

## 金属イオンの分離・濃縮法としての溶媒抽出系の設計

梅谷 重夫

### 1 はじめに

分析化学における分離法の多くは物質の2相間分配を基礎としており、溶媒抽出法は物質の分離、濃縮法の基礎と言ってもよいであろう。微量金属イオンの検出法は物理的原理に基づくものが多いが、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、核燃料サイクルにおける分離、濃縮法としても発展してきた。昨年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、イオン性溶媒等の新しい溶媒系の開発等、多くの魅力ある研究が続けられている。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、イオンサイズ選択性マスキング試薬による高選択的な分離系の設計について簡単に紹介する。

### 2 高選択的な認識、分離機能を有する配位子の分子設計

アシルピラゾロン類、アシルイソキサゾロン類 (図1) 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。クロロホルムへの希土類金属イオンの抽出選択性 (SF) を  $\text{La}^{3+}$  と  $\text{Yb}^{3+}$  の抽出定数の対数の差とすると、代表的な  $\beta$ -ジケトンであるテノイルトリフルオロアセトン (HTTA) の SF は 3.79 であるが、1-フェニル-3-メチル-4-ベンゾイル-5-ピラゾロン (HPMBP)、3-フェニル-4-ベンゾイル-5-イソキサゾロン (HPBI) のそれは、それぞれ 2.94, 1.47 である。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、大きな疑問である。 $\beta$ -ジケトン類は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  $2.50 \text{ \AA}$  であるが HPMBP ではそれより長く  $2.66 \text{ \AA}$ , HPBI ではさらに長く  $2.96 \text{ \AA}$  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。

$\beta$ -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に示す。第一の方法は  $\beta$ -ジケトンの  $\alpha$  位への置換基の導入である<sup>1)2)</sup>。導入された置換基と  $\beta$ -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。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<sup>3)4)</sup>。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<sup>5)</sup>。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。

$\alpha$ -フェニルアセチルアセトン (PhAA),  $\alpha$ -フェニルベンゾイルアセトン (PhBA) は、その酸素間距離は AA, BA より短いことが分子軌道法による計算で確認された。AA, BA では、Al は In よりよく抽出されるが、PhAA, PhBA では、In は全く抽出されなくなった。X線構造解析から、In 錯体の酸素間距離は通常の金属錯体に比べて非常に長く、 $\alpha$  位に置換基を有する  $\beta$ -ジケトン類では、そのようなコンフォメーションをとるために大きなエネルギーが必要であり、In とは錯体を生成しにくくなると考えられる。PhAA, PhBA を用いれば、Al と In を容易に分離することが可能である<sup>2)</sup>。

アシルピラゾロン類は強酸性の優れた抽出試薬であるが、5員環のヘテロ環構造を有するために、その配位酸素間距離は長く、In の抽出を阻害しない。Al はアシル基が嵩高くなるに従って抽出は大きくアルカリ性側に移動し、In との定量的分離が可能となった。In の抽出は置換基に大きく影響されないことから、Al 錯体中での配位子間接触が錯体の安定度を低下させ、抽出に大きな影響を与えていることは明らかである。Ga ではその抽出は In と同程度であり、アシル基が嵩高くなるほど抽出性が低下することから、錯体内配位子間接触が抽出を

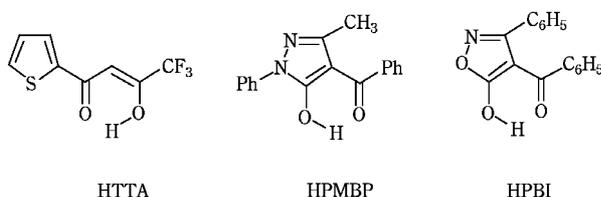


図1 代表的な  $\beta$ -ジケトン類

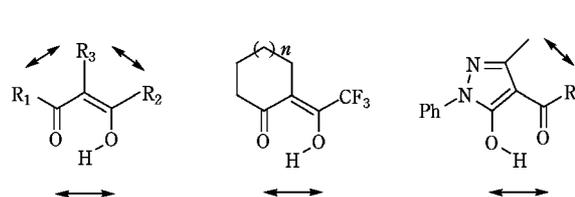


図2 配位酸素原子のジオメトリーの制御

支配する重要な因子であると考えられる。4位にピバロイル基を有するものは3位のメチル基との立体的反発により、他のアシルピラゾロン類より配位酸素間距離が小さく、錯生成の際に金属イオンに応じて広がりにくい。このためInの抽出が大きく低下し、Alの抽出に近づいた。この結果、GaをAl, Inから定量的に抽出分離することが可能となった。

配位酸素間距離を制御した種々の配位子による、希土類金属イオンの溶媒抽出挙動が検討され、配位酸素間距離が短いほど希土類金属イオンの抽出選択性は向上することが明らかになった。4-ピバロイル-5-ピラゾロンの選択性は、代表的な希土類金属の抽出試薬であるジ-2-エチルヘキシルリン酸に匹敵する<sup>5)</sup>。

