な濃度への濃縮には溶媒抽出法に代表される化学的手法が必須である。溶媒抽出法は分析化学の分野から発展してきたものであるが、工業的規模でのレアメタルの湿式精錬、核燃料サイクル、放射性廃棄物処理における分離、濃縮法としても発展してきた。2002年3月にケープタウンで開催された国際溶媒抽出会議 (ISEC2002) でも、最も発表件数が多かったのは、ラージスケールでの応用例であった。現在でも、新しい分子認識試薬の設計、液・液界面での物質の挙動、超臨界二酸化炭素等の新しい溶媒系の開発等、多くの魅力ある研究がなされている。筆者の最近の研究例として、高選択的な認識・分離機能を有する配位子の分子設計について紹介させていただく。

2. アシルピラゾロン、アシルイソキサゾロン

有機相中の抽出試薬 (HA) による水相中の金属イオン (M^{n+}) の抽出平衡は次のように書くことができる。



ここで添え字の o は有機相中の化学種であることを表している。本論文では (1) 式が成立するこ

とは pH および HA の濃度の効果を検証することにより確認された。抽出平衡定数 (K_{ex}) は (2) 式により定義され、金属イオンの分配比 D ($[MA_{n,o}]_o / [M^{n+}]_w$) を用いて (3) 式が導かれる。

$$K_{ex} = [MA_{n,o}]_o [H^+]^n / [M^{n+}]_w [HA]_o^n \\ = D [H^+]^n / [HA]_o^n \quad (2)$$

$$\log K_{ex} = \log D - n \text{pH} - n \log [HA]_o \quad (3)$$

また2つの金属イオン ($M1^{n+}$, $M2^{n+}$) の分離係数 (SF) は次のように抽出平衡定数の対数の差として定義される。

$$SF_{M1/M2} = | \log K_{ex,M1} - \log K_{ex,M2} | \quad (4)$$

アシルピラゾロン類は β -ジケトン類似の構造を有する酸素配位の配位子である。1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン (HPMBP) の pK_a 値は3.92 [1] であり、代表的な β -ジケトン型溶媒抽出試薬であるテノイルトリフルオロアセトンの pK_a 値が6.23であることから分かるように、その強い酸性によって特徴づけられる。強い電子吸引性の CF_3 基を有する1-フェニル-3-メチル-4-トリフルオロアセチル-5-ピラゾロン (HPMTFP) の pK_a 値は2.56 [1] である。酸性が強いこと、疎水性が大きいことにより多くの金属イオンを酸性領域から定量的に抽出できる。アシルピラゾロン類は Jensen の方法 [2] により、1-アリル-3-メチル-5-ピラゾロンと相当する酸ハロゲン化物、あるいはパーフルオロカルボン酸無水物から容易に合成することができる。多種多様な酸ハロゲン化物が市販されており、またカルボン酸誘導体からも容易に酸ハロゲン化できることから、多彩な分子設計が可能である。1位のフェニル基、4位のベンゾイル基上にメチル、塩素、ニトロ基等を導

*第152回京都化学者クラブ例会 (2003年2月1日) 講演

**京都大学化学研究所 〒611-0011 宇治市五ヶ庄

入したアシルピラズロン誘導体が合成され、その pK_a 値が測定された[3]。それぞれの pK_a 値と Hammett の σ 値に直線関係が見いだされた。また Eu^{3+} のベンゼンへの溶媒抽出定数 (K_{ex}) が測定され、それぞれの pK_a 値と $\log K_{ex}$ 値に直線関係が見いだされ、酸性の強いものほど、よく Eu^{3+} を抽出することが確認された。アシルピラズロン類はきわめて強力な抽出試薬であり、トリオクテルホスフィンオキサイド (TOPO) との協同効果により、従来定量的な抽出が困難とされてきたアルカリ土類金属イオン[4]に加え、アルカリ金属イオンのリチウム[5, 6]も容易に抽出される。アシルイソキサゾロン類はさらに強酸性の試薬であり、3-フェニル-4-ベンゾイル-5-イソキサゾロン (HPBI) の pK_a 値は1.23である[7]。アパタイト鉱物中の Th、U を ICP あるいは ICP-MS で定量する際には共存する大量のカルシウムが妨害元素となるため、これから分離することが必要である。リン酸カルシウムとして沈殿しない酸性領域からの Th、U の抽出に HPMTFP、HPBI が利用された[8-11]。

