

ノ ー ト

## クラウンエーテルを用いるアルカリ金属イオンのイオン対抽出 におけるカウンターイオンとしての置換フェノールの効果

中川 晴淳<sup>1</sup>, 平山 直紀<sup>2</sup>, 本浄 高治<sup>®2</sup>

Effect of substituted phenolates as a counterion on the ion-pair extraction  
of alkali metal ions using crown ether

Haruyoshi NAKAGAWA<sup>1</sup>, Naoki HIRAYAMA<sup>2</sup> and Takaharu HONJO<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Division of Material Chemistry, Graduate School of Natural Science and Technology, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

<sup>2</sup> Department of Chemistry, Faculty of Science, Kanazawa University, Kakuma-machi, Kanazawa-shi, Ishikawa 920-1192

(Received 15 April 2003, Accepted 2 July 2003)

The effect of a counterion was investigated in the solvent extraction of alkali metal ions using crown ether. Nitrobenzene was used as the solvent, 18-crown-6 was used as the extracting reagent, rubidium ion, which suits the cavity size of 18-crown-6, was selected as the model of alkali metal ions. In order to vary the distribution of the electric charge and the hydrophobicity of the counterion, various substituted phenols were used as the counterion. The maximum extraction ratio of rubidium ion was increased with non-localization of the distribution of the electric charge and with its hydrophobicity higher. The maximum extraction ratio was increased by introducing chloro substituent to the counterion, but it was not more effective than introducing nitro substituent. The pH where the extraction curve rose depended upon the  $pK_a$  of the counterion. In this extraction system, the value of the pH controlled only the condition of the dissociation of the counterion.

**Keywords** : counterion ; ion-pair extraction behavior ; alkali metal ion ; crown ether.

### 1 緒 言

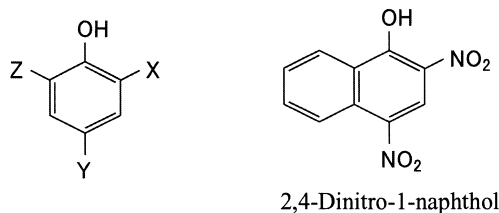
アルカリ金属イオンの溶媒抽出は、それらが安定な水和イオンを形成するため一般的に困難である。しかし、クラウンエーテルやクリプタンドといった中性大環状化合物を錯形成剤に用いてアルカリ金属イオンの疎水性を高め、適当なカウンターイオンで電荷を中和させることにより、イオン対として容易に抽出できるようになる。その際、合成クラウンエーテル誘導体による特定のアルカリ金属イオンの選択的抽出<sup>1)~3)</sup>や市販クラウンエーテルを用いる溶液内反応の解明<sup>4)~6)</sup>など、錯形成剤に関する研究は数多くな

れている。これに対し、カウンターイオンについては、多くの場合有機陰イオン、特にピクリン酸イオンが一般的に用いられており、カウンターイオンそのものがアルカリ金属イオンの抽出挙動に及ぼす効果については、一部の報告<sup>7)~10)</sup>はあるものの、ほとんど研究されていない。

そこで本研究では、各種フェノール誘導体（正確にはフェノレート）をカウンターイオンに用い、クラウンエーテルを用いるアルカリ金属イオンのイオン対抽出系におけるカウンターイオンの効果について検討した。具体的には、有機相としてニトロベンゼンを、錯形成剤として18-クラウン-6 (18C6)を用い、その空孔サイズに適するアルカリ金属イオンとして選択したルビジウムイオンの抽出挙動に及ぼす各種フェノレートの置換基の数、種類、導入位置の効果について、電荷分布（解離したカウンターイオンにお

