

ハロゲン置換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ニッケルの溶媒抽出

藤 井 清 志*, 奥 田 弥 生**

Extraction of Nickel ion with Halogen substituted alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine

Kiyoshi FUJII and Yayoi OKUDA

要旨

N-Pentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (PPHA) とそのハロゲン置換誘導体である *N*-5-Chloropentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (5Cl-PPHA) および *N*-5-Bromopentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (5Br-PPHA) を合成し、それらを抽出剤として水溶液中のニッケルイオンの四塩化炭素への溶媒抽出を行い、ハロゲン置換基が金属イオンの抽出に及ぼす効果について検討した。

半抽出 pH は 5Cl-PPHA で 6.60, 5Br-PPHA では 6.39 と、いずれを用いた場合も PPHA の 6.95 よりも小さく、より酸性側からニッケルが抽出できることがわかった。抽出挙動の違いは、ハロゲンの電子吸引効果によるものではなく、極性の増大による試薬および錯体の四塩化炭素への溶解度の低下と分子容の増大により分配定数が増えるためと考えられる。

Abstract

N-Pentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (PPHA) and its halogen substituted derivatives, *N*-5-Chloropentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (5Cl-PPHA) and *N*-5-Bromopentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (5Br-PPHA) were synthesized for use in nickel extraction. The distribution ratio for nickel between aqueous and carbon tetrachloride phases was examined as a function of pH. From the result of $\log D_M$ vs. pH plots, the form of extracted species were estimated as ML_2 , or $ML_2(HL)$, which seems to be same as the form of the complex with *N*-Hexyldecanoyl-*N*-phenylhydroxylamine(HDPHA). The $pH_{1/2}$ of nickel were 6.39, 6.60 and 6.95 for 5Br-PPHA, 5Cl-PPHA and PPHA respectively. Halogen substituted PPHA can extract nickel at lower pH compare to PPHA.

It seems that a difference of extraction behavior is due to a change of K_D , is not for -I effect of halogen. Change of K_D is caused not only by increasing of molar volume but also for decreasing of solubility in carbon tetrachloride.

Key Words : Halogen, *N*-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine, Nickel, Extraction, *N*-Pentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine, *N*-5-Chloropentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine, *N*-5-Bromopentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine

1. 緒 言

キレート系抽出試薬に塩素などのハロゲンを導入すると、分子容が変わるため試薬や錯体の分配定数が増える。またハロゲンは電気陰性度が大きいので、電子吸引効果により配位原子の電子密度を低下させ、その結果、試薬の酸解離定数や錯

生成定数が増える。あるいはハロゲンの原子半径が水素のそれよりも大きいことから、金属イオンに配位する際に配位子どうしが反発することで抽出挙動に影響があることが知られている。*N*-Benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine(BPHA) および第 3 級アルキル基を有する *N*-Alkylcarbonyl-*N*-phenylhydroxylamine(RPHA) に塩素を導入した例については先に報告したが¹⁾、直鎖のアルキル基を持つ RPHA についての研究例は少ない。

本報では 3 種類の RPHA すなわち、*N*-Pentanoyl

* 助教授 物質工学科

** 助 手 物質工学科

-*N*-phenylhydroxylamine(PPHA), *N*-5-Chloropentanoyl -*N*-phenylhydroxylamine(5Cl-PPHA) および *N*-5-Bromopentanoyl-*N*-phenylhydroxylamine (5Br-PPHA) を合成し、これらによりニッケルイオンを抽出し、塩素の導入が抽出挙動に与える影響について考察することとした。

2. 実 験

2. 1 装置と器具

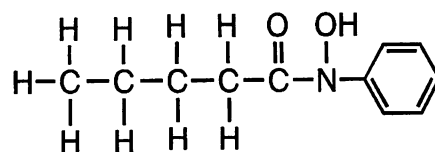
試薬の赤外吸収スペクトルの測定には日本分光製 A-102 型を、紫外可視吸収スペクトルおよび吸光度の測定には日立製作所製 556 型二波長分光光度計と、光路長 10mm の石英セルを用いた。また pH の測定には東亜電波製 HM-5S 型 pH メーターを用いた。金属濃度の定量には Varian Tec-tron 製 AA-400 型原子吸光光度計を用い、溶媒抽出用容器にはテフロンシートをふたの内張りにした 0.06dm³ 容のネジ口ガラス瓶を用い、振り混ぜには TAIYO 製 SR-II 型振とう機を使用した。

