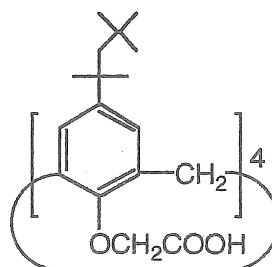


9 6 1 4 塩類の添加効果を利用したカリックスアレーン化合物の金属選択性の制御と新規分離システムの開発

助成研究者：井上 勝利(佐賀大学 理工学部)
 共同研究者：大渡 啓介(佐賀大学 理工学部)

優れたイオノホアとして知られるカリックスアレーンを抽出分離剤として利用し、ホストのカリックスアレーン化合物とゲストである様々な金属イオンとの錯形成に及ぼす塩類の添加効果について検討した。右に実験に用いた抽出剤の構造式を示す。



抽出剤の構造式

カリックス[4]アレーン誘導体によるLi,Na,Kの抽出を行った結果、Naを著しく選択的に抽出し、その際に2個のNaを同時に抽出することが明らかとなった。これは、[4]アレーン誘導体に特有のアルカリ金属イオンに対する抽出挙動であった。

次にこれら3種のアルカリ金属添加系において希土類金属イオンの抽出を行った。カリックス[4]アレーン誘導体によるアルカリ金属添加系における希土類配列と半値pHの関係を図1に示す。カリックス[4]アレーン誘導体によるNa添加系のみ、抽出領域・選択性共に劇的に向上することが分かった。これは、カリックス[4]アレーン誘導体がNaと希土類を共抽出するためであると考えられる。

さらにカリックス[4]アレーン誘導体によるNa添加・無添加系における銅イオンの抽出を行った。図2にカリックス[4]アレーン誘導体によるNa添加・無添加系における銅イオンの分配比に及ぼすpHの影響を示す。この結果、Naを添加することにより銅イオンの抽出が促進されることが明らかとなった。

カリックス[4]アレーン誘導体を抽出剤として用いると、ナトリウムイオンの添加のみによって抽出性能や金属イオンの選択性を制御することが可能であり、溶媒抽出における新たな技術の開発に成功したと思われる。

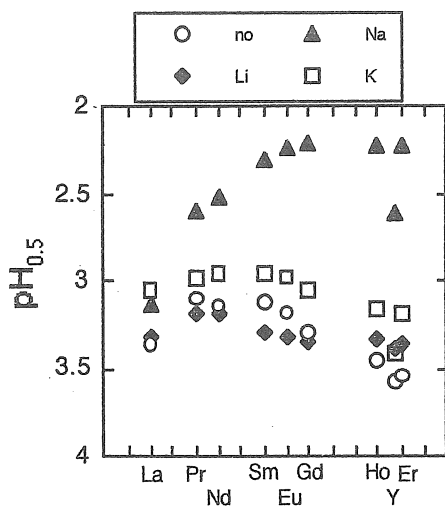


図1 希土類配列と半値pHの関係

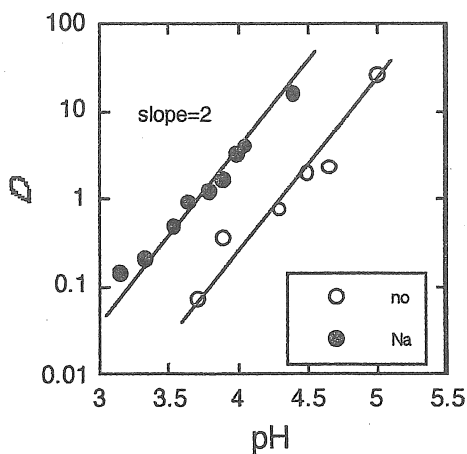


図2 銅イオンの分配比に及ぼすpHの影響

9 6 1 4 塩類の添加効果を利用したカリックスアレーン化合物の金属選択性の制御と新規分離システムの開発

助成研究者：井上 勝利 (佐賀大学 理工学部)

共同研究者：大渡 啓介 (佐賀大学 理工学部)

1. 研究目的

カリックスアレーンはフェノールとホルムアルデヒドの縮合反応によって得られるオリゴマーであるが、大量合成がGutscheらによって報告されて以来、化学者達の注目を集めるようになった。カリックスアレーンは環状化合物であり、分子中央に空孔を有するため、シクロデキストリンやクラウンエーテルと同様、ホスト分子として期待され、「第3の包接化合物」と呼ばれている。¹⁾カリックスアレーンの主な特長として、①環の大きさが種々異なるものが利用できる、②反応性の高いフェノール性の水酸基を有する、③リジッドな環構造を有する、などが挙げられる。これらの優れた特長のため、これまでに分子認識やイオン認識の分野において数多くの研究がなされてきた。筆者らもカリックスアレーンのイオン認識特性に着目し、金属イオンのための抽出剤としての利用に関する研究を行ってきた。抽出剤として利用する際の特長として、上記の①、②、③に加え、多座の配位子であるためにキレート効果による抽出能力の向上が挙げられる。