<sup>1</sup> 金沢大学大学院自然科学研究科: 920-1192 石川県金沢市角間町

<sup>2</sup> 金沢大学理学部化学科: 920-1192 石川県金沢市角間町



X	Y	Z	
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	Picric acid
NO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	H	2,4-Dinitrophenol
NO <sub>2</sub>	H	NO <sub>2</sub>	2,6-Dinitrophenol
NO <sub>2</sub>	H	H	<i>o</i> -Nitrophenol
H	NO <sub>2</sub>	H	<i>p</i> -Nitrophenol
Cl	NO <sub>2</sub>	H	2-Chloro-4-nitrophenol
Cl	Cl	H	2,4-Dichlorophenol
NO <sub>2</sub>	<i>tert</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	NO <sub>2</sub>	4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-dinitrophenol

Fig. 1 Substituted phenols used in this study

ける電荷の非局在化の程度)や疎水性の観点から評価した。この評価のため、用いたそれぞれのカウンターイオンごとにルビジウムイオンが10%抽出されるpH ( $pH_{1/10}$ )と最大抽出率( $\%E_{max}$ )を求め、比較した。

## 2 実験

### 2.1 装置

タイテック製レシプロ式シェーカーSR-IIを用いて振とうすることにより抽出を行い、トミー精工製遠心分離機L-100型により分相を行った。水相中のpH測定には、堀場製pHメーターF-12型を用いた。ルビジウムイオンの濃度は、日立Z-6100型偏光ゼーマン原子吸光光度計により炎光光度モード(794.8 nm)で測定した。

### 2.2 試薬

ルビジウム貯蔵溶液( $1000 \mu\text{g cm}^{-3}$ )は塩化ルビジウムを $0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸に溶かして調製した。これを実験ごとに毎回必要濃度まで希釈して使用した。有機相にはニトロベンゼンを、錯形成剤として18C6を用いた。

カウンターイオンであるフェノレートは、有機相に溶解した非解離のフェノール類が水相に分配、酸解離することによって系内に生じる。そのフェノール類として*o*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール、2,4ジニトロフェノール、2,6ジニトロフェノール、ピクリン酸、2-クロロ4-ニトロフェノール、2,4ジクロロフェノール、4-*tert*-ブチル-2,6-ジニトロフェノール、2,4ジニトロ-1-ナフトールの計9種類を用いた(Fig. 1)。また、水相のpH調節のため、塩酸、酢酸、ビス(2-ヒドロキシエチル)イミノトリス

Table 1 Determined  $pH_{1/10}$  and  $\%E_{max}$  values for various counterion

Counterion	$pH_{1/10}$	$\%E_{max}$	$pK_a^{(11)}$
<i>p</i> -Nitrophenol	6.7	37.1	7.15
2,6-Dinitrophenol	3.8	65.4	3.71
2-Chloro-4-nitrophenol	4.3	65.8	—
2,4-Dinitrophenol	3.7	78.4	4.08
4- <i>tert</i> -Butyl-2,6-dinitrophenol	4.7	(>79.7) <sup>a)</sup>	—
2,4-Dinitro-1-naphthol	1.7	95.3	—
2,4-Dichlorophenol	8.5	(>27.7) <sup>a)</sup>	7.85
Picric acid	$\ll 1$	100	0.42

Rb<sup>+</sup>:  $10 \mu\text{g cm}^{-3}$ , 18C6:  $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$ , Counterion:  $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ , Solvent: nitrobenzene. a) Not dissociated completely in investigated pH region.

(ヒドロキシメチル)メタン (Bis-Tris), トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタン (Tris)を使用した。なお、2,4ジニトロ-1-ナフトールは市販1級試薬をエタノールで再結晶して用い、それ以外の試薬、溶媒はすべて特級かそれ以上のものをそのまま用いた。

