

博士論文

金属(II, III)イオンのキレート抽出に及ぼす
フェノール類の特異的増大効果

勝田 正一

平成4年

①

博士論文

金属(II, III)イオンのキレート抽出に及ぼす

フェノール類の特異的増大効果

東北大学大学院

理学研究科 博士課程後期課程

[化学専攻 分析化学講座]

勝田正一

[指導教官 鈴木信男教授]

平成四年提出

目 次

第1章 序 論	1
1.1 はじめに	2
1.2 キレート抽出と分配係数	3
1.3 分配係数に対する溶媒効果	6
1.3.1 正則溶液論による評価	6
1.3.2 Scaled Particle 理論による評価	9
1.4 協同効果抽出	10
1.5 金属キレートとプロトン供与体の相互作用に関する これまでの研究	13
1.6 本研究の目的と概要	14
参考文献	17
第2章 アセチルアセトンによる種々の金属イオンの抽出に及ぼす 3,5-ジクロロフェノールの効果	19
2.1 緒 言	20
2.2 実 験	21
2.2.1 試薬及び装置	21
2.2.2 実験操作	25
2.3 結果と考察	27
2.3.1 3,5-ジクロロフェノールによる金属イオンの分配比 の増大	27

2. 3. 2	抽出平衡の解析	31
2. 3. 3	溶媒の影響	51
2. 4	結 論	61
	参考文献	62
第3章	金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の相互作用	64
3. 1	緒 言	65
3. 2	液-液分配法の原理	66
3. 3	実 験	68
3. 3. 1	試薬及び装置	68
3. 3. 2	実験操作	70
3. 4	結果と考察	76
3. 4. 1	金属アセチルアセトナト錯体の分配係数	76
3. 4. 2	フェノール類の分配係数	78
3. 4. 3	フェノール類の存在下における金属アセチルアセトナト錯体の分配	82
3. 4. 4	金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の 会合平衡	84
3. 4. 5	スペクトロメトリによる考察	92
3. 4. 6	会合の熱力学	103
3. 4. 7	有機相中の水の影響	108
3. 4. 8	会合平衡を支配する因子	111
3. 5	結 論	127

参考文献	129
第4章 種々のキレート試薬による金属イオンの抽出に及ぼす フェノール類の効果	133
4.1 緒言	134
4.2 実験	135
4.2.1 試薬及び装置	135
4.2.2 実験操作	137
4.3 結果と考察	140
4.3.1 種々の β -ジケトンによる鉄(III)の抽出に及ぼす 3,5-ジクロロフェノールの効果	140
4.3.2 アセチルアセトンおよびトリフルオロアセチル アセトンによる銅(II), 亜鉛(II)の抽出に及ぼす 3,5-ジクロロフェノールの効果	157
4.3.3 8-キノリノールによる鉄(III)および銅(II)の抽出 に及ぼすフェノール類の効果	164
4.3.4 他のキレート試薬による鉄(III)の抽出に及ぼす 3,5-ジクロロフェノールの効果	182
4.4 結論	184
参考文献	185
第5章 クロム酸イオンのテトラフェニルアルソニウムによる イオン対抽出に及ぼすフェノール類の効果	187
5.1 緒言	188
5.2 実験	188
5.2.1 試薬及び装置	188

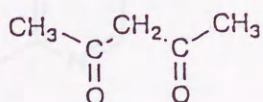
5. 2. 2	実験操作	189
5. 3	結果と考察	190
5. 3. 1	フェノール類によるクロム酸イオンの分配比の増大	190
5. 3. 2	抽出平衡の解析	196
5. 3. 3	抽出化学種に関するスペクトルの考察	205
5. 4	結 論	208
	参考文献	209
第6章 フェノール類による抽出増大効果の分析化学的有用性		210
6. 1	緒 言	211
6. 2	金属イオンの溶媒抽出における有用性	211
6. 3	他の分離分析法への応用	217
6. 4	結 論	220
	参考文献	221
第7章 総 括		222

本論文で用いた主な試薬の構造式と略号

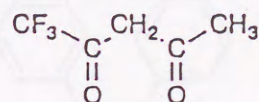
[キレート抽出試薬]

β-ジケトン類

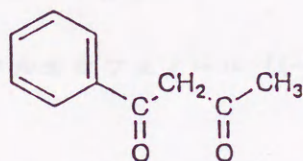
アセチルアセトン (Hacac)
[2,4-ペンタンジオン]



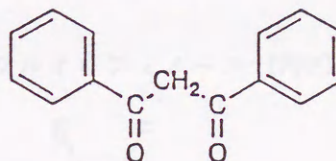
トリフルオロアセチルアセトン (Htfa)
[1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオン]



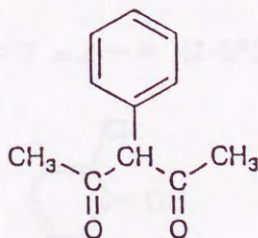
ベンゾイルアセトン (Hbza)
[1-フェニル-1,3-ブタンジオン]



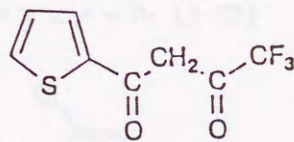
ジベンゾイルメタン (Hdbm)
[1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン]



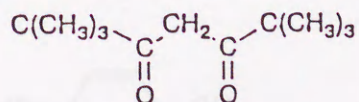
3-フェニルアセチルアセトン (Hpa)
[3-フェニル-2,4-ペンタンジオン]



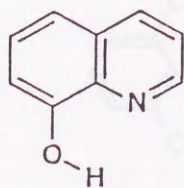
テノイルトリフルオロアセトン (Htta)
[4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン]



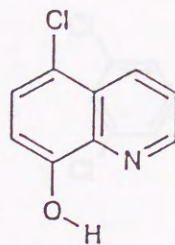
ジピバロイルメタン (Hdpm)
[2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン]



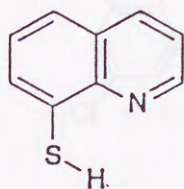
8-キノリノール (Hq)



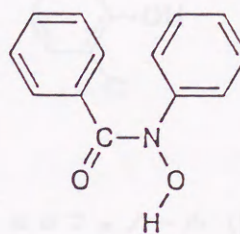
5-クロロ-8-キノリノール



8-キノリンチオール

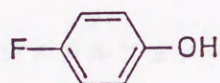


N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシシルアミン

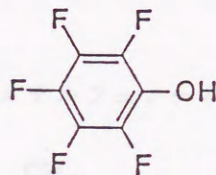


[フェノール類]

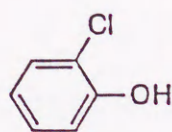
4-フルオロフェノール (4-FP)



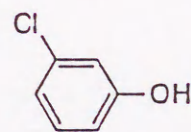
ペンタフルオロフェノール (PFP)



2-クロロフェノール (2-CP)



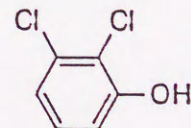
3-クロロフェノール (3-CP)



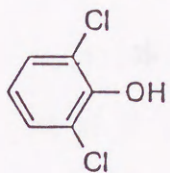
4-クロロフェノール (4-CP)



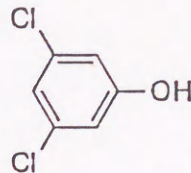
2,3-ジクロロフェノール (2,3-DCP)



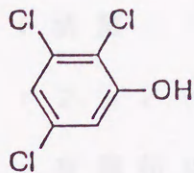
2, 6-ジクロロフェノール (2, 6-DCP)



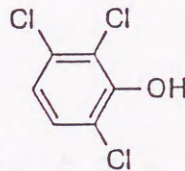
3, 5-ジクロロフェノール (3, 5-DCP)



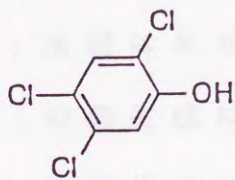
2, 3, 5-トリクロロフェノール (2, 3, 5-TCP)



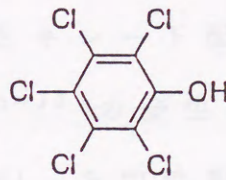
2, 3, 6-トリクロロフェノール (2, 3, 6-TCP)



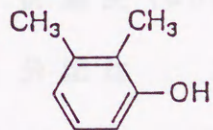
2, 4, 5-トリクロロフェノール (2, 4, 5-TCP)



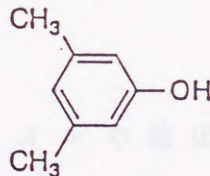
ペンタクロロフェノール (PCP)



2, 3-ジメチルフェノール (2, 3-DMP)



3, 5-ジメチルフェノール (3, 5-DMP)



本論文で用いた主な記号

- A : 吸光度
- A^- : キレート配位子
- a : 活量
- ArOH : フェノール類
- $\beta_{ass,n}$: 有機相における金属キレート MA_m とフェノール類 ArOH の会合体 $MA_m \cdot nArOH$ の全生成定数 (会合定数)
- β_j : 水相における金属イオン M^{m+} とキレート配位子 A^- の錯生成によるキレート $MA_j^{(m-j)+}$ の全生成定数
- $\beta_{s,n}$: 有機相における金属キレート MA_m と中性配位子 S の付加錯体 MA_mS_n の全生成定数
- C : 初濃度 (mol dm^{-3})
- D : 分配比
- D_o : キレート試薬のみによる金属イオンの抽出における金属イオンの分配比
- δ : NMR の化学シフトまたは溶解パラメータ
($(\text{cal cm}^{-3})^{1/2}$)
- % E : 抽出率
- G : Gibbs の自由エネルギー
- H : エンタルピー
- HA : 酸性キレート試薬

I	: イオン強度
K	: 酸解離定数
K_{ex}	: 抽出定数
M	: 金属または mol dm^{-3}
P	: 分配係数
γ	: 活量係数
S	: エントロピーまたは中性配位子
T	: 絶対温度
V	: 体積
\bar{V}	: モル体積 ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$)
ϕ	: 体積分率
X	: モル分率
[]	: 平衡濃度 (mol dm^{-3})

添え字

°	: 標準状態
1	: 溶媒
2	: 溶質
aq	: 水相
org	: 有機相
M または MA	: 金属キレート
Hac	: アセチルアセトン
DCP	: 3,5-ジクロロフェノール

第 1 章

序 論

1. 1 はじめに

近年、機器分析法の発展がめざましく、単純な組成の試料であれば特別な分離操作を行うことなく容易にその成分を分析できるようになってきた。しかし、環境試料や生体試料などの複雑な組成をもつ試料中の微量成分を定量するには、目的成分の前分離、前濃縮が依然として必要不可欠である。また、資源の有効利用、環境保全、材料の高純度化が要求されている現在、分析に限らず全ての化学の分野で、混合物から目的物または不純物のみを取り出すための高度な分離技術が必要とされている。分離化学の重要性は今後ますます高まっていくに違いない。

筆者は、金属イオンの分離法として広く用いられているキレート抽出法の新しい可能性を開拓するため、これまで全く注目されていなかった金属キレートとフェノール類の特異的相互作用を利用した新しい抽出系を開発した。本論文はその成果をまとめたものである。

本章では以下、本研究の背景について述べる。

1. 2 キレート抽出と分配係数

溶媒抽出法はイオン交換や沈殿分離法などと並ぶ優れた分離法の一つである。その特長は、相互に交じりあわない有機相と水相を激しく接触させるだけの単純な操作で、トレーサー量から工業的な規模の量まで取り扱えること、そして、溶媒や抽出剤を適切に選ぶことによって容易に高い分離効率を達成できることである。さらに、抽出は多くの場合平衡論的に扱うことができるので、抽出結果をあらかじめ正確に予想することが可能であり、また溶液内の化学反応を研究するための有力な手段にもなり得る。

金属イオンの分離は溶媒抽出の最も重要な応用であり、機器分析における前分離・前濃縮、無担体放射性同位体の分離、金属の湿式精練などに広く用いられている。

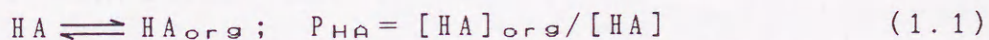
金属イオンの抽出系には大きく分けてキレート抽出系とイオン対抽出系がある。キレート抽出系ではキレート試薬を用いて金属イオンを無電荷の金属キレートとして抽出する。イオン対抽出系では目的イオンと反対の電荷を持つイオンを用いて電荷の中和されたイオン対として抽出する。特にキレート抽出系は一般に選択性が高く、また、抽出試薬の濃度が低くて済むため、分析化学的に最も広く利用されている¹⁾⁻³⁾。

キレート抽出剤としては、 β -ジケトン類や8-キノリノール

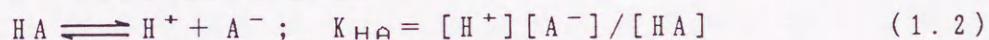
誘導体などの弱酸性キレート試薬が用いられる。これらの試薬は水相中で酸解離して陰イオンとなり、金属イオンと安定なキレート化合物を生成する。多くの場合、キレート生成によって金属イオンの電荷が中和されると同時に配位数も満たされるため、有機相に容易に抽出される。

キレート抽出平衡は以下の4つの化学平衡から成り立っている。

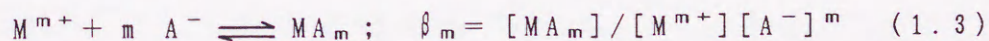
- 1) キレート試薬 HA の有機相 (org)/水相間の分配



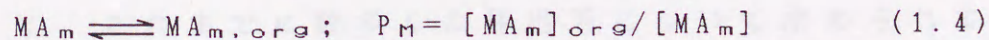
- 2) 水相におけるキレート試薬の酸解離



- 3) 水相におけるキレート配位子 A^- と金属イオン M^{m+} の錯生成



- 4) 無電荷の金属キレート MA_m の有機相/水相間の分配



ここで、 P_{HA} 、 K_{HA} 、 β_m 、 P_M はそれぞれ、HA の分配係数と酸

解離定数， MA_m の生成定数と分配係数である。今，最も簡単な場合として，水相中に存在する金属に関する化学種は M^{m+} のみであると仮定すると，金属イオンの分配比 D は次のように表せる。

$$D = \frac{[MA_m]_{org}}{[M^{m+}]} \quad (1.5)$$

この式に (1.1) から (1.4) 式の関係を入ると，

$$D = P_m \beta_m (K_{HA}/P_{HA})^m ([HA]_{org}/[H^+])^m \quad (1.6)$$

が得られる。ここで， $K_{ex} = P_m \beta_m (K_{HA}/P_{HA})^m$ とおくと，

$$D = K_{ex} ([HA]_{org}/[H^+])^m \quad (1.7)$$

となり，金属イオンの分配比は水相の pH と有機相中のキレート試薬の濃度の関数として表せる。 K_{ex} は抽出定数と呼ばれ，次のような二相間化学反応の平衡定数に対応している。



抽出定数は (1.7) 式から分配比を予想するうえで重要な定数であり，これまでに数多くの抽出系について求められている⁴⁾。ただ，抽出定数は (1.1) から (1.4) 式で表される様々な平衡定数の混合定数であるため，その値自身の物理化学的な

意味は乏しい。キレート抽出を化学的現象として、理論的、統一的に解釈するためには、抽出に含まれる各素反応の平衡定数について検討する必要がある。特に、キレート試薬および金属キレートの分配係数は、抽出における溶媒効果に関連する重要な定数であるが、最近までそれに関する情報は非常に少なかった。

1. 3 分配係数に対する溶媒効果

鈴木研究室では、キレート試薬および金属キレートの有機相/水相間分配を支配する因子を解明するため、様々の金属キレートの分配係数について系統的な研究が行われてきた。ここでは、その中でも特に本研究と関わりの深い最近の研究について説明する。

1. 3. 1 正則溶液論による評価

正則溶液論⁵⁾はHildebrandによって提案された溶液論であり、正則溶液とは、分子間相互作用エネルギーに対して幾何平均則が成り立つ、即ち、化学種 m と化学種 n の相互作用エネルギーを U_{mn} と表すときに、 $U_{mn} = U_{mm}^{1/2} \cdot U_{nn}^{1/2}$ が成

り立つような溶液をさす。従って、水素結合や強い双極子間力のような特殊な相互作用がない系に対してのみ適用できる溶液論である。この理論によれば、溶質の活量係数 (a_2) は次のように表せる。

$$RT \ln a_2 = \bar{V}_2 \phi_{12} (C_{11} + C_{12} - 2C_{12}) + RT \ln X_2 \quad (1.9)$$

ここで、 \bar{V} , ϕ , C , X はそれぞれ、モル体積、体積分率、凝集エネルギー密度、モル分率である。また、添え字 1 および 2 はそれぞれ溶媒および溶質を示す。

(1.9) 式を分配平衡にある水相と有機相の溶質に適用して差をとると、次式が導かれる⁶⁾⁻¹⁰⁾。

$$\ln P_2^x = \frac{\bar{V}_2}{RT} [C_{ww} - C_{oo} + 2(C_{o2} - C_{w2}')] \quad (1.10)$$

ここで、添え字 o および w はそれぞれ、有機相および水相を表す。 P_2^x はモル分率で表現された溶質 2 の分配係数である。また、水は正則とは考えられないので、 C_{w2}' は溶質-水分子間の種々の相互作用に対する補正の項を含むパラメータである。もし、有機溶媒と溶質の分子間相互作用が主として分散力によるものであれば、 C_{o2} は有機溶媒と溶質の溶解パラメータ δ ($\delta_o = C_{oo}^{1/2}$, $\delta_2 = C_{22}^{1/2}$) の積に等しいとみなせ、(1.10) 式は次のように書き直せる。

$$(RT/\bar{V}_2) \ln P_2^x + C_{oo} = 2\delta_2\delta_o + C_{ww} - 2C_{wz} \quad (1.11)$$

従って、蒸発熱のデータから得られる C_{oo} 値を用いて (1.11) 式の左辺を計算し δ_o に対してプロットすれば、傾き $2\delta_2$ 、切片 $C_{ww} - 2C_{wz}$ の直線関係が得られるはずである。

アセチルアセトン、トリフルオロアセチルアセトン、テノイルトリフルオロアセトン、ジメチルジチオカルバミン酸とそれらの銅(II)およびニッケル(II)錯体の分配係数が様々な有機溶媒/水系において測定され、(1.11)式に基づいて評価された⁸⁾⁻⁹⁾。どの溶質の場合も $[(RT/\bar{V}_2) \ln P_2^x + C_{oo}]$ vs. δ_o プロットは多くの有機溶媒系について良好な直線関係を与え、溶媒効果が定量的に説明された。ただし、金属キレートの場合、ジブチルエーテルのような電子供与性溶媒の系のデータはその直線関係からはずれており、キレートの中心金属と溶媒との配位結合の寄与が示唆された。また、アセチルアセトナト錯体の場合は、クロロホルム系のデータも直線関係からはずれており、クロロホルムとキレートとの特殊な相互作用が示唆された。同様な結果が配位飽和なトリス(アセチルアセトナト)金属(III)の分配係数についても観察され¹⁰⁾、アセチルアセトナト錯体の配位子とクロロホルムの水素原子との水素結合が指摘された。

1. 3. 2 Scaled Particle 理論による評価

溶質が有機相から水相へ移行する際のモル自由エネルギー変化 $RT \ln P$ は、両相における溶質の溶解のモル自由エネルギー ΔG_s の差として次のように表せる。

$$RT \ln P = \Delta G_{s, aq} - \Delta G_{s, org} \quad (1.12)$$

式中の添え字 aq , org はそれぞれ水相, 有機相を示す。ここで, ΔG_s を溶媒中に溶質を収容するのに必要な空孔を形成するために要する自由エネルギー (G_o) と溶質-溶媒間の相互作用エネルギー (G_i) の和として考えると, $RT \ln P$ は次のように表せる^{7) 11) 12)}。

$$\begin{aligned} RT \ln P &= (G_{o, aq} + G_{i, aq}) - (G_{o, org} + G_{i, org}) \\ &= (G_{o, aq} - G_{o, org}) + (G_{i, aq} - G_{i, org}) \\ &= \Delta G_o + \Delta G_i \end{aligned} \quad (1.13)$$

即ち, $RT \ln P$ は二相間における溶質の空孔形成エネルギーの差 ΔG_o と, 溶質-溶媒間相互作用エネルギーの差 ΔG_i の和として表せる。希薄溶液については, G_o は溶媒, 溶質の分子直径(それぞれ σ_1 , σ_2)と溶媒の数密度(ρ)から Scaled Particle 理論¹³⁾にもとづいて次式から計算できる。

$$\begin{aligned}
G_o = & -RT \ln(1-p) + RT(3y/(1-y))(\sigma_2/\sigma_1) \\
& + RT[3y/(1-y) + 4.5(y/(1-y))^2](\sigma_2/\sigma_1)^2 \\
& + (Nyp/\rho)(\sigma_2/\sigma_1)^3 \qquad (1.14)
\end{aligned}$$

ここで、 p は圧力、 y はパッキング率 ($y = \pi r \sigma_1^3 / 6$) である。

渡会ら¹¹⁾は、ハロベンゼン類のヘプタン/水系およびオクタノール/水系の分配係数を ΔG_o の計算値と比較した。その結果、これらの溶質の分配係数がほとんど ΔG_o のみによって支配されていることが示された。一方、種々の金属 β -ジケトナト錯体の非極性溶媒/水系の分配係数を同様にして評価した結果、どの錯体の分配係数も、 ΔG_o から見積もられる値より著しく小さいことが示された⁷⁾¹²⁾。これは錯体と水の間には配位結合や水素結合のような強い相互作用が存在することを示唆している。

1. 4 協同効果抽出

1. 3 で述べたように、金属キレートの分配係数は溶媒との特殊な相互作用によって大きな影響を受ける。従って、逆にこの相互作用をキレート抽出に積極的に利用することもできるはずである。

金属キレートと電子供与体との配位結合を利用した抽出は、既に協同効果抽出として数多くの研究がなされている¹⁾⁻³⁾。抽出における協同効果とは、2種以上の抽出試薬を同時に使用した時に、それぞれの試薬単独による抽出率の和以上の抽出率が得られる場合に使用される用語であり、専らキレート抽出における中性配位子の効果に対して用いられている。例えば、Co(II)、Zn(II)、ランタノイド(III)などの金属イオンはキレート試薬のみでは電荷が中和されても配位数が満たされないため、水が配位した中性キレートを生成し、一般に抽出されにくい。ところが、リン酸トリブチルやピリジンなどの疎水的な中性配位子を添加すると、中性配位子が水和水を置換してより疎水的な付加錯体を生成するため、抽出が著しく改善される。

キレート試薬(HA)と中性配位子(S)による協同効果抽出における金属イオン(M^{m+})の分配比Dは次のように表せる。

$$D = \frac{[MA_m]_{org} + \sum [MA_m \cdot nS]_{org}}{[M^{m+}]}$$

$$= D_0(1 + \sum \beta_{s,n}[S]_{org}^n) \quad (1.15)$$

ここで、D₀はキレート試薬のみによる抽出における分配比、β_{s,n}は有機相における付加錯体MA_m·nSの全生成定数、β_{s,n} = [MA_mS_n]_{org}/[MA_m]_{org}[S]_{org}ⁿである。よって、中性配位

子の添加による分配比の増大 D/D_0 は次のように書ける。

$$D/D_0 = 1 + \sum \beta_{s,n} [S]_{org}^n \quad (1.16)$$

即ち，協同効果の大きさは付加錯体生成定数と有機相中の中性配位子の平衡濃度によって支配されている。通常，付加錯体生成定数の大きさは，中性配位子についてはその塩基性が高いほど，金属キレートについてはその生成定数が小さいほど大きくなる傾向がある¹⁾²⁾。

協同効果は，抽出を増大させるという観点からは非常に有効であるが，一般に特定金属に対する選択性は悪くなるといわれている。しかし，最近2,2'-ピピリジンや1,10-フェナントロリンなどの多座の中性配位子による協同効果が研究され，一連の希土類元素の抽出における選択性を向上させることが報告された^{14,15)}。多座配位子による協同効果は今後の発展が期待される重要な研究テーマである。

一方，水素結合のような配位結合以外の相互作用をキレート抽出へ積極的に利用した例はこれまで全くない。キレート抽出の新しい可能性を開拓するためには，このような新しい相互作用に着目する必要がある。

1. 5 金属キレートとプロトン供与体の相互作用に

関するこれまでの研究

金属キレートとプロトン供与体の相互作用に関する研究は錯体化学の分野においても極めて少ない。クロロホルムなどのハロメタン類が金属アセチルアセトナト錯体に溶媒和することは、蒸気圧測定¹⁶⁾¹⁷⁾や中心金属のNMR測定¹⁸⁾のデータにもとづいて古くから指摘されていた。その溶媒和がハロメタンの水素原子による水素結合にもとづくことが証明されたのは1966年のDavisとFacklerによるIRを用いた研究¹⁹⁾が最初である。彼らは、クロロホルムの他に、メタノールや水もアセチルアセトナト錯体に水素結合することを示した。IRやNMRを用いて金属アセチルアセトナト錯体とハロアルカン類やアルコール類との会合定数がいくつかに測定されている⁶⁾²⁰⁾⁻²¹⁾。また、最近トリス(アセチルアセトナト)コバルト(III)と β -ナフトールの会合体についてX線結晶構造解析が行われ、ナフトールの水酸基水素原子が錯体の酸素原子に水素結合していることが示された²²⁾。

しかし、これまでに研究されている金属キレートは、置換不活性なクロム(III)やコバルト(III)のアセチルアセトナト錯体が大部分である。また、IRやNMRのような分光学的手法では、使用できる溶媒が四塩化炭素などに限られているうえ、

会合体の組成の決定に対してはほとんど無力であり，報告されている会合定数は1:1 会合体の定数のみである。また，ほとんど全ての研究で，弱いプロトン供与体であるハロアルカン類やアルコール類を用いているため，報告されている会合定数は5以下の極めて小さな値であり，測定誤差も数十%と大きい。結局，これまでに金属キレートとプロトン供与体との相互作用を定量的かつ系統的に評価した研究はなく，その相互作用を支配する因子はほとんどわかっていない。

1. 6 本研究の目的と概要

以上に述べたように，金属キレートがプロトン供与体と相互作用することは指摘されているが，このような相互作用を抽出に積極的に応用した例はなく，また，この相互作用自身がいまだによく知られていない。

そこで本研究では，金属キレートとプロトン供与体の相互作用を利用した新しい抽出系の可能性を検討するため，金属イオンのキレート抽出に対してプロトン供与体の添加が及ぼす効果を調べた。プロトン供与体としては，クロロホルムやアルコール類よりもプロトン供与性の強いフェノール類に着目した。また，抽出平衡の解析を通して，金属キレートとフ

フェノール類の相互作用を定量的かつ系統的に評価することにより、その相互作用を支配する因子の解明を目指した。

まず第2章では、最も基本的なキレート抽出試薬であるアセチルアセトンによる幾つかの金属(II, III)イオンの抽出に対して、3,5-ジクロロフェノールが及ぼす効果を調べている。精密な平衡解析によってこの抽出系における金属アセチルアセトナト錯体と3,5-ジクロロフェノールの会合平衡を評価し、また有機溶媒の影響を溶液論的に議論している。

第3章では、金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の相互作用に関するさらに詳細な検討を行っている。液-液分配法、NMRスペクトロメトリ等により、種々の中心金属、種々のフェノール類について会合体組成および会合定数の決定、会合の熱力学的パラメータの算出、水素結合の存在の確認などを行っている。

第4章では、アセチルアセトン以外の種々のキレート試薬による金属イオンの抽出に対してフェノール類が及ぼす効果を調べている。キレート抽出試薬として一連の β -ジケトン類と8-キノリノールに特に注目し、抽出平衡の解析による定量的な議論を行っている。

第5章では、さらにイオン対抽出系におけるフェノール類の効果を検討するため、クロム酸イオンのテトラフェニルアルソニウムによるイオン対抽出に及ぼす種々のフェノール類

の効果調べている。抽出平衡解析やスペクトルの考察により抽出機構の解明を行っている。

第6章では、本研究で見いだしたキレート抽出におけるフェノール類の効果进行分析化学的な観点から評価し、その有用性と今後の応用の可能性について言及している。

1. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

2. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

3. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

4. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

5. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

6. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

7. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

8. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

9. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

10. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

11. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

12. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

13. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

14. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

15. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

16. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

17. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

18. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

19. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

20. M. S. El-Agnaf, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*, 1111 (1974).

参考文献 (第 1 章)

- 1) 赤岩英夫, "抽出分離分析法," 講談社 (1972).
- 2) 田中元治, "溶媒抽出の化学," 共立出版 (1977).
- 3) A.K.De, S.M.Khopkar, R.M.Chalmers, "Solvent Extraction of Metals," Van Nostrand Reinhold, London (1970).
- 4) J.Stary, H.Freiser, "Equilibrium Constants of Liquid-Liquid Distribution Reactions IV: Chelating Extractants," Pergamon Press, Oxford (1975).
- 5) J.H.Hildebrand, Chem.Rev., **44**, 37 (1949).
- 6) H.Imura, N.Suzuki, J.Radioanal.Nucl.Chem., **88**, 63 (1985).
- 7) H.Imura, N.Suzuki, Talanta, **32**, 785 (1985).
- 8) H.Imura, S.Matsumora, N.Suzuki, Bull.Chem.Soc.Jpn, **59**, 621 (1986).
- 9) N.Suzuki, S.Matsumora, H.Imura, Polyhedron, **6**, 497 (1987).
- 10) 井村久則, 古寺順一, 鈴木信男, 第8回溶液化学シンポジウム講演要旨集, p.72 (1985).
- 11) H.Watarai, M.Tanaka, N.Suzuki, Anal.Chem., **54**, 702 (1982).

- 12) H. Watarai, H. Oshima, N. Suzuki, *Quant. Struct. - Act. Relat.*, **3**, 17 (1984).
- 13) R. A. Pierotti, *Chem. Rev.*, **76**, 717 (1976).
- 14) S. Nakamura, N. Suzuki, *Inorg. Chim. Acta*, **114**, 101 (1986).
- 15) S. Nakamura, N. Suzuki, *Polyhedron*, **5**, 1805 (1986).
- 16) J. F. Steinbach, J. H. Burns, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1839 (1958).
- 17) F. R. Clarke, J. F. Steinbach, W. F. Wagner, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1311 (1964).
- 18) L. S. Frankel, T. R. Stengl, C. H. Langford, *Chem. Commun.*, **1965**, 393.
- 19) T. S. Davis, J. P. Fackler, Jr., *Inorg. Chem.*, **5**, 242 (1966).
- 20) V. M. Nekipelov, K. I. Zamaraev, *Coord. Chem. Rev.*, **61**, 185 (1985) およびその引用文献.
- 21) P. L. Wang, J. H. Lee, L. P. Hwang, *J. Phys. Chem.*, **91**, 4856 (1987).
- 22) V. P. Nikolaev, A. A. Butman, M. A. Porai-Koshits, V. I. Sokol, V. A. Avilov, I. I. Moiseev, *Koord. Khim.*, **5**, 882 (1979).

第 2 章

アセチルアセトンによる種々の金属イオンの抽出

に及ぼす 3,5-ジクロロフェノールの効果

本章の内容の一部は以下の雑誌に発表。

J. Radioanal. Nucl. Chem., **157**, 255 (1992).

Anal. Sci., **7**, 661 (1991).

Talanta, **39**, 849 (1992).

2. 1 緒 言

第1章で述べたように，金属アセチルアセトナト錯体はクロロホルムや水，アルコール類のようなプロトン供与性溶媒と特殊な相互作用をすることが観測されている¹⁾⁻³⁾。従って，アセチルアセトンによる金属イオンの抽出において疎水的なプロトン供与体を添加すれば，生成した金属アセチルアセトナト錯体がプロトン供与体とより疎水的な会合体を生成することにより抽出が増大することが期待される。ただし，クロロホルムやアルコール類はプロトン供与体としてはかなり弱く，報告されている金属アセチルアセトナト錯体との相互作用もかなり小さい。大きな抽出増大効果を得るためには，より強いプロトン供与体を選ぶ必要がある。フェノール類はアルコール類よりもプロトン供与性が強く，疎水性も比較的高いので，目的に適っていると思われる。

そこで本章では，種々の金属イオン(Be(II)，Sc(III)，Fe(III)，Cu(II)，Zn(II))のアセチルアセトンによる抽出に及ぼす3,5-ジクロロフェノールの効果を調べた。3,5-ジクロロフェノールは，次章で詳しく述べるが，フェノール類の中でも特に大きな効果が期待できるフェノールである。抽出における金属アセチルアセトナト錯体と3,5-ジクロロフェノールの相互作用の役割を定量的に評価するため，抽出平衡の解

析を詳細に行っている。また、有機溶媒として幾つかの非極性溶媒を用い、フェノールの効果に対する溶媒の影響を正則溶液論にもとづいて議論している。

2. 2 実験

2. 2. 1 試薬及び装置

希薄濃度の金属イオンの抽出挙動を正確に測定するためには、放射性同位体の利用が極めて有効である。本研究では、比放射能の高い放射性金属イオン溶液を以下のようにして調製し、抽出実験に用いている。

放射性同位体 ${}^7\text{Be}$ は、超高純度塩化リチウム一水塩 (Merck) を $110-150^\circ\text{C}$ で加熱乾燥して無水塩とし、東北大学サイクロトロンからの 18 MeV , $3\ \mu\text{A}$ のプロトンを2時間照射することにより ${}^7\text{Li}(p, n){}^7\text{Be}$ 反応から製造した。照射試料を希塩酸に溶かし、蒸発乾固したのち、 10^{-3} M ($1\text{ M}=1\text{ mol dm}^{-3}$) 塩酸に再び溶かし、 0.5 M アセチルアセトンベンゼン溶液と振とうすることによって無担体 ${}^7\text{Be}$ を抽出した。有機相を 1 M 塩酸と振とうして ${}^7\text{Be}$ を逆抽出し、水相をベンゼンと繰り返して振とうすることによって水相中のアセチルアセトンを除い

た。水相を加熱濃縮した後，8 M 塩酸を溶離液として用いる陽イオン交換クロマトグラフィー (Dowex 50W-X8) によって鉄などの不純物を除いた。得られた⁷Be 溶液を蒸発乾固したのち，濃硝酸を加えて数時間加熱し，再び蒸発乾固後，0.1 M 硝酸に溶かした。

放射性同位体⁴⁶Sc は，日本原子力研究所の JRR-2 原子炉において酸化スカンジウム (純度 99.9 %，三津和) に中性子束 $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ の熱中性子を 12 日間照射することによって， $^{45}\text{Sc}(n, \gamma)^{46}\text{Sc}$ 反応から製造した。照射試料を塩酸に溶かし，蒸発乾固後，0.1 M 硝酸に溶かした。

放射性同位体⁶⁷Cu は，高純度亜鉛 (純度 99.9999 %，Koch) に東北大学電子ライナックからの 50 MeV 制動放射線を 10 時間照射することにより， $^{68}\text{Zn}(\gamma, p)^{67}\text{Cu}$ 反応から製造した。照射試料を 6 M 塩酸に溶かし， 5×10^{-3} M ジエチルジチオカルバミン酸ジエチルアンモニウムの四塩化炭素溶液と振とうすることにより，無担体⁶⁷Cu を抽出した。有機相を 10 M 塩酸と振とうすることによって水相に逆抽出し，水相を蒸発乾固後，濃硝酸を加えて数時間加熱した。再び蒸発乾固後，0.1 M 硝酸に溶かした。

放射性同位体⁶⁵Zn は，高純度銅 (純度 99.99 %，三津和) に東北大学サイクロトロンからの 18 MeV，3 μ A のプロトンを 1 時間照射することにより， $^{65}\text{Cu}(p, n)^{65}\text{Zn}$ 反応から製造

した。照射試料を濃硝酸に溶かし、蒸発乾固後、少量の濃塩酸に溶かした。2 M 塩酸を溶離液とする陰イオン交換クロマトグラフィー (Dowex 1-X8) によって銅を溶離したのち、水で ^{65}Zn を溶離した。得られた無担体 ^{65}Zn 溶液を蒸発乾固したのち、濃硝酸を加えて数時間加熱し、再び蒸発乾固後、0.1 M 硝酸に溶かした。

放射性同位体 ^{59}Fe は、0.5 M 塩酸溶液としてNew England Nuclearから購入し、0.1 M 塩酸溶液として保存した。

これらの放射性同位体の放射化学的純度は、Ge 半導体検出器 - マルチチャンネルアナライザーによる γ 線スペクトロメトリによって確認した。各放射性同位体溶液を、高純度酸化物 (BeO , Sc_2O_3) または高純度金属 (Fe , Cu , Zn) から調製した $\text{Be}(\text{II})$, $\text{Sc}(\text{III})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ の標準溶液と適当な比で混合し、蒸発乾固後、 $10^{-3} - 10^{-1}$ M 過塩素酸溶液に溶かすことにより、 $5.0 \times 10^{-4} - 5.0 \times 10^{-2}$ M の放射性金属イオン溶液を調製した。

アセチルアセトン (Hacac) は和光純薬製の特級試薬を希アンモニア水、水、二次蒸留水で順次洗ったのち、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、分別蒸留した。3,5-ジクロロフェノール (3,5-DCP) は和光純薬製の一級試薬を 35°C における真空昇華によって精製した。有機溶媒は、イソオクタン (2,2,4-トリメチルペンタン) とシクロヘキサンは吸光分析用を、四塩化

炭素とベンゼンは精密分析用をそのまま用いた。ヘプタンは特級試薬を15%発煙硫酸と1日攪拌したのち、希水酸化ナトリウム水溶液、水で順次洗浄し、水素化ナトリウム存在下で蒸留した。水は二次蒸留水をMilli-Qシステム(Millipore)によりさらに精製したものをを用いた。その他の試薬は全て特級以上の市販品をそのまま用いた。

抽出容器の振とうは、恒温ボックス内でイワキ製KM振とう機により330 strokes/minの速度で行った。水相と有機相の分離は国産遠心器製H-100B3遠心機による3000 rpmの遠心分離により行った。放射能の測定には日本原子力事業(NAIG)製のNaI(Tl)井戸型シンチレーション検出器—シングルチャンネルアナライザーシステムを用いた。pHの測定には東亜電波製HM-20E pHメーターとガラス複合電極を用いた。吸光度の測定には日本分光製Uvidec-2分光光度計を用いた。ガスクロマトグラフィーは島津製作所製GC-14Aキャピラリーガスクロマトグラフ装置(FID検出器付), HiCap-CBP5 溶解シリカキャピラリーカラム(5%フェニルメチルシリコン, 25 m × 0.33 mm i. d.), クロマトパックC-R1Aデータ処理装置を用いて行った。

2. 2. 2 実験操作

(1) 金属イオンの抽出

放射性金属イオン $1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-5}$ M を含む水相 5 ml と $2.6 \times 10^{-3} - 5.9 \times 10^{-2}$ M の Hacac および $2.2 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-1}$ M の 3,5-DCP を含む有機相 5 ml を抽出管に取り、 25°C で 15 - 240 分間振とうした。遠心分離後、両相から一定量取りだし、それぞれの γ 線放射能を測定した。金属イオンの分配比 (D) は、両相の放射能の比として算出した。水相の pH は、過塩素酸、酢酸、ピペラジン-N,N'-ビス(2-エタンスルホン酸) および水酸化ナトリウムで調整し、抽出実験後直ちに pH を測定した。水相のイオン強度は過塩素酸ナトリウムで 0.10 に合せた。

(2) アセチルアセトンと 3,5-ジクロロフェノールの

分配の測定

抽出平衡の解析に必要な、Hacac および 3,5-DCP の分配係数とこれらの試薬間の相互作用を調べるため、以下の実験を行った。

分配係数の測定 : $5.0 \times 10^{-5} - 1.7 \times 10^{-1}$ M の Hacac また

は 3,5-DCP を含む有機相 4-5 ml を, 0.0010 M 過塩素酸と 0.10 M 過塩素酸ナトリウムを含む水相 5-20 ml とともに, 15 分間振とうした。振とう前と振とう後の有機相の吸光度 (それぞれ $A_{i,org}$ および A_{org}) を, Hacac の場合 271 nm, 3,5-DCP の場合 284 nm の吸収極大波長で測定し, 以下の式から Hacac および 3,5-DCP の分配係数 (それぞれ P_{Hac} および P_{DCP}) を算出した。

$$P_{Hac} \text{ or } P_{DCP} = A_{org}V_{aq} / (A_{i,org} - A_{org})V_{org} \quad (2.1)$$

ここで, V_{org} , V_{aq} はそれぞれ有機相と水相の体積である。

3,5-DCP 存在下における Hacac の見かけの分配係数の測定
 : 3.0×10^{-3} M の Hacac と 0.012-0.14 M の 3,5-DCP を含む有機相 4-5 ml を, 0.0010 M 過塩素酸と 0.10 M 過塩素酸ナトリウムを含む水相 5-20 ml とともに, 30-60 分間振とうした。有機相の一部を取りだし, 1.0×10^{-3} M の 1,2-ジクロロベンゼン (DCB) を内標準として加え, ガスクロマトグラフィーで分析した。Hacac と DCB のピーク面積比から有機相中の Hacac 濃度 (C_{org}) を求めた。 C_{org} と Hacac の初濃度 ($C_{i,org}$) から, Hacac の見かけの分配係数 (P_{Hac}') を次式により計算した。

$$P_{Hac}' = C_{org}V_{aq} / (C_{i,org} - C_{org})V_{org} \quad (2.2)$$

Hacac 存在下における 3,5-DCP の見かけの分配係数の測定
: 2.0×10^{-3} M の 3,5-DCP と 3.0×10^{-2} - 1.0×10^{-1} M の Hacac を含むヘプタン溶液 5 ml を 0.0010 M 過塩素酸と 0.10 M 過塩素酸ナトリウムを含む水相 5 ml とともに, 60 分間振とうした。有機相中の 3,5-DCP 濃度をガスクロマトグラフィーで測定し, 3,5-DCP の見かけの分配係数 (P_{DCP}) を求めた。

2. 3 結果と考察

2. 3. 1 3,5-ジクロロフェノールによる金属イオンの分配比の増大

Hacac (0.010 M) のみのヘプタン溶液と, Hacac (0.010 M) と 3,5-DCP (0.050 M) を共に含むヘプタン溶液を用いて, いろいろな pH における Be(II), Sc(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II) の分配比を測定した。いずれの場合も分配比は 30 分以内の振とうで一定となり, 初めに加えた放射能と抽出後に両相から回収された放射能が常に一致することを確認した。

図 2.1 に各金属の分配比の対数值 (D_0 : Hacac のみによる抽出における分配比, D : Hacac と 3,5-DCP による抽出における分配比) を水相の平衡 pH に対して示す。期待どおり, い

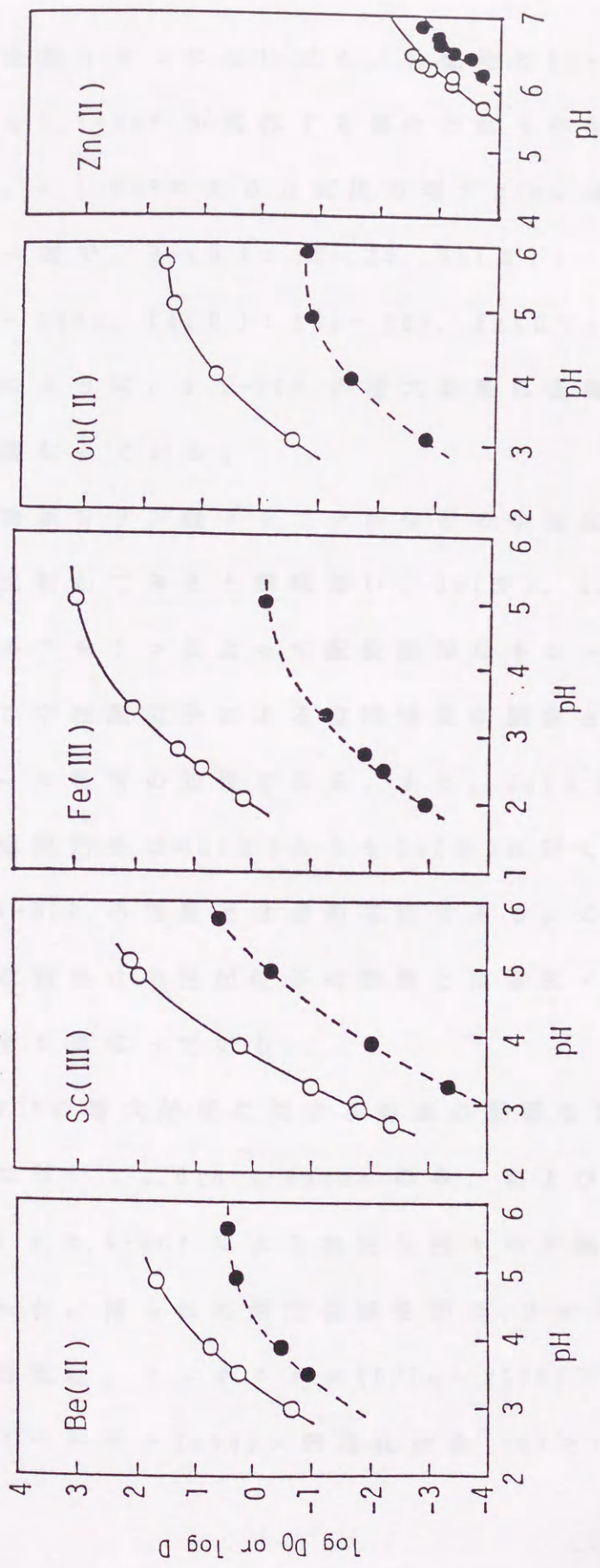


Fig. 2.1 Effect of 3,5-DCP on the extraction of metal ions with Hacac in heptane.

