

in situ 抽出剤生成法の誕生から将来展望まで

藤 永 薫*

1. はじめに

in situ 抽出剤生成法とは、金属イオンのキレート抽出法の1法であり、かいつまんで説明すると、反応試薬を含む有機層を金属イオン水溶液と振り混ぜると抽出操作中に化学反応によって系中でキレート抽出剤が生成し、金属イオンがキレート錯体を形成して有機層に抽出される、という手法である。イソアミルキサントゲン酸生成系、ジエチルジチオカルバミン酸生成系、ピロリジンジチオカルバミン酸生成系、アントラセンメチルキサントゲン酸生成系およびサリチルアルドキシム生成系については、先の講演会でそれらの抽出機構と抽出例を紹介した¹⁾。

ここでは、in situ 抽出剤生成法開発に至った経緯と将来展望について述べる。本法を着想したのは、PSGC法(硫化熱分解ガスクロマトグラフィー, Pyrolytic Sulfurization Gas Chromatography の略)の開発研究において、多数の含金属有機化合物を合成した経験に基づいている。PSGC法は有機元素分析法の一つで、1回の分析からC, H, O, Nの組成比が同時に決定できる特徴を有している。有機元素分析法(CHN分析法ともいう)は化合物の組成決定に使われており、C, H, N比の測定値と理論値との差が $\pm 0.3\%$ に収まるのが厳格に求められている。PSGC法が既存の有機元素分析法と同等の分析精度を有しているか否かの評価は、同一試料をPSGC法と既存のCHN分析法で分析し、その測定値間の乖離の大小で検討が進められた。市販の多くの有機化合物は、上記の誤差 $\pm 0.3\%$ という条件を満たす純度のものは少なく、含金属有機化合物については多くを合成し、京都大学薬学部元素分析センターにてCHN分析を行っ

て、純度を確認した後に分析に用いた。この経験に基づいて、in situ 抽出剤生成法が開発された。

2. PSGC 法

ここで、いささか蛇足になるが、PSGC法について初めて耳にされる方も多いと思うので、簡単に紹介する。

既存のCHN分析法が酸素(O_2)燃焼法に基づいているのに対して、PSGC法では燃焼剤にイオウ(S)を用いている。従って、CHN分析法では原理的にOを測定できないのに対して、PSGC法では、有機化合物中のHからは水(H_2O)と硫化水素(H_2S)が、Cから二硫化炭素(CS_2)、一酸化炭素(CO)、二酸化炭素(CO_2)、硫化カルボニル(COS)が、Nから窒素(N_2)、OからCO、 CO_2 、COS、二酸化硫黄(SO_2)が生成することから、C, H, O, N比が同時に決定できる。

イオウ燃焼法はHaraらによって始められ、最初は開放系の燃焼管を二つの電気炉で加熱して、試料をヘリウム(He)雰囲気下で硫化熱分解反応させる方式で行われた。実験装置を図1に示す。

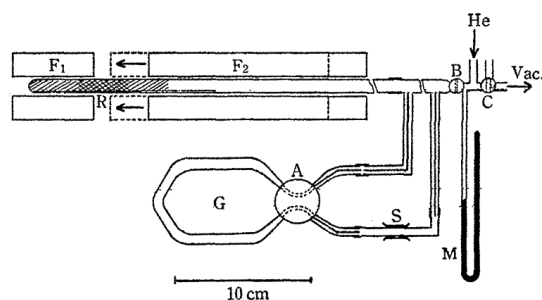


Fig. 1. Apparatus.
 F₁, F₂: Electric furnace, G: Gas sampler,
 S: Stroke pump, M: Manometer,
 R: Reaction tube