本研究では、蒸留し、イオン交換樹脂(NANOpureシステム)に通した水を使用した。

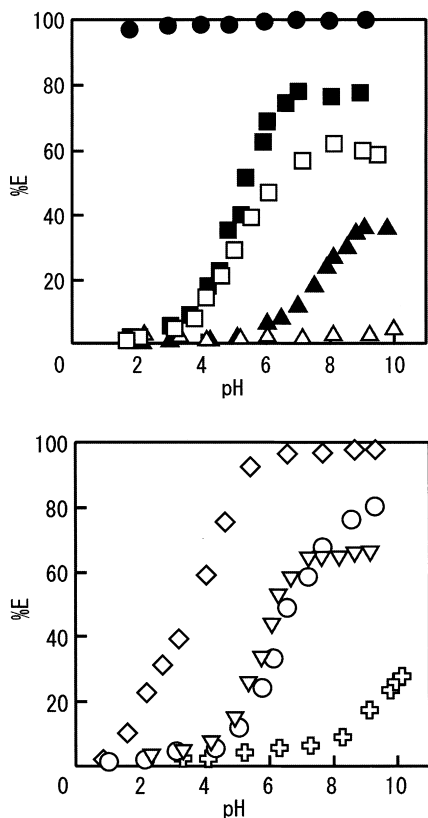
### 2.3 操作

水相として、Bis-Tris, Tris, 塩酸、酢酸を用いてpHを調節した $10 \mu\text{g cm}^{-3}$ のルビジウムイオンを含む水溶液を調製した。有機相として、 $0.002 \text{ mol dm}^{-3}$ 置換フェノールと $0.01 \text{ mol dm}^{-3}$  18C6を含むニトロベンゼン溶液を調製した。共栓付き遠心管に水相と有機相をそれぞれ5 mlずつ取り、振とう機で5分間平衡に達するまで室温で振り混ぜた。遠心分離機により2000 rpmで5分間遠心し分相した。正抽出後の水相のpHを測定し、これを抽出pHとした。正抽出後の有機相のうち3.5 mlを別の遠心管に移し、これに同量の $1 \text{ mol dm}^{-3}$ 塩酸を加え、5分間振とうすることで逆抽出を行った。逆抽出後の水相1 mlを取り、蒸留脱イオン水を用いて10倍に希釈した後、炎光光度法によりルビジウムイオン濃度を測定した。実験結果に基づいて $pH_{1/10}$ と $\%E_{max}$ を求めた。その値を各置換フェノールの $pK_a$ とともにTable 1に示す。また、各置換フェノールをそれぞれカウンターイオンとして用いたときのルビジウムイオンの抽出曲線をFig. 2に示す。

## 3 結果と考察

### 3.1 ニトロ基の置換数による効果

フェノール骨格に導入するニトロ基の数(1~3)を変化させ、ルビジウムイオンの抽出挙動がどのように変化するかを調べた。ここでは、*p*-ニトロフェノール、2,4ジニトロフェノール、ピクリン酸を用いた。導入するニトロ置換基の数が増加するにつれて $pH_{1/10}$ が低くなり、 $\%E_{max}$



**Fig. 2** Extraction curves of rubidium ion using various substituted phenols as counterion  
 ●: Picric acid; ■: 2,4-dinitrophenol; □: 2,6-dinitrophenol; ▲: *p*-nitrophenol; △: *o*-nitrophenol; ▽: 2-chloro-4-nitrophenol; ⊕: 2,4-dichlorophenol; ◇: 2,4-dinitro-1-naphthol; ○: 4-*tert*-butyl-2,6-dinitrophenol; Aqueous phase:  $Rb^+$   $10 \mu g cm^{-3}$ ; Organic phase:  $0.01 mol dm^{-3}$  18C6 and  $0.002 mol dm^{-3}$  counterion in nitrobenzene

が高くなることが分かった。

前者についてはニトロ基の導入により  $pK_a$  が低くなることで説明できる。すなわち、 $pK_a$  が低いほどより低い pH 域においてカウンターイオンが水相中で解離生成し、水相中のその濃度が高くなる。このため、低い pH 域でもイオン対を形成することができ、その結果として  $pH_{1/10}$  が低くなると考えられる。なお、ピクリン酸は  $pK_a$  が低く、調べた pH 域では完全に解離しているため、抽出率が一定となった。