### 3 イオンサイズ選択性マスクング試薬による高選択的な分離系の設計

クラウンエーテル、クリプタンドに代表される大環状化合物は、従来の配位子には見られないユニークな反応性を有することから、分離・分析化学的にも興味を持たれ、金属イオンの溶媒抽出、膜透過をはじめ、イオン選択性電極用試薬への応用等、多くの研究がなされてきた。これをイオンサイズ選択性マスクング試薬として利用したアルカリ土類、希土類金属イオンの溶媒抽出系の高選択化に関する研究を行った<sup>6)7)</sup>。さらに、それに適した新規水溶性クラウンエーテルを合成し、希土類金属イオンとの錯生成反応を調べた<sup>8)9)</sup>。

アルカリ、アルカリ土類、希土類金属イオンでは、キレート試薬はイオン半径が小さい、すなわち電荷密度の大きいほど安定な錯体を生成するが、クラウンエーテル類、クリプタンド類ではしばしばこれと反対の傾向を持つ。従って、キレート試薬による溶媒抽出系に大環状化合物を水相に添加すれば、イオンサイズ選択性マスクング試薬として作用し、抽出選択性の改善が期待される。アルカリ土類金属イオンおよび希土類金属イオンのキレート試薬による溶媒抽出系では、イオン半径の小さいものほどよく抽出される(低pH側で抽出される)が、水相に18-クラウン-6を添加するとイオン半径の大きなものほど水相で安定な錯体を生成し、その抽出はアルカリ性側に移動することから、結果として金属イオン相互の分離が向上されることを見いだした<sup>6)</sup>。さらに、アルカリ土類金属イオンに対して高選択的な配位子であるクリプタンド[2.2.2]では、窒素を有するために、そのマスクング効果はpHに依存するが、安定度定数、酸解離定数が知られているために、条件を最適化することにより、1段階の抽出操作での定量的抽出分離法を設計できることが実証された<sup>7)</sup>(図3)。

クラウンエーテル類の有機相への分配は無視できず、シクロヘキササン等有機相への分配が低い溶媒が要求され、使用される有機溶媒が制限される。この制限を克服するため、ベンゾあるいはジベンゾクラウンエーテルにスルホン酸基を1個または2個導入して、有機相への分配が無視し得る新規水溶性クラウンエーテルを合成した<sup>8)9)</sup>。このスルホベンゾクラウンエーテル類と希土類金属イオンとの水溶液内錯生成反応は、以下の特徴を有する。(1)スルホン酸基と中心金属イオンとの外圏型静電相互作用により、18-クラウン-6より安定度ははるかに大きい。(2)金属イオンのイオン半径が大きいほど安定で、18-クラ

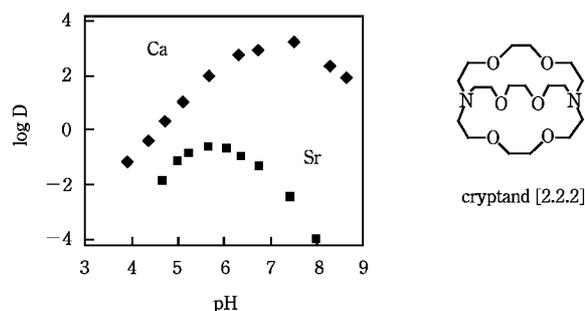


図3 クリプタンド [2.2.2] をイオン選択性マスクング剤として利用した Ca, Sr の定量的抽出分離

ウン-6と同様の傾向を持つ。(3)環の大きさが18員環より大きくても、小さくても安定度は増大する。また、15-クラウン-5, 12-クラウン-4はほとんど反応しなかった。時間分解レーザー誘起蛍光寿命測定によってEu(III)錯体の第一配位圏の水和水分子数を測定した結果、18員環との錯体の水和数が最も少ない、すなわち18員環と最もよくサイズフィットすることが示された。また、18員環より大きくても、小さくても水和数は増大した。Eu(III)錯体の蛍光スペクトルを測定し、錯体中心金属イオンの配位対称性と安定度を調べた結果は、クラウン環との相互作用よりも、環から浮き上がった中心金属イオンとスルホン酸基との外圏型静電相互作用の寄与が大きいことを強く示唆している。これらスルホベンゾクラウンエーテル類をイオンサイズ選択性マスクング試薬として使用すると、キレート試薬単独の場合に比べ、特に重希土類金属イオンの分離能が向上されること、4'-スルホベンゾ-12-クラウン-4が最も効果的であることが示された。

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、イオン性溶媒等の新しい溶媒系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。

### 文 献

- 1) Q. T. H. Le, S. Umetani, M. Suzuki, M. Matsui: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 643.
- 2) Q. T. H. Le, S. Umetani, M. Matsui: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1997**, 3835.
- 3) S. Umetani, Y. Kawase, H. Takahara, Q. T. H. Le, M. Matsui: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 78.



