

***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 2 価金属イオンの溶媒抽出**

藤 井 清 志*・奥 田 弥 生**

Solvent Extraction of divalent metal ions
with *N*-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine

Kiyoshi FUJII and Yayoi OKUDA

要 旨

異なるアルキルカルボニル基を導入した、3 種の *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、水溶液中のコバルト (II)、ニッケル (II)、銅 (II) 各イオンの四塩化炭素への溶媒抽出を行い、アルキル基が抽出挙動に及ぼす効果について検討した。その結果、アルキル基が示す効果は、長鎖のアルキル基の存在に起因する配位子どうしの接近や衝突による立体障害と、配位原子近傍のアルキル基と金属イオンとの静電的相互作用による錯生成定数の変化の 2 種類があることがわかった。

Abstract

Several *N*-alkylcarbonylsubstituted *N*-phenylhydroxylamine (RPHA) were synthesized and use in divalent metals extraction. They were *N*-octanoyl-, *N*-(2-hexyldecanoyl)-, and *N*-(2, 2-dimethylpropanoyl)-*N*-phenylhydroxylamines. The distribution ratio for the metal ions between carbontetrachloride and aqueous phase were examined as a function of pH or RPHA concentration. The conditional extraction constants and the form of extracted species were evaluated. It was found that the alkyl group affect to the extraction by at least two different ways. The first effect is a steric hinderance of ligand itself. According to this effect, some metal ion makes a ML_2 complex insted of ML_3 . The second is a static interaction between alkyl chain and metal ion. This effect occur apparently in metal of smaller ionic radius like nickel, but not in larger ion like copper. Branched alkyl group shows greater effect compare to straight chain group. These effects give possibilities to the control of extraction selectivity.

Key Words : *N*-Alkylcarbonyl-substituted *N*-phenylhydroxylamine, Divalent metal ions solvent extraction

1. 緒 言

前報¹⁾では 3 種類の RPHA, *N*-Octanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (OPHA), *N*-(2-Propylpentanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (PPPHA), *N*-(2-Hexyldecanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine

(HDPHA)による 3 価の金属イオン、アルミニウム、インジウム、ガリウムの抽出挙動について検討し、直鎖型よりも分岐型のアルキル基の方が立体障害が顕著であること、金属イオンの電荷が等しい場合、試薬の種類によらずイオン半径が小さいイオンほど抽出 pH は塩基性側に寄り、抽出定数が小さくなること、またアルキル鎖長が増すと抽出 pH が塩基性側にシフトすることを報告した。

金属イオンの抽出挙動には、金属イオン、抽出

* 助教授 物質工学科

** 助 手 物質工学科

試薬および溶媒の種類や物性の違いが関与することが知られている²⁾。特に抽出剤としてのキレート試薬は適当な置換基を導入することによって金属の抽出率を変化させる³⁾。

本報では、RPHA系試薬における抽出選択性におよぼす置換基の効果についてのより詳しい知見を得ることを目的として、OPHA, HDPHAの他に新規なRPHAとして *N*-(2, 2-Dimethylpropanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (DPPHA) を合成し、3種類のRPHAにより銅、ニッケル、コバルトの3種の2価金属イオンを抽出し、アルキル鎖が抽出挙動におよぼす影響を検討することとした。

2. 実 験

装置

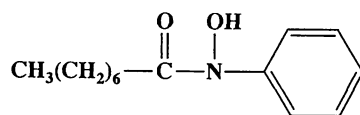
吸光度および吸収スペクトルの測定には日立製作所製556型二波長分光光度計と、光路長10mmの石英セルを用い、pHの測定には東亜電波製HM-5 S型pHメーターを用いた。金属濃度の定量にはVarian Tectron製AA-400型原子吸光光度計を用い、振り混ぜにはTAIYO製SR-II型振とう機を使用した。

試薬

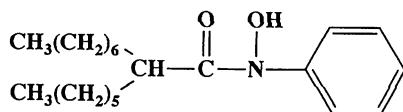
本研究で用いたRPHAは、*N*-Octanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (OPHA), *N*-(2-Hexyldecanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (HDPHA), および *N*-(2, 2-Dimethylpropanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (DPPHA) の3種類である (Fig. 1)。これらは前報と同様にTandonらの方法⁴⁾に準拠して合成し、融点、IRおよびUVスペクトルにより目的物質であることの確認を行った。金属標準溶液は関東化学製の原子吸光分析用標準溶液を希釈して用いた。水は水道水をステンレス製釜で1回蒸留後、イオン交換樹脂およびフィルターを通して精製したものを、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