図1. 実験装置²⁾

*金沢工業大学客員教授

図中の反応管 R 底部に試料と S を入れて、系中を He 置換した後に電気炉 F₁ と F₂ を操作して硫化熱分解反応させて、生成ガスをガスサンプル

表 1. アミノ酸の分析結果²⁾

Compound	Formula	
	Theoretical	Found
L-Alanine	NC ₃ H ₇ CO ₂	N _{0.8} C _{1.8} H _{6.0} CO ₂
L-Aspartic acid	NC ₂ H ₇ (CO ₂) ₂ (N _{0.4} CH _{3.5} CO ₂)	N _{0.6} C _{1.3} H _{3.5} CO ₂
L-Glutamic acid	NC ₃ H ₉ (CO ₂) ₂ (N _{0.5} C _{1.5} H _{4.5} CO ₂)	N _{0.5} C _{1.7} H _{4.6} CO ₂
L-Valine	NC ₄ H ₁₁ CO ₂	N _{1.2} C _{4.4} H _{11.4} CO ₂
L-Isoleucine	NC ₆ H ₁₃ CO ₂	N _{1.1} C _{5.4} H _{12.7} CO ₂
L-Cystine	N ₂ C ₆ H ₁₂ S ₂ (CO ₂) ₂ (NC ₃ H ₆ SCO ₂)	N _{0.9} C _{1.5} H _{3.3} CO ₂
L-Cysteine-HCl	NC ₂ H ₅ SCO ₂ ·HCl	N _{1.0} C _{1.6} H _{5.0} CO ₂
L-Lysine-HCl	N ₂ C ₈ H ₁₄ CO ₂ ·HCl	N _{1.3} C _{5.1} H _{14.3} CO ₂
L-Phenylalanine	NC ₈ H ₁₁ CO ₂	N _{0.8} C _{7.8} H _{10.9} CO ₂
L-Leucine	NC ₅ H ₁₃ CO ₂	N _{1.1} C _{5.3} H _{12.7} CO ₂

ラー G に採取して、ガスクロマトグラフ (GC) 分析する。反応生成物の CO₂, H₂S, N₂ のピーク面積値から CO₂ を基準として元素比を算出した。アミノ酸の分析結果を表 1 に示す。これは、アミノ酸のカルボキシル基を基準にしているものの、有機化合物中の C, H, O, N 比が 1 回の分析結果から同時に決定された最初の報告例である。しかし、この研究では開放系の反応装置を用いているために、試料と S を十分に反応させることが難しく、結果としてアミノ酸以外の有機化合物では定量的な結果が得られなかった。

