総説

計算機化学による溶媒抽出研究の進歩

吉塚 和治

北九州市立大学国際環境工学部
〒808-0135 北九州市若松区ひびきの 1-1

(受理日: 2002 年 11 月 20 日)

要 旨

近年のコンピュータの劇的な高性能化と分子レベルの計算手法（分子モデリング、分子シミュレーション）のめざましい発展により、これまで不可能と思われていたような高度な計算が可能になりつつある。現実の系を取り扱うにはまだまだ未熟ではあるが、ドラッグデザインなどでは計算化学を利用した分子設計システムが実用化の段階に入っている。

本稿では、近年急成長している計算機化学手法を利用した溶媒抽出やイオン交換分野研究における進展について紹介する。また、最近の我々のグループでの計算機化学を駆使した溶媒抽出過程の解析研究について紹介する。

1. はじめに

計算機化学（コンピュータケミストリー）を利用した分離剤（抽出剤や吸着剤）の分子設計や分離過程のシミュレーションが可能となれば、高性能な分離剤の基本骨格のスクリーニングが可能となり、大幅に開発期間の短縮を達成することができる。無機物質やガスの吸着や膜分離の分野では、触媒研究の多彩なノウハウを基にした半経験的分子軌道法 (Semi-Empirical Molecular Orbital Method, SMO 法) や、分子動力学法 (Molecular Dynamics, MD 法)、密度汎関数法 (Density Function Theory, DFT 法)、非経験的分子軌道法 (*ab initio* 法) 等を駆使した研究が行われており、現在では精密な定量的議論も可能である。

特に、原子力発電の核燃料サイクルを目的とした抽出分離プロセスの開発においては、昨今の社会情勢等による厳しい制限の中で、新しい高性能な分離剤や分離プロセスの開発手法として、渴望されている現状である。このような観点から溶媒抽出分野でも、計算機化学を“抽出現象の本質的な理解”や“高性能な抽出試薬の分子設計”に利用しようとする研究が、15 年ほど前から行われ始めた¹⁻³⁾。その当初は、市販の工業用抽出試薬の構造や大きさを分子力学法 (Molecular Mechanics Method, MM 法) 計算により可視化したり、抽出試薬の電荷分布を SMO 計算により金属イオンの抽出特性との関係を定性的に説明していた。その後も、抽出試薬中の配位原子上の電荷密度や有機溶媒の化学的物性と抽出定数の定性的評価⁴⁻⁸⁾や抽出試薬の溶媒

和挙動の研究¹²⁾が行われ、もっぱら抽出試薬や溶媒の計算に限られていた。これは、当時上梓されていた計算機化学プログラムが有機化合物の分子モデリングを中心に発展してきたため、例えば金属イオンの溶媒抽出過程を扱う場合、計算可能な金属イオンに限られていたことに起因している。特に、遷移金属やランタニド元素やアクチニド元素の金属錯体の計算は不可能であった。

2. 溶媒抽出およびイオン交換分野で用いられる計算機化学手法

溶媒抽出法やイオン交換法による物質分離過程のシミュレーションには、以下の過程の計算を行う必要がある。

- (1) 抽出試薬（分離媒）と抽質（分離質）との錯体形成過程
- (2) 抽出試薬と錯体の有機相—水相（固体—水相）の拡散・分配過程

したがって、必ず抽出試薬や分離媒と錯体を計算しなければならない。

しかし、前述のように残念ながら、パラメータの構築にはほとんど努力が払われてこなかったのが原因で、計算機化学の応用が遅れていた。加えて、抽出錯体の原子数が数百に及ぶことも少なくないので、*ab initio* 法による精密な量子化学計算は現在の計算機資源でさえも不可能である。