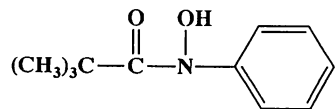
抽出の一般的操作は前報での検討にもとづいて次のように行った。対象とする金属を 2×10^{-6} mol dm⁻³ で含み、硝酸ナトリウムによりイオン強度を0.1 mol dm⁻³ とし、緩衝溶液および硝酸と水酸化ナトリウムでpHを調節した水溶液0.02 dm³ をテフロンシール付の0.06 dm³ ガラス容器にと



N-Octanoyl-*N*-phenylhydroxylamine



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



N-(2,2-Dimethylpropanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine

Fig. 1 *N*-alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine

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60分間振とうした(25℃)。30分間静置後、原子吸光法により水相中の金属濃度を測定し、物質収支から有機相中の濃度を計算して金属の分配比 D_M を求めた。

3. 結果と考察

RPHAのUV吸収スペクトル

DPPHAのUV吸収スペクトルをFig. 2にしめ

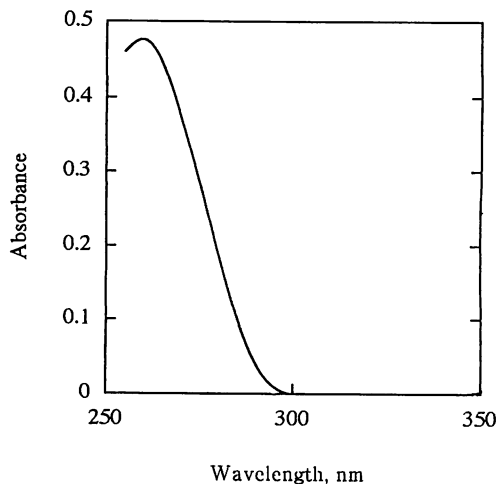


Fig. 2 Absorption spectrum of DPPHA in CCl₄
[DPPHA] = 1.8×10^{-4} mol dm⁻³

す。極大吸収波長260 nm, モル吸光係数は $2650 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ であった。OPHA, HDPHAについても同様なスペクトルを示し, 極大吸収波長およびモル吸光係数は, それぞれ263 nm, $7140 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (OPHA), 261 nm, $6330 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (HDPHA)であった。

金属イオンの抽出平衡

n 価の金属イオンを M^{n+} と表すと, キレート試薬 HL による抽出の全反応は, (1)式のように表せる。ただし有機相には単核錯体のみが抽出され, 水相中の支配的化学種は M^{n+} であると仮定する。添字の (o) は有機相中の化学種を表す。

$M^{n+} + (m+n) \text{HL}_{(o)} \rightleftharpoons \text{ML}_n(\text{HL})_m(o) + n\text{H}^+ \quad \cdots(1)$
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。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{ML}_n(\text{HL})_m(o)][\text{H}^+]^n}{[\text{M}^{n+}][\text{HL}]_o^{m+n}} \quad \cdots(2)$$

また金属の分配比 D_M は, 仮定から(7)式のように定義される。

$$D_M = \frac{[\text{ML}_n(\text{HL})_m(o)]}{[\text{M}^{n+}]} \quad \cdots(3)$$

(2), (3)から

$$\log D_M = \log K_{\text{ex}} + (m+n) \log [\text{HL}]_o + npH \quad \cdots(4)$$

また

$$K_{\text{ex}} = \frac{K_D K_a^n \beta_n}{K_{D_M}^n} \quad \cdots(5)$$

β_n は錯体 ML_n の全生成定数

有機相中の試薬濃度 $[\text{HL}]_o$ を一定として, 種々の pH で抽出を行い, 金属の分配比 D_M を pH に対してプロットした結果を Fig. 3 ~ 5 に示す。また, 水相の pH を一定に保ち, 種々の試薬濃度で抽出を行った場合は, Fig. 6 ~ 8 に示すプロットが得られた。