その後、著者らによって硫化熱分解反応を石英封管中で行う方式に改良されたことによって、イ

表 2. 含金属有機化合物の組成決定⁴⁾

Sample	C (wt%)			H (wt%)			O (wt%)			N (wt%)		
	Calcd	Exptl	Error	Calcd	Exptl	Error	Calcd	Exptl	Error	Calcd	Exptl	Error
Lithium butanoate C ₄ H ₇ COOLi	55.16	55.08	-0.08	8.10	8.30	+0.20	36.74	36.62	-0.12			
Lithium hexanoate C ₆ H ₁₁ COOLi	62.58	62.63	+0.05	9.63	9.65	+0.02	27.79	27.72	-0.07			
Lithium octanoate C ₈ H ₁₅ COOLi	67.10	67.34	+0.24	10.56	10.23	-0.33	22.34	22.43	+0.09			
Lithium decanoate C ₁₀ H ₁₉ COOLi	70.18	70.13	-0.05	11.19	11.18	-0.01	18.63	18.68	+0.05			
(2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamino)potassium KN[C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃] ₂	32.89	32.91	+0.02	0.92	1.00	+0.08	43.81	43.73	-0.08	22.37	22.36	-0.01
(2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamino)rubidium RbN[C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃] ₂	32.89	32.99	+0.10	0.92	1.05	+0.13	43.81	43.67	-0.14	22.37	22.29	-0.08
(2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylamino)cesium CsN[C ₆ H ₃ (NO ₂) ₃] ₂	32.89	32.98	+0.09	0.92	0.98	+0.06	43.81	43.63	-0.18	22.37	22.41	+0.04
Bis(2-methyl-8-quinolinolato)beryllium(II) Be(C ₁₀ H ₈ ON) ₂	75.93	80.96	+5.03	5.10	4.81	-0.29	10.11	5.60	-4.51	8.85	8.63	-0.22
Bis(N,N'-disalicylidene-ethylenediaminato)cerium(IV) [Ce(C ₁₆ H ₁₄ O ₈ N ₂) ₂]	72.17	71.92	-0.25	5.30	5.33	+0.03	12.01	12.17	+0.16	10.52	10.58	+0.06
Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)praseodymium(III) Pr(C ₁₁ H ₁₉ O ₃) ₃	72.09	72.33	+0.24	10.45	10.30	-0.15	17.46	17.37	-0.09			
Tris(2,2,6,6-tetramethyl-3,5-heptanedionato)europium(III) Eu(C ₁₁ H ₁₉ O ₃) ₃	72.09	72.05	-0.04	10.45	10.41	-0.04	17.46	17.54	+0.08			
Tetrakis(8-quinolinolato)thorium(IV) Th(C ₈ H ₆ ON) ₄	74.99	77.56	+2.57	4.19	4.18	-0.01	11.10	9.02	-2.08	9.72	9.24	-0.48
Tetrakis(mandelato)zirconium(IV) Zr(C ₈ H ₈ O ₃) ₄	63.15	69.57	+6.42	5.30	4.62	-0.68	31.55	25.81	-5.74			
Tetrakis(mandelato)hafnium(IV) Hf(C ₈ H ₈ O ₃) ₄	63.15	69.21	+6.06	5.30	4.61	-0.69	31.55	26.18	-5.37			
Tetrakis(8-quinolinolato)hafnium(IV) Hf(C ₈ H ₆ ON) ₄	74.99	80.53	+5.54	4.19	3.78	-0.41	11.10	6.25	-4.85	9.72	9.44	-0.28
Trioxotetrakis(8-quinolinolato)divanadium(V) V ₂ O ₅ (C ₈ H ₆ ON) ₄	69.23	71.45	+2.22	3.87	3.52	-0.35	17.93	16.44	-1.49	8.97	8.58	-0.39
Oxotris(8-quinolinolato)niobium(V) NbO(C ₈ H ₆ ON) ₃	72.31	72.02	-0.29	4.05	4.04	-0.01	14.27	14.28	+0.01	9.37	9.66	+0.29
Tris(2,4-pentanedionato)rhodium(III) [Rh(C ₅ H ₇ O ₂) ₃]	60.59	60.78	+0.19	7.12	7.01	-0.11	32.29	32.21	-0.08			

オウによる試料の燃焼が完全に行えるようになり、分析精度が著しく向上した。例えば、代表的な難燃性物質であるコレステロールについても良い結果が得られており、反応が定量的に進行している事が明らかにされた³⁾。次いで、C, H, O, N 以外の 54 種類のヘテロ元素を含む有機化合物について検討され、33 種類のヘテロ元素を含む化合物について定量的な結果が得られる事が明らかになった⁴⁻⁶⁾。それらの内の一部の化合物の分析結果を表 2 に示す。HSAB 則の硬い酸である Be (II), Th (IV), Zr (IV), Hf (IV), V (V) の錯体は O 分析値に負誤差を生じているが、それ以外の多くの金属錯体で良好な結果が得られており、本法の適用範囲が広いことが分かる。個々の分析結果の考察は紙面の都合上割愛するが、これらの化合物はすべて CHN 分析によって元素分析値が許容誤差 $\pm 0.3\%$ 以内に収まっていることを確認した上で、分析に用いられている。

