

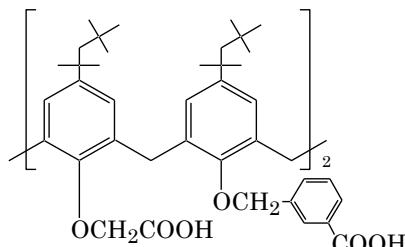
H16

酢酸・安息香酸交差型カリックス[4]アレーンによる金属の抽出

(佐賀大理工)○(学)川島 真・(正)大渡 啓介*・(正)川喜田英孝

【緒言】

カリックスアレーンは環構造が剛直であるためイオンのサイズ認識が可能で、反応活性なフェノール性水酸基を有しているため化学修飾により官能基の導入が可能である¹⁾。以前の研究で、カリックス[4]アレーンに酢酸基を4つ導入したテトラ酢酸型カリックス[4]アレーン(^tOct[4]acetic acid)についてAl, Ga, Inの抽出挙動が評価された。本研究では、その^tOct[4]acetic acidの向かい合う2つの酢酸基を剛直で酢酸より比較的長い安息香酸に置き換えることにより、選択性が変化し得ると考え、酢酸・安息香酸交差型カリックス[4]アレーン(^tOct[4]Ben-Ac)を合成し、Al, Ga, Inの抽出挙動を調査した。Fig.1に^tOct[4]Ben-Acの構造を示す。

Fig.1 ^tOct[4]Ben-Ac の構造。

【実験操作】

抽出剤は^tOct[4]acetic acidから、酢酸エチル導入、3-安息香酸エチル導入、アルカリ加水分解の3段階の反応を経て得た。また、目的物であることをTLC、FT-IR、¹H-NMRにより確認した。

有機相は抽出剤の濃度が5 mMのクロロホルム溶液となるように調製した。水相はAl, Ga, Inの各金属濃度が0.1 mMの溶液を調製した。初期pHは0.1 M塩酸および0.1 M HEPES水溶液を任意の割合で混合し、調整した。両相を当量混合し18時間30°Cで振とう後、相分離し水相のpHおよび金属濃度をそれぞれpHメーターおよびICP原子発光分光光度計(Shimadzu ICPS-8100)を用いて測定した。

【結果および考察】

^tOct[4]acetic acidおよび^tOct[4]Ben-Acによる各金属の抽出率に及ぼすpHの影響をFig.2に示す。Fig.2の結果から官能基の変化により選択性が変化し、In³⁺の抽出挙動が著しく変化することが分かった。これは酢酸の官能基間の距離よりも安息香酸の官能基間の距

離が狭くなり、導入した安息香酸が母体のカリックス[4]アレーンの環構造を歪ませ、サイズ認識に変化を及ぼしているためにIn³⁺より小さなGa³⁺に選択性を示すと考えられる。

また、Al³⁺とGa³⁺の抽出挙動はほとんど変化していない。これはカルボキシル基がHSAB則ではhardなルイス塩基であり、hardな酸であるAl³⁺やGa³⁺との相性が元々良いことが原因と考えられる。

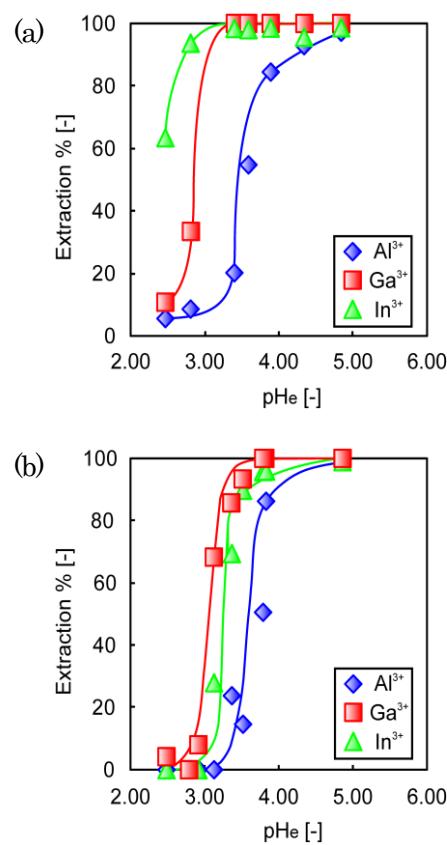


Fig.2 各金属の抽出率に及ぼすpHの影響。

(a) ^tOct[4]acetic acid²⁾(b) ^tOct[4]Ben-Ac

また、抽出の経時変化、Job's plot法とローディングテストによりGa³⁺やIn³⁺との化学量論について検討した。

【参考文献】

- 新海 征治、真鍋 修、現代化学、巻14-23(1986).
- 藤本靖英、未発表資料(2009).

* Tel / Fax : 0952 - 28 - 8669

E-mail : ohtok@cc.saga-u.ac.jp