(4)式に基づいて求めた係数 m, n を Table 1 に示す。スロープアナリシスの結果, 各金属イオンの抽出化学種は次のようであることがわかった。

抽出化学種

銅

抽出試薬として3種類のRPHAのいずれを用いた場合でも, $n=2$, $m=0$ となり, 抽出化学種は ML_2 型であることがわかった。2 価の銅イオンは一般に4配位で, 平面正方形の錯体をつくる⁵⁾ためと考えられる。

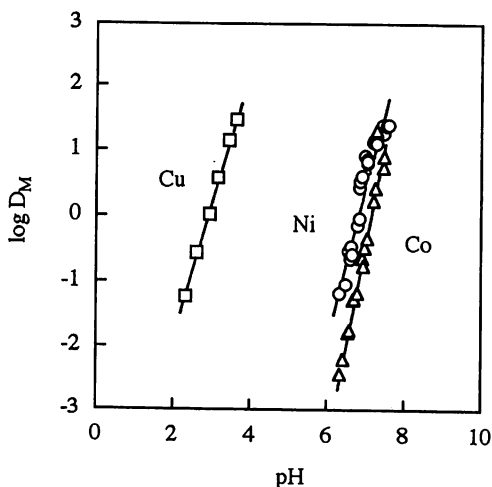


Fig. 3 Relationship between $\log D_M$ and pH for the extraction of Cu, Ni and Co with OPHA.
 $[M^{2+}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $[\text{HL}]_o = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\mu = 0.1(\text{NaNO}_3)$,
 298K.

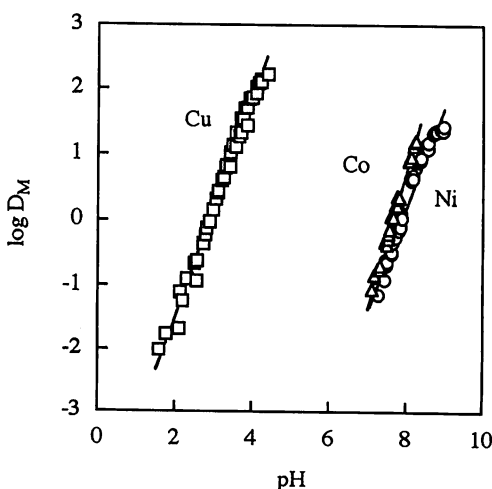


Fig. 4 Relationship between $\log D_M$ and pH for the extraction of Cu, Ni and Co with HDPHA.
 $[M^{2+}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $[\text{HL}]_o = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\mu = 0.1(\text{NaNO}_3)$,
 298K.

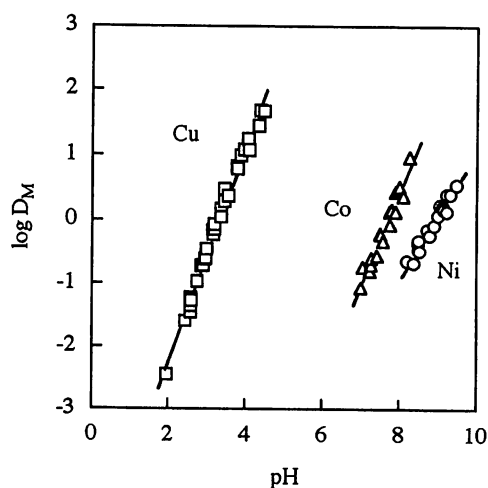


Fig. 5 Relationship between $\log D_M$ and pH for the extraction of Cu, Ni and Co with DPPHA.
 $[M^{2+}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $[HL]_0 = 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $\mu = 0.1(\text{NaNO}_3)$,
 298K.