Fig. 1 に溶媒抽出分野における計算機化学手法の応用例を示しているが、(1)の抽出試薬と錯体の有機相—水相界

表1 過去7年間(1996年~2002年)の溶媒抽出分野における計算機化学の研究動向

著者(発表年)	計算方法*	抽質 (金属イオンなど)	抽出試薬	計算項目など	文献 番号
Stephan ら (1996)	SMO	Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II)	8-ヒドロキシキノリン	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(6)
Kruger ら(1996)	SMO	Ag(I), Hg(II)	鎖状と環状の硫黄化合物	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(7)
Meniai ら(1996)	MC	なし	なし	有機溶媒(トルエン, n-ヘプタン, DMSO)の形態形成	(8)
Asfari ら (1996, 1997)	MD	Cs(I), Na(I)	カリックス[4]-ビスクラウン-6	抽出試薬と金属イオンの水中での錯形成挙動	(9, 14)
Yoshizuka ら (1996)	SMO, MM	ランタノイド元素	酸性リン酸エステル	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(10)
Goto ら (1996, 1999)	MM	ランタノイド元素	二官能性酸性リン酸エステル	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(11, 27)
Bogacki ら (1996)	SMO	なし	アルキルピリジル-モノ-カルボキシレート	抽出試薬と溶媒(メタノール, 水)との会合挙動	(12)
Guilbaud ら (1996)	MD	UO ₂ (II), Sr(II), Cs(I)	カルバモイル-メチル-ホスフィン オキシド	抽出試薬と錯体の水-クロロホルム二相界面近傍での挙動	(13, 23)
Dasaradhi ら (1997)	MD	Th(IV), Fe(III), UO ₂ (II), Cu(II)	カリックス[4]-アレーンのヒドロ キサム酸誘導体	抽出試薬と金属イオンの水中での錯形成挙動	(15)
Sella ら(1997)	MM	ランタニド元素	酸性リン酸エステル	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(16)
Watarai ら (1997)	MD	Ni(II)	2-(5-ブromo-2-ピリジルアゾ)-5- ジエチルアミノフェノール	抽出試薬と錯体の水-有機溶媒(トルエン, ヘプタン)二相界面近傍での挙動	(17)
Rabbe ら (1998, 1999)	SMO, MM	UO ₂ (II)	モノアミド(22種類)	抽出試薬の構造(真空中)	(18, 26)
Bouvier ら (1998)	SMO	Cu(II)	ヒドロキシオキシム	抽出試薬の構造(炭化水素溶媒中および水中)	(19)
Kyuchoukov ら (1998)	SMO	Cu(II)	β -ジケトン	抽出試薬の構造および抽出試薬相互の会合挙動	(20)
Comba ら(1998)	MM	ランタノイド元素	酸性リン酸エステル	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(21)
Troxler ら (1998)	MD	K(I)	ピクリン酸	ピクリン酸カリウムの水中での挙動	(22)
Araki ら(1999)	SMO	Cu(II), Zn(II)	二官能性酸性リン酸エステル	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(24)
Harper ら(1999)	CAMD	フェノール	なし	グループ寄与理論による水-トルエン間の 二相分配の解析	(25)
Yoshizuka ら (1999)	SMO	カテコールアミン類	ジ-2-エチルヘキシルリン酸	抽出試薬と錯体の有機溶媒(トルエン, n- ヘキサン, クロロホルム)中での計算	(28)