2. 2 試 薬

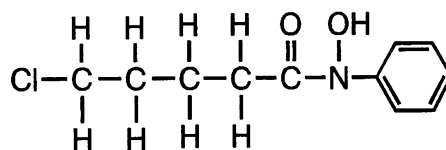
本報で用いた 3 種類の RPHA 類 (Fig. 1) は既報¹⁾と同様に Tandon らの方法²⁾により合成した。合成した PHA 類の融点 (m.p.) および収率を Table 1 に示す。いずれの RPHA についても IR スペクトルではカルボニル基と水酸基の吸収が、UV スペクトルではフェニル基による吸収が 260nm 付近に確認できたことから目的物質が得られたものと判断した。なお PPHA および 5Cl-PPHA 合成の収率は、他の RPHA の場合とほぼ同様の収率であったが、5Br-PPHA では 40% 程度と低かった。ニッケル標準溶液は関東化学製の原子吸光分析用標準溶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。

Table 1 Melting point and Recovery for the synthesized PPHA derivatives

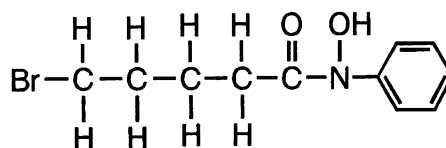
	m.p./℃	Recovery %
PPHA	71	79
5Cl-PPHA	77	75
5Br-PPHA	79~82	43



PPHA



5Cl-PPHA



5Br-PPHA

Fig.1 PPHA and its halogenated derivatives

2. 3 抽出操作

ニッケルイオンを $1.7 \times 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$ 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 をテフロンシート付 0.06 dm^3 ガラス容器にとり、これに RPHA 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ニッケル濃度を測定し、物質収支から有機相中の濃度を計算してニッケルの分配比 D_M を求めた。また残りの水相の pH を測定し、これを抽出平衡時の pH とした。

なお、5Cl-PPHA および 5Br-PPHA は溶媒である四塩化炭素への溶解度が PPHA よりも低いいため、試薬濃度を $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ として抽出を行った。有機相中の試薬濃度の大小は金属の分配比を直接左右するので、PPHA や他の RPHA と抽出挙動を比較する場合は、次節の式 (5) で試薬濃度 $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ の場合に換算した分配比を算出して用いることにした。

3. 結果と考察

3. 1 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式(1)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。



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。

$$K_{ex} = \frac{[ML_n(HL)_{m,o}][H^+]^n}{[M^{n+}][HL]_o^{(m+n)}} \quad \cdots(2)$$

これは抽出にかかわる種々の反応の平衡定数で表すことができる。すなわち、

$$K_{ex} = \frac{K_D K_a^n \beta_n}{K_{D_M}^{n+}} \quad \cdots(3)$$

ここで K_a は試薬の酸解離定数、 K_D と K_{D_M} は試薬および錯体の分配定数、 β_n は錯体の全生成定数である。また金属の分配比 D_M は、仮定から(4)式のように定義される。

$$D_M = \frac{[ML_n(HL)_{m,o}]}{[M^{n+}]} \quad \cdots(4)$$

式(2), (4)から

$$\log D_M = \log K_{ex} + (m+n) \log [HL]_o + npH \quad \cdots(5)$$

有機相中の試薬濃度を一定に保ち、種々の pH における金属の分配比をプロットすると、仮定が成り立つ範囲ではプロットは右上がりの直線となり、その傾きから n の値が求められる。

また分配比は式(2), (3)および(4)より次のように表すことができ、

$$D_M = K_{ex} \frac{[HL]_o^n}{[H^+]^n} = \frac{K_D K_a^n \beta_n}{K_D^{n+}} \frac{[HL]_o^n}{[H^+]^n} \quad \cdots(6)$$

この式より錯体の分配を支配する各反応についての考察を行うことができる。

3. 2 ハロゲン導入が試薬の溶解度に及ぼす影響

5Cl-PPHA および 5Br-PPHA の四塩化炭素への溶解度は、ハロゲンを含まない PPHA に比較して低く、25℃では $1 \times 10^{-2} M$ の濃度の溶液は調製できなかった。ハロゲンを導入することで、試