Initial composition of the organic phase:

●, 0.050 M 3,5-DCP; ○, 0.010 M Hacac

ずれの金属イオンについても，分配比はHacacのみによる抽出よりも3,5-DCPが共存する場合のほうがかなり大きくなっている。3,5-DCPによる分配比の増大 D/D_0 はどのpHでもほとんど一定で，Be(II)：12-25，Sc(III)：140-230，Fe(III)：1700-1800，Cu(II)：150-200，Zn(II)：約4となっている。このように，3,5-DCPの増大効果は金属イオンによって大きく異なっている。

この効果をリン酸トリブチルなどの中性配位子による協同効果と比較してみると興味深い。Be(II)，Sc(III)，Fe(III)はアセチルアセトンによって配位飽和なキレートとして抽出されるので中性配位子による協同効果が観察されない系であり，フェノール特有の効果である。また，Cu(II)，Zn(II)についても，協同効果はCu(II)よりもZn(II)に対して著しく大きく⁴⁾，3,5-DCPの効果とは逆の傾向である。このように，フェノールの効果は中性配位子の効果とは金属イオンに対する選択性が全く異なっている。

3,5-DCPの増大効果に対する溶媒の影響を調べるため，Fe(III)について0.010 M Hacacのみ，および0.010 M Hacacと0.050 M 3,5-DCPによる抽出を種々の非極性有機溶媒を用いて行った。得られた抽出曲線を図2.2に示す。3,5-DCPの増大効果は，イソオクタン($D/D_0 = 2100$) > ヘプタン(1800) > シクロヘキサン(830) > 四塩化炭素(35) > ベンゼン(4)の順

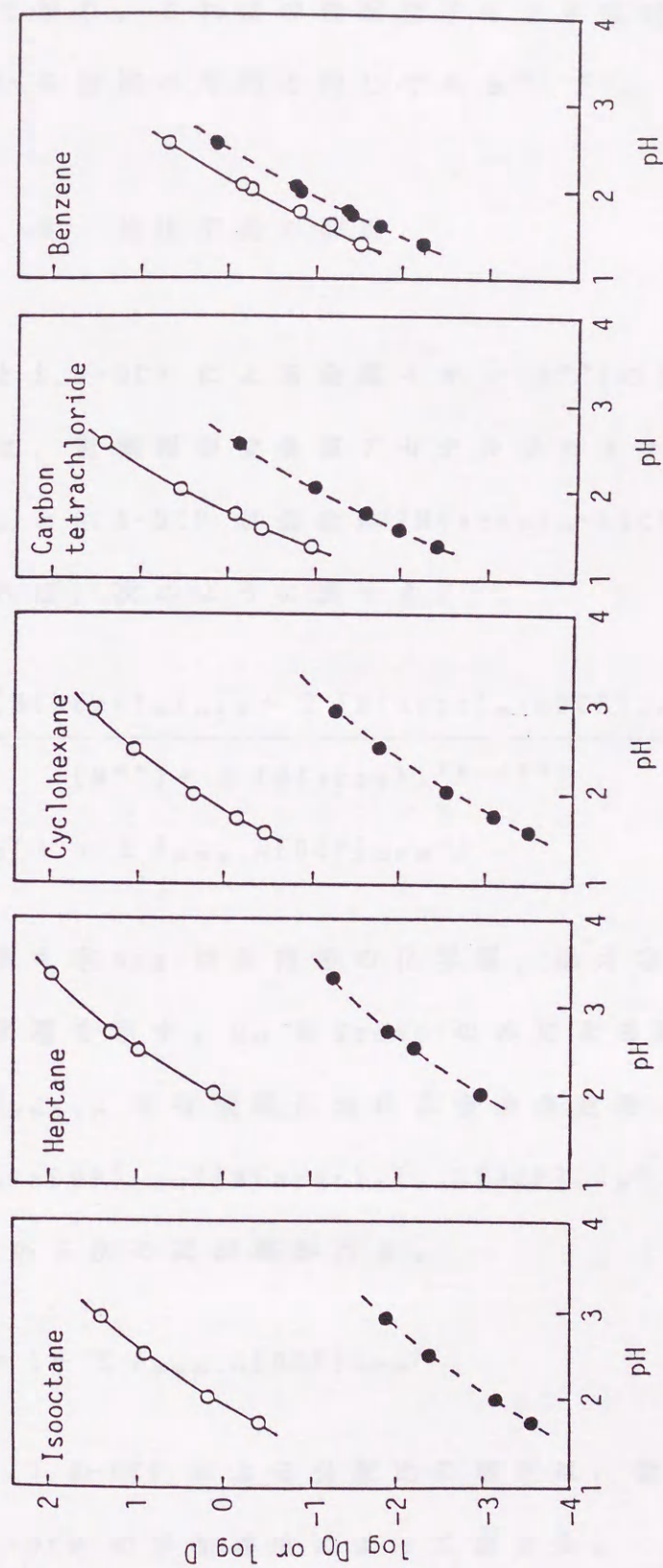


Fig. 2.2 Effect of 3,5-DCP on the extraction of Fe(III) with Hacac in several organic solvents.

Initial composition of the organic phase:

●, 0.010 M Hacac; ○, 0.010 M Hacac - 0.050 M 3,5-DCP.

に減少しており，これは中性配位子による協同効果について知られている溶媒の序列と同じである⁵⁾⁻⁹⁾。

2. 3. 2 抽出平衡の解析

Hacac と 3,5-DCP による金属イオン (M^{m+}) の抽出における分配比 D は，有機相中で金属アセチルアセトナト錯体 ($M(acac)_m$) と 3,5-DCP が会合体 ($M(acac)_m \cdot nDCP$) を生成すると仮定すれば，次のように表せる。

$$D = \frac{[M(acac)_m]_{org} + \sum [M(acac)_m \cdot nDCP]_{org}}{[M^{m+}] + \sum [M(acac)_j]^{(m-j)+}}$$

$$= D_0 (1 + \sum \beta_{ass.n} [DCP]_{org}^n) \quad (2.3)$$

ここで，添え字 org は有機相の化学種，添え字のないものは水相の化学種を示す。 D_0 は Hacac のみによる抽出における分配比， $\beta_{ass.n}$ は有機相における全会合定数， $\beta_{ass.n} = [M(acac)_m \cdot nDCP]_{org} / [M(acac)_m]_{org} [DCP]_{org}^n$ である。

(2.3) 式から次の式が導かれる。

$$D/D_0 = 1 + \sum \beta_{ass.n} [DCP]_{org}^n \quad (2.4)$$

従って，3,5-DCP による分配比の増大は，会合定数と有機相中の 3,5-DCP の平衡濃度によって表せる。

はじめに Hacac と 3,5-DCP の相互作用がないものと仮定して (2.4) 式にもとづく解析を試みた。このとき、有機相中の 3,5-DCP の平衡濃度は 3,5-DCP の初濃度 C_{DCP} と分配係数 P_{DCP} から次式より計算できる。

$$[DCP]_{org} = C_{DCP} P_{DCP} / (1 + P_{DCP}) \quad (2.5)$$

この式では、水相における 3,5-DCP の酸解離が考慮されていないが、その酸解離定数は $10^{-8.25}$ であり¹⁰⁾、本実験の pH (< 6.5) では解離を無視できるためである。表 2.1 に各溶媒系で求められた 3,5-DCP の分配係数 P_{DCP} を示す。これらの値はいずれも表に示した 3,5-DCP の濃度範囲で一定であり、有機相における自己会合が無視できることが確認された。

図 2.3 に、Fe(III)-Hacac-3,5-DCP-ヘプタン系における $\log(D/D_0)$ vs. $\log[DCP]_{org}$ プロットを示す。(2.4) 式から期待されるように、 D/D_0 はフェノール濃度の増大とともに大きくなっている。しかし、(2.4) 式によればこのプロットは Hacac の濃度とは無関係なはずであるが、用いた Hacac の初濃度 (C_{Hac}) が異なるプロットは明らかに異なった位置にあり、 C_{Hac} が高いほうが D/D_0 値が小さくなっている。これは、Hacac と 3,5-DCP が相互作用していることを示唆している。即ち、Hacac の濃度が高いほど Hacac と 3,5-DCP の会合体の生成が増し、遊離の 3,5-DCP の平衡濃度が低くなるために

Table 2.1 Partition coefficient (P_{DCP}) of 3,5-DCP in several solvent systems, $I = 0.10$ ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$) at 25°C

Organic solvent	$[\text{DCP}]_{\text{org}}/\text{M}^*$	P_{DCP}
Isooctane	$1.7 \times 10^{-4} - 3.5 \times 10^{-2}$	2.05 ± 0.09
Heptane	$9.2 \times 10^{-5} - 2.2 \times 10^{-2}$	2.61 ± 0.12
Cyclohexane	$2.4 \times 10^{-4} - 6.3 \times 10^{-2}$	3.26 ± 0.21
Carbon tetrachloride	$7.5 \times 10^{-4} - 7.7 \times 10^{-2}$	11.6 ± 0.6
Benzene	$8.3 \times 10^{-3} - 1.7 \times 10^{-1}$	89.8 ± 2.1

* Range of the equilibrium concentration in the organic phase.

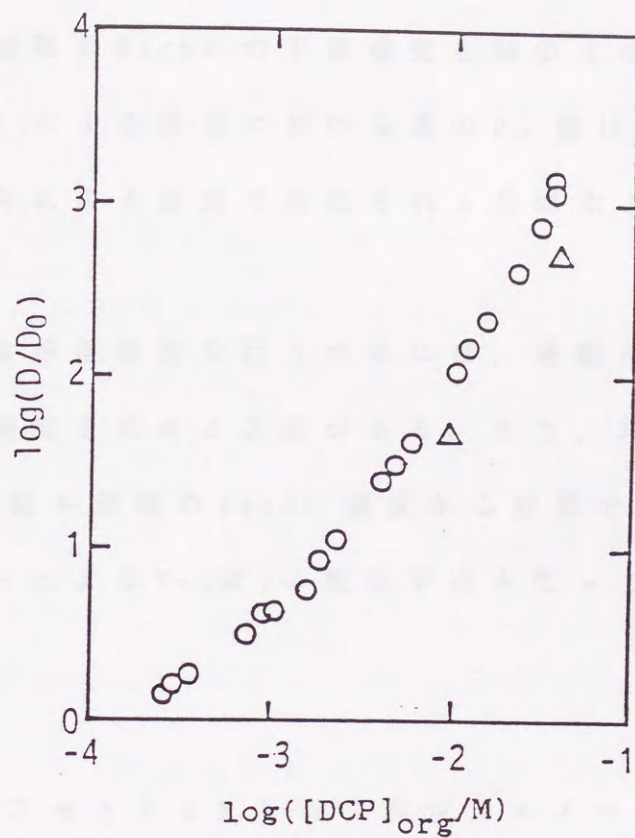


Fig. 2.3 Enhancement of the distribution ratio of Fe(III) as a function of the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase (heptane). The interaction between Hacac and 3,5-DCP is not considered. pH 2.0-5.0

Initial concentration of Hacac:

○, 0.010 M; Δ, 0.059 M.

D/D_0 値が小さくなると考えられる。また, Hacac と 3,5-DCP の相互作用は, 遊離の Hacac の平衡濃度も減少させるので, Hacac と 3,5-DCP による抽出における真の D_0 値は, 同じ初濃度の Hacac のみによる抽出で測定される分配比よりも小さいはずである。

従って, 正確な平衡解析を行うためには, 遊離の 3,5-DCP と Hacac の平衡濃度を求める必要がある。また, 3,5-DCP 存在下における D_0 値を遊離の Hacac 濃度から計算で求めるために, Hacac のみによる Fe(III) の抽出平衡も知っておく必要がある。

(1) アセチルアセトンと 3,5-ジクロロフェノールの 会合平衡

遊離の Hacac および 3,5-DCP の平衡濃度は, Hacac と 3,5-DCP の会合体の組成と会合定数がわかっていれば, いかなる濃度条件においても計算で求めることができる。そこで, Hacac と 3,5-DCP が共存する時のそれぞれの分配係数の変化にもとづいて Hacac と 3,5-DCP の会合平衡を調べた。

有機相において Hacac と 3,5-DCP が会合体 Hacac·iDCP を生成すると仮定すると, 3,5-DCP 存在下におけるキレート試薬の見かけの分配係数 P_{Hacac} は, 次のように表せる。

$$P_{\text{Hacac}}' = \frac{[\text{Hacac}]_{\text{org}} + \sum [\text{Hacac} \cdot i\text{DCP}]_{\text{org}}}{[\text{Hacac}]} \\ = P_{\text{Hacac}} (1 + \sum \beta_{\text{ass},i} [\text{DCP}]^i) \quad (2.6)$$

ここで、 P_{Hacac} は 3,5-DCP が存在しない時の Hacac の真の分配係数、 $\beta_{\text{ass},i}$ は有機相における Hacac と 3,5-DCP の会合定数、 $\beta_{\text{ass},i} = [\text{Hacac} \cdot i\text{DCP}]_{\text{org}} / [\text{Hacac}]_{\text{org}} [\text{DCP}]_{\text{org}}^i$ である。また、(2.6)式では水相のアセチルアセトナートイオン (acac^-) の存在が考慮されていないが、Hacac の酸解離定数 (K_{Hacac}) は $10^{-8.82}$ であり¹¹⁾、本実験の pH ではほとんど解離していないとみなせるためである。(2.6)式にもとづいて、3,5-DCP による Hacac の分配係数の変化 $P_{\text{Hacac}}' / P_{\text{Hacac}}$ と有機相中の遊離の 3,5-DCP の平衡濃度の関係を解析することにより $\beta_{\text{ass},i}$ が求められる。3,5-DCP の平衡濃度はフェノールがキレート試薬より大過剰量存在する条件であれば、(2.5)式から算出できる。

表 2.2 に、Hacac の各溶媒系における分配係数 P_{Hacac} を示す。これらの値はいずれも表に示した Hacac の濃度範囲で一定であり、有機相で自己会合していないことが確認された。

図 2.4 に、各溶媒系における $\log(P_{\text{Hacac}}' / P_{\text{Hacac}})$ vs. $\log [\text{DCP}]_{\text{org}}$ プロットを示す。Hacac の分配係数は予想どおり 3,5-DCP の濃度の増大とともに大きくなっており、有機相に

Table 2.2 Partition coefficient (P_{Hacac}) of Hacac in several solvent systems, $I = 0.10$ ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$) at 25°C

Organic solvent	$[\text{Hacac}]_{\text{org}}/\text{M}^*$	P_{Hacac}
Isooctane	$2.3 \times 10^{-5} - 4.5 \times 10^{-3}$	0.826 ± 0.010
Heptane		0.887^\dagger
Cyclohexane	$2.6 \times 10^{-5} - 1.2 \times 10^{-3}$	1.02 ± 0.061
Carbon tetrachloride		3.07^\S
Benzene		$5.45^\#$

* Range of the equilibrium concentration in the organic phase.

† Ref. 12.

§ Ref. 13.

Ref. 14.

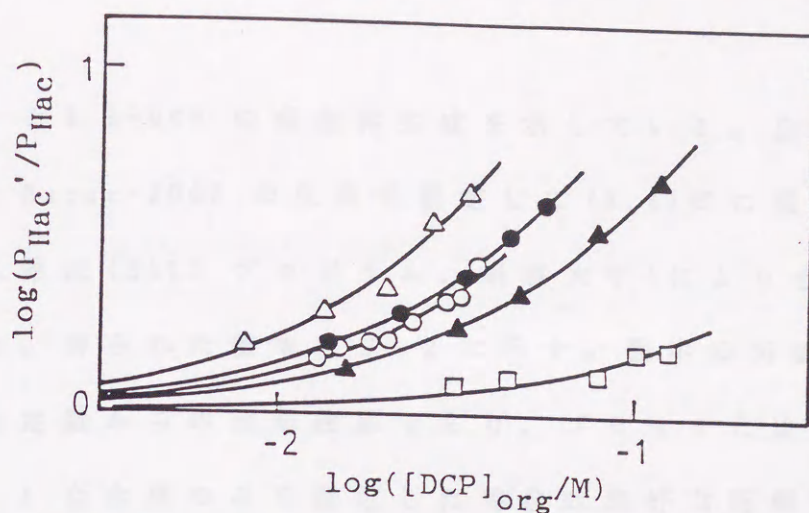


Fig. 2.4 Enhancement of the apparent partition coefficient of Hacac as a function of the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase. $C_{Hac} = 3.0 \times 10^{-3} M$, pH 3.0. Organic solvents:

Δ , isooctane; \circ , heptane; \bullet , cyclohexane;
 \blacktriangle , carbon tetrachloride; \square , benzene.

The solid lines indicate the calculated values from Eq.(2.6).

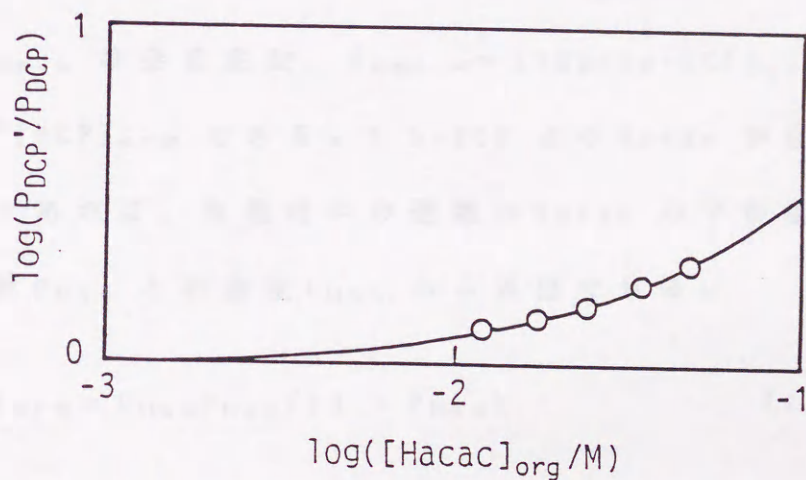


Fig. 2.5 Enhancement of the apparent partition coefficient of 3,5-DCP as a function of the equilibrium concentration of Hacac in the organic phase (heptane). $C_{DCP} = 2.0 \times 10^{-3} M$, pH 3.0. The solid line indicates the calculated value from Eq.(2.7).

おける Hacac と 3,5-DCP の会合体生成を示している。会合体 Hacac·DCP と Hacac·2DCP の生成を仮定して(2.6)式に基づく非線形最小二乗法(SALS プログラム, 東京大学)により会合定数を求めた。得られた値を表 2.3 に示す。図中の実線はこれらの会合定数からの回帰曲線であり, プロットとよく合っている。1:1 会合体のみを仮定した場合は良好な回帰曲線が得られなかったことから, 1:2 会合体の生成が支持される。

また, kHacac·DCP のような会合体が生成すると仮定した場合は, キレート試薬存在下のフェノールの見かけの分配係数 P_{DCP}' は次のように表せる。

$$P_{DCP}' / P_{DCP} = 1 + \sum \beta_{ass.k} [Hacac]_{org}^k \quad (2.7)$$

ここで, $\beta_{ass.k}$ は会合定数, $\beta_{ass.k} = [kHacac \cdot DCP]_{org} / [Hacac]_{org}^k [DCP]_{org}$ である。3,5-DCP より Hacac が過剰量となる条件であれば, 有機相中の遊離の Hacac の平衡濃度はその分配係数 P_{Hac} と初濃度 C_{Hac} から算出できる。

$$[Hacac]_{org} = C_{Hac} P_{Hac} / (1 + P_{Hac}) \quad (2.8)$$

図 2.5 に, ヘプタン系で得られた $\log(P_{DCP}' / P_{DCP})$ vs. $\log[Hacac]_{org}$ プロットを示す。このプロットは 1:1 会合体のみの生成を示し, 会合定数 $\log \beta_{ass.1} = 1.34$ を与えた。この値は図 2.4 から得られた $\log \beta_{ass.1} = 1.42$ とよく一致

Table 2.3 Association constant of Hacac with 3,5-DCP
in several organic solvents at 25°C

Solvent	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$
Isooctane	1.73 (0.01)	3.13 (0.19)
Heptane	1.42 (0.07)	2.66 (0.15)
Cyclohexane	1.55 (0.02)	2.57 (0.05)
Carbon tetrachloride	1.34 (0.03)	2.01 (0.07)
Benzene	0.69 (0.03)	—

Numerals in parentheses show the standard deviations
calculated by SALS program.

している。この結果から、 $2\text{Hacac} \cdot \text{DCP}$ のような複数の Hacac 分子を含む会合体が生成しないことが確認された。

(2) アセチルアセトンによる金属イオンの抽出平衡

Hacac のみによる金属イオン (M^{m+}) の分配比 D_0 は次のように表せる。

$$D_0 = \frac{[\text{M}(\text{acac})_m]_{\text{org}}}{[\text{M}^{m+}] + \sum [\text{M}(\text{acac})_j^{(m-j)+}]} \quad (2.9)$$

(2.9)式は、中性の金属キレート $\text{M}(\text{acac})_m$ の分配係数 P_M および水相における $\text{M}(\text{acac})_j^{(m-j)+}$ の全生成定数 β_j を用いると次のように書き直せる。

$$D_0 = P_M \beta_m [\text{acac}^-]^m / (1 + \sum \beta_j [\text{acac}^-]^j) \quad (2.10)$$

ここで水相中の acac^- 濃度は、 Hacac の分配係数 P_{Hacac} と酸解離定数 K_{Hacac} を用いて、 Hacac の初濃度 C_{Hacac} と pH から次式より計算できる。

$$[\text{acac}^-] = C_{\text{Hacac}} / (1 + (P_{\text{Hacac}} + 1) [\text{H}^+] / K_{\text{Hacac}}) \quad (2.11)$$

D_0 と $[\text{acac}^-]$ の関係を各抽出系について求めた。一例として $\text{Be}(\text{II}) - \text{Hacac} - \text{ヘプタン}$ 系における $\log D_0$ vs. $\log [\text{acac}^-]$

プロットを図 2.6 に示す。このプロットを (2.10) 式にもとづく非線形最小二乗法によって解析し、 P_M および β_j 値を決定した。得られた値をいくつかの文献値とともに表 2.4, 表 2.5 に示す。これらの定数を用いて (2.10) 式から計算される D_0 値 (例えば図 2.6 中の実線) は実験値とよく一致した。

(3) 金属アセチルアセトナト錯体と 3,5-ジクロロフェノールの会合平衡

Hacac と 3,5-DCP による抽出系では、それぞれの化学種に関する質量均衡は次のように表せる。

$$\begin{aligned} C_{\text{Hacac}} &= [\text{Hacac}] + [\text{Hacac}]_{\text{org}} + \sum [\text{Hacac} \cdot i\text{DCP}]_{\text{org}} \\ &= (1 + 1/P_{\text{Hacac}})[\text{Hacac}]_{\text{org}} \\ &\quad + \sum \beta_{\text{ass}, i} [\text{Hacac}]_{\text{org}} [\text{DCP}]_{\text{org}}^i \end{aligned} \quad (2.12)$$

$$\begin{aligned} C_{\text{DCP}} &= [\text{DCP}] + [\text{DCP}]_{\text{org}} + \sum i [\text{Hacac} \cdot \text{DCP}]_{\text{org}} \\ &= (1 + 1/P_{\text{DCP}})[\text{DCP}]_{\text{org}} \\ &\quad + \sum i \beta_{\text{ass}, i} [\text{Hacac}]_{\text{org}} [\text{DCP}]_{\text{org}}^i \end{aligned} \quad (2.13)$$

従って、この二つの連立方程式を解くことによって、有機相中の遊離の Hacac および 3,5-DCP の濃度を求めることができる。また、遊離の Hacac による D_0 値は、 $K_{\text{Hacac}}[\text{Hacac}]_{\text{org}}/P_{\text{Hacac}}[\text{H}^+]$ として計算される $[\text{acac}^-]$ 値を用いて (2.10) 式から

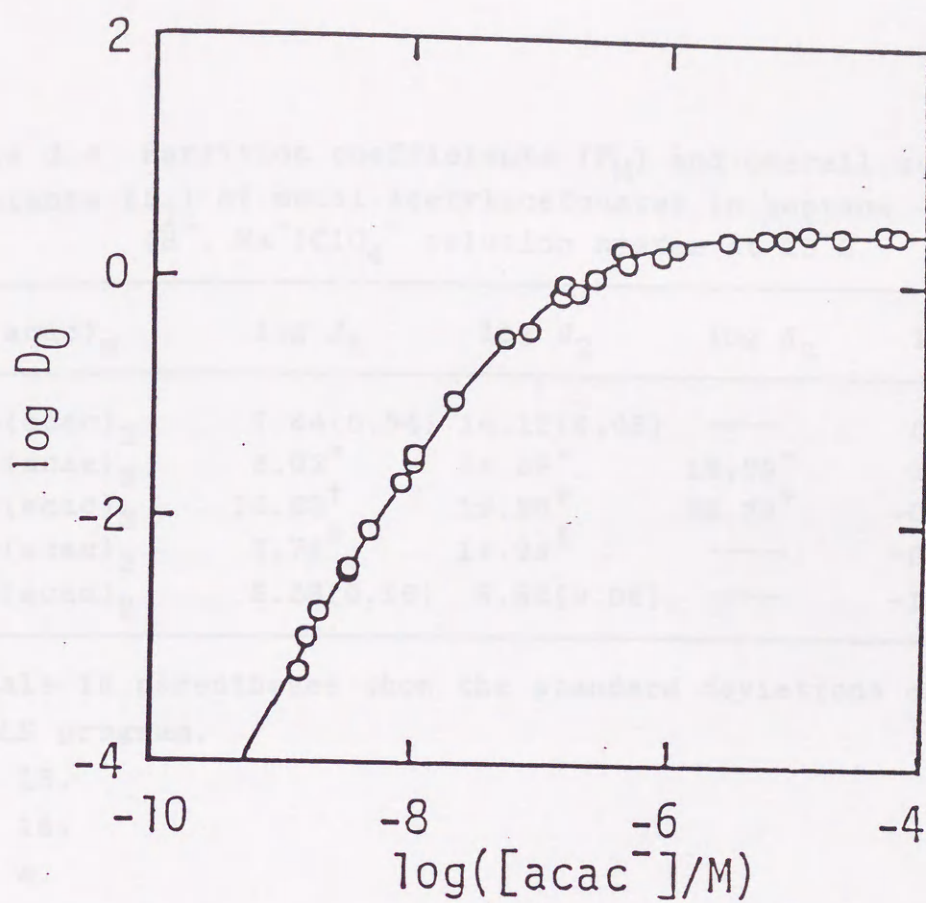


Fig. 2.6 Distribution ratio of Be(II) as a function of $acac^-$ concentration in the aqueous phase. $C_{Hac} = 8.9 \times 10^{-4} - 6.7 \times 10^{-1} M$, pH 2.8-6.1. The solid line indicates the calculated value from Eq. (2.10).

Table 2.4 Partition coefficients (P_M) and overall stability constants (β_j) of metal acetylacetonates in heptane - 0.10 M (H^+ , Na^+) ClO_4^- solution system at 25°C

$M(acac)_m$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log P_M$
$Be(acac)_2$	7.64(0.04)	14.15(0.05)	—	0.45(0.01)
$Sc(acac)_3$	8.02*	14.38*	19.39*	1.04*
$Fe(acac)_3$	10.63†	19.26†	26.22†	-0.18†
$Cu(acac)_2$	7.74‡	14.28‡	—	-0.74#
$Zn(acac)_2$	5.29(0.16)	8.82(0.09)	—	-1.98(0.04)

Numerals in parentheses show the standard deviations calculated by SALS program.

* Ref. 15.

† Ref. 16.

‡ Ref. 4.

Ref. 1.

Table 2.5 Partition coefficient (P_M) of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in several solvent systems, $I = 0.10$ ($\text{HClO}_4 + \text{NaClO}_4$) at 25°C

Organic solvent	$\log P_M$
Isooctane	-0.52 ± 0.03
Heptane	-0.18^*
Cyclohexane	0.17 ± 0.03
Carbon tetrachloride	2.20^*
Benzene	2.89 ± 0.04

* Ref. 16.

算出できる。

図 2.7 に, Hacac と 3,5-DCP による種々の金属イオンのヘプタンへの抽出について得られた $\log(D/D_0)$ vs. $\log [DCP]_{org}$ プロットを示す。このように, Hacac と 3,5-DCP の会合を補正すると, Hacac の初濃度 ($2.6 \times 10^{-3} - 5.9 \times 10^{-2}$ M) に依存しない曲線が得られ, この補正が妥当であることを示している。プロットの傾きは, キレート 1 分子に会合している 3,5-DCP の平均分子数を意味しているが, 3,5-DCP 濃度の高い領域で, Be(II), Cu(II), Zn(II) の場合は 2 に, Sc(III), Fe(III) の場合は 3 に近づいている。よって, 2 価の金属イオンの場合は会合体 $M(acac)_2 \cdot DCP$ と $M(acac)_2 \cdot 2DCP$ が生じ, 3 価の場合は $M(acac)_3 \cdot DCP$, $M(acac)_3 \cdot 2DCP$, $M(acac)_3 \cdot 3DCP$ が生じていると考えられる。プロットを (2.4) 式にもとづく非線形最小二乗法によって解析し, キレートと 3,5-DCP の会合定数を求めた。結果を表 2.6 に示す。図中の実線は得られた会合定数による回帰曲線であるが, 実験値とよく一致している。これらの会合定数はいずれも非常に大きな値である。会合定数に関する詳しい考察は第 3 章で行う。

図 2.8 に, Fe(III) の Hacac と 3,5-DCP による種々の溶媒への抽出について得られた $\log(D/D_0)$ vs. $\log [DCP]_{org}$ プロットを示す。図 2.7 と同様にして解析し, 会合定数を求めた。結果を表 2.7 に示す。

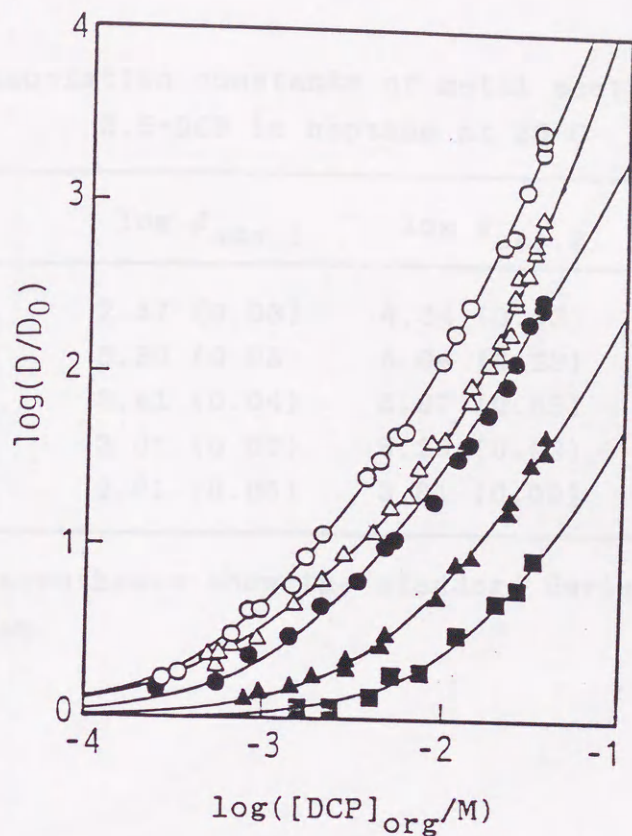


Fig. 2.7 Enhancement of the distribution ratio of metal ions as a function of the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase (heptane).

The interaction between Hacac and 3,5-DCP is considered.

$$C_{\text{Hac}} = 2.6 \times 10^{-3} - 5.9 \times 10^{-2} \text{M, pH } 2.0 - 6.5.$$

Metal ions:

- ▲, Be(II); △, Sc(III); ○, Fe(III); ●, Cu(II);
- , Zn(II).

The solid lines indicate the calculated values from Eq.(2.4).

Table 2.6 Association constants of metal acetylacetonates with 3,5-DCP in heptane at 25°C

$M(\text{acac})_m$	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$	$\log \beta_{\text{ass},3}$
$\text{Be}(\text{acac})_2$	2.47 (0.03)	4.34 (0.03)	—
$\text{Sc}(\text{acac})_3$	3.30 (0.05)	5.04 (0.23)	7.16 (0.08)
$\text{Fe}(\text{acac})_3$	3.41 (0.04)	5.97 (0.05)	7.50 (0.06)
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	3.01 (0.05)	5.29 (0.02)	—
$\text{Zn}(\text{acac})_2$	2.01 (0.06)	3.61 (0.09)	—

Numerals in parentheses show the standard deviations calculated by SALS program.



Fig. 2.5. Dependence of the distribution ratio of metal acetylacetonates on the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase. The interaction between 3,5-DCP and metal acetylacetonates is assumed to be described by the following equation: $\log \beta = a + b \log ([\text{DCP}]_{\text{org}}/2)$. The solid lines indicate the calculated values from Eq. (2.3).

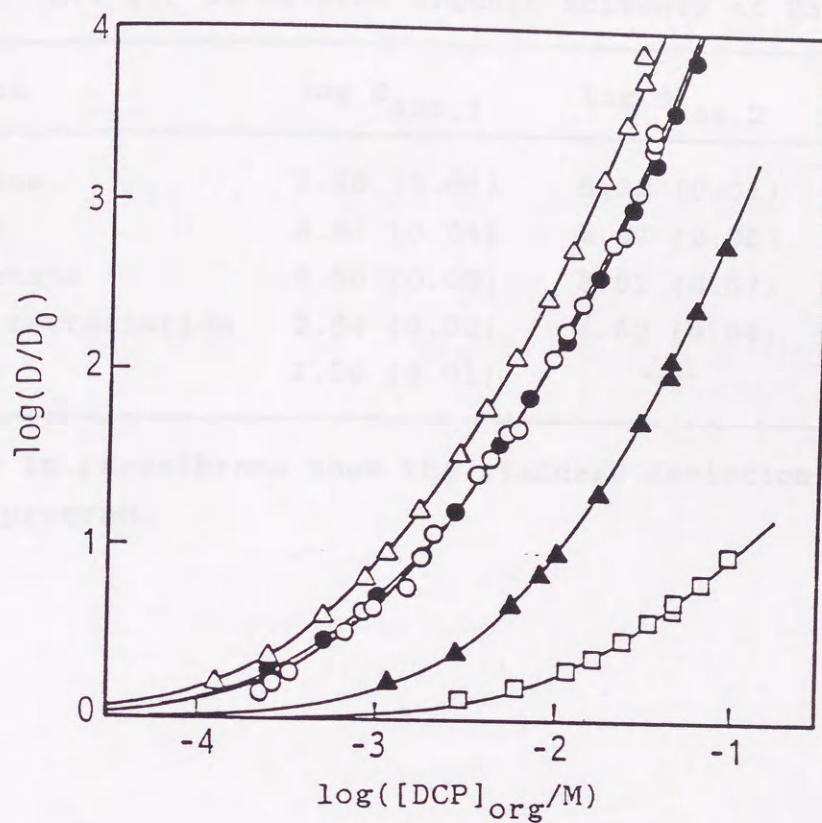


Fig. 2.8 Enhancement of the distribution ratio of Fe(III) as a function of the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase. The interaction between Hacac and 3,5-DCP is considered.

$C_{\text{Hac}} = 0.010 - 0.059 \text{ M}$, pH 1.4–3.3.

Organic solvents:

Δ , isooctane; \circ , heptane; \bullet , cyclohexane;

\blacktriangle , carbon tetrachloride; \square , benzene.

The solid lines indicate the calculated values from Eq.(2.4).

Table 2.7 Association constants of $\text{Fe}(\text{acac})_3$ with 3,5-DCP in several organic solvents at 25°C

Solvent	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$	$\log \beta_{\text{ass},3}$
Isooctane	3.66 (0.01)	6.32 (0.01)	8.15 (0.01)
Heptane	3.41 (0.04)	5.97 (0.05)	7.50 (0.06)
Cyclohexane	3.50 (0.05)	5.91 (0.07)	7.45 (0.07)
Carbon tetrachloride	2.64 (0.02)	4.52 (0.04)	5.73 (0.04)
Benzene	1.90 (0.01)	—	—

Numerals in parentheses show the standard deviations calculated by SALS program.

2. 3. 3 溶媒の影響

協同効果抽出における付加錯体生成反応については，鈴木，秋葉らによって溶媒効果が正則溶液論に基づいて定量的に解釈されている⁵⁾⁻⁹⁾。そこで，表2.7に示した種々の非極性溶媒中における $\text{Fe}(\text{acac})_3$ と3,5-DCPの会合定数について同様なアプローチによる評価を試みた。

熱力学的な会合定数 $\beta_{\text{ass.}n}^\circ$ は溶質の活量係数 γ とモル分率スケールの会合定数 $\beta_{\text{ass.}n}^x$ を用いて以下のように表せる。

$$\begin{aligned}\beta_{\text{ass.}n}^\circ &= \frac{X_{\text{MA}\cdot n\text{DCP}} \gamma_{\text{MA}\cdot n\text{DCP}}}{X_{\text{MA}} X_{\text{DCP}}^n \gamma_{\text{MA}} \gamma_{\text{DCP}}^n} \\ &= \beta_{\text{ass.}n}^x \cdot \frac{\gamma_{\text{MA}\cdot n\text{DCP}}}{\gamma_{\text{MA}} \gamma_{\text{DCP}}^n}\end{aligned}\quad (2.14)$$

ここで， X は有機相中の溶質のモル分率を示し，添え字MA，DCP， $\text{MA}\cdot n\text{DCP}$ はそれぞれ $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ，3,5-DCP，それらの1:n会合体を示す。もし純粋の溶質を標準に選べば， $\beta_{\text{ass.}n}^\circ$ は溶媒に依らず一定であり，従って溶媒による $\beta_{\text{ass.}n}^x$ の変化は活量係数の項 $\gamma_{\text{MA}\cdot n\text{DCP}}/\gamma_{\text{MA}} \gamma_{\text{DCP}}^n$ の変化と関係づけられる。

ところで，分子間に化学的相互作用，会合，双極子相互作用などの特別な相互作用のない溶液（正則溶液）では，溶質の活量 a_2 は正則溶液論¹⁷⁾にもとづいて次のように表せる。

$$RT \ln a_2 = RT \ln X_2 + \bar{V}_2 \phi_1^2 (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (2.15)$$

または,

$$RT \ln a_2 = RT [\ln \phi_2 + \phi_1 (1 - \bar{V}_2 / \bar{V}_1)] \\ + \bar{V}_2 \phi_1^2 (\delta_2 - \delta_1)^2 \quad (2.16)$$

ここで、 \bar{V} はモル体積、 δ は溶解パラメータ、 ϕ は体積分率であり、添え字 1 および 2 はそれぞれ溶媒と溶質を示す。もし、混合による体積変化が無視できる系であれば、(2.15)式が成り立つが、溶質と溶媒のモル体積が大きく異なる場合は、(2.16)式のほうがより適切である。よって、ここでは(2.16)式を採用することにする。この式において $\phi_2 = X_2 \bar{V}_2 / \bar{V}_1$ であり、希薄溶液中では $\phi_1 \approx 1$ であるから、溶質の活量係数 $\gamma_2 (= a_2 / X_2)$ は次のように表せる。

$$\ln \gamma_2 = \ln (\bar{V}_2 / \bar{V}_1) + (1 - \bar{V}_2 / \bar{V}_1) + \bar{V}_2 (\delta_2 - \delta_1)^2 / RT \quad (2.17)$$

よって、溶質の活量係数は溶質と溶媒のモル体積および溶解パラメータと関係付けられる。ここで、溶質である 3,5-DCP, $\text{Fe}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3 \cdot n\text{DCP}$ の溶解パラメータは知られていないので、まず各溶質の分配係数に基づいてその溶解パラメータを求めることにする。

溶質が有機相 (org) と水相 (aq) の間で分配平衡に達しているとき、両相における溶質の活量は等しい ($a_{2,\text{aq}} = a_{2,\text{org}}$)

ので、モル分率スケールの分配係数 P_2^x は(2.17)式を用いて次のように表せる。

$$\begin{aligned} \ln P_2^x &= \ln(X_{2,org}/X_{2,aq}) = \ln(\gamma_{2,aq}/\gamma_{2,org}) \\ &= \ln \gamma_{2,aq} - \ln(\bar{V}_2/\bar{V}_{org}) - (1 - \bar{V}_2/\bar{V}_{org}) \\ &\quad - \bar{V}_2(\delta_2 - \delta_{org})^2/RT \end{aligned} \quad (2.18)$$

従って、

$$\begin{aligned} (RT/\bar{V}_2)[\ln P_2^x + \ln(\bar{V}_2/\bar{V}_{org}) + (1 - \bar{V}_2/\bar{V}_{org})] + \delta_{org}^2 \\ = 2\delta_2\delta_{org} + [\delta_2^2 + (RT/\bar{V}_2)\ln \gamma_{2,aq}] \end{aligned} \quad (2.19)$$

(2.19)式右辺の第2項以降は有機溶媒に依らないので、種々の溶媒系について(2.19)式の左辺を $2\delta_{org}$ に対してプロットすれば直線関係が期待され、溶質の溶解パラメータ δ_2 はその直線の傾きとして得ることができる。

図2.9および2.10に、3,5-DCPとFe(acac)₃についてのプロットを示す。有機溶媒のモル体積 (cm³mol⁻¹)と溶解パラメータ - ((cal cm⁻³)^{1/2})は以下の値を用いた¹⁸⁾：イソオクタン, $\bar{V}_{org} = 166.1$, $\delta_{org} = 6.84$ ；ヘプタン, $\bar{V}_{org} = 147.5$, $\delta_{org} = 7.43$ ；シクロヘキサン, $\bar{V}_{org} = 108.7$, $\delta_{org} = 8.16$ ；四塩化炭素, $\bar{V}_{org} = 97.1$, $\delta_{org} = 8.60$ ；ベンゼン, $\bar{V}_{org} = 89.4$, $\delta_{org} = 9.14$ 。有機相に飽和した水による溶解パラメータの変化 (= $\phi_{aq}\delta_{aq}$)は δ_{org} の0.1%以下であり、無視す

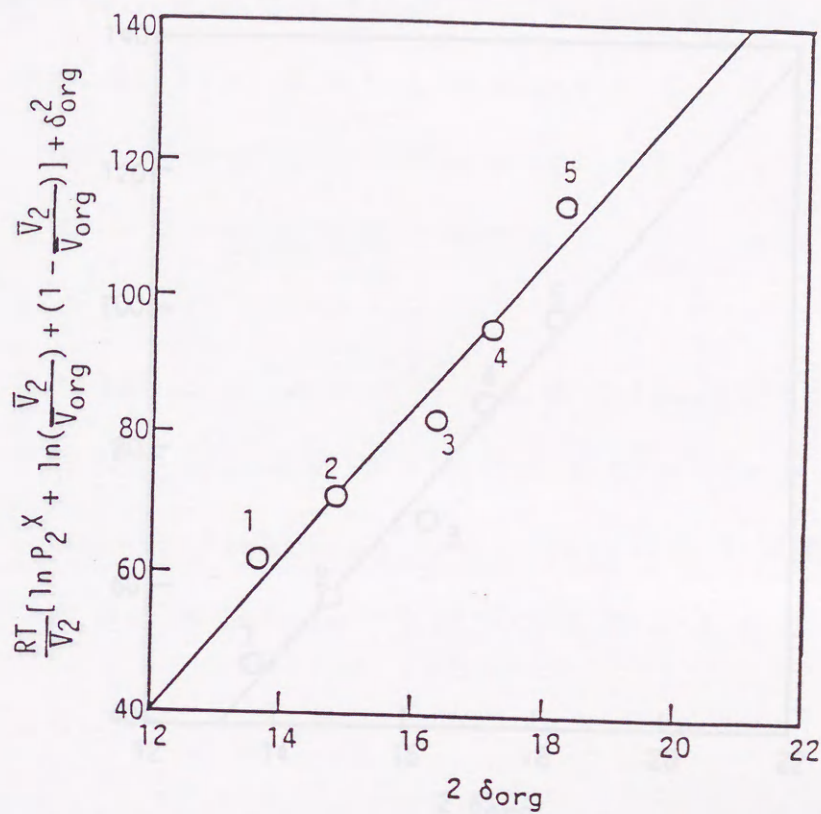


Fig. 2.9 Plots of Eq.(2.19) for 3,5-DCP in different solvent systems.

Solvents: 1, isooctane; 2, heptane; 3, cyclohexane;
4, carbon tetrachloride; 5, benzene.

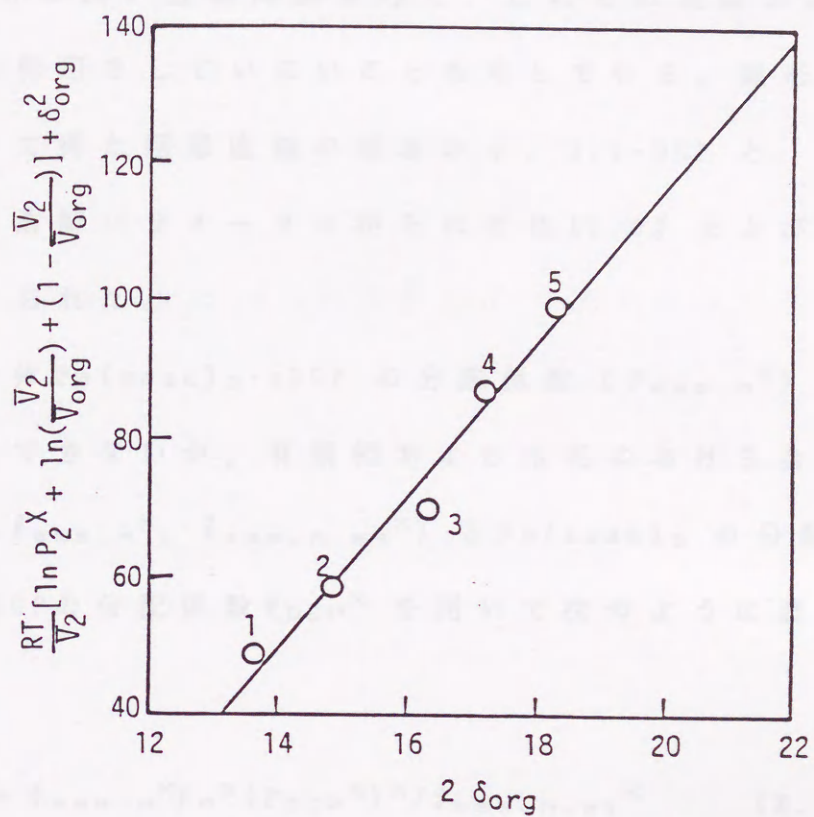


Fig. 2.10 Plots of Eq.(2.19) for $\text{Fe}(\text{acac})_3$ in different solvent systems.

Solvents: 1, isooctane; 2, heptane; 3, cyclohexane;
4, carbon tetrachloride; 5, benzene.