アシルピラズロン類、アシルイソキサゾロン類は強力な抽出試薬であるが、選択性において優れているとは言えない。図1にクロロホルムへの希土類金属イオンの抽出選択性 (SF) を La^{3+} と Yb^{3+} の抽出定数の対数の差として示した。代表的な β -ジケトンである HTTA の SF が3.79であるのに対して HPMBP では2.94、HPBI では1.47と非常に選択性が悪くなっている。HPMBP、HPBI は構造的にもよく似ているのに、何故選択性に大きな差があるのか、分子設計において重要な疑問である。図1の配位子はいずれも β -ジケトンないしその類縁体である。2個の配位酸素原子を持っているが、その距離を半経験的分子軌道法 (MNDO/H) で計算した。MNDO/H は MNDO 法の改良版で、水素結合を考慮したものである。HTTA では2個の配位酸素間距離は2.50 Å であるが HPMBP ではそれより長く2.66 Å、HPBI ではさらに長く2.96 Å であった。2個の酸素原子が金属イオンと反応するのであるから、そのジオメトリーが選択性に大きな影響を及ぼすと考えられる。希土類金属イオンのようにそのイオン半径を認識する場合には特に大きな効果があるであろう。

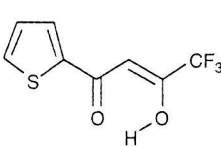
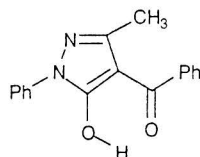
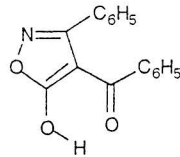
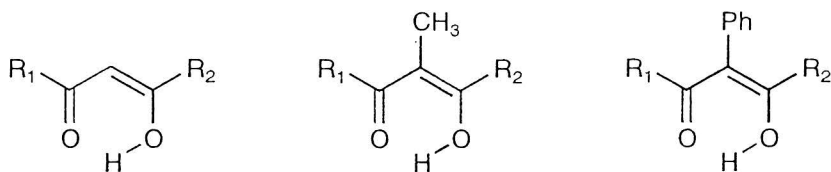
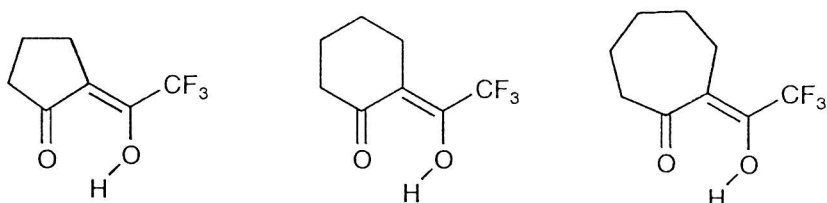
	HTTA	HPMBP	HPBI
			
O-O distance (Å)	2.50	2.66	2.96
pK_a	6.23	3.92	1.23
SF ($\log [K_{ex}(\text{Yb})/K_{ex}(\text{La})]$)	3.79	2.94	1.47