筆者らは6年来、カリックスアレーン誘導体に関する研究を行ってきたが、これらは①カリックスアレーン本来のリジッドさを利用して抽出分離剤として用いる研究、及び②アルカリ金属イオンの添加による抽出能力・分離能力の向上を狙った研究、に大別される。前者は、市販抽出剤の金属イオンに対する分離性能を凌駕する抽出剤の開発に関する従来の平面的で二次元的な発想から、立体的で三次元的な観点に切り替えて抽出剤の開発を目指したもので既に興味深い結果を得ている。²⁻⁵⁾また、後者は合成の際に利用される鋳型金属を逆に利用し、その高い選択性及び今までの配位子には見られなかった特異的な配位現象を利用して金属の抽出及び分離を行ったもの^{6, 7)}である。

本研究では、このうち後者のアルカリ金属イオンの添加による抽出能力・分離能力の変化に着目し、Fig.1に示す構造の抽出剤を用いて基礎的研究を行った。

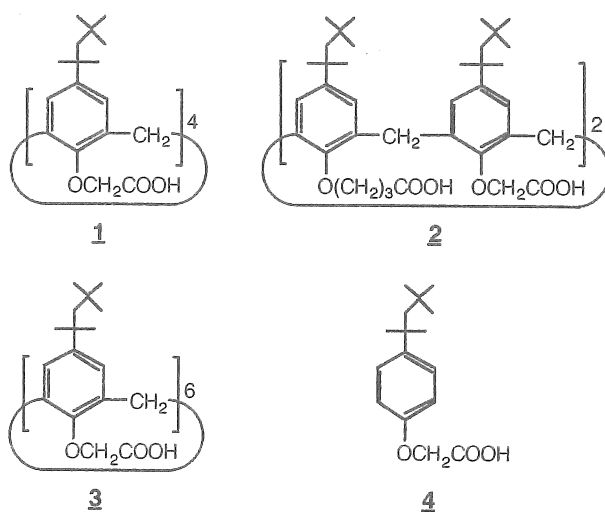


Fig. 1 Chemical structures of the extractants.

2. 研究方法

2. 1 抽出剤の合成^{2, 6)}

抽出剤 1 と 2 は未修飾の *pt*-*o*-オクチルカリックス[4]アレーンをエステル化した後、アルカリ加水分解して得られた。両抽出剤の合成経路をFig.2に示す。これら抽出剤はカルボキシル基が全て同一方向を向いた cone 構造を取っていることが¹H-NMRにより明らかとされた。また、抽出剤 3 と 4 は、1 と同様にして合成された。

2. 2 アルカリ金属イオンの抽出

有機相は 5mmol dm^{-3} になるように抽出剤をクロロホルムに溶解して調製した。水相はアルカリ金属イオン濃度が 0.1mol dm^{-3} になるように各金属硝酸塩を蒸留水に溶解して調製した。両相を等量テフロンコートされたサンプル管に入れ、 30°C 恒温槽中で16時間

振盪後、相分離した。水相の pH は pHメーターで測定した。アルカリ金属イオン濃度はナトリウムの場合は、抽出されたナトリウムの濃度を有機相を1,4-ジオキサンで希釈後に直接原子吸光分光光度計 (AAS) により測定した。また、さらに抽出されたナトリウムを 1.2mol dm^{-3} の塩酸で逆抽出した後、水相をAASにより測定した。他のアルカリ金属イオンに関しては、逆抽出した水相をAASにより測定した。また、¹H-NMRによる実験に関しては重溶媒を用いて同様に実験を行い、有機相中の抽出剤のピークをモニターした。

2. 3 アルカリ金属イオン共存下における希土類金属の抽出

有機相は 5mmol dm^{-3} になるように抽出剤をクロロホルムに溶解して調製した。水相は 0.1mol dm^{-3} のアルカリ金属硝酸塩水溶液と 0.1mol dm^{-3} の HEPES 溶液の混合物と、 0.1mol dm^{-3} の硝酸を任意の割合で混合して調製した。これら水相は 0.1mol dm^{-3} になるように各希土類を3種類ずつ(La, Pr, Nd: Sm, Eu, Gd: Ho, Y, Er)含んでいた。両相を等量共栓付き三角フラスコに加え、 30°C 恒温槽中で16時間振盪後、相分離した。水相の pH を pHメーターで、希土類金属濃度を ICP-AES で測定した。