ることができる。また，3,5-DCP および $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のモル体積として $113.5^{19)}$ と $269.6^{20)}$ をそれぞれ用いた。図 2.9 と 2.10 はともに良い直線関係を与え，これらの溶媒が溶質と特殊な相互作用をしていないことを示している。線形最小二乗法によって得た回帰直線の傾きから，3,5-DCP と $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の溶解パラメーターがそれぞれ 11.02 および 11.18 と求められた。

一方，会合体 $\text{Fe}(\text{acac})_3 \cdot n\text{DCP}$ の分配係数 ($P_{\text{ass},n}^x$) は実測することはできないが，有機相および水相における会合定数 (それぞれ $\beta_{\text{ass},n}^x$, $\beta_{\text{ass},n,\text{aq}}^x$) と $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の分配係数 P_M^x ，3,5-DCP の分配係数 P_{DCP}^x を用いて次のように表すことができる。

$$P_{\text{ass},n}^x = \beta_{\text{ass},n}^x P_M^x (P_{\text{DCP}}^x)^n / \beta_{\text{ass},n,\text{aq}}^x \quad (2.20)$$

(2.19) および (2.20) 式から，次式が導かれる。

$$\begin{aligned} (RT/\bar{V}_2) [\ln P_{\text{ass},n}^x + \ln(\bar{V}_2/\bar{V}_{\text{org}}) + (1 - \bar{V}_2/\bar{V}_{\text{org}})] + \delta_{\text{org}}^2 \\ = 2\delta_2\delta_{\text{org}} + [\delta_2^2 + (RT/\bar{V}_2) \ln \gamma_{2,\text{aq}} \beta_{\text{ass},n,\text{aq}}^x] \quad (2.21) \end{aligned}$$

ここで， $P_{\text{ass},i}^x$ は $P_{\text{ass},n}^x \beta_{\text{ass},n,\text{aq}}^x$ を示しており，これは実験的に求められる定数の積 $\beta_{\text{ass},n}^x P_M^x (P_{\text{DCP}}^x)^n$ に等しい。会合体 $\text{Fe}(\text{acac})_3 \cdot n\text{DCP}$ のモル体積が $\text{Fe}(\text{acac})_3$ のモル体積と 3,5-DCP のモル体積の n 倍の和に等しいと仮定して

(2.21)式の左辺を計算し、 $2\delta_{org}$ に対してプロットした。結果を図2.11に示す。 $n=1-3$ のいずれの会合体についても良い直線関係がみられ、その傾きから $Fe(acac)_3 \cdot DCP$ 、 $Fe(acac)_3 \cdot 2DCP$ および $Fe(acac)_3 \cdot 3DCP$ の溶解パラメーターがそれぞれ9.86, 8.66, 8.43と求められた。

次に、会合定数に対する溶媒効果を議論する。(2.14)式の $I_{MA \cdot nDCP} / I_{MA} I_{DCP}^n$ 項は(2.17)式を用いて次のように表せる。

$$\log \frac{I_{MA \cdot nDCP}}{I_{MA} I_{DCP}^n} = A \delta_{org}^2 - 2B \delta_{org} + n \log \bar{V}_{org} + C$$

$$+ \log \frac{\bar{V}_{MA \cdot nDCP}}{\bar{V}_{MA} \bar{V}_{DCP}^n} - n \quad (2.22)$$

ここで、

$$A = \frac{\bar{V}_{MA \cdot nDCP} - \bar{V}_{MA} - n\bar{V}_{DCP}}{2.30 RT} \quad (2.23)$$

$$B = \frac{\bar{V}_{MA \cdot nDCP} \delta_{MA \cdot nDCP} - \bar{V}_{MA} \delta_{MA} - n\bar{V}_{DCP} \delta_{DCP}}{2.30 RT} \quad (2.24)$$

$$C = \frac{\bar{V}_{MA \cdot nDCP} \delta_{MA \cdot nDCP}^2 - \bar{V}_{MA} \delta_{MA}^2 - n\bar{V}_{DCP} \delta_{DCP}^2}{2.30 RT} \quad (2.25)$$

A, B, C はいずれも溶質のモル体積と溶解パラメーターによって支配されているので、(2.22)式において δ_{org} と \bar{V}_{org} のみが溶媒に関係する値である。また、 $\bar{V}_{MA \cdot nDCP} = \bar{V}_{MA} + n\bar{V}_{DCP}$

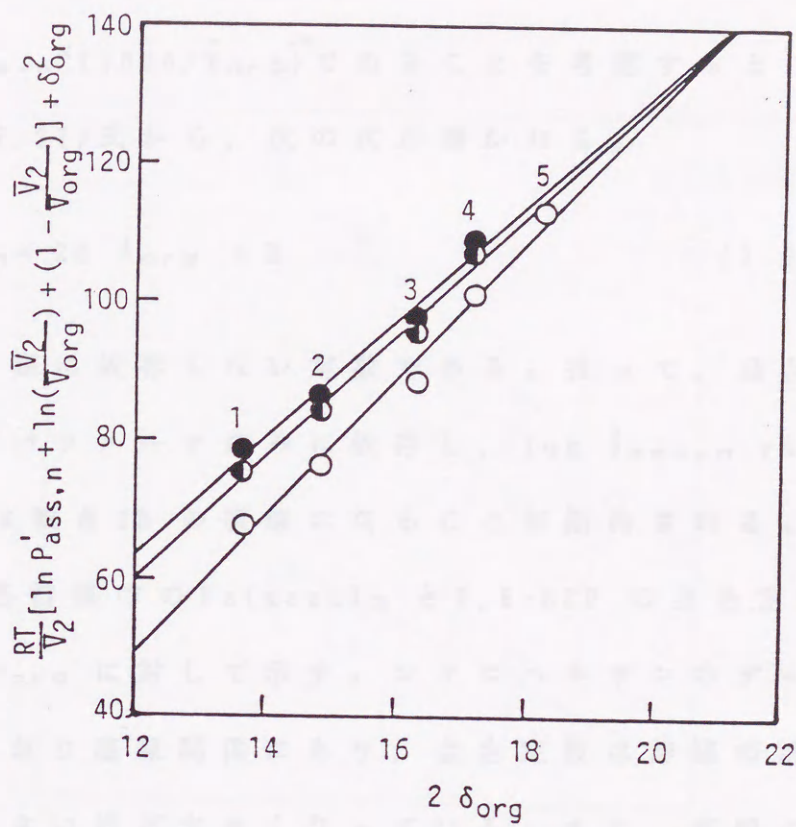


Fig. 2.11 Plots of Eq.(2.21) for $\text{Fe}(\text{acac})_3 \cdot n\text{DCP}$ in different solvent systems.

○, n = 1; ◐, n = 2; ●, n = 3.

Solvents: 1, isooctane; 2, heptane; 3, cyclohexane;
4, carbon tetrachloride; 5, benzene.

と仮定すれば， $A \approx 0$ とみなせる。

$\beta_{\text{ass},n} = \beta_{\text{ass},n}^{\times} (1000/\bar{V}_{\text{org}})^n$ であることを考慮すると，
(2.14)および(2.22)式から，次の式が導かれる。

$$\log \beta_{\text{ass},n} = 2B \delta_{\text{org}} + E \quad (2.26)$$

ここで， E は溶媒に依存しない定数である。従って，会合定数は溶媒の溶解パラメータのみに依存し， $\log \beta_{\text{ass},n}$ vs. δ_{org} プロットは傾き $2B$ の直線になることが期待される。

図 2.12 に各溶媒中の $\text{Fe}(\text{acac})_3$ と 3,5-DCP の会合定数 $\log \beta_{\text{ass},n}$ を δ_{org} に対して示す。シクロヘキサンのデータ以外は，期待どおり直線関係にあり，会合定数は溶媒の溶解パラメータが小さいほど大きくなっている。また，直線の傾きから見積もられる B 値は $-0.37 (n=1)$ ， $-0.53 (n=2)$ ， $-0.70 (n=3)$ であった。これらの B 値は，先に求めた溶質の溶解パラメータから (2.24) 式より計算される B 値， $-0.36 (n=1)$ ， $-0.89 (n=2)$ ， $-1.19 (n=3)$ に近い。シクロヘキサンは，以前に調べられた付加錯体生成反応系においても正則溶液論から予想されるより大きな生成定数を与えている⁶⁾⁻⁸⁾。

以上のように，金属アセチルアセトナト錯体と 3,5-DCP の会合反応に対する非極性溶媒の効果は，付加錯体生成反応の場合と同様に，正則溶液論に基づいて定量的に解釈できることが示された。

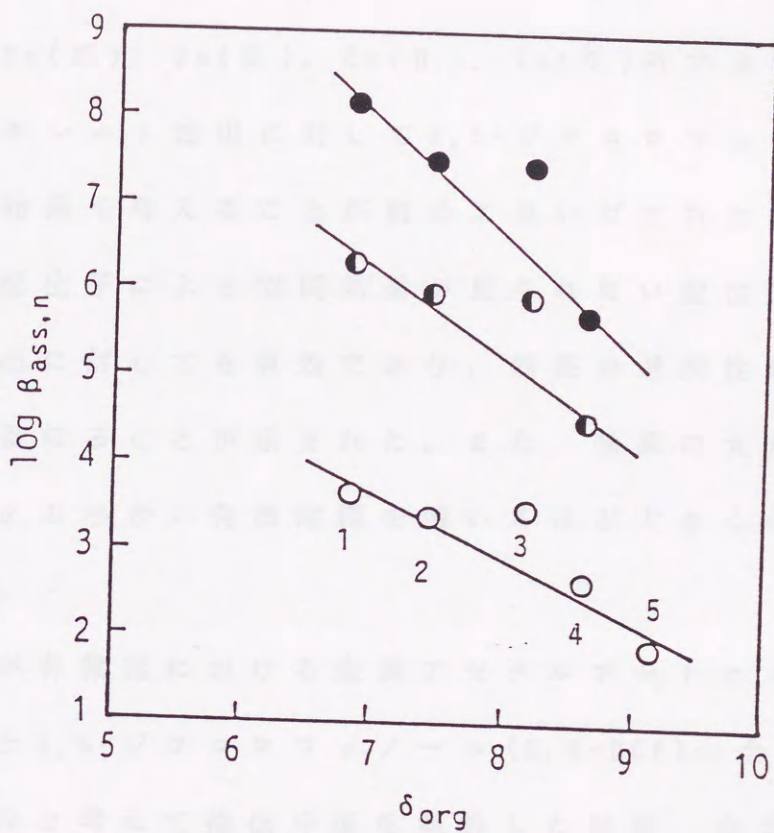


Fig. 2.12 Relation between the association constants and solubility parameters of solvents.

○, $n = 1$; ◐, $n = 2$; ●, $n = 3$.

Solvents: 1, isooctane; 2, heptane; 3, cyclohexane; 4, carbon tetrachloride; 5, benzene.

Be(II), Sc(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II)のアセチルアセトンによるキレート抽出に対して3,5-ジクロロフェノールが著しい増大効果を与えることが初めて見いだされた。この効果は, 中性配位子による協同効果が見られない配位飽和なキレートの抽出に対しても有効であり, 効果の選択性が協同効果とは全く異なることが示された。また, 効果の大きさは溶解パラメータの小さい有機溶媒を用いるほど大きくなることがわかった。

増大効果が有機相における金属アセチルアセトナト錯体 $M(acac)_m$ と 3,5-ジクロロフェノール (3,5-DCP) の会合体生成によるものと考えて抽出平衡を解析した結果, 会合体の組成は 25°C , $[\text{DCP}]_{\text{org}} < 0.04 \text{ M}$ の条件下で二価の金属では $M(acac)_2 \cdot n\text{DCP}$ ($n = 1, 2$), 三価の金属では $M(acac)_3 \cdot n\text{DCP}$ ($n = 1-3$) であることが示された。また, 有機相中の各会合体の生成定数(会合定数)として非常に大きな値が算出された。会合定数に対する溶媒効果は正則溶液論にもとづいて定量的に解釈できることがわかった。

参考文献 (第2章)

- 1) H. Imura, N. Suzuki, J. Radioanal. Nucl. Chem., **88**, 63 (1985).
- 2) V. M. Nekipelov, K. I. Zamaraev, Coord. Chem. Rev., **61**, 185 (1985), およびその引用文献.
- 3) P. L. Wang, J. H. Lee, L. P. Hwang, J. Phys. Chem., **91**, 4856 (1987).
- 4) T. Sekine, H. Ihara, Bull. Chem. Soc. Jpn., **44**, 2942 (1971).
- 5) K. Akiba, N. Suzuki, T. Kanno, Bull. Chem. Soc. Jpn., **42**, 2537 (1969).
- 6) K. Akiba, T. Ishikawa, N. Suzuki, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 4161 (1971).
- 7) K. Akiba, J. Inorg. Nucl. Chem., **33**, 4161 (1971).
- 8) K. Akiba, M. Wada, T. Kanno, J. Inorg. Nucl. Chem., **43**, 1031 (1981).
- 9) S. Nakamura, H. Imura, N. Suzuki, Inorg. Chim. Acta, **109**, 157 (1985).
- 10) J. Drahonovsky, Z. Vacek, Collect. Czech. Chem. Commun., **36**, 3431 (1971).

- 11) J. Rydberg, Svensk Kem. Tidskr., **65**, 37 (1953);
Chem. Abstr., **47**, 10968h (1953).
- 12) H. Watarai, N. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **52**, 2778
(1979).
- 13) H. Watarai, N. Suzuki, J. Inorg. Nucl. Chem., **40**, 1909
(1978).
- 14) T. Wakabayashi, S. Oki, T. Omori, N. Suzuki, J. Inorg.
Nucl. Chem., **26**, 2255 (1964).
- 15) N. Suzuki, J. Kadera, H. Imura, Inorg. Chim. Acta, **128**,
261 (1987).
- 16) 井村久則, 古寺順一, 鈴木信男, 第8回溶液化学シン
ポジウム講演要旨集, p.72 (1985).
- 17) J. H. Hildebrand, Chem. Rev., **44**, 37 (1979).
- 18) A. F. M. Barton, "CRC Handbook of Solubility
Parameters and Other Cohesion Parameters," CRC
press, Boca Raton (1983).
- 19) P. L. Huyskens, J. J. Tack, J. Phys. Chem., **79**, 1654
(1975).
- 20) R. B. Roof, Acta Cryst., **9**, 781 (1956).

第 3 章

金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の相互作用

本章の内容の一部は以下の雑誌に発表。

Chem. Lett., 1991, 733.

Polyhedron, 10, 1405 (1991).

Bull. Chem. Soc. Jpn., 64, 2470 (1991).

Bull. Chem. Soc. Jpn., 印刷中.

3. 1 緒 言

第2章では金属イオンのアセチルアセトンによる抽出に対して3,5-ジクロロフェノールが著しい増大効果を与えることを述べた。この効果は、有機相における金属アセチルアセトナト錯体とフェノールの会合にもとづいているが、この相互作用に関してはこれまで何ら系統的な研究が行われておらず、その特徴や熱力学的な規則性に関する情報はほとんどない。そこで本章では、さらに多くの金属アセチルアセトナト錯体と種々のフェノール類の系について、液-液分配法およびNMRなどのスペクトロメトリにより会合反応を詳細に調べた。

金属アセチルアセトナト錯体としては、配位子置換不活性なCr(III), Co(III), Rh(III), Pd(II)のアセチルアセトナト錯体を用いた。これらはいずれも実験中の解離を無視することができる安定な錯体であるため、液-液分配法で会合平衡を調べる際に、第2章のようにアセチルアセトンとフェノール類の相互作用を考慮する必要がない。従って、種々のフェノール類との会合平衡を容易に調べることができる。

フェノール類としては、ペンタフルオロフェノールと塩素原子の位置および数が異なる一連のクロロフェノール類を用いた。フェノール類との比較のため、クロロホルムもプロトン供与体として用いた。

液-液分配法では、フェノール類の存在下で金属アセチルアセトナト錯体の見かけの分配係数を測定し、平衡解析することによって、有機相における金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の会合平衡を評価した。ここで、有機相には溶質間の相互作用にほとんど影響を及ぼさない不活性溶媒としてヘプタンを選び、水相にはフェノール類の酸解離を抑制するための過塩素酸(0.0010-0.010M)と、イオン強度を0.10に合わせるための過塩素酸ナトリウムを加えた水溶液を用いた。この平衡解析において必要な、金属アセチルアセトナト錯体およびフェノール類の分配係数も本章で決定した。さらに、会合に伴うエンタルピー変化およびエントロピー変化を求めるため、温度を変化させて会合定数を求めた。

また、金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の相互作用が水素結合であることを明らかにするため、 ^1H NMR や UV スペクトルによる調査を行った。さらに、カールフィッシャー滴定法を用いて、有機相中の水が会合反応に及ぼす影響を調べた。

3. 2 液-液分配法の原理

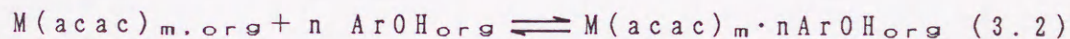
有機相中で金属アセチルアセトナト錯体 ($\text{M}(\text{acac})_m$) とフェ

フェノール (ArOH) が会合体 $M(\text{acac})_m \cdot n\text{ArOH}$ を生成すると仮定すると、フェノール存在下の錯体の見かけの分配係数 $P_{M'}$ はフェノールが存在しない時の錯体の真の分配係数 P_M を用いて次のように表せる。

$$P_{M'} = \frac{[M(\text{acac})_m]_{\text{org}} + \sum [M(\text{acac})_m \cdot n\text{ArOH}]_{\text{org}}}{[M(\text{acac})_m]}$$

$$= P_M (1 + \sum \beta_{\text{ass.}, n} [\text{ArOH}]_{\text{org}}^n) \quad (3.1)$$

ここで、添え字 org は有機相の化学種、添え字のないものは水相の化学種を示す。 $\beta_{\text{ass.}, n}$ は以下の平衡に対応する有機相中の全会合定数である。



(3.1)式から、次式が導かれる。

$$P_{M'}/P_M = 1 + \sum \beta_{\text{ass.}, n} [\text{ArOH}]_{\text{org}}^n \quad (3.3)$$

よって、フェノールの存在によって錯体の分配係数は増大し、その増大比 $P_{M'}/P_M$ と有機相中のフェノールの平衡濃度の関係を(3.3)式に基づいて解析することにより、会合定数を求めることができる。また、 $\log(P_{M'}/P_M)$ vs. $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ プロットの傾きは、錯体1分子に会合しているフェノール分子の平均数を示す。有機相中のフェノールの平衡濃度は、錯体に

会合しているフェノールの量がフェノールの全量に比べて無視できるほど小さいとき，以下の式から計算できる。

$$[\text{ArOH}]_{\text{org}} = C_{\text{ArOH}} / (V_{\text{aq}} / V_{\text{org}} P_{\text{ArOH}} + 1) \quad (3.4)$$

ここで， C_{ArOH} はフェノールの全濃度， P_{ArOH} はフェノールの分配係数， V_{aq} および V_{org} はそれぞれ水相と有機相の体積を示す。

3. 3 実 験

3. 3. 1 試薬及び装置

ビス(アセチルアセトナト)パラジウム(II) ($\text{Pd}(\text{acac})_2$) は塩化パラジウムの懸濁温水溶液に水酸化カリウムで中和したアセチルアセトン水溶液を加え，約 50°C で1時間攪拌することによって合成した¹⁾。得られた粗生成物の沈殿をベンゼン-ヘキサンからの再結晶，さらに真空昇華(120°C)により精製した。元素分析の結果は理論値とよく一致した： Found: C, 39.34 % ; 4.67 % ; Calcd for $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Pd}$: C, 39.43 % ; H, 4.63 % 。 トリス(アセチルアセトナト)クロム(III) ($\text{Cr}(\text{acac})_3$)， -コバルト(III) ($\text{Co}(\text{acac})_3$) および -ロジウム

(Ⅲ) $(\text{Rh}(\text{acac})_3)$ は同仁化学研究所製をベンゼン-ヘキサンから再結晶し，減圧下で乾燥させた。

3-クロロフェノール (3-CP)，2,3-ジクロロフェノール (2,3-DCP)，3,5-ジクロロフェノール (3,5-DCP)，2,3,5-トリクロロフェノール (2,3,5-TCP)，2,3,6-トリクロロフェノール (2,3,6-TCP)，2,4,5-トリクロロフェノール (2,4,5-TCP) は純度 98 % 以上の市販品をヘキサンからの再結晶または真空昇華により精製した。2-クロロフェノール (2-CP，特級)，ペンタクロロフェノール (PCP，純度 99 %)，ペンタフルオロフェノール (PFP，純度 99 % 以上) はそのまま使用した。これらのフェノールの純度は，それぞれの融点および紫外吸収スペクトルを文献値²⁾³⁾と比較することにより確認した。

クロロホルムは吸光分析用を使用直前に数回水で洗浄し，安定剤であるエタノールを除いた。四塩化炭素は吸光分析用をモレキュラーシーブ 3A で乾燥した。ヘプタンは第 2 章と同じものを用いた。水は二次蒸留水を用いた。その他の試薬は全て特級以上の市販品をそのまま用いた。

吸光度の測定には日本分光製 Uvidec-2 分光光度計，吸収スペクトルの測定には島津製作所製 UV-2100 自記分光光度計を用いた。 ^1H NMR スペクトルの測定には Varian EM-390 NMR スペクトロメーター (90 MHz)，水分測定には三菱化成製 CA-01 カールフィッシャー電量滴定装置を用いた。

3. 3. 2 実験操作

(1) 金属アセチルアセトナト錯体の分配係数の測定

$\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の場合, 1.0×10^{-5} - 5.1×10^{-4} M の錯体を含む 0.10 M 過塩素酸ナトリウム水溶液 5 ml とヘプタン 5 - 15 ml を抽出管にとった。ここで, 水相において比較的解離しやすい $\text{Cr}(\text{acac})_3^{4)}$ については, 錯体の解離を最小限に抑えるため, 使用直前にそのヘプタン溶液から水へ分配させることによって水溶液を調製した。14.5 - 35.0°C の恒温槽中で, 管内の二相をマグネチックスターラーで 15 - 60 分間激しく攪拌し, 平衡化させた。攪拌終了後 15 分間静置して相分離を完了させたのち, 水相の一部を取りだし, その吸光度 (A_{aq}) と分配前のはじめの水相の吸光度 ($A_{i,aq}$) を, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ では 331 nm, $\text{Co}(\text{acac})_3$ では 255.0 または 325.0 nm, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ では 320 nm の吸収極大波長で測定した。錯体の分配係数 P_M は次式から計算した。

$$P_M = (A_{i,aq} - A_{aq})V_{aq} / A_{aq}V_{org} \quad (3.5)$$

また, 分配平衡の達成を確認するため, 逆分配も行った。錯体のヘプタン溶液を 0.10 M 過塩素酸ナトリウム水溶液とともに 15 分間攪拌し, 分配前の有機相の吸光度 ($A_{i,org}$) と

分配後の有機相の吸光度 (A_{org}) を, $Cr(acac)_3$ では 338.0 nm, $Co(acac)_3$ では 257.0 nm の吸収極大波長で測定した。 P_M は次式から算出した。

$$P_M = A_{org} V_{aq} / (A_{i.org} - A_{org}) V_{org} \quad (3.6)$$

(3.5)式および(3.6)式から求めた分配係数は互いによく一致していた。

水への溶解度の低い $Pd(acac)_2$ の場合は逆分配のみを行った。 $2.8 \times 10^{-5} - 2.8 \times 10^{-4}$ M の $Pd(acac)_2$ のヘプタン溶液 4 ml を 0.10 M 過塩素酸ナトリウム水溶液 20 ml と 15-60 分間攪拌した。分配前と分配後の有機相の吸光度を 328 nm の吸収極大波長で測定し, (3.6)式から P_M を求めた。

(2) フェノール類の分配係数の測定

$7.4 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-1}$ M のフェノール類のヘプタン溶液を 0.090 M 過塩素酸ナトリウム - 0.010 M 過塩素酸水溶液と 5-60 分間攪拌した。ここで, 有機相と水相の体積比 (V_{aq}/V_{org}) は分配係数の大きさに応じて 1/4 から 5 とした。モノクロロフェノール, ジクロロフェノール, ペンタフルオロフェノールの場合は, はじめの有機相と分配後の有機相の吸光度を測定し, (3.6)式から分配係数を求めた。一方, トリク

ロロフェノール，ペンタクロロフェノールのような分配係数の大きいフェノールの場合には，分配後の両相を取り出した。有機相はそのまま吸光度 (A_{org}) を測定した。水相は少量の純ヘプタンと再び攪拌して水相中のフェノールを有機相に抽出濃縮し，その有機相の吸光度 (A_{org}') を測定した。フェノールの分配係数 P_{ArOH} は次式から計算した。

$$P_{ArOH} = (A_{org} - A_{org}') V_{aq}' / A_{org}' V_{org}' \quad (3.7)$$

ここで， V_{aq}' および V_{org}' は，それぞれ濃縮のための2回目の分配操作における水相と有機相の体積であり， $V_{aq}' / V_{org}' = 2-5$ とした。吸光度の測定は，各フェノールの230-290 nmにおける吸収極大波長で行った。

また，モノクロロフェノール，ジクロロフェノール，ペンタフルオロフェノールについては，水相から有機相への分配による(3.5)式からの分配係数の測定も行った。(3.5)式および(3.6)式から求めた分配係数は互いによく一致することが確認された。

(3) フェノール類存在下における金属アセチルアセト
ナト錯体の分配係数の測定

$\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の場合, 1.0×10^{-5} - 7.7×10^{-4} M の錯体を含む水溶液 (0.090 M 過塩素酸ナトリウム - 0.010 M 過塩素酸, または 0.10 M 過塩素酸ナトリウム - 0.0010 M 過塩素酸) を, 9.0×10^{-5} - 3.7×10^{-1} M のフェノール類 (またはクロロホルム) を含むヘプタン溶液 ($V_{\text{aq}}/V_{\text{org}} = 1 - 4$) と 5 - 60 分間攪拌した。分配前後の水相の吸光度を, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ では 331.0 nm, $\text{Co}(\text{acac})_3$ では 325.0 nm, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ では 320.0 nm において測定し, (3.5) 式から錯体の見かけの分配係数 P_M' を測定した。あらかじめ, この波長ではフェノール類が吸収を持たず, また錯体のモル吸光係数を変化させないことを確かめた。

P_M' が非常に大きく水相中の錯体の吸光度が直接測定できない場合は, 水相中の錯体を少量のクロロホルムに抽出濃縮した。クロロホルム相の吸光度を, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ では 336.6 nm, $\text{Co}(\text{acac})_3$ では 325.6 nm において測定し, それぞれのモル吸光係数, 1.60×10^4 および $8.09 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (いずれも 3 回の独立した測定から得られた値) から錯体濃度を求めた。 P_M' は最初の水相中の錯体の濃度 ($C_{i,\text{aq}}$) と分配後の水相中の濃度 (C_{aq}) から, 次式より算出した。

$$P_{M'} = (C_{i,aq} - C_{aq})V_{aq}/C_{aq}V_{org} \quad (3.8)$$

Cr(acac)₃ については、水相における解離がないことを以下のようにして確認した：分配後の水相をクロロホルムと攪拌し、Cr(acac)₃ を水相から完全に抽出除去した（クロロホルム/水系におけるCr(acac)₃ の分配係数は 5.70×10^3)⁵⁾。
[Cr(acac)]²⁺ や[Cr(acac)₂]⁺ のような解離した錯体による吸収スペクトルは残った水相に認められなかった。

Pd(acac)₂ の場合は、3,5-DCP が共存する系についてのみ調べた。 $4.6 \times 10^{-5} - 1.1 \times 10^{-3}$ M のPd(acac)₂ と $1.9 \times 10^{-3} - 5.0 \times 10^{-2}$ M の3,5-DCP を含むヘプタン溶液10-20 ml を、0.10 M 過塩素酸ナトリウム水溶液20 ml と15-60 分間攪拌した。水相16 ml を取り出し、4 ml のクロロホルムと再び攪拌した。クロロホルム相に抽出濃縮された錯体の吸光度を328.0 nm において測定し、モル吸光係数 1.16×10^4 M⁻¹cm⁻¹ (2回の独立した測定から求めた値)から錯体濃度を求めた。
P_{M'} は最初の有機相中の錯体の濃度(C_{i,org})と分配後の水相中の濃度(C_{aq})から、次式より算出した。

$$P_{M'} = C_{i,org}/C_{aq} - V_{aq}/V_{org} \quad (3.9)$$

(4) NMRスペクトルの測定

0.020-0.10 M のフェノール類の四塩化炭素溶液およびそれに0.010-0.050 M の金属アセチルアセトナト錯体を共存させた溶液を調製し、テトラメチルシラン(1% (v/v))を基準物質として35°Cで ^1H NMRを測定した。

(5) 有機相中の水の定量

0.0029 M の $\text{Co}(\text{acac})_3$ のヘプタン溶液, 0.050 M の3,5-ジクロロフェノールのヘプタン溶液, 0.0061 M の $\text{Co}(\text{acac})_3$ と0.050 M の3,5-ジクロロフェノールをともに含むヘプタン溶液をそれぞれ調製した。少量(ヘプタン溶液の1/20容量以下)の水を加えて5分間攪拌し, ヘプタン溶液を水で飽和させた。3分間遠心分離した後, 有機相から1-3 mlを注射器に取り精秤した。その有機相をカールフィッシャー滴定装置に注入し, 水分量を測定した。注射器を再び精秤し, 注入した溶液の重さを算出した。

3. 4 結果と考察

3. 4. 1 金属アセチルアセトナト錯体の分配係数

14.5°C, 25.0°C, 35.0°CにおけるCr(acac)₃, Co(acac)₃, Rh(acac)₃, Pd(acac)₂のヘプタン/0.10 M NaClO₄水溶液間の分配係数(P_M)を, 水相中の錯体濃度を3.4×10⁻⁵–3.7×10⁻⁴ Mの範囲で変化させてそれぞれ4回以上測定し, 常に一定の値が得られることを確認した。表3.1にP_Mの平均値および標準偏差を示す。25.0°Cで得られた分配係数は, ヘプタン/水間の分配係数の文献値(Cr(acac)₃, 0.350⁵⁾, 0.351⁶⁾; Co(acac)₃, 0.105⁶⁾, 0.092⁷⁾, 0.0081⁸⁾; Rh(acac)₃, 0.249⁶⁾; Pd(acac)₂, 27.0⁹⁾)とよく一致している。

どの錯体の場合も分配係数は温度の上昇とともに増大している。分配係数の温度依存性からvan't Hoff式にもとづいて有機相から水相への錯体の移行に伴う標準エンタルピー変化およびエントロピー変化を評価した:

$$\text{Cr(acac)}_3, \Delta H^\circ = -44 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ = -140 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1};$$

$$\text{Co(acac)}_3, \Delta H^\circ = -53 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ = -160 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1};$$

$$\text{Rh(acac)}_3, \Delta H^\circ = -47 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ = -150 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1};$$

$$\text{Pd(acac)}_2, \Delta H^\circ = -18 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta S^\circ = -87 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}。$$

得られた ΔH° , ΔS° 値はいずれも負に大きく, 水相における錯

Table 3.1 Partition coefficients (P_M) of metal acetylacetonates between heptane and 0.10 M NaClO_4 solution

$M(\text{acac})_m$	P_M		
	14.5°C	25.0°C	35.0°C
$\text{Cr}(\text{acac})_3$	0.198 ± 0.012	0.370 ± 0.018	0.679 ± 0.010
$\text{Co}(\text{acac})_3$	0.0399 ± 0.0015	0.0945 ± 0.0051	0.173 ± 0.005
$\text{Rh}(\text{acac})_3$	0.119 ± 0.003	0.240 ± 0.006	0.442 ± 0.003
$\text{Pd}(\text{acac})_2$	19.1 ± 0.8	26.9 ± 0.6	31.0 ± 0.01

体の強い水和を示唆している⁷⁾⁸⁾。ΔH°の序列から、錯体と水との相互作用の強さは、 $\text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Rh}(\text{acac})_3 > \text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Pd}(\text{acac})_2$ の順であると推定される。

3. 4. 2 フェノール類の分配係数

各フェノールのヘプタン/0.10 M(H⁺, Na⁺)ClO₄⁻水溶液間の分配係数 P_{AroH} を25°Cにおいてそれぞれフェノール濃度を変化させて4回以上測定した。表3.2に P_{AroH} を測定したフェノール濃度範囲(有機相の平衡濃度)、 P_{AroH} の平均値、標準偏差を示す。いずれの場合も P_{AroH} がフェノール濃度に依存せず、有機相における自己会合が無視できることを確認した。また、3,5-DCPについては14.5°C, 35.0°Cにおける分配係数も同様にして求め、 $P_{\text{AroH}} = 1.82 \pm 0.04$ (14.5°C), 2.88 ± 0.05 (35.0°C)を得た。

フェノール類の分配係数は、0.449(PFP)から980(PCP)までの広い範囲の値となっている。ここで、クロロフェノール類の分配係数について考察する。図3.1にクロロフェノール類の分配係数の対数値と分子内の塩素原子の数の関係を示す。比較のため、クロロベンゼン類の分配係数¹⁰⁾も同図に示してある。クロロフェノール類の分配係数は対応するクロロベンゼン類の分配係数よりも対数値で2.0から3.2も小さい。ク

Table 3.2 Partition coefficients (P_{ArOH}) of phenols between heptane and 0.10 M (H^+, Na^+) ClO_4^- solution at 25°C

ArOH	$[\text{ArOH}]_{\text{org}}/\text{M}^*$	P_{ArOH}
2-CP	$7.4 \times 10^{-5} - 7.4 \times 10^{-2}$	6.11 ± 0.34
3-CP	$8.7 \times 10^{-5} - 3.4 \times 10^{-2}$	0.534 ± 0.015
2,3-DCP	$7.1 \times 10^{-3} - 8.4 \times 10^{-2}$	21.5 ± 1.0
3,5-DCP	$9.2 \times 10^{-5} - 2.2 \times 10^{-2}$	2.61 ± 0.12
2,3,5-TCP	$9.5 \times 10^{-3} - 9.6 \times 10^{-2}$	89.8 ± 2.1
2,3,6-TCP	$9.6 \times 10^{-3} - 9.9 \times 10^{-2}$	96.6 ± 3.8
2,4,5-TCP	$9.4 \times 10^{-3} - 9.7 \times 10^{-2}$	62.9 ± 1.5
PCP	$1.0 \times 10^{-3} - 2.0 \times 10^{-2}$	980 ± 73
PFP	$2.9 \times 10^{-3} - 3.1 \times 10^{-2}$	0.455 ± 0.030

* Range of the equilibrium concentration in the organic phase.

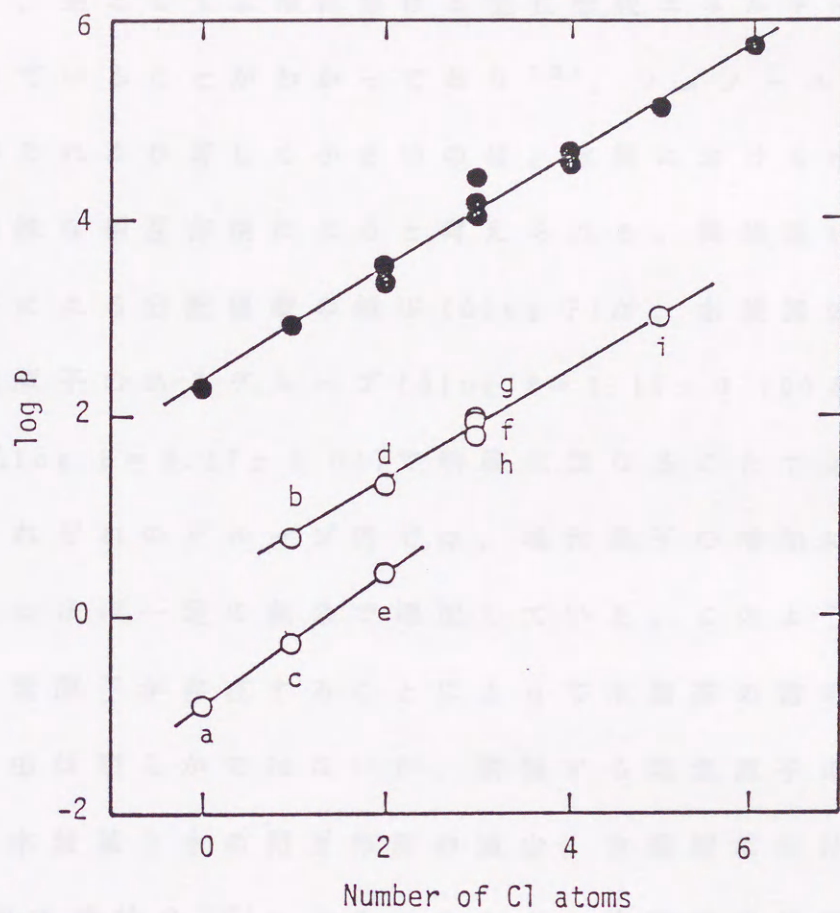


Fig. 3.1 Correlation between the partition coefficient and the number of chlorine atoms:

●, chlorobenzenes;¹⁰⁾ ○, chlorophenols.

a, Phenol;¹¹⁾ b, 2-CP; c, 3-CP; d, 2,3-DCP;

e, 3,5-DCP; f, 2,3,5-TCP; g, 2,3,6-TCP; h, 2,4,5-TCP;

i, PCP.

ロロベンゼン類の分配係数は、Scaled Particle 理論に基づく評価から、主として二相における空孔形成エネルギーの差に支配されていることがわかっており¹²⁾、フェノール類の分配係数がそれより著しく小さいのは、水相における水酸基と水との特殊な相互作用によると考えられる。興味深いのは、この水酸基による分配係数の減少 ($\Delta \log P$) が、水酸基のオルト位に塩素原子のあるグループ ($\Delta \log P = 2.15 \pm 0.10$) とないグループ ($\Delta \log P = 3.17 \pm 0.04$) で明確に異なることである。そして、それぞれのグループ内では、塩素原子の増加につれて分配係数はほぼ一定の割合で増加している。このようにオルト位に塩素原子が存在することによって水酸基の寄与が小さくなる理由は明らかではないが、隣接する塩素原子の立体障害による水酸基と水の相互作用の減少、有機相における OH-C1 分子内水素結合¹³⁾ によるエネルギー的安定化が考えられる。

3,5-DCP の分配係数の温度依存性にもとづいて、有機相から水相への溶質の移行に伴う熱力学的パラメータが $\Delta H^\circ = -17 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -64 \text{ kJ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ と求められた。これらの負に大きな値は、水相におけるフェノールと水との強い相互作用を支持している¹⁴⁾。

3. 4. 3 フェノール類の存在下における金属アセチルアセトナト錯体の分配

フェノール類の存在下における各金属アセチルアセトナト錯体の見かけの分配係数 P_M' を、フェノール濃度を変化させて測定した。錯体の分配平衡は、いずれの系においても攪拌5分以内に迅速に達成された。

図 3. 2 は、25°C における種々のフェノール類存在下の $\text{Co}(\text{acac})_3$ の見かけの分配係数 P_M' および分配係数の増大比 P_M'/P_M を有機相のフェノールの平衡濃度 $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ に対して示している。ここで、 $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ は各フェノールの分配係数 P_{ArOH} を用いて (3.4) 式から算出している。フェノールの全量が常に錯体の全量よりも大過剰になるような条件で実験を行ったので、(3.4) 式から計算される濃度は錯体と会合していない遊離のハロフェノールの濃度に等しいとみなせる。また、クロロホルムをプロトン供与体としてフェノールのかわりに用い、同様な実験を行った。その結果も図 3. 2 に示す。有機相中のクロロホルムの平衡濃度は分配係数 $69.9^{15)}$ を用いて算出した。

いずれのフェノール類の系においても、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の分配係数は有機相中のフェノール濃度の増大とともに急激に増大している。増大効果の大きさはフェノールの種類によって著

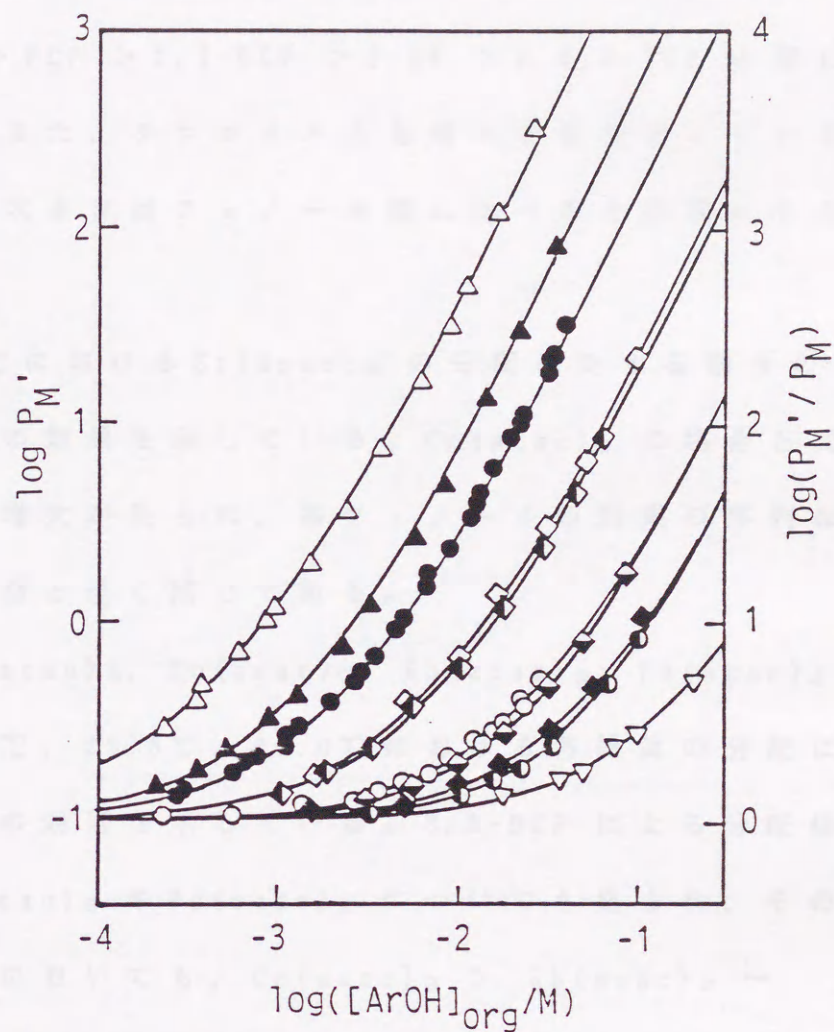


Fig. 3.2 Apparent partition coefficient (P_M') and enhancement ratio of the partition coefficient (P_M'/P_M) of $Co(acac)_3$ as a function of the equilibrium concentration of phenols or $CHCl_3$ in the organic phase at $25.0^\circ C$.

Phenols: ◆, 2-CP; ▲, 3-CP; ◈, 2,3-DCP; △, 3,5-DCP;
 ◈, 2,3,5-TCP; ●, 2,3,6-TCP; ◈, 2,4,5-TCP;
 ○, PCP; ●, PFP; ▽, $CHCl_3$.

The solid lines indicate the calculated values from Eq.(3.3).

しく異なっており， $3,5\text{-DCP} > 3\text{-CP} > \text{PFP} > 2,4,5\text{-TCP}$
 $\sim 2,3,5\text{-TCP} > \text{PCP} > 2,3\text{-DCP} > 2\text{-CP} > 2,3,6\text{-TCP}$ の順に
減少している。また，クロロホルムも増大効果を示している
が，その効果の大きさはフェノール類に比べると非常に小さい。

図 3.3 は 25°C における $\text{Cr}(\text{acac})_3$ の分配に対する種々の
ハロフェノールの効果を示している。 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の場合と同
様な分配係数の増大が見られ，各フェノールの効果の序列は
 $\text{Co}(\text{acac})_3$ の場合と全く同じである。

図 3.4 は $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ， $\text{Co}(\text{acac})_3$ ， $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ， $\text{Pd}(\text{acac})_2$
について， 14.5°C ， 25.0°C ， 35.0°C における各錯体の分配に
対する $3,5\text{-DCP}$ の効果を示している。 $3,5\text{-DCP}$ による分配係
数の増大は $\text{Rh}(\text{acac})_3$ や $\text{Pd}(\text{acac})_2$ についても見られ，その
効果はどの温度においても， $\text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Rh}(\text{acac})_3 \sim$
 $\text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Pd}(\text{acac})_2$ の順になっている。また，いずれ
の錯体の場合も増大効果は温度が低いほど大きくなっている。

3.4.4 金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類 会合平衡

図 3.2 - 3.4 の $\log(P_{M'}/P_M)$ vs. $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ プロットの
傾きは，いずれもフェノール濃度の高い領域で 1 より大きく

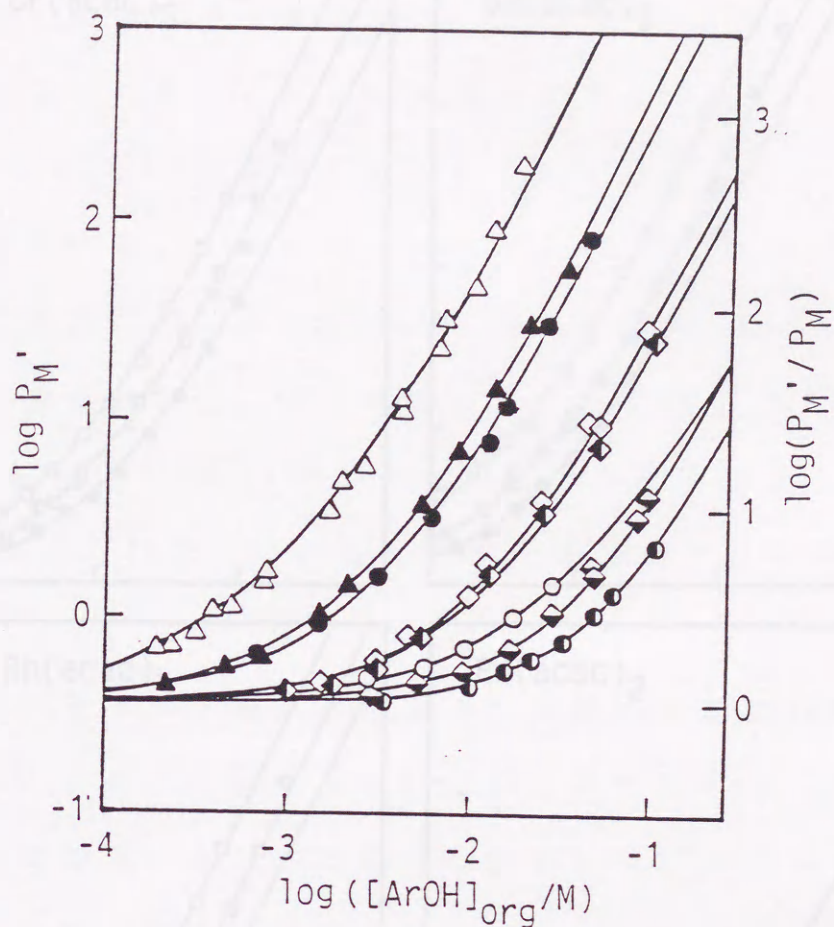


Fig. 3.3 Apparent partition coefficient (P_M') and enhancement ratio of the partition coefficient (P_M'/P_M) of $Cr(acac)_3$ as a function of the equilibrium concentration of phenols in the organic phase at 25.0°C.

Phenols: ▲, 3-CP; ◆, 2,3-DCP; △, 3,5-DCP;
 ◈, 2,3,5-TCP; ●, 2,3,6-TCP; ◇, 2,4,5-TCP;
 ○, PCP; ●, PFP.

The solid lines indicate the calculated values from Eq.(3.3).

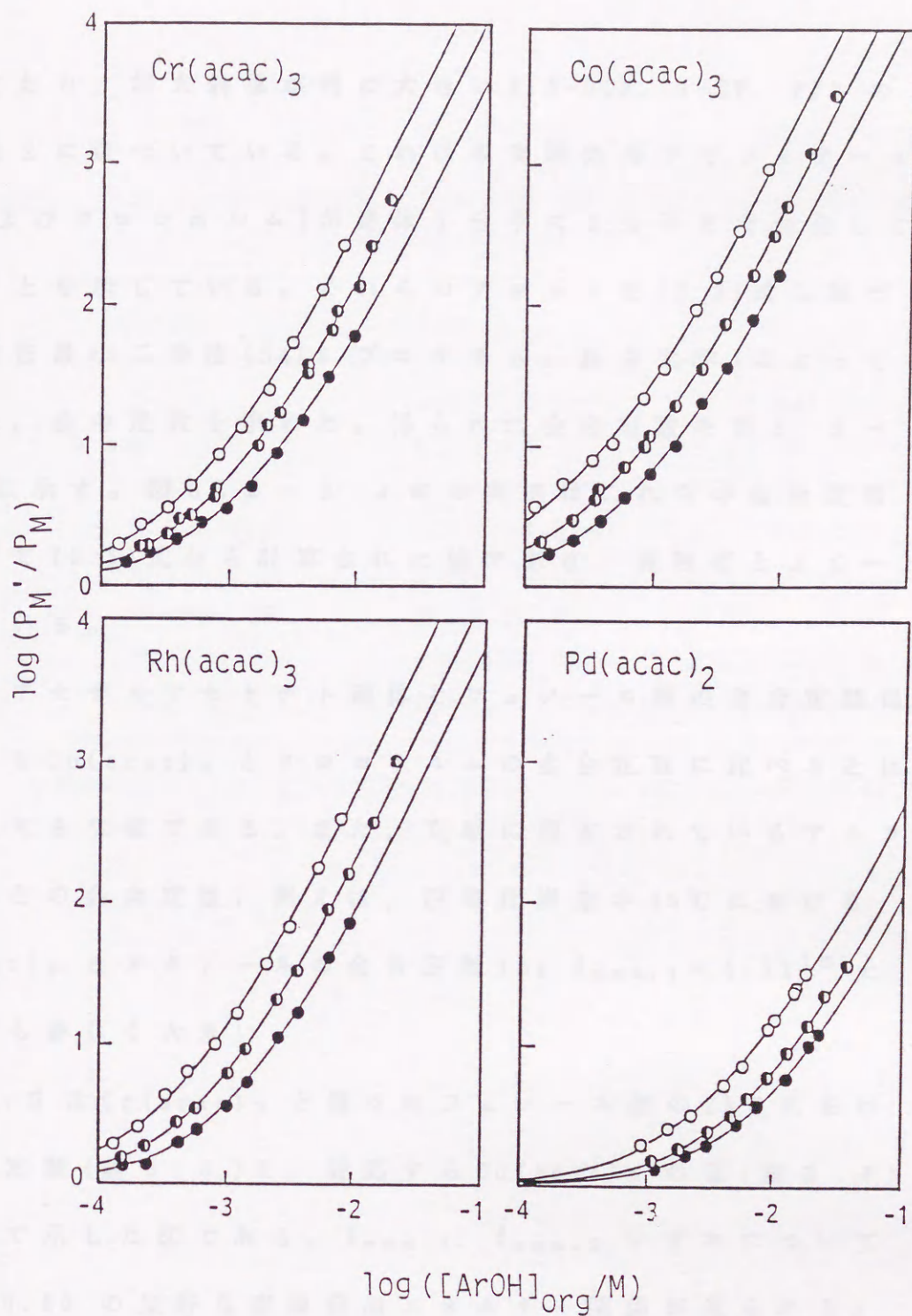


Fig. 3.4 $\log (P_M'/P_M)$ vs. $\log [ArOH]_{org}$ plots for metal acetylacetonate - 3,5-DCP system at different temperatures. Temperature: \circ , 14.5°C; \bullet , 25.0°C; \bullet , 35.0°C. The solid lines indicate the calculated values from Eq.(3.3).