図1 代表的な β -ジケトン類の配位酸素間距離、 pK_a および希土類金属イオンに対する抽出選択性

α -Substituted β -diketones



Cycloalkanones



Acylpyrazolones

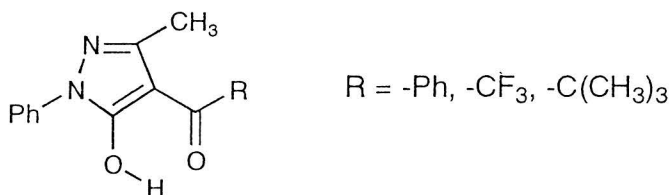


図2 β -ジケトン類の配位酸素原子のジオメトリーの制御

3. 配位原子のジオメトリー制御

配位子特に β -ジケトン類の配位原子のジオメトリーを制御する分子設計の手法を図2に示した。第一の方法は β -ジケトンの α 位への置換基の導入である[12-14]。導入された置換基と β -ジケトンの末端基間の立体的反発により2個の配位酸素間距離は小さくなる。 β -ジケトンにはケト-エノール平衡があり、エノール型が配位子として働くことが知られている。 α 位のメチル、臭素基はケト型を増加させるが、フェニル基は平衡を大きくエノール型に傾け有利に作用する。第二の方法は環構造の導入である。幾何学的に分かるように5員

環を有するものが最も配位酸素間距離が長く、環が大きくなると短くなる[15, 16]。第三の方法はアシルピラゾロンの R へのバルキーな置換基の導入である[17]。ピラゾロン環の3位のメチル基との立体的反発により配位原子間距離を短くすることができる。

4位にバルキーなアシル基を有する4種類のアシルピラゾロンの配位酸素間距離をMNDO/Hにより計算し、表1にまとめた。予想通り R が高くなるに従って酸素間距離は短くなった。アシルピラゾロン類は β -ジケトン類縁体(HA)で、分子内水素結合を有し、水相中でプロトンを放出し

てA⁻となり、金属イオンとキレート錯体を生成する。A⁻を平面に固定して計算したところ、やはりRが高くなるに従って酸素間距離は短くなった。図3にこれらアシルピラズロン類を含むβ-ジケトン類による希土類金属イオン(La/Yb間)の抽出選択性(SF)を計算により求められた配位酸素間距離に対してプロットした。丸はクロロホル

ム、菱形はベンゼンへの抽出を表す。クロロホルムへの抽出では、HPBIを含む7種の抽出試薬において配位酸素間距離が短くなるほど抽出選択性が高くなるという明確な傾向が見られた。HPMT FPはHPMBPよりずっと強酸性であり抽出平衡定数も大きく異なっているが、配位酸素間距離はほぼ同じで選択性も似通っている。

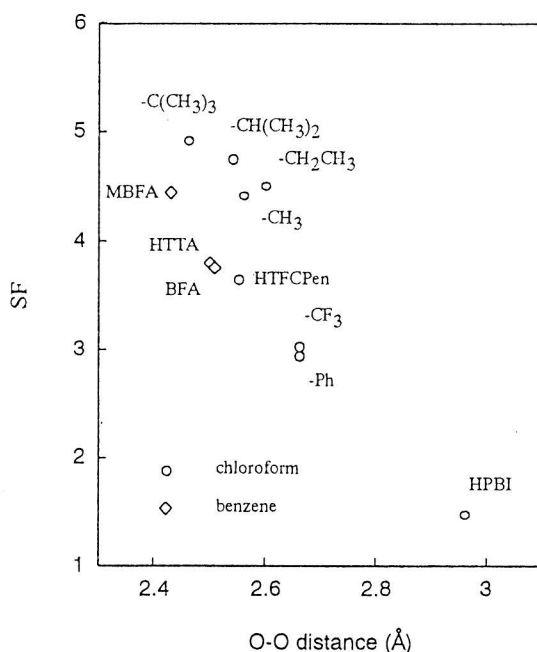


図3 希土類金属イオンの抽出選択性と配位子の配位酸素間距離との相関

表1 希土類金属イオンの抽出に用いられたアシルピラズロン類

-R	-CH ₃	-CH ₂ CH ₃	-CH(CH ₃) ₂	-CH(CH ₃) ₃
O-O distance (Å) ^a				
HA	2.60	2.56	2.54	2.48
A ^{-b}	3.05	3.00	2.98	2.89
LiA	2.94	2.92	2.90	2.89
¹ H-NMR (-OH, ppm)	—	—	—	14.9
pK _a	3.94	4.15	4.18	4.26

^a Obtained by MNDO/H. ^b Fixed at planar.

