ノ ー ト

β -ジケトンとビピリジルによるユウロピウム(III) の協同抽出 の大きさに及ぼすビピリジルの異性体効果

関下 教仁*, 長谷川佑子®*

Isomer effects of bipyridyl on the synergistic extraction of europium(III) with β -diketone and bipyridyl

Norihito SEKISHITA and Yuko HASEGAWA*

*Department of Chemistry, Faculty of Science, Science University of Tokyo, Shinjuku-ku, Tokyo 162-8601

(Received 2 May 2002, Accepted 8 July 2002)

Europium(III) was extracted into chloroform with pivaloyltrifluoroacetone (1,1,1-trifluoro-5,5-dimethyl-2,4 hexanedion, PTA) and 2,2'-bipyridyl (2,2'-bpy) or with PTA and 4,4'-bipyridyl (4,4'-bpy). By combining the extractants, the extraction was improved, although the enhancement with PTA and 2,2'-bpy was much larger than that with PTA and 4,4'-bpy (the distribution ratio in the presence of 10^{-2} M 2,2'-bpy was enhanced by a factor of almost 10^4 , while that in the presence of 10^{-2} M 4,4'-bpy was as high as 10 times, compared to the distribution ratio in the extraction with PTA, itself, reflecting the function of the bidentate (2,2'-bpy) and the monodentate (4,4'-bpy). In addition, the extracted species with PTA and 4,4'-bpy were accompanied by four PTA and one 4,4'-bpy, $\text{EuA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{B}$ as well as EuA_3 , $\text{EuA}_3 \cdot \text{B}$ and $\text{EuA}_3 \cdot 2\text{B}$. As the extracted species of lanthanoids(III) with β -diketone and a monodentate Lewis base, such as tributylphosphate, EuA_3 , $\text{EuA}_3 \cdot \text{B}$ and $\text{EuA}_3 \cdot 2\text{B}$ were reported before. The extraction as $\text{EuA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{B}$ may reflect that the Lewis basicity of 4,4'-bpy is similar to that of PTA.

Keywords : synergistic extraction ; 2,2'-bipyridyl ; 4,4'-bipyridyl ; europium(III) chelate ; isomer effect.

1 緒 言

ランタノイド(III) を β -ジケトンとルイス塩基で抽出すると著しい抽出の改善が見られる協同効果は、ルイス塩基にトリフェニルホスフィンオキシド (TPPO)¹⁾ やリン酸トリブチル (TBP)²⁾ のような単座配位子を用いると、ランタノイドの原子番号が増加するに伴って小さくなるが、1,10-フェナントロリンのような2座配位子を用いると、逆にランタノイドの原子番号の増加に伴って協同効果も大きくなる例が報告されている³⁾。しかし報告されている単座配位子と2座配位子は、電子供与原子がOであったりNであったりし、分子容や構造の違いも大きい。

本研究では二つのピリジンからなるが、電子供与原子で

あるN原子の位置が異なる2,2'-ビピリジル (2,2'-bpy) と4,4'-ビピリジル (4,4'-bpy) を、それぞれ2座配位子と単座配位子のルイス塩基として用いたとき、それが協同効果にどのようにかわるかを調べるために、ユウロピウム(III) (Eu^{III}) のピバロイルトリフルオロアセトン (PTA) と2,2'-ビピリジルあるいは4,4'-ビピリジルによる協同抽出を調べた。

2 実 験

2.1 試 薬

試薬はすべて特級を用いた。1,1,1-トリフルオロ-5,5-ジメチル-2,4-ヘキサンジオン (ピバロイルトリフルオロアセトン, PTA: HA) は同仁化学研究所、2,2'-bpy (純度: 99.5%) は Merck KGaA (ドイツ)、4,4'-bpy (純度: 98.0%) は東京化成、酸化ユウロピウム (純度: 99.9%)

* 東京理科大学理学部化学科: 162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3

は三津和化学薬品から購入した。ユウロピウム(III) 溶液は酸化ユウロピウムを小過剰の過塩素酸に溶解してからイオン交換水で適宜希釈し NaClO_4 でイオン濃度を調整して用いた。正確なユウロピウム(III) の濃度は EDTA 水溶液で標定した。クロロホルムは使用直前にイオン交換水で5回洗浄して用いた。

