

***N*-ベンゾイル-*N*-フェニルヒドロキシルアミンおよび *N*-アルキルカルボニル-*N*-フェニルヒドロキシルアミンへの 塩素置換基導入が銅およびコバルトの抽出挙動に及ぼす影響**

藤 井 清 志*・奥 田 弥 生**

Influence of Chloro substitution group for the Extraction of Copper and Cobalt with *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine and *N*-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine Derivatives

Kiyoshi FUJII and Yayoi OKUDA

要 旨

N-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine (RPHA) とその塩素置換誘導体, および *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (BPHA) の塩素置換誘導体を合成した。これらを抽出剤として水溶液中の銅およびコバルトイオンの四塩化炭素への溶媒抽出を行い, 塩素が金属イオンの抽出に及ぼす効果について検討した。

塩素を導入したPHA系キレート試薬による銅の抽出について, *N*-(3-Chlorodimethylpropanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (3-Cl-DPPHA) では, 半抽出pHが酸性側にシフトしたが, BPHA誘導体の *N*-(4-Chlorobenzoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (4-Cl-BPHA) および *N*-(2,4-Dichlorobenzoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (2,4-Cl-BPHA) では抽出挙動の変化は認められなかった。

銅はBPHA誘導体, RPHA誘導体のいずれともML₂型の錯体を形成することがわかった。コバルトは *N*-Dimethylpropanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (DPPHA) とは1:1および1:2型錯体を形成して抽出されるが, 3-Cl-DPPHAでは抽出されなかった。これはイオン半径の小さいコバルトとの錯形成で配位子内部に歪みが増加するのに加えて, 塩素による電子吸引効果により錯形成能が減少し, 錯体の安定度が著しく低下することが原因と考えられる。

Abstract

Two *N*-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine (RPHA) and two *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (BPHA) were synthesized from phenylhydroxylamine and alkyl acid chlorides. These were *N*-(4-Chlorobenzoyl)- (4-Cl-BPHA), *N*-(2,4-dichlorobenzoyl)- (2,4-Cl-BPHA), *N*-dimethylpropanoyl- (DPPHA) and *N*-(3-Chlorodimethylpropanoyl)-*N*-phenylhydroxylamine (3-Cl-DPPHA). BPHA and four synthesized PHAs were used to the extraction of copper and cobalt from aqueous solution to carbon tetrachloride. An effect of chloro substitution group on the extraction behavior was investigated.

Although pH_{1/2} of Cu-DPPHA extraction was shifted to acidic side with introducing of chloro group to the extractant, no influence was observed for the extraction of Cu-BPHA system. It was found that copper makes a ML₂ complex with both BPHA and RPHA derivatives. Cobalt was extracted as 1:1 and 1:2 chelate with DPPHA, but was not extracted with 3-Cl-DPPHA. Because of an -I effect with chloride reduce a electron density of coordination atom, 3-Cl-DPPHA does not make a stable complex with cobalt ion due to a large inner molecular distortion.

Key Words : Chloro group, *N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine, *N*-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine, Copper, Cobalt, Extraction

* 助教授 物質工学科

** 助 手 物質工学科

1. 緒 言

キレート系抽出試薬に適当な置換基を導入すると、金属イオンの抽出挙動が変化することが知られている。これは導入置換基の電子吸引あるいは電子供与効果により、配位原子の電子密度が変化するため、金属との錯生成定数が変化したり、解離可能な水素を有する試薬では酸解離定数が増減すること、さらに配位子の物理的なかさが増す場合、2個以上の配位子が錯形成に関与している時は配位子同士の接近が、また1:1型錯体でも配位子内の置換基間の接近による立体障害が起こりやすくなることなどが原因と考えられている¹⁾。

BPHAおよびRPHAとその誘導体は、種々の金属イオンと錯形成することが知られており²⁾³⁾⁴⁾、分析化学あるいは工業的に抽出剤として利用されることもあるが、ハロゲンを導入した誘導体による金属の抽出挙動については、まだ系統的な研究が十分にはなされていない。本報では、BPHAのベンゾイル基とRPHAのアルキルカルボニル基に塩素を導入した誘導体を合成し、これらを用いて水溶液中の銅およびコバルトを四塩化炭素に抽出し、その挙動から塩素の及ぼす効果を検討することとした。