Arnaud-Neu ら (1999)	MD	Sr(II), Ca(II), Na(I)	カリックス[4]-アレーンのアミド 誘導体	抽出試薬と金属イオンの水中での錯形成挙動	(29)
Beudaert ら (1999)	MD	Eu(III)	中性リン酸エステル(TBP, TPPO, CMPO)	錯体の二相界面近傍での挙動	(30)
Sakoguti ら (2000)	MD	なし	スルホンアミドキノリン	抽出試薬の水-トルエン二相界面近傍での 挙動	(31)
Yoshizuka ら (2000)	MM	ランタノイド元素	酸性リン酸エステル, カリックス アレーンのカルボン酸誘導体	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(32)
Zushi ら(2000)	SMO	Li(I)	β -ジケトン, 中性リン酸エステル	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(33)
Marchand ら (2000)	SMO	Rb(I), Cs(I)	カリックス[4]-アレーンのピリジ ル誘導体	抽出試薬と錯体の有機溶媒(トルエン, n- ヘキサン, クロロホルム)中での計算	(34)
Baaden ら(2000)	MD	Cs(I), UO ₂ (II)	カリックス[4]-ビスクラウン- 6, 中性リン酸エステル	抽出試薬と錯体の水-クロロホルム二相界 面近傍での挙動	(35)
Delmau ら (2000)	MM	Cs(I), Na(I)	4-sec-ブチル-2-(α -メチルベンジ ル)フェノール	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(36)
Umetani ら (2000)	SMO	ランタニド元素	アシルピラゾロン	抽出試薬(真空中)	(37)
Lamare ら (2000)	MD	Cs(I), Na(I)	カリックス[4]-ビスクラウン-6	抽出試薬と錯体の挙動	(38)
Wipff (2001)	MD	金属イオン	カリックスアレーン	レビュー, 溶液中での錯形成挙動	(39)
Schurhammer ら (2001)	MD	Cs(I), UO ₂ (II), Eu(III)	トリブチルホスフェート, カリッ クスアレーン	金属イオン, 抽出試薬, 錯体の水-クロロ ホルム及び超臨界二酸化炭素中での挙動	(40)
Baaden ら(2001)	MD	ランタニド元素	カリックス[4]-アレーンのリン酸 誘導体	錯体のクロロホルム中での挙動	(41)
Benjamin (2001)	MD	なし	なし	レビュー, 水-空気界面, 水-クロロホル ム界面近傍の挙動	(42)
Spjuth ら(2001)	MO	Am(III)	4種類のマロンアミド誘導体	抽出試薬の構造(真空中)	(43)
Yoshizuka ら (2001)	MM	ランタノイド元素	酸性リン酸エステル, カリックス [4]-アレーンのカルボン酸誘導体	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(44)
Nakashio ら (2001)	SMO, MD	Cu(II), Zn(II), Co(II)	8-スルホンアミドキノリン	抽出試薬及び銅錯体の水-トルエン二相界 面近傍での挙動	(45)
Watarai ら (2001)	MM, MD	Ni(II), Pd(II)	2-ヒドロキシオキシム, ピリジ ル配位子	抽出試薬と錯体の水-有機溶媒(トルエン, ヘプタン)二相界面近傍での挙動	(46)
Baaden ら(2001)	MD	なし	トリブチルホスフェート	抽出試薬の水-クロロホルム界面近傍での 挙動	(47)
Lumetta ら (2002)	MM	Eu(III)	4種類のジアミド誘導体	抽出試薬と錯体の構造(真空中)	(48)
Baaden ら(2002)	MD	UO ₂ (II)	トリブチルホスフェート	金属イオン, 抽出試薬, 錯体の水-クロロ ホルム及び超臨界二酸化炭素中での挙動	(49)