なっており，増大効果が特に大きい3,5-DCP, 3-CP, PFPの系では2に近づいている。これは本実験条件下でフェノール類(およびクロロホルム)が錯体1分子に2分子まで会合していることを示している。これらのプロットを(3.3)式に基づく非線形最小二乗法(SALSプログラム, 東京大学)によって解析し，会合定数を求めた。得られた会合定数を表3.3-3.5に示す。図3.2-3.4中の実線はこれらの会合定数を用いて(3.3)式から計算された値であり，実験値とよく一致している。

金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の会合定数は，いずれも $\text{Co}(\text{acac})_3$ とクロロホルムの会合定数に比べるとはるかに大きな値である。また，文献に報告されているアルコール類との会合定数，例えば，四塩化炭素中25℃における $\text{Cr}(\text{acac})_3$ とメタノールの会合定数 $\log \beta_{\text{ass},1} = 0.11^{16)}$ と比べても著しく大きい。

図3.5は $\text{Cr}(\text{acac})_3$ と種々のフェノール類の25℃における会合定数(表3.3)を，対応する $\text{Co}(\text{acac})_3$ の値(表3.4)に対して示した図である。 $\beta_{\text{ass},1}$, $\beta_{\text{ass},2}$ いずれについても傾き0.90の良好な直線自由エネルギー関係が見られる。傾きが1に近いことは，両錯体のフェノール類との会合反応が同一のメカニズムで起っていることを示唆している。

$\text{Cr}(\text{acac})_3$ と各ハロフェノールの会合定数は常に対応する

Table 3.3 Association constants of $\text{Cr}(\text{acac})_3$ with phenols
in heptane at 25°C

ArOH	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$
3-CP	3.02 (0.03)	5.13 (0.03)
2,3-DCP	1.63 (0.03)	2.83 (0.03)
3,5-DCP	3.56 (0.02)	6.04 (0.03)
2,3,5-TCP	2.26 (0.05)	3.72 (0.06)
2,3,6-TCP	1.39 (0.03)	2.49 (0.04)
2,4,5-TCP	2.27 (0.03)	3.87 (0.03)
PCP	1.97 (0.01)	2.71 (0.08)
PFP	2.90 (0.03)	4.98 (0.02)

Numerals in parentheses show the standard deviations
calculated by SALS program.

Table 3.4 Association constants of $\text{Co}(\text{acac})_3$ with phenols and chloroform in heptane at 25°C

Proton donor	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$
2-CP	1.64 (0.02)	2.57 (0.04)
3-CP	3.27 (0.03)	5.78 (0.02)
2,3-DCP	1.87 (0.01)	3.14 (0.01)
3,5-DCP	3.88 (0.03)	6.58 (0.02)
2,3,5-TCP	2.55 (0.02)	4.19 (0.02)
2,3,6-TCP	1.47 (0.02)	2.61 (0.02)
2,4,5-TCP	2.58 (0.02)	4.29 (0.01)
PCP	1.98 (0.01)	3.15 (0.04)
PFP	3.04 (0.01)	5.23 (0.01)
CHCl_3	1.18 (0.02)	1.4 (0.1)

Numerals in parentheses show the standard deviations calculated by SALS program.

Table 3.5 Association constants of metal acetylacetonates with 3,5-DCP in heptane at 14.5–35.0°C

M(acac) _m		14.5°C	25.0°C	35.0°C
Cr(acac) ₃	log β _{ass,1}	3.80 (0.02)	3.56 (0.02)	3.38 (0.02)
	log β _{ass,2}	6.50 (0.03)	6.04 (0.03)	5.59 (0.04)
Co(acac) ₃	log β _{ass,1}	4.22 (0.03)	3.88 (0.03)	3.64 (0.01)
	log β _{ass,2}	7.10 (0.03)	6.58 (0.02)	6.16 (0.01)
Rh(acac) ₃	log β _{ass,1}	3.84 (0.03)	3.54 (0.01)	3.31 (0.02)
	log β _{ass,2}	6.71 (0.02)	6.20 (0.01)	5.79 (0.02)
Pd(acac) ₂	log β _{ass,1}	2.98 (0.01)	2.64 (0.01)	2.47 (0.01)
	log β _{ass,2}	4.65 (0.03)	4.19 (0.02)	3.96 (0.03)

Numerals in parentheses show the standard deviations calculated by SALS program.

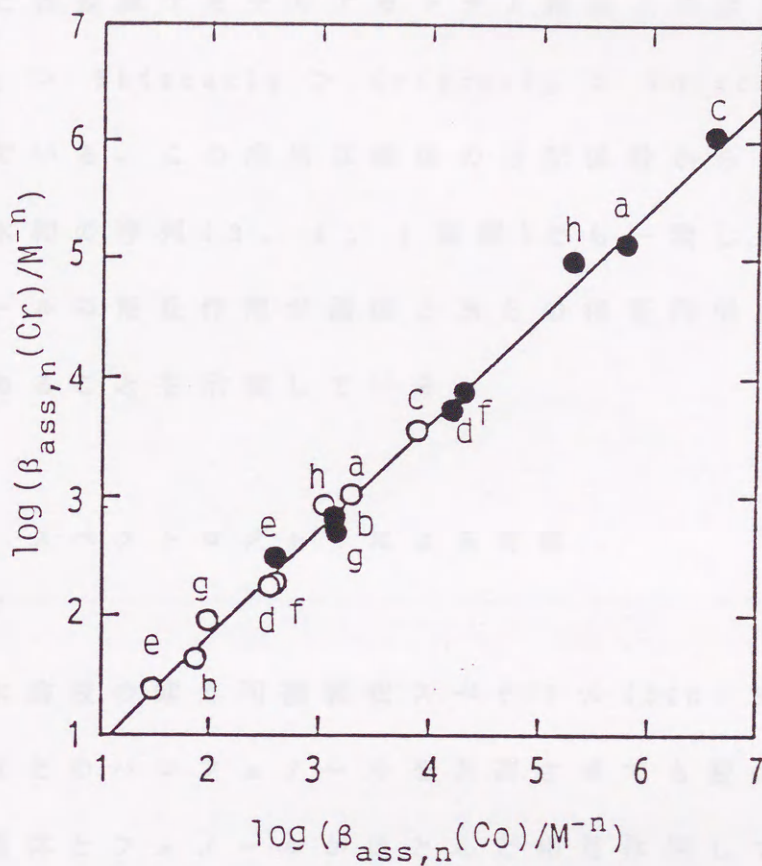


Fig. 3.5 Correlation between the association constants of $\text{Cr}(\text{acac})_3$ and $\text{Co}(\text{acac})_3$.

○ $\beta_{\text{ass},1}$; ● $\beta_{\text{ass},2}$.

Phenols:

- a, 3-CP; b, 2,3-DCP; c, 3,5-DCP; d, 2,3,5-TCP;
 e, 2,3,6-TCP; f, 2,4,5-TCP; g, PCP; h, PFP.

$\text{Co}(\text{acac})_3$ の会合定数よりも若干小さな値になっている。また、3,5-DCP と各金属アセチルアセトナト錯体との会合定数は、 $\text{Co}(\text{acac})_3 > \text{Rh}(\text{acac})_3 > \text{Cr}(\text{acac})_3 > \text{Pd}(\text{acac})_2$ の序列になっている。この序列は錯体の分配係数から見積もられる錯体の水和の序列(3.4.1参照)とも一致しており、錯体とフェノールの相互作用が錯体と水との相互作用と同じ性質のものであることを示唆している。

3.4.5 スペクトロメトリによる考察

$\text{Co}(\text{acac})_3$ 水溶液の紫外可視吸収スペクトル(300-800 nm)は、3,5-DCP などのハロフェノールを共存させても変化せず、水相において錯体とフェノールがほとんど相互作用していないことが示唆された。一方、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ のヘプタン溶液に3,5-DCP を共存させた場合、d-d 遷移に相当する590 nm の吸収帯は全く変化しないが(図3.6)、330 nm 附近のd- π 電荷移動吸収帯¹⁷⁾は吸収が若干大きくなった(図3.7)。また、この3,5-DCP 共存下のスペクトルはクロロホルム中の $\text{Co}(\text{acac})_3$ のスペクトル(図3.7中の点線)に極めて類似している。以上の結果は、有機相における $\text{Co}(\text{acac})_3$ と3,5-DCP の相互作用が、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ とクロロホルムの相互作用と同様な水素結合¹⁸⁾であることを示唆している。また、d-d

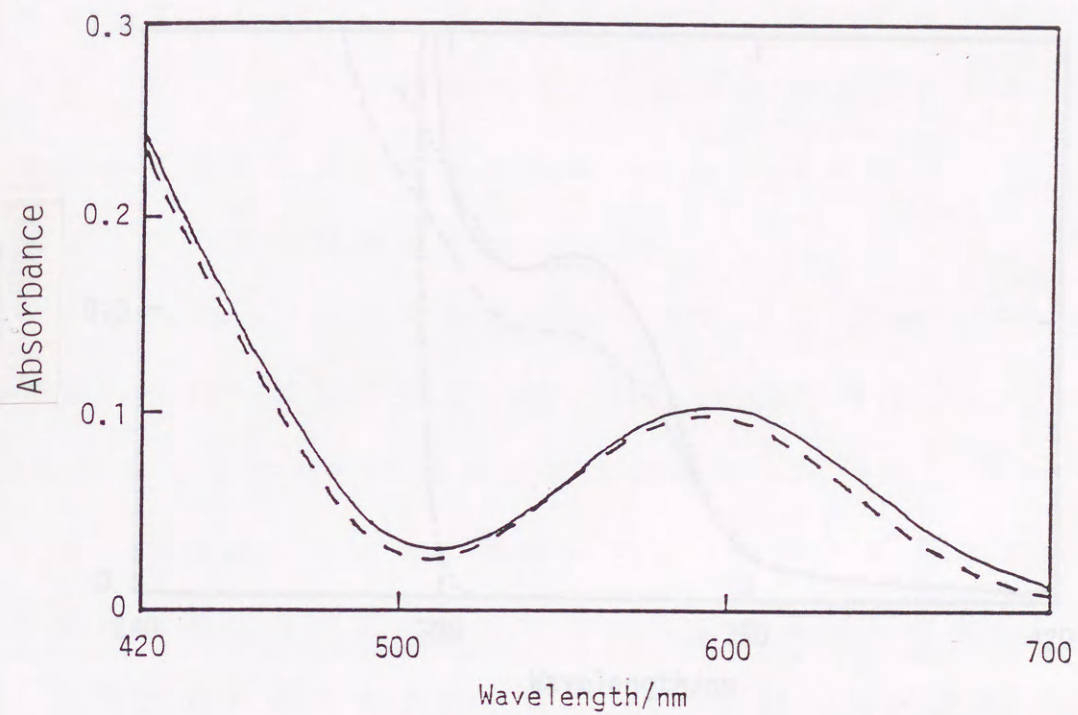


Fig. 3.6 Absorption spectra of $\text{Co}(\text{acac})_3$ in the d-d transition region in the presence or absence of 3,5-DCP. Path length: 5 cm.

— $3.4 \times 10^{-4} \text{ M Co}(\text{acac})_3 - 5.0 \times 10^{-2} \text{ M 3,5-DCP}$ in heptane;
 --- $3.4 \times 10^{-4} \text{ M Co}(\text{acac})_3$ in heptane.

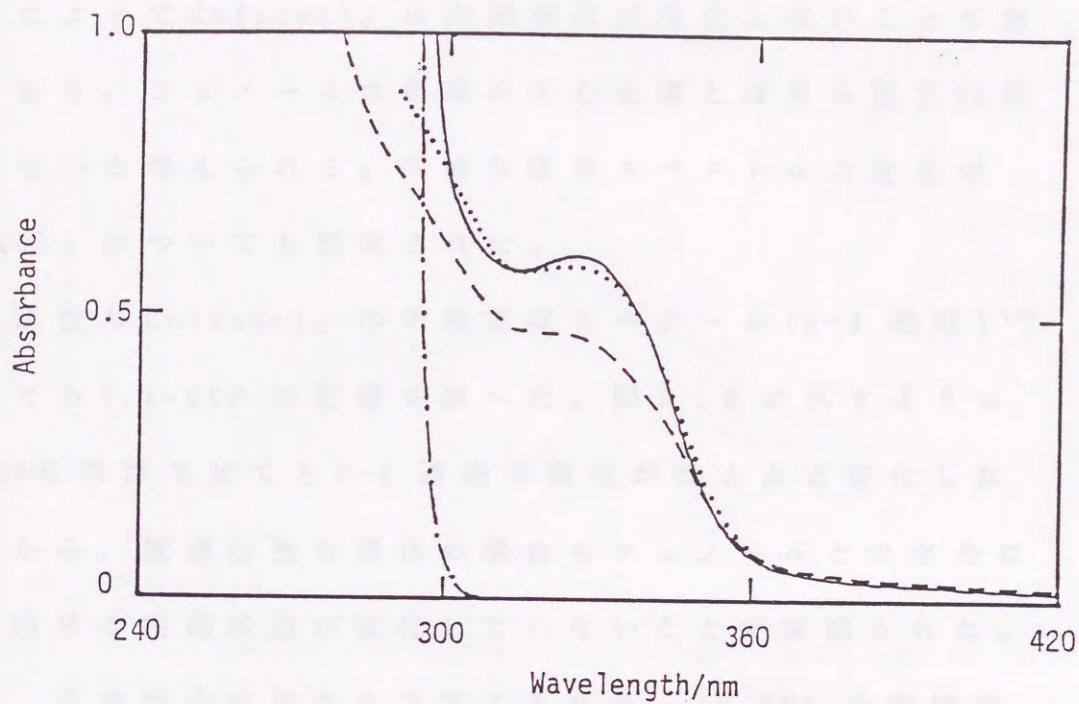


Fig. 3.7 Absorption spectra of $\text{Co}(\text{acac})_3$ in the $d-\pi$ transition region in the presence or absence of 3,5-DCP. Path length: 1 cm.

- $7.6 \times 10^{-5} \text{M}$ $\text{Co}(\text{acac})_3$ - $4.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 3,5-DCP in heptane;
- $7.6 \times 10^{-5} \text{M}$ $\text{Co}(\text{acac})_3$ in heptane;
- $4.0 \times 10^{-2} \text{M}$ 3,5-DCP in heptane;
- $7.6 \times 10^{-5} \text{M}$ $\text{Co}(\text{acac})_3$ in CHCl_3 .

遷移の吸収が変化しないことは、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ と 3,5-DCP の相互作用によって $\text{Co}(\text{acac})_3$ の内圏構造が変化しないことを意味しており、フェノールは錯体の中心金属とは何ら相互作用していないと考えられる。同様な吸収スペクトルの変化が $\text{Cr}(\text{acac})_3$ についても観察された。

置換活性な $\text{Cu}(\text{acac})_2$ の可視吸収スペクトル (d-d 遷移)¹⁹⁾ についても 3,5-DCP の影響を調べた。図 3.8 に示すように 3,5-DCP を共存させても d-d 遷移の吸収がほとんど変化しないことから、置換活性な錯体の場合もフェノールとの会合において錯体の内圏構造が変化していないことが確認された。

また、水素結合の存在を立証するため、 ^1H NMR の測定を行った。図 3.9 は $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、3,5-DCP 単独の四塩化炭素溶液および両化合物が共存する四塩化炭素溶液の ^1H NMR スペクトルを示している。3,5-DCP の水酸基プロトンのシグナルは $\text{Co}(\text{acac})_3$ の共存によって大きく低磁場側に移動しており、これは 3,5-DCP の水酸基水素原子が $\text{Co}(\text{acac})_3$ に水素結合していることを示している²⁰⁾。 $\text{Co}(\text{acac})_3$ および 3,5-DCP の他のプロトンのピークは両化合物の混合によって大きく変化しておらず、相互作用に関与していないと考えられる。表 3.6 に、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ (0.050 M) の添加による種々のフェノール類 (0.10 M) の水酸基プロトンの化学シフト変化を示す。また、表 3.7 に $\text{Be}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ (各

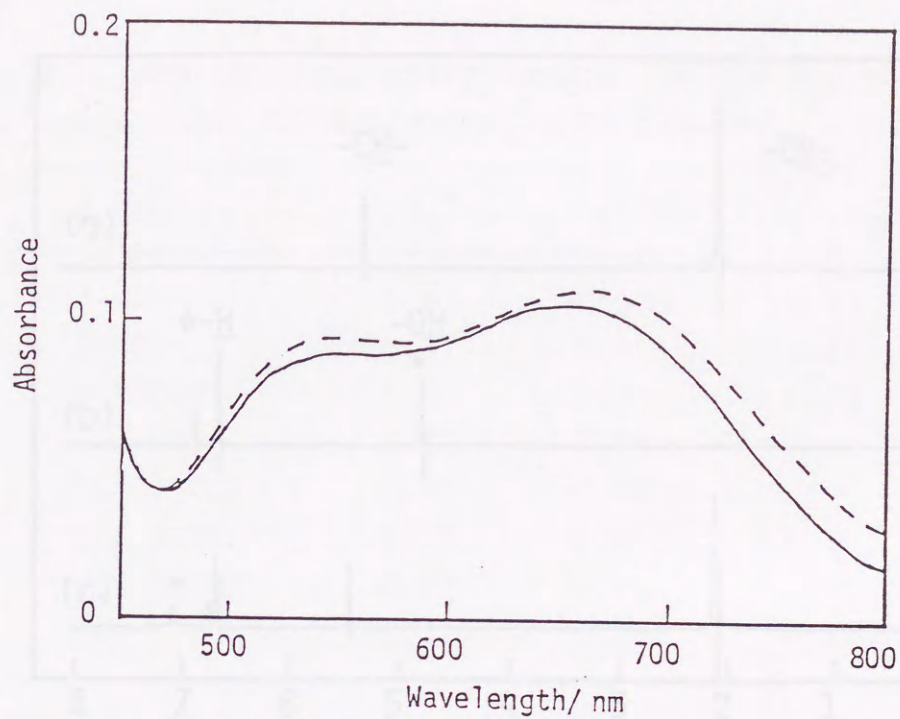


Fig. 3.8 Absorption spectra of $\text{Cu}(\text{acac})_2$ in the d-d transition region in the presence and absence of 3,5-DCP. Path length: 5 cm.

- $5.5 \times 10^{-4} \text{M Cu}(\text{acac})_2 - 1.0 \times 10^{-2} \text{M Hacac}$
 - $2.5 \times 10^{-2} \text{M 3,5-DCP}$ in CCl_4 ;
 --- $5.5 \times 10^{-4} \text{M Cu}(\text{acac})_2 - 1.0 \times 10^{-2} \text{M Hacac}$ in CCl_4 .

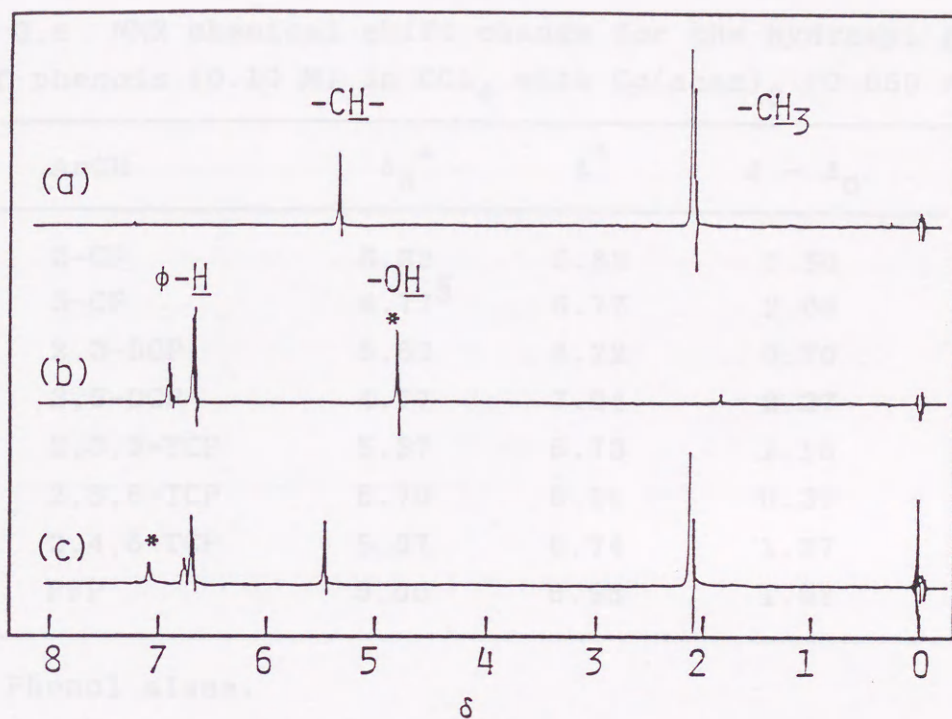


Fig. 3.9 ^1H NMR spectra of $\text{Co}(\text{acac})_3$ and 3,5-DCP in CCl_4 at 35°C .
 (a) 0.050 M $\text{Co}(\text{acac})_3$; (b) 0.10 M 3,5-DCP;
 (c) 0.050 M $\text{Co}(\text{acac})_3$ - 0.10 M 3,5-DCP.

Table 3.6 NMR chemical shift change for the hydroxyl proton of phenols (0.10 M) in CCl_4 with $\text{Co}(\text{acac})_3$ (0.050 M)

ArOH	δ_0^*	δ^\dagger	$\delta - \delta_0$
2-CP	5.33	5.83	0.50
3-CP	4.77 [§]	6.77	2.00
2,3-DCP	5.52	6.22	0.70
3,5-DCP	4.77	7.04	2.27
2,3,5-TCP	5.57	6.73	1.16
2,3,6-TCP	5.79	6.16	0.37
2,4,5-TCP	5.37	6.74	1.37
PFP	5.00	6.98	1.98

* Phenol alone.

† In the presence of $\text{Co}(\text{acac})_3$.

§ It was somewhat uncertain because of overlapping of the proton signals.

Table 3.7 NMR chemical shift change for the hydroxyl proton of 3,5-DCP (0.020 M) in CCl_4 with metal acetylacetonates (0.010 M)

$\text{M}(\text{acac})_m$	δ	$\delta - \delta_0^*$
$\text{Be}(\text{acac})_2$	5.64	1.04
$\text{Co}(\text{acac})_3$	6.43	1.83
$\text{Rh}(\text{acac})_3$	6.27	1.67
$\text{Pd}(\text{acac})_2$	5.51	0.91

* δ_0 : 3,5-DCP alone, $\delta_0 = 4.60$.

δ : In the presence of $\text{M}(\text{acac})_3$.

0.010 M)の共存による3,5-DCP(0.020 M)の水酸基プロトンの化学シフト変化を示す。いずれの系でも、錯体の共存によって水酸基のシグナルが低磁場側へシフトしており、水素結合の存在が確認された。

図3.10は $\text{Co}(\text{acac})_3$ の各ハロフェノールとの25°Cにおける会合定数(表3.4)と $\text{Co}(\text{acac})_3$ による各フェノールの水酸基プロトンの化学シフト変化(表3.6)の関係を示している。良い相関性がみられ、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ とハロフェノールの会合は水素結合が原因であることを明確に示している。また、図3.11は $\text{Be}(\text{acac})_2$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ の3,5-DCPとの25°Cにおける会合定数(表3.5)と各錯体による3,5-DCPの水酸基プロトンの化学シフト変化(表3.7)の関係を示している。ここでも良い相関が観察され、置換活性か不活性かに関わらず、どの金属アセチルアセトナト錯体も3,5-DCPと水素結合によって会合していることが示された。

Nikolaevらは $\text{Co}(\text{acac})_3$ と β -ナフトールの会合体のX線結晶構造解析を行い、決定された立体構造からナフトールの水酸基水素原子が錯体の配位酸素原子に水素結合していることを指摘した²¹⁾。おそらく、本研究で扱っている金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の水素結合においても、非共有電子対を有する錯体の酸素原子がプロトン受容部として働いていると予想される。

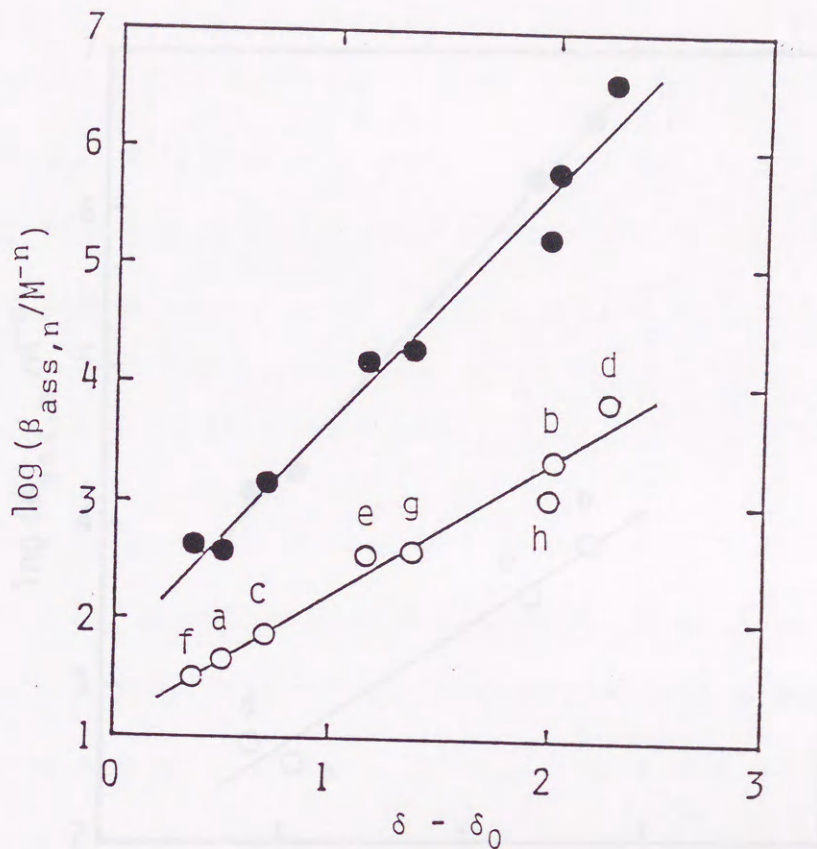


Fig. 3.10 Correlation between the association constant of $\text{Co}(\text{acac})_3$ with phenols and the magnitude of the change in NMR chemical shift of the hydroxyl proton of the phenols with $\text{Co}(\text{acac})_3$.

○, $\beta_{\text{ass},1}$; ●, $\beta_{\text{ass},2}$.
 Phenols: a, 2-CP; b, 3-CP; c, 2,3-DCP; d, 3,5-DCP;
 e, 2,3,5-TCP; f, 2,3,6-TCP; g, 2,4,5-TCP;
 h, PFP.

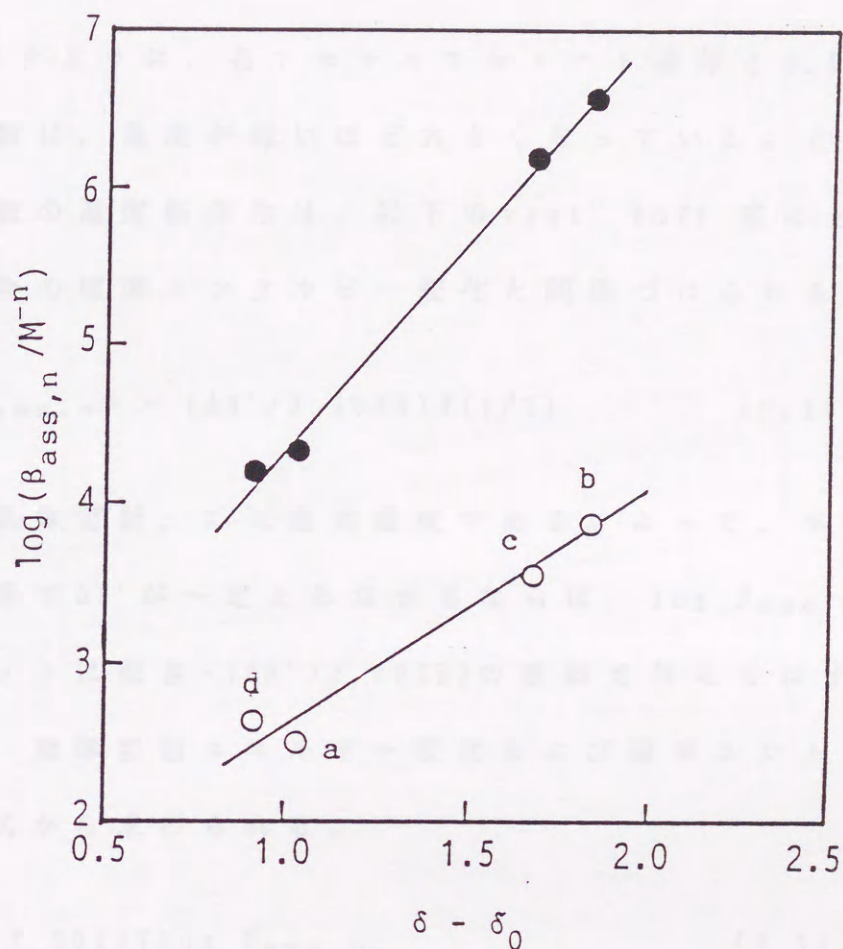


Fig. 3.11 Correlation between the association constant of metal acetylacetonates with 3,5-DCP and the magnitude of the change in NMR chemical shift of the hydroxyl proton of 3,5-DCP with the acetylacetonates.

○ $\beta_{ass,1}$; ● $\beta_{ass,2}$.

Metal acetylacetonates:

a, $\text{Be}(\text{acac})_2$; b, $\text{Co}(\text{acac})_3$; c, $\text{Rh}(\text{acac})_3$; d, $\text{Pd}(\text{acac})_2$.

3.4.6 会合の熱力学

表3.5に示すように、各アセチルアセトナト錯体と3,5-DCPの会合定数は、温度が低いほど大きくなっている。このような会合定数の温度依存性は、以下のvant'Hoff式にもとづいて、会合の標準エンタルピー変化と関係づけられる。

$$\partial \log \beta_{\text{ass.}n} = -(\Delta H^*/2.303R) \partial (1/T) \quad (3.10)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度である。よって、もし調べた温度範囲で ΔH^* が一定とみなせるならば、 $\log \beta_{\text{ass.}n}$ vs. $1/T$ プロットは傾き $-(\Delta H^*/2.303R)$ の直線を与えるはずである。また、標準自由エネルギー変化および標準エントロピー変化は次式から求められる。

$$\Delta G^* = -2.303RT \log \beta_{\text{ass.}n} \quad (3.11)$$

$$\Delta S^* = (1/T)(\Delta H^* - \Delta G^*) \quad (3.12)$$

なお、会合定数を容量モル濃度スケールで表現しているので、標準状態は各溶質の 1 mol dm^{-3} 理想溶液(溶媒ヘプタン)に対応している。

図3.12および3.13は、各錯体と3,5-DCPの系について $\log \beta_{\text{ass.}n}$ vs. $1/T$ プロット($n=1,2$)を示している。いずれの系でも相関係数0.99以上の良好な直線関係が見ら

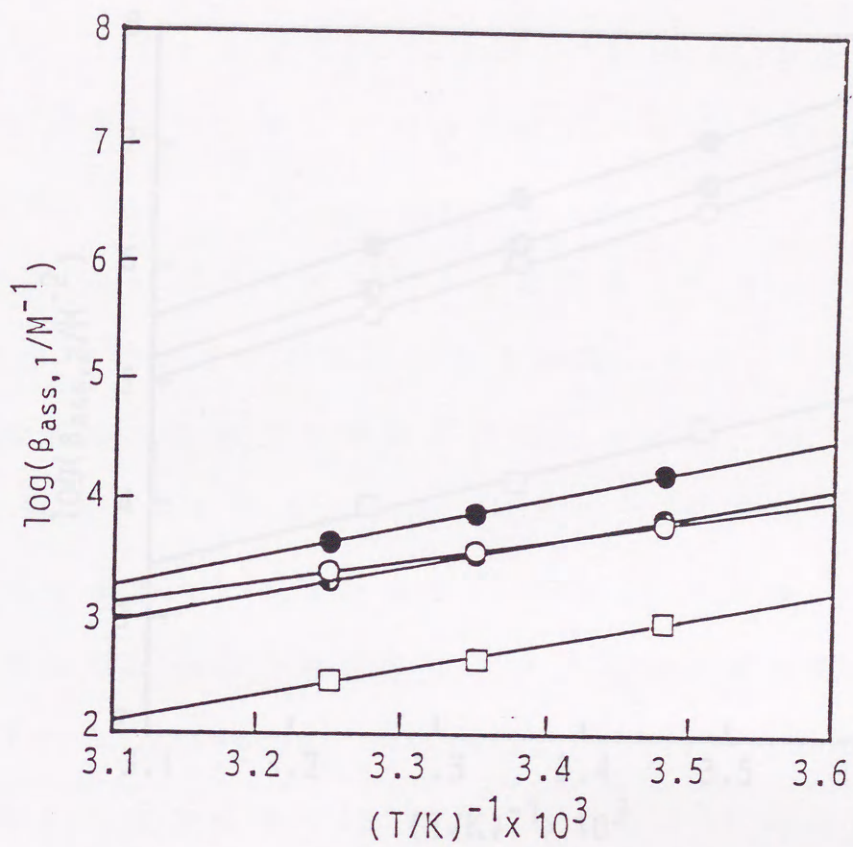


Fig. 3.12 $\log \beta_{\text{ass},1}$ vs. $\log(1/T)$ plots.
 ○ $\text{Cr}(\text{acac})_3$; ● $\text{Co}(\text{acac})_3$; ● $\text{Rh}(\text{acac})_3$; □ $\text{Pd}(\text{acac})_2$.

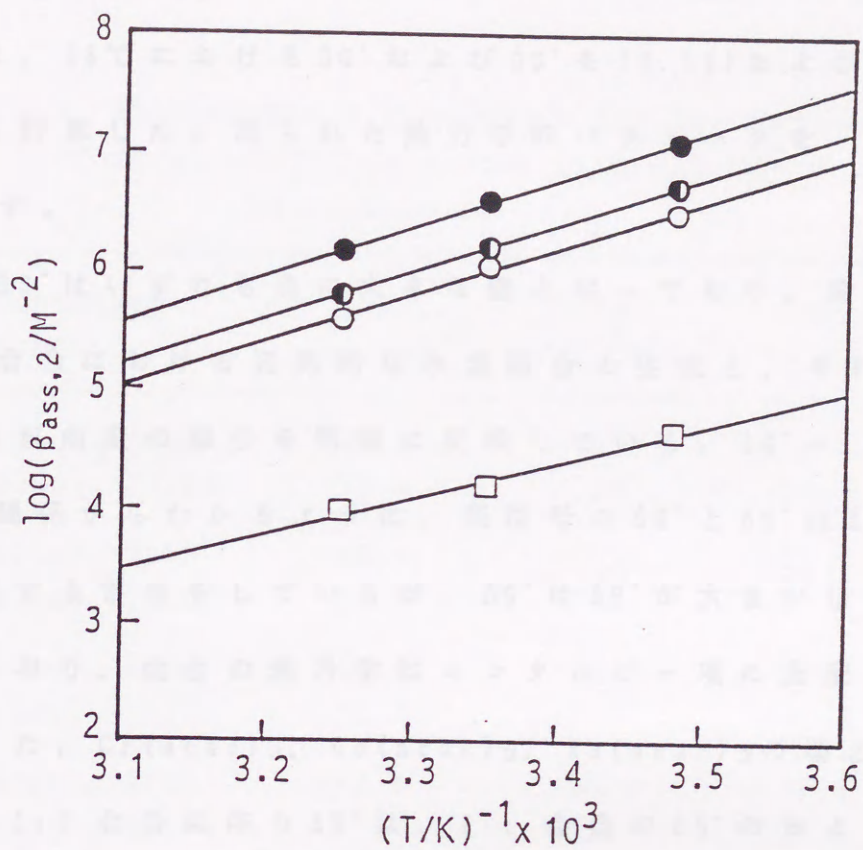


Fig. 3.13 $\log \beta_{\text{ass},2}$ vs. $\log(1/T)$ plots.

○ Cr(acac)₃; ● Co(acac)₃; ● Rh(acac)₃; □ Pd(acac)₂.

れ、線形最小二乗法によって求めた直線の傾きから ΔH° を算出した。また、25°Cにおける ΔG° および ΔS° を(3.11)および(3.12)式から計算した。得られた熱力学的パラメータを表3.8に示す。

ΔH° および ΔS° はいずれも負に大きな値となっており、錯体と3,5-DCPの会合における発熱的な水素結合の生成と、それに伴う分子の自由度の減少を明確に反映している。 $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ の関係からわかるように、同符号の ΔH° と ΔS° は ΔG° に対して相反する寄与をしているが、 ΔG° は ΔH° が大きいほど大きくなっており、会合の熱力学はエンタルピー項に支配されている。また、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の場合、3,5-DCPとの1:2会合に伴う ΔH° は、1:1会合の ΔH° のおよそ2倍になっており、1:2会合体中の2つの水素結合はほとんど等価であると考えられる。

アセチルアセトナト錯体と3,5-DCPの1つの水素結合生成に対応する ΔH° は、 $-(30-40) \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、これは通常水素結合について報告されている ΔH° が $-(8-40) \text{ kJ mol}^{-1}$ であること²²⁾を考えると、かなり強い水素結合であるといえる。また、1:2会合の ΔH° は、幾つかの配位不飽和キレートと中性配位子の系における付加錯体生成反応の ΔH° よりも大きい：例えば、乾燥ベンゼン中におけるテトラキス(テノイルトリフルオロアセトナト)トリウム(IV)とトリオクチルホ

Table 3.8 Thermodynamic parameters for the association of metal acetylacetonates with 3,5-DCP in heptane at 25°C

Association complex	$\frac{\Delta H^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta S^\circ}{\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta G^\circ}{\text{kJ mol}^{-1}}$
$\text{Cr}(\text{acac})_3 \cdot \text{ArOH}$	-34.9	-49.0	-20.3
$\text{Cr}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{ArOH}$	-75.6	-138	-34.5
$\text{Co}(\text{acac})_3 \cdot \text{ArOH}$	-48.2	-87.2	-22.2
$\text{Co}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{ArOH}$	-78.0	-135	-37.6
$\text{Rh}(\text{acac})_3 \cdot \text{ArOH}$	-44.0	-79.8	-20.2
$\text{Rh}(\text{acac})_3 \cdot 2\text{ArOH}$	-76.3	-137	-35.4
$\text{Pd}(\text{acac})_2 \cdot \text{ArOH}$	-42.5	-92.0	-15.1
$\text{Pd}(\text{acac})_2 \cdot 2\text{ArOH}$	-57.5	-113	-23.9

スフィンオキシドの1:1付加錯体生成においては $\Delta H^\circ = -53$ kJ/molである²³⁾。このように、金属キレートとハロフェノールの水素結合は、付加錯体生成反応における配位結合に劣らないほど強い相互作用となり得る。

3.4.7 有機相中の水の影響

有機相-水相の二相系においては、有機相は必ず水で飽和されている。従って、有機相における金属アセチルアセトナト錯体とハロフェノールの会合において、水が何らかの関与をしている可能性がある。そこで、会合における水の影響を調べるため、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ 、3,5-DCP、およびその会合体が存在することによってヘプタンへの水の溶解度がどのように変化するかをカールフィッシャー滴定法を用いて測定した。結果を表3.9に示す。

純ヘプタンについて測定された水の溶解度($S_{w,0}$) 3.60×10^{-3} M は文献値 (3.4×10^{-3} M)²⁴⁾ とよく一致しており、測定値が信頼できることを示している。各溶質を含むヘプタン溶液への水の溶解度(S_w)から $S_{w,0}$ を引いた値は加えた溶質による水の溶解度の増分に相当するが、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ は全く水の溶解度を変化させず、3,5-DCPの場合も水の溶解度の増加は3,5-DCP濃度の11%に過ぎない。従って、水飽和ヘプタン中

Table 3.9 Solubility (S_w) of water in the heptane solution containing $\text{Co}(\text{acac})_3$ and 3,5-DCP at 25°C

Solute	$S_w/10^{-3}\text{M}$	$(S_w - S_{w,0})/10^{-3}\text{M}^*$
0.0029 M $\text{Co}(\text{acac})_3$	3.56 ± 0.08	-0.04 ± 0.14
0.050 M 3,5-DCP	9.01 ± 0.18	5.41 ± 0.22
0.0061 M $\text{Co}(\text{acac})_3$ and 0.050 M 3,5-DCP	7.72 ± 0.25	4.12 ± 0.28

* $S_{w,0}$: Solubility of water in heptane, $(3.60 \pm 0.12) \times 10^{-3}\text{M}$.

で $\text{Co}(\text{acac})_3$ はほとんど水和しておらず, 3,5-DCP も少なくとも 89 % は水和していないと考えられる。また, 3,5-DCP のヘプタン溶液に $\text{Co}(\text{acac})_3$ を共存させると, 水の溶解度が若干減少している。先に求めた $\text{Co}(\text{acac})_3$ と 3,5-DCP の会合定数を用いて計算すると, この系では大部分の $\text{Co}(\text{acac})_3$ が 3,5-DCP と 1:2 の会合体を生成しており, 遊離の 3,5-DCP の濃度は 0.038 M である。そして, この系の水の溶解度の増分 (4.12×10^{-3} M) は遊離の 3,5-DCP 濃度の 11 % (4.2×10^{-3} M) に一致している。これは $\text{Co}(\text{acac})_3$ と 3,5-DCP の会合体が水和していないことを示している。

ヘプタンへの水の溶解度は非常に小さいので, 溶解パラメータのような溶媒としての性質は水の飽和によってほとんど変化していないとみなせる (p. 53 参照)。よって, 水飽和ヘプタン中で $\text{Co}(\text{acac})_3$ とその会合体は水和しておらず 3,5-DCP のみが 11 % 水和していると考えた場合, 乾燥ヘプタン中での $\text{Co}(\text{acac})_3$ と 3,5-DCP の会合定数は水飽和ヘプタン中の値よりも $\log \beta_{\text{ass},1}$ について $\log(1/0.89) = 0.05$, $\log \beta_{\text{ass},2}$ について $\log(1/(0.89)^2) = 0.10$ だけ大きいと推算される。即ち, この会合平衡における水の影響は非常に小さい。

また, 以上の結果を熱力学的パラメータと関連づけて協同効果抽出における重要な反応である付加錯体生成反応と比較すると興味深いことがわかる。配位不飽和な金属キレートや

中性配位子の多くは水飽和の有機相中で水和されており、付加錯体生成においてその脱水が伴う。例えば、水飽和ベンゼン中におけるビス(テノイルトリフルオロアセトナト)ジオキソウラニウム(VI)とリン酸トリブチルの1:1付加錯体生成定数($\log \beta_{s,1} = 3.87$)²³⁾は、本章で求めた $\text{Co}(\text{acac})_3$ と3,5-DCPの1:1会合定数 $\log \beta_{ass,1} = 3.88$ とほとんど同じであるが、付加錯体生成の熱力学量は、 $\Delta H^\circ = -21.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = +1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ であり²³⁾、 $\text{Co}(\text{acac})_3$ と3,5-DCPの会合における熱力学量 $\Delta H^\circ = -48.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta S^\circ = -87.2 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ に比べてはるかに正に大きい。これは、付加錯体生成においては、脱水に伴う正のエントルピー変化と正のエントロピー変化の寄与が大きいと解釈できる。このように、付加錯体生成反応と本章で扱った水素結合による会合反応は、水の影響に関して大きな違いがある。

3.4.8 会合平衡を支配する因子

(1) フェノールの酸性度と構造

会合の原因が水素結合であれば、水素結合は一種の酸塩基反応と見なせるため²⁵⁾、会合定数とフェノールの酸解離定数の間に相関性があることが期待される。図3.14および

図 3.15 に, $\text{Cr}(\text{acac})_3$ および $\text{Co}(\text{acac})_3$ と種々のハロフェノールの 25°C における 1:1 会合定数 $\beta_{\text{ass},1}$ をハロフェノールの酸解離定数 K_{ArOH} に対して示す。ここで $\text{p}K_{\text{ArOH}}$ 値として以下の値を用いている²⁶⁾²⁷⁾: 2-CP, 8.52; 3-CP, 8.97; 2,3-DCP, 7.71; 3,5-DCP, 8.25; 2,3,5-TCP, 6.43; 2,3,6-TCP, 5.80; 2,4,5-TCP, 6.72; PCP, 4.74; PFP, 5.53。

どちらの錯体の場合も, 水酸基のオルト位(2,6位)の置換基の組合わせが等しい3つのクロロフェノールのグループ内で良い相関がみられる。即ち,

(a) 2,6位がともに塩素原子であるグループ: 2,3,6-TCP
および PCP。

(b) 2位が塩素原子で6位が水素原子であるグループ:
2-CP, 2,3-DCP, 2,3,5-TCP および 2,4,5-TCP。

(c) 2,6位がともに水素原子であるグループ: 2,6-DCP
および PCP。

各グループ内では, 期待どおり酸解離定数が大きいフェノールほど錯体との会合定数も大きくなっている。従って電子吸引性の塩素原子の数が多いフェノールほど会合定数が大きい。しかし, これらの3つのグループの会合定数は図中で異なった領域にあり, グループ(c) > グループ(b) > グループ(a)の順に小さくなっている。このようなグループ間の差を生じさせる原因として, オルト位の原子による立体障害と分子内

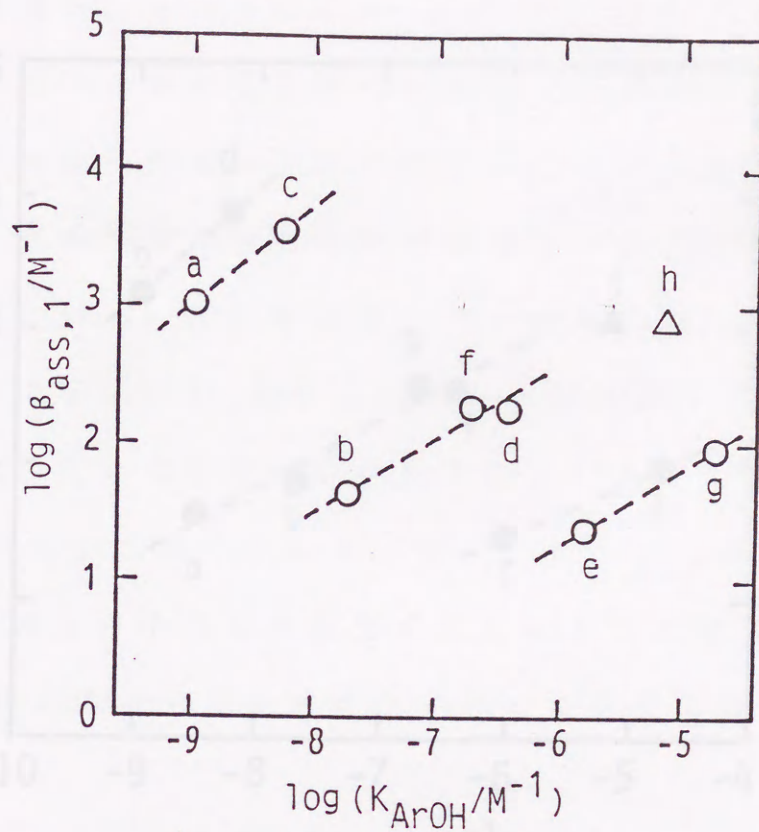


Fig. 3.14 Correlation between $\beta_{ass,1}$ of $Cr(acac)_3$ with phenols and the acid-dissociation constant (K_{ArOH}) of the phenols.