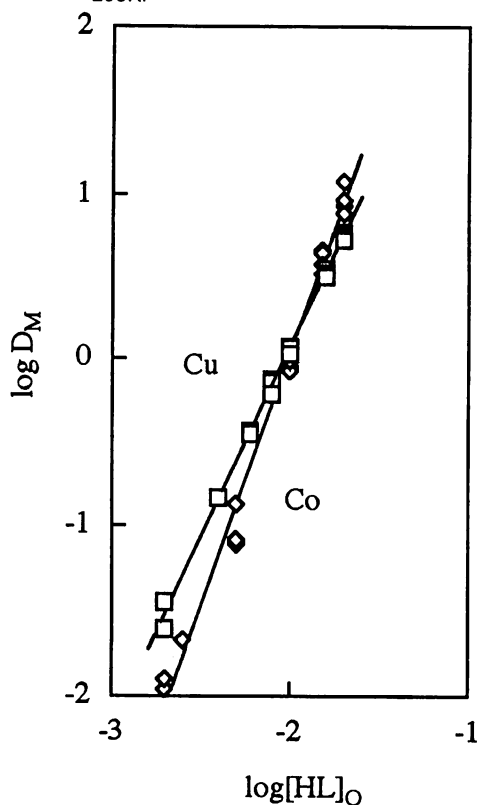


Fig. 6 Plots of $\log D_M$ against $\log [HL]_0$ for the extraction of Cu and Co with OPHA.
 $[M] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $\text{pH} = 2.92(\text{Cu})$, $7.16(\text{Co})$

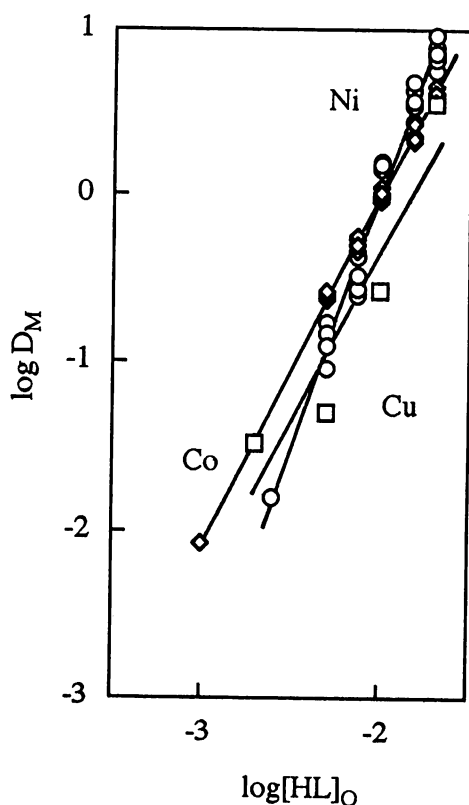


Fig. 7 Plots of $\log D_M$ against $\log [HL]_0$ for the extraction of Cu, Co and Ni with HDPHA.
 $[M] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$,
 $\text{pH} = 2.92(\text{Cu})$, $7.64(\text{Co})$, $7.72(\text{Ni})$

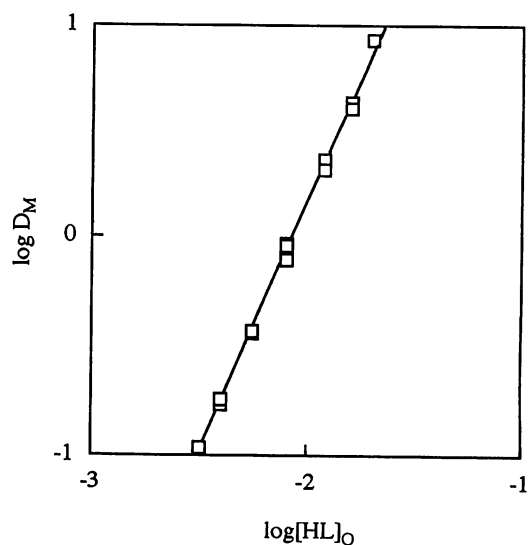


Fig. 8 Plots of $\log D_M$ against $\log [HL]_0$ for the extraction of Cu with DPPHA.
 $[\text{Cu}] = 2 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $\text{pH} = 3.33$

Table 1 Summary of equilibrium data for the extraction of Cobalt, Nickel and Copper ions with RPHA

metal ion and RPHA	Slope of log D_M vs. pH	Slope of log D_M vs. log[HL] ₀	pH _{1/2}	Extracted species	K_{ex}
Co					
OPHA	2.94	3.03	7.16	CoL ₃	-15.0
HDPHA	2.02	2.08	7.64	CoL ₂	-11.3
DPPHA	1.48	---	7.71	---	---
Ni					
OPHA	3.18	---	6.77	---	---
HDPHA	1.89	3.02	7.86	NiL ₂ (HL)	-8.82
DPPHA	0.99	---	8.93	---	---
Cu					
OPHA	2.07	2.28	2.92	CuL ₂	-1.48
HDPHA	1.91	2.01	2.9	CuL ₂	-1.52
DPPHA	1.98, 1.41	2.32	3.33	CuL ₂	-1.95