(注) * SMO: 半経験的分子軌道法, MC: モンテカルロ法, MD: 分子動力学法, MM: 分子力学法,
CAMD: コンピュータ支援分子設計法(著者命名)

表 2 去 7 年間 (1996年～2002年) のイオン交換分野における計算機化学の研究動向

著者 (発表年)	計算方法*	分離質 (金属イオンなど)	分離媒 (イオン交換体など)	計 算 項 目 な ど	文献 番号
Watanabe ら (1996)	MC	空気	ゼオライト (A, X, Y)	窒素, 酸素, アルゴンのゼオライトへの吸着挙動	(50)
Rees (1997)	MC	カチオン	ゼオライト (高アルミニウム P 型, 4A, MAP, ZSM5, EU1)	カチオンの吸着挙動	(51)
Gaare ら (1997)	MC	La(III)	ゼオライト (NaY, NaX)	NaX 型ゼオライトへの La(III) の吸着挙動	(52)
Oumi ら (1997)	MD, MC	なし	ゼオライト	レビュー, 計算機化学の可能性	(53)
Delville ら (1998)	MC	カチオン (1～3 価)	粘土	価数の異なるカチオンの粘土への吸着挙動	(54)
Millini ら (1998)	MM, MD	なし	ゼオライト	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ の混合割合のゼオライト構造への影響	(55)
Darkrim ら (1998)	MC	水素ガス	イオン交換型ゼオライト (Li(I), K(I), Cs(I), Ca(II), Pd(II), Ni(II), Zn(II))	イオン交換型ゼオライトへの水素ガスの吸着挙動	(56)
O'Connor ら (1998)	MD, MC	なし	ゼオライト	ナノ構造体の変化に対する親水性の影響	(57)
Korolev ら (1999)	MC	Li(I), Na(I), K(I)	DNA 繊維	DNA 繊維へのカチオンの吸着挙動	(58)
Korolev ら (1999)	MC	Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II)	DNA 繊維	DNA 繊維へのカチオンの吸着挙動	(59)
Guter (1999)	SMO	過塩素酸イオン	種々のモデルのアニオン交換樹脂	アニオンのイオン交換樹脂への吸着特性	(60)
Kletskova ら (1999)	MD	放射性核種 (放射性廃棄物)	ゼオライト	金属イオンのマイグレーション挙動	(61)
Kletskova ら (1999)	MD	Cs(I), Na(I)	ソーダライト, ゼオライト	金属イオンのイオン交換の動的挙動	(62)
Seifert ら (2000)	SMO	Ag(I)	ゼオライト A	Na(I) サイトを Ag(I) とイオン交換したゼオライトの着色挙動	(63)
D'Archivio ら (2000)	MD	水, TEMPONE	強酸性イオン交換樹脂の Na(I) 型, Pd(II) 型	細孔内の水と TEMPONE の拡散挙動	(64)
Yanase ら (2001)	MO	水和型 7,6-Li(I)	イオン交換樹脂	Li(I) の水和水の挙動が同位体分離に与える影響	(65)
Benco ら (2001)	MD (ab initio)	水	低 Al-ゼオライト	細孔中の水とエネルギーの変化	(66)
Lukey ら (2001)	MC	シアニ化金, シアニ化銅	トリメチルアミン型アニオン交換樹脂	混合カチオン系でのシアニ化金属のイオン交換樹脂への吸着挙動	(67)
Korolev ら (2001)	MC	Co(NH ₃) ₆ ³⁺ , Na(I), K(I)	DNA 繊維	DNA 繊維へのカチオンの吸着挙動	(68)
Liu ら (2001)	MD	(CH ₃) ₃ N ⁺ , (CH ₃) ₃ NCH ₂ ⁺	γ 線照射ゼオライト	ラジカルのゼオライト細孔中での安定性	(69)
Faux ら (2001)	MO, MD, MC	水	ゼオライト	レビュー, ゼオライトの細孔の水和挙動	(70)
Benjamin ら (2002)	MC	2 配位性モデル分子	2 配位性サイト	イオン交換挙動	(71)

(注) * MC : モンテカルロ法, MD : 分子動力学法, MD (ab initio) : 第一原理分子動力学法, MM : 分子力学法, SMO : 半経験的分子軌道法, MO : 非経験的分子軌道法

面近傍での振る舞いの計算には MD 法が, (2) の抽出試薬と抽出錯体の計算には研究者自身がパラメータを作成した MM 法や経験的パラメータが得られる原子のみを含む分子について SMO 法が使われてきている。

3. 溶媒抽出およびイオン交換分野での計算機化学の進展

Table 1 および Table 2 に, 過去 7 年間 (1996 年～2002 年) の溶媒抽出分野およびイオン交換分野における計算機化学の研究動向を示している。

この表を見ても明らかなように, 最近では様々な金属イオンや有機化合物の溶媒抽出や金属イオンや無機・有機ガ

スのイオン交換過程の理論的な解析・理解に計算機化学を用いた研究が年々右肩上がりに増加している。これは取りも直さず, 実験科学者が高速なコンピュータを容易に利用できるようになってきたことによる。

4. 抽出分離特性の定量的構造物性相関 (QSPR)

我々は, 遷移金属錯体等の複雑な配位構造の計算へ特化させた MM 法 “MOMEC”⁵⁾ に遷移金属, ランタノイドやアクチノイド元素群のパラメータを加え, 酸性リン酸エステル系抽出試薬などのランタノイドおよびアクチノイド錯体の MM 計算を行った²¹⁾。

Fig. 2 に構造式で示した 4 種類のジアルキルリン酸 (ジ-4-エチルシクロヘキシルリン酸 (D4EHPA), ジ-4-シクロヘキシルシクロヘキシルリン酸 (D4DCHPA), ジ-2-エチルヘキシルリン酸 (D2EHPA), ジ-2-エチルヘキシルホスホン酸 (PC-88A)) および, 2 種類のカリックスアレーンカルボン酸 (カリックス[4]アレーンカルボン酸 ([4]COOH), カリックス[6]アレーンカルボン酸 ([6]COOH)) によるランタノイド元素の抽出分離特性を, MM 計算によって求められた金属錯体の立体エネルギー

と抽出定数との定量的構造特性相関法 (Quantitative Structure-Property Relationship, QSPR) を用いて予測することに成功した^{10,11,21,27,32}。

この抽出系では, 以下のような抽出量論関係が成立する^{72,73}。

ジアルキルリン酸抽出系:

カリックスアレーンカルボン酸抽出系:

ここで, U_i (i=M, HR, X, Mcom, H) は, それぞれの分子の立体エネルギーである。

錯形成に伴う立体エネルギーの増加量は, 以下の式で表される。

ジアルキルリン酸抽出系:

$$\Delta U_M = U_{Mcom} + 3U_H - U_M - 6U_{HR} \quad (3)$$

Fig. 1 Application protocol of computational chemistry toward the analysis of solvent extraction.

