

***N*-アルキルカルボニル-*N*-フェニルヒドロキシルアミンによる アルミニウム(Ⅲ), ガリウム(Ⅲ), インジウム(Ⅲ)の溶媒抽出**

藤井清志*・斎藤 徹**・上館民夫***

渡辺寛人****・原口謙策*****

Solvent Extraction of Aluminum (Ⅲ), Gallium(Ⅲ) and Indium (Ⅲ)
with *N*-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamines

Kiyoshi FUJII, Tohru SAITOH, Tamio KAMIDATE

Hiroto WATANABE and Kensaku HARAGUCHI

要 旨

3種類の*N*-アルキルカルボニル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン(RPHA)を合成し, アルミニウム, ガリウムおよびインジウムの四塩化炭素への溶媒抽出を行い, スローブアナリシス法によりその抽出挙動を検討した。その結果, 構造の異なるアルキル基の導入により抽出選択性が変化することがわかった。これは置換基による立体障害の程度が異なることに起因すると考えられる。立体障害は直鎖型よりも, 分岐型のアルキル鎖を有するRPHAを用いた場合に顕著であった。また金属イオンの半径が小さいほど抽出pH域は塩基性側にシフトした。さらにアルキル鎖長を増すことによっても抽出pHは塩基性側に動いた。抽出化学種は立体障害が小さいか無視できる場合はML₃型であるが, 金属イオン半径が小さくなると錯体組成比は1:3より小さくなり, 単核以外の錯体が生成している可能性を示唆している。

Abstract

Three type of *N*-Alkylcarbonyl substituted *N*-phenylhydroxylamines (RPHA) containing different number of carbon atoms of alkyl group were synthesized and used for the extraction of Aluminum, Gallium and Indium ions from an aqueous solution to carbon tetrachloride. The distribution ratio for the metal ions between carbon tetrachloride and aqueous phase was examined as a function of the pH or RPHA concentration. Then slope analysis technique was applied to determine a composition of extracted species and the extraction constants. Difference of the extraction behavior for those RPHAs seemed to be due to mainly extent of steric hinderence caused by the alkyl group. RPHA which contains branched alkyl group seemed to show a greater steric hiderance in complexation with a metal rather than RPHA with straight alkyl group. Extracted species ML₃ were found for the extraction of Ga³⁺ with *N*-Octanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (OPHA) and *N*-(2-Propylpentanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (PPPHA), and for extraction of In³⁺ with OPHA, PPPHA and *N*-(2-Hexyldecanoyl)-*N*-hydroxylamine (HDPHA).

Key Words : *N*-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamines, Aluminum, Galium, Indium, solvent extraction

* 助教授 工業化学科

** 助手 北海道大学工学部

*** 助教授 北海道大学工学部

**** 教授 北海道大学工学部

***** 北海道工業技術研究所

1. 緒 言

溶媒抽出は優れた分離法として、分析化学だけでなく、湿式精錬法として冶金や資源回収の分野においても汎用されている。金属の溶媒抽出でよく利用される抽出反応として、キレート抽出系とイオン対抽出系とがある。キレート抽出系で錯形成に関与する原子としては、酸素、窒素、イオウ、リンがあり、これらを組み合わせた多くの抽出試薬が開発されている。しかし、その多くは金属イオンとの反応の選択性に乏しく、マスキング剤を併用するなど煩雑な操作が必要なことが多い。

目的の金属イオンをより選択的・効率的に回収するために様々な目的・条件に合う新規な試薬の開発が続けられている。そのなかで、従来から用いられている試薬に、種々の置換基を導入する方法については多くの研究がなされている。特に長鎖のアルキル基を導入すると、疎水性が増し試薬の水相への損失が減少するとともに、生成するキレートの有機相への抽出性が高まり、抽出剤として望ましい性質が付与されることになる¹⁾。またアルキル置換基の導入は抽出能の増大のほか、抽出選択性向上への寄与も期待されている²⁾。*N*-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン(以下、BPHA)は多くの金属と安定な錯体を形成することが知られており重量分析や抽出分離試薬として古くから研究・利用されてきた³⁾。モリブデンやネオジウム等のレアメタルとも錯体を形成するが、分配定数が比較的小さく⁴⁾工業的には用いられていない。近年BPHAと類似の化合物であるネオトリデカノヒドロキサム酸(HX70)を用いてアクチノイドの抽出を行った例が報告されている⁵⁾⁶⁾。

