



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	液液抽出法による炭化水素油中の有機硫黄化合物の除去・回収に関する研究 : 遷移金属塩水溶液による炭化水素油中の硫黄化合物の液液抽出
Author(s)	上館, 民夫
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第982号
Issue Date	1974-03-25
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/28076">https://hdl.handle.net/2115/28076</a>
Type	doctoral thesis
File Information	hakuron121512.pdf



液液抽出法による炭化水素油中の  
有機硫黄化合物の除去・回収に関する研究  
—— 遷移金属塩水溶液による炭化水素油中の硫黄化  
合物の液液抽出 ——

昭和 48 年 12 月

上 館 民 夫

# 目次

序論		1
第1章	種々の金属塩溶液に於ける有機硫黄化合物の液液抽出	
1.1	緒言	6
1.2	実験	7
1.3	実験結果ならびに考察	
1.3.1	種々の金属イオンの抽出反応特性	9
1.3.2	アルキルサルファイドの反応性に関する考察	12
1.4	結言	16
	引用文献	17
第2章	硫化ジアルキルの抽出機構	
2.1	緒言	18
2.2	実験	19
2.3	実験結果ならびに考察	
2.3.1	硫化ジアルキル錯体の組成と安定度	19
(1)	分配平衡式に於ける銅(II)および水銀(II)錯体の組成の決定	20

(2)	Jobの連続変化法による錯体の組成と安定度定数の決定	24
2.3.2	共存イオンの効果	27
(1)	カチオンの効果	28
(2)	アニオンの効果	31
2.4	結言	33
	引用文献	34

### 第3章 金属イオンの抽出能力および抽出速度におよぼすハロゲンイオンの効果

3.1	緒言	35
3.2	実験	36
3.3	実験結果ならびに考察	
3.3.1	抽出能力におよぼすハロゲンイオンの効果	36
3.3.2	抽出速度におよぼすハロゲンイオンの効果	39
3.3.3	ハロゲンイオン効果の機構	46
3.4	結言	49
	引用文献	50

第4章	フロモ銅(II)錯イオンによる硫化ジアルキルの液液抽出	
4.1	緒言	51
4.2	実験	53
4.3	実験結果ならびに考察	
4.3.1	臭化銅(II)-臭化マグネシウム系溶液による硫化ジアルキルの抽出	53
4.3.2	臭化銅(II)-臭化カルシウム系溶液によるジメチルサルファイドの抽出	59
4.4.3	銅-フロモ錯体水溶液による硫化ジアルキルの抽出反応に関する考察	63
4.4	結言	69
	引用文献	70
第5章	フロモ銅(II)錯イオンによる種々のタイプの有機硫黄化合物の液液抽出	
5.1	緒言	71
5.2	実験	72
5.3	実験結果ならびに考察	
5.3.1	フロモ銅(II)錯イオンによる種々のタイプの有機硫黄化合物の抽出	73

5.3.2	種々の有機硫黄化合物の抽出速度	83
5.3.3	銅イオンの還元機構に関する考察	88
5.3.4	種々のタイプの有機硫黄化合物の抽出反応機構に関する考察	93
5.4	結言	99
	引用文献	100

## 第6章 金属錯体溶液による有機硫黄化合物の抽出分離反応の応用研究

6.1	緒言	101
6.2	実験	102
6.3	実験結果並びに考察	
6.3.1	石油留分中の硫黄化合物の脱硫反応	
(1)	ブロモ銅(II)錯体抽出系による脱硫反応	103
(2)	銅(II)-補助配位子錯体抽出系による脱硫反応	111
(3)	酢酸水銀(II)-酢酸抽出系による脱硫反応	117
6.3.2	抽出剤の再利用法および硫黄化合物の回収法	123
6.3.3	分配クロマトグラフィーへの応用	126
6.4	結言	129

引用文献	130
総括	131
参考論文	139
謝辞	142

## 序 論

石油などの炭化水素類中に存在している有機硫黄化合物は公害の大きな原因とならばかりでなく、石油精製、石油化学工業においても、装置の腐食・触媒毒等の種々の障害の原因となつてゐる。このため、硫黄化合物の除害を目的としてこれまで、多くの脱硫法が開発されてきた。今日まで用いられてきた脱硫法は、薬品による常温脱硫法と触媒による水添脱硫法とに大別される。常温脱硫法としては、(1)硫酸洗浄法(酸処理)、(2)アルカリ洗浄法(ソーダ洗浄法)および(3)スィートニング法などがあるが、これらの方法は、灯油留分までの比較的低温留分の処理に用いられてきた。しかし、硫酸洗浄法は、いろいろなタイプの硫黄化合物が除去でき、比較的広い沸点留分の脱硫に有効であるが、不飽和炭化水素を含んだものを処理すると、硫酸が接触的に作用して、硫化水素からメルカプタンを生じたり、重合物が生成してガム質が増加するといふ問題がある。また、酸洗浄後のアルカリ洗浄もふくめて、多量の