またベンゼンへの抽出でも3種の配位子で範囲は狭いが同様の傾向が見られた。

アシルピラゾロン類 (β -ジケトン類) は水相中でプロトンを放出してA-となり、金属イオンとキレートを生じ、これは無電価で疎水的であるので有機相へ移動(抽出)する。この錯生成反応が選択性を決定する過程であると考えられている。希土類金属イオンはランタニド収縮として知られているように原子番号が大きいほどイオン半径は小さくなり、よく抽出される。すなわち酸性側から抽出される。希土類金属の β -ジケトン錯体のX線構造解析のデータによれば、錯体内では β -ジケトンは平面状で配位酸素間距離はおおよそ 2.7\AA 程度である。A⁻のそれは 2.7\AA より長く、A⁻は錯生成する際に2個の酸素の位置を縮めるためのエネルギーが必要である。小さい金属イオンは電荷密度が大きく錯生成に有利であるが、金属イオン半径が小さいほどA⁻の構造を変化させるエネルギーが大きくなり、この二つは相殺され選択性の低下につながる。配位酸素間距離の短い配位子では、A⁻の構造変化に必要なエネルギーが小さく、選択性の低下に対する寄与は小さいと考えられる。

配位原子のジオメトリーが選択性に顕著に現れた例を、13族金属イオン (Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+}) の抽出に見ることができる。ここではアセチルアセトン(AA)、ベンゾイルアセトン(BA)の α 位

にフェニル基を導入したフェニルアセチルアセトン(PhAA)、フェニルベンゾイルアセトン(PhBA)が使われた。表2に見られるように、 α 位にフェニル基を導入することにより配位酸素間距離が短くなっている。ここでは分子内水素結合のエネルギーがMNDO/Hで計算された。エノールプロトンの¹H-NMRケミカルシフトは α 位へのフェニル基の導入により、低磁場側にシフトしており、分光学的にも配位酸素のジオメトリーの変化が確認された。 Al^{3+} は In^{3+} よりはるかに小さい金属イオンあり、通常キレート試薬により $\text{Al}^{3+} > \text{In}^{3+}$ の順に抽出される。実際0.1MのBAによるベンゼンへの抽出ではpH4付近で両者共に定量的に抽出された。一方、PhAA、PhBAでは Al^{3+} はBAに比べてややアルカリ側で抽出されるが、 In^{3+} は全く抽出されなかった(図4)。この劇的な変化は単にフェニル基の導入による $\text{p}K_a$ の変化では説明できない。AA、HTTAのAl、In錯体のX線構造解析のデータによれば、錯体内の配位子の配位酸素間距離はAl錯体では約 2.7\AA であり、多くの金属の β -ジケトン錯体でもほぼ同様の距離である。一方In錯体のそれは約 2.9\AA と非常に大きな値である。配位子は In^{3+} と錯生成する際にはその配位酸素間を広くしなければならない。PhAA、PhBAでは α 位のフェニル基が妨害となり、錯生成を困難にしていると考えられる。