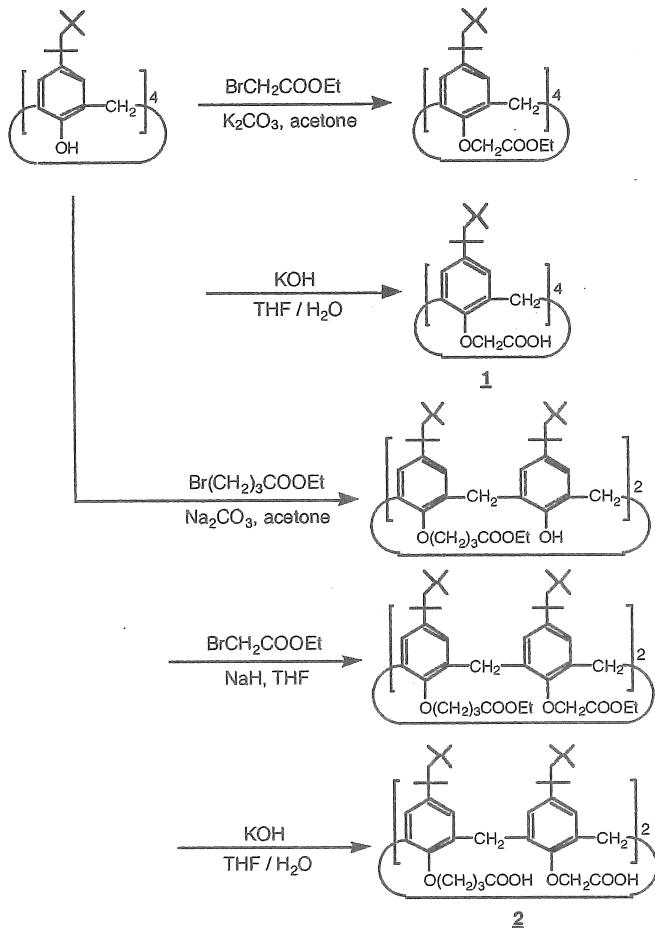


Fig. 2 Synthetic routes of the extractants.

2. 4 ナトリウム錯化型カリックス[4]アレーン誘導体による金属イオンの抽出

有機相は 5mmol dm^{-3} になるように抽出剤をクロロホルムに溶解して調製した。水相は 0.1mol dm^{-3} のナトリウムイオンを含む 0.1mol dm^{-3} のHEPES溶液を用いた。両相を等量共栓付き三角フラスコに加え、 30°C 恒温槽中で16時間振盪後、相分離した。ナトリウムと錯形成した有機相を新たに調製した水相（ナトリウムイオンを含まず、金属イオンを任意濃度含む）と接触させ、 30°C 恒温槽中で16時間振盪後、相分離した。水相中の金属イオン濃度をICP-AES又はAASにより、溶離したナトリウム濃度をAASにより測定した。

3. 結果と考察

3. 1 アルカリ金属イオンの抽出

カリックスアレーン誘導体はその環サイズにより特定のアルカリ金属イオンと高い親和性を有することが知られている。そこで、本研究でもアルカリ金属イオンとの親和性を確かめるために基礎実験としてアルカリ金属イオンの抽出を行った。

Fig.3(a)と(b)にアルカリ金属無添加・添加系における抽出剤 1 と 2 の $^1\text{H-NMR}$ によるピークを示す。両抽出剤共にLiとKの添加系では抽出剤のオリジナルピークとほぼ同じであったが、Na添加系ではピーク全てにケミカルシフトが観察されたのでNaイオンを取り込んでいると考えられた。従って、カリックス[4]アレーン誘導体は他のアルカリ金属と異なりNaイオンと非常に高い親和性を有していることが明らかとなった。また、モノマー誘導体である 4 は全くケミカルシフトを示さず、カリックス[6]アレーン誘導体である 3 についてはcone構造に固定されていないためにケミカルシフトは観察されたが、ピークが複雑であったため詳細な議論には至らなかった。

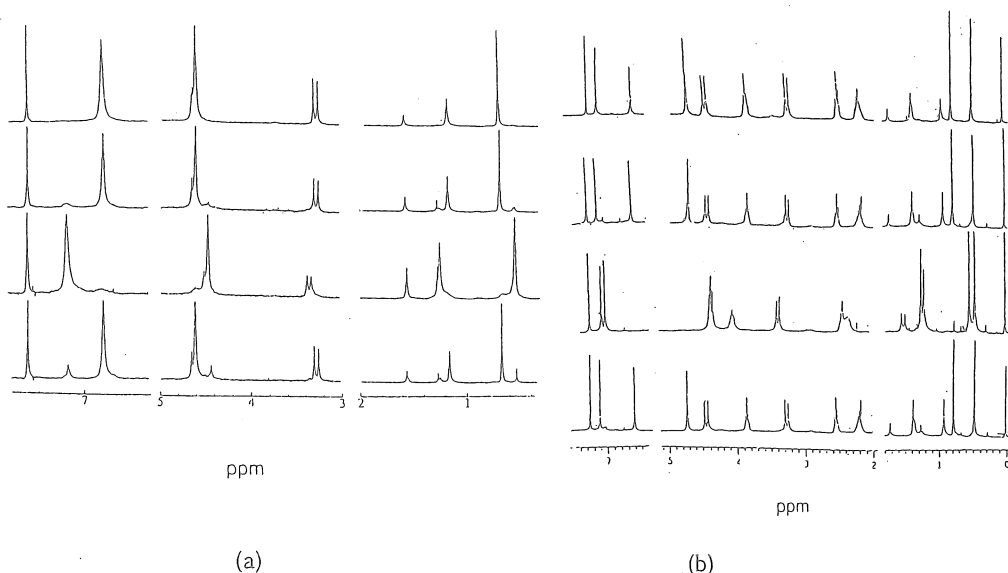


Fig.3(a) $^1\text{H-NMR}$ spectra of the extractant 1 and (b) 2.