コバルト

OPHA によれば $n = 3$, $m = 0$ で ML_3 型が, HDPHA によれば $n = 2$, $m = 0$ となり ML_2 型が抽出される。DPPHA については m が不明である他, n も 1.5 と整数ではないため正確な錯体の組成を考察することはできない。半抽出 pH は, OPHA で 7.16, HDPHA では 7.64 であった。

実験ではコバルトを 2 価の状態では水相に加えたが, OPHA との錯形成の際には酸化数が 3 へと変化していると考えられる。コバルトは 2 価では 4 配位の 4 面体型あるいは 6 配位 8 面体型の構造をとり, 3 価では 6 配位 8 面体型構造となる。2 価コバルトが錯形成時に酸化されて 3 価となることは, 他の錯形成反応でもしばしばみられることである。OPHA では 4 面体型, 8 面体型のいずれの錯形成の可能性も考えられるが, 3 価であれば錯体の電荷はちょうど 0 となり, 有機相へと抽出されていくものと考えられる。

HDPHA との反応でも, 同様にコバルトの酸化

が起こると考えられるが, HDPHA では, 配位子のアルキル鎖が OPHA よりも長く, かつ 2 本に分岐しているため, 配位子どうしの立体障害がおり, 1 : 3 型の錯体構造をとることができず, 1 : 2 型になると考えられる。この場合, コバルトが 2 価で 4 配位の 4 面体型錯体であれば, 錯体の電荷は 0 であるが, 2 価の 6 配位構造をとるならば, コバルトの配位座が RPHA だけでは満たされないため, 別の配位子の寄与が必要となる。また 3 価の 6 配位では, 配位座および電荷の両方を満足させるために, 他の配位子や対イオンの寄与が必要となるが, この可能性は低いと考えられる。

ニッケル

半抽出 pH は 6.77 (OPHA), 7.86 (HDPHA), 8.96 (DPPHA) であった。OPHA については m が不明であるが, $n = 3$ であり, またニッケルの配位数が 6 であることから, OPHA だけでニッケルの配位座をすべて満たしているので m

$= 0$, すなわち ML_3 型錯体が生成していることがわかる。しかし、ニッケルはコバルトと異なり錯形成時の酸化はおこらないので、錯体が有機相に抽出される際の条件である電荷の中和のためには、何らかの対イオンの存在が必要と思われる。HDPHA では $n = 2$, $m = 1$ となり, $ML_2(HL)$ 型の自己付加錯体が抽出化学種であることがわかった。これは今回の一連の実験において確認された唯一の自己付加錯体である。この場合もニッケルの配位数 6 は, HDPHA だけでは満たされていないので, さらに中性の配位子が関与していると考えられる。DPPHA による抽出では, m については不明, また $n = 1$ であることから正確な錯体組成を考察することはできない。以上の実験事実をもとにして, RPHA による 2 価金属イオンの抽出における置換基の効果を考察すると次のようなことが考えられる。

抽出挙動に及ぼすアルキル鎖の効果

OPHA, HDPHA による抽出では pH vs. $\log D_M$ プロットは直線で, かつ金属イオンの電荷に等しい 2 あるいは 3 の傾きを示す。このことは(4)式の仮定条件を満たしていることを示唆している。これに対して DPPHA のプロットは, 銅の低 pH 側で 2, コバルトで 1.5, ニッケルでは 1 と他の RPHA と比べて小さく, また pH 増加に伴って傾きが減少し湾曲しているものもある。この原因としては 1 : 2 や 1 : 3 型以外の異なる組成比の錯体の生成が推測されるが, 別の要因も考えられる。すなわち DPPHA はアルキル鎖の分子量が小さいため, 他の RPHA と比較して疎水性が低く, 試薬や錯体の分配定数は小さいと考えられる。その結果, 水相中の生成錯体の濃度が無視できないほどに大きくなるため, 測定された分配比の領域では, (4)式の仮定条件が厳密には成立していないことが考えられる。このことは次のように説明される。