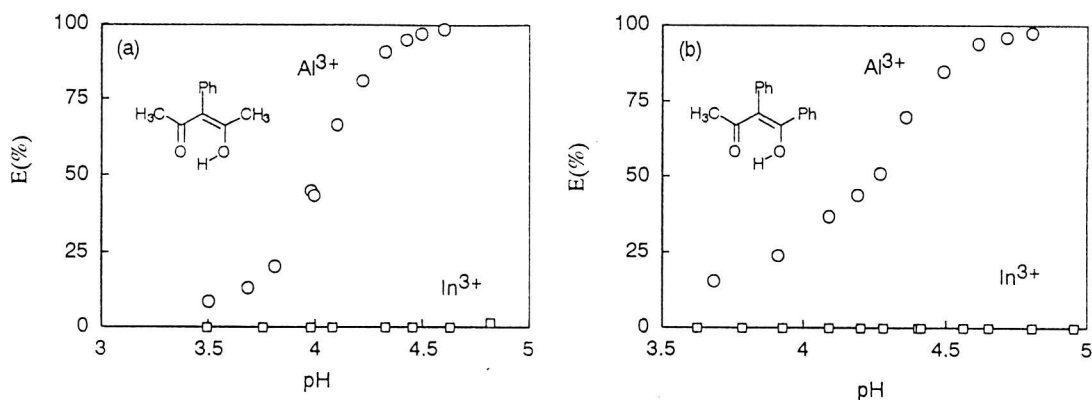


図4 PhAA、PhBAによる Al^{3+} 、 In^{3+} の抽出

表 2 AA、PhAA、PhBA の比較

-R	AA	PhAA	BA	PhBA
O-O distance (Å) ^a				
HA	2.50	2.44	2.51	2.44
A ^{-b}	3.09	2.83	3.10	2.84
LiA	2.92	2.76	2.92	2.77
E _{OH} (kcal/mol) ^a	15.67	18.53	15.18	18.09
¹ H-NMR (-OH, ppm)	15.44	16.67	16.15	17.39
pK _a ^c	12.65	12.85	12.66	12.90

^a MNDO/H. ^b fixed at planar.

^c measured in 1,4-dioxane/H₂O (75:25 v/v) . [NaClO₄] = 0.1M.

4. 錯体内配位子間接触

2-メチルオキシンはAl³⁺とは反応しない特異的試薬として知られている。Al³⁺はオキシンは1:3の錯体を容易に生成し沈殿するか、有機相へ抽出される。2-メチルオキシンは1:2の錯体は生成するが、3つ目はAl³⁺のイオン半径が小さいために配位子相互の立体障害により配位できないと考えられている。配位子間接触を利用した、特異的配位子の分子設計を行った。ここでは表3のように5種類のアシルピラゾロン類が用いられた。ベンゾイル、ナフトイル、ピラゾロンは配位酸素間距離がほぼ同じである。HPMPiPは高いピバロイル基を有するとともに、配位酸素間距離が小さいことが特徴である。図5にHPMPiPを除く4種類のアシルピラゾロン類による13族金属イオン(Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺)の溶媒抽出挙動をまとめた。イオン半径はAl³⁺<Ga³⁺<In³⁺の順であるにも関わらずGa³⁺、In³⁺の抽出挙動はよく似ており、Al³⁺はpHの高い領域で抽出された。アシルピラゾロン自体が高高い配位子であるために、配位子間の立体反発が生じており、イオン半径の小さなAl³⁺の抽出が阻害されていると考えられる。Al³⁺はアセチル、ベンゾイル、ピバロイルのよう

にアシル基が高高くなるにつれて抽出は悪くなっており、配位子間接触の効果が明確に見られている。この効果はGa³⁺にも見られ、イオン半径の大きなIn³⁺と同程度のpH領域から抽出され、やはりアシル基が高高くなるにつれて抽出は悪くなっている。In³⁺では最早そのような効果は見られない。従って、ナフトイル、ピラゾロンを用いることによりAl³⁺をGa³⁺、In³⁺から一回の抽出操作により定量的に分離することができる。次にHPMPiPによる13族金属イオンの抽出を行った(図6)。アシルピラゾロン自身のかさ高さのためここでもAl³⁺はGa³⁺よりずっと高pH領域で抽出されている。ここで特徴的なことは前節で述べた配位酸素間距離の効果によりIn³⁺の抽出が阻害され、Al³⁺に近づいていることである。このためHPMPiPを用いることによりGa³⁺をAl³⁺、In³⁺から一回の抽出操作により定量的に分離できるようになった(表4)。このように配位原子のジオメトリの制御、配位子間接触の効果を考慮することにより、13族金属イオンに対して特異的な配位子の分子設計を行うことが可能であることが示された。