ここで、CHN 分析的に純粋な含金属有機化合物の合成には、操作が簡便で純粋な沈殿が得られやすいことから、重量分析法でよく使われる均質沈殿法を多用した。

3. 均質沈殿法⁷⁾

重量分析法では、沈殿の組成が一定で性状が安定していることが求められる。重量分析法で最も重要な点は、ろ過しやすく純粋な沈殿を定量的に生成させるところにある。そのための操作として、試料溶液と沈殿剤溶液の濃度をできるだけ薄くし、十分にかき混ぜながら沈殿剤溶液を少量ずつ試料溶液に滴下する事が推奨されているが、この操作では沈殿剤濃度が局部的に高くなることは避けられない。ところが、試料溶液中で沈殿剤を化学反応によって生成させれば、この問題を回避できる。この均一溶液中から化学反応によって沈殿剤を生成させて、沈殿を得る手法を均質沈殿法という。

最も良く知られている例は、尿素の加水分解を利用するもので、



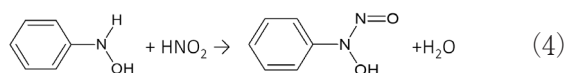
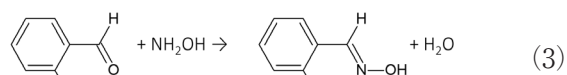
今日ではセラミック材料の調製に用いられるゾルゲル法の一手法として良く知られている。

以下に、いくつか紹介する。沈殿剤を生成させる方法の一つは、上の尿素の分解反応に代表される試薬の加水分解反応を利用するタイプのものである。チオアセトアミドを分解させて硫化水素を発生させる反応（反応 (2)）は、化学実習で 2 族の沈殿分離に使われている。



他にも、シュウ酸メチルからシュウ酸を、8-アセトキシキノリンから 8-キノリノール（オキシシン）を生成させる手法がある。

二つ目のタイプは、化学反応によって沈殿剤を生成させるものであり、ヒドロキシルアミンにサリチルアルデヒドを反応させてサリチルアルドキシムを生成させる方法（反応 (3)）や、同様にジアセチルを反応させてジメチルグリオキシムを生成させる手法が代表的なものである。他にも、亜硝酸と反応させてニトロソフェニルヒドロキシルアミン（クペロン）（反応式 (4)）や α -ニトロソ- β -ナフトールを生成させる手法などがある。



これらの化学反応によって沈殿剤を生成させる均質沈殿法に着想を得て、in situ 抽出剤生成法を開発した。

4. サリチルアルドキシム生成法

前報では、反応式 (3) を利用したサリチルアルドキシム生成法について簡単に紹介しているので¹⁾、ここではそれを展開した応用例を紹介する。サリチルアルドキシム生成法において、用いるカ

ルボニル化合物を変えて抽出率に及ぼす影響を検討した結果 (表 3), 2-ピリジンアルデヒドを用いた場合に Cd (II) が選択的に抽出されていることが分かった。次に, 系中で生成していると思われる 2-ピリジンアルドキシムのクロロホルム溶液を用いて, 通常の抽出操作で 7 種類の 2 価金属イオンを抽出した結果を図 2 に示す。

検討した 2 価金属イオンの内, イオン半径が大きい Cd (II) (97 pm) と Pb (II) (120 pm) だ

表 3. 抽出に及ぼすカルボニル化合物の影響

Compound	Extractability			
	Cu	Ni	Co	Cd
o-Salicylaldehyde	100% ^{a)}	100% ^{b)}	37%	-
Furfural	<i>p</i>	10%	8%	-
2-Pyridinecarboxaldehyde	22%	13%	7%	100% ^{c)}
Benzoin	10.0%	7%	15%	-

p: Precipitate.

a) At pH ranges of 4.0-7.5 and 10.1-11.5, respectively, b) at pH range of 9.4-9.9 and c) at pH range of 10.0-12.0.