Phenols:

- a, 3-CP; b, 2,3-DCP; c, 3,5-DCP; d, 2,3,5-TCP;
 e, 2,3,6-TCP; f, 2,4,5-TCP; g, PCP; h, PFP.

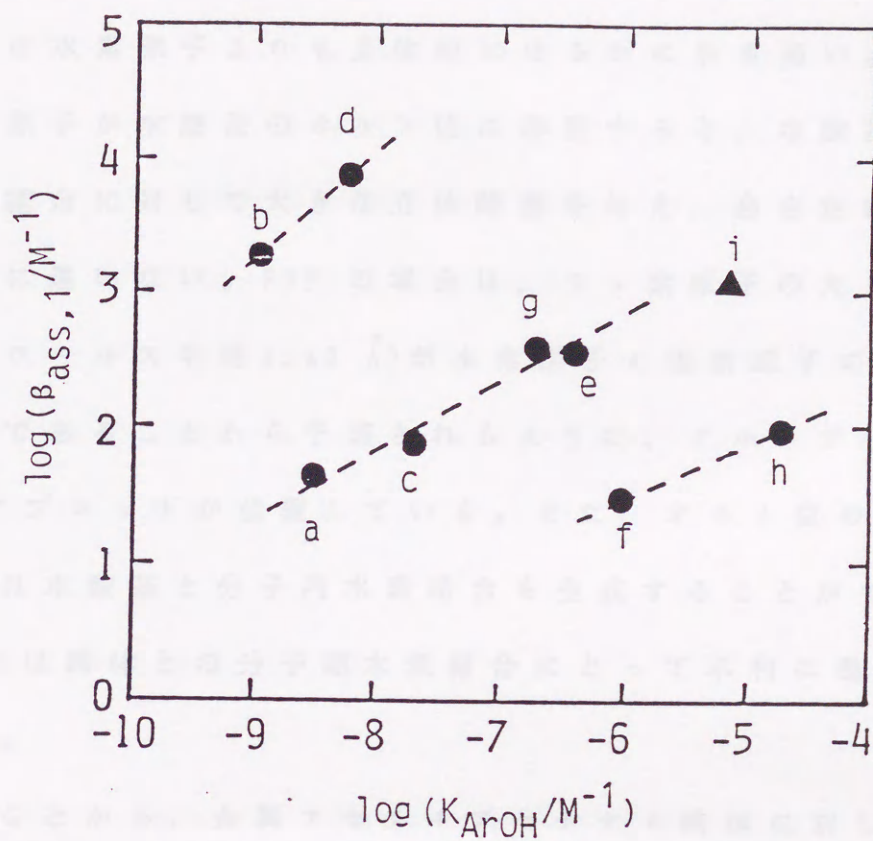


Fig. 3.15 Correlation between $\beta_{ass,1}$ of $Co(acac)_3$ with phenols and the acid-dissociation constant (K_{ArOH}) of the phenols.

Phenols:

- a, 2-CP; b, 3-CP; c, 2,3-DCP; d, 3,5-DCP;
- e, 2,3,5-TCP; f, 2,3,6-TCP; g, 2,4,5-TCP;
- h, PCP; i, PFP.

水素結合の生成が考えられる。塩素原子，水素原子のファンデルワールス半径は，それぞれ1.00 および1.77 Å であり²⁸⁾ 塩素原子は水素原子よりも立体的にはるかにかさ高い。よって，塩素原子が水酸基のオルト位に存在すると，水酸基と錯体の水素結合に対して大きな立体障害を与え，会合定数を小さくするに違いない。PPP の場合は，フッ素原子の大きさ(ファンデルワールス半径1.47 Å)が水素原子と塩素原子の大きさの間であることから予想されるように，グループ(a)と(c)の間にプロットが位置している。また，オルト位のハロゲン原子は水酸基と分子内水素結合を生成することができ，¹³⁾，これは錯体との分子間水素結合にとって不利に働くはずである。

以上のことから，金属アセチルアセトナト錯体に対して大きな会合定数を有するフェノールは，3,5-DCP のように，水酸基のオルト位以外の位置に電子吸引性のハロゲン原子を有する酸性度の大きいフェノールであると結論づけられる。

(2) 錯体の中心金属

第2章と第3章で計9種類の金属(II, III)アセチルアセトナト錯体についてヘプタン中における3,5-DCP との会合定数が求められた。ここでは，これらの会合定数にもとづいて，

水素結合における錯体の塩基性(プロトン受容性)と中心金属との関係を検討する。

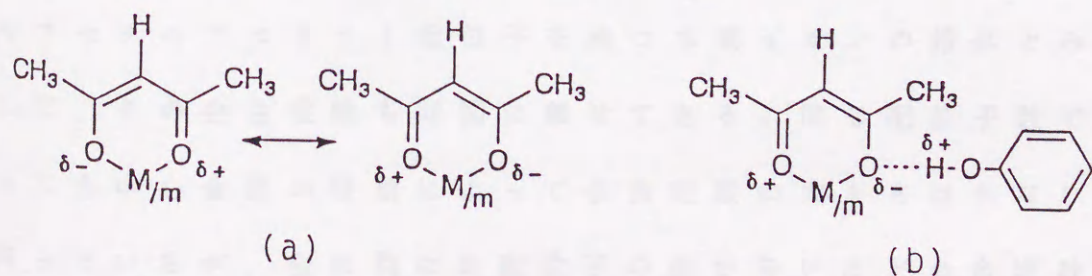
先に述べたように, この会合反応は錯体の配位酸素原子に対するフェノールの水酸基水素原子の水素結合によるものと考えられるので, 錯体中の酸素原子の数がフェノールの会合数に影響し, 酸素原子の電子密度が会合定数の大きさを支配していることが予想される。また, 錯体の立体構造もなんらかの影響を及ぼしているかもしれない。以下これらの錯体側の因子について考察してみる。

A. 錯体中の配位子の数

金属アセチルアセトナト錯体1分子に会合できる3,5-DCP分子の最大数は, $\text{Be}(\text{acac})_2$, $\text{Cu}(\text{acac})_2$, $\text{Zn}(\text{acac})_2$, $\text{Pd}(\text{acac})_2$ といったビス(アセチルアセトナト)錯体については全て2である。一方, トリス(アセチルアセトナト)錯体の場合は, $\text{Sc}(\text{acac})_3$, $\text{Fe}(\text{acac})_3$ は3であるが, $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ については2となっている。ただし, 本章で調べた $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の場合は, 吸光光度法で分配を測定しているため放射性同位体を用いる実験ほど高い分配比が測定できないという制限があり, $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ の上限が $\text{Sc}(\text{acac})_3$ や $\text{Fe}(\text{acac})_3$ の場合の 0.04 M

よりも低い0.02 M以下の条件で実験している。そして、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ についての $\log(P_{M'}/P_M)$ vs. $\log[\text{DCP}]_{\text{org}}$ プロット(図3.4)の傾きは、 $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ が0.01-0.02 Mの領域で2.3-2.5となっており、いずれも2より若干大きな値を与えている。従って、本章の結果からは断定することはできないが、 $\text{Cr}(\text{acac})_3$, $\text{Co}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ の場合も、3分子の3,5-DCPが会合できる可能性は高い。3,5-DCPの最大会合数は錯体を構成するアセチルアセトナト配位子の数、即ち中心金属の酸化数にほぼ対応していると思われる。

一つのアセチルアセトナト配位子は2つの等価な酸素原子を有しているので、もし全ての酸素原子がフェノールと水素結合し得ると仮定すれば、配位子の数の2倍のフェノール分子が会合できるはずである。しかし、アセチルアセトナト配位子は下図aのような共鳴構造を持っており、配位子の一つの酸素原子が水素結合すると、図bのように共鳴構造がくずれて他方の酸素原子の電子密度が低くなることが予想される。



また、錯体中の酸素原子は互いに極めて接近した配置をとっ

ているので、立体的に考えても1つのアセチルアセトナト錯体にその酸素原子の数だけフェノールが結合することは困難である。おそらくこれらの理由によって、配位子1つとフェノール1分子の割合で水素結合が生じているものと思われる。

錯体中の1つの配位子と1分子のフェノールが水素結合するのであれば、1:2および1:3会合体中の各水素結合は等価に近いことが予想される。これは3.4.6で述べたように1:2会合におけるエンタルピー値が1:1会合のエンタルピー値の約2倍になっていることから支持される。また、図3.16に示すように $\beta_{\text{ass.1}}$ と $\beta_{\text{ass.2}}$ の間によい相関が見られることも、容易に理解できる。

ところで、錯体中のアセチルアセトナト配位子の数と会合定数の間にはどのような関係があるのだろうか。図3.17に、各錯体の $\beta_{\text{ass.1}}$ 値と配位子の数の関係を示す。ここで、アセチルアセトンはケト-エノールの互変異性があるため他の金属錯体と単純に比較することはできないが、ヘプタン中では97%がエノール型として存在するので²⁹⁾便宜的に1つのアセチルアセトナト配位子を持つ水素イオンの錯体とみなして、その会合定数も同図に載せてある。同じ配位子数であっても中心金属の種類によって会合定数の大きさはかなり異なっているが、全体的には配位子の数が多いほど会合定数が大きくなる傾向がみられる。この原因は、おそらく電氣的に

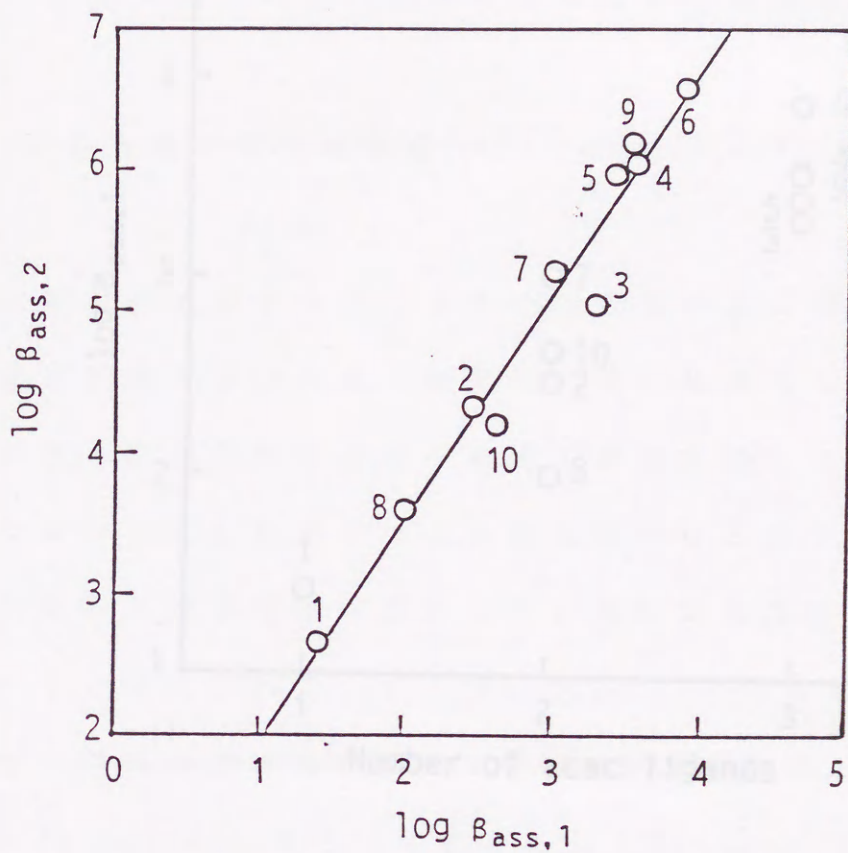


Fig. 3.16 Correlation between $\beta_{ass,1}$ and $\beta_{ass,2}$ of metal acetylacetonates with 3,5-DCP in heptane.

Metal acetylacetonates:

- 1, Hacac ; 2, Be(acac)₂; 3, Sc(acac)₃;
 4, Cr(acac)₃; 5, Fe(acac)₃; 6, Co(acac)₃;
 7, Cu(acac)₂; 8, Zn(acac)₂; 9, Rh(acac)₃;
 10, Pd(acac)₂.

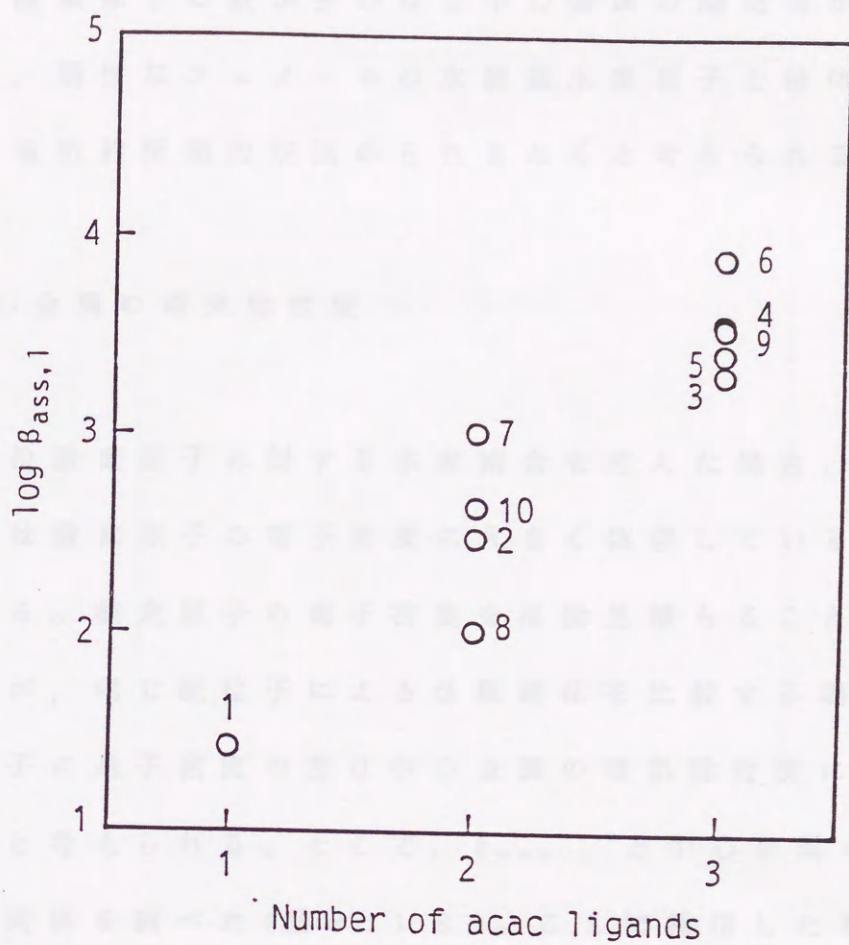


Fig. 3.17 Correlation between $\beta_{ass,1}$ of metal acetylacetonates with 3,5-DCP and the number of acac ligands in the chelate molecules.

Metal acetylacetonates:

- 1, Hacac ; 2, Be(acac)₂; 3, Sc(acac)₃;
 4, Cr(acac)₃; 5, Fe(acac)₃; 6, Co(acac)₃;
 7, Cu(acac)₂; 8, Zn(acac)₂; 9, Rh(acac)₃;
 10, Pd(acac)₂.

陰性な配位酸素原子の数が多いほど中心金属の陽電荷が有効に隠蔽され、陽性なフェノールの水酸基水素原子と錯体の中心金属との電氣的反発力が弱められるためと考えられる。

B. 中心金属の電気陰性度

錯体の配位酸素原子に対する水素結合を考えた場合、その結合の強さは酸素原子の電子密度に大きく依存していることが予想される。酸素原子の電子密度を直接見積もることは容易ではないが、同じ配位子による金属錯体を比較する場合は、その配位原子の電子密度の差は中心金属の電気陰性度に支配されていると考えられる。そこで、 $\beta_{\text{ass.1}}$ と中心金属の電気陰性度の関係を調べた(図3.18)。ここで採用した電気陰性度はHaissinskyによって求められたPaulingスケールの値であり³⁰⁾、金属の酸化数も考慮されている。

図に示されているように、水素原子はいずれの金属よりも電気陰性度が大きく、エノール型のアセチルアセトンの酸素原子はその金属錯体の酸素原子よりも電子密度が低いと考えられる。これはアセチルアセトンの会合定数がその金属錯体の会合定数に比べて著しく小さいことの原因かもしれない。しかし、金属アセチルアセトナト錯体の会合定数と中心金属の電気陰性度の間には予想に反してあまり相関性が見られな

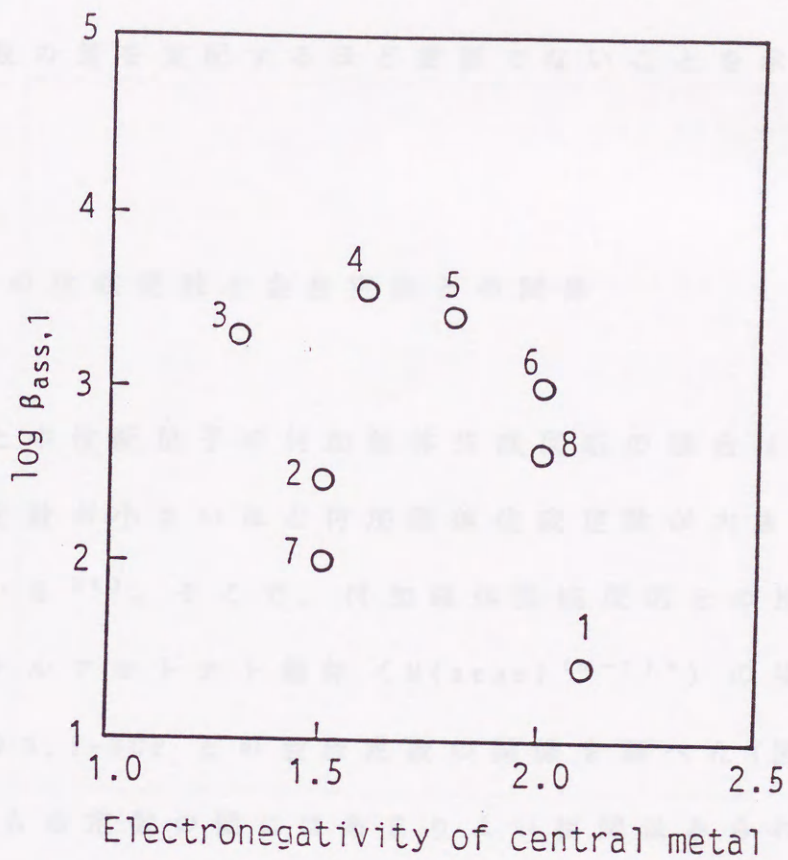


Fig. 3.18 Correlation between $\beta_{ass,1}$ of metal acetylacetonates with 3,5-DCP and the electronegativity of central metal of the chelates.

Metal acetylacetonates:

- 1, H(acac) ; 2, Be(acac)₂; 3, Sc(acac)₃;
- 4, Cr(acac)₃; 5, Fe(acac)₃; 6, Cu(acac)₂;
- 7, Zn(acac)₂; 8, Pd(acac)₂.

い。このことは、これらの錯体間の酸素原子上の電子密度の差が会合定数の差を支配するほど重要でないことを示唆している。

C. 錯体の生成定数と会合定数との関係

金属錯体と中性配位子の付加錯体生成反応の場合は、金属錯体の生成定数が小さいほど付加錯体生成定数が大きくなると言われている³¹⁾。そこで、付加錯体生成反応との比較のため、アセチルアセトナト錯体 ($M(acac)^{(m-1)+}$) の生成定数 (β_1) とその 3,5-DCP との会合定数の関係を調べた (図 3. 19)。これらの定数の間にはあまりよい相関はみられず、むしろ付加錯体生成反応の場合とは逆に、錯体の生成定数が大きいほど会合定数は大きいように見える。この点において、アセチルアセトナト錯体とフェノール類の会合反応は付加錯体生成反応と大きく異なっている。

D. 錯体の立体構造と会合定数の関係

X 線結晶構造解析³²⁾⁻⁴⁰⁾によって得られたアセチルアセトナト錯体の金属-酸素原子間距離と、隣接するアセチルアセトナト配位子上の酸素-酸素原子間距離を、立体構造を表

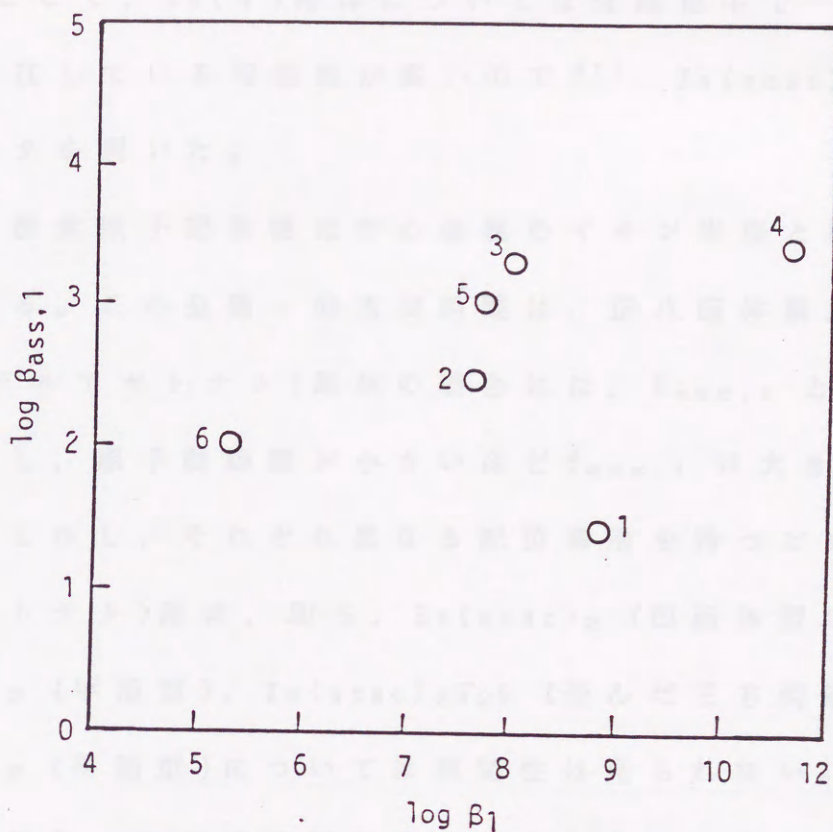


Fig. 3.19 Correlation between $\beta_{ass,1}$ of metal acetylacetonates ($M(acac)_m$) with 3,5-DCP in heptane and the stability constant (β_1) of $M(acac)^{(m-1)+}$ in 0.10 M $NaClO_4$ solution.

Metal acetylacetonates:

- 1, Hacac ; 2, Be(acac)₂; 3, Sc(acac)₃;
 4, Fe(acac)₃; 5, Cu(acac)₂; 6, Zn(acac)₂.

すパラメータとして用い、会合定数との関係を調べた(図 3.20)。ここで、 $Zn(II)$ 錯体については有機相中で一水和物として存在している可能性が高いので⁴¹⁾、 $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$ の構造データを用いた。

金属-酸素原子間距離は中心金属のイオン半径と相関を持つ値である。この金属-酸素間距離は、正八面体構造のトリス(アセチルアセトナト)錯体の場合には、 $\beta_{ass.1}$ とよい相関性を示し、原子間距離が小さいほど $\beta_{ass.1}$ は大きくなっている。しかし、それぞれ異なる配位構造を持つビス(アセチルアセトナト)錯体、即ち、 $Be(acac)_2$ (四面体型)、 $Cu(acac)_2$ (平面型)、 $Zn(acac)_2 \cdot H_2O$ (歪んだ三方両錐型)、 $Pd(acac)_2$ (平面型)については相関性は見られない。

一方、酸素-酸素原子間距離は、中心金属のイオン半径だけでなく、配位構造にも依存する値である。この酸素-酸素原子間距離と $\beta_{ass.1}$ の間には、ビスおよびトリスのいずれの錯体のグループについても極めてよい相関が見られ、原子間距離が小さいほど $\beta_{ass.1}$ は大きくなっている。特に、配位構造の異なるビス錯体のグループでの相関性は注目し得る。この結果は、A(p.116)で述べた錯体中の配位子の数に加えて、酸素-酸素原子間距離が会合定数の大きさを決める重要な因子であることを示唆している。おそらくこの理由は、先に述べたように、中心金属の陽電荷に対する配位酸素原子

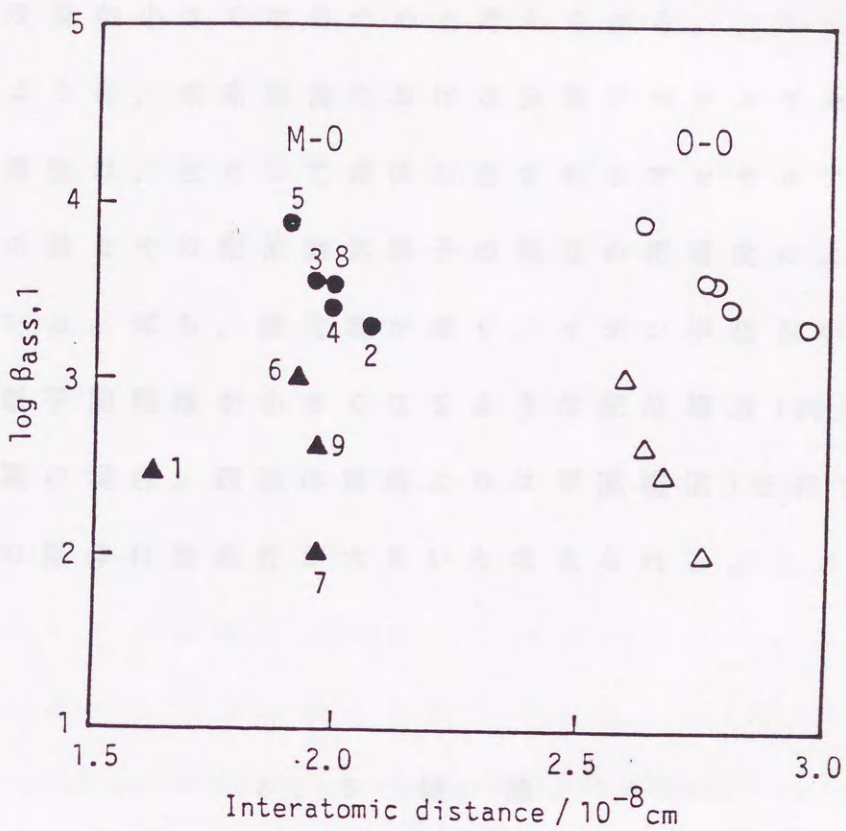


Fig. 3.20 Correlation between $\beta_{\text{ass},1}$ of metal acetylacetonates with 3,5-DCP and the metal-oxygen (closed symbols) or interligand oxygen-oxygen (open symbols) distance of the chelates.

▲△, Bis-acac chelates; ●○, tris-acac chelates.

Metal acetylacetonates:

- 1, $\text{Be}(\text{acac})_2$; 2, $\text{Sc}(\text{acac})_3$; 3, $\text{Cr}(\text{acac})_3$;
 4, $\text{Fe}(\text{acac})_3$; 5, $\text{Co}(\text{acac})_3$; 6, $\text{Cu}(\text{acac})_2$;
 7, $\text{Zn}(\text{acac})_2$; 8, $\text{Rh}(\text{acac})_3$; 9, $\text{Pd}(\text{acac})_2$;

の隠蔽効果が酸素原子間距離が短いほど効果的になり，電氣的に陽性なフェノールの水酸基水素原子が中心金属から受ける電氣的反発が小さくなるためと考えられる。

以上のように，水素結合における金属アセチルアセトナト錯体の塩基性は，主として錯体に含まれるアセチルアセトナト配位子の数とその配位酸素原子の相互の密着度によって支配されている。即ち，酸化数が高く，イオン半径が小さく，また酸素原子間距離が小さくなるような配位構造（例えば4配位の金属の場合，四面体構造よりは平面構造）を有する金属イオンの錯体は塩基性が大きいと考えられる。

3. 5 結 論

液-液分配法により，ヘプタン中における $\text{Cr}(\text{acac})_3$ ， $\text{Co}(\text{acac})_3$ ， $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ， $\text{Pd}(\text{acac})_2$ と種々のフェノール類との会合平衡を調べた結果，いずれの系でも $[\text{ArOH}]_{\text{org}} < 0.02$ Mの条件下で1:1および1:2会合体が生成することが示され，極めて大きな会合定数が求められた。吸収スペクトルや ^1H NMRスペクトルの測定から，会合はフェノールの水酸基水素原子と錯体の配位子（おそらく酸素原子）との水素結合によることが示された。また，会合定数の温度依存性から求められ

た各金属錯体と3,5-ジクロロフェノールの会合における熱力学的パラメータは、この相互作用が水素結合としてはかなり強いことを示した。有機相中の水の定量から、この会合反応における水の寄与は、協同効果抽出における付加錯体生成反応の場合と異なり、非常に小さいことがわかった。

第2章と本章で求められた種々の金属(II, III)アセチルアセトナト錯体とフェノール類との会合定数にもとづいて、その水素結合の強さを支配する因子が初めて系統的に議論された。その結果、フェノール類については水酸基の酸解離定数が大きく、オルト位にハロゲン原子を持たないものほど錯体に対するプロトン供与性が大きいことがわかった。また、錯体の中心金属についての会合定数の序列は、 $\text{Co(III)} > \text{Rh(III)} \sim \text{Cr(III)} > \text{Fe(III)} > \text{Sc(III)} > \text{Cu(II)} > \text{Pd(II)} \sim \text{Be(II)} > \text{Zn(II)}$ であり、錯体分子内のアセチルアセトナト配位子の数が多く、配位酸素原子間の距離が短いものほどプロトン受容性が大きいことがわかった。

参考文献 (第3章)

- 1) A. A. Grinberg, L. K. Simonova, *Zh. Prikl. Khim.*, **26**, 881 (1953); 日本化学会編, "新実験化学講座, 8: 無機化合物の合成Ⅲ," 丸善 (1984) p. 1578.
- 2) "The Merck Index," 10th ed, Merck, Rahway (1983); "化学大辞典," 共立出版 (1960).
- 3) 鹿島 哲, 近藤竜雄, 衛生試験所報告, **82**, 42 (1964); H. Kammerer, W. Lewenz, *Spectrochim. Acta*, **24A**, 2059 (1968).
- 4) V. D. Banerjea, *Z. Anorg. Allg. Chemie.*, **359**, 305 (1968).
- 5) 井村久則, 古寺順一, 鈴木信男, 第8回溶液化学シンポジウム講演要旨集, p. 72 (1985).
- 6) H. Awano, H. Watarai, N. Suzuki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **41**, 124 (1979).
- 7) P. D. Hopkins, B. E. Douglas, *Inorg. Chem.*, **3**, 357 (1964).
- 8) J. Narbutt, *J. Phys. Chem.*, **95**, 3432 (1991).
- 9) 井村久則, 目黒義弘, 鈴木信男, 東北大学核理研研究報告, **21**, 41 (1987).

- 10) N. Suzuki, T. Yoshida, H. Watarai, Bull. Chem. Soc. Jpn.,
55, 121 (1982).
- 11) C. L. de Ligny, H. J. H. Kreutzer, G. F. Visserman,
Rec. Trav. Chim., 85, 5 (1966).
- 12) H. Watarai, M. Tanaka, N. Suzuki, Anal. Chem., 54,
702 (1982).
- 13) A. W. Baker, J. Am. Chem. Soc., 80, 3598 (1958).
- 14) P. L. Huyskens, J. J. Tack, J. Phys. Chem., 79, 1654
(1975).
- 15) 高橋 淳, 修士論文, 東北大学理学研究科 (1983).
- 16) V. M. Nekipelov, K. I. Zamaraev, Coord. Chem. Rev., 61,
185 (1985).
- 17) D. W. Barnum, J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 221 (1961).
- 18) T. S. Davis, J. P. Fackler, Jr., Inorg. Chem., 5, 242
(1966).
- 19) R. L. Belford, M. Calvin, G. Belford, J. Chem. Phys.,
26, 1165 (1957).
- 20) W. G. Schneider, H. J. Bernstein, J. A. Pople, J. Chem.
Phys., 28, 601 (1958).
- 21) V. P. Nikolaev, A. A. Butman, M. A. Porai-Koshits,
V. I. Sokol, V. A. Avilov, I. I. Moiseev, Kood. Khim., 5,
882 (1979).

- 22) L. Pauling, "The Nature of Chemical Bond," 3rd ed, Cornell University, New York (1960) p. 449.
- 23) M. Caceci, G.R. Choppin, Q. Liu, Solvent Extr. Ion Exch., **3**, 605 (1985).
- 24) J. A. Riddick, W. B. Bunger, "Techniques of Chemistry, Vol. II: Organic Solvents," 3rd ed, Wiley-Interscience, New York (1970).
- 25) M. M. Davis, "Brønsted Acid-Base Behavior in "Inert" Organic Solvents," in "The Chemistry of Nonaqueous Solvents," ed by J. J. Lagowski, Academic Press, New York (1970).
- 26) J. Drahonovsky, Z. Vacek, Collect. Czech. Chem. Commun., **36**, 3431 (1971).
- 27) V. H. Parker, Biochem. J., **97**, 658 (1965).
- 28) A. Bondi, J. Phys. Chem., **68**, 441 (1964).
- 29) H. Watarai, N. Suzuki, Bull. Chem. Soc. Jpn., **52**, 2778 (1979).
- 30) M. Haissinsky, J. Phys. Radium, **7**, 7 (1946).
- 31) 赤岩英夫, "抽出分離分析法," 講談社 (1972).
- 32) J. M. Stewart, B. Morosin, Acta Cryst., **B31**, 1164 (1975).

- 33) Z. A. Starikova, E. A. Shugam, Zh. Strukt. Khim., 10, 290 (1969).
- 34) E. L. Lippert, M. R. Truter, J. Chem. Soc., 1960, 4996.
- 35) A. N. Knyazeva, E. A. Shugam, L. M. Shkol'nikova, Zn. Strukt. Khim., 11, 938 (1970).
- 36) T. J. Anderson, M. A. Neuman, G. A. Melson, Inorg. Chem., 12, 927 (1973).
- 37) B. Morosin, Acta Cryst., 19, 131 (1965).
- 38) J. Iball, C. H. Morgan, Acta Cryst., 23, 239 (1967).
- 39) P. K. Hon, C. E. Pflugger, J. Coord. Chem., 3, 67 (1973).
- 40) J. C. Morrow, E. B. Parker, Jr., Acta Cryst., B29, 1145 (1973).
- 41) W. R. Walker, N. C. Li, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 411 (1965).

第 4 章

種々のキレート試薬による金属イオンの抽出に及ぼす

フェノール類の効果

本章の内容の一部は以下の雑誌に発表。

Talanta, 39, 849 (1992),

Talanta, 印刷中,

Anal. lett., 印刷中.

4. 1 緒 言

前章までは、アセチルアセトンによる金属イオンの抽出に及ぼすフェノール類の効果について調べてきたが、本章ではさらに他の種々なキレート試薬による抽出系について、フェノール類の効果を検討する。

本章の内容は以下のように整理できる。

(1) 種々の β -ジケトンによる $\text{Fe}(\text{III})$ の抽出におよぼす3,5-ジクロロフェノールの効果。

(2) アセチルアセトンおよびトリフルオロアセチルアセトンによる $\text{Cu}(\text{II})$ と $\text{Zn}(\text{II})$ の抽出におよぼす3,5-ジクロロフェノールの効果。

(3) 8-キノリノールによる $\text{Fe}(\text{III})$ と $\text{Cu}(\text{II})$ の抽出におよぼすフェノール類の効果。

(4) 他のいくつかのキレート抽出試薬による $\text{Fe}(\text{III})$ の抽出におよぼす3,5-ジクロロフェノールの効果。

(1)では、 β -ジケトンの化学構造とフェノールの効果との関連を明らかにするために、酸性度と立体構造の異なる一連の β -ジケトン類を用いて調べている。(2)では中性配位子による協同効果がみられる $\text{Cu}(\text{II})$ と $\text{Zn}(\text{II})$ の抽出系について2種類の β -ジケトンを検討し、フェノール類の効果と中性配位子の効果と比較している。(3)では、 β -ジケトン以外で分析化

学的によく用いられるキレート試薬である8-キノリノールによる抽出系について、数種のフェノール類の効果を調べている。(4)では、さらに他のいくつかの主要なキレート試薬による抽出系についてフェノールの効果を調べ、フェノール類の効果にとって望ましいキレート試薬の条件を考察している。

4. 2 実験

4. 2. 1 試薬及び装置

放射製同位体、 ^{59}Fe 、 ^{67}Cu 、 ^{65}Zn でラベルした各金属イオンの水溶液は第2章で述べたのと同様に調製した。

トリフルオロアセチルアセトン(1,1,1-トリフルオロ-2,4-ペンタンジオン, Htfa)は同仁化学研究所製を常圧蒸留により精製した。ベンゾイルアセトン(1-フェニル-1,3-ブタンジオン, Hbza), ジベンゾイルメタン(1,3-ジフェニル-1,3-プロパンジオン, Hdbm), 3-フェニルアセチルアセトン(3-フェニル-2,4-ペンタンジオン, Hpaa)は和光純薬または同仁化学研究所製の純度98%以上の市販品をそのまま用いた。テノイルトリフルオロアセトン(4,4,4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-1,3-ブタンジオン, Htta)は同仁化学研究所製を真空

昇華精製した。ジピバロイルメタン(2,2,6,6-テトラメチル-3,5-ヘプタンジオン, Hdpm)は同仁化学研究所製の純度95%以上の市販品をそのまま用いた。アセチルアセトン(Hacac)は第2章と同じものを用いた。

8-キノリノール(Hq)は和光純薬製の特級試薬をエタノールから再結晶し、減圧下で乾燥させた。5-クロロ-8-キノリノール(東京化成, 特級), 8-キノリンチオール塩酸塩(同仁化学), N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミン(同仁化学)は市販品をそのまま用いた。

4-フルオロフェノール(4-FP), 4-クロロフェノール(4-CP), 2,6-ジクロロフェノール(2,6-DCP)は東京化成製の純度98%以上の市販品をそのまま用いた。2,3-ジメチルフェノール(2,3-DMP), 3,5-ジメチルフェノール(3,5-DMP)はそれぞれAldrich製の純度97%および99%以上の市販品を用いた。3,5-ジクロロフェノール(3,5-DCP)は第2章と同じものを用いた。

トリス(8-キノリノラト)鉄(III)(Feq₃)は, Fe(III)とHqを含む強酸性水溶液にアンモニア水を加えることによって沈殿として得た。得られた粗結晶をベンゼン-ヘキサンから最結晶し、減圧下で乾燥させた。元素分析により純度を確認した
: Found: C, 65.48%; H, 3.75%; N, 8.35; Calcd for
C₂₇H₁₈N₃O₃Fe: C, 66.41%; H, 3.72%; N, 8.61%。

四塩化炭素は関東化学製の精密分析用をそのまま用いた。水は二次蒸留水をさらにMilli-Qシステム(Millipore)で精製したものを用いた。他の試薬は全て特級以上の市販品をそのまま用いた。

赤外吸収スペクトルは、日本分光製IR-810赤外分光光度計により光路長0.1 mmの溶液用KBrセルを用いて測定した。他の装置は第2章と同じものを用いた。

4. 2. 2 実験操作

(1) 金属イオンの抽出

放射性同位体 (^{59}Fe , ^{67}Cu , ^{65}Zn) でラベルした 1×10^{-6} - 1×10^{-5} M の金属イオンを含む水溶液 5 ml を 4.1×10^{-3} - 4.0×10^{-2} M のキレート試薬と 1.5×10^{-4} - 2.0×10^{-1} M のフェノール類を含む四塩化炭素溶液 5 ml とともに 25°C で振とうすることにより平衡化させた。振とう時間は Hacac, Htfa, Hq の場合は 5 - 120 分, Hbza, Hdbm, Hpaa, Htta, Hdpm の場合は 1 - 2 日とした。有機相と水相を遠心分離した後、両相の放射能を NaI(Tl) 井戸型シンチレーションカウンターで測定し、金属イオンの分配比 (D) を放射能の比として算出した。水相の pH は、過塩素酸、酢酸、ピペラジン-N, N'-

ビス(2-エタンスルホン酸)および水酸化ナトリウムで調整し、抽出実験後直ちにガラス電極で測定した。水相のイオン強度は過塩素酸ナトリウムで0.10に合せた。

(2) キレート試薬およびフェノール類の分配の測定

分配係数の測定 : Hpaa, 4-FP, 4-CP の分配係数の測定を行った。これらの化合物 (1.0×10^{-4} - 1.0×10^{-1} M) を含む四塩化炭素溶液を 0.10 M 過塩素酸ナトリウム - 0.0010 M 過塩素酸水溶液と 15 - 60 分間 25°C で振とうした。4-FP と 4-CP の場合は振とう前と後の有機相の吸光度(それぞれ $A_{i.org}$, A_{org}) を 289 nm で測定し、以下の式から分配係数 (P_{ArOH}) を求めた。

$$P_{ArOH} = A_{org} V_{aq} / (A_{i.org} - A_{org}) V_{org} \quad (4.1)$$

ここで、 V_{org} , V_{aq} はそれぞれ有機相と水相の体積を示す。分配係数の大きい Hpaa の場合は、有機相はそのまま吸光度 (A_{org}) を 270 nm で測定し、水相は四塩化炭素と再び振とうした後、その有機相の吸光度 (A_{org}') を測定した。分配係数 (P_{HA}) は次式から計算した。

$$P_{HA} = (A_{org} - A_{org}') V_{aq} / A_{org}' V_{org} \quad (4.2)$$

ここで、 V_{org}' 、 V_{aq}' はそれぞれ再分配における有機相と水相の体積である。

また、 Hq の分配比をpHの関数として調べた。0.0010-0.010 Mの Hq を含む四塩化炭素溶液と、pHを2-12に調整した0.10 M過塩素酸ナトリウム水溶液を15分間25°Cで振とうした。振とう前後の有機相の吸光度を320 nmで測定し、 Hq の分配比(D_{Hq})を(4.1)式から計算した。分配比の高い領域(pH 6.1-7.5)では水相を再び四塩化炭素と振とうし、(4.2)式から分配比を算出した。

β -ジケトン存在下における3,5-DCPの見かけの分配係数の測定： $Hbza$ 、 $Hdbm$ 、 $Hpa a$ の存在下における3,5-DCPの分配を調べた。0.0016 Mの3,5-DCPと0.033-0.10 Mの β -ジケトンを含む四塩化炭素溶液を等容の0.10 M過塩素酸ナトリウム-0.0010 M過塩素酸水溶液と1-2時間25°Cで振とうした。水相中の3,5-DCPの濃度($[DCP]$)を求めるため、水相を再び少量の1,2-ジクロロエタンと15分間振とうし、3,5-DCPが濃縮されたジクロロエタン相をキャピラリーガスクロマトグラフィーで分析した(2.2.2(2)参照)。 $[DCP]$ と3,5-DCPの初濃度(C_{DCP})から3,5-DCPの見かけの分配係数(P_{DCP}')を次式から計算した。

$$P_{DCP}' = (C_{DCP} - [DCP]) / [DCP] \quad (4.3)$$

フェノール類存在下におけるHqの分配比の測定 : 0.020 -
0.10 M の 3,5-DCP の 四塩化炭素溶液を 5.0×10^{-4} M の Hq を
含む等容の 0.10 M 過塩素酸ナトリウム - 0.0010 M 過塩素酸
水溶液と 15 分間 25°C で振とうした。振とう前後の水相の吸
光度 (それぞれ $A_{i,aq}$, A_{aq}) を 320 nm で測定し, Hq の分配比
(D_{Hq}) を次式から計算した。

$$D_{Hq} = (A_{i,aq} - A_{aq}) V_{aq} / A_{aq} V_{org} \quad (4.4)$$

4. 3 結果と考察

4. 3. 1 種々の β -ジケトンによる鉄(III)の抽出に 及ぼす 3,5-ジクロロフェノールの効果

(1) 3,5-ジクロロフェノールによる分配比の増大

各種 β -ジケトンの 0.010 M 四塩化炭素溶液による Fe(III) の
抽出に対し, 3,5-DCP 0.050 M が与える影響を調べた。図
4.1 に Htfa, Hbza, Hdbm, Hpa a について β -ジケトンのみに
よる抽出における分配比 (D_0) および β -ジケトンと 3,5-DCP に
よる抽出における分配比 (D) を水相の pH の関数として示す。

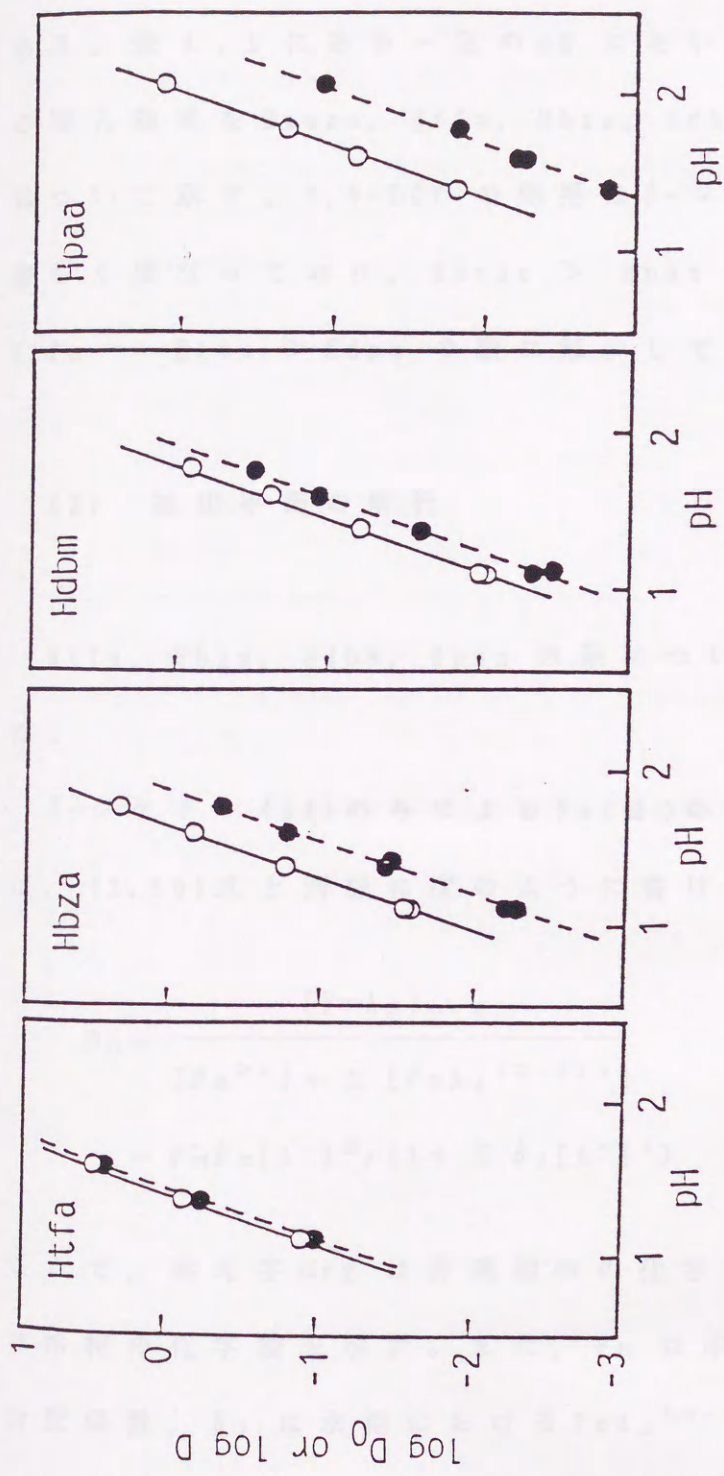


Fig. 4.1.1 Effect of 3,5-DCP on the extraction of Fe(III) with several β-diketones in CCl₄.