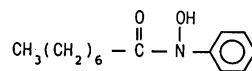
本研究では*N*-フェニルヒドロキシルアミン系の抽出分離試薬の開発を目的とし、まず長鎖のアルキル基を導入した3種類の*N*-アルキルカルボニル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン(以下、RPHA)について基本的物性値である酸解離定数および水-四塩化炭素間での分配定数を求めた。次にこれらの試薬を用いてアルミニウム、ガリウム、インジウムの抽出挙動を検討した。特に置換基の違いが抽出選択性に及ぼす影響を調べた。

2. 実験方法

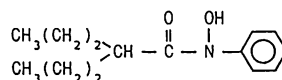
装置

吸光度および吸収スペクトルの測定には日立製

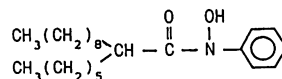
作所製124型および320型自記分光光度計と光路長10mmの石英セルを用い、pHの測定には東亜電波製HM-15型pHメーターを使用した。金属の定量はVarian Tectron製Spectr AA 40 Zeeman型原子吸光光度計を用い、振り混ぜにはTAIYO製SA-31型シェーカー、また遠心分離には国産遠心分離機製H-200型を使用した。



N-Octanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (OPHA)



N-(2-Propylpentanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (PPPHA)



N-(2-Hexyldecanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (HDPHA)

Fig. 1 *N*-Alkylcarbonyl substituted *N*-phenylhydroxylamines

試薬

本研究で用いたRPHAは、*N*-オクタノイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミン(OPHA)、*N*-(2-プロピルペンタノイル)-*N*-フェニルヒドロキシルアミン(PPPHA)、*N*-(2-ヘキシルデカノイル)-*N*-フェニルヒドロキシルアミン(HDPHA)の3種類である(Fig. 1)。

これらはTandonらの方法⁷⁾に準拠して合成した。すなわち、10.9 g (0.1 mol)のフェニルヒドロキシルアミンを0.3 dm³三角フラスコにとり、0.15 dm³のエーテルを加えて溶解する。これに12.6 g (0.15 mol)の炭酸水素ナトリウムを含む水溶液0.015 dm³を加え、氷浴中で0℃以下に保ちながら、対応するアルキル鎖を有する酸塩化物の約0.095 molを0.1 dm³のエーテルに溶かした溶液を、約1時間かけて滴下する。生成した淡黄色の液体を炭酸水素ナトリウムの飽和溶液と振り混ぜる。相分離後エーテル相を無水硫酸ナトリウムにより脱水し、エーテルを留去して石油エーテルを加えると、白色の結晶が得られる。これをエーテルと石油エーテル混合溶液から再結晶して精製

した。得られた結晶は元素分析, 融点, IR, NMR 測定により組成および純度を確認した。なお, フェニルヒドロキシルアミンは Kamm の方法⁸⁾に準拠して, ニトロベンゼンと塩化アンモニウムから, 亜鉛粉末で還元して合成した。

金属標準溶液は原子吸光分析用標準溶液を希釈して用い, その他の試薬はすべて市販の特級品をそのまま使用した。

抽出操作

抽出の一般的操作は次のように行った。対象とする金属を 10^{-6} mol dm⁻³で含み, 緩衝溶液および硝酸と水酸化ナトリウムで pH を調節し, 硝酸ナトリウムによりイオン強度を0.1とした水溶液0.02 dm³を, テフロンシール付の0.06 dm³ガラス容器にとり, これに RPHA を含む四塩化炭素溶液0.02 dm³を加え, 平衡に達するまで振とうする(25±1℃)。遠心分離を行った後, 原子吸光法により水相中の金属濃度を測定する。なお, RPHA の分配比を測定する際には金属を加えず, 振とう後の有機相について, 四塩化炭素を対照として, RPHA の極大吸収波長の263 nmにおける吸光度を測定し, 予め作成してある検量線から濃度を求める。いずれの場合も, 物質収支から他方の相の濃度を計算して分配比を求める。