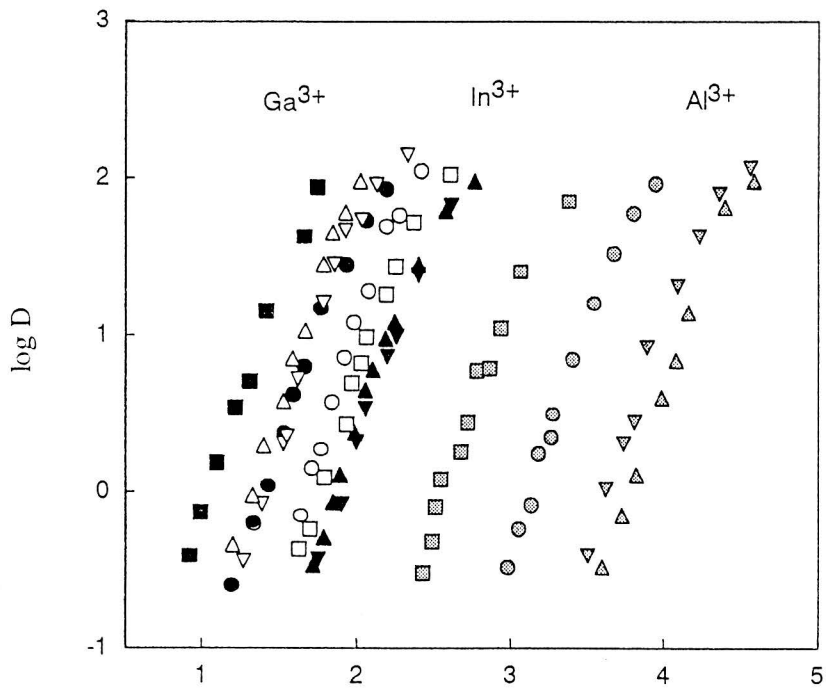


図5 アシルピラゾロン類による Al^{3+} (灰)、 Ga^{3+} (黒)、 In^{3+} (白) の抽出。
 HPMAP (□)、HPMBP (○)、HPM1NP (▽)、HPM2NP (△)。

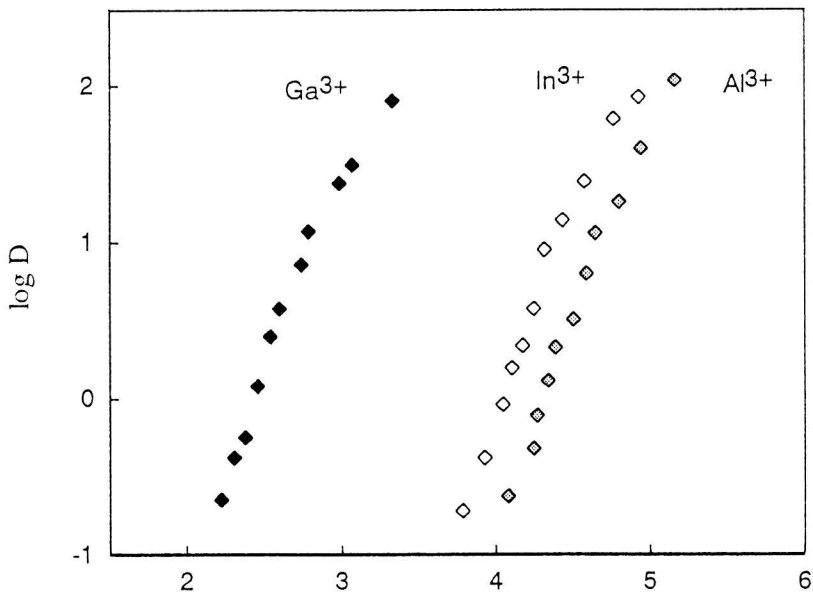


図6 HPMPiP による Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} の抽出

表3 Al³⁺、Ga³⁺、In³⁺の抽出に用いられたアシルピラゾロン類

	HPMAP	HPMBP	HPM1NP	HPM2NP	HPMPiP
R	-CH ₃	-Ph	-1-Naph	-2-Naph	-C(CH ₃) ₃
O-O distance (Å) ^a					
HA	2.60	2.65	2.64	2.65	2.46
A ^{-b}	3.04	3.06	3.06	3.06	2.84
E _{OH} (kcal/mol) ^a	13.74	12.43	12.64	12.40	18.38
¹ H-NMR (-OH, ppm)	—	—	—	—	14.9
pK _a	3.94	3.92	—	4.13	4.26

^a Obtained by MNDO/H. ^b Fixed at planar.