From top to bottom, original, in the system containing Li, Na, and K.

Fig.4に抽出剤1によるアルカリ金属イオンの抽出のpH依存性を示す。この結果、他のアルカリ金属と比べNaが非常に低いpH領域から抽出されることが分かった。従って、Fig.3(a)の結果と同様、1はNaに対して非常に高い選択性を示すことが分かった。この高い選択性は、同じホスト分子であるクラウンエーテル化合物と比較してもかなり高いものであった。

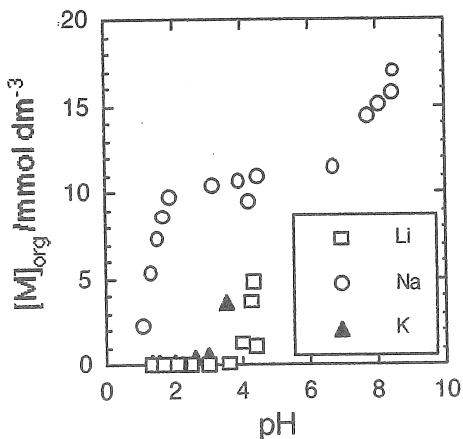


Fig.4 Effect of pH on distribution of alkali metal ions with the extractants 1.

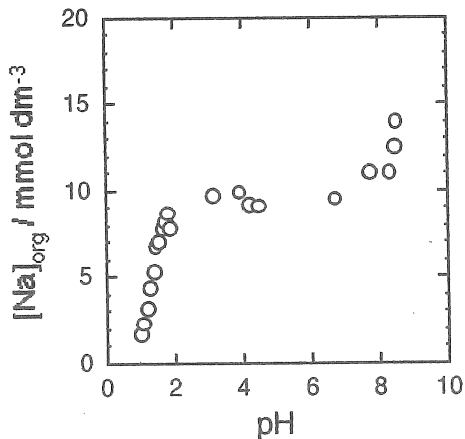


Fig.5(a) Effect of pH on distribution of sodium ion with the extractants 1.

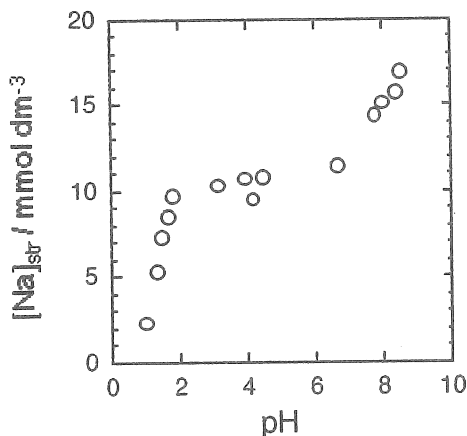


Fig.5(b) Effect of pH on distribution of sodium ion with the extractants 1. (evaluated by stripping.)

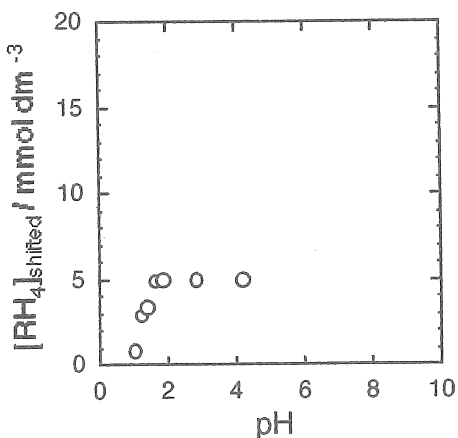


Fig.5(c) Effect of pH on shifted extractant concentration.

抽出剤1がNaに対して非常に高い親和性を有することが明らかとなったので、次に抽出剤1によるNaの抽出について詳細に検討した。Fig.5(a)に、有機相のNa濃度を直接AASにより定量した際のpH依存性を示す。また、Fig.5(b)に抽出されたNaを逆抽出して定量した場合のpH依存性を示す。両グラフのプロットがほぼ一致していることから、両データは再