2.2 操作

実験は 298 ± 1 K の恒温室で行い、総電解質濃度は過塩素酸ナトリウムで 0.1 M ($1 \text{ M} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) に調整した。水相の水素イオン濃度は 1.00×10^{-2} M の過塩素酸と 9.0×10^{-2} M の過塩素酸ナトリウムからなる水溶液を、 pC_H 2.00 ($\text{pC}_\text{H} = -\log [\text{H}^+]$) の基準として電位差計 (Corning, Model 155) で測定した。

2.2.1 ビピリジルの酸解離定数 (K_a) と二相間分配定数 (K_d) 4,4'-bpy のクロロホルム溶液 (6×10^{-3} M) と、同体積の pC_H を変えた過塩素酸ナトリウム水溶液とを1時間振り混ぜた。有機相、水相共に適宜希釈し、有機相ではピーク波長 322 nm ($\epsilon_{322} = 1.4 \times 10^4$)、水相ではピーク波長 239 nm ($\epsilon_{239} = 1.5 \times 10^4$) における吸光度を分光光度計 (日立 U-3500) で測定し、両相に分配した bpy 濃度を求め、両相の bpy の濃度比を分配比とした。

2.2.2 Eu^{III} の PTA と bpy による抽出 pC_H を 2.3 ~ 3.3 (2,2'-bpy) 又は 3.9 ~ 4.5 (4,4'-bpy) に調整した Eu^{III} を含む NaClO_4 水溶液と同体積の PTA とルイス塩基 (B, 2,2'-bpy もしくは 4,4'-bpy) を含むクロロホルム溶液を1時間振り混ぜた。有機相に抽出された Eu^{III} は 0.1 M 過塩素酸に逆抽出後、水相に残った Eu^{III} は 0.1 M HClO_4 で適宜希釈し ICP-AES 装置 (日立 P-4000) で定量した。両相の Eu^{III} の濃度比を分配比とした。別に PTA ($0.025 \sim 0.15$ M) のみで Eu^{III} を pC_H 3.7 ~ 4.5 の水溶液から有機溶媒中に抽出した。

3 結果と考察

3.1 ビピリジルの酸解離定数 (K_a) と二相間分配定数 (K_d)

4,4'-bpy を 0.1 M NaClO_4 と CHCl_3 間に分配させ、その bpy の分配比 ($\log D$) と pC_H の関係をプロットしたところ、傾き +1 と傾き 0 の2本の漸近線をもつ曲線がえられた。このデータを1,10-フェナントロリンの場合⁴⁾と同様、 $D = K_\text{d}(1 + [\text{H}^+]/K_\text{a})^{-1}$ に基づいて解析し、 $\text{p}K_\text{a}$ ($K_\text{a} = [\text{H}^+][\text{B}][\text{BH}^+]^{-1}$) として 4.9、二相間分配定数 ($K_\text{d} = [\text{B}]_0[\text{B}]^{-1}$) は $\log K_\text{d}$ として 1.95 ± 0.05 を得た。既にえられている 2,2'-bpy では、 $\text{p}K_\text{a} = 4.3$, $\log K_\text{d} = 2.65 \pm 0.03$ である⁵⁾。ピリジンの $\text{p}K_\text{a}$ は 5.22⁶⁾ である。4,4'-bpy は 2,2'-bpy に比べ二つの N が離れた位置にあるのでピリジンの $\text{p}K_\text{a}$ に近い値をとるが、なお、隣接のピリジン環の影響を

Fig. 1 Distribution ratio of europium(III) as a function of pC_H

aq: 0.1 M NaClO_4 ; org: CHCl_3 containing 0.1 M PTA (○), 0.1 M PTA + 2.5×10^{-3} M 2,2'-bpy (△), 0.1 M PTA + 2.5×10^{-3} M 4,4'-bpy (□)