薬の有機相への溶解度が低下する現象は 4Cl-BPHA¹⁾でもみられる。これはハロゲンを導入することによって試薬の極性が高まり、無極性の溶媒である四塩化炭素に対する親和性が低下したことが原因と考えられる。水相に対する溶解度の変化は本実験を通じては観察されないが、有機相の場合とは逆に溶解度は高まると予想される。錯体の溶解度も試薬のそれと同様の傾向を示すはずであり、従って極性変化の観点からは、ハロゲン導入は試薬および錯体の分配定数を低下させると考えられる。

正則溶液論によれば、分配定数は溶媒および溶質のモル容と溶解パラメーターから予測することができる。金属錯体についてのパラメーターは不明であるが、いくつかの置換基については分配定数に及ぼす効果が求められている。置換基導入前後の分配定数の比の対数値は、塩素で 0.39、臭素では 0.60⁴⁾であり、ハロゲンを導入した試薬の K_D はいずれも大きくなると予想され、分子容変化からは先に示した溶解度の低下による分配定数の減少とは逆の結果が導かれる。

試薬と錯体の分配定数の間には、金属イオンの種類を問わず、一般に次のような関係が成り立つ。

$$\log K_{D_M} \cong n \log K_D \quad \cdots(7)$$

この関係を式(6)に代入すると

$D_M \cong K_a^n [HL]_o^n / [H^+]^n$ となり、分配定数の変化は分配比にはあまり影響を及ぼさないともいえる。しかしジチゾンによる金属イオンの抽出 pH 範囲が溶媒によって異なる例³⁾のように、実際の系では式(7)の関係が厳密には成り立たない。本報の系では溶媒に対する親和性の増減は、抽出定数に影響していると考えられる。

3. 3 PPHA およびその誘導体によるニッケルの抽出

有機相中の試薬濃度 $[HL]$ が $1 \times 10^{-2} M$ となるようにして種々の pH で抽出を行い、ニッケルの分配比 D_M の対数値を pH に対してプロットした結果を Fig.2 に、また PPHA 系誘導体を含む種々の RPHA によるニッケルの分配比のプロットについて、最小二乗法により回帰直線の傾き (n) と半抽出 pH ($pH_{1/2}$) を求めた結果を Table2 に示す。

本報で用いた PPHA およびそのハロゲン誘導体では、 n はいずれの場合もおおよそ 2 となり、金属：配位子イオンの比が HD-PHA の場合と同

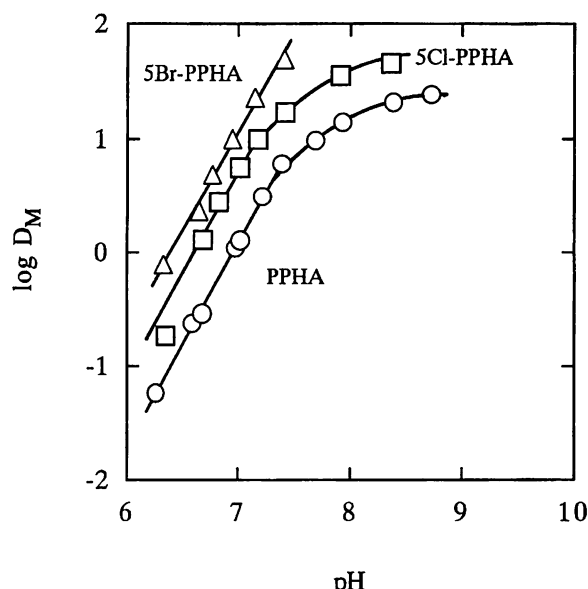


Fig.2 $\log D_M$ vs. pH plots for the extraction of Nickel with PPHA derivatives and CCl_4
 $[\text{Ni}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-5} \text{M}$, $\mu = 0.1 (\text{NaNO}_3)$
 $[\text{HL}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{M}$

じく 1 : 2 であることがわかる。ニッケルは一般に 6 配位の正八面体構造をとるから、2 座配位子の PPHA との錯体では配位数 6 のうち 4 箇所だけが PPHA イオンで占められていることになる。またニッケルイオンの電荷が、2 個の PPHA イオンでちょうど中和されることと併せると、抽出化学種の形成には何らかの中性配位子が関与していることが予想される。しかし有機相中の試薬濃度に対する分配比の依存性を測定していないため、以上の結果だけからでは抽出化学種の組成を正確に知ることはできない。