現性があり、また絶対値として信頼できるものであることが分かった。また、抽出されたNa濃度が 10mmol dm^{-3} で一定となることが分かった。抽出剤濃度は 5mmol dm^{-3} であり2倍量のNaが抽出されたことから、抽出剤1はNaを2個同時に抽出することが示唆された。この現象をさらに詳細に検討するために $^1\text{H-NMR}$ により積分比から抽出剤の錯形成の割合について調べた。Fig.5(c)にケミカルシフトを起こした抽出剤の濃度のpHに対する関係を示す。このグラフの縦軸の値はFig.5(a)と(b)の縦軸の値のちょうど半分の値を示すことから、2個のNaの内、1個はケミカルシフトを引き起こすように抽出剤の空孔に入り、4個のフェノキシ酸素と1個のカルボキシル基により錯形成していると考えられる。2個目のNaは1個目のNaが錯形成したことにより抽出が促進され、その際の抽出反応は抽出剤のケミカルシフトとは無関係な、残りの3個のカルボキシル基の内の1個と空孔の外で陽イオン交換反応により起こると考えられる。2個目のNaの抽出の促進が起こる理由として、次のことが考えられる。①1個目のNaが錯形成することによって抽出剤が形成していた水素結合が切断され、陽イオン交換が容易になる、②1個目のNaが錯形成することにより他のカルボキシル基の酸解離が促進され、陽イオン交換反応が容易になる、③1個目のNaが錯形成することによりキレート環の環員数が13から8に縮小されるためにキレート効果が効き易くなり、抽出反応が促進される、などである。抽出剤1によるNaの抽出モデルをFig.6に示す。抽出剤はNaを抽出することによってNa自身の共抽出を引き起こすことが明らかとなったので、他の金属イオンに対しても応用できることが示唆された。

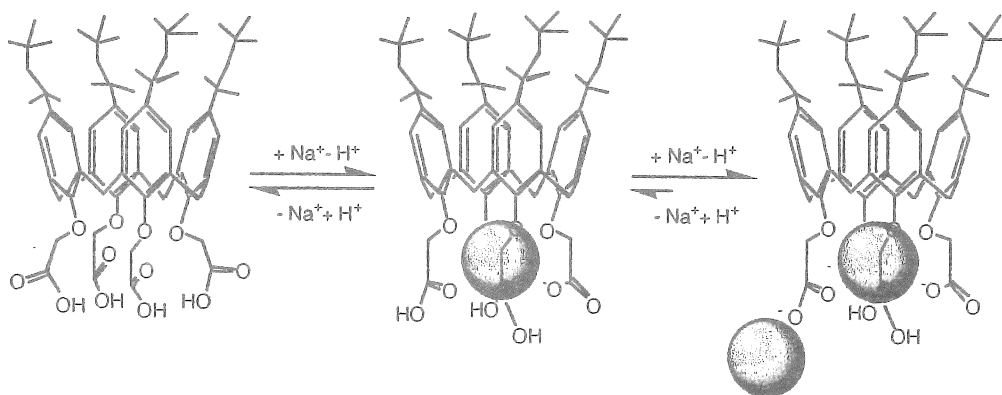


Fig.6 Proposal model of the co-extraction of sodium itself with the extractant 1.

3. 2. アルカリ金属イオン共存下における希土類金属の抽出

アルカリ金属イオン共存下で抽出剤1、3、及び4による希土類金属イオンの抽出を行った。Fig.7(a)と(b)に典型例として、抽出剤1によるアルカリ金属無添加系 (0.1mol dm^{-3} 硝酸- 0.1mol dm^{-3} HEPES) 及びNa添加系 (0.1mol dm^{-3} 硝酸- 0.1mol dm^{-3} HEPES+ 0.1mol dm^{-3} 硝酸ナトリウム) における分配比のpH依存性を示す。アルカリ金属無添加系では、プロットは傾きが希土類の電荷と同じ3の直線上に乗ることが分かった。また、ナトリウム添加で

は抽出初期ではプロットが乗る直線の傾きは3であるが、抽出の増大と共に次第に1に変わった。従って、抽出は通常のイオン交換反応で進行していないことが示唆された。これは、3. 1の抽出剤1によるナトリウムの抽出が大きく関与していると考えられた。

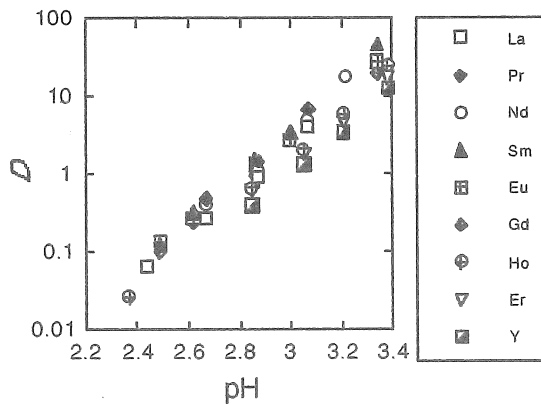


Fig.7(a) Effect of pH on distribution ratio in the absence of alkali metals.

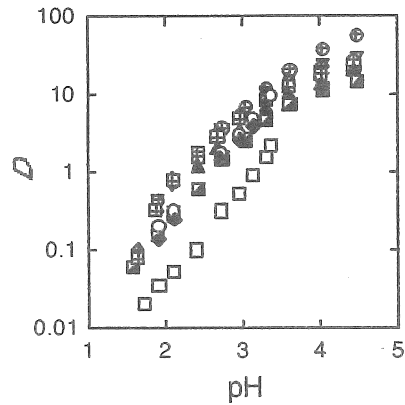


Fig.7(b) Effect of pH on distribution ratio in the presence of sodium ion.