受け $\text{p}K_\text{a}$ の値は幾分小さい。

3.2 Eu^{III} の PTA とルイス塩基による抽出

0.1 M PTA クロロホルム溶液に Eu^{III} を抽出したときの $\log D$ を pC_H の関数として Fig. 1 に○印で示す。また、 pC_H を規格化した $\log D$ の $\log [\text{HA}]_0$ に対するプロットを Fig. 2 の○印で示す。どちらの図でも○印で表したプロットは傾き +3 の直線となった。このことから Eu^{III} の PTA による抽出平衡は次の式で表すことができる。この平衡の抽出定数を K_ex で表す。

Fig. 1 と 2 の結果から分配比 D は $[\text{EuA}_3]_0 / [\text{Eu}^{3+}]$ で表すことができるのでこれらのデータを解析し、 $\log K_\text{ex}$ として -10.61 を得た。

Fig. 1 には 2.5×10^{-3} M の 2,2'-bpy (△印)、あるいは 4,4'-bpy (□印) 共存下で 0.1 M PTA クロロホルム溶液に Eu^{III} を抽出したときの $\log D$ と pC_H の関係も示してある。プロットの傾きはこれらも +3 である。しかし、Fig. 2 に示したように、 5×10^{-3} M の 2,2'-bpy あるいは 4,4'-bpy の共存下で Eu^{III} を PTA/ CHCl_3 に抽出すると、2,2'-bpy 共存下では $\log D$ は $\log [\text{HA}]_0$ に対して傾き +3 の直線になるが (水相の pC_H は $2.98 \sim 3.28$, $\log D$ は $-1.37 \sim -0.53$)、

Fig. 2 Distribution ratio of europium(III) as a function of PTA concentration at equilibrium
aq: 0.1 M NaClO₄, pC_H 2.98~3.28 (2,2'-bpy), 3.77~4.31 (4,4'-bpy); org: CHCl₃ containing PTA (○), PTA + 5.0 × 10⁻³ M 2,2'-bpy (△), PTA + 5.0 × 10⁻³ M 4,4'-bpy (□)

4,4'-bpy 共存下では, 傾きは PTA 濃度の低いところでは +3 であるが, 濃度が高くなるにつれて +3 より大きくなる (水相の pC_H は 3.77~4.31, log *D* は -1.44~-0.47).

以上の結果は, Eu^{III} の PTA と 2,2'-bpy による抽出は

$$D = \Sigma [\text{EuA}_3 \cdot n\text{B}]_0 [\text{Eu}^{3+}]^{-1} \quad (2)$$

で表されるが, PTA と 4,4'-bpy による抽出では

$$D = (\Sigma [\text{EuA}_3 \cdot n\text{B}]_0 + [\text{EuA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{B}]_0) [\text{Eu}^{3+}]^{-1} \quad (3)$$

のように, PTA が 3 分子だけでなく 4 分子関与した抽出種があることを意味する。

次に PTA キレートに伴って抽出する bpy の数を調べるために, PTA と bpy で抽出したときの Eu^{III} の分配比に対する bpy 濃度の依存性を調べた。

Fig. 3 は 0.05 M PTA と種々の濃度の 2,2'-bpy 又は 4,4'-bpy で, Eu^{III} をクロロホルムに抽出したときの分配比と有機相中の bpy の濃度との関係である。△印で示した 2,2'-bpy では, 分配比は bpy 濃度に比例して増大している。これは式(2)の *n* が 1 であることを示す。したがって, 付加錯体, EuA₃·B の生成定数 $\bar{\beta}_{31}$ ($= [\text{EuA}_3 \cdot \text{B}]_0 [\text{EuA}_3]_0^{-1} [\text{B}]_0^{-1}$) と *K_{ex}* を式(2)に代入すると, $D[\text{H}^+]^3 [\text{HA}]_0^{-3} = \bar{\beta}_{31} K_{\text{ex}} [\text{B}]_0$ の関係が得られる。Fig. 3 のデータを解析して 2,2'-bpy に対する $\bar{\beta}_{31}$ を算出した。

Fig. 3 Distribution ratio of europium(III) as a function of bpy concentration in the organic phase at equilibrium

aq: 0.1 M NaClO₄ pC_H 3.67~4.31 (2,2'-bpy), 4.08~4.56 (4,4'-bpy); org: CHCl₃ containing 0.05 M PTA (○), 0.05 M PTA + 2,2'-bpy (△), 0.05 M PTA + 4,4'-bpy (□). The log *D* is -2.2~-0.3 (□) and -2.4~-1.1 (△).

