

溶媒抽出過程における界面反応の評価



渡 會 仁*

Evaluation of interfacial reaction in solvent extraction processes

Key Words : Solvent extraction, Liquid-liquid interface, Interfacial reaction, Metal complexation

1. はじめに

溶媒抽出法は、二相間の分配平衡を基礎とする分離法であり、今日、微量分析から湿式製錬に亘る広い分野で利用されている。金属イオンの溶媒抽出の平衡論的過程は、両バルク相における化学平衡と各化学種の分配平衡の化学量論に基づいて解析されている。一方、抽出速度を支配する律速過程は、両バルク相における錯生成速度に加え、界面における反応、あるいは、バルク相から界面への物質移動速度が重要な役割を果たす場合が多い。抽出速度の定量的解析は、1962年、HonakerとFreiserによって開始された¹⁾。彼らは、ジチゾン類による金属(II)の抽出速度が水相中における錯生成反応速度を反映していることを明らかにするとともに、抽出系では水相の配位子濃度が極めて低くなることを利用し、抽出速度の測定から水相内での錯生成反応速度を求めることができることを示した。

溶媒抽出の速度論的、機構論的研究は、主に

分析試薬を用いる抽出系においてなされていたが、1970年頃から溶媒抽出法が湿式精錬に広く用いられるようになり、そのような目的に適した抽出試薬が開発されるようになった。すなわち、水に極めて溶けにくく、有機溶媒に溶けやすく、逆抽出が容易で再使用が可能であり、しかも、抽出速度の速い試薬が求められた。そのような試薬は、大きな疎水基と親水性の配位基を持つため、界面吸着性を示す。Flettは、そのことから、抽出速度と界面での錯形成反応の関連性を示唆した²⁾。しかし、界面反応の寄与を明確に証明する実験法がなかったため、拡散律速と反応律速を区別して議論することはできなかったが、1980年代に入り、テフロン相分離膜を用いる高速攪拌法が開発され、攪拌状態において抽出試薬が界面に吸着すること、その吸着量と抽出速度の間に比例関係があることが実験的に証明された³⁾。現在、液液界面における種々の形式の錯生成反応の機構が明らかにされ、界面の役割が評価されつつある⁴⁾。

2. 界面反応の測定法

溶媒抽出の操作は、通常、二相を激しく攪拌した状態で行われる。したがって、そのような状態のまま抽出速度が測定できることが望ましい。高速攪拌法は、テフロン相分離膜を用いて有機相の試薬濃度および抽出錯体濃度の経時変化を吸光光度法により連続的に測定するものである(図1)。高速攪拌時(約5000 rpm)の比界面積は 400 cm^{-1} にも達し、試薬あるいは錯

*Hitoshi WATARAI
1947年3月8日生
昭和46年東北大学大学院理学研究
科化学専攻修士課程修了
現在、大阪大学大学院理学研究科
化学専攻、分析化学研究室、教授、
理学博士、分析化学
TEL 06-850-5411
FAX 06-850-5411
E-Mail watarai@chem.sci.
osaka-u.ac.jp



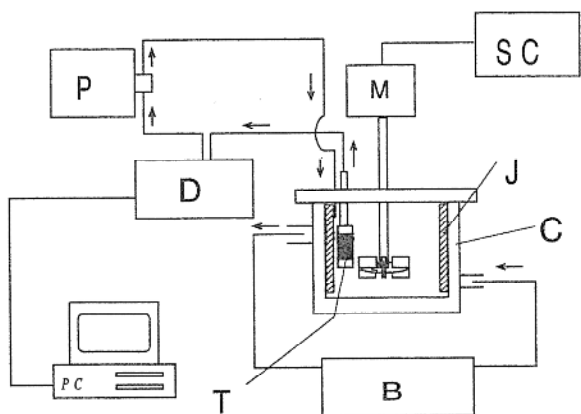


図1 高速攪拌装置の概略図 (P)ポンプ, (M)電動モーター, (SC)モーターコントローラー, (D)フォトダイオードアレイ検出器, (B)恒温槽, (J)邪魔板, (T)テフロン相分離膜, (C)恒温攪拌セル(100ml), (PC)コンピュータ

体の界面吸着率が0.1%程度の低い吸着性を有する場合でも, それらの界面吸着量および吸着定数を求めることができる. そして, 同じ条件下で, 抽出速度を測定することができる⁵⁾. 界面を直接的に測定する方法も幾つか考案されており, 特に全反射条件で界面の吸収あるいは蛍光を測定する方法は, 信頼性が高い. ストップフロー法を用いる二相界面反応速度の測定も提案している⁶⁾.