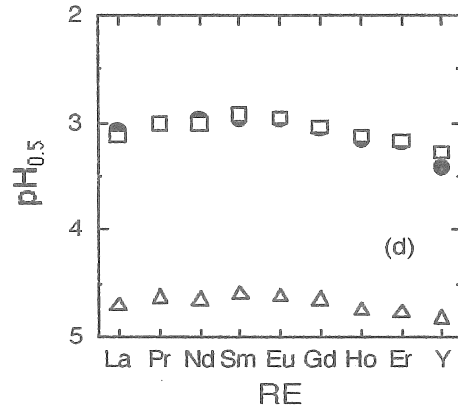
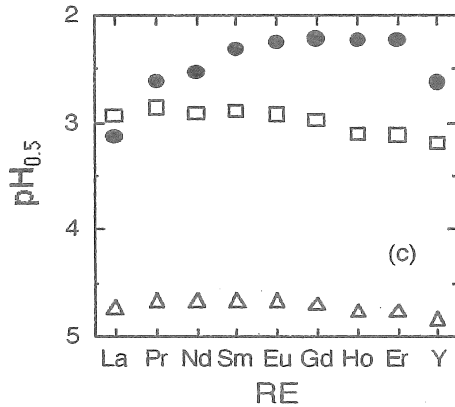
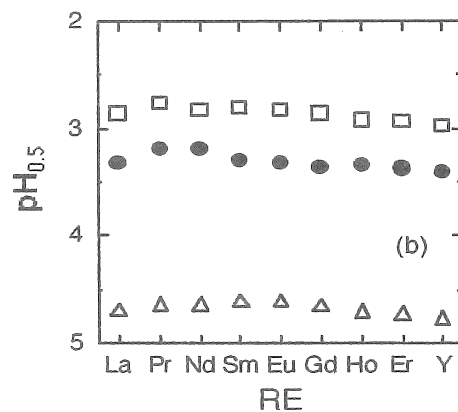
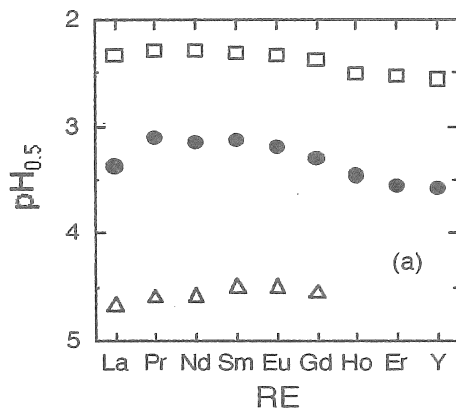


Fig.8 Relation between $pH_{0.5}$ and sequence of rare earths (a) in the absence of alkali metals, (b) in the presence of Li, (c) Na, and (d) K. □:3, ●:1, △:4.

そこで、抽出性能、分離性能を評価するためにpH依存性のグラフから各希土類の抽出の際の半値pH（本実験条件下で溶質である希土類が50%が抽出される際のpH）を求め、希土類配列との関係をプロットした。Fig.8(a)~(d)に抽出剤1、3、及び4によるアルカリ金属無添加、Li、Na、及びK添加系における半値pHと希土類配列の関係を示す。LiやK添加系では無添加系と比較して抽出領域に若干の差異が観察されるものの希土類に対する選択順序はほとんど変わらなく、また異なる抽出剤の間でもほとんど同様の傾向が見られた。しかしながら、Na添加系において抽出剤1による抽出では、他のアルカリ金属添加系や無添加系と比較して抽出領域及び希土類に対する選択順序が劇的に変化した。これは、抽出剤1がNaを抽出した後、その錯体自身が別の新たな抽出性能を有する抽出剤として機能するためであると考えられる。選択順序の変化については、抽出性能が向上し、通常のカルボン酸系の抽出剤と若干異なった性能を発現させたことと、Naを取り込むことによって残りの3個のカルボキシル基がよりリジッドに集められたために、よりイオン径の小さな重希土類の方にシフトしたと考えられる。Fig.9にNaと希土類の共抽出モデルを示す。

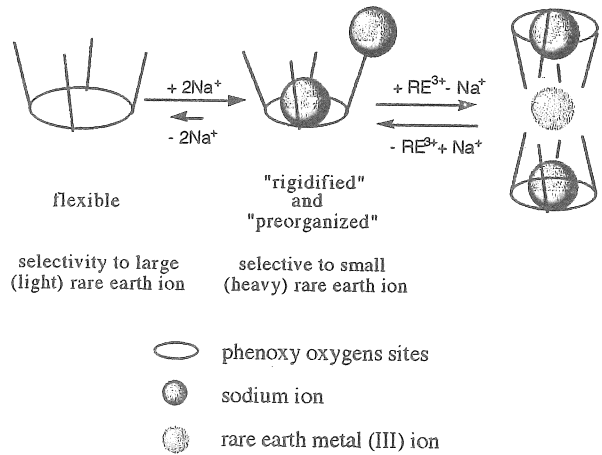


Fig.9 Extraction model of rare earth with 1 in the presence of sodium ion.