一方, □で示した 4,4'-bpy の場合は bpy 濃度が低いところでは分配比はほぼ一定であるが, その後 bpy 濃度の増加に伴って分配比も増加し, 最も濃度の高い領域では傾きは +2 に近づく。これは式(3)中の *n* が 0, 1 及び 2 をとることを示す。したがって式(3)は

$$D = ([\text{EuA}_3]_0 + [\text{EuA}_3 \cdot \text{B}]_0 + [\text{EuA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{B}]_0 + [\text{EuA}_3 \cdot 2\text{B}]_0) \times [\text{Eu}^{3+}]^{-1} \quad (4)$$

となる。ここに抽出定数 *K_{ex}* と, EuA₃·B の生成定数 $\bar{\beta}_{31}$, EuA₃·2B の生成定数 $\bar{\beta}_{32}$ ($= [\text{EuA}_3 \cdot 2\text{B}]_0 [\text{EuA}_3]_0^{-1} [\text{B}]_0^{-2}$) と 4 分子の PTA と 1 分子の 4,4'-bpy を伴う錯体の生成定数 $\bar{\beta}_{41}$ ($= [\text{EuA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{B}]_0 [\text{EuA}_3]_0^{-1} [\text{HA}]_0^{-1} [\text{B}]_0^{-1}$) を代入して整理すると

$$\log D - 3pC_H - 3\log [\text{HA}]_0 = \log (1 + (\bar{\beta}_{31} + \bar{\beta}_{41} [\text{HA}]_0) [\text{B}]_0 + \bar{\beta}_{32} [\text{B}]_0^2) \quad (5)$$

が得られる。Fig. 3 のデータは PTA の初濃度は 0.05 M に対し, Eu^{III} の初濃度は最大で 3 × 10⁻⁴ M であり, *D* は 3 を超えていないので, Eu^{III} の抽出に使われた PTA は大きく見積もってもたかだか 2 × 10⁻⁴ M に過ぎない。したが

Table 1 The equilibrium constants of Eu^{III} complexes with PTA and bpy

	2,2'-Bipyridyl	4,4'-Bipyridyl
$\log K_{\text{ex}}$	—	-10.61
$\log \beta_{31}$	5.8	2.2
$\log \beta_{41}$	—	3.7
$\log \beta_{32}$	—	4.2

aq: 0.1 M NaClO_4 ; org: CHCl_3 containing PTA and 2,2'-bpy or 4,4'-bpy; temp.: 298 K.

$K_{\text{ex}} = [\text{EuA}_3]_0 [\text{H}^+]^3 [\text{Eu}^{3+}]^{-1} [\text{HA}]_0^{-3}$, $\beta_{3n} = [\text{EuA}_3 \cdot n\text{B}]_0 [\text{EuA}_3]_0^{-1} [\text{B}]_0^{-n}$, $\beta = [\text{EuA}_3 \cdot \text{HA} \cdot \text{B}]_0 [\text{EuA}_3]_0^{-1} [\text{HA}]_0^{-1} [\text{B}]_0^{-1}$

って、測定した $[\text{B}]_0$ の濃度範囲では $[\text{HA}]_0$ を一定とみなすことができ、 $(\beta_{31} + \beta_{41} [\text{HA}]_0)$ も一定値となる。データをカーブフィッティング法により解析した結果、 $\log \beta_{32} = 4.16$ 、又 $(\beta_{31} + 0.1 \beta_{41})$ は 4.2×10^2 となった。Fig. 3 のデータを解析しただけでは β_{31} と β_{41} を分離できない。しかし、Fig. 1 及び 2 の D に対しても式(5)は成り立つので $(\beta_{31} + 0.1 \beta_{41})$ の関係を保ちながら、Fig. 1 と 2 のすべての実測点が満足するように逐次近似法で β_{31} と β_{41} を決めた。得られた定数を Table 1 に示した。これらの値を式(5)に代入して Fig. 1 から Fig. 3 の 4,4'-bpy の実線を算出した。