Fig. 2 Chemical structures of D4EHPA, D4DCHPA, D2EHPA, PC-88A, [4]COOH and [6]COOH optimized by MM calculations.

カリックスアレーンカルボン酸抽出系：

$$\Delta U_M = U_{Mcom} + 3U_H - U_M - nU_X \quad (4)$$

抽出平衡定数 ($K_{ex, M}$) は、以下の自由エネルギーの関係式から求められる。

$$\Delta G_M = -RT \ln K_{ex, M} \quad (5)$$

式(3)～式(5)の関係より、以下の QSPR 式が得られる。

$$\Delta U_M = \alpha \ln K_{ex, M} \quad (6)$$

ここで、 α は見かけの QSPR 定数である。

Fig. 3 にジアルキルリン酸及びカリックスアレーンカルボン酸抽出系における La(III) を基準とした立体エネルギーの差 $\Delta U_M - \Delta U_{La}$ と $\ln K_{ex, M} / K_{ex, La}$ との関係を示して

Fig. 3 QSPR of lanthanoid extraction with bisalkyl phosphoric acids and calixarene carboxylic acids.

いる。いずれの抽出系においても、錯形成に伴う立体エネルギーの変化量と抽出平衡定数の自然対数とは、傾き 1.26 の良い直線関係となっている。この結果よりこの QSPR 手法が、抽出分離特性の定量的予測法として有用であると考えられる。

さらに、この QSPR 手法は、カテコールアミン系神経伝達物質—酸性リン酸エステル抽出系の抽出分離特性の解析や²⁸⁾、4 種類のアルキル鎖長の異なる p-アルキルベンゼンスルホンアミドキノリン系抽出試薬による銅 (II)、亜鉛 (II)、コバルト (II) の抽出平衡特性の解析にも成功している³¹⁾。

5. 溶媒抽出過程の MD シミュレーション

溶媒抽出過程では有機相—水相界面が分離場となるため、抽出後の錯体の安定性だけでなく、界面での抽出試薬や中間錯体の配向性が分離性能を支配している。したがって、抽出挙動をシミュレーションするためには、有機相—水相界面を精密に再現し、その近傍における抽出試薬、抽質および抽出錯体の動きも明らかにする必要がある。この界面でのダイナミックスを計算するためには、もっぱら MD 法が用いられている。

我々は、スルホンアミドキノリン系抽出剤のアルキル鎖長が増加するにつれて界面活性が増大し水—トルエン界面へ吸着する現象 (界面吸着挙動) の MD シミュレーションを行った^{31,33)}。

Fig. 4 で示したようなスルホンアミドキノリン (RphSAQ) の 2 相界面ボックス中での MD 計算によって得られたトルエン中と水—トルエン界面との立体エネルギーの差 $-\Delta U_{HR}$ と界面張力実験から得られた RphSAQ の界面吸着平衡定数 (K_{ad})⁷⁴⁾ との関係は、次式で表される。

$$-\Delta U (= U_{in\ toluene} - U_{at\ interface}) = \alpha \ln K_{ad} \quad (10)$$

Fig. 4 MD simulation of adsorption behavior of alkylsulfonamide quinoline at the toluene-water interface.

Fig. 5 QSPR of interfacial adsorption behavior of alkylsulfonamide quinoline.