2. 実 験

2. 1 装置と器具

試薬の赤外吸収スペクトルの測定には日本分光製A-102型を、紫外可視吸収スペクトルおよび吸光度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の石英セルを用いた。またpHの測定には東亜電波製HM-5S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、溶媒抽出用容

器には、テフロンシートをふたの内張りにした0.06dm³容のネジロガラス瓶を用い、振り混ぜにはTAIYO製SR-II型振とう機を使用した。

2. 2 試 薬

本報で用いた抽出試薬は、BPHA類として4-Cl-BPHA、2,4-Cl-BPHAおよびBPHAの3種類、RPHA類としてはDPPHAおよび3-Cl-DPPHAの2種類である。このうちBPHAについては同仁化学製をそのまま用いたが、その他は既報⁴⁾と同様にTandonらの方法⁵⁾により合成した(Fig.1)。合成したPHA類の融点(m.p.), UVスペクトルの極大吸収波長(λ_{Abs})およびモル吸光係数(ϵ)をTable 1に示す。いずれのPHAについてもIRスペクトルではカルボニル基と水酸基の吸収が、UVスペクトルではフェニル基による吸収が260nm付近に確認できたことから、目的物質が得られたものと判断した。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。

2. 3 抽出操作

抽出の一般的操作は次のように行った。すなわ

Table1 Physical properties for the synthesized Phenylhydroxylamine derivatives

	m. p.	λ_{Abs}	ϵ
4-Cl-BPHA	151~153	...	...
2,4-Cl-BPHA	154~157	...	...
DPPHA	~100	260	2650
3-Cl-DPPHA	119~122	260.7	9640

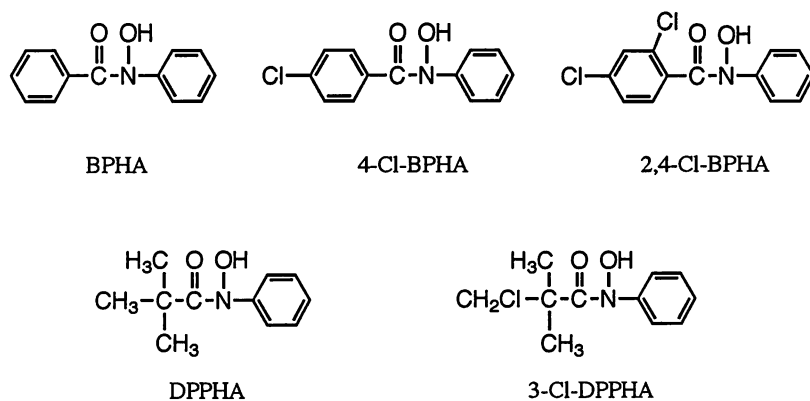


Fig.1 N-Benzoyl- and N-Alkylcarbonyl-N-phenylhydroxylamine derivatives

ち金属イオンを $2 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 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を調節した水溶液の 0.025 dm^3 をテフロンシール付 0.06 dm^3 ガラス容器にとり、これにBPHAを含む四塩化炭素溶液 0.025 dm^3 を加え、平衡に達するまで60分間振とうした (25°C)。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。また残りの水相のpHを測定し、抽出平衡時のpHとした。

3. 結果と考察

有機相中の試薬濃度 $[HL]_o$ を 10^{-2} M 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.2およびFig.3に、また最小二乗法により求めた回帰直線の傾きと半抽出pHをTable 2に示す。なお一定の水相pHにおける、金属分配比の有機相中の試薬濃度に対する依存性を測定していないため、これらの結果だけからは抽出化学種の組成を正確に知ることはできない。しかし、コバルトは2価、3価とも6配位であるから、コバルトと2座配位子のDPPHAとの錯体では、すべての配位座が抽出試薬で占られていることは明らかである。すなわち抽出化学種は ML_3 型錯体であると推定される。また実験結果からは銅と配位子とが1 : 2で錯形成していることがわかるが、銅錯体はJahn-Teller効果によりZ軸方向に伸びた8面体型となるため、axialの配位位置に対しては配位原子間距離が適合せず、2個の配位子はtrans配座をとると考えられる。以上から各金属イオンの抽出化学種はTable 2に示すように推定される。