梅谷重夫 (Shigeo UMETANI)

京都大学化学研究所 (〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄)。京都大学大学院理学研究科博士課程修了。理学博士。<現在の研究テーマ>機能性配位子の分子設計、環境分析のための前処理法の開発。<主な著書>“分離分析化学事典”(分担執筆)(朝倉書店)。<趣味>音楽特に最近は声楽を聴くこと。

E-mail: umetani@scl.kyoto-u.ac.jp

- 4) S. Umetani, Y. Kawase, Q. T. H. Le, M. Matsui : *Inorg. Chim. Acta*, **267**, 201 (1998).
- 5) S. Umetani, Y. Kawase, Q. T. H. Le, M. Matsui : *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **2000**, 2787.
- 6) S. Tsurubou, M. Mizutani, Y. Kadota, T. Yamamoto, S. Umetani, T. Sasaki, Q. T. H. Le, M. Matsui : *Anal. Chem.*, **67**, 1465 (1995).
- 7) S. Tsurubou, S. Umetani, Y. Komatsu : *Anal. Chim. Acta*, **394**, 317 (1999).
- 8) T. Sasaki, S. Umetani, Q. T. H. Le, M. Matsui, S. Tsurubou : *Analyst*, **121**, 1051 (1996).
- 9) T. Sasaki, S. Umetani, M. Matsui, S. Tsurubou, T. Kimura, Z. Yoshida : *Bull. Chem. Soc. Japan*, **71**, 371 (1998).

### ~~~~~ 主な分析関係欧文誌の URL ~~~~~

**Analytical Biochemistry**

<http://www.academicpress.com/ab>

**Analytical Chemistry**

<http://pubs.acs.org/journals/ancham/index.html>

**Analytica Chimica Acta**

<http://www.elsevier.nl/locate/inca/502681>

**Analytical Letters**

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/AL>

**Analytical Sciences**

<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/analsci.html>

**The Analyst**

<http://www.rsc.org/is/journals/current/analyst/anlpub.htm>

**Bulletin of the Chemical Society of Japan**

<http://www.chemistry.or.jp/journals/bcsj>

**Chemistry Letters**

<http://www.chemistry.or.jp/journals/chem-lett/index.html>

**Chromatographia**

<http://www.chromatographia.de/>

**Clinical Chemistry**

<http://www.aacc.org/ccj/>

**Clinica Chimica Acta**

<http://www.elsevier.com/locate/cca>

**Environmental Science & Technology**

<http://pubs.acs.org/hotartcl/est/est.html>

**Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**

<http://gort.ucsd.edu/newjour/f/msg02349.html>

**Food Additives & Contaminants**

<http://www.tandf.co.uk/journals/ta/0265203X.html>

**Journal of the American Society for Mass Spectrometry**

<http://www.elsevier.com/homepage/saa/webjam/>

**Journal of Analytical Atomic Spectrometry**

<http://www.rsc.org/jaas>

**Journal of Analytical Chemistry (Zhurnal Analiticheskoi Khimii)**

<http://www.maik.rssi.ru/cgi-bin/journal.pl?name=anchem&page=online>

**Journal of Analytical Toxicology**

<http://www.jatox.com/>

**Journal of AOAC International**

<http://www.aoac.org/pubs/pubjaoac.html>

**Journal of Chromatography A**

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/2/6/8/8/>

**Journal of Chromatography B**

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/6/4/3/0/4/0/index.htm>

**Journal of Chromatographic Science**

<http://www.j-chrom-sci.com/>

**Journal of Electroanalytical Chemistry**

<http://www.elsevier.com/locate/issn/00220728>

**Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies**

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/JLC>

**Journal of Separation Science**

<http://www.wiley-vch.de/publish/en/journals/alphabeticalIndex/22591>

**Journal of Trace and Microprobe Techniques**

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/TMA>

**LC-GC - The Magazine of Separation Science**

<http://www.lcgcmag.com/>

**Microchemical Journal**

<http://www.elsevier.nl/locate/microc>

**Mikrochimica Acta**

<http://link.springer-ny.com/link/service/journals/00604/index.htm>

**Rapid Communications in Mass Spectrometry**

<http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/jtoc?ID=4849>

**Separation and Purification Reviews**

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/SPM>

**Solvent Extraction and Ion Exchange**

<http://www.dekker.com/servlet/product/productid/SEI>

**Spectrochimica Acta A**

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/2/5/4/3/6/>

**Spectrochimica Acta B**

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/2/5/4/3/7/>

**Talanta**

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/2/5/4/3/8/>

**Trends in Analytical Chemistry**

<http://www.elsevier.com/inca/publications/store/5/0/2/6/9/5/>

(上記雑誌のホームページへは、本会ホームページ (<http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/>) においてもリンクサービスをしています。学会トップページ→リンク→ぶんせきタイトルサービスの順にアクセスするか、または次の URL で直接リンクページにアクセスできます。 <http://wwwsoc.nii.ac.jp/jsac/titleservice.html>)