3. キレート抽出系における界面反応

高速攪拌法が最初に適用された系は, n-アルキル置換ジチゾンによるNi(II)およびZn(II)の抽出である.

3.1 ジチゾン及びアルキルジチゾン⁷⁾

ジチゾンによる金属(II)の抽出速度は, 水相中での1:1錯体の生成過程が律速であることが明らかにされた. すなわち, 抽出の速度則と速度定数 k' は, それぞれ,

$$-d[M^{n+}]/dt = k' [M^{n+}] [HL]_0 / [H^+]$$

$$k' = k_1 K_a / K_D$$

と表される. ここで, k_1 , K_a , K_D はそれぞれ水相中での1:1錯体の生成速度定数, 試薬HLの酸解離定数, 試薬の分配定数である. この機構によると, アルキル鎖をしだいに伸長すると, アルキル鎖の炭素数に比例して $\log K_D$ が増大するため, 抽出速度定数 $\log k'$ は, それに反

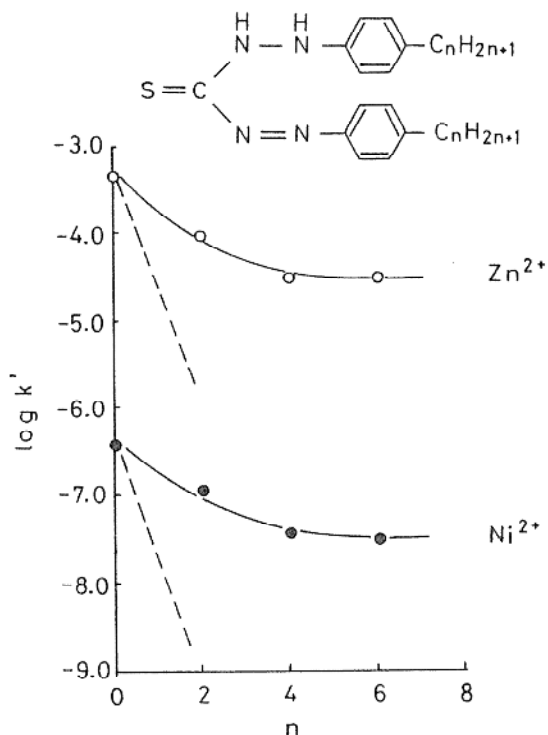
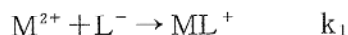
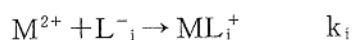


図2 n-アルキル置換ジチゾンによるZn(II)及びNi(II)の抽出速度定数. 実線は実測値, 破線は水相反応機構の予想値. 有機溶媒はクロロホルム

比例して減少することが予想される. しかし, 実際にZn(II)及びNi(II)の抽出速度定数を測定してみると, 図2に示すように, $\log k'$ の減少はある値で一定となった. この結果は, 水相律速反応機構からは説明し難い. ところで, この系では, pHの増大につれ, 界面への試薬の吸着量が増加することが高速攪拌法により見いだされた. つまり, 比界面積が大きい高速攪拌状態では, 有機相と水相の間の分配だけでなく, 界面への試薬の吸着も考慮しなければならないことが明らかとなった. そこで, 水相, 及び界面での錯形成反応を,



及び,



とすると, 抽出の速度定数は,

$$k' = \frac{K_a}{K_D} (k_1 + k_i K'_L \frac{A_i}{V})$$

と導かれた.