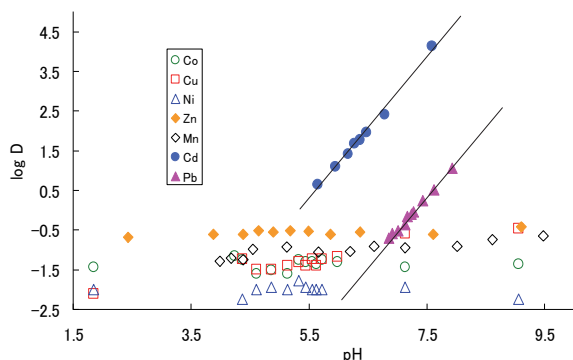


図 2. pH-logD 曲線

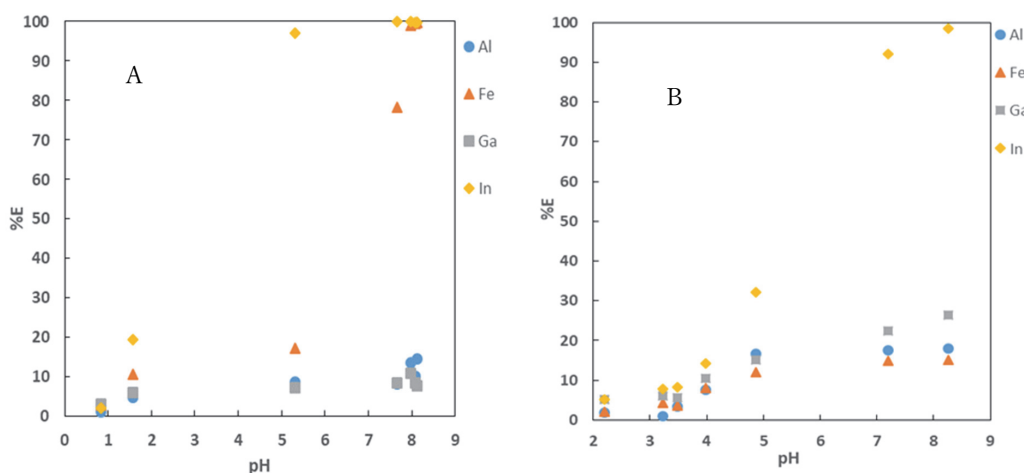


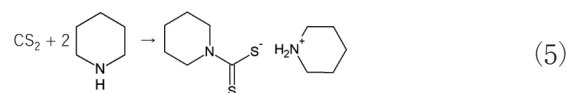
図 3. 2 価金属イオンの抽出に及ぼす pH の影響

有機層: A; 1 v/v% CS₂-1 v/v% ピペリジン けい皮酸メチル溶液, B; 1 v/v% CS₂-1 v/v% *cis*-2,6-ジメチルピペリジン けい皮酸メチル溶液.

けが抽出され, イオン半径の小さな他の金属イオンは抽出されていない。2-ピリジンアルドキシムは市販されているありふれた有機化合物であるが, Cd (II) と Pb (II) に対して選択的な抽出能があることはこれまで知られていなかった。このように, 本 *in situ* 抽出剤生成法は機能性抽出剤を開発するためのツールとして利用できる, ことが明らかになった。

5. ピペリジンジチオカルバミン酸生成法

2 級アミンのピペリジンは CS₂ と反応して, ジチオカルバミン酸を生成する (反応式 (5))。



ピペリジンの同族体の *cis*-2,6-ジメチルピペリジン,



からは対応したジチオカルバミン酸が生成するが, メチル基の立体障害によって金属イオンの抽出に選択性が生じることが期待できる。CS₂ とピペリジンを含む混合溶媒を用いて 3 価の金属イオンの抽出を行った結果を図 3A に, CS₂ と *cis*-2,6-ジメチルピペリジンの混合溶媒を用いた結果を図 3B に示す。

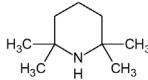
図から明らかなように, CS₂ と *cis*-2,6-ジメチルピペリジンの混合溶液を用いた場合, Fe (III)