表4 β-ジケトン類による13属金属イオンの分離 (SF)^a

	Al/Ga	Al/In	Ga/In
AA ^b	0.97	0.72	1.69
BA	0.30	0.57	0.87
HTTA ^b	—	0.89	—
HPMAP	4.56	2.42	2.14
HPMBP	5.21	4.43	0.78
HPM1NP	5.77	7.41	1.64
HPM2NP	5.18	6.68	1.50
HPMPiP	5.62	0.80	4.82

^a SF_{M1/M2} = | logK_{ex, M1} - logK_{ex, M2} |

^b Taken from J. Stry, "The Solvent Extraction of Metal Chelates", Pergamon Press, London, 1964.

4. まとめ

溶媒抽出法は簡便であり、かつ高選択的な分離法であるが、近年有機溶媒の環境への悪影響が懸念され、使用が制限されるようになった。超臨界二酸化炭素等の新しい溶媒が注目を集めている。また、有機溶媒を使わない固相抽出法は、既に環境分析では広く使われているが、選択性において十分ではない。多くの課題を克服する新展開が期待される。

- [1] S. Umetani and M. Matsui, "Liquid-Liquid Distribution of 4-Acyl-3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolones and Their Zinc Complexes", *Bull. Chem. Soc. Japan*, **56**, 3426-3429 (1983).
- [2] B. Jensen, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 1668 (1959).
- [3] S. Umetani, M. Matsui, J. Toei and T. Shigematsu, "The Solvent Extraction of Europium and Barium with 1-Aryl-3-methyl-4-acyl-5-pyrazolones", *Anal. Chim. Acta*, **113**, 315-321 (1980).
- [4] S. Umetani, K. Sasayama and M. Matsui, "Solvent Extraction of Alkaline Earth Metals and Lithium with 1-Aryl-3-methyl-4-acylpyrazol-5-ones and Trioctylphosphine Oxide", *Anal. Chim. Acta*, **134**, 327-331 (1982).
- [5] S. Umetani, K. Maeda, S. Kihara and M. Matsui, "Solvent Extraction of Lithium and Sodium with 4-Benzoyl or 4-Perfluoroacyl-5-pyrazolone and TOPO", *Talanta*, **34**, 779-782 (1987).
- [6] H. Mukai, S. Miyazaki, S. Umetani, S. Kihara and M. Matsui, "Synergic Liquid / Liquid Extraction of Lithium and Sodium with 4-Acyl-5-pyrazolones with Bulky Substituents and Tri-n-octylphosphine Oxide", *Anal. Chim. Acta*, **220**, 111-117 (1989).
- [7] Q. T. H. Le, S. Umetani, H. Takahara and M. Matsui, "Liquid-Liquid Extraction of Lanthanides with a Highly Acidic Extractant, 3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone, in the Presence or Absence of Tri-n-octylphosphine Oxide", *Anal. Chim. Acta*, **272**, 293-299 (1993).
- [8] O. Fujino, M. Matsui, S. Umetani and K. Hiraki, "Determination of Thorium in Phosphate Minerals by Solvent Extraction-ICP Atomic Emission Spectrometry (in Japanese)", *Nippon Kagaku Kaishi*, 39-44 (1989).
- [9] O. Fujino, S. Umetani and M. Matsui, "Determination of Uranium in Apatite Minerals by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry after Solvent Extraction and Separation with 3-Phenyl-4-benzoyl-5-isoxazolone into Diisobutyl Ketone", *Anal. Chim. Acta*, **296**, 63-68 (1994).
- [10] O. Fujino, S. Umetani, M. Matsui, S. Nishida, K. Sanada and K. Orimi, "Determination of Rare Earth Elements, Uranium and Thorium in Apatite Minerals by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. (in Japanese)", *Nippon Kagaku Kaishi*, 650-655 (1996).
- [11] O. Fujino, S. Umetani, E. Ueno, K. Shigeta and T. Matsuda, "Determination of Uranium and Thorium in Apatite Minerals by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry with Solvent Ex-