上記のように、測定した全濃度範囲にわたって 2 座配位子である 2,2'-bpy は Eu^{III} の PTA キレート、 EuA_3 に 1:1 で配位した錯体を生成したのに対し、4,4'-bpy と PTA で Eu^{III} を抽出すると EuA_3 、 EuA_3 に 4,4'-bpy が 1 分子だけでなく 2 分子配位した錯体、 $\text{EuA}_3 \cdot \text{B}$ 、 $\text{EuA}_3 \cdot 2\text{B}$ 、更に 4 分子の PTA と 1 分子の 4,4'-bpy を伴った 4 種類の錯体が同時に抽出され、複雑である。

これまでに報告されている β -ジケトンと単座のルイス塩基である TPPO や TBP では、トリス(β -ジケトナト)キレートに 1 分子だけでなく 2 分子のルイス塩基が付加した錯体の生成は報告されているが、4 分子の β -ジケトンを伴う錯体は報告されていない。これはおそらく TPPO や TBP は 4,4'-bpy に比べずっとルイス塩基性が強いので、これらと β -ジケトンが競合することはないが、4,4'-bpy のルイス塩基性は PTA とあまり変わらないために、トリス(β -ジケトナト)キレートに更に 1 分子の PTA と 1 分子の bpy が関与した錯体が生成可能となったのであろう。2 座配位

子として働く 2,2'-bpy が 1 分子付加した錯体のみを生成し、PTA が 4 分子関与した錯体の生成が無視できることもこのことを支持している。

組成 EuA_4HB の錯体が⁵、 EuA_3 型のキレートに 1 分子の PTA と bpy を配位しているのか、 EuA_4^- 型の錯陰イオンと HB^+ 型のビピリジウムイオンとのイオン対であるのかは、今回得られた化学平衡のデータを解析しただけでは分らない。もし、非解離の PTA のカルボニル基と 4,4'-bpy の N 原子が EuA_3 の Eu^{III} に対して同じような力で作用するならば、 EuA_3 型のキレートに 1 分子の PTA と bpy が同時に配位した錯体が生成すると考えることもできる。また、 Eu^{3+} をテトラブチルアンモニウム (tba^+) 共存下で、 $-\text{CF}_3$ 基をもたないベンゾイルアセトンで抽出しても、 $\text{EuA}_4^- \text{tba}^+$ 型のイオン対は抽出されないが、 $-\text{CF}_3$ 基をもつ β -ジケトン、ベンゾイルトリフルオロアセトンで抽出すると、 $[\text{A}^-]$ が 10^{-6} M 以下であっても $\text{EuA}_4^- \text{tba}^+$ 型のイオン対として抽出される⁷⁾。この事例から類推すると、PTA も $-\text{CF}_3$ 基をもつので 4,4'-bpy が PTA のプロトンを得て陽イオンとなり、 $-\text{CF}_3$ 基を有する PTA と錯陰イオンを作った Eu^{III} とイオン対として抽出されているようにも思う。錯体種の構造については更に実験データを集めないと結論できない。

以上、異性体の 2,2'-bpy と 4,4'-bpy は分子容が同じで、当然配位原子も同じであるが、2 座配位子として働く 2,2'-bpy は非常に安定な第一付加錯体を生成するのに対し、4,4'-bpy ではトリス PTA キレートに 2 分子の bpy が配位した錯体とはほぼ同じ安定度をもつ bpy と PTA が 1 分子ずつ配位した錯体の抽出が示唆された。

文 献

- 1) H. F. Aly, S. M. Khalifa, N. Zakareia: *Solvent Extr. Ion Exch.*, **2**, 887 (1984).
- 2) T. Sekine, D. Dyrssen: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1481 (1967).
- 3) E. F. Kassierer, A. S. Kertes: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3221 (1972).
- 4) S. Yajima, Y. Hasegawa: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 2825 (1998).
- 5) Y. Hasegawa, et al: unpublished data.
- 6) Y. Hasegawa, S. Hirose, J. Yamanaka: *Anal. Sci.*, **11**, 59 (1995).
- 7) J. Noro, T. Sekine: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 1910 (1992).