異なるアルキル鎖を導入した RPHA では, 試薬の分配定数 K_D はアルキル基の分子量増加にともなって増大するが, 酸解離定数 K_a の変化は小さいことが Haraguchi ら⁶⁾により報告されている。 K_a は置換基による I 効果の影響を受けるが, RPHA ではアルキル基の種類によらずほぼ一定であることから, 錯体の生成定数 β_n も 3 種類の RPHA についてほぼ同程度の値となることが予想される。銅の半抽出 pH の値は, OPHA および HDPHA では 2.9 であるのに対して, DPPHA で

は 3.3 とわずかに塩基性側にシフトしている。抽出定数 K_{ex} は(5)式に示すように, いくつかの定数項から表せるが, 3 種の RPHA で K_a , β_n がほぼ等しいとするならば K_{ex} の減少は K_D や K_{DM} の減少に起因することは明らかである。

また DPPHA は金属に配位する酸素原子のごく近傍に *tert*-ブチル基を有する。これは OPHA や HDPHA のアルキル基よりも分子量は小さいが, 連続する炭素-炭素結合数が少ないため, 結合軸での回転によってアルキル基がとりうる位置の自由度が小さい。そのため金属イオンに配位する際には, アルキル基どうしあるいはアルキル基と金属イオンとの衝突が起こる可能性が高く, また接近した場合には電子の反発により錯体の安定度は低くなることが考えられる。そのため OPHA や HDPHA よりも抽出率が低くなると考えられる。試薬の分配定数の対数^{1,7)}は, OPHA が 2.84, HDPHA は 4.00 と HDPHA の方が大きく抽出には有利である。これはアルキル基の分子量の差と考えられる。しかし HDPHA による抽出では, アルキル基の立体障害のために, 生成する錯体は 1 : 2 型のみとなる。金属イオンの種類によっては, RPHA だけで配位座を満たすことができないために, 他の配位子が必要であったり, 金属イオンの電荷に制限が生じてくる。また生成錯体の分配定数は, キレート試薬の分配定数の他に, 配位子の数にも正の相関を持つため, 配位子数が 3 となる OPHA 錯体と比較すると, HDPHA 錯体は同じ pH では低い抽出率を示すものと考えられる。以上のことから 3 種類の RPHA で金属を抽出した場合, 半抽出 pH は酸性側から OPHA, HDPHA, DPPHA の順となる。

金属イオンと RPHA との錯形成においては, 金属イオンの電荷およびイオン半径と RPHA の配位原子の電子密度の他, アルキル鎖による立体障害が生成錯体の安定度に影響すると考えられる。同じ RPHA で抽出を行った時, いずれの RPHA を用いても, 半抽出 pH は酸性側から銅, ニッケル, コバルトの順となり, これは Irving-Williams の系列に一致している。また半抽出 pH に注目すると, 各 RPHA での半抽出 pH の差はニッケル > コバルト > 銅の順となる。このことはイオン半径の差で説明できる。各金属の 2 価イオンの半径は, コバルト, ニッケル, 銅についてそれぞれ 0.72, 0.69, 0.72 Å である⁸⁾。イオン半径がコバルトより小さいニッケルでは, 配位子の立体障害の効果が, 錯体の安定度により大きく影響していると考

えられる。それに対して銅、コバルトのイオン半径はいずれもニッケルより大きく、錯形成の際に配位子どうしの距離が離れるため、立体障害発生の可能性の高いHDPHA、DPPHAを用いた場合でも、アルキル基に起因する抽出率の低下が少ないか、あるいは無かったものと考えられる。以上の考察をもとに実験事実を解釈すると次のようになる。

2価の銅イオンは4配位で、 ML_2 型の平面正方形錯体をつくる。2個の配位子の各々のアルキル基は空間的に十分離れるため、錯形成の際にはどのRPHAを用いた場合も、アルキル基どうしの接近や衝突は起こらないと考えられる。けれどもアルキル基の電子雲と金属イオンとの電荷との相互作用は生じ、その程度はOPHA < HDPHA < DPPHAの順になると考えられる。従って半抽出pHもOPHA < HDPHA < DPPHAとなるはずだが、HDPHAの分配定数がOPHAよりも大きいので、その分HDPHAでは抽出率が向上するため、結果として抽出率はOPHAとHDPHAではほぼ等しく、DPPHAではいくぶん低下すると考えられる。