表1 ヘプタン/0.1M(H, Na)ClO₄における2-ヒドロキシオキシムによるNi(II)の吸着・抽出パラメーター

2-ヒドロキシオキシム	pK _a	logK _D	log a (mol/cm ²)	log S _i (cm ²)	log K' (cm)	log k _i (1/Ms)
5-Nonylsalicylaldoxime (P50)	9.00	3.36	-9.60	4.11	-3.34	4.57
2-Hydroxy-5-nonylacetophenone oxime(SME529)	9.79	3.99	-9.70	4.29	-3.29	5.11
2-Hydroxy-5-nonylbenzophenone oxime(LIX65N)	8.70	5.69	-9.76	4.28	-2.97	5.14

a : 飽和界面濃度, S_i : 全界面積, K' : 吸着定数

ここで, Vは有機相及び水相の体積(l), A_iは全界面積(cm²), 添字 i は界面濃度(mol/cm²)を表す. 試薬濃度は極めて薄いので, K'_L = [L⁻]_i/[L⁻]が成立すると仮定している. K'_L A_i/Vとアルキル鎖の炭素数 n との間には,

$$\log K'_L A_i / V = 2n \times 0.56 - 1.57$$

の関係が得られた. ここで, 0.56は水相から界面へのメチレン基1個の吸着定数の対数値に相当し, -1.57は, ジチゾネートイオンの log K'_L A_i/Vを表す. この関係は, EtDz以上の長鎖のジチゾン類の解離型は, 水相にほとんど分配せず, 攪拌状態ではすべて界面に吸着していることを示す. EtDz以上の長鎖のジチゾン類ではかっこ内の第一項(水相反応)は無視でき, log k' K_D/K_a対 log K'_L A_i/Vのプロットは直線となり, その勾配より, log k_i(Ni²⁺)=5.23, log k_i(Zn²⁺)=8.18が得られた. この結果から, 界面における錯生成定数はアルキル基によらず一定であり, アルキル基は界面吸着性を増大させることが分かった. 一方, 界面吸着定数 K'_Lと分配定数 K_Dの間には, 比例関係が見いだされた. 従って, 上の式の第二項において, K'_L/K_Dに対するアルキル鎖の影響は相殺され, k'は一定値に収束することとなる.

3.2 2-ヒドロキシオキシム⁸⁾

長鎖のアルキル基を有する2-ヒドロキシオキシム(HR)は, 湿式精錬において広く用いられている. 陰イオン性の解離型が界面に強く吸着するが, 中性の非解離型も界面に吸着し, 界面において酸解離平衡が成立する. 非解離型の有機相から界面への吸着平衡は, Langmuir吸着式により表される. 抽出速度の速度則の検討

の結果, 以下のような界面律速機構が明らかとなった.

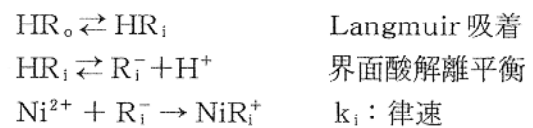
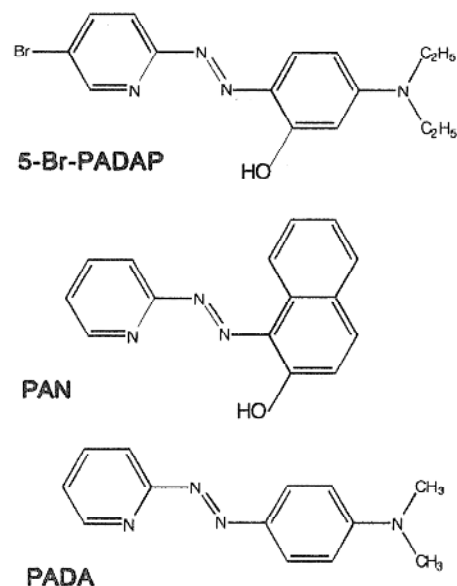


表1に, 高速攪拌法により求めたNi(II)と代表的な2-ヒドロキシオキシムとの界面反応速度定数を示す. 試薬の分配定数が大きく異なっているにもかかわらず, 界面での速度定数に大きな違いは見られない. これは, 親水基が等しいため, 吸着定数がほぼ等しい値となっていることに起因する. つまり, 配位原子であるO⁻とN-OHが界面の水相側に位置しているため, Ni²⁺との反応確率が水相中とほとんど等しくなったものと考えられる. この錯生成反応速度は, Eigen機構から予想されるものに近い. 2-



