

## C201

## 交差カルボン酸型 calix [4] arene のナトリウム抽出挙動

(佐賀大理工)○(学)米山 智暁\*・田中 雄大・(正)大渡 啓介

## 【序論】

当研究室で以前合成された、Fig.1に示すテトラ酢酸型 calix[4]arene ( $n=1$ )と交差カルボン酸型 calix[4]arene ( $n=3-5$ )を用いて、ナトリウムの抽出挙動について研究した。テトラ酢酸型では、フェノキシ酸素を介し1個目のナトリウムが選択的に calix 内部に取り込まれる。また、カルボニル酸素の配位によって、電子がナトリウムに引き寄せられ  $pK_2$  が減少し  $H^+$  の解離が促進される。これにより、2個目の抽出が促進され、結果として2個同時に抽出されることが知られている。本研究では、テトラ酢酸型とは立体配座と抽出能力の異なる交差型を用いて抽出挙動の相違と、ナトリウムと他金属との共抽出機構のさらなる解明を目的として検討を行った。

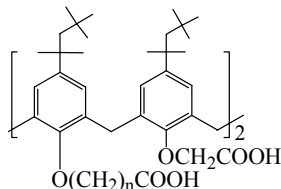


Fig.1 Structures of the extractants.

## 【実験】

アルカリ金属(Li, Na, K)を0.1 M ( $M = \text{mol dm}^{-3}$ )含む各 pH の HEPES 緩衝溶液の水相を  $3 \text{ cm}^3$ 、抽出剤を 5 mM 含むクロロホルム溶液を  $3 \text{ cm}^3$  混合し、 $30^\circ\text{C}$  で 24 時間振盪した。平衡後の有機相を  $1 \text{ cm}^3$  とし、1.2 M HCl 水溶液  $5 \text{ cm}^3$  を加え、テフロンコートサンプル瓶により  $30^\circ\text{C}$  で 24 時間振盪した。逆抽出後の水相の金属濃度を原子吸光分光光度計 (shimadzu AA-6650) により測定した。シフト率と充填率の関係の実験では、重クロロホルムを用いて同様に、平衡後の有機相を  $^1\text{H-NMR}$  により測定した。

## 【結果及び考察】

テトラ酢酸型抽出剤 ( $n=1$ ) と酪酸-酢酸交差型抽出剤 ( $n=3$ ) による、芳香族プロトンのピークシフト率とナトリウム充填率の pH 依存性を Fig.2 に、さらに両抽出剤におけるナトリウムの抽出メカニズムを Fig.3 に示す。テトラ酢酸型抽出剤は、ナトリウム充填率がピークシフト率の常に2倍になっていることから、ナトリウムが2個同時に抽出されることが示唆された。酪酸-酢酸交差型抽出剤は100%錯形成するまで両者は完全に一致した。これはテトラ酢酸型の場合と異なり、2個目のナトリウムに対して、1個目のナトリウムが抽出されることによる  $pK_2$  の低下の効果が現れていないことを示す。

しかし、アルカリ金属共存系 (Li, Na, K) での抽出実験により、カリウムに対して若干のナトリウム添加による

抽出促進が見られた。酪酸からさらにスペーサーを長くすると、カルボニル酸素が1個目のナトリウムに電子供与しづらくなることで解離が促進されにくくなるため、抽出能力の促進効果は得られなかった。しかし、以前の研究からこれらの抽出剤は、多価金属イオンに対して1個目にナトリウムが入ることにより抽出能が大きく向上することが確認された。これは、キレート形成可能なメトキシ酢酸基も用いて錯形成するためである。

また、交差部分に不活性なプロピル基を導入した抽出剤では、ナトリウムの選択的な取り込みが起こらない。これはナトリウムが8配位をとることから、カルボニル酸素の寄与が必要であることを支持する。

以上の結果より calix[4]arene カルボン酸誘導体では、1個目のナトリウム及びスペーサー長の効果を金属の分離プロセスに応用できる可能性が示された。

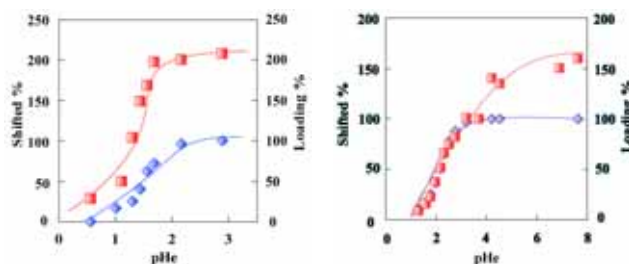


Fig.2 Relationship between loading % and shifted % of pH-dependent.

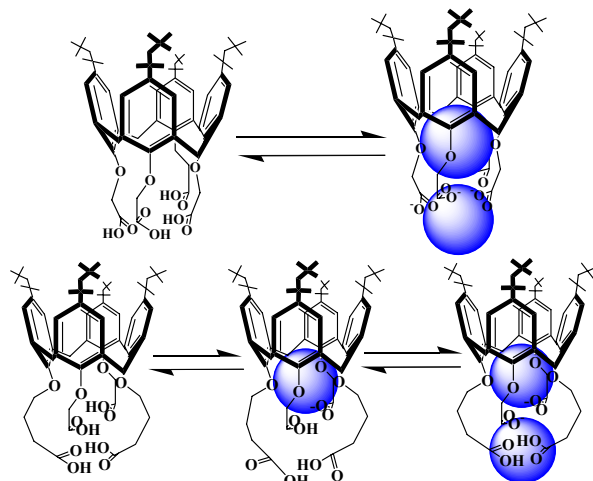


Fig.3 Extraction mechanism of Na ion.

## 【参考文献】

[1] K.Ohto, H.Ishibashi and K.Inoue, *Chem.Lett.*, 1998, 631-632.

\*ohtok@cc.saga-u.ac.jp