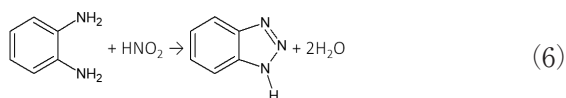
の抽出が抑制されており、検討した3種の金属イオンの内でIn(III)が選択的に抽出されている。

続いて、系中で生成しているピペリジンジチオカルバミン酸ピペリジニウムと2,6-ジメチルピペリジンジチオカルバミン酸 *cis*-2,6-ジメチルピペリジニウムをそれぞれ合成して、溶媒に溶解して金属イオンの抽出を行った結果、図3と同様の結果が得られた。これによって、2,6-ジメチルピペリジンジチオカルバミン酸 *cis*-2,6-ジメチルピペリジニウムに、In(III)の選択的抽出能があることが確認された。

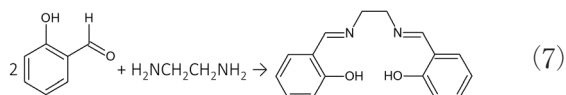
6. 今後の展開

上記のピペリジンジチオカルバミン酸生成系で

は、テトラメチルピペリジン、が未検討で残されている。このように、*in situ*抽出剤生成法には検討すべき事柄がいくつか残されている。例えば、全く未検討の



系として、ベンゾトリアゾール生成系（反応式(6)）と、Schiff塩基として知られるサリチリデンエチレンジアミン生成系がある（反応式(7)）。



前者は、銀(I)イオンと結合することが知られており、選択的抽出剤として使える可能性がある。また、環境水中の亜硝酸イオンの定量法に転用が考えられる。後者のSchiff塩基は、フタロシアン化合物を代表に実に多くの化合物が知られており、顔料として工業的に使われているものも多い。本法は新規な溶媒抽出剤の開発のみならず、機能性材料の開発分野においても、新規化合物の探索ツールとしての活用が期待される。

さらに、本法は溶媒抽出における方法論的取り組みが検討されたのみで、固相抽出法への応用は、

未だ一切検討されていない。本法でよく使われるCS₂やアミン類は不快臭や引火性があるが、安全に取り扱う必要があるが、例えばそれぞれを活性炭に吸着させて用いれば、安全に長期保管ができて取り扱いが簡便であるので、今後の検討が待たれる。

また、CS₂やアミン類など安価な試薬でキレート試薬を生成させることができるので、高価な抽出剤を使わずに環境水中の微量金属イオンの濃縮光度定量を行うことができる。しかし、本法を用いて環境水中のCr(III)とCr(VI)の分別定量⁹⁾やNi(II)とCo(II)の同時定量¹⁰⁾が試みられたものの、環境分析化学的な応用についての検討は限られており、今後の検討が待たれる。

文献

- 1) 藤永薫, 海洋化学研究, 21, 61-69 (2008).
- 2) T. Hara, S. Ito, Bull. Chem. Soc. Jpn., 44, 2427-2429 (1971).
- 3) T. Hara, K. Fujinaga, and F. Okui, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 1100-1113 (1978).
- 4) T. Hara, K. Fujinaga, and F. Okui, Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 3800-3805 (1982).
- 5) T. Hara, K. Fujinaga, and K. Tsuji, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51, 2951-2956 (1978).
- 6) T. Hara, K. Fujinaga, F. Okui, and A. Arai, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56, 3615-3619 (1983).
- 7) 暮目清一郎 (日本分析化学会編): “新分析化学講座”, 5巻, p. 227 (1959), (共立出版).
- 8) K. Fujinaga, H. Nagura, R. Yamasaki, H. Kokusen, Y. Komatsu, Y. Seike, and M. Okumura, Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 13, 175-184 (2006).
- 9) 阿久津哲也, 清水得夫, 上原伸夫, 分析化学, 58, 693-698 (2009).
- 10) K. Fujinaga, H. Sugiyama, S. Matsuo, S. Oshima, Y. Watanabe, S. Tsurubou, and Y. Komatsu, Proc. 19th International Solvent Extraction Conference, 1-7 (2011).