スキーム I

ヒドロキシオキシムの場合、生成錯体 NiR_2 の界面吸着は低濃度では見られない。

3.3 ピリジルアゾ化合物

ピリジルアゾ化合物(スキーム I)は、金属イオンの高感度吸光光度試薬として優れている。比較的新しいピリジルアゾ化合物の一つである 2-(5-ブromo-2-ピリジルアゾ)-5-ジエチルアミノフェノール(5-Br-PADAP)のヘプタン及びトルエン溶液による Ni(II)の抽出速度を高速攪拌法により検討した。水相 50ml と 1.33×10^{-6} M 5-Br-PADAP のヘプタン溶液 50ml を、毎分 5,000 rpm の高速で攪拌すると、 10^4cm^2 の界面積 A_i が生じ、このとき、ヘプタン相の 5-Br-PADAP の約 30% が界面に吸着する。吸着量の 5-Br-PADAP 濃度依存性より、Langmuir 式を用い、条件吸着定数 $K'A_i = 4.4 \times 10^{-2} l$ を得た。K' は有機相から界面への吸着定数である。トルエン/水系では、ヘプタン/水系に比べると約 100 倍吸着定数が小さく、 $K'A_i = 4.3 \times 10^{-4} l$ となった。Ni(II)錯体は、5-Br-PADAP よりも吸着性が強く、ヘプタン/水系の高速攪拌条件では、完全に界面に吸着する。トルエン/水系における条件吸着定数は $3.7 \times$

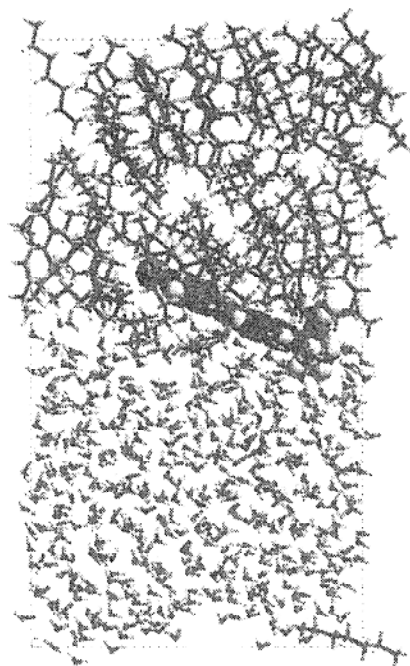
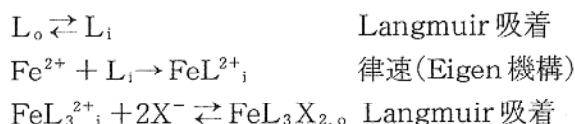


図3 ヘプタン/水界面における 5-Br-PADAP の吸着状態の分子動力学シミュレーション。界面における 5-Br-PADAP の $-N(C_2H_5)_2$ と水との相互作用が見られる。

$10^{-2} l$ と得られ、試薬の約 100 倍の値となった。このように、5-Br-PADAP の非解離型が界面吸着性を示し、生成した錯体も界面に吸着した。得られた速度則より、律速反応は界面における 1:1 錯体の生成反応との結論が得られたが、速度定数は 2-ヒドロキシオキシムの場合より小さく、ピリジルアゾ配位子が、N-N 配位から N-N-O 配位の閉環構造に至るときの遅い過程を反映したものと考えられる。ピリジルアゾ配位子の界面吸着性について、分子動力学シミュレーションを行った。その結果、図 3 に示すように、ヘプタン/水界面では水相と接触するように界面に並行に 5-Br-PADAP 分子が存在しているのに対し、トルエン/水系では、5-Br-PADAP 分子はトリエンに溶媒和された状態で界面近傍に存在することが示された。この結果は、5-Br-PADAP がヘプタン/水界面に吸着しやすく、 Ni^{2+} との反応速度定数も水相中の値に近いという実験結果を説明している⁹⁾。

4. イオン会合抽出系における界面反応

疎水性の 1, 10-フェナントロリン誘導体(L) による鉄(II)のイオン会合抽出速度は、次のように、界面における 1:1 錯体の生成速度定数と、対イオンに依存する生成錯イオンの界面吸着定数により支配される¹⁰⁾。



最近、テトラフェニルポルフィリン(TPP)のトルエン溶液により、過塩素酸やトリクロロ酢酸が抽出されることを見出した¹¹⁾。この機構は、TPP の二プロトン付加型による陰イオンのイオン会合抽出であることを明らかにしたが、塩酸や硫酸を用いた場合は、顕著な界面吸着が見られた。テフロンキャピラリープレートに有機相を保持させ、両側を酸で挟んだ状態で界面の透過吸収スペクトルを測定したところ、界面において二プロトン付加型の生成とその会合が生じていることが確かめられた¹²⁾。この界面イオン会合吸着の速度を、ドデカンに有機溶媒として二相ストップフロー法により測定したと