ここで α は、界面吸着平衡関係における見かけのQSPR定数である。

Fig. 5に、各アルキル鎖長のRphSAQにおける界面吸着平衡定数の自然対数値と立体エネルギー差の関係を示しているが、傾き -2.64 の良好な直線関係が得られた。この結果より、RphSAQのトルエン中から水-トルエン界面への吸着過程へもMD計算を用いたQSPRの手法が適用できることを明らかにした。

さらに最近のMDシミュレーションの研究としては、渡會ら^{17,46)}とWipffら^{34,39-41,47,49)}の研究がある。特に、最近の論文でWipffらが、トリブチルホスフェート(TBP)のウラン錯体の超臨界二酸化炭素中での振る舞いや構造変化のMDシミュレーションに成功するなど^{47,49)}、ますます溶媒抽出分野でのMDシミュレーションの応用が広がっている。

6. おわりに

今まで述べてきたように、MM, SMOあるいはMD計算などを適切に組み合わせることによって、利用するのに十分な正確さをもって溶媒抽出過程をシミュレーションできるまでにはなっている。

しかしながら、全ての抽出分離過程をシミュレーションし、実際の抽出平衡定数や抽出速度定数を見積もるまでには、金属イオンや抽出試薬関連のパラメータの整備や、抽出錯体のMDシミュレーション法の確立が未解決のままである。この分野での計算機化学研究の更なる進展が待たれる。加えて、これらのノウハウを吸収した計算機化学手法は、液体-固体界面へ拡張することによって、イオン交換操作や吸着操作、膜分離操作への応用も可能であり、“分離操作”シミュレーションのグローバルスタンダードとして益々その重要性を増していくであろう。

なお、本稿は、平成14年10月10日の日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会特別講演内容を中心にとめたものである。

引用文献

- 1) 吉塚和治, “遷移金属の抽出と計算機化学”, 抽出技術集覧, 化学工業社 (1995), p. 32-40.
- 2) R. C. Gatrone and E. P. Horwitz, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, **6**, 937 (1988).
- 3) C. Sella and D. Bauer, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, **10**, 579 (1992).
- 4) A. M. Rozen and B. V. Krupnov, *Russian Chem. Rev.*, **65**, 973 (1996).
- 5) P. Comba, T. W. Hambley and N. Okon, “MOMEC97, a molecular mechanics package for transition metal complexes”, University of Heidelberg, Heidelberg, Germany (1997).
- 6) H. Stephan, K. T. Gloe, C. Chartoux, R. Neumann, E. Weber, A. Moeckel, N. Woller, G. Subklew and M. J. Schwuger, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **3**, 43 (1996).
- 7) T. Krüger, K. Gloe, H. Stephan, B. Habermann, K. Hollmann and E. Weber, *J. Mol. Model.*, **2**, 386 (1996).
- 8) A.-H. Meniai and D. M. T. Newsham, *Chem. Eng. Res. Des.*, **74**, 695 (1996).
- 9) Z. Asfari, C. Naumann, J. Vicens, M. Nierlich, P. Thuery, C. Bressot, V. Lamare and J.-F. Dozol, *New J. Chem.*, **20**, 1183 (1996).
- 10) K. Yoshizuka, T. Shinohara, K. Ohto and K. Inoue, Value Adding Solvent Extr. [Pap. ISEC '96], Volume 1, 317-322 (1996).
- 11) M. Goto, S. Matsumoto, F. Nakashio, K. Yoshizuka and K. Inoue, Value Adding Solvent Extr. [Pap. ISEC '96], Volume 1, 281-286 (1996).
- 12) M. B. Bogacki, A. Borowiak-Resterna and J. Szymanowski, *Solvent. Extr. Ion Exch.*, **14**, 897 (1996).
- 13) P. Guilbaud and G. Wipff, *New J. Chem.*, **20**, 631 (1996).
- 14) V. Lamare, C. Bressot, J.-F. Dozol, J. Vicens, Z. Asfari, R. Ungaro and A. Casnati, *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 175 (1997).
- 15) L. Dasaradhi, P. C. Stark, V. J. Huber, P. H. Smith, G. D. Jarvinen and A. S. Gopalan, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **6**, 1187 (1997).
- 16) C. Sella, P. Nortier and D. Bauer, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **15**, 931 (1997).
- 17) H. Watarai, M. Gotoh and N. Gotoh, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **70**, 957 (1997).
- 18) C. Rabbe, C. Madic and A. Godard, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **16**, 1091 (1998).
- 19) C. Bouvier, G. Cote, A. Sobczynska, M. B. Bogacki and J. Szymanowski, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **228**, 63 (1998).
- 20) G. Kyuchoukov, M. B. Bogacki and J. Szymanowski, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4084 (1998).
- 21) P. Comba, K. Gloe, K. Inoue, T. Krüger, H. Stephan and K. Yoshizuka, *Inorg. Chem.*, **37**, 3310 (1998).
- 22) L. Troxler, J. M. Harrowfield and G. Wipff, *J. Phys. Chem. A*, **102**, 6821 (1998).
- 23) M. Lauerbach, E. Engler, N. Muzet, L. Troxler and G. Wipff, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 245 (1998).
- 24) K. Araki, K. Uezu, M. Goto and S. Furusaki, *Anal. Sci.*, **15**, 651 (1999).
- 25) P. M. Harper, R. Gani, P. Kolar and T. Ishikawa, *Fluid Phase Equilib.*, **158-160**, 337 (1999).
- 26) C. Rabbe, C. Sella, C. Madic and A. Godard, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**, 87, (1999).
- 27) M. Goto, S. Matsumoto, K. Uezu, F. Nakashio, K. Yoshizuka and K. Inoue, *Sep. Sci. Technol.*, **34**, 2125 (1999).
- 28) K. Yoshizuka, Y. Fujimoto, K. Ohto and K. Inoue, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **32**, 76 (1999).
- 29) F. Arnaud-Neu, S. Barbosa, F. Berny, A. Casnati, N. Muzet, A. Pinalli, R. Ungaro, M.-J. Schwing-Weill and G. Wipff, *J.*

- Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **8**, 1727 (1999).
- 30) P. Beudaert, V. Lamare, J.-F. Dozol, L. Troxler and G. Wipff, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 2515 (1999).
 - 31) 迫口明浩, 頭師栄太, 上岡龍一, 中塩文行, 吉塚和治, 化学工学論文集, **26**, 305 (2000).
 - 32) 吉塚和治, 井上勝利, Peter Comba, 化学工学論文集, **26**, 517 (2000).
 - 33) 頭師栄太, 迫口昭浩, 中塩文行, 化学工学論文集, **26**, 511 (2000).
 - 34) A. P. Marchand, H.-S. Chong, M. Takhi and T. D. Power, *Tetrahedron*, **56**, 3121 (2000).
 - 35) M. Baaden, F. Berny, N. Muzet, L. Troxler and G. Wipff, *ACS Symp. Ser.*, **757**, 71 (2000).
 - 36) L. H. Delmau, J. C. Bryan, B. P. Hay, N. L. Engle, R. A. Sachleben and B. A. Moyer, *ACS Symp. Ser.*, **757**, 86 (2000).
 - 37) S. Umetani, Y. Kawase, Le, T. H. Quyen and M. Matsui, *Dalton*, **16**, 2787 (2000).
 - 38) V. Lamare, J.-F. Dozol, F. Allain, H. Virelizier, C. Moulin, C. Jankowski and J.-C. Tabet, *ACS Symp. Ser.*, **757**, 56 (2000).
 - 39) G. Wipff, "Calixarenes 2001", Kluwer Academic Pub., 312 (2001).
 - 40) R. Schurhammer, F. Berny and G. Wipff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 647 (2001).
 - 41) M. Baaden, M. Burgard, C. Boehme and G. Wipff, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 1317 (2001).
 - 42) I. Benjamin, *Solvent Extraction in the 21st Century (Proc. ISEC '99)*, **1**, 3 (2001).
 - 43) L. Spjuth, J. O. Liljenzin, M. J. Hudson, M. G. B. Drew, P. B. Lveson and C. Madic, *Solvent Extraction in the 21st Century (Proc. ISEC '99)*, **1**, 281 (2001).
 - 44) K. Yoshizuka, K. Inoue, K. Ohto, K. Gloe, H. Stephan, T. Rambusch and P. Comba, *Solvent Extraction in the 21st Century (Proc. ISEC '99)*, **1**, 687 (2001).
 - 45) F. Nakashio, A. Sakoguti, E. Zushi, R. Ueoka and K. Yoshizuka, *Solvent Extraction in the 21st Century (Proc. ISEC '99)*, **2**, 933 (2001).
 - 46) H. Watarai and Y. Onoe, *Solvent Extraction in the 21st Century (Proc. ISEC '99)*, **2**, 883 (2001).
 - 47) M. Baaden, M. Burgard and G. Wipff, *J. Phys. Chem. B*, **105**, 11131 (2001).
 - 48) G. J. Lumetta, B. M. Rapko, P. A. Garza, B. P. Hay, R. D. Gilbertson, T. J. R. Weakley and J. E. Hutchison, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5644 (2002).
 - 49) M. Baaden, R. Schurhammer and G. Wipff, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 434 (2002).
 - 50) K. Watanabe, N. Austin and M. R. Stapleton, *Curr. Top. Mol. Simul.*, 433 (1996).
 - 51) L. V. C. Rees, *Spec. Publ.*, 393 (1997).
 - 52) K. Gaare and D. Akporiaye, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 48 (1997).
 - 53) Y. Oumi, T. Kanougi, H. Takaba, M. Kubo and A. Miyamoto, *Zeoraito*, **14**, 145 (1997).
 - 54) A. Delville, N. Gasmi, R. J. M. Pellenq, J. M. Caillol and H. V. Damme, *Langmuir*, **14**, 5077 (1998).
 - 55) R. Millini, L. Carluccio, F. Frigerio, P. W. Jr. O'neil and G. Bellussi, *Microporous Mesoporous Mater.*, **24**, 199 (1998).