一方、後者については、その理由をカウンターイオンの電荷分布の問題として次のように考えた。カウンターイオンの電荷は、電子吸引基であるニトロ基が置換しているところに分布しやすいと考えられる。すなわち、フェノールに導入するニトロ基を増加させるに従ってカウンターイオン全体に電荷がより非局在に分布し、電荷密度が下がるため、イオン対分配に有利となり  $\%E_{max}$  が増加するのではないかと考えられる。このことは、四級アンモニウムとの

イオン対抽出に関する本水の報告<sup>10)</sup>とも一致している。この点を検証するため、更に次のような比較を行った。

### 3.2 ニトロ基の置換位置による効果

フェノールに導入したニトロ基の位置により、ルビジウムイオンの抽出挙動がどのように変化するかを調べた。この目的のため、モノニトロフェノールでは *o*-体と *p*-体を、ジニトロフェノールでは 2,6-体と 2,4-体を用いた。*o*-体と *p*-体、2,6-体と 2,4-体を用いたときの  $\%E_{max}$  を比較したところ、いずれも後者のほうが高くなった。これを電荷分布という観点から考えると次のようになる。モノニトロフェノールに関して、ニトロ基がヒドロキシル基の隣に存在しカウンターイオンの電荷分布が局在化している *o*-体に比べて、ニトロ基がヒドロキシル基の反対側に存在し電荷分布が非局在化している *p*-体のほうが電荷の分散はより大きい。また、ジニトロフェノールの場合も同様で、電子吸引基のニトロ置換基がヒドロキシル基側に偏在している 2,6-体よりも、ニトロ基が分散している 2,4-体のほうが電荷分布はより非局在化している。これと 3.1 の結果を踏まえると、解離したカウンターイオンの電荷分布によりルビジウムイオンの  $\%E_{max}$  が変化し、電荷分布の非局在化が進むとイオン対分配に有利に作用するということが裏付けられる結果となった。また、これらのジニトロフェノールの  $pK_a$  はほとんど同じであるため、 $pH_{1/10}$  はあまり変わらなかった。

### 3.3 クロロ基の導入による効果

2,4-ジニトロフェノールのニトロ基をクロロ基に代えた二置換フェノールを用いたとき、ルビジウムイオンの抽出挙動がどのように変化するかを調べた。この効果を調べるために、ジニトロ置換、クロロニトロ置換、ジクロロ置換フェノールをカウンターイオンとして用いた。また、クロロニトロ体とクロロ基を導入する前のモノニトロ体 (*p*-ニトロフェノール) との比較も行った。

ジニトロ体に比べ、クロロニトロ体を用いたときの  $\%E_{max}$  は低くなった。すなわち、ニトロ基をクロロ基に置き換えると  $\%E_{max}$  の低下をもたらすことが分かった。

クロロニトロ体での  $\%E_{max}$  は、モノニトロ体よりも高い値となった。このことは、クロロ基の導入が電荷の非局在化にある程度寄与し、イオン対の分配に有利に作用することを意味している。しかし、クロロニトロ体での  $\%E_{max}$  がジニトロ体のそれよりも低かったことから、クロロ基のイオン対分配への寄与の度合いはニトロ基には及ばないことが分かる。ニトロ基を導入した場合、クロロ基に比べて電子吸引力が大きいために、あるいは電荷がニトロ基自体にも共鳴可能になるために、クロロ基を導入したときよりもカウンターイオン全体に電荷分布が非局在化しやすいた

めと考えられる。

なお、ニトロ基をクロロ基に代えることにより、カウンターイオンの  $pK_a$  が上がるため、 $pH_{1/10}$  は高 pH 側へとシフトした。

ここまででてきたカウンターイオンについての  $pH_{1/10}$  について、その値を比較すると、ピクリン酸  $\ll$  2,6-ジニトロフェノール  $\approx$  2,4-ジニトロフェノール  $<$  2-クロロ-4-ニトロフェノール  $<$  *p*-ニトロフェノール  $<$  2,4-ジクロロフェノールの順に高くなり、 $pK_a$  値の順と一致していた。これは、 $pH_{1/10}$  が主に  $pK_a$  に依存しているということを裏付ける結果となった。