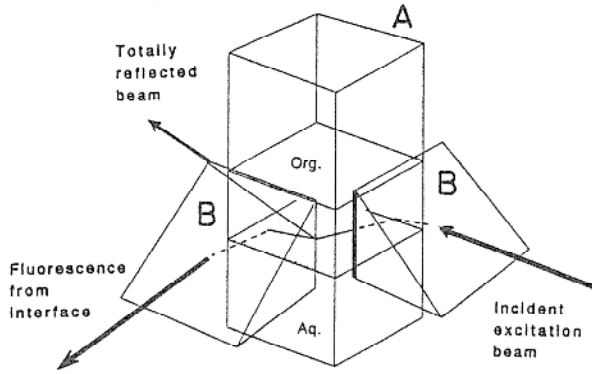


図4 全内部反射蛍光(TIRF)セル

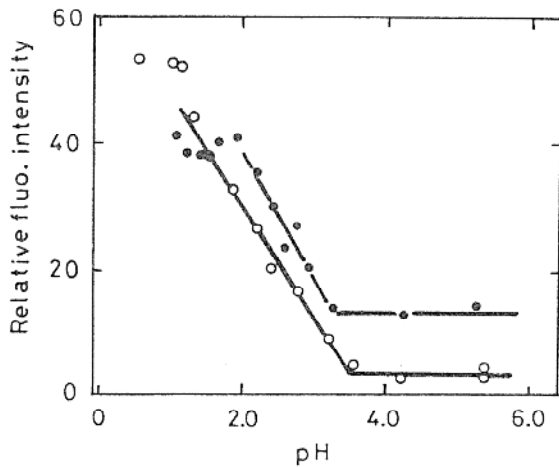


図5 トルエン/水界面における TIRF 強度の pH 依存性より、界面における見かけの酸解離指数 pK'_a を決定した。(●)ローダミンB ($3.0 \times 10^{-7} M$), $pK'_a = 3.2$, (○)C18-ローダミンB ($3.0 \times 10^{-7} M$), $pK'_a = 3.5$.

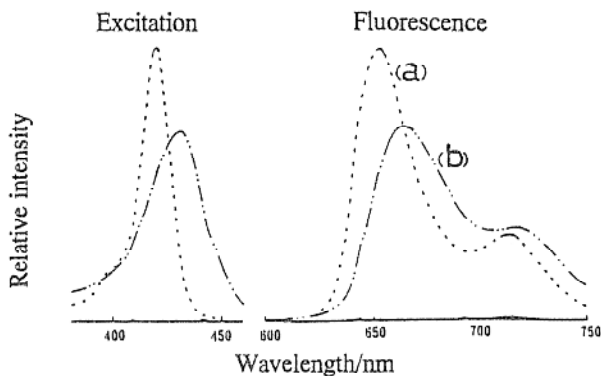


図6 トルエン/水界面における(a)陰イオン性ポルフィリン TPPS-陽イオン性界面活性剤 CTA 及び(b)陽イオン性ポルフィリン TMPyP-陰イオン性界面活性剤 HS の選択的界面イオン会合吸着の TIRF スペクトルとその励起スペクトル。界面活性剤が存在しないと吸着は起こらず、TIRF スペクトルは測定されない。

ころ、律速過程は界面への TPP の拡散過程であることが示唆された⁶⁾。

界面吸着状態とその濃度を直接的に測定する方法として、全内部反射蛍光法(TIRF)は極めて有効な方法である。従来、この方法は主に固液界面に適用されていたが、我々は、図4に示すような簡単な光学系により、通常の蛍光光度計を用いて液液界面の TIRF 測定が可能であることを示した。この方法により、ローダミンBの界面プロトン付加反応¹³⁾(図5)及び水溶性ポリフィリンの界面イオン会合吸着反応¹⁴⁾(図6)を測定した。

5. 協同抽出系における界面反応

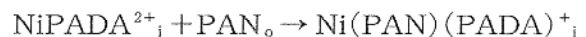
ジチゾン(HR)と1,10-フェナントロリン(L)による Ni(II)の協同抽出においては、 NiR_2L の抽出が生じ、速度においてもLによる加速効果が見られる。このときの律速過程は、