3. 結果と考察

RPHA の吸収スペクトル

OPHA の吸収スペクトルを Fig. 2 に示す。極大吸収波長は263 nm, モル吸光係数は7310 dm³ mol⁻¹cm⁻¹であった。PPPHA も同様のスペクトルを示し, モル吸光係数は6375 dm³ mol⁻¹cm⁻¹であった。

RPHA の分配平衡

RPHA が水-四塩化炭素間で分配平衡に達しているとき, 次のような関係が成り立つ。ただし, HL は水相, 有機相の何れにおいても単量体として存在し, また陰イオン L⁻は有機相には溶け込まないと仮定する。

$$\text{HL} \rightleftharpoons \text{HL}(\text{o}) \quad ; \quad K_D = \frac{[\text{HL}]_0}{[\text{HL}]} \quad (1)$$

$$\text{HL} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{L}^- \quad ; \quad K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{L}^-]}{[\text{HL}]} \quad (2)$$

K_D は分配定数, K_a は酸解離定数である。(0) は有機相中の化学種を示している。さらに分配比

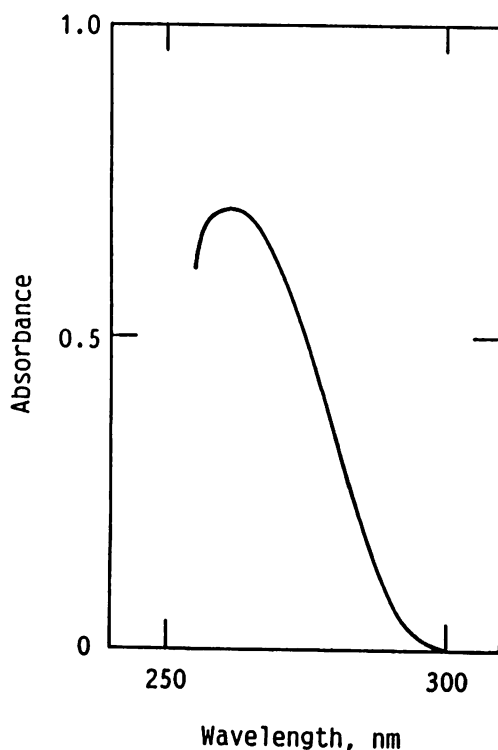


Fig. 2 Absorption spectrum of OPHA in CCl₄
[OPHA] = 1×10^{-4} mol dm⁻³

D は次のように表せる。

$$D = \frac{[\text{HL}]_0}{[\text{HL}] + [\text{L}^-]} \quad (3)$$

これに K_D , K_a を代入し整理すると,

$$\log D = \log K_D - \log (1 + K_a / [\text{H}^+]) \quad (4)$$

OPHA, PPPHA について各 pH における log D を求め, プロットした結果を Fig. 3 に示す。さらに式(4)にもとづきこのプロットに非線形最小2乗法を適用すると K_D および K_a が求められる。結果を Table 1 に示す。

プロットは OPHA, PPPHA とともに傾きが酸性側では0, 塩基性側では-1の漸近線を持ち, 式(4)での仮定条件が成立していることを示している。 pK_a は OPHA で9.06, PPPHA では9.26であった。各 RPHA のアルキル基は, ヘプチル基および分岐ブチル基であり, +I 効果の差は小さく, pK_a の違いは溶媒分子の接近に対するアルキル鎖の立体障害の程度の違いからと考えられる。