Initial composition of the organic phase:

- , 0.010 M β-diketone;
- , 0.010 M β-diketone - 0.050 M 3,5-DCP.

いずれのβ-ジケトンの系においても3,5-DCPは分配比を増大させており、その増大効果の大きさはpHに依存せず一定である。表4.1にある一定のpHにおいて観察された3,5-DCPの増大効果をHacac, Htfa, Hbza, Hdbm, Hpaa, Hdpm, Htfaについて示す。3,5-DCPの効果はβ-ジケトンの種類によって著しく異なっており、 $Hacac > Hpaa > Hbza > Hdbm > Htfa \sim Htta > Hdpm$ の順に減少している。

(2) 抽出平衡の解析

Htfa, Hbza, Hdbm, Hpaaの系について抽出平衡を解析した。

β-ジケトン(HA)のみによるFe(III)の抽出における分配比 D_0 は、(2.10)式と同様に次のように書ける。

$$D_0 = \frac{[FeA_3]_{org}}{[Fe^{3+}] + \sum [FeA_j^{(3-j)+}]}$$

$$= P_M \beta_3 [A^-]^3 / (1 + \sum \beta_j [A^-]^j) \quad (4.5)$$

ここで、添え字orgは有機相中の化学種、添え字のないものは水相の化学種を示す。また、 P_M は中性のキレート FeA_3 の分配係数、 β_j は水相における $FeA_j^{(3-j)+}$ ($j=1-3$)の全生成定数である。もし、水相におけるFe(III)の化学種がほとんど

Table 4.1 Effect of 0.050 M 3,5-DCP on the distribution ratio of Fe(III) with 0.010 M β -diketones in CCl_4 .

β -Diketone	pH	$\log D_0^*$	$\log D^\dagger$	$\log(D/D_0)$
Hacac	1.58	-1.95	-0.40	1.55
Htfa	1.60	0.39	0.49	0.10
Hbza	1.38	-1.44	-0.79	0.65
Hdbm	1.38	-1.59	-1.19	0.40
Hpaa	1.60	-3.22	-2.13	1.09
Htta	1.11	0.76	0.86	0.10
Hdpm	1.76	-2.52	-2.51	0.01

* Distribution ratio with β -diketone alone.

† Distribution ratio with a mixture of β -diketone and 3,5-DCP.

Fe³⁺ であるとみなせるときは、D₀ は次のように簡単に書くことができる。

$$D_0 = [\text{FeA}_3]_{\text{org}} / [\text{Fe}^{3+}] = K_{\text{ex}} [\text{HA}]_{\text{org}}^3 / [\text{H}^+]^3 \quad (4.6)$$

ここで、K_{ex} はβ-ジケトンによるFe(Ⅲ)の抽出定数、 $K_{\text{ex}} = [\text{FeA}_3]_{\text{org}} [\text{H}^+]^3 / [\text{Fe}^{3+}] [\text{HA}]_{\text{org}}^3$ である。従って、有機相中のβ-ジケトンの平衡濃度[HA]_{org}が一定と見なせる場合、log D₀ はpHに対して傾き3の直線になることが期待される。実際、図4.1のlog D₀ vs. pHプロットはいずれも傾きが2.9-3.0になっており、(4.6)式が適用できることがわかる。

(4.6)式中の[HA]_{org}は、β-ジケトンの分配係数P_{HA}、酸解離定数K_{HA}および初濃度C_{HA}から次式より計算できる。

$$[\text{HA}]_{\text{org}} = C_{\text{HA}} P_{\text{HA}} / (1 + K_{\text{HA}} / [\text{H}^+] + P_{\text{HA}}) \quad (4.7)$$

各β-ジケトンの分配係数と酸解離定数を表4.2に示す。

Hpaaの分配係数は本研究でC_{HA} 0.0010-0.10 M, pH 2.0の条件で求めた値である。K_{HA}はいずれも非常に小さい値なので、本実験のpH条件(pH 1.1-2.1)では事実上(4.7)式におけるK_{HA}の項は無視できる。(4.7)式から計算した[HA]_{org}の値を用いて、(4.6)式にもとづいて各β-ジケトン系のK_{ex}を求めた。結果を表4.3に示す。共に示したHacac系のK_{ex}値は第2章で得たP_Mおよびβ₃値から $K_{\text{ex}} = P_{\text{M}} \beta_3 K_{\text{HA}}^3 P_{\text{HA}}^{-3}$

Table 4.2 Partition coefficients (P_{HA}) and acid-dissociation constants (K_{HA}) of β -diketones in CCl_4 - 0.10 M $NaClO_4$ system at 25°C

β -Diketone	$\log P_{HA}$	pK_{HA}
Hacac	0.49 ^a	8.82 ^b
Htfa	-0.14 ^c	6.09 ^d
Hbza	2.81 ^e	8.70 ^f
Hdbm	4.51 ^g	9.35 ^g
Hpaa	3.56 \pm 0.04	9.08 ^h

- a) Ref. 1. b) Ref. 2. c) Ref. 3. d) Ref. 4.
 e) Ref. 5. f) Ref. 6 ($I \approx 0$). g) Ref. 7 (20°C).
 h) Ref. 8 ($I \approx 0$).

Table 4.3 Extraction constants of Fe(III)
with β -diketones in CCl_4 at 25°C

β -Diketone	$\log K_{\text{ex}}$
Hacac	0.49*
Htfa	2.79 ± 0.04
Hbza	0.39 ± 0.05
Hdbm	0.27 ± 0.07
Hpaac	-2.03 ± 0.04

* Calculated as $K_{\text{ex}} = P_M \beta_3 K_{\text{HA}}^3 P_{\text{HA}}^{-3}$.

の関係式にもとづいて算出した値である。

β -ジケトンとフェノール (ArOH) による抽出においては有機相における会合体 $\text{FeA}_3 \cdot n\text{ArOH}$ の生成を仮定すると, Fe(III) の分配比 D は次のように書ける。

$$D = \frac{[\text{FeA}_3]_{\text{org}} + \sum [\text{FeA}_3 \cdot n\text{ArOH}]_{\text{org}}}{[\text{Fe}^{3+}]}$$
$$= D_0(1 + \sum \beta_{\text{ass},n} [\text{ArOH}]_{\text{org}}^n) \quad (4.8)$$

ここで, $\beta_{\text{ass},n}$ は有機相における会合体の全生成定数 (会合定数), $\beta_{\text{ass},n} = [\text{FeA}_3 \cdot n\text{ArOH}]_{\text{org}} / [\text{FeA}_3]_{\text{org}} [\text{ArOH}]_{\text{org}}^n$ である。よって,

$$D/D_0 = 1 + \sum \beta_{\text{ass},n} [\text{ArOH}]_{\text{org}}^n \quad (4.9)$$

従って, フェノールによる分配比の増大 D/D_0 と有機相中のフェノールの平衡濃度 $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ の関係から会合定数を求めることができる。 β -ジケトンとフェノールの相互作用が無視できる場合は, $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ はフェノールの分配係数 P_{ArOH} , 酸解離定数 K_{ArOH} , 初濃度 C_{ArOH} から次式より求められる。

$$[\text{ArOH}]_{\text{org}} = P_{\text{ArOH}} C_{\text{ArOH}} / (1 + P_{\text{ArOH}} + K_{\text{ArOH}} / [\text{H}^+]) \quad (4.10)$$

ここで, 3,5-DCP の P_{ArOH} は 11.6, pK_{ArOH} は 8.25⁹⁾ である。本実験の pH 条件では (4.10) 式中の K_{ArOH} の項は事実上無視

することができる。

ところで、第2章でも述べたように、 β -ジケトンとフェノールが相互作用する場合は、(4.9)式中の $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ と D_0 は β -ジケトンとフェノールの相互作用を考慮して算出する必要がある。そこで、各 β -ジケトンと3,5-DCPの会合平衡を調べた。

第2章では、3,5-DCPがHacacよりも大過剰量存在する条件下でHacacの見かけの分配係数を測定することにより、有機相におけるHacacと3,5-DCPの1:1および1:2会合定数を求めた(2.3.2(1)参照)。Htfaについても同様な方法で調べたところ、3,5-DCPが0.10 M有機相に存在する条件下でもHtfaの分配係数ほとんど変化せず、Htfaと3,5-DCPの相互作用が無視できるほど小さいことがわかった。

Hbza, Hdbm, Hpa a については、その分配係数が高すぎるために、3,5-DCPの存在下で β -ジケトンの分配係数の変化を測定することは困難である。そこで、これらの β -ジケトンについては、まず β -ジケトンが3,5-DCPより大過剰量存在する条件下で3,5-DCPの見かけの分配係数を測定した。第2章でHacacについて調べた結果から考えると、この条件では各 β -ジケトンは3,5-DCPと1:1の会合体($\text{HA}\cdot\text{ArOH}$, 会合定数 $\beta_{\text{ass.1}}$)のみを生成すると予想され、3,5-DCPの見かけの分配係数 P_{ArOH} は次のように表せる。

$$\begin{aligned}
 P_{\text{ArOH}'} &= ([\text{ArOH}]_{\text{org}} + [\text{HA} \cdot \text{ArOH}]_{\text{org}}) / [\text{ArOH}] \\
 &= P_{\text{ArOH}}(1 + \sum \beta_{\text{ass.},1}[\text{HA}]_{\text{org}}) \quad (4.11)
 \end{aligned}$$

β-ジケトンが3,5-DCPよりも大過剰量なので， $[\text{HA}]_{\text{org}}$ は会合体の生成を考慮することなく(4.7)式から計算することができる。 $P_{\text{ArOH}'}$ と $[\text{HA}]_{\text{org}}$ の関係から(4.11)式にもとづいて $\beta_{\text{ass.},1}$ を求めた。

次に，β-ジケトンと3,5-DCPの濃度がともに高い条件で分配実験を行い，水相中の3,5-DCPの平衡濃度 $[\text{ArOH}]$ を測定した。この条件では1:2会合体($\text{HA} \cdot 2\text{ArOH}$ ，会合定数 $\beta_{\text{ass.},2}$)も生成すると考えられ，次の関係式が成り立つ。

$$\begin{aligned}
 \frac{1 + \beta_{\text{ass.},1}P_{\text{ArOH}}[\text{ArOH}] + \beta_{\text{ass.},2}P_{\text{ArOH}}^2[\text{ArOH}]^2}{C_{\text{HA}}} &= \\
 \frac{\beta_{\text{ass.},1}P_{\text{ArOH}}[\text{ArOH}] + 2\beta_{\text{ass.},2}P_{\text{ArOH}}^2[\text{ArOH}]^2}{C_{\text{ArOH}} - P_{\text{ArOH}}[\text{ArOH}] - [\text{ArOH}]} & \quad (4.12)
 \end{aligned}$$

先に求めた $\beta_{\text{ass.},1}$ 値を用い，(4.12)式にもとづいて $\beta_{\text{ass.},2}$ を算出した。表4.4に得られたβ-ジケトンと3,5-DCPの会合定数を示す。 $\beta_{\text{ass.},1}$ ， $\beta_{\text{ass.},2}$ ともそれぞれフェノール濃度を変化させて3回以上測定した結果の平均値である。

3,5-DCPとβ-ジケトンが任意の濃度で共存する分配系における有機相中の遊離の3,5-DCPおよびβ-ジケトンの平衡濃度

Table 4.4 Association constants of β -diketones
with 3,5-DCP in CCl_4 at 25°C

β -Diketone	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$
Hacac	1.34 ± 0.03	2.01 ± 0.07
Htfa	— *	— *
Hbza	1.09 ± 0.02	2.05 ± 0.04
Hdbm	0.92 ± 0.03	1.75 ± 0.10
Hpaa	1.17 ± 0.01	2.18 ± 0.08

* Association constants are too small to be determined.

(それぞれ $[ArOH]_{org}$, $[HA]_{org}$) は, それぞれの試薬の初濃度 (C_{HA} , C_{ArOH}) と分配係数 (P_{HA} , P_{ArOH}), および会合定数 ($\beta_{ass. i}$ ($i = 1, 2$)) を用いて次の連立方程式を解くことによって求められる (2.3.2 (3) 参照)。

$$C_{HA} = (1 + 1/P_{HA})[HA]_{org} + \sum \beta_{ass. i}[HA]_{org}[ArOH]_{org}^i \quad (4.13)$$

$$C_{ArOH} = (1 + 1/P_{ArOH})[ArOH]_{org} + \sum i\beta_{ass. i}[HA]_{org}[ArOH]_{org}^i \quad (4.14)$$

3,5-DCP 存在下における D_0 値は, 得られた $[HA]_{org}$ を用いて (4.6) 式から計算することができる。

以上のように β -ジケトンと 3,5-DCP の会合を考慮して得られた Fe(III) の抽出における $\log(D/D_0)$ vs. $\log[ArOH]_{org}$ プロットを図 4.2 に示す。プロットを (4.9) 式にもとづく非線形最小二乗法 (SALS プログラム, 東京大学) によって解析し, 各 β -ジケトンの Fe(III) キレートと 3,5-DCP の会合定数を求めた。結果を表 4.5 に示す。

(3) β -ジケトンの置換基と会合定数

表 4.5 によれば, Hacac の 3 位の水素原子がフェニル基で置換された Hpaac のキレート ($Fe(paac)_3$) は, $Fe(acac)_3$ と

Table 4.5 Association constants of Fe(III) β -diketonates with 3,5-DCP in CCl_4 at 26°C

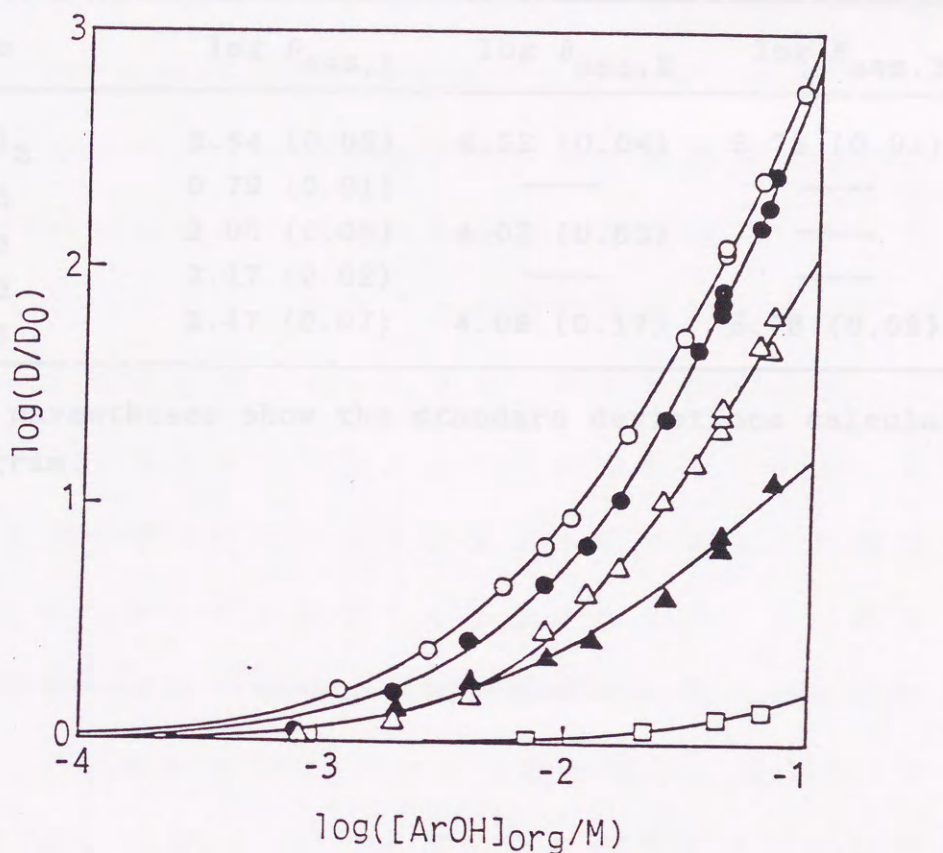


Fig. 4.2 Enhancement of the distribution ratio of Fe(III) as a function of the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase (CCl_4). $C_{\text{HA}} = 0.010-0.040$ M, pH 1.1-2.5.

β -Diketones:

- , Hacac; □, Htfa; △, Hbza; ▲, Hdbm;
- , Hpaac.

The solid lines indicate the calculated values from Eq. (4.9).

Table 4.5 Association constants of Fe(III) β -diketonates with 3,5-DCP in CCl_4 at 25°C

Chelate	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$	$\log \beta_{\text{ass},3}$
Fe(acac) ₃	2.64 (0.02)	4.52 (0.04)	5.73 (0.04)
Fe(tfa) ₃	0.79 (0.01)	—	—
Fe(bza) ₃	2.05 (0.08)	4.02 (0.03)	—
Fe(dbm) ₃	2.17 (0.02)	—	—
Fe(paa) ₃	2.47 (0.07)	4.09 (0.17)	5.76 (0.08)

Numerals in parentheses show the standard deviations calculated by SALS program.

同様に 3,5-DCP と 1:1 から 1:3 の会合体を生成し、会合定数の大きさも互いに近い値になっている。一方、Hacac のメチル基がフェニル基で置換された Hbza や Hdbm のキレート ($\text{Fe}(\text{bza})_3$, $\text{Fe}(\text{dbm})_3$) は、1:3 会合体を生成せず、会合定数も $\text{Fe}(\text{acac})_3$ や $\text{Fe}(\text{paa})_3$ に比べてかなり小さい。また、Hacac のメチル基がトリフルオロメチル基で置換された Htfa のキレート ($\text{Fe}(\text{tfa})_3$) の会合定数も非常に小さい。

このような β -ジケトナト配位子上の置換基の効果は、3,5-DCP の水酸基水素原子がキレートのカルボニル酸素原子に水素結合していると考えることによってうまく説明できる。この会合モデルでは酸素原子の電子密度と、その周りの立体環境が会合定数の大きさを支配すると予想される。いま、置換基の電子吸引性および立体的大きさを表すパラメータとしてそれぞれハメットの σ 値 (ここではメタ位の値 (σ_m) を採用)¹⁰⁾ と van der Waals 体積 (V_{vw})¹¹⁾ を選ぶと、各置換基の値は以下のとおりである：水素原子、 $\sigma_m = 0.00$, $V_{\text{vw}} = 2.52 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; メチル基、 $\sigma_m = -0.07$, $V_{\text{vw}} = 13.7 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; トリフルオロメチル基、 $\sigma_m = 0.43$, $V_{\text{vw}} = 21.3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$; フェニル基、 $\sigma_m = 0.06$, $V_{\text{vw}} = 45.8 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ 。

よって、例えばメチル基とトリフルオロメチル基を比較した場合、立体的にはあまり大きな差はないが電子吸引性は後者のほうがかなり大きいことがわかる。従って、 $\text{Fe}(\text{tfa})_3$

と $\text{Fe}(\text{acac})_3$ では立体的な差は小さいが、酸素原子の電子密度は $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ のほうがかなり低いと予想される。実際、配位子の共役酸である β -ジケトンの酸解離定数は Htfa のほうが Hacac より著しく大きく(表 4.2 参照)、 tfa 配位子のほうが acac 配位子よりも塩基性が小さいことを反映している。よって、 $\text{Fe}(\text{tfa})_3$ の会合定数が著しく小さいのは、主としてその酸素原子の電子密度が低いためと解釈できる。

一方、水素原子、メチル基、フェニル基は σ 値があまり違わないので、 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{bza})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{dbm})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{paa})_3$ の酸素原子の電子密度はあまり変わらないことが予想される。実際、これらの配位子の共役酸の酸解離定数は互いに近い値になっている。しかし、 $\text{Fe}(\text{bza})_3$ や $\text{Fe}(\text{dbm})_3$ では、かさ高いフェニル基がフェノールの水酸基とキレートの酸素原子の水素結合に対して立体障害を与えることが予想される。図

4.3 に Macintosh Chem3D プログラムで描いた $\text{Fe}(\text{acac})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{dbm})_3$ 、 $\text{Fe}(\text{paa})_3$ の空間充填モデルを C_3 軸方向から眺めた図として示す。dbm キレートにおけるキレート環とフェニル基の平面角は、 $\text{Ho}(\text{dbm})_3\text{H}_2\text{O}$ についての X 線結晶構造解析¹²⁾ から $10-19^\circ$ が安定であると報告されており¹²⁾、図では 15° に設定してある。この図から、 $\text{Fe}(\text{dbm})_3$ の酸素原子が $\text{Fe}(\text{acac})_3$ に比べて立体的に著しく遮蔽されていることは明らかであり、 $\text{Fe}(\text{bza})_3$ や $\text{Fe}(\text{dbm})_3$ の会合定数が $\text{Fe}(\text{acac})_3$

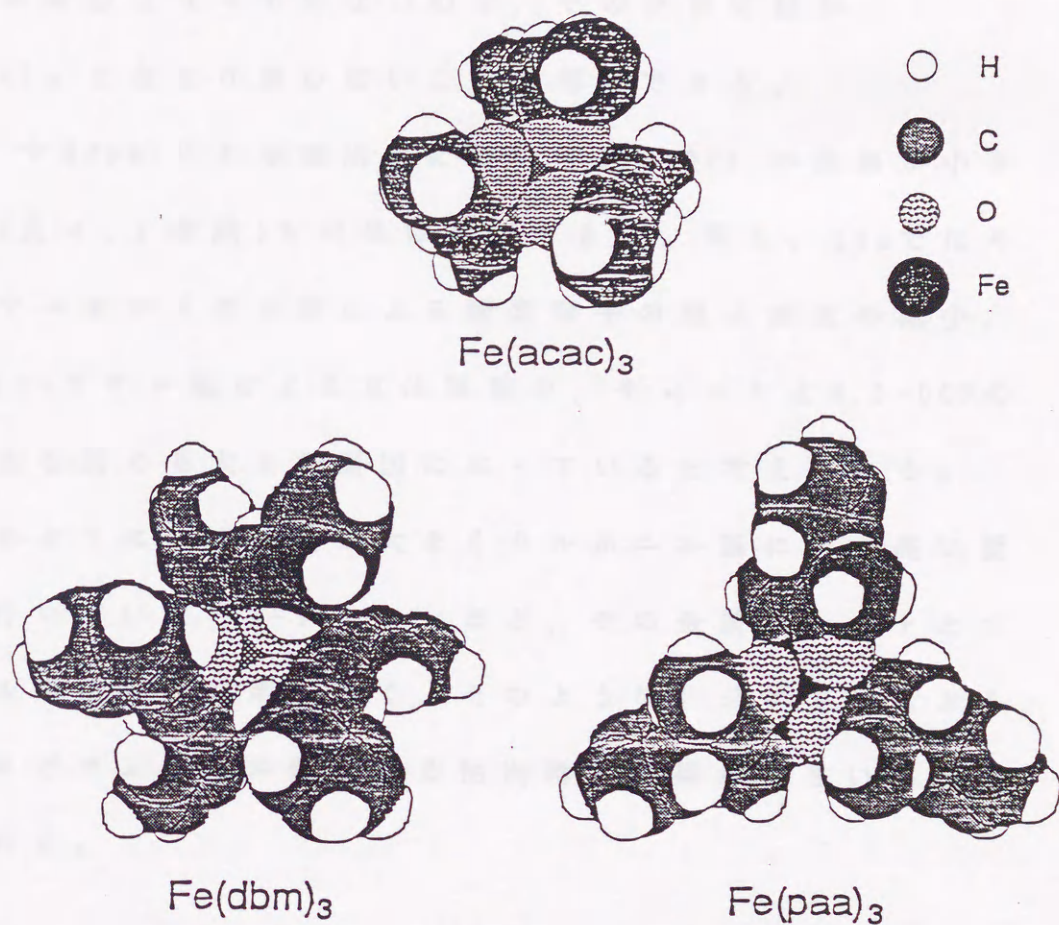


Fig. 4.3 Space filling models of Fe(III) β -diketonates.

に比べて小さい理由は立体障害によるものと解釈できる。
 $\text{Fe}(\text{paa})_3$ の場合は、その3位のフェニル基は酸素原子に対して立体障害となっていないので、その会合定数が
 $\text{Fe}(\text{acac})_3$ とあまり変わらないことは理解できる。

Htta や Hdpm による抽出系において3,5-DCP の効果が小さいこと(表4.1参照)も同様に説明できる。即ち、ttaではそのトリフルオロメチル基による酸素原子の電子密度の減少、dpmではt-ブチル基による立体障害が、キレートと3,5-DCPの水素結合を弱める大きな原因になっていると考えられる。

以上のように、塩基性が大きくカルボニル基にかさ高い置換基が付いていない β -ジケトンほど、その金属キレートとフェノール類の相互作用が強く、そのような β -ジケトンによる抽出系ほどフェノール類による抽出増大効果が大きいと結論づけられる。

4. 3. 2 アセチルアセトンおよびトリフルオロアセチルアセトンによる銅(II)、亜鉛(II)の抽出に及ぼす3,5-ジクロロフェノールの効果

$\text{Cu}(\text{II})$ および $\text{Zn}(\text{II})$ は β -ジケトンによって配位不飽和なキレートとして抽出されるため、配位飽和なキレートとして抽出される $\text{Fe}(\text{III})$ の場合とは異なり、リン酸トリブチル(TBP)

やトリオクチルホスフィンオキシド (TOPO) のような中性配位子による協同効果が観察される⁴⁾。ここではこれらの金属イオンの Hacac および Htfa による四塩化炭素への抽出について 3,5-DCP の効果を調べ、中性配位子の効果と比較することによって、その特徴を議論する。

0.010 M の β -ジケトン四塩化炭素溶液とそれに 0.050 M の 3,5-DCP を加えた溶液による Cu(II), Zn(II) の抽出を種々の pH において行った。Hacac 系の抽出曲線を図 4.4 に、Htfa 系の抽出曲線を図 4.5 に示す。Hacac 系では 3,5-DCP の添加によって Cu(II) の分配比が約 20 倍増大しているが Zn(II) の分配比はほとんど変化していない。また、Htfa 系ではいずれの金属イオンに対しても 3,5-DCP の効果は非常に小さい。

一方、同じ濃度の TBP を加えた場合の協同効果による分配比の増大は、Cu(II)-Hacac 系、Zn(II)-Hacac 系ではほとんどなく、Cu(II)-tfa 系では 8 倍、Zn(II)-Htfa 系では 1000 倍である (いずれも溶媒は四塩化炭素)⁴⁾。このように、フェノールの効果と中性配位子の協同効果は金属イオン、キレート配位子、いずれについても選択性が逆になっている。Htfa 系よりも Hacac 系のほうが 3,5-DCP の効果が大きいことは、先に述べた Fe(III) の場合と同じ結果である。

抽出平衡の解析を、4.3.1 と同様にして行った。図 4.6 に $\log(D/D_0)$ vs. $\log[ArOH]_{org}$ プロットを示す。ここ

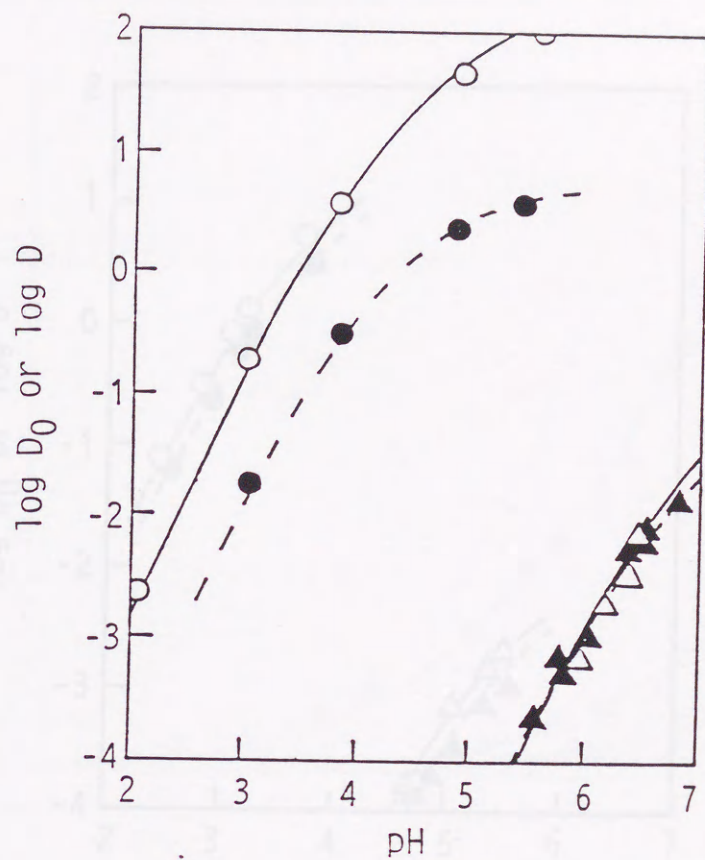


Fig. 4.4 Effect of 3,5-DCP on the extraction of Cu(II) (●○) and Zn(II) (▲△) with Hacac in CCl₄. Initial composition of the organic phase:
 ●▲, 0.010 M Hacac;
 ○△, 0.010 M Hacac - 0.050 M 3,5-DCP.

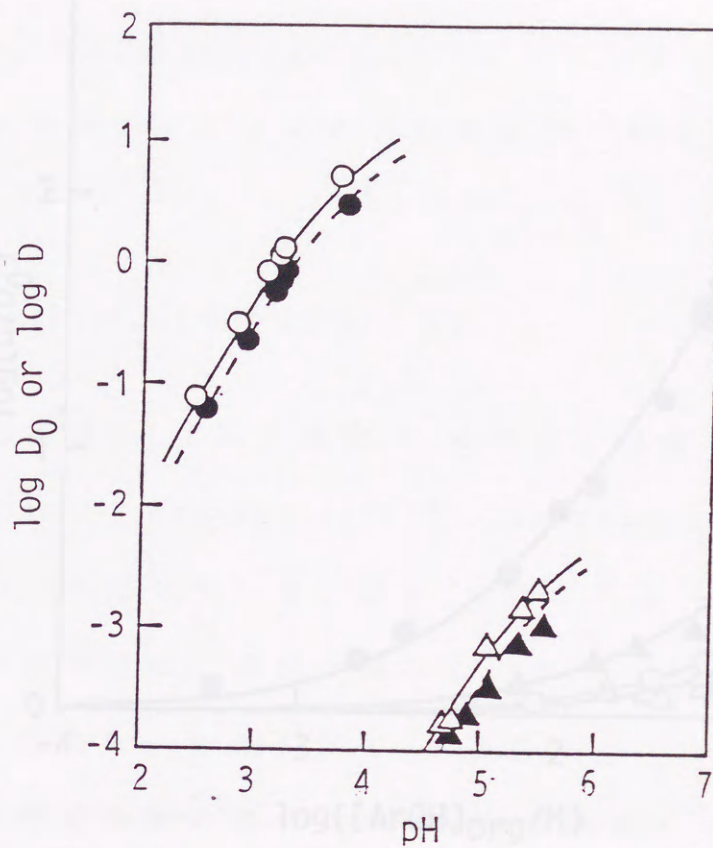


Fig. 4.5 Effect of 3,5-DCP on the extraction of Cu(II) (●○) and Zn(II) (▲△) with Htfa in CCl_4 . Initial composition of the organic phase:

●▲, 0.010 M Htfa;

○△, 0.010 M Htfa - 0.050 M 3,5-DCP.

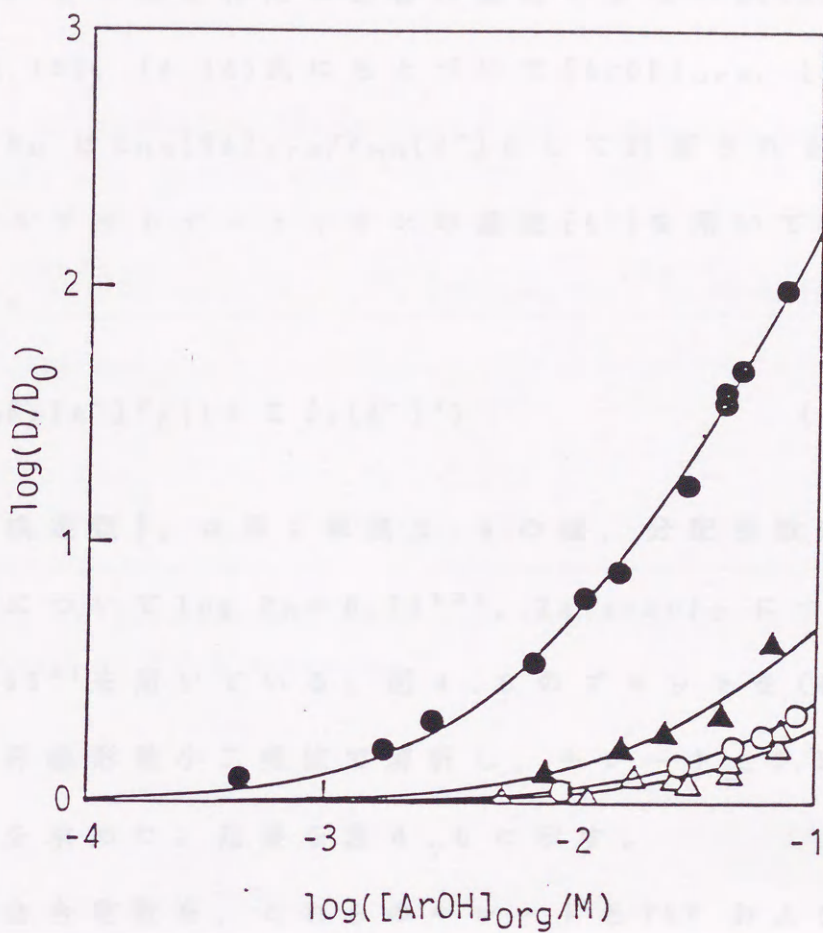


Fig. 4.6 Enhancement of the distribution ratio of Cu(II) and Zn(II) as a function of the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase (CCl_4). $C_{HA} = 0.010-0.030$ M, pH 2.1-6.2
 Systems: ●, Cu(II) - Hacac; ▲, Zn(II) - Hacac;
 ○, Cu(II) - Htfa; △, Zn(II) - Htfa.
 The solid lines indicate the calculated values from Eq.(4.9).

で、3,5-DCP との相互作用の影響が無視できない Hacac 系については (4.13), (4.14) 式にもとづいて $[ArOH]_{org}$, $[HA]_{org}$ を計算し, D_0 は $K_{HA}[HA]_{org}/P_{HA}[H^+]$ として計算される水相中のアセチルアセトナートイオンの濃度 $[A^-]$ を用いて次式から計算した。

$$D_0 = P_M \beta_2 [A^-]^2 / (1 + \sum \beta_j [A^-]^j) \quad (4.15)$$

ここで、生成定数 β_j は第 2 章表 2.4 の値, 分配係数 P_M は $Cu(acac)_2$ について $\log P_M = 0.73^{13)}$, $Zn(acac)_2$ について $\log P_M = -0.65^{4)}$ を用いている。図 4.6 のプロットを (4.9) 式にもとづく非線形最小二乗法で解析し, キレートと 3,5-DCP の会合定数を求めた。結果を表 4.6 に示す。

得られた会合定数を, これらのキレートと TBP および TOPO との付加錯体生成定数 ($\beta_{s,n}$)⁴⁾ と比較した。 $Cu(acac)_2$ は 3,5-DCP と 1:1 および 1:2 の会合体を生成するが, TBP とは付加錯体を生成せず, TOPO とも 1:1 の付加錯体しか生成しない。しかもその TOPO との付加錯体生成定数 ($\log \beta_{s,1} = 1.28$) は 3,5-DCP との会合定数に比べてかなり小さい値である。 $Zn(acac)_2$ の 3,5-DCP との会合定数は TOPO との付加錯体生成定数 ($\log \beta_{s,1} = 3.07$, $\log \beta_{s,2} = 4.66$) より小さいが, TBP との付加錯体生成定数 (測定できないほど小さい) より大きい。一方, tfa キレートの 3,5-DCP との会合定数は,

Table 4.6 Association constants of β -diketonates of Cu(II) and Zn(II) with 3,5-DCP in CCl_4 at 25°C

Chelate	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$
$\text{Cu}(\text{acac})_2$	2.43 (0.04)	4.14 (0.03)
$\text{Zn}(\text{acac})_2$	1.56 (0.07)	—
$\text{Cu}(\text{tfa})_2$	1.15 (0.01)	—
$\text{Zn}(\text{tfa})_2$	0.97 (0.03)	—

Numerals in parentheses show the standard deviations calculated by SALS program.

どちらの金属の場合もTBP ($\log \beta_{s,1} = 2.16(\text{Cu}), 4.29(\text{Zn})$)
およびTOPO ($\log \beta_{s,1} = 2.96(\text{Cu}), 6.70(\text{Zn})$)との付加錯体
生成定数に比べて著しく小さい。また, 3,5-DCP との会合定
数の大きさの序列は, 中心金属について $\text{Cu}(\text{II}) > \text{Zn}(\text{II})$,
キレート配位子について $\text{acac} > \text{tfa}$ であり, これは中性配
位子との付加錯体生成定数における序列とは逆である。

以上のように, これらの配位不飽和なキレートの場合も,
フェノールとの相互作用は中性配位子との付加錯体生成反応
とは全く違っており, 水素結合による会合であることを支持
している。

4. 3. 3 8-キノリノールによる鉄(III)および銅(II)

の抽出に及ぼすフェノール類の効果

8-キノリノールは β -ジケトン類とともに金属イオンのキレ
ート抽出によく用いられるキレート試薬である。ここでは,
8-キノリノール(Hq)による $\text{Fe}(\text{III})$ と $\text{Cu}(\text{II})$ の抽出に対するフ
ェノール類の効果調べた。

(1) フェノール類による分配比の増大

$\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Cu}(\text{II})$ を0.010 M Hqのみ,あるいは0.010 M Hq

と 0.10 M 3,5-DCP を用いて四塩化炭素に抽出した。いずれの場合も，分配比は 5 分以内の振とう時間で一定となり，初めに加えた放射能と抽出後に両相から回収された放射能が一致することを確認した。得られた抽出曲線を図 4.7 に示す。調べた全ての pH において，3,5-DCP の添加により Fe(III) の分配比は 20 万倍，Cu(II) の分配比は 300 倍も増大した。これらの効果は β -ジケトンの抽出系よりも著しく大きい。中性配位子 TBP の協同効果も調べたが，どちらの金属に対しても全く効果はなく，フェノール特有の効果であることが確認された。

表 4.7 に Fe(III)，Cu(II) の Hq による抽出に対する種々のフェノール類の効果を示す。いずれのフェノールも増大効果を与えるが，その効果の大きさはフェノールの種類によって大きく異なっている。図 4.8 に各フェノールの Fe(III) 抽出に対する効果と Cu(II) 抽出に対する効果の関係を示す。明らかな相関性がみられ，フェノールの増大効果がどちらの金属イオンについても同じ機構にもとづいていることを示唆している。フェノールの効果は常に Cu(II) よりも Fe(III) に対して大きくなっている。

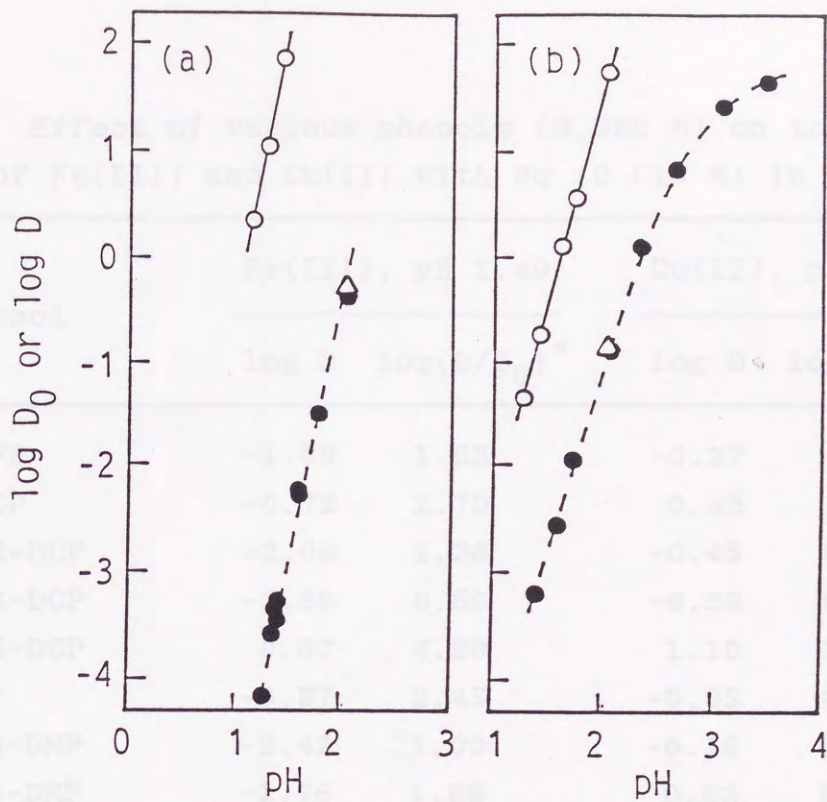


Fig. 4.7 Effect of 3,5-DCP on the extraction of Fe(III) (a) and Cu(II) (b) with Hq in CCl_4 . Initial composition of the organic phase:

- , 0.010 M Hq;
- , 0.010 M Hq - 0.10 M 3,5-DCP.
- △, 0.010 M Hq - 0.050 M TBP.

Table 4.7 Effect of various phenols (0.050 M) on the extraction of Fe(III) and Cu(II) with Hq (0.010 M) in CCl_4

Phenol	Fe(III), pH 1.40		Cu(II), pH 2.04	
	log D	log(D/D ₀)*	log D	log(D/D ₀)*
4-FP	-1.89	1.53	-0.27	0.62
4-CP	-0.72	2.70	0.33	1.22
2,3-DCP	-2.06	1.36	-0.45	0.44
2,6-DCP	-2.86	0.56	-0.59	0.30
3,5-DCP	0.87	4.29	1.10	1.99
PCP	-0.97	2.45	-0.08	0.81
2,3-DMP	-2.42	1.00	-0.16	0.73
3,5-DMP	-1.76	1.66	0.03	0.92

* D₀: distribution ratio of the metals with Hq alone;
 log D₀ = -3.42 (Fe(III)), -0.89 (Cu(II)).

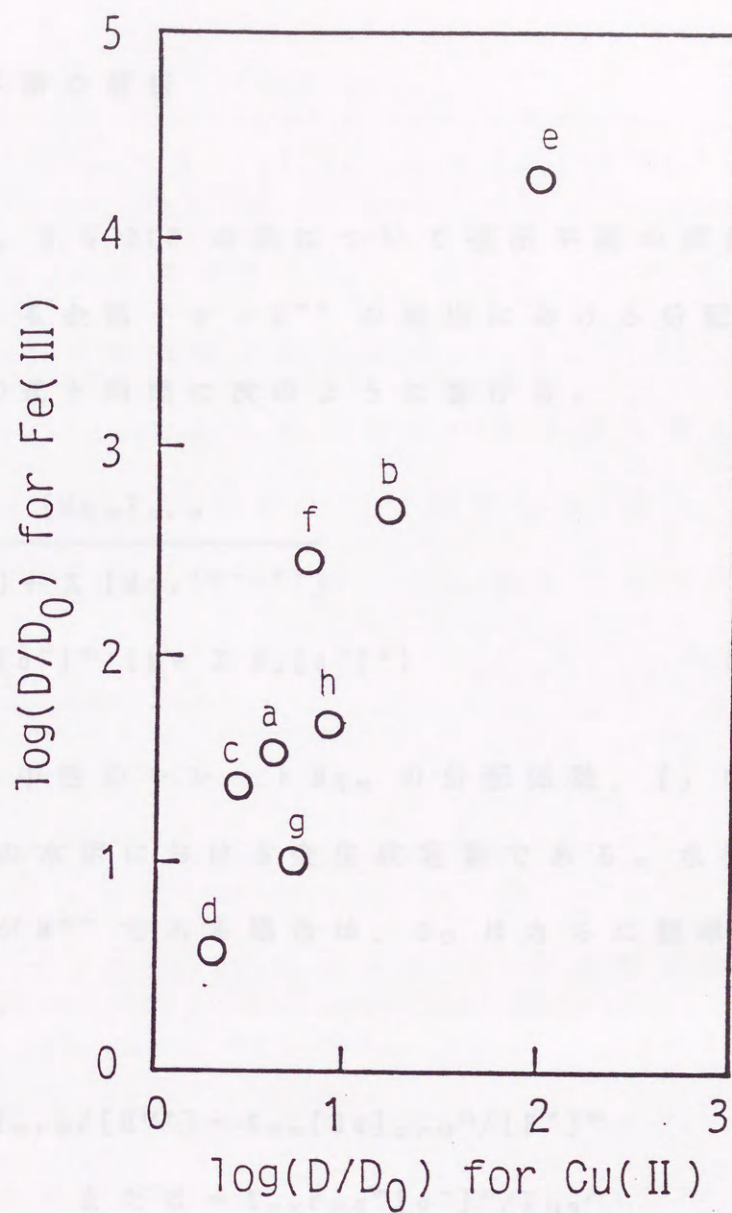


Fig. 4.8 Correlation between $\log(D/D_0)$ values for Fe(III) and Cu(II).

Phenols:

- a, 4-FP; b, 4-CP; c, 2,3-DCP; d, 2,6-DCP;
 e, 3,5-DCP; f, PCP; g, 2,3-DMP; h, 3,5-DMP.