 - 56) F. Darkrim and P. Mslbrunot, *Hydrogen Energy Prog. XII (Proc. World Hydrogen Energy Conf. 12th)*, **2**, 1201 (1998).
 - 57) D. O'Connor, P. Barnes, R. David and D. F. Lander, *Chem. Commun.*, **22**, 2527 (1998).
 - 58) N. Korolev, A. P. Lyubartsev, A. Rupprecht and L. Norden-skiold, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9008 (1999).
 - 59) N. Korolev, A. P. Lyubartsev and A. Rupprecht, Norden-skiold, *Biophys. J.*, **77**, 2736 (1999).
 - 60) G. A. Guter, *ACS Natl. Meet., Am. Chem. Soc., Div. Environ. Chem.*, **39**, 76 (1999).
 - 61) T. Kletskova, K. Czerwinski, E. Gelbard and S. Yip, *J. Comput.-Aided Mater. Des.*, **6**, 363 (1999).
 - 62) T. Kletskova, K. Czerwinski, E. Gelbard and S. Yip, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **556**, 1285 (1999).
 - 63) R. Seifert, Ritz and G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. A*, **104**, 7473 (2000).
 - 64) A. A. D'Archivio, L. Galantini, E. Tettamanti, A. Panatta and B. Corain, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **157**, 269 (2000).
 - 65) S. Yanase and T. Oi, *Zeitschrift fuer Naturforschung, A: Phys. Sci.*, **56**, 297 (2001).
 - 66) L. Benco, T. Demuth, J. Hafner and F. Hutschka, *Microporous Mesoporous Materials*, **42**, 1 (2001).
 - 67) G. C. Lukey, J. S. J. van Deventer and D. C. Shallcross, *Hydrometallurgy*, **59**, 101 (2001).
 - 68) N. Korolev, A. P. Lyubartsev, A. Rupprecht and L. Norden-skiold, *Biopolymers*, **58**, 268 (2001).
 - 69) W. Liu, M. Shiotani, J. Michalik and A. Lund, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **3**, 3532 (2001).
 - 70) D. A. Faux, *Recent Research Developments in Physical Chemistry*, **5**, 255 (2001).
 - 71) M. M. Benjamin, *Environ. Sic. Tech.*, **36**, 307 (2002).
 - 72) K. Yoshizuka, H. Kosaka, T. Shinohara, K. Ohto and K. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 589 (1996).
 - 73) K. Ohto, M. Yano, K. Inoue, T. Yamamoto, M. Goto, F. Nakashio, S. Shinkai and T. Nagasaki, *Anal. Sci.*, **11**, 893 (1995).
 - 74) K. Yoshizuka, K. Kondo and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**, 258 (1986).

Progress of Computational Chemistry in Separation Chemistry

Kazuharu YOSHIZUKA

Faculty of Environmental Engineering, The University of Kitakyushu
Hibikino 1-1, Kitakyushu, 808-0135, Japan

(Manuscript submitted November 20, 2002)

Abstract

Due to the recent significant enhancement of computer performance as well as the calculation techniques, the molecular modeling and molecular simulation using computational chemistry can be achieved to the level of practical application.

In this paper, the recent progress of computational chemistry in separation chemistry researches such as solvent extraction and ion exchange is outlined.

Furthermore, the recent systematic researches on the quantitative analysis of solvent extraction process using the computational chemistry approaches are also described.