次に正則溶液論によれば, 同族体の log K_D は, ある程度以上大きな分子については, 分子中に含まれる炭素数と直線関係にあり, メチレン基1個

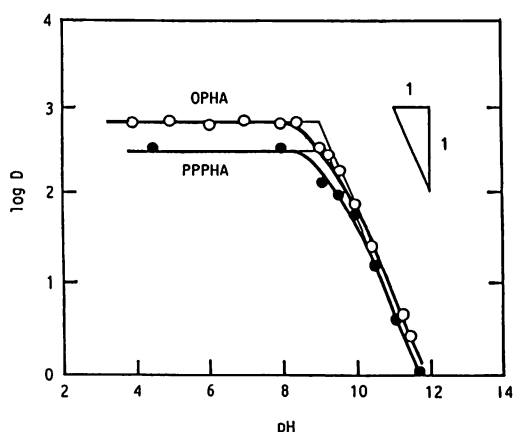


Fig. 3 log D of RPHA as a function of the pH
OPHA (○), PPPHA (●)

Table 1 log K_D and p K_a values of PHA

Reagent	log K_D	p K_a
OPHA	2.84	9.06
PPPHA	2.46	9.26
BPFA	2.33	8.15

当りの log K_D の増加は一般に 0.57~0.66 となることが知られている¹⁾。OPHA と PPPHA とは異性体で、置換基中の炭素原子数はともに 7 であり、分子容の差は無視できると考えられる。log K_D はそれぞれ 2.84, 2.46 であり、その差はメチレン基 1 個分当たりよりも小さいものであった。またいずれも BPFA についての log K_D 2.33 よりも大きな値となった。分配定数の増大により試薬の水相への溶解度は低下し、実用的な抽出剤として用いる場合に有利となる。さらに長鎖のアルキル基を置換基とすることにより、Kelex 100, Lix 65 N 等、他の工業用抽出剤に匹敵する log K_D となることが期待される。

振とう時間の影響

インジウム (Ⅲ) - OPHA 系における振とう時間と分配比の関係を Fig. 4 に示す。振とう時間が 5 分以上 24 時間まで分配比は一定であり、またこの実験条件では、pH が抽出速度に及ぼす影響は見いだせなかった。このことから抽出は速やかに平衡に達し、かつ生成したキレートは十分に安定であることがわかった。これ以後の操作においては、安全性を考慮して、60 分間振とうすることとした。

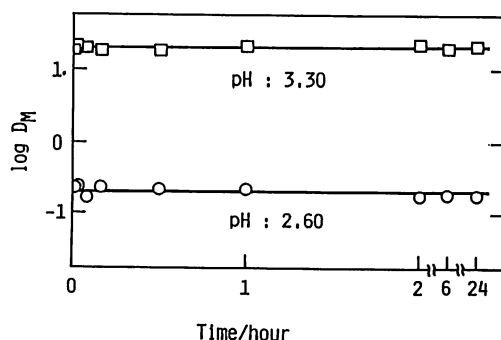


Fig. 4 Dependence of Indium distribution on extraction time

$[In^{3+}] = 1.7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$
 $[OPHA] = 5.0 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$

金属濃度の影響

抽出平衡に及ぼす金属濃度の影響を調べるため、一定の RPHA 濃度において金属の総濃度を変えた場合の pH vs. log D_M プロットの比較を行った (Fig. 5)。ガリウム (Ⅲ) - OPHA 系において、試薬濃度を $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ とし、ガリウム濃度を試薬過剰の範囲で 6×10^{-4} から $7 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ まで変化させたところ、プロットはいずれも直線で、傾きは 1.8~3.1 となり、金属濃度が小さくなるにつれ、傾斜が大きくなる傾向を示した。金属濃度が大きい領域では、多核錯体が抽出に関

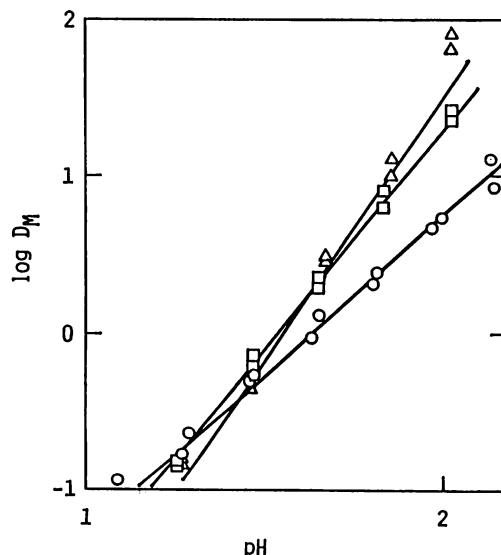


Fig. 5 Plots of log D_M against pH for the extraction of Gallium with OPHA.