3.3 ナトリウム錯化型カリックス[4]アレーン誘導体による金属イオンの抽出

Na共存下では抽出剤1が希土類とNaを共抽出することが示唆されたので、他の重金属の銅イオンについても同様に検討した。Fig.10にNa無添加及び添加系における抽出剤1と2による銅の抽出のpH依存性を示す。無添加系では両抽出剤の銅に対する抽出能力はほとんど同等であったが、Na添加系では両抽出剤ともに抽出領域が低pH側にシフトすることが分かった。また、抽出剤2の方がより低pH側にシフトすることが明らかとなった。酢酸、酪酸では pK_a はほとんど同等であるので、通常の抽出条件、すなわちNa無添加系では両抽出剤の抽出能力はほとんど差異がないことは明白である。しかし

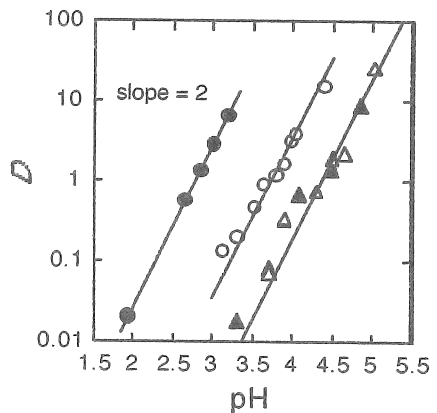


Fig.10 Effect of pH on distribution ratio. open:1, close:2, Δ :no, \circ :Na.

Table 1 Extraction data of various metal ions by using the extractant 1 complexed with sodium ion.

Cr(III)					In(III)				
pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}	pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}
4.22	2.558	1.670	0.888	0.452	4.28	0.852	0.001	0.851	0.429
4.30	2.064	1.254	0.810	0.442	4.41	0.652	0.002	0.650	0.490
4.36	1.504	0.600	0.904	0.421	4.68	0.465	0.002	0.463	0.372
4.48	1.158	0.232	0.926	0.421	4.86	0.351	0.001	0.350	0.297
4.72	0.572	0.005	0.567	0.290	4.96	0.184	0.001	0.182	0.197

Cu(II)					Ni(II)				
pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}	pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}
5.19	1.383	0.440	0.943	0.544	4.80	1.479	0.920	0.559	0.529
5.17	1.008	0.081	0.927	0.537	4.80	1.224	0.683	0.541	0.473
5.16	0.712	0.024	0.688	0.513	4.81	0.773	0.328	0.445	0.432
5.13	0.446	0.001	0.444	0.471	4.86	0.465	0.123	0.342	0.367
5.13	0.183	0.000	0.183	0.234	4.91	0.248	0.025	0.223	0.272

Pb(II)					Ba(II)				
pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}	pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}
4.57	1.748	0.149	1.599	1.190	6.18	2.148	1.624	0.524	0.459
4.65	1.346	0.002	1.344	1.047	6.05	1.652	1.178	0.474	0.443
4.75	0.949	0.000	0.949	0.808	5.89	1.195	0.706	0.489	0.407
4.95	0.588	0.000	0.588	0.634	5.72	0.825	0.338	0.487	0.406
5.06	0.261	0.000	0.261	0.323	5.57	0.578	0.072	0.506	0.356

Mn(II)					La(III)				
pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}	pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}
4.93	1.641	1.108	0.533	0.558	4.68	1.416	0.950	0.466	0.471
4.96	1.438	0.774	0.664	0.546	4.73	1.202	0.716	0.486	0.444
5.02	0.895	0.430	0.465	0.467	4.72	0.872	0.390	0.482	0.449
5.06	0.612	0.219	0.393	0.428	4.73	0.678	0.192	0.486	0.424
5.14	0.331	0.087	0.244	0.351	4.96	0.413	0.060	0.353	0.416

Ag(I)					Yb(III)				
pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}	pH	[M] _i	[M] _e	[M] _{org}	[Na] _{elu}
4.94	1.811	0.671	1.140	0.717	4.54	1.792	1.037	0.755	0.490
4.97	1.402	0.416	0.986	0.632	4.58	1.523	0.633	0.890	0.489
5.04	0.879	0.101	0.778	0.476	4.62	1.158	0.329	0.829	0.455
5.06	0.586	0.005	0.581	0.324	4.72	0.804	0.065	0.739	0.418
5.13	0.321	0.000	0.321	0.187	4.88	0.448	0.000	0.448	0.367

ながら、Na共存系では両抽出剤共にNaを取り込んだ形でさらに銅を抽出するので、本来の抽出剤の性質とは異なる性質が現れたと考えられる。特に、抽出剤2の場合は酢酸基よりもスペーサーの長い酪酸基を含むために共抽出の際にNaと同時に抽出された金属イオンの電荷反発が緩和されて、抽出剤1の抽出能力よりもより高い抽出能力を示したためと考察される。