Table2 Equilibrium data for the extraction of Copper and Cobalt with Phenylhydroxylamine derivatives

	Slope of $\log D_M$ vs. pH	$pH_{1/2}$	Extracted species
Cu			
BPHA	1.92	2.83	CuL_2
4-Cl-BPHA	1.90		CuL_2
2,4-Cl-BPHA	1.92	2.81	CuL_2
DPPHA	1.98	3.33	CuL_2
3-Cl-DPPHA	1.90	3.06	CuL_2
Co			
DPPHA	1.48	7.71	$CoL_2?$
3-Cl-DPPHA	...	...	

3. 1 BPHA系試薬による銅の抽出

BPHA, 4-Cl-BPHAおよび2,4-Cl-BPHAにより銅の抽出を行った。いずれのBPHA誘導体の場合も $\log D_M$ vs. pHプロットの傾きはほぼ2となり、またBPHAと2,4-Cl-BPHAとでは半抽出pHも一致することがわかった。しか4-Cl-BPHAでは試薬濃度 10^{-2} M で60分間振盪したところ、四塩化炭素相に白濁が生じ、分配比のプロットは他の

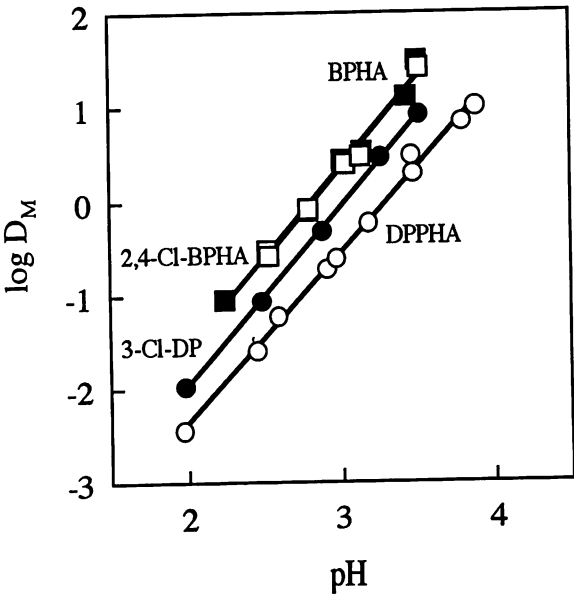


Fig.2 Plots of $\log D_M$ against pH for the extraction of Copper with BPHA and DPPHA derivatives $[Cu]=10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $[HL]_o=10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ $\mu=0.1(\text{NaNO}_3)$

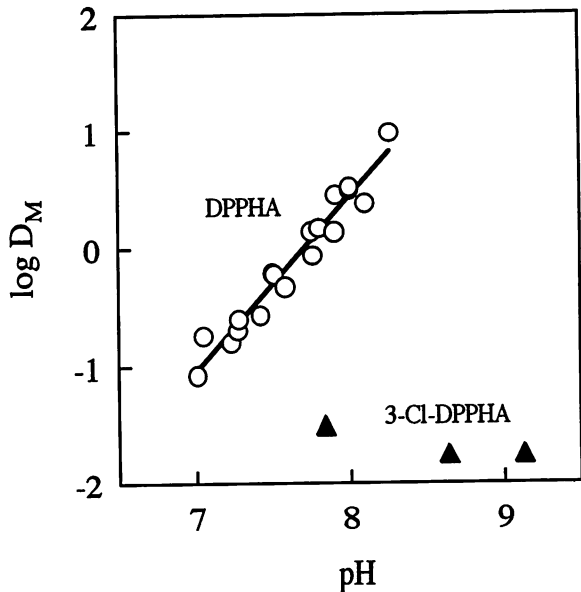


Fig.3 Plots of $\log D_M$ against pH for the extraction of Cobalt with DPPHA derivatives $[Co]=10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$, $[HL]_o=10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ $\mu=0.1(\text{NaNO}_3)$