### 3.4 疎水性を高めたことによる効果

カウンターイオンの疎水性を高めることにより、ルビジウムイオンの抽出挙動がどのように変化するかを調べた。この目的のため、2,4-ジニトロフェノールのフェノール骨格をナフトール骨格に変えて疎水性を高めた 2,4-ジニトロ-1-ナフトール、2,6-ジニトロフェノールの 4 位に *tert*-ブチル基を導入して疎水性を高めた 4-*tert*-ブチル-2,6-ジニトロフェノールをカウンターイオンとして用い、抽出挙動の比較を行った。

2,4-ジニトロ-1-ナフトールでは、2,4-ジニトロフェノールと比べて  $\%E_{max}$  が高くなり、ルビジウムイオンのほぼ定量的な抽出 ( $>95\%$ ) が可能であった。また、アルキル基により疎水性を高めた 4-*tert*-ブチル-2,6-ジニトロフェノールを用いた場合も同様に  $\%E_{max}$  は高くなった。アルキル基やナフトール骨格を用いてカウンターイオンの疎水性を高めることで、ルビジウムイオンの抽出挙動そのものは変化した。が、 $\%E_{max}$  はいずれも増加するということが分かった。なお、4-*tert*-ブチル-2,6-ジニトロフェノールの  $pH_{1/10}$  は、導入前よりも高くなった。これは、4 位に電子供与基の *tert*-ブチル基を導入したことにより、カウンターイオンの  $pK_a$  が上がったためと考えられる。

## 4 結 論

アルカリ金属イオンのクラウンエーテルを用いたイオン

対抽出系におけるカウンターイオンについて、次のようにまとめることができる。

ルビジウムイオンの  $\%E_{max}$  は、解離したカウンターイオンの電荷分布が非局在化していればしているほど、また高い疎水性を持つものほど高くなった。また、 $pH_{1/10}$  は、主にカウンターイオンの  $pK_a$  に依存していた。ニトロ基の代わりに弱い電子吸引基であるクロロ基を導入すると、 $\%E_{max}$  は低下することが分かった。今回は、カウンターイオンの効果を調べるためのモデルとしてルビジウムイオンを用いたが、その他のアルカリ金属イオンに関してもこのようなことは言えるであろう。このような系において、錯形成剤などだけではなく、カウンターイオンによってもアルカリ金属イオンの抽出挙動を制御できると考えられる。

## 文 献

- 1) M. Ouchi, Y. Morita, M. Konda, A. Yoneda, K. Mishima, M. Tanaka, T. Hakushi: *Chem. Express*, **8**, 605 (1993).
- 2) Y. Inoue, M. Ouchi, K. Hosoyama, T. Hakushi, Y. Liu, Y. Takeda: *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 1291.
- 3) D. D. Fles, G. Golia, D. Hace, R. Vukovic, D. Fles: *Polymer Bulletin*, **33**, 413 (1994).
- 4) Y. Takeda, Y. Mastumoto: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **60**, 2313 (1987).
- 5) Y. Takeda, Y. Wada, S. Fujiwara: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **54**, 3727 (1981).
- 6) G. Pokol, B. Ágai, T. M. T. Tran, I. Bitter, L. Töke, S. Gál: *Themochimica Acta*, **319**, 87 (1998).
- 7) M. G. Hankins, Y. D. Kim, R. A. Bartsch: *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3370 (1993).
- 8) M. Jawaid, F. Ingman: *Talanta*, **25**, 91 (1978).
- 9) E. Buncel, H. S. Shin, R. A. B. Bannard, J. G. Purdon: *Can. J. Chem.*, **62**, 926 (1984).
- 10) 本水昌二: 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **147**, 38 (1989).
- 11) J. A. Deans (ed.): "*Lange's Handbook of Chemistry*", 13th ed., (1982), (McGraw-Hill).