$[Ga^{3+}] = 5.7 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ (○),
 $7.2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (□),
 $7.2 \times 10^{-7} \text{ mol dm}^{-3}$ (△),
 $[OPHA] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$

与していることが考えられる。金属濃度が 10^{-5} mol dm $^{-3}$ 以下では、プロットの傾きが3で一定となり、単核錯体以外の生成は無視できると思われる。またインジウムでも同様の結果が得られた。平衡の取扱が複雑になることを避けるため、以後の実験では、金属濃度を 10^{-6} mol dm $^{-3}$ のレベルで行うこととした。

金属イオンの抽出平衡

金属イオンを M^{n+} と表すと、RPHA による抽出の全反応は次の様に表せる。ただし単核錯体のみが生成し、水相中の支配的化学種は M^{n+} と仮定する。



この反応の平衡定数である抽出定数 K_{ex} は、次のようになる。

$$K_{ex} = \frac{[ML_n(HL)_m]_0 [H^+]^n}{[M^{n+}] [HL]_0^{(m+n)}} \quad (6)$$

分配比 D_M は、

$$D_M = \frac{[ML_n(HL)_m]_0}{[M^{n+}]} \quad (7)$$

(6), (7)から

$$\log D_M = \log K_{ex} + (m+n) \log [HL]_0 + npH \quad (8)$$

有機相中の試薬濃度を一定とした際の、種々のpHにおける各金属の分配比 D_M の値を、プロットした結果をFig. 6に示す。またpHを一定として試薬濃度を変化させた場合はFig. 7に示すプロットが得られた。(8)式に基づいてスロープアナリシスを行うことにより係数 m , n を求め、これから抽出化学種の組成を決定することができる。結果をTable 2に示す。

抽出選択性におよぼす置換基の効果

試薬置換基の違いが各元素の抽出挙動に与える影響を調べた。抽出試薬としてOPHA, PPPHAを用いた場合、pH vs. $\log D_M$ プロットはアルミニウム、ガリウム、インジウムの何れについても、傾き3の直線となった。またガリウム、インジウムについては $\log [HL]_0$ vs. $\log D_M$ プロットも直線で、傾きが3という結果が得られた。このことは仮定条件を満たしていることを示唆するものである。また $n=3$, $m=0$ となり、ガリウム、インジウムについては、抽出化学種は ML_3 型であることがわかった。

これに対してアルミニウムでは、OPHA,

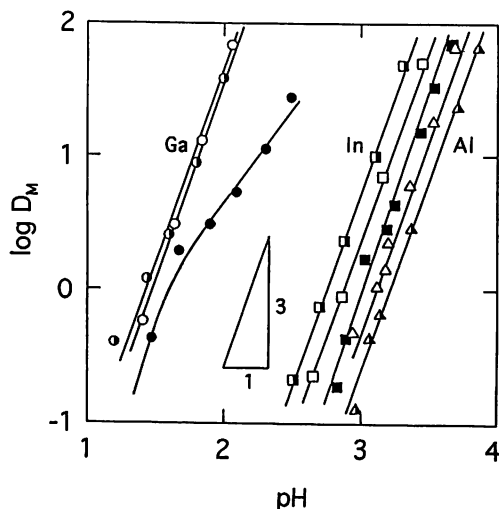


Fig. 6 Relationship between $\log D_M$ and pH for the extraction of trivalent metal ions with RPHA. $[M^{3+}] = 1 \times 10^{-6}$ mol dm $^{-3}$, $[RPHA] = 5 \times 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$
Ga (circle), In (square), Al (triangle)
OPHA (○□△), PPPHA (◐◑◒), HDPHA (●■▲)