BPHA類よりも酸性側に偏った。試薬濃度が低い場合、この現象が起こらなかったことから、4-Cl-BPHAの溶解度が他のPHAよりも小さいため、比較的濃厚な塩の水溶液と接触することにより析出したものと考えられる。このため4-Cl-BPHAについては他の試薬と同じ試薬濃度での結果が得られなかったが、銅と1:2型の錯体を生成することは確認できた。以上よりベンゾイル基に導入した塩素は、試薬の酸解離定数や錯体の生成定数には明確な影響を与えないことがわかった。

なおBPHAや2,4-Cl-BPHAと4-Cl-BPHAとでは、本来半抽出pHが違わないと仮定すると、Fig.2での4-Cl-BPHAと他のBPHA類との半抽出pHの差は、有機相中の試薬濃度[HL]_oの違いによるものと考えられる。よって白濁が生じた際の試薬濃度[HL]_oは $5.0 \times 10^{-3} \text{M}$ と推算できる。これは25℃での見かけの溶解度とみなせる。

3. 2 RPHA系試薬による銅およびコバルトの抽出

3-Cl-DPPHAおよびDPPHAにより銅とコバルトの抽出を試みた。銅については何れを抽出試薬とした場合も、logD_Mvs. pHプロットの傾きはほぼ2となったが、3-Cl-DPPHAによればDPPHAよりも0.3pHほど酸性側から抽出された。コバルトについては、DPPHAでは抽出できるのに対して、3-Cl-DPPHAを用いた場合は、まったく抽出できなかった。なおDPPHAでのlogD_Mvs. pHプロットの傾きは1.48であり、整数に近い値とはならなかった。コバルトは2価および3価のいずれの酸化状態でも配位数は6で正八面体型構造をとり、2座配位子とは一般にML₂あるいはML₃型錯体を生成するはずである。しかしDPPHAによる抽出のプロットの傾きからは、1:1型と1:2型とがほぼ等量ずつ生成していると推定される。電荷の中和と配位数の充足が有機相に抽出されるための条件であるから、1:1型錯体はさらに溶液中のアニオンとイオン対を形成していると考えられる。また1:2型錯体は、コバルトが2価ならばそのまま抽出されるが、コバルトは空気酸化を受けやすく、錯体中では3価になることが考えられる。この場合も1:1型同様にイオン対形成の可能性があるが、本報の実験結果からだけでは確認できない。

1:3型錯体の生成が認められないのは、分岐鎖を持つDPPHAでは、コバルトと錯形成する際に配位子のアルキル鎖が相互に接近するので、これが立体障害を引き起こすためと考えられる⁶⁾。

3-Cl-DPPHAを抽出試薬としても、DPPHAと同様に1:1型と1:2型の錯形成をする可能性が考えられるが、抽出可能な錯体が生成していないことは実験結果の示すとおりである。この理由は次節で考察する。

3. 3 塩素導入が抽出におよぼす影響

水相中の金属イオンMⁿ⁺をキレート試薬HL_o。(添字の_oは有機相中の化学種であることを示す)で抽出する反応(1)の平衡定数(K_{ex}:抽出定数)は(2)式のように表される。



$$K_{\text{ex}} = \frac{K_D K_a^n \beta_n}{K_{D_n}} \cdots \cdots \cdots (2)$$

ここでK_D、K_{D_n}は試薬および錯体の分配定数、またK_aは試薬の酸解離定数、β_nは金属キレートの生成定数である。

いま抽出試薬内のアルキル基に塩素を導入すると、塩素による電子吸引効果がC-C結合を通じて配位原子である酸素の電子密度を低下させることになる(-I効果)。その結果、酸解離定数K_aは増大するが錯体の生成定数β_nは減少する。これらは抽出定数K_{ex}の値の増減について逆の傾向を示すが、(2)式においてK_aは抽出定数にはn次で影響するのに対しβ_nでは1次である。電子吸引効果が酸解離と錯形成に対して同程度に寄与するならば、全体として抽出定数は増大することとなり、見かけ上、半抽出pHが酸性側にシフトすると考えられる。