コバルトはHDPHAと ML_2 型の錯形成をする。DPPHAともおそらく同じ型の錯形成を行っていると考えられる。コバルトのイオン半径は銅と同じであり、4面体、8面体構造のいずれでも、 ML_2 型であれば配位子どうしは十分離れるので、銅の場合と同じく、抽出率の差は試薬の分配定数および配位子中のアルキル基と金属イオンとの電荷の相互作用の程度で決まると考えられる。イオン半径が比較的大きいコバルトではHDPHAとDPPHAの半抽出pHの差は小さい。OPHAとは ML_3 型の錯体をつくるが、この場合コバルトは空気酸化などにより3価となっている。OPHAの分配定数はHDPHAのそれよりも小さいが、配位数が3とHDPHAの場合よりも多いため、錯体の分配定数は大きくなり、HDPHAよりも酸性側に半抽出pHがある。

ニッケルはコバルトと異なり、錯形成時に酸化されないが、OPHAとは ML_3 型の錯体をつくる。この抽出には対イオンの存在が不可欠と考えられるが、抽出化学種の正確な組成は不明である。ニッケルは銅、コバルトよりもイオン半径が小さいため、配位子のアルキル基どうしで、またアルキル基と金属イオンとの間での相互作用の影響が顕著に現れる。半抽出pHは、立体障害の程度が大きくなるOPHA < HDPHA < DPPHAの順となって

いる。

RPHAのアルキル基が、2価金属の抽出挙動に与える効果についての知見をまとめると、①配位子どうしの立体障害により、金属イオン：配位子の比を制御する効果、②配位原子の近傍にあるアルキル基の電子雲が金属イオンの電荷と静電的に影響することで錯体の安定度を変化させる効果、これは金属のイオン半径により異なってくる。さらに③アルキル基の分子量により、試薬および錯体の分配定数を増減させることも選択性制御に利用できると考えられる。

4. 結 語

抽出選択性に及ぼす置換基の効果を検討する目的で、異なるアルキル鎖を導入した3種の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、2価金属イオンであるコバルト、ニッケル、銅の四塩化炭素への溶媒抽出を行い、スロープアナリシス法により抽出化学種の組成を決定し、抽出挙動を調べた。

その結果、導入したアルキル基が抽出挙動に与える影響として、複数の錯体生成が可能な場合に、長鎖のアルキル基を導入することにより、配位子どうしで立体障害を起こさせて、特定の金属イオン：配位子の比の錯体を生成させうること、金属のイオン半径が適当であるときに、配位原子近傍の置換基の電子雲と金属イオンの電荷と静電的な相互作用が大きいことから、生成錯体の安定度を変化させうることがわかった。

5. 謝 辞

本研究に際し、実験の一部を担当してくれた、内田哲夫、菊池陽子、神野弥生、松田正樹、松田克洋の諸氏に対し、記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 藤井清志、齋藤徹、上舘民夫、渡辺寛人、原口謙策：苫小牧工業高等専門学校紀要第29号 p. 77, (1994)
- 2) 田中元治：「溶媒抽出の化学」p. 151, (1977) (共立出版)
- 3) T. Cecconie, M. Hojjatie and H. Freiser : Anal. Chim. Acta **193**, 247 (1987)
- 4) U. Priyadarshin and S. G. Tandon : J. Chem.

- Eng. Data **12**, 143 (1967)
- 5) F. A. Cotton, G. Wilkinson: 「基礎無機化学」
p. 126, (1982) (培風館)
- 6) K. Haraguchi, M. Nishida, A. Ayame, M.
Murozumi, T. Saitho and H. Watanabe: Anal. Sci.
5, 735 (1989)
- 7) K. Haraguchi, Y. Yamazaki, T. Saitho, T.
Kamidate and H. Watanabe: Anal. Sci. **6**, 877
(1990)
- 8) 今井弘: 「現代無機化学」, p. 66, (1988) (培
風館)

(平成6年11月30日受理)