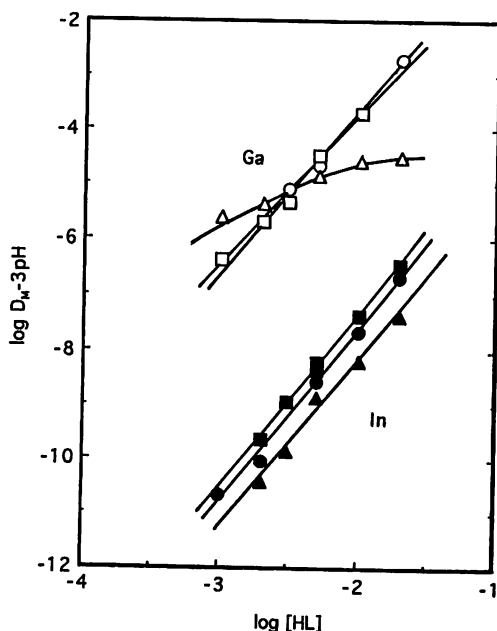


Fig. 7 Plots of $(\log D_M - 3pH)$ against $\log [HL]_0$ for the extraction of Ga^{3+} and In^{3+} with RPHA $[M^{3+}] = 1 \times 10^{-6}$ mol dm $^{-3}$, $[RPHA] = 5 \times 10^{-3}$ mol dm $^{-3}$
OPHA : (circle), PPPHA (square), HDPHA : (triangle), Ga : (○□△), In : (●■▲)

Table 2 Summary of equilibrium data for the extraction of trivalent metal ions with RPHA

Reagent and metal ion	Slope of log D_M		$pH_{1/2}$	Extracted species	log K_{ex}
	vs. pH	vs. log $[HL]_0$			
OPHA					
Ga	3.2	2.9	1.5	GaL_3	2.2
In	3.0	3.1	2.9	InL_3	-1.9
Al	2.9		3.1		
PPPHA					
Ga	2.8	2.9	1.5	GaL_3	2.8
In	2.9	3.1	2.8	InL_3	-1.1
Al	3.2		3.2		
HDPHA					
Ga	1.4~3				
In	3.1	3.1	3.0	InL_3	-2.4

PPPHA のいずれの場合も $\log [HL]_0$ vs. $\log D_M$ プロットは、試薬濃度が増すにつれ、傾きが減少する曲線となった。この結果からは 1 : 1 型、1 : 2 型の錯体が抽出に関与している可能性が考えられるが、詳細な抽出機構については今後の研究課題である。

HDPHA を用いた場合、インジウムでは他の RPHA と同様、分配比の pH 依存性、試薬濃度依存性の何れのプロットも傾きが 3 の直線となり ML_3 型の化学種が抽出されていることがわかった。

ガリウムについては、pH 依存性のプロットが pH 1.6 付近を境にこれより酸性側では 3 ~ 4、塩基性側では 1.4 程度の傾きの漸近線を持つ曲線となった。また $\log [HL]_0$ vs. $\log D_M$ のプロットも湾曲した。

すなわち、 $[HL]_0$ が $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ では傾きが約 1.4 程度であるが、徐々に傾斜は小さくなり、 $2 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上では、 $\log D_M$ の値はほぼ一定となる傾向を示した。このことはガリウム-HDPHA の系では単核錯体生成の仮定条件が成り立っておらず、アルミニウムの系と同様、1 : 3 型以外の錯体の抽出への関与を示しているものと考えられる。以上の結果から、RPHA による抽出における置換基の効果として、次のようなことが考えられる。

一般にキレート試薬が金属に配位する際、相手の金属イオンの半径によっては、配位子を構成する原子や原子団が、それ自身あるいは他の配位子との間で立体障害を起こし、キレートの生成が阻害されることが知られている⁹⁾¹⁰⁾が、本研究で用いたアルミニウム、ガリウム、インジウムのイオン半径は、それぞれ 0.50, 0.62, 0.81 Å¹¹⁾ であることから、立体障害は $Al > Ga > In$ の順に起こり易いと考えられる。また配位原子の近傍にア