希土類と銅の抽出に関して、Naの添加によりカリックス[4]アレーン誘導体の抽出能力は向上することが明らかとなった。これは、Naと金属の共抽出であることが示唆されたが、この場合の抽出のメカニズムをさらに明らかにするために、予めNaと錯形成させた抽出剤1を抽出剤として用いて金属の抽出を行った。抽出された金属量 $[M]_{org}$ と抽出の際に溶離したNa量 $[Na]_{el}$ の関係から、抽出機構がNaと金属の共抽出であるのか、あるいは単にNaと金属とのイオン交換であるのかを明らかにすることを試みた。本研究では主とする目的が新たな分離システムの開発であることを鑑み、検討可能なあらゆる金属イオンについて実験を行った。Table 1に抽出実験のデータを示す。抽出剤1はNaと1:2で錯形成するので、抽出剤1と金属イオンとの抽出錯体が1:1であると考えれば、抽出される金属量と溶離されるNa量は同じになるはずである。(抽出剤1はNaと金属イオンを共抽出し、その際の化学量論は1:1:1である。)また、溶離されるNa量が抽出される金属量の2倍であれば、抽出機構はイオン交換であると考えられる。Table 1の結果は全ての金属で、 $[M]_{org}$ が $[Na]_{el}$ よりも低かったため、抽出機構はNaと金属の共抽出機構であることが明らかとなった。

4. 今後の課題

Na共存下においてはカリックス[4]アレーンカルボン酸誘導体の抽出能力が向上し、また希土類金属イオンの分離に対しても非常に有効となることが分かった。従って、Na添加におけるカリックス[4]アレーン誘導体による新規の抽出分離システムの開発が可能であると考えられる。このように、カリックスアレーンは非常に優れたイオノホアとして機能する一方で、工業的に利用するには大きな欠点も有する。最大の欠点は脂溶性の低さである。工業的抽出剤として用いるためにはケロシンのような有機溶剤によく溶けることが要求されるが、実際にはクロロホルムのような極性溶媒を用いて研究を行わざるを得なかった。この点を改善するための方策は、現在本研究室でも検討中であるが、溶媒抽出ではなく、カリックスアレーン化合物を樹脂化して吸着剤として利用する分離方法が考えられる。⁸⁾

また、本研究ではカルボン酸の官能基を有するカリックスアレーン化合物についてののみ塩の添加効果を検討したが、同様に他の官能基を有するカリックス[4]アレーン誘導体にも応用が可能であると考えられる。これらの内、リン酸系の抽出剤は抽出能力が高く、特に希土類に対してはかなり高い抽出性能と分離性能が期待できるため、Naの添加によりさらに抽出能力・分離能力の向上が期待できると考えられる。

5. 参考文献

- 1) 新海征治、真鍋修、現代化学、182、14 (1986).
- 2) K.Ohto, M.Yano, K.Inoue, T.Yamamoto, M.Goto, F.Nakashio, S.Shinkai, and T.Nagasaki, Anal. Sci., 11, 893 (1995).
- 3) K.Ohto, E.Murakami, K.Shiratsuchi, K.Inoue, and M.Iwasaki, Chem.Lett., (2), 173 (1996).
- 4) K.Ohto, H.Yamaga, E.Murakami, and K.Inoue, Talanta, in press (1997).

- 5) K.Ohto, H.Ota, and K.Inoue, *Solv.Extr.Res.Dev.Jpn.*, 4, in press (1997).
- 6) K.Ohto, K.Shiratsuchi, K.Inoue, M.Goto, F.Nakashio, S.Shinkai, and T.Nagasaki, *Solv.Extr.Ion Exch.*, 14, 459-478 (1996).
- 7) K.Ohto, M.Yano, K.Inoue, T.Nagasaki, M.Goto, F.Nakashio, and S.Shinkai, *Polyhedron*, in press (1997).
- 8) K.Ohto, Y.Tanaka, K.Inoue, *Chem.Lett.*, accepted (1997).

Control of selectivity for metal ions by adding salts
in the extraction with calixarene compounds and
development of novel separation system for metals

Katsutoshi Inoue and Keisuke Ohto

Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering,
Saga University

Summary

Calixarene compounds that are well-known as excellent ionophores were employed as extraction reagents to investigate the effect of the addition of salts on the complexation with metal ions.

Calix[4]arene carboxylate was found to selectively extract sodium ion over other three alkali metal ions, Li, Na, and K, and to extract two sodium ions with unit molecule. This behavior is very peculiar to calix[4]arene compounds in the extraction of alkali metal ions.

From aqueous solutions containing one of these three alkali metal ions, the extraction of rare earth metal ions were carried out with calixarene carboxylate to examine the effect of these coexisting alkali metal ions. The extraction ability and selectivity were significantly enhanced only by sodium ion. This enhancement is suggested to be attributable to the co-extraction with sodium ion. That is, calix[4]arene derivative extracts sodium ion at first, and then furthermore rare earth metal is co-extracted.

In the extraction of copper ion, the addition of sodium ion to aqueous solution also enhances the extraction. It is also attributable to the co-extraction of sodium ion.

The extraction ability and the selectivity for metal ions of calix[4]arene carboxylate is significantly affected, which will enable by the addition of sodium ion. The development of novel separation technique for metal ions controlled by the addition of sodium ion.