(2) 抽出平衡の解析

4-FP, 4-CP, 3,5-DCP の系について抽出平衡の解析をした。

Hq のみによる金属イオン M^{m+} の抽出における分配比 D_0 は (4.5), (4.15) 式と同様に次のように書ける。

$$\begin{aligned} D_0 &= \frac{[Mq_m]_{org}}{[M^{m+}] + \sum [Mq_j^{(m-j)+}]} \\ &= P_M \beta_m [q^-]^m / (1 + \sum \beta_j [q^-]^j) \end{aligned} \quad (4.16)$$

ここで, P_M は中性のキレート Mq_m の分配係数, β_j はキレート $Mq_j^{(m-j)+}$ の水相における全生成定数である。水相中の主な金属化学種が M^{m+} である場合は, D_0 はさらに簡単に表すことができる。

$$D_0 = [Mq_m]_{org} / [M^{m+}] = K_{ex} [Hq]_{org}^m / [H^+]^m \quad (4.17)$$

$$\text{または} = K_{ex} P_{Hq}^m [q^-]^m / K_{Hq}^m \quad (4.18)$$

ここで, P_{Hq} , K_{Hq} はそれぞれ Hq の分配係数と酸解離定数である。 K_{ex} は Hq による金属イオンの抽出定数, $K_{ex} = [Mq_m]_{org} [H^+]^m / [M^{m+}] [Hq]_{org}^m$ である。

(4.16) および (4.18) 式に含まれる, 水相中の 8-キノリノレートイオン q^- の平衡濃度は次式から計算される。

$$[q^-] = \frac{C_{Hq} K_{Hq}}{[H^+] (P_{Hq} + 1 + [H^+]/K_{H_2q} + K_{Hq}/[H^+])} \quad (4.19)$$

ここで、 C_{Hq} は Hq の初濃度、 K_{H_2q} はプロトン付加した8-キノリノール H_2q^+ の酸解離定数である。

ここで、 P_{Hq} 、 K_{H_2q} 、 K_{Hq} 値の信頼できる値を求めるため、 Hq の分配比 D_{Hq} を pH の関数として測定した(図4.9)。 D_{Hq} は P_{Hq} 、 K_{H_2q} 、 K_{Hq} を用いて次のように表すことができる。

$$\begin{aligned} D_{Hq} &= \frac{[Hq]_{org}}{[H_2q^+] + [Hq] + [q^-]} \\ &= P_{Hq} / ([H^+]/K_{H_2q} + 1 + K_{Hq}/[H^+]) \end{aligned} \quad (4.20)$$

図4.9のプロットを(4.20)式にもとづいて解析し、 $\log P_{Hq} = 2.02 \pm 0.02$ 、 $pK_{H_2q} = 5.03 \pm 0.03$ 、 $pK_{Hq} = 9.66 \pm 0.03$ を得た。これらの値は、Frescoらの報告による $\log P_M = 2.06^{14)}$ 、Dyrssenの報告による $pK_{H_2q} = 5.00$ 、 $pK_{Hq} = 9.66^{15)}$ とよく一致している。

図4.10に、 $Fe(III)$ および $Cu(II)$ に関する $\log D_o$ vs. $\log[q^-]$ プロットを示す。 $Fe(III)$ の場合、傾き3.0の直線になっており、(4.18)式が適用できる。(4.18)式にもとづく線形最小二乗法により、 $\log K_{ex} = 3.25 \pm 0.02$ を得た。 $Cu(II)$ の場合は、(4.16)式にもとづく非線形最小二乗法によってプ

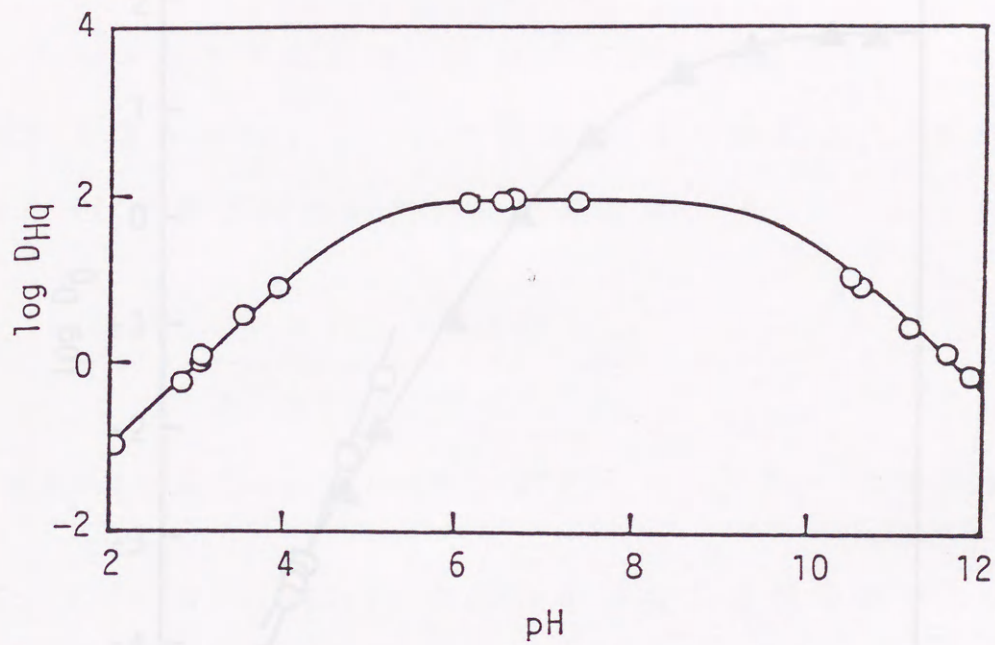


Fig. 4.9 Distribution ratio of Hq as a function of pH in $\text{CCl}_4/0.1 \text{ M NaClO}_4$ system.

$$C_{\text{Hq}} = 1.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ M.}$$

The solid line indicates the calculated value from Eq. (4.20).

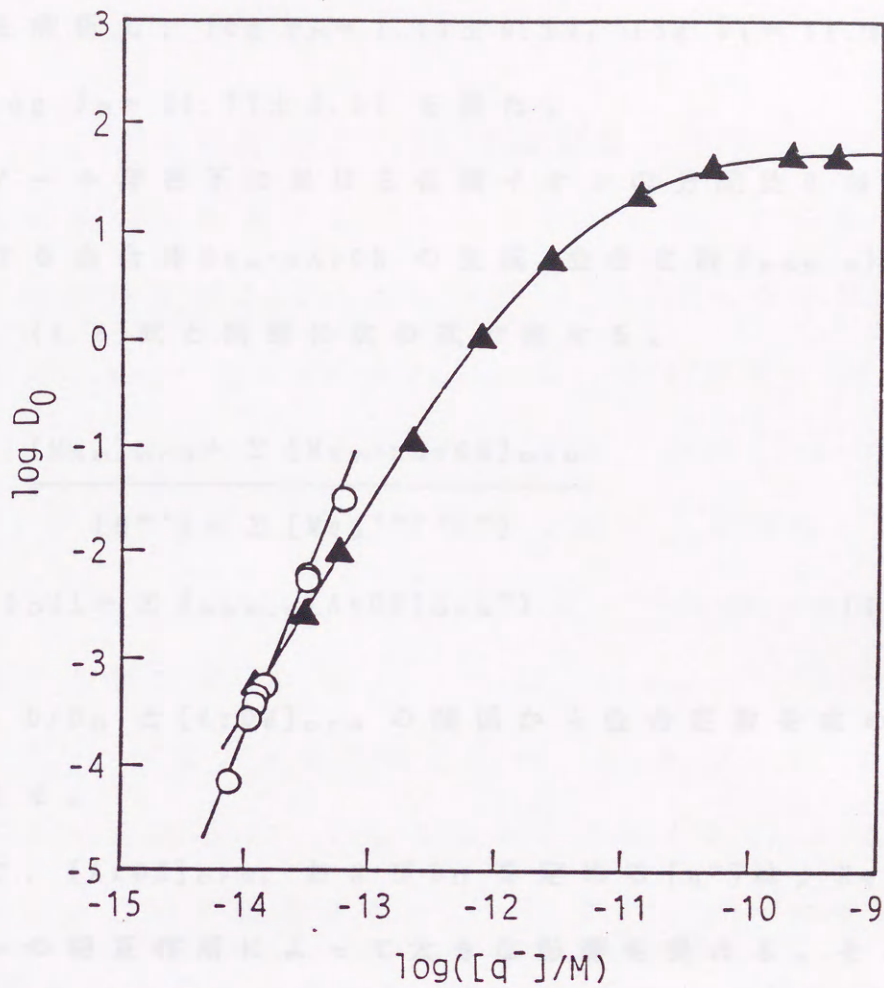


Fig. 4.10 Distribution ratio of Fe(III) (○) and Cu(II) (▲) as a function of the equilibrium concentration of q^- in the aqueous phase.

$C_{Hq} = 0.0050-0.020$ M, pH 1.1-4.4.

The solid lines indicate the calculated values from Eqs.(4.18) or (4.16).

ロットを解析し, $\log P_M = 1.77 \pm 0.02$, $\log \beta_1 = 11.96 \pm 0.04$, $\log \beta_2 = 22.77 \pm 0.05$ を得た。

フェノール存在下における金属イオンの分配比 D は, 有機相における会合体 $Mq_m \cdot nArOH$ の生成 (会合定数 $\beta_{ass. n}$) を仮定すると, (4.8)式と同様に次の式で表せる。

$$D = \frac{[Mq_m]_{org} + \sum [Mq_m \cdot nArOH]_{org}}{[M^{m+}] + \sum [Mq_j^{(m-j)+}]}$$

$$= D_0 (1 + \sum \beta_{ass. n} [ArOH]_{org}^n) \quad (4.21)$$

よって, D/D_0 と $[ArOH]_{org}$ の関係から会合定数を求めることができる。

ここで, $[ArOH]_{org}$, および D_0 を定める $[q^-]$ は, Hq とフェノールの相互作用によって大きな影響を受ける。そこで, Hq と各フェノールの会合平衡を調べるため, Hq よりフェノールが大過剰量存在する条件で, Hq の分配比を測定した。もし, 有機相で会合体 $Hq \cdot iArOH$ (会合定数 $\beta_{ass. i}$) が生成すれば, フェノール存在下の Hq の分配比 $D_{Hq'}$ はフェノールが存在しない時の分配比 D_{Hq} と $\beta_{ass. i}$ を用いて次のように表せる。

$$D_{Hq'} = \frac{[Hq]_{org} + \sum [Hq \cdot iArOH]_{org}}{[H_2q^+] + [Hq] + [q^-]}$$

$$= D_{Hq}(1 + \sum \beta_{ass,i}[ArOH]_{org}^i) \quad (4.22)$$

ここで、フェノールはHqよりも大過剰量なので、 $[ArOH]_{org}$ は会合体の生成を考慮することなくフェノールの分配係数 P_{ArOH} と酸解離定数 K_{ArOH} を用いて(4.10)式から計算することができる。4-FPと4-CPの P_{ArOH} は、それぞれ 0.555 ± 0.000 、 2.26 ± 0.06 と求められた。また、4-FPと4-CPの pK_{ArOH} はそれぞれ $9.89^{16)}$ 、 $9.37^{9)}$ であり、本実験のpH条件1.1-4.4では3,5-DCPも含めてフェノール類の酸解離は無視することができる。図4.11に、 $\log(D_{Hq}'/D_{Hq})$ vs. $\log[ArOH]_{org}$ プロットを示す。4-FP、4-CPではHqの分配比はほとんど変化せず、これらのフェノールとHqが相互作用していないことが確認された。一方、3,5-DCPについては、Hqの分配比の上昇が認められ、(4.22)式にもとづく解析から、 $\log \beta_{ass,1} = 0.70 \pm 0.01$ が求められた。しかし、この会合定数はかなり小さな値であり、8-キノリノールの大部分が水相に H_2q^+ として存在する本実験のpH条件では、 $[ArOH]_{org}$ と $[q^-]$ の計算においてHqと3,5-DCPの会合を考慮する必要が無いことがわかった。よって、Hqとフェノールが共存する場合も、 $[ArOH]_{org}$ および $[q^-]$ はそれぞれ(4.10)式および(4.19)式から計算することができる。

図4.12に、 $\log(D/D_0)$ vs. $\log[ArOH]_{org}$ プロットを示

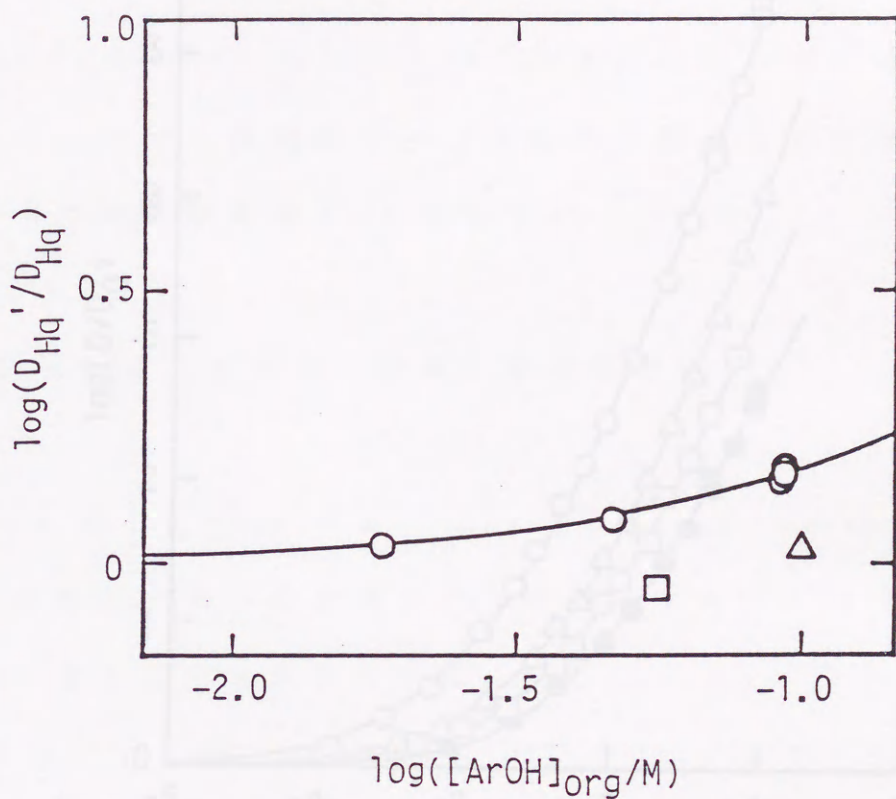


Fig. 4.11 Enhancement of the distribution ratio of Hq as a function of the equilibrium concentration of phenols in the organic phase (CCl_4).

$C_{Hq} = 5.0 \times 10^{-4} M$, pH 2.8–3.0.

Phenols: □, 4-FP; △, 4-CP; ○, 3,5-DCP.

The solid line indicates the calculated value from Eq. (4.22).

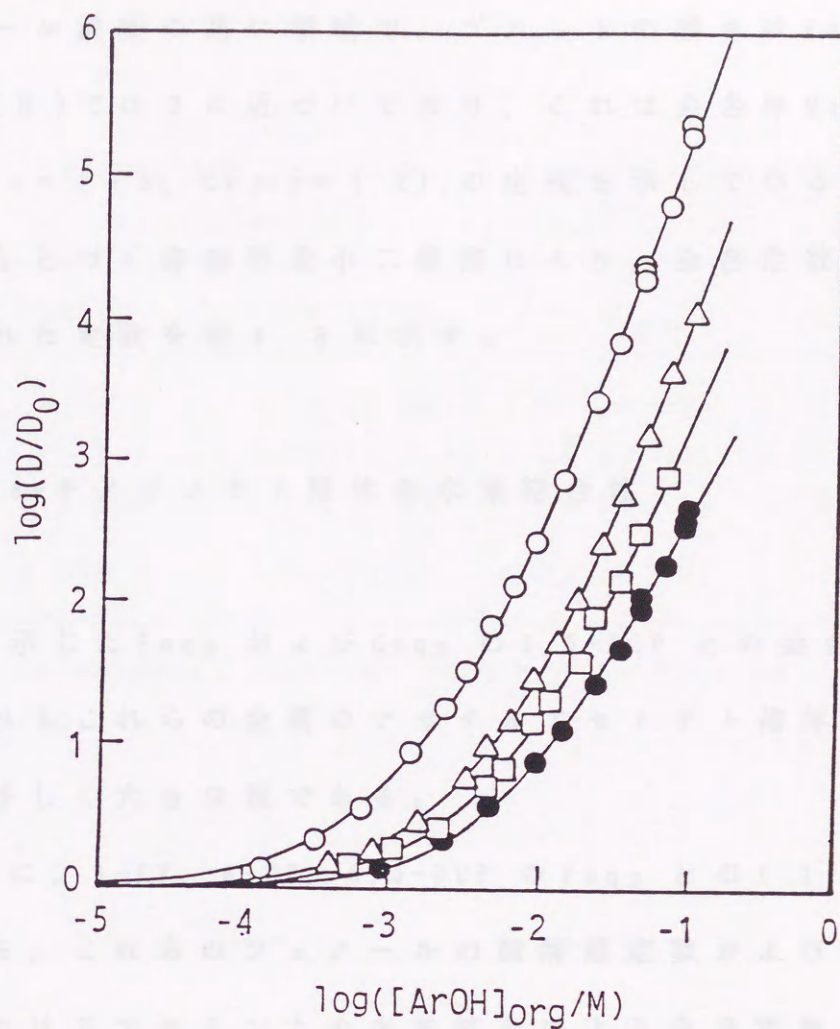


Fig. 4.12 Enhancement of the distribution ratio of Fe(III) ($\square \triangle \circ$) and Cu(II) (\bullet) as a function of the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase (CCl_4).

$C_{Hq} = 0.0050-0.020$ M, pH 1.1-4.4.

Phenols: \square , 4-FP; \triangle , 4-CP; $\circ \bullet$, 3,5-DCP.

The solid lines indicate the calculated values from Eq.(4.21).

す。フェノール濃度の高い領域で、プロットの傾きはFe(III)では3, Cu(II)では2に近づいており、これは会合体 $Mq_m \cdot nArOH$ (Fe: $n=1-3$, Cu: $n=1,2$) の生成を示している。(4.21)式にもとづく非線形最小二乗法により、会合定数を求めた。得られた定数を表4.8に示す。

(3) 金属8-キノリノラト錯体の水素結合性

表4.8に示した Feq_3 および Cuq_2 の3,5-DCPとの会合定数は、いずれもこれらの金属のアセチルアセトナト錯体の会合定数より著しく大きな値である。

図4.13に、4-FP, 4-CP, 3,5-DCPの Feq_3 との1:1会合定数 $\beta_{ass.1}$ を、これらのフェノールの酸解離定数および四塩化炭素中におけるアセトンとの水素結合による会合定数¹⁷⁾¹⁸⁾に対して示す。 $\beta_{ass.1}$ はどちらの定数とも良い相関を示し、会合が水素結合によることを示唆している。

さらに、水素結合の存在を立証するためIRスペクトルによる調査を行った。図4.14に3,5-DCPの四塩化炭素溶液とそれに Feq_3 を加えた溶液のO-H伸縮振動領域のIRスペクトルを示す。 Feq_3 の添加によって、遊離のO-Hによる 3600 cm^{-1} の鋭い吸収ピークが減少し、 $3000-3500\text{ cm}^{-1}$ に水素結合したO-Hによる幅広い吸収帯¹⁹⁾が現れた。これは Feq_3 と

Table 4.8 Association constants of metal 8-quinolinolates with phenols in CCl_4 at 25°C

Metal	Phenol	$\log \beta_{\text{ass},1}$	$\log \beta_{\text{ass},2}$	$\log \beta_{\text{ass},3}$
Fe(III)	4-FP	2.78 (0.04)	4.90 (0.05)	5.37 (0.10)
	4-CP	3.00 (0.03)	5.14 (0.04)	6.96 (0.02)
	3,5-DCP	3.55 (0.06)	6.00 (0.10)	8.32 (0.02)
Cu(II)	3,5-DCP	2.56 (0.06)	4.57 (0.02)	—

Numerals in parentheses show the standard deviations calculated by SALS program.

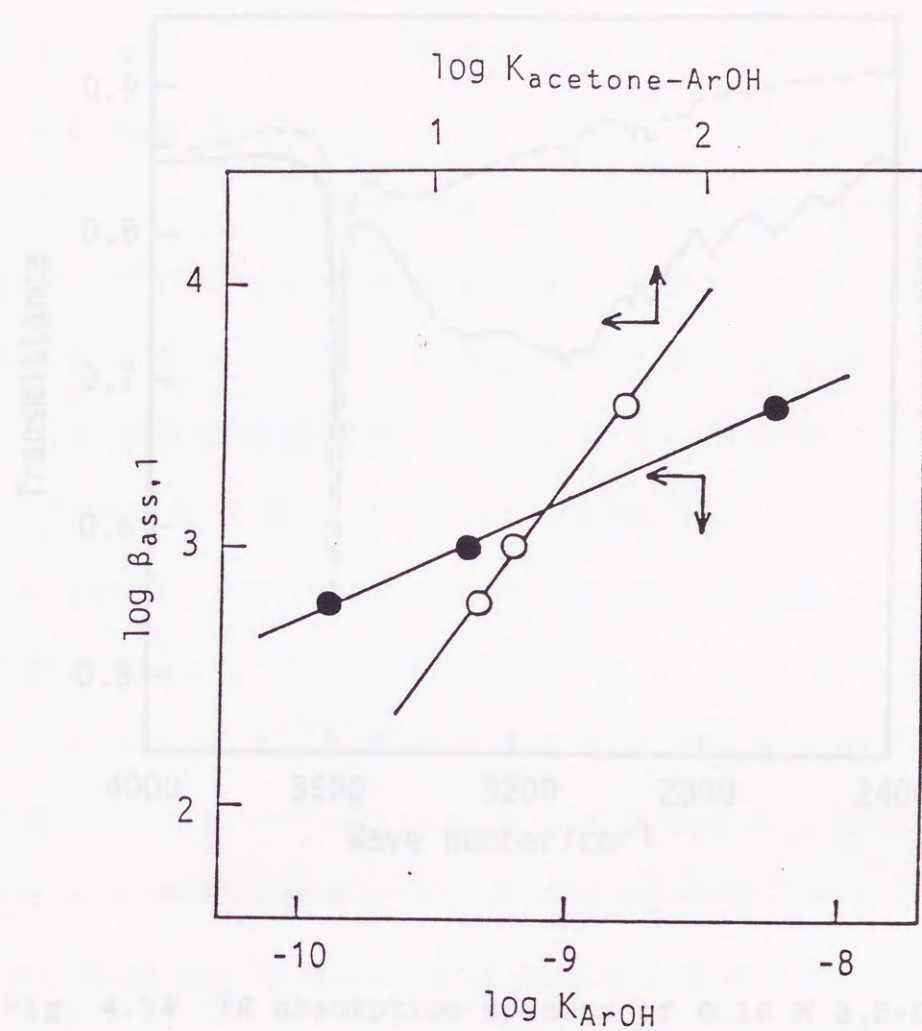


Fig. 4.13 The association constant of Feq_3 with phenols in CCl_4 plotted against the acid-dissociation constant of the phenols (K_{ArOH} ; ●) or the association constant of acetone with phenols in CCl_4 ($K_{acetone-ArOH}$; ○).

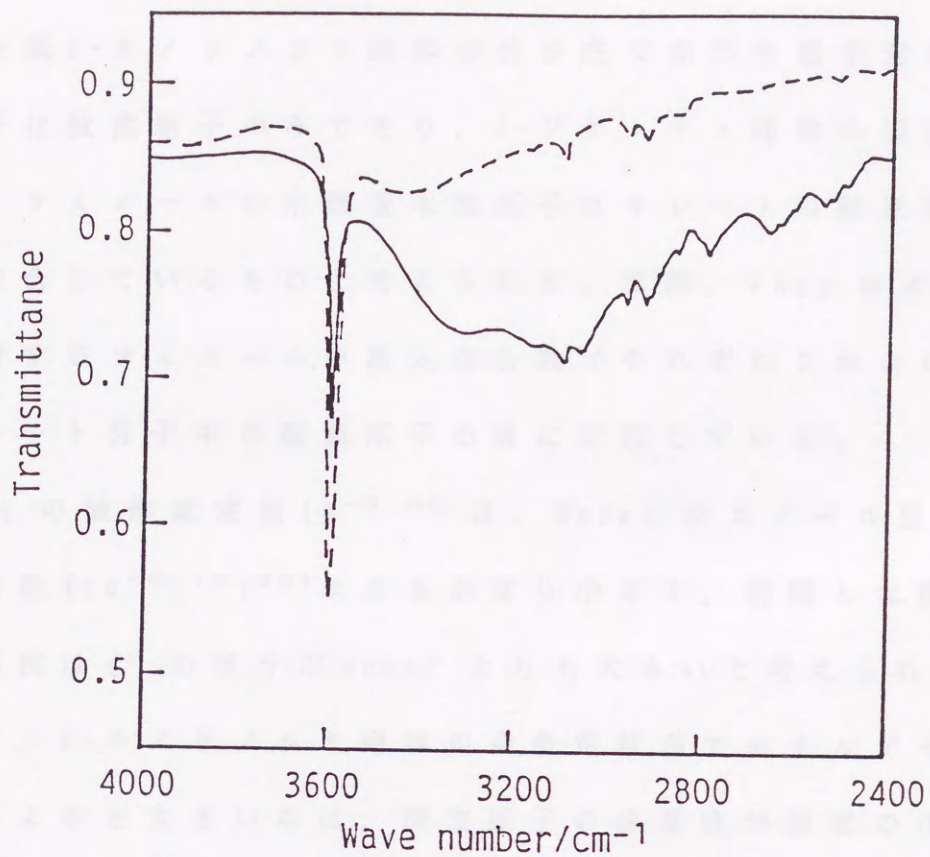


Fig. 4.14 IR absorption spectra of 0.10 M 3,5-DCP (---) and a mixture of 0.10 M 3,5-DCP and 0.016 M Feq_3 (—) in CCl_4 . Path length: 0.1 mm; windows: KBr; reference: air.

3,5-DCP の水素結合を明確に示している。

金属 8-キノリノラト錯体の分子内で非共有電子対を有する原子は酸素原子のみであり， β -ジケトナト錯体の場合と同様に，フェノールの水酸基水素原子はキレート酸素原子に水素結合しているものと考えられる。実際， Feq_3 および Cuq_2 に対するフェノールの最大会合数（それぞれ 3 および 2）はキレート分子中の酸素原子の数に対応している。

Hq の酸解離定数 $10^{-9.66}$ は， Hacac のエノール型の酸解離定数 ($10^{-8.16}$)²⁰⁾ よりもかなり小さく，解離した配位子の塩基性は q^- のほうが acac^- よりも大きいと考えられる。従って，8-キノリノラト錯体の会合定数がアセチルアセトナト錯体よりも大きいのは，酸素原子の塩基性が前者のほうが大きいためと考えられる。

4-FP については種々の塩基性有機化合物との水素結合による 1:1 会合定数が四塩化炭素中 25°C の条件で求められている¹⁸⁾。そこで，それらの値と Feq_3 -4-FP の会合定数を比較することによって，水素結合における Feq_3 の塩基性を評価した。その結果， Feq_3 は 1 価の塩基としては，アセトン ($\log \beta_{\text{ass},1} = 1.18$)，リン酸トリフェニル ($\log \beta_{\text{ass},1} = 1.73$)，ピリジン ($\log \beta_{\text{ass},1} = 1.88$) よりもかなり強く，ジメチルスルホキシド ($\log \beta_{\text{ass},1} = 2.53$) やリン酸トリフェニル ($\log \beta_{\text{ass},1} = 3.16$) に匹敵することがわかった。

4. 3. 4 他のキレート試薬による鉄(Ⅲ)の抽出に

及ぼす3,5-ジクロロフェノールの効果

5-クロロ-8-キノリノール, 8-キノリンチオール, N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンについて, その0.010 M 四塩化炭素溶液によるFe(Ⅲ)の抽出に対して0.050 M の3,5-DCP が及ぼす効果を調べた。結果を表4.9に示す。

5-クロロ-8-キノリノールは, その酸解離定数は知られていないが, 電子吸引性の塩素原子の存在により8-キノリノールよりも酸素原子の塩基性が低いと考えられる。従って, 3,5-DCP の効果は8-キノリノール系よりも小さいと予想されるが, 実際5-クロロ-8-キノリノール系における0.050 M 3,5-DCP によるFe(Ⅲ)の分配比の増大は60倍で, 8-キノリノール系の2万倍に比べてかなり小さくなっている。

8-キノリンチオールは8-キノリノールの酸素原子を硫黄原子に置換したものである。この系では3,5-DCP の効果は非常に小さい。これは硫黄原子の塩基性が一般に酸素原子に比べて著しく小さいことから理解できる¹⁸⁾。この結果はまた, キノリン環の窒素原子がフェノールとの相互作用に関与していないことを裏付けている。

N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンはその酸解離定数($10^{-8.2}$)²¹⁾から考えると, 酸素原子の塩基性はアセ

Table 4.9 Effect of 3,5-DCP (0.050 M) on the extraction of Fe(III) with other chelating extractants (0.010 M) in CCl₄.

Chelating extractant	pH	log D ₀	log D	log(D/D ₀)
5-Chloro-8-quinolinol	1.13	0.50	2.26	1.76
8-Quinolinethiol*	1.90	0.02	0.10	0.08
	2.07	0.56	0.88	0.32
N-Benzoyl-N-phenyl-hydroxylamine	0.12	-0.62	1.57	2.19
	0.65	0.93	2.97	2.04

* Initially dissolved in the aqueous phase as hydrochloride.

Cf. log (D/D₀) = 1.55 for acetylacetone, 4.29 for 8-quinolinol.

チルアセトンと同程度であり，かなり大きな効果が期待される。実際この系では，本研究で調べたキレート抽出系のなかで，8-キノリノール系に次ぐ大きな増大効果がみられる。

以上のように，フェノール類による抽出増大効果は，様々なキレート試薬による抽出系で観察され，その効果の大きさはキレート試薬の配位原子の塩基性に大きく支配されている。

4. 4 結 論

フェノール類が，アセチルアセトンのみならず，種々のβ-ジケトン，8-キノリノール，およびその他の主要なキレート抽出試薬による金属イオンの抽出に対して抽出増大効果を与えることが見出された。また，その効果は有機相における金属キレートとフェノールの水素結合による会合によって解釈された。会合体の生成定数はキレート分子中の非共有電子対を有する配位原子の塩基性とその周りの立体環境に大きく支配されていることが明らかとなった。即ち，フェノール類の抽出増大効果を大きくするためには，酸素原子を配位原子として有し，その塩基性が高く，またその近くにかさ高い置換基を持たないキレート抽出試薬が望ましいことがわかった。

参考文献 (第4章)

- 1) H. Watarai, N. Suzuki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **40**, 1909 (1978).
- 2) J. Rydberg, *Svensk Kem. Tidskr.*, **65**, 37 (1953);
Chem. Abstr., **47**, 10968h (1953).
- 3) T. Omori, T. Wakabayashi, S. Oki, N. Suzuki, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2265 (1964).
- 4) T. Sekine, N. Ihara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2942 (1971).
- 5) T. Sekine, H. Hasegawa, H. Ihara, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 3968 (1973).
- 6) M. L. Eidinoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2072 (1945).
- 7) V. Moucka, J. Stary, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **26**, 763 (1961).
- 8) Y. Yano, S. Kawada, W. Tagaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 493 (1981).
- 9) J. Drahonovsky, Z. Vacek, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **36**, 3431 (1971).
- 10) C. Hansch, A. Leo, "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology," Wiley-Interscience, New York (1979).

- 11) A. Bondi, *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- 12) A. Zalkin, D. H. Templeton, D. G. Karraker, *Inorg. Chem.*, **8**, 2680 (1969).
- 13) H. Imura, N. Suzuki, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **88**, 63 (1985).
- 14) J. Fresco, H. Freiser, *Anal. Chem.*, **36**, 631 (1964).
- 15) D. Dyrssen, *Svensk. Chem. Tidskr.*, **64**, 213 (1952);
Chem. Abstr., **47**, 384h (1952).
- 16) F. T. Crimmins, C. Dymek, M. Flood, W. F. O'Hala,
J. Phys. Chem., **70**, 931 (1966).
- 17) R. Thijs, Th. Zeegers-Huyskens, *Spectrochim. Acta*, **40A**, 307 (1984).
- 18) R. W. Taft, D. Gurka, L. Joris, P. R. Schleyer,
J. W. Rakshys, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 4801 (1969).
- 19) E. F. H. Brittain, W. O. George, C. H. J. Wells,
"Introduction to Molecular Spectroscopy Theory
and Experiment, Academic Press, London (1970)
p. 148.
- 20) M. L. Eidinoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2073 (1945).
- 21) G. K. Schweizer, M. M. Anderson, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **30**, 1051 (1968).

5. 1 緒 言

前章までにおいては，キレート抽出系についてフェノール類の効果を調べてきたが，もう1つの重要な金属イオンの抽出系としてイオン対抽出系がある。本章では，フェノール類の効果がさらにイオン対抽出系に適用できるかどうかを検討するため，クロム酸イオンのテトラフェニルアルソニウムイオンによるイオン対抽出についてフェノール類が及ぼす効果を調べた。クロム酸イオンはその酸素原子がフェノールの水酸基水素原子と水素結合することを期待して選んだ。また，テトラフェニルアルソニウムは代表的な陰イオンのイオン対抽出試薬である。

5. 2 実 験

5. 2. 1 試薬及び装置

放射性同位体 ^{51}Cr は Na_2CrO_4 水溶液として New England Nuclear から購入した。その放射化学的純度は Ge 半導体検出器による γ 線スペクトロメトリによって確認した。0.010 M の放射性クロム酸ナトリウム水溶液は， ^{51}Cr の水溶液を

特級 $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (和光純薬) から調製した標準溶液と混合し、 0.010 M の水酸化ナトリウムと少量の 30% 過酸化水素を添加した後、蒸発乾固し、再び水に溶かすことにより調製した。

塩化テトラフェニルアルソニウム ($(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$, 以下 TPACl) は同仁化学研究所製の市販品をそのまま用いた。 $3,5$ -ジクロロフェノール ($3,5\text{-DCP}$) は第 2 章と同じものを用いた。四塩化炭素は市販の精密分析用を用いた。クロロホルムは吸光分析用の市販品を使用直前に水で数回洗浄した。水は二次蒸留水をさらに Milli-Q システム (Millipore) で精製した。他の試薬は特級以上の市販品をそのまま用いた。

装置は全て第 2 章と同じものを用いた。

5. 2. 2 実験操作

(1) クロム酸イオンの抽出

$1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ の放射性クロム酸ナトリウムおよび $3.9 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ の TPACl を含む水溶液 5 ml と $3.2 \times 10^{-4} - 3.2 \times 10^{-2} \text{ M}$ のフェノールを含む有機溶媒 5 ml を抽出管にとり、 25°C で $5 - 75$ 分間振とうした。遠心分離後、両相から一定量取りだし、NaI(Tl)井戸型シンチレーションカウンターにより放射能を測定した。クロムの分配比 (D) を

両相の放射能の比として算出した。水相のpHは硫酸と水酸化ナトリウムで調整し、抽出実験後直ちにガラス電極で測定した。水相のイオン強度は硫酸ナトリウムで0.1に合せた。

(2) 水相中のテトラフェニルアルソニウム濃度の測定

$5.0 \times 10^{-3} - 3.2 \times 10^{-2}$ M の3,5-DCPを含む四塩化炭素溶液5 mlを、 3.2×10^{-4} MのTPAClを含む水溶液(a)およびTPAClを含まない水溶液(b)(いずれもイオン強度0.1(Na_2SO_4))と25°Cで5-30分間振とうした。遠心分離後、それぞれの水相を取りだし、245 nmにおける吸光度を測定した。水相(a)の吸光度から水相(b)の吸光度を減じることにより、分配後の水相中の TPA^+ による吸光度を算出した。

5. 3 結果と考察

5. 3. 1 フェノール類によるクロム酸イオンの分配比の増大

TPACl(0.0010 M)のみ、およびTPACl(0.0010 M)と3,5-DCP(0.0050 Mまたは0.020 M)によるクロム酸イオンの四塩化炭

素への抽出を調べた。分配比はクロム酸イオンの濃度 ($1.0 \times 10^{-6} - 1.0 \times 10^{-4}$ M) に依存しないことを確認した。図 5.1 に分配比 D を水相の pH の関数として示す。TPACl のみによる抽出では分配比は非常に小さく、また、pH 1.5 - 5.5 では一定であるが、pH 5.5 以上では下がっている。H₂CrO₄ の酸解離定数 (pK_a) は $pK_{a1} = -0.80$ (25°C, 1 M NaClO₄)¹⁾, $pK_{a2} = 6.52$ (25°C, I → 0)²⁾ であり、pH 0.2 - 5.5 では HCrO₄⁻ が水相中で 90 % 以上を占める。よって TPACl によって抽出されているのは HCrO₄⁻ であると考えられる。なお、 $2 \text{HCrO}_4^- \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ の平衡定数は $10^{1.52}$ (25°C, I → 0)³⁾ であり、クロム酸イオンの濃度が 10^{-4} M 以下の本実験では、二クロム酸イオンの生成は無視できる。

一方、0.0050 M の 3,5-DCP 共存下では、全ての pH 領域で分配比が一様に 400 倍近く増大している。このようなフェノールによる著しい抽出増大効果は、キレート抽出系でみられた効果と非常によく似ている。さらに高い濃度 (0.020 M) の 3,5-DCP を加えると、分配比がさらに増大し、pH 3.5 以下では 75 % のクロム酸が抽出されている。しかし、pH 3.5 以上では、pH が高くなるとともに 3,5-DCP の効果が小さくなる現象がみられた。この pH 領域では液-液界面に油状物の生成が観察され、おそらく 3,5-DCP の酸解離によって生じたフェノレート陰イオンと TPA⁺ の会合体が界面に生成し、水相

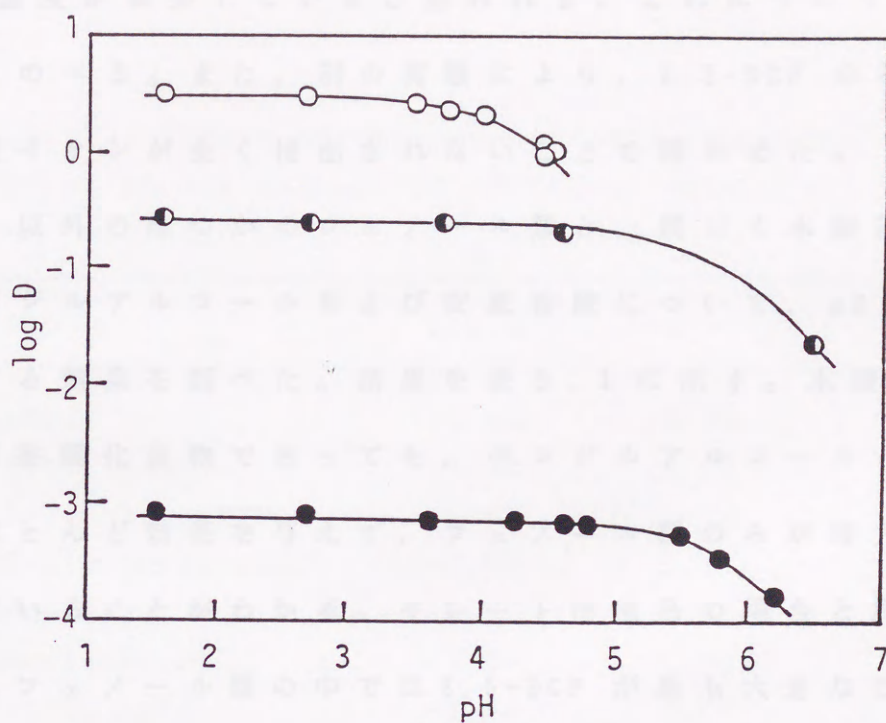


Fig. 5.1 Extraction of $\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-$ ion pair into CCl_4 in the presence of 3,5-DCP.

TPACl: 0.0010 M.

3,5-DCP: ●, none; ◐, 0.0050 M; ○, 0.020 M.

Shaking time: 60 min.

中の TPA⁺ 濃度が減少していると思われる。これについては後で詳しくのべる。また、別の実験により、3,5-DCP のみではクロム酸イオンが全く抽出されないことを確かめた。

3,5-DCP 以外の幾つかのフェノール類と、同じく水酸基を有するベンジルアルコールおよび安息香酸について、pH 2.7 における効果を調べた。結果を表 5.1 に示す。水酸基を有する芳香属化合物であっても、ベンジルアルコールと安息香酸はほとんど効果を与えず、フェノール類のみが増大効果を与えていることがわかる。キレート抽出系の場合と同様に、調べたフェノール類の中では 3,5-DCP が最も大きな効果を与えた。

表 5.2 は、幾つかの溶媒系における 3,5-DCP の効果を示している。イオン対抽出系では一般に溶媒の比誘電率 (ϵ_r) が高いほど抽出率が高いといわれており⁴⁾、実際、TPA⁺ のみによる抽出では分配比は四塩化炭素 ($\epsilon_r = 2.23$) < ベンゼン ($\epsilon_r = 2.28$) < クロロホルム ($\epsilon_r = 4.86$) < 1,2-ジクロロエタン ($\epsilon_r = 10.13$) の順に大きくなっている。しかし、3,5-DCP の効果はそれとは逆に極性の低い溶媒ほど大きく、結果的に 3,5-DCP 存在下における分配比は、どの溶媒でも近い値になっている。

以下、最も大きい効果がみられた 3,5-DCP と四塩化炭素の系について抽出機構を詳細に調べることにする。

Table 5.1 Effect of various hydroxyl compounds (0.020 M) on the extraction of Cr(VI) with TPACl (0.0010 M) into CCl_4 at pH 2.7.

Compound	log D	log(D/D ₀)*
Phenol	-2.63	0.64
4-Nitrophenol	-1.49	1.78
3,5-Dichlorophenol	0.47	3.74
3,5-Dimethylphenol	-1.90	1.37
2-Naphthol	-0.72	2.55
Benzyl alcohol	-3.30	0.02
Benzoic acid	-3.25	0.07

* D₀: Distribution ratio of Cr(VI) with TPACl alone;
 log D₀ = -3.27.

Table 5.2 Extraction of Cr(VI) with TPACl (0.0010 M) and 3,5-DCP into various organic solvents at pH 1.7.

Solvent	$\log D_0^*$	$\log D$	$\log(D/D_0)$
Carbon tetrachloride	-3.27	0.49	3.76
Benzene	-2.18	0.23	2.41
Chloroform	0.22	0.71	0.49
1,2-Dichloroethane	1.28	1.11	-0.17

* D_0 : Distribution ratio of Cr(VI) with TPACl alone.

5.3.2 抽出平衡の解析

図5.2は、TPACIと3,5-DCPによるクロム酸イオンの抽出における分配比の振とう時間依存性を示している。TPACIのみによる抽出では、どのpHにおいても分配比は振とう5分以内にすみやかに一定になることが確認された。しかし、3,5-DCPの存在下では、抽出速度は水相のpHが高いほど遅く、pH 3.5では分配比が一定になるのに45分以上の振とうを要す。前章までに述べたキレート抽出系ではフェノール類の存在下でも抽出速度は極めて速く、本抽出系はその点でキレート抽出系とは異なっている。ただ、一定になったときのクロム酸の分配比はpHによらず一致している。また、抽出後の有機相を新たな水相と振とうしたときの逆抽出の分配比もこの値と一致した。これらの結果は抽出反応が可逆的な平衡反応であることを示している。

図5.3は、pH 2.7で抽出した後の水相と有機相の可視吸収スペクトルを示している。水相のスペクトルは HCrO_4^- のスペクトルと一致している。一方、有機相のスペクトルは $\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-$ イオン対のスペクトルとは明らかに異なっている。この波長領域には3,5-DCPや TPA^+ の吸収はないので、有機相にイオン対と3,5-DCPの反応生成物が存在することを示唆している。

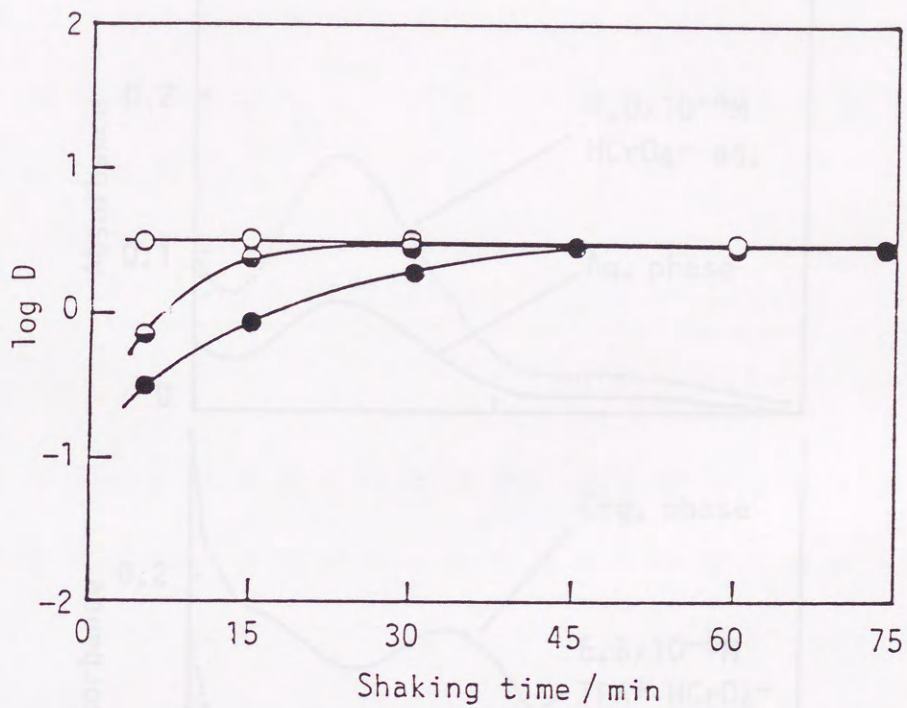


Fig. 5.2 Shaking-time dependence of the distribution ratio of Cr(VI). Organic solvent: CCl_4 . TPACl: 0.0010 M. 3,5-DCP: 0.020 M. pH: ○, 1.6; ◐, 2.7; ●, 3.5.

Fig. 5.3 Absorption spectra of the aqueous and organic phases when 1.0×10^{-4} M Cr(VI) was extracted with 0.0010 M TPACl and 0.020 M 3,5-DCP into CCl_4 at pH 2.7.

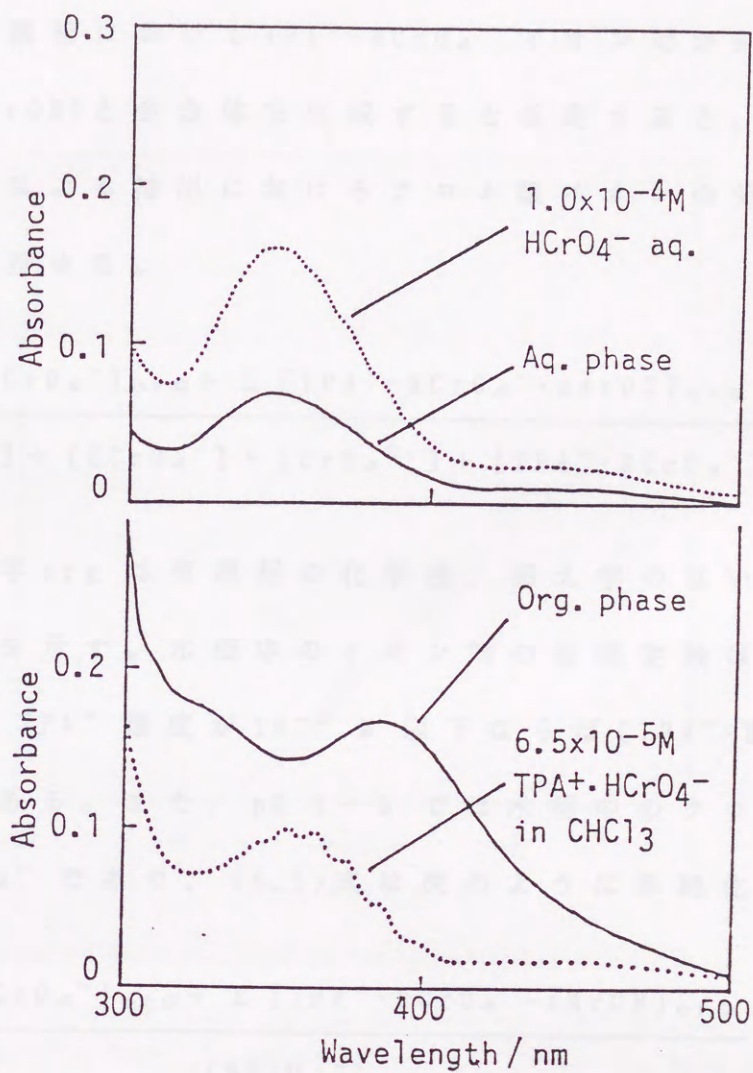


Fig. 5.3 Absorption spectra of the aqueous and organic phases when $1.0 \times 10^{-4} \text{M Cr(VI)}$ was extracted with 0.0010 M TPACl and 0.010 M 3,5-DCP into CCl_4 at pH 2.7.