ルキル鎖を有する RPHA の場合は、置換基の大きさも立体障害の程度を決める要素となる。この場合置換基を構成している原子の大きさだけでなく、その立体構造も含めた大きさが影響を与えることとなり、直鎖アルキル基を有する OPHA よりも、分岐鎖を持つ PPPHA、HDPHA で立体障害の程度はより顕著であり、配位子側の立体障害の起こり易さは、 $HDPHA > PPPHA > OPHA$ の順になると考えられる。以上をもとに実験事実を解釈すると次のようになる。

イオン半径が 0.81 Å と 3 元素中最も大きいインジウムでは、置換基の種類によらず ML_3 型の錯体が抽出されており、立体障害が起こっていないことを示している。イオン半径がインジウムとアルミニウムの間にあるガリウムの場合、直鎖を持つ OPHA と、分岐鎖を有する PPPHA のいずれでも、 ML_3 型のキレート生成が確認された。しかし PPPHA よりも長い分岐鎖を持つ HDPHA では、 ML_3 型以外の化学種も抽出に関与している可能性があり、これはキレート生成において、配位子置換基の立体障害が現れていることを間接的に示している。最もイオン半径の小さいアルミニウムでは、OPHA を用いた場合でも 1 : 3 型以外の錯体が生じており、ガリウムよりも立体障害は顕著に現れていると考えられる。

以上のことから、置換基の違いにより各元素の抽出挙動に差が生じていることがわかった。立体障害は直鎖型よりも、分岐型のアルキル鎖を用いた場合に顕著であり、また金属イオンの半径が小さくなるほど、抽出 pH は塩基性側にシフトしてることがわかった。またアルキル鎖長を増すことによっても抽出 pH は塩基性側に動く。したがってアルキル鎖長、および直鎖/分岐鎖構造の選択を行うことで選択性を制御できる可能性が期待できる。

4. 結 語

抽出選択性によれば置換基の効果を検討する目的で、アルキル鎖を導入した *N*-アルキルカルボニル-*N*-フェニルヒドロキシルアミンを合成し、3 価の金属であるアルミニウム、ガリウムおよびインジウムの四塩化炭素への溶媒抽出を行い、スローブアナリシス法により、その抽出挙動を調べた。その結果、構造の異なるアルキル基を導入することにより抽出選択性が変化することがわかった。これは置換基による立体障害の程度が違

うことに起因すると考えられる。立体障害は直鎖型よりも、分岐型のアルキル鎖を用いた場合に顕著であり、また金属イオンの半径が小さくなるほど、抽出 pH 域は塩基性側にシフトしてくることがわかった。またアルキル鎖長を増すことによっても抽出 pH は塩基性側に動く。抽出化学種は立体障害が小さいか、無視できる場合は ML_3 型であるが、障害が大きくなってくると錯体の組成比は 1 : 3 ではなくなり、単核以外の錯体が生成している可能性を示唆している。

参考文献

- 1) 田中元治:「溶媒抽出の化学」p. 151 (1977) (共立出版)
- 2) P. R. Danesi, L. Reichley-Yinger, G. Mason, L. Kaplan, E. P. Horwitz and H. Diamond: *Solv. Extn. Ion Exch.* **3**, 435 (1985)
- 3) A. K. Majumdar: "N-Benzoylphenylhydroxylamine and its analogues" (1972) (Pergamon Press N. Y.)
- 4) A. Riedel: *J. Radioanal. Chem.* **13**, 125 (1973)
- 5) F. Baroncelli, G. Grossi and G. Gasparini: *Proc. ISEC 77, CIM Special Vol.* **21**, p. 640 (1977)
- 6) F. Mannone, L. Cecille and D. Landat: *Proc. ISEC 77, CIM Special Vol.* **21**, p. 661 (1977)
- 7) U. Priyadarshin and S. G. Tandon: *J. Chem. Eng. Data* **12**, 143 (1967)
- 8) *Organic Synthesis Vol.* **1**, p. 455
- 9) L. Pauling: "The nature of the chemical bond" (1960) (Cornell Univ. Press)
- 10) T. Cecconie, M. Hojjatie and H. Freiser: *Anal. Chim. Acta* **193**, 247 (1987)
- 11) 赤岩英夫:「抽出分離分析法」p. 91 (講談社) (平成 5 年11月29日受理)