と表わされるが、 $[HR] < [L]$ のときは、界面に $NiRL^+$ と考えられる化学種が中間体として生成した。この化学種は、 $NiRL^+$ の解離過程を律速とする、次の不均化反応により消滅すると考えられた¹⁵⁾。

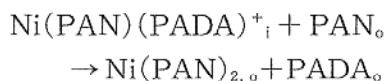


また、PANによる Ni(II)の抽出速度は、抽出速度の遅い例として知られているが、この系に中性二座配位子である PADA を加えると、 $Ni(PAN)_2$ の抽出が著しく加速される。これは、第一段階として、界面吸着性の強い $NiPADA^{2+}$ 錯体が水相ですばやく生成し、これが界面において PAN と反応し、 $Ni(PAN)(PADA)^+$ 錯体を生成するためである。



この過程は、PANの N-N-O の錯生成過程(閉環過程)を含むために遅い。しかし、界面における $NiPADA^{2+}$ 濃度が高いため、この反応が律速過程となる。PAN 及び PADA は、界面に吸着しない。 $Ni(PAN)(PADA)^+$ は界面に

において更に PAN と反応し, Ni(PAN)_2 と PADA を生成する.



結局, PADA は実質的には消費されず, 触媒的に機能することがわかった¹⁶⁾.

6. ま と め

以上, 最近の我々の研究を中心に, 溶媒抽出系の界面における金属錯体の生成反応と配位子交換反応について紹介した. 界面反応の研究は, 抽出プロセスの効率化という実利的な要求に支えられているが, 界面という特異的反應場における錯生成過程は, 基礎化学の立場からも極めて興味深い. 今後は, さらに界面での多核錯体の生成等を含むより広範な反応を対象として研究が進展するものと期待される. 金属抽出系の他にも, タンパク質の逆ミセル抽出機構における界面の役割が最近の話題となっている¹⁷⁾. 最近の顕著な動向の一つとして, 液液界面反応の研究は, 溶媒抽出化学の枠を越えて, 電気化学, 界面化学, 物理化学, 生化学など界面に係わる他分野との議論の交流が始まっており, 新しい学際的研究領域が形成されつつある.

参 考 文 献

- 1) C. B. Honaker and H. Freiser, *J. Phys. Chem.*, **66**, 127 (1962).
- 2) D. S. Flett, D. N. Okuhara and D. R. Spink, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, 2471 (1973).
- 3) H. Watarai, *Trends Anal. Chem.*, **12**, 313 (1993). ; H. Freiser : *Acc. Chem. Res.*, **17**, 126 (1984). ; H. Freiser : *Chem. Rev.*, **88**, 611 (1988).
- 4) P. R. Danesi : "Principles and Practices of Solvent Extraction, Part I, Fundamental Principles", Edited by J. Rydberg, C. Musikas, G. R. Choppin, p157, (1992), (Marcel Dekker, New York).
- 5) H. Watarai, L. Cunningham and H. Freiser, *Anal. Chem.*, **54**, 2390 (1982).
- 6) H. Nagatani and H. Watarai, *Anal. Chem.*, **68**, 1250 (1996).
- 7) H. Watarai and H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 189 (1983) ; **105**, 191 (1983).
- 8) H. Watarai and K. Satoh, *Langmuir*, **10**, 3913 (1994).
- 9) H. Watarai, M. Gotoh and N. Gotoh, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **70**, 957 (1997).
- 10) H. Watarai, K. Sasaki and N. Sasaki, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **63**, 2797 (1990).
- 11) Y. Chida and H. Watarai, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **69**, 341 (1996).
- 12) H. Watarai and Y. Chida, *Anal. Sci.*, **10**, 105 (1994).
- 13) H. Watarai and F. Funaki, *Langmuir*, **12**, 6717 (1996).
- 14) Y. Saitoh and H. Watarai, *Bull. Soc. Chem. Jpn.*, **70**, 351 (1997).
- 15) H. Watarai, K. Sasaki, K. Takahashi and J. Murakami, *Talanta*, **42**, 1691 (1995).
- 16) Y. Onoe, S. Tsukahara and H. Watarai, *Anal. Chem.*, submitted.
- 17) T. Ono, M. Goto, F. Nakashio and T. A. Hatton, *Biotechnol. Prog.*, **12**, 739 (1996).