Table 2 Equilibrium data for the extraction of Nickel with RPHA derivatives

	n	$\text{pH}_{1/2}$	Extracted species
PPHA	1.92	6.94	
5Cl-PPHA	1.90	6.64	
5Br-PPHA	1.92	6.38	
OPHA*	3.18	6.77	NiL_3
HDPHA	1.89	7.86	$\text{NiL}_2(\text{HL})$
DPPHA	0.99	8.93	

n : Slope of $\log D_M$ vs. pH plot,

$\text{pH}_{1/2}$: pH of half extraction

OPHA : *N*-Octanoyl-*N*-phenylhydroxylamine

HDPHA : *N*-Hexyldecanoyl-*N*-phenylhydroxylamine

DPPHA : *N*-Dimethylpropanoyl-*N*-phenylhydroxylamine

*OPHAについてはHDPHAと同じく $\text{NiL}_2(\text{HL})$ が抽出されているとの報告⁵⁾もある。

3. 4 ハロゲン導入がニッケルの抽出におよぼす影響

半抽出 pH の値より、ハロゲンを導入した誘導体の方が PPHA よりも酸性側からニッケルを抽出できることがわかるが、その原因としては次の二つの解釈が考えられる。ひとつは 3. 2 に示したように、ハロゲン置換により試薬および錯体の分配定数が変化するためである。

Fig.2では $\log D_M$ vs. pH プロットが高 pH 側で曲がり、分配比が飽和する傾向が見られる。Haraguchi ら⁵⁾による RPHA についての系統的な研究によれば、PPHA は OPHA 等と比較してアルキル鎖が短いため、疎水性はそれほど高くない。その結果、錯体の分配定数もあまり大きくならないと考えられる。PPHA および 5Cl-PPHA では分配比飽和の傾向は明かであるが、5Br-PPHA を用いた場合、 $\log D_M$ は 2 以上にまで達し、飽和傾向も他の 2 試薬に比べて幾分緩やかである。飽和領域での $\log D_M$ の値は、PPHA < 5Cl-PPHA < 5Br-PPHA の順に大きくなっており、これは半抽出 pH の酸性側へのシフトの順と一致する。水相中の金属キレートの濃度が、フリーの金属イオン濃度に対して無視できなくなり、式(4)の仮定条件が崩れると分配比は飽和し始め、金属キレートの分配定数の値に漸近する。飽和領域での $\log D_M$ の値が PPHA より大きいことから、ハロゲン置換 PPHA ではキレートおよびその母体となる試薬の分配定数が PPHA のそれよりも大きいことがわかる。前節で述べたとおり正則溶液論によれば、Cl 置換より Br 置換の方が分配定数の増加率は大きい。分子容増加の効果が分配比プロットを上方にシフトさせているならば、式(3)においては試薬よりも錯体の分配定数の影響の方が大きいことになる。

もう一つの解釈はハロゲンの電子吸引効果による配位原子上の電子密度の低下が、試薬の酸解離定数の増大および試薬の錯生成定数の減少を引き起こすことによる。これらは抽出定数の増減にそれぞれ逆の影響を与えるが、式(3)に示されるとおり、 K_a については n 次、 β_n では 1 次であるから総合的には抽出定数が増大するためと考えられる。

ハロゲンによる電子吸引効果は 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が、5Cl-PPHA および 5Br-PPHA ではハロゲンと配位原子との距離が炭素数で 5 と大きいため、その効果はさほど顕著には現れないとも考えられる。

電子吸引効果は錯体の分配定数には影響せず、

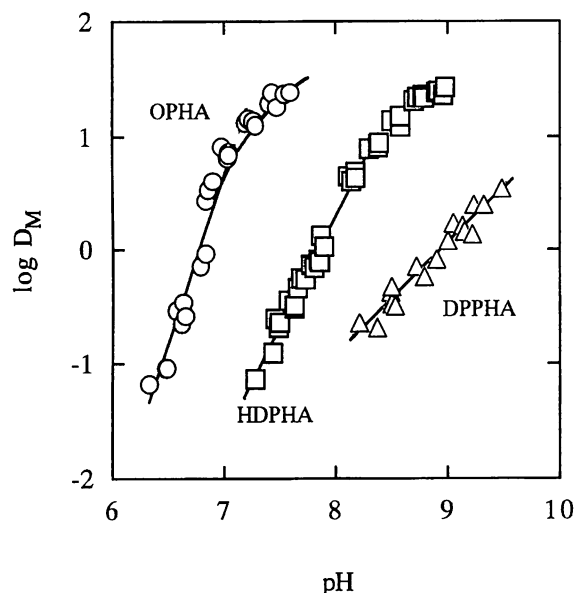


Fig.3 $\log D_M$ vs. pH plots for the extraction of Nickel with RPHA derivatives and CCl_4
 $[\text{Ni}^{2+}] = 1.7 \times 10^{-5} \text{M}$, $\mu = 0.1 (\text{NaNO}_3)$
 $[\text{HL}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{M}$