DPPHAおよび3-Cl-DPPHAによる銅の抽出挙動を比較すると、3-Cl-DPPHAでは半抽出pHが0.3だけ酸性側にシフトしている。DPPHAと3-Cl-DPPHAでは試薬全体の構造に大きな差異はない。よって試薬および錯体の分配定数はほぼ同じとなるはずであり、また銅錯体では配位子同士が接近することはないので、塩素原子の存在に起因する立体障害も生じないと考えられる。従って半抽出pHの差は塩素による電子吸引効果のみにより試薬の抽出定数が増大していることがわかった。しかし電子吸引効果が酸解離と錯形成反応に対してどの程度ずつ寄与しているかを知ることにはできない。

次にDPPHAと3-Cl-DPPHAによるコバルトの抽出挙動の差について考察する。BPHA類およびRPHA類はO,O配位で錯形成するが、配位結合の際にはO-O間の距離を金属イオンと適合するために分子内に歪みが生じる。これは生成錯体の

安定度決定の一因となる。イオン半径は銅(II)の0.72 Åと比較してコバルト(III)では0.61 Åと小さい⁷⁾。遊離状態のDPPHAのO-O間距離は分子軌道法によれば約2.7 Å⁸⁾であるが、この差が銅の場合よりも大きくなることが考えられる。さらに塩素を導入した3-Cl-DPPHAでは、-I効果のために酸素原子上の電子密度が低下して金属イオンと酸素との結合が弱くなり、分子の歪みエネルギーの方がまさるため錯体が生成しないものと考えられる。

BPHA類では塩素導入による銅イオンの抽出挙動の差は見いだされなかった。DPPHAの項でも述べたように、2座配位子と銅の錯体では配位子同士はtrans配座をとるので立体障害は起こらない。いずれも1:2型の錯形成をしており、半抽出pHに差が無いことから、2,4-Cl-BPHAでは-I効果が現れていないことがわかった。フェニル基に電子供与性のメチル基を導入した場合、フェニル基の*o*-, *p*-位の電子密度を増大させることが知られているが、フェニル基に隣接する他の原子の電子密度にまで影響を及ぼさないことがわかった。すなわち不飽和系に導入した置換基による電子供与や、吸引の効果は共鳴構造をとる範囲のみに働くこととなる。ベンゾイル基への電子吸引性基の導入で、酸解離定数や錯形成定数を制御することはできないが、BPHA系では配位原子のごく近傍まで置換基が接近する可能性があるので、錯形成における配位子同士の立体障害だけではなく、金属イオンと置換基との静電的相互作用による安定度定数の制御が期待できる。この場合、酸解離への影響が無いので解析が容易になるとも考えられる。

4. ま と め

PHA系の抽出試薬に金属の抽出挙動を変化させる目的で電子吸引性の塩素を導入する場合、BPHA系のベンゾイル基に導入する場合と、RPHA系のアルキルカルボニル基に導入する場合

合とでは異なる効果が起こることがわかった。ベンゾイル基では電子吸引効果はフェニル環内に留まるので、もっぱら錯形成時の立体障害や金属イオンとの静電的相互作用が起こるのに対して、アルキルカルボニル基では-I効果が伝播して配位原子上の電子密度を低下させるため、試薬の酸解離定数や錯形成能までも影響を受けることとなる。適当な金属に対して選択性を持った抽出試薬を設計する上で以上の知見が利用できると考えられる。

謝 辞

本研究に際し、実験の一部を担当してくれた松田正樹、定國広宣および片岡清輝の諸氏に対し記して感謝の意を表する。

参 考 文 献

- 1) 赤岩英夫:「抽出分離分析法」p.49,(1975)(講談社)
- 2) A.K.Majumdar:“N-Benzoylphenyl hydroxylamine and its analogues”(1972)(Pergamon Press N. Y.)
- 3) F. Baroncelli, G. Grossi and G. Gasparini: Proc. ISEC 77, CIM Special Vol.21, p.640, (1977)
- 4) 藤井清志, 斎藤徹, 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)
- 5) U. Priyadarshin and S. G. Tandon: J. Chem. Eng. Data 12, 143(1967)
- 6) 藤井清志, 奥田弥生: 苫小牧工業高等専門学校紀要第30号 p.57,(1995)
- 7) 今井弘:「現代無機化学」, p.66,(1988)(培風館)
- 8) 檜村奈生: 苫小牧工業高等専門学校準学士論文(1996)

(平成7年11月28日受理)