そこで、有機相において $\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-$ イオン対が n 分子のフェノール (ArOH) と会合体を生成すると仮定すると、 TPA^+ とフェノールによる抽出におけるクロム酸イオンの分配比 D は次のように表せる。

$$D = \frac{[\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-]_{\text{org}} + \Sigma [\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^- \cdot n\text{ArOH}]_{\text{org}}}{[\text{H}_2\text{CrO}_4] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-]} \quad (5.1)$$

ここで、添え字 org は有機相の化学種、添え字のないものは水相の化学種を示す。水相中のイオン対の生成定数は $0.3 - 0.4^{5)}$ であり、 TPA^+ 濃度が 10^{-2} M 以下ならば $[\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-] \ll [\text{HCrO}_4^-]$ である。また、 $\text{pH } 1 - 5$ では水相中のクロム酸は大部分が HCrO_4^- であり、(5.1)式は次のように単純化される。

$$D = \frac{[\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-]_{\text{org}} + \Sigma [\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^- \cdot n\text{ArOH}]_{\text{org}}}{[\text{HCrO}_4^-]} \quad (5.2)$$

ところで、 TPA^+ のみによる抽出における分配比 D_0 は次のようにかける。

$$D_0 = [\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-]_{\text{org}} / [\text{HCrO}_4^-] = K_{\text{ex}}[\text{TPA}^+] \quad (5.3)$$

ここで、 K_{ex} は TPA^+ による HCrO_4^- の抽出定数で、 $K_{\text{ex}} = [\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-]_{\text{org}} / [\text{TPA}^+][\text{HCrO}_4^-]$ である。図 5.4 に $\log D_0$ vs. $\log[\text{TPA}^+]$ プロットを ● で示す。 TPA^+ は四塩化炭素に

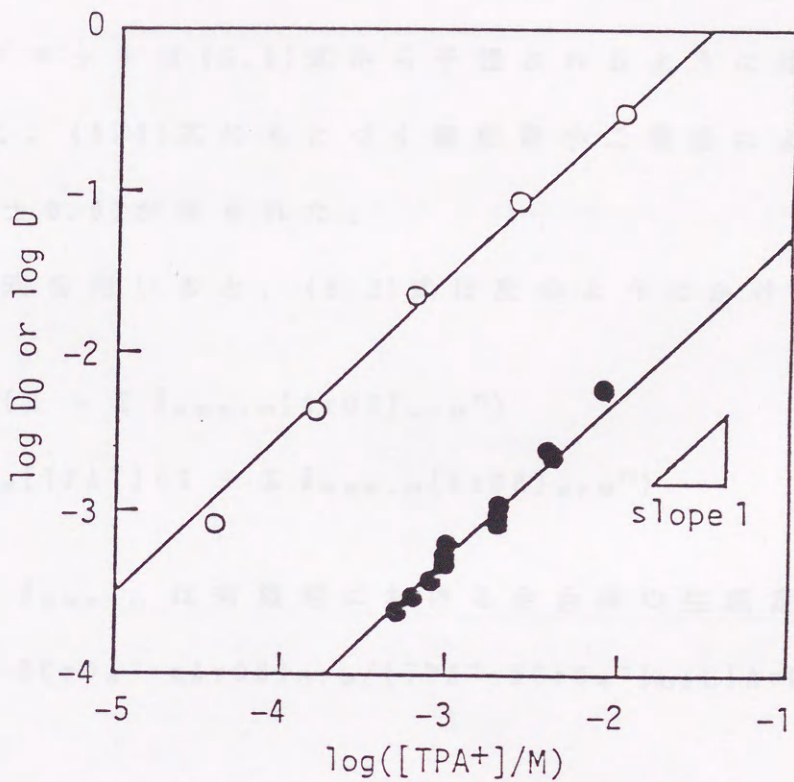


Fig. 5.4 Distribution ratio of Cr(VI) as a function of the equilibrium concentration of TPA^+ in the aqueous phase. Organic solvent: CCl_4 . pH: 1.6–2.7. 3,5-DCP: ●, none; ○, 0.0020 M.

ほとんど抽出されず，水相における TPA^+ と Cl^- の会合も無視できるので⁵⁾ $[\text{TPA}^+]$ は加えた TPACl の濃度に等しいとみなした。プロットは (5.3) 式から予想されるように傾き 1 の直線を与え，(5.3) 式にもとづく線形最小二乗法により $\log K_{\text{ex}} = -0.28 \pm 0.02$ が得られた。

(5.3) 式を用いると，(5.2) 式は次のようにかける。

$$\begin{aligned} D &= D_0(1 + \sum \beta_{\text{ass},n}[\text{ArOH}]_{\text{org}}^n) \\ &= K_{\text{ex}}[\text{TPA}^+](1 + \sum \beta_{\text{ass},n}[\text{ArOH}]_{\text{org}}^n) \end{aligned} \quad (5.4)$$

ここで， $\beta_{\text{ass},n}$ は有機相における会合体の生成定数 ($\beta_{\text{ass},n} = [\text{TPA}^+ \cdot \text{HCrO}_4^- \cdot n\text{ArOH}]_{\text{org}} / [\text{TPA}^+ \cdot \text{HCrO}_4^-]_{\text{org}} [\text{ArOH}]_{\text{org}}^n$) である。

(5.4) 式にもとづいて $\beta_{\text{ass},n}$ を求めることができるが，そのためには， TPA^+ とフェノールが共存する条件における $[\text{TPA}^+]$ と $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ を知る必要がある。そこで，種々の濃度の 3,5-DCP が存在する条件で水相中の TPA^+ の吸光度を測定した。図 5.5 に TPA^+ の吸光度を 3,5-DCP の初濃度 (C_{ArOH}) の関数として示す。 C_{ArOH} が 0 から 0.016 M の範囲では水相中の TPA^+ の吸光度は一定であるが，それ以上の濃度の 3,5-DCP が存在すると吸光度が急激に減少している。また，この減少は pH が高いほど大きくなっている。これは TPA^+ が 3,5-DCP の解離によって生じたフェノレート陰イオンと相互作用

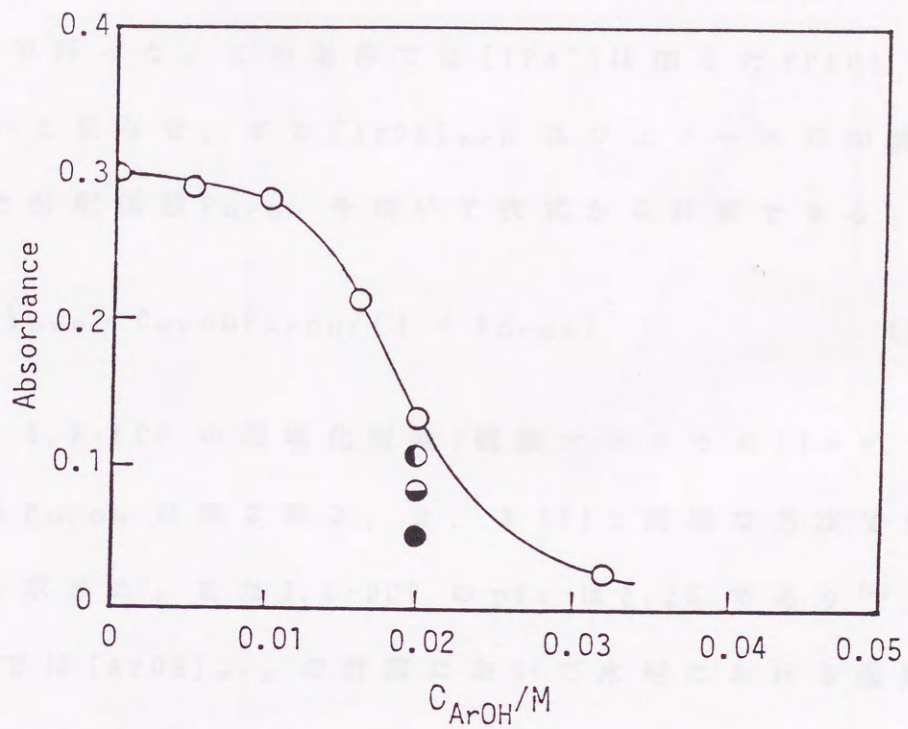


Fig. 5.5 Absorbance of TPA^+ in the aqueous phase at 245 nm after extraction with various concentrations of 3,5-DCP in CCl_4 .
 TPACl: $3.2 \times 10^{-4} M$.
 pH: ○, 1.6; ◐, 2.7; ◑, 3.5; ●, 4.1.

して液-液界面や有機相に移っていることを示唆している。

そこで、抽出平衡の解析は、 $\text{pH } 1.6 - 2.7$, $C_{\text{ArOH}} < 0.01 \text{ M}$ の条件で行った。この条件では $[\text{TPA}^+]$ は加えた TPACl 濃度に等しいと見なせ、また $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ はフェノールの初濃度 C_{ArOH} と分配係数 P_{ArOH} を用いて次式から計算できる。

$$[\text{ArOH}]_{\text{org}} = C_{\text{ArOH}} P_{\text{ArOH}} / (1 + P_{\text{ArOH}}) \quad (5.5)$$

ここで、3,5-DCP の四塩化炭素/硫酸ナトリウム ($I = 0.1$) 系における P_{ArOH} は第2章2.2.2(2)と同様な方法で 12.5 ± 0.08 と求めた。また3,5-DCP の pK_a は 8.25 であり⁶⁾、本 pH 条件では $[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ の計算において水相における酸解離は無視することができる。

図5.4に、 0.0020 M の3,5-DCP 存在下における $\log D$ vs. $\log[\text{TPA}^+]$ プロットを○で示す。(5.4)式によれば、このプロットは傾き1の直線になることが期待されるが、実際、傾き1.1の直線となっており、(5.4)式の妥当性が示された。

また、図5.6に $\log D$ vs. $\log[\text{ArOH}]_{\text{org}}$ プロットを示す。プロットの傾きはフェノール濃度の高い領域で 3.0 になっており、有機相中の会合体は $\text{TPA}^+ \cdot \text{HCrO}_4^- \cdot n\text{ArOH}$ ($n = 1 - 3$) であると考えられる。プロットを(5.4)式にもとづく非線形最小二乗法(SALS プログラム, 東京大学)によって解析し、 $\log \beta_{\text{ass.1}} = 3.41 \pm 0.14$, $\log \beta_{\text{ass.2}} = 7.07 \pm 0.05$, $\log \beta_{\text{ass.3}}$

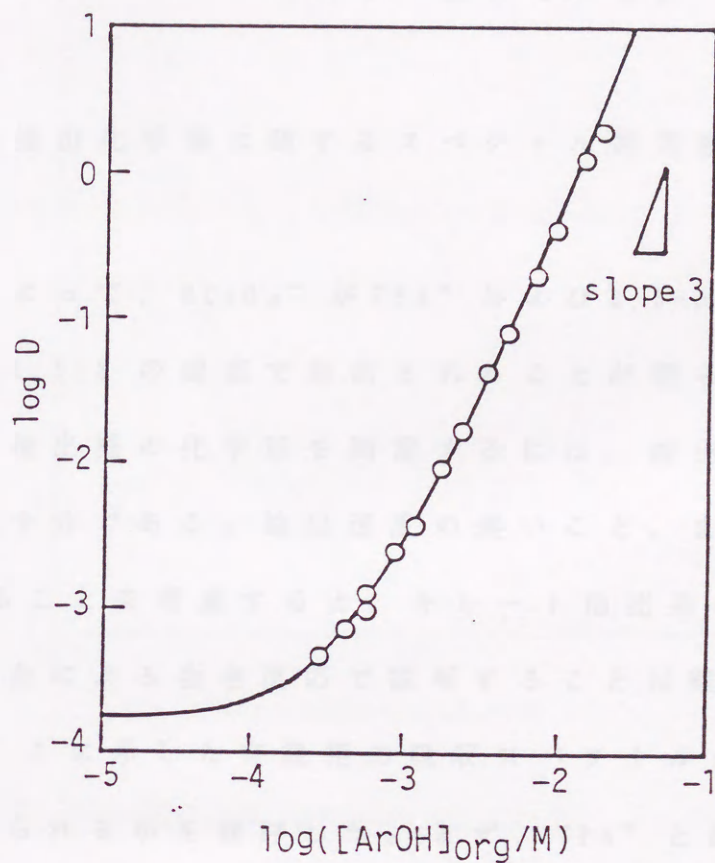


Fig. 5.6 Distribution ratio of Cr(VI) as a function of the equilibrium concentration of 3,5-DCP in the organic phase (CCl_4). TPACl: $3.2 \times 10^{-4} M$. pH: 1.6. The solid line indicates the calculated value from Eq. (5.4).

$= 9.36 \pm 0.06$ が得られた。図中の実線は得られた定数による計算値であるが、プロットとよく一致している。

5. 3. 3 抽出化学種に関するスペクトルの考察

以上の解析によって、 HCrO_4^- が TPA^+ および 3,5-DCP と 1:1:1, 1:1:2, 1:1:3 の組成で抽出されることが明らかとなった。しかし、抽出種の化学形を同定するには、抽出平衡の解析のみでは不十分である。抽出速度の遅いこと、またそれが pH に依存することを考慮すると、キレート抽出系の場合のような水素結合による会合反応で説明することは難しい。

そこで、図 5.3 に示した有機相の吸収スペクトルがどのようにすれば得られるかを検討した。まず、 TPA^+ と HCrO_4^- のイオン対をクロロホルムで抽出し、溶媒を減圧留去したのち、3,5-DCP を含む四塩化炭素に溶かし、スペクトルを測定した(図 5.7 ---)。しかし、スペクトルはイオン対 $\text{TPA}^+ \cdot \text{HCrO}_4^-$ のスペクトル(図 5.3 参照)とほとんど同じで、抽出後の有機相のスペクトルとは違っていた。このことは、抽出化学種がイオン対 $\text{TPA}^+ \cdot \text{HCrO}_4^-$ とフェノールの単なる会合体ではないことを裏付けている。

次に、酸が抽出反応を促進させることに注目し、フェノールのクロム酸エステル(ArOCrO_3^-)の生成を考えた。アルコー

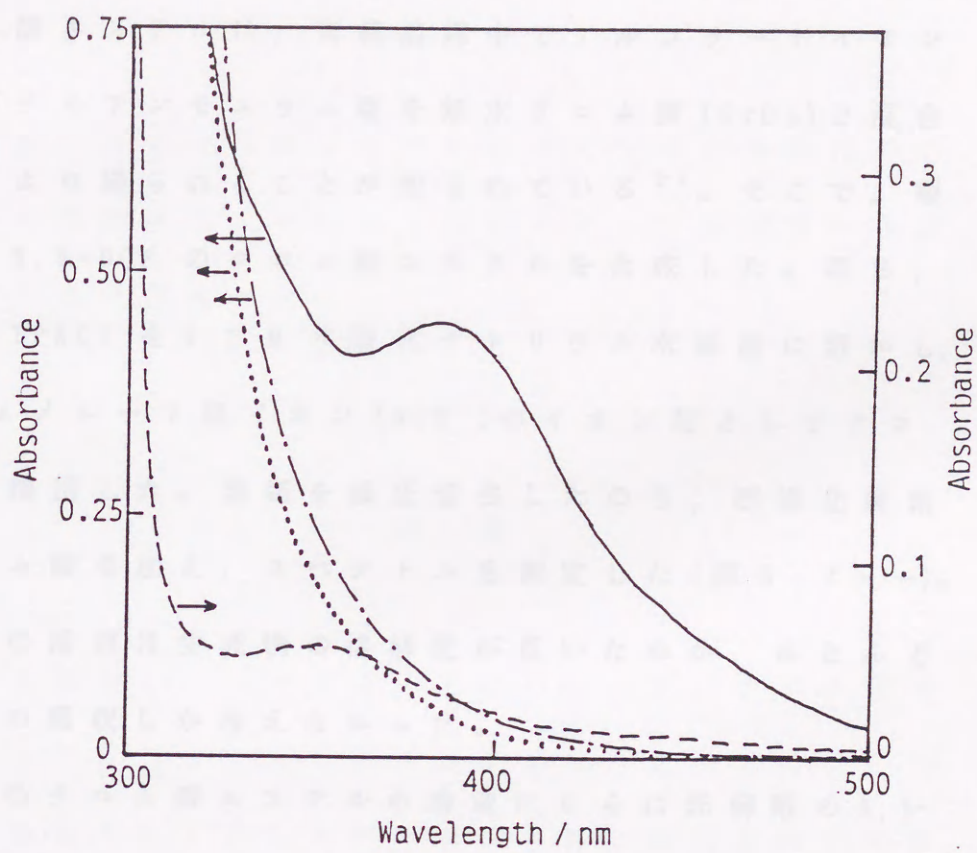


Fig. 5.7 Absorption spectra of Cr(VI) in CCl₄ solutions.

--- Mixture of 9.5×10^{-5} M TPA⁺·HCrO₄⁻ and 2.0×10^{-2} M ArOH.

..... 1.0×10^{-3} M TPA⁺·ArO⁻.

-·- Mixture of CrO₃ and 1.0×10^{-3} M TPA⁺·ArO⁻.

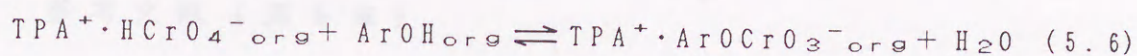
— Mixture of CrO₃, 1.0×10^{-3} M TPA⁺·ArO⁻, and 2.0×10^{-2} M ArOH.

(ArOH = 3,5-DCP)

ルのクロム酸エステルは，有機溶媒中でアルコラートイオンのテトラブチルアンモニウム塩を無水クロム酸 (CrO_3) と混合することにより得られることが知られている⁷⁾。そこで，類似の方法で3,5-DCPのクロム酸エステルを合成した。即ち，3,5-DCPとTPAClを0.1 M水酸化ナトリウム水溶液に溶かし， TPA^+ とフェノレート陰イオン (ArO^-) のイオン対としてクロホルムに抽出した。溶媒を減圧留去したのち，四塩化炭素と無水クロム酸を加え，スペクトルを測定した(図5.7---)。しかし，この溶液は生成物の溶解度が低いためか，ほとんど $\text{TPA}^+\cdot\text{ArO}^-$ の吸収しか与えなかった。

次に，そのクロム酸エステルの溶液にさらに非解離の3,5-DCPを加えたところ，抽出後の有機相と非常によく似た吸収スペクトルが得られた(図5.7—)。このようなスペクトルは無水クロム酸と3,5-DCPの混合のみでは得られないことを確認した。

以上の結果から，抽出化学種は TPA^+ ，クロム酸エステル，およびフェノールの会合体 $\text{TPA}^+\cdot\text{ArOCrO}_3^-\cdot m\text{ArOH}$ ($m=1,2$)であることが予想される。 TPA^+ と HCrO_4^- を含む水溶液に3,5-DCPを加えてもスペクトル変化が見られないことから，エステル化反応は水相のみでは起こらないことが確認された。おそらく，有機相に抽出された $\text{TPA}^+\cdot\text{HCrO}_4^-$ とフェノールが水相の酸を触媒としてエステル化すると考えられる：



さらに，生成したクロム酸エステルのイオン対が有機相のフェノールと水素結合のような相互作用によって安定な会合体を生成していると考えられる。

5. 4 結 論

フェノール類が，キレート抽出系のみならず，クロム酸イオンのテトラフェニルアルソニウムによるイオン対抽出に対しても増大効果を与えることが見出された。抽出平衡の解析から， HCrO_4^- は TPA^+ および 3,5-DCP と 1:1:1, 1:1:2, 1:1:3 の組成で抽出されることがわかった。ただし，抽出速度が水相の pH に依存することなどから，増大効果の原因は，キレート抽出系とは異なり，イオン対とフェノールの水素結合による会合のみでは解釈できないことが示された。有機相のスペクトルについての検討から，抽出化学種はクロム酸エステルを含む $\text{TPA}^+ \cdot \text{ArOCrO}_3^- \cdot m\text{ArOH}$ ($m=1,2$) であることが示唆された。イオン対抽出系におけるフェノール類の効果の重要性を一般的に論じるためには，今後，エステル化の生じないような他のイオン対抽出系についての研究が必要であろう。

参考文献 (第 5 章)

- 1) G.P. Haight, Jr., D.C. Richardson, N.H. Coburn,
Inorg. Chem., 3, 1777 (1964).
- 2) J.R. Howard, R.S.K. Nair, G.H. Nancollas,
Trans. Faraday Soc., 54, 1034 (1958).
- 3) W.G. Davies, J.E. Prue, Trans. Faraday Soc., 51 1045
(1955).
- 4) 田中元治, "溶媒抽出の化学," 共立出版 (1977).
- 5) J. Hala, O. Navratil, Collect. Czech. Chem. Commun.,
30, 1813 (1965).
- 6) J. Drahonovsky, Z. Vacek, Collect. Czech. Chem. Commun.,
36, 3431 (1971).
- 7) D.C. McCain, J. Phys. Chem., 79, 1102 (1975).

第 6 章

フェノール類による抽出増大効果の分析化学的有用性

本章の内容の一部は以下の雑誌に発表。

Anal. Lett., 印刷中.

6. 1 緒 言

第2章から第4章においては、フェノール類によるキレート抽出増大効果について化学的機構の解明と平衡論的な評価に重点をおいて述べてきた。一方、分析化学的にはそれが金属イオンの分離にどのように役立つかが最も重要な問題である。フェノール類の効果の分析化学的应用は現在まだ研究中であるが、本章では前章までに得たデータをもとに、分析的な観点からその有用性と今後の応用の可能性について述べる。

6. 2 金属イオンの溶媒抽出における有用性

金属イオンの溶媒抽出において、最も実用的なデータは抽出率(%E)と水相のpHの関係である。図6.1は、0.010 M アセチルアセトン-ヘプタン溶液、および0.010 M アセチルアセトンと0.050 M 3,5-ジクロロフェノール(3,5-DCP)のヘプタン溶液による種々の金属イオンの抽出における%E vs. pHプロットを示している。ここで、抽出率は図2.1に示した分配比Dから $\%E = 100 \cdot D / (D + 1)$ の関係式にもとづいて算出したものである。図6.1(a)のように、アセチルアセトンのみでは、いずれの金属イオンもヘプタンに完全に抽出する

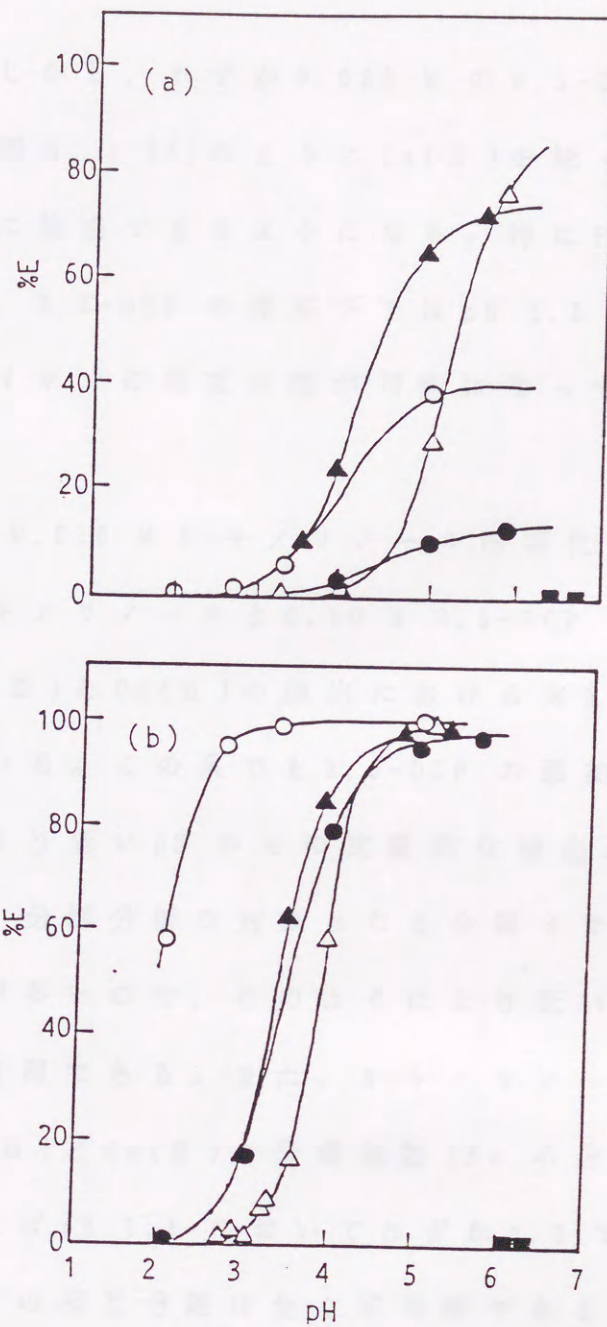


Fig. 6.1 Percent extraction of metal ions as a function of pH in the Hacac - 3,5-DCP - heptane system.

Organic phase:

(a) 0.010 M Hacac;

(b) 0.010 M Hacac - 0.050 M 3,5-DCP.

Metal ions:

▲, Be(II); △, Sc(III); ○, Fe(III); ●, Cu(II);

■, Zn(II).

ことはできない。しかし、わずか0.050 M の3,5-DCP を加えることによって、図6.1(b)のようにZn(II)を除く全ての金属イオンが定量的に抽出できるようになる。特にFe(III)に対する効果は著しく、3,5-DCP の存在下ではpH 2.5 付近でFe(III)と他の金属イオンの相互分離が可能になっていることは注目される。

また図6.2は、0.010 M 8-キノリノール四塩化炭素溶液、および0.010 M 8-キノリノールと0.10 M 3,5-DCP の四塩化炭素溶液によるFe(III)とCu(II)の抽出における% E vs. pH プロットを示している。この系でも3,5-DCP の添加によって抽出率が上がり、より低いpH からの定量的な抽出が可能になっている。通常、分離分析の対象となる金属イオンの溶液は酸性であることが多いので、このようにより低いpH から抽出できることは有用である。また、8-キノリノールのみによる抽出では、Fe(III)とCu(II)の分離係数(Fe の分配比 / Cu の分配比)は例えばpH 1.4 においてわずか0.6 であり、これらの金属イオンの相互分離は全く不可能である。しかし、0.10 M の3,5-DCP 存在下では分離係数が380 まで上昇し、例えばpH 1.3 における抽出では、Fe(III)の抽出率が92 %、Cu(II)の抽出率が4 %でかなりよい分離が達成されている。

以上のように、フェノール類は金属イオンの抽出率を高めるのみならず、その抽出の選択性をも増大させる効果があり、

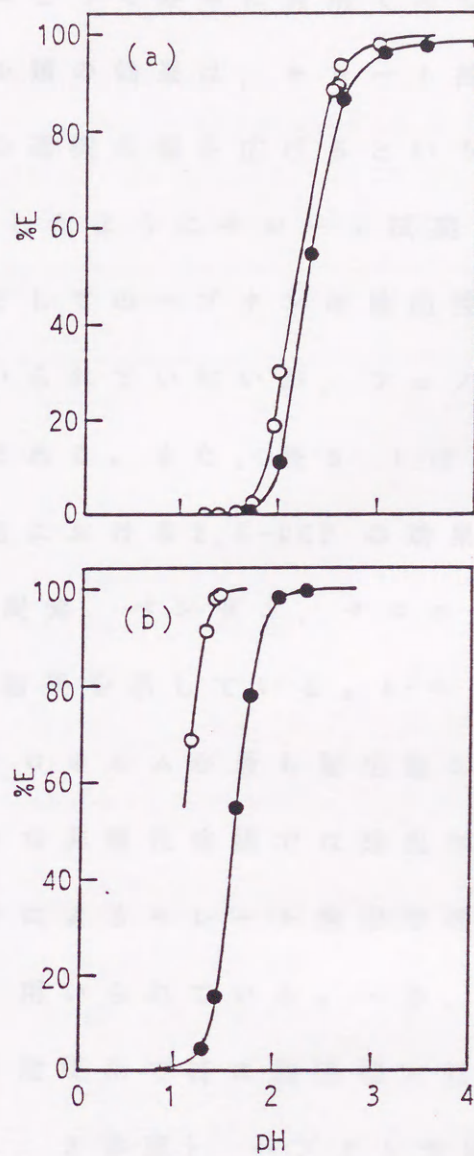


Fig. 6.2 Percent extraction of Fe(III) (O) and Cu(II) (●) as a function of pH in the Hq - 3,5-DCP - CCl_4 system.
Organic phase:

(a) 0.010 M Hq;

(b) 0.010 M Hq - 0.10 M 3,5-DCP.

金属イオンの分離にとって非常に有用である。

また、フェノール類の効果は、キレート抽出に用い得るキレート試薬や溶媒の選択の幅を広げるという利点もある。例えば、図6.1に示したようにキレート試薬としてのアセチルアセトンや溶媒としてのヘプタンは抽出性が低いために実際的にはあまり用いられていないが、フェノール類を添加すれば充分実用可能である。また、表6.1は8-キノリノールによるFe(III)の抽出における3,5-DCPの効果を種々の溶媒系(ヘプタン、四塩化炭素、ベンゼン、クロロホルム、1-オクタノール)で調べた結果を示している。8-キノリノールのみによる抽出ではクロロホルムが最も抽出能が高く、ヘプタンや四塩化炭素のような非極性溶媒では抽出が非常に悪い。実際、8-キノリノールによるキレート抽出では溶媒としてクロロホルムが最もよく用いられている。一方、3,5-DCPの存在下では、極性の低い溶媒系で特に抽出増大効果が大きく(詳しくは第2章2.3.3参照)、ヘプタンや四塩化炭素でも3,5-DCPを加えない時のクロロホルムより高い抽出を示している。溶媒としてのアルカン類はその抽出性が低いことを除けば、安価で低毒性、水との相互溶解が小さい、抽出後の水との相分離が迅速であるなど、抽出溶媒として好ましい条件を備えており、フェノール類の添加によってアルカン類をキレート抽出に使えることは有益である。

Table 6.1 Enhancement effect of 3,5-DCP (0.050 M) on the extraction of Fe(III) with Hq (0.010 M) in several organic solvents

Solvent	pH	log D_0 *	log D	log(D/ D_0)
Heptane	1.37	†	0.02	
	1.60	†	1.08	
	1.76	-4.2	1.58	5.8
Carbon tetrachloride	1.14	†	-0.66	
	1.26	-4.2	0.08	4.3
	1.40	-3.42	0.87	4.29
	1.60	-2.28	1.99	4.27
Benzene	1.31	-2.86	-0.65	2.21
	1.42	-2.15	-0.02	2.13
Chloroform	1.15	-2.05	-0.28	1.77
	1.25	-1.45	0.31	1.76
	1.40	-0.68	1.01	1.69
1-Octanol	1.31	-1.88	-1.84	0.04
	1.42	-1.45	-1.44	0.01

* D_0 : Distribution ratio of Fe(III) with Hq alone.

† The distribution ratio is too small to be determined.

また、第2章でも述べたように、以上のような有用性をもつフェノール類の効果が、抽出されるキレートが配位飽和か不飽和かに関わらず生じるということは、配位不飽和なキレートの抽出にしか適用できない中性配位子の協同効果に比べてより広い抽出系に応用できるという意味で大きな利点である。

6.3 他の分離分析法への応用

溶媒抽出以外にも、液体クロマトグラフィー、沈殿法など金属イオンの分離分析において金属キレートの生成が幅広く利用されている。金属キレートとフェノール類の特異的な相互作用は、これらの手法にも適用できるに違いない。ここでは、最近開発されたミセル動電クロマトグラフィー (Micellar Electrokinetic Chromatography, MEKC)¹⁾ に応用した例を述べる。

MEKCとは、ミセルを固定相に用いるキャピラリー電気泳動法である。溶融シリカキャピラリー内に荷電ミセルを含む緩衝液を満たし、両端に高電圧を印加すると溶液は電気浸透流によって流れ、一方、荷電ミセルはそれと逆方向に動こうとする。即ち、ミセルは電場によって固定化される。溶質は

水相とミセル相間の分配の違いによって分離される。MEKCは極めて高い分離能を有しており、微量試料の分析に適しているので、生体試料などの分析に威力を発揮している²⁾³⁾。

図6.3は、金属 β -ジケトナト錯体のMEKC分離⁴⁾に及ぼす3,5-DCPの効果を調べたものである。用いた界面活性剤はドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、緩衝剤はピペラジン-N,N'-ビス(2-エタンスルホン酸)(PIPES)、分析試料はCr(III)、Co(III)、Rh(III)、Pd(II)のアセチルアセトナト(acac)錯体とCr(III)の3-メチルアセチルアセトナト(maa)錯体の混合物である。3,5-DCPを加えないとき(a)と加えた時(b)のクロマトグラムを比較すると、3,5-DCPがキレートの保持時間を長くしていることがわかる。これはキレートと3,5-DCPがより疎水的な会合体を生成することによってミセルへの分配が増したためと考えられる。効果はキレートの種類によってかなり異なっており、アセチルアセトナト錯体については保持の小さいCr(acac)₃、Co(acac)₃、Rh(acac)₃のほうが保持の大きいPd(acac)₂よりもかなり大きな効果を受けている。特に、Cr(acac)₃とRh(acac)₃はSDSミセルのみでは分離されていないが、3,5-DCPの存在下では保持の増大に伴ってピークが分離している。このように、フェノール類は金属キレートのMEKCに大きな影響を与え、全体の分析時間をほとんど変えずに分離を向上させるという有用性を示すことがわかった。

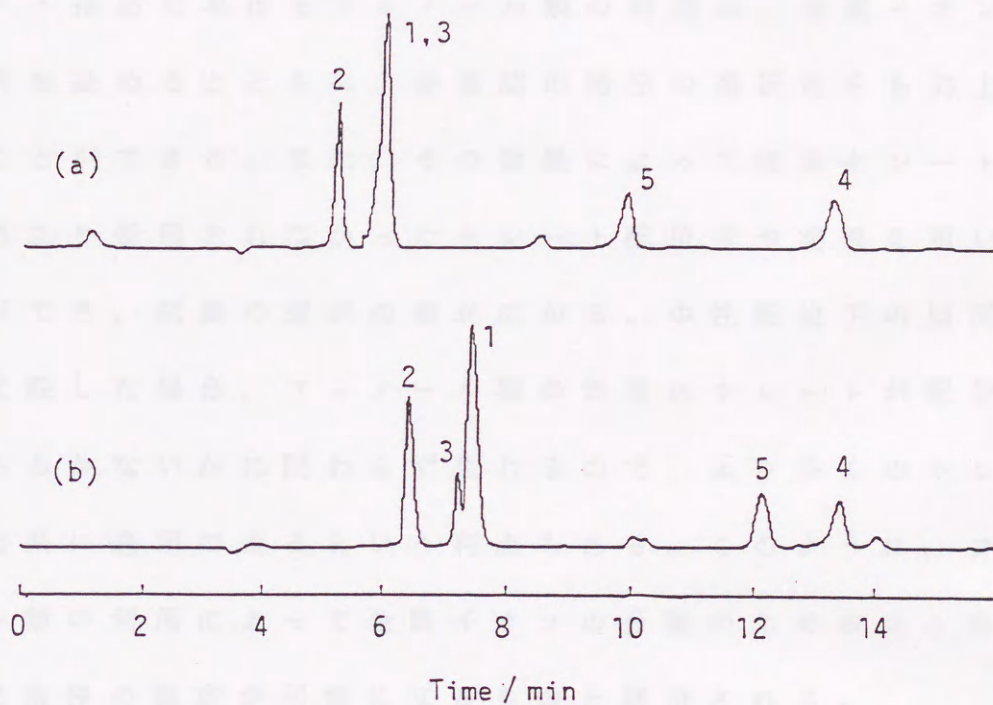


Fig. 6.3 Effect of 3,5-DCP on the MEKC separation of metal acetylacetonates.

1, $\text{Cr}(\text{acac})_3$; 2, $\text{Co}(\text{acac})_3$; 3, $\text{Rh}(\text{acac})_3$;
4, $\text{Pd}(\text{acac})_2$; 5, $\text{Cr}(\text{maa})_3$.

Electrophoretic solutions:

(a) 0.010 M PIPES buffer (pH 6.9) containing
0.040 M SDS

(b) 0.010 M PIPES buffer containing 0.040 M SDS
and 0.020 M 3,5-DCP.

Apparatus: Jasco CE-800 system,
fused silica capillary
(500 mm \times 50 μm i.d.).

Potential gradient: 360 V/cm, 14 μA .

Detection wavelength: 330 nm.

キレート抽出におけるフェノール類の利用は，金属イオンの抽出率を高めるとともに，金属間の抽出の選択性をも向上させることができる。また，その効果によって従来キレート抽出にあまり使用されなかったキレート配位子や溶媒を用いることができ，試薬の選択の幅が広がる。中性配位子の協同効果と比較した場合，フェノール類の効果はキレートが配位飽和であるかないかに関わらず生じるので，より多くのキレート抽出系に適用できるという利点もある。このように，フェノール類の利用によって金属イオンの分離のためのより有効な抽出条件の設定が可能になるものと期待される。

また，金属キレートとフェノール類の特異的相互作用は他の金属イオンの分離分析法にも応用できる。一例として金属 β -ジケトナト錯体のミセル動電クロマトグラフィー(MEKKC)に及ぼす3,5-ジクロロフェノールの効果を調べた結果，フェノールがキレートの保持に大きな影響を与え，分離を向上させ得ることが示された。MEKKCに限らず，クロマトグラフ的分離法では少量の試薬の添加によって分析成分の保持をコントロールできることは非常に有用であり，今後高速液体クロマトグラフィーなどへの応用が期待される。

参考文献 (第 6 章)

- 1) S. Terabe, K. Otsuka, K. Ichikawa, A. Tsuchiya,
T. Ando, *Anal. Chem.*, **56**, 111 (1984).
- 2) T. J. Kasper, M. Melera, P. Gozel, R. G. Brownlee,
J. Chromatogr., **458**, 303 (1988).
- 3) C. Kiyohara, K. Saitoh, N. Suzuki, *J. Chromatogr.*,
in press.
- 4) K. Saitoh, C. Kiyahara, N. Suzuki, *J. High Resolution
Chromatography*, **14**, 245 (1991).

本研究では、キレート抽出における金属キレートとプロトン供与性溶媒との特異的な相互作用に着目し、その相互作用を抽出に利用するため、強いプロトン供与体であるフェノール類が金属(II, III)イオンのキレート抽出に及ぼす効果を調べた。その結果、 β -ジケトン類や8-キノリノールなどの主要なキレート抽出試薬による様々な金属イオンの抽出がフェノール類によって著しい増大効果を受けることが見出された。

効果の機構を解明するため、NMRなどのスペクトロメトリによる調査を行った結果、有機相における金属キレートとフェノール類の水素結合による会合体生成が原因であることが明らかになった。種々の金属(II, III)イオン、キレート試薬、フェノール、溶媒の系について抽出平衡の解析を行い、有機相における会合平衡を定量的に調べた。金属イオンについては酸化数が高く、配位原子間の距離が短いものほど会合定数が大きくなる傾向が見られた。キレート試薬については配位原子として酸素原子を有し、その塩基性が高く、その周りに立体障害となるような置換基を持たないものほど会合定数が大きいことがわかった。また、フェノールについては酸解離定数が大きく、水酸基のオルト位にかさ高い置換基を持たないものほど会合定数が大きかった。これらの規則性は、キレートの配位酸素原子とフェノールの水酸基水素原子との水素結合を考えることによって解釈された。また、会合定数の温

度依存性にもとづいて見積もられた会合の熱力学量からこの相互作用が水素結合としてはかなり強いことが示された。有機溶媒の影響は正則溶液論にもとづいて定量的に解釈され、溶解パラメータの小さい溶媒ほど会合定数が小さいことが示された。有機相に飽和している水は、会合にほとんど影響を及ぼしていないことが確認された。以上の知見は、金属キレートとプロトン供与体の相互作用について初めて得られた系統的かつ定量的な情報である。

フェノール類によるキレート抽出増大効果は水素結合を金属イオンの抽出に積極的に利用した初めての例であり、従来知られている中性配位子による協同効果とは金属イオン、キレート試薬に対する選択性が全く異なることが示された。フェノール類の効果の最大の特長は、中性配位子による効果が全くみられない配位飽和なキレートの抽出に対しても有効なことであり、より広範囲のキレート抽出系に適用可能である。

このようなフェノール類の効果は単に抽出を増大させるだけでなく、その選択的な効果により金属間の相互分離にも威力を発揮することが示された。また、この効果によって、キレート抽出に用い得る抽出試薬や溶媒の選択の幅が広がり、金属イオンの分離のためのより良い抽出系の設定が可能になるものと期待される。

また、金属キレートとフェノール類の特異的相互作用は、

キレート抽出のみならず，液体クロマトグラフィーなどのキレート生成を利用する金属イオンのあらゆる分離分析法に応用可能であると考えられる。実際に，ミセル動電クロマトグラフィーによる金属 β -ジケトナト錯体の分離に応用したところ，フェノール類がキレートの保持に大きな影響を及ぼし，その分離を向上させることが示された。また，フェノール類がクロム酸イオンのテトラフェニルアルソニウムによるイオン対抽出に対して増大効果を及ぼすことが見出され，イオン対抽出系にも適用可能であることが示唆された。このように金属イオンの分離分析における水素結合の利用は多くの新しい可能性を秘めており，今後の応用的な研究の発展が期待される。

謝 辞

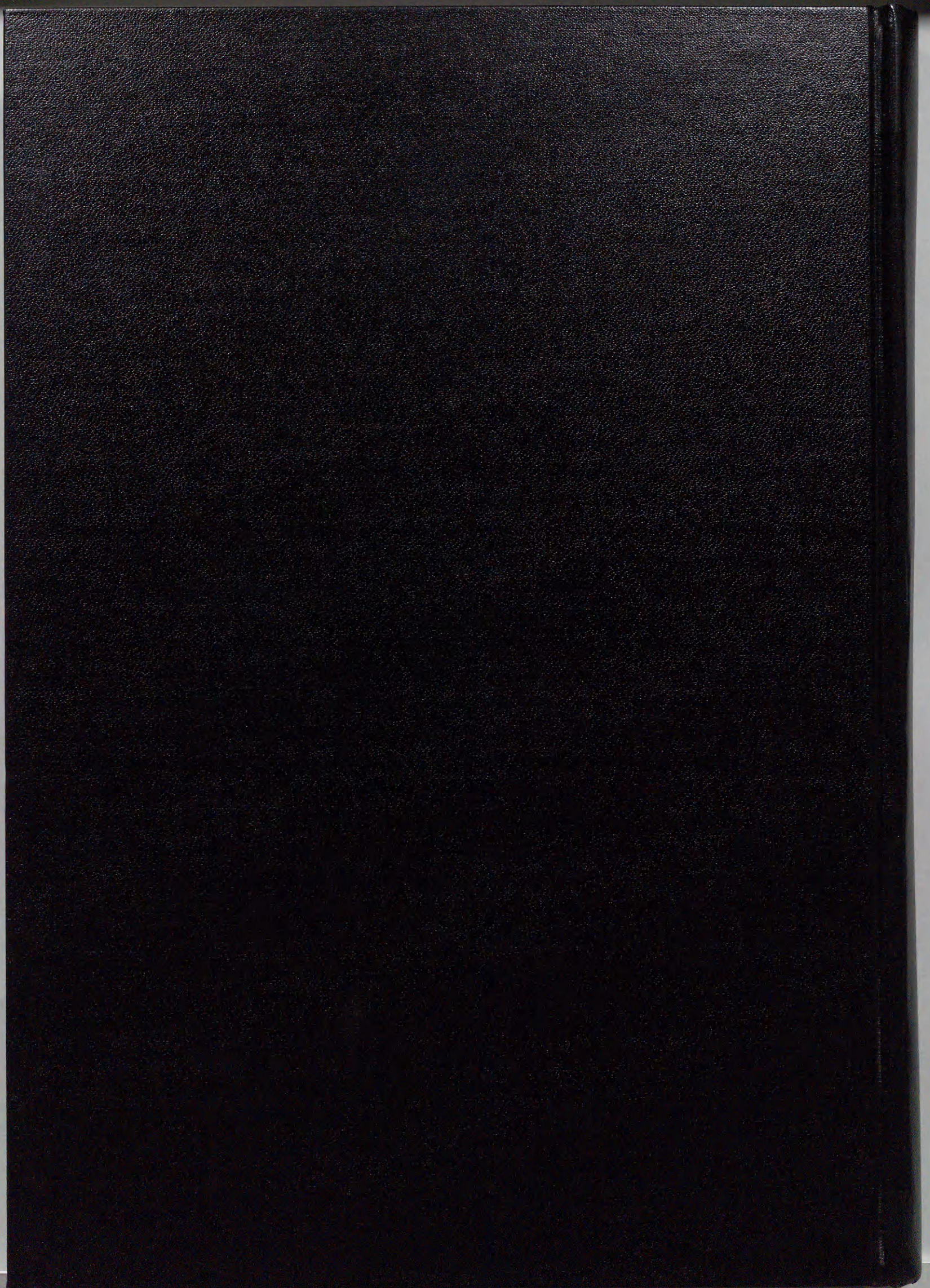
本研究を行う機会をお与えくださり、6年間にわたって終始親身な御指導と御鞭撻を賜りました東北大学理学部 鈴木信男教授に深く感謝致します。

また、本論文を御校閲くださった東北大学理学部 荻野博教授ならびに伊藤翼教授に厚く御礼申し上げます。

研究の初期において直接御指導いただき、その後も絶えず暖かい激励をくださった茨城大学理学部 井村久則助教授に心より感謝致します。また、示唆に富んだ御助言と多大な御援助をいただいた東北大学理学部 斎藤紘一助教授に感謝致します。

放射性同位体の製造において御援助いただいた東北大学理学部原子核理学研究施設の榎本和義博士ならびにマシングループの皆様、東北大学サイクロトロン・ラジオアイソトープセンターの職員の方々に感謝致します。また、IR測定にあたってお世話くださった東北大学理学部放射化学講座の松江秀明氏、カールフィッシャー滴定に関し御指導いただいた錯塩化学講座の木戸寛明博士に感謝致します。

岩田吉弘博士、塚原聡博士、秘書の信坂菜穂子さんをはじめ、東北大学理学部分析化学講座の皆様には公私にわたりいろいろとお世話になりました。ここに改めて謝意を表します。最後に、長い学生生活を支えてくれた両親に心より感謝致します。



Inches 1 2 3 4 5 6 7 8
cm 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19

Kodak Color Control Patches

© Kodak, 2007 TM: Kodak

Blue	Cyan	Green	Yellow	Red	Magenta	White	3/Color	Black

Kodak Gray Scale



© Kodak, 2007 TM: Kodak

A	1	2	3	4	5	6	M	8	9	10	11	12	13	14	15	B	17	18	19