金属の分配比のプロットは見かけ上横軸方向に移動するだけで、高 pH 側での分配比の飽和値は変化しないと考えられる。以上の実験結果から、ハロゲン導入が PPHA によるニッケルの抽出挙動に対して及ぼす影響としては、分配定数を変化させる効果が主であると考えるのが妥当である。

他の RPHA を用いて、ニッケルを抽出⁶⁾した場合の $\log D_M$ vs. pH プロットを Fig.3 に示す。Fig.2 の結果をこれらのプロットと比較すると、ハロゲンの有無にかかわらず PPHA およびその誘導体は、OPHA とほぼ同様の pH 域からニッケルを抽出できることがわかる。既報⁶⁾で述べたとおり、OPHA、HDPHA および DPPHA によるニッケルの抽出ではアルキル鎖の長さおよび分岐数が抽出化学種の組成を決定していると考えられる。この考えにもとづけば、PPHA を含めた RPHA によるニッケルイオンの抽出挙動は次のように解釈できる。

すなわち直鎖の OPHA では錯形成の際に配位子同士の反発がほとんど起こらず、もっとも安定な錯体をつくる。OPHA よりも鎖長が長く、かつ分岐している HDPHA では配位子同士の反発や衝突のため、RPHA イオンは trans 位にのみ配位することとなり、抽出化学種には水分子などの他の配位子が含まれるため、半抽出 pH はアルカリ側にシフトする。この現象は第三級アルキル鎖を有する DPPHA ではさらに著しいと考えら

れる。

アルキル鎖が OPHA と同様に直鎖で、しかもより短い PPHA 系では配位子同士の反発は起こらず、OPHA と同様な構造の錯体構造をとるものと予想される。アルキル鎖長が異なる RPHA は、試薬の分配定数は異なるが酸解離定数はほぼ等しいことが知られており⁵⁾、PPHA と OPHA とでは半抽出 pH はほぼ等しいけれども、錯体の分配比の飽和値は OPHA の方が大きいのはこのためである。今回の実験では PPHA にハロゲンを導入することで半抽出 pH をより酸性にできることと共に、分配比の飽和値も改善できることがわかった。錯体の基本的な構造を変化させずに、抽出能を高める方法としてハロゲンの導入は大変効果的であるといえる。しかし、有機溶媒への試薬溶解度が減少するため、Loading capacity が低下することが欠点である。より長鎖の RPHA に導入することで、幾分ともこの欠点が解消できるかも知れない。

4. ま と め

PPHA へのハロゲン導入がニッケルの抽出挙動に与える影響について考察した。配位原子よりも炭素数で 5 離れた位置に塩素あるいは臭素を導入した場合、ハロゲンによる電子吸引効果は明確ではなく、むしろ溶媒への親和力の変化や分子容の変化による試薬や錯体の分配定数の増減の効果が顕著であることがわかった。基本となるアルキル鎖が炭素数 4 と比較的短い場合は、ハロゲンを導入しても錯形成の際の配位子同士の反発なども変わらないため、抽出化学種の構造は同じであり、おそらく金属の分離係数などにも影響は現れないと考えられる。すなわち単純に抽出能を向上させることができる。しかし、Loading capacity が低下するため工業的抽出剤とするためには有機相への溶解度がさらに大きい試薬を母体とすることが必要である。抽出試薬を設計する上で、以上の知見が利用できると思われる。

謝 辞

本研究に際して、実験の一部を担当してくれた那須広樹氏（工業化学科 28 期）に対し記して感謝の意を表する。

参考文献

- 1) 藤井清志, 奥田弥生: 苫小牧工業高等専門学校紀要第31号 73, (1996)
- 2) U. Priyadarshin and S. G. Tandon: J. Chem. Eng. Data **12**, 143 (1967)
- 3) 赤岩英夫: 「抽出分離分析法」 p.73, (1975) (講談社)
- 4) 田中元治: 「溶媒抽出の化学」 p.152, (1977) (共立出版)
- 5) K. Haraguchi et.al.: Anal. Sci. **5**, 735(1989)
- 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 57, (1995)

(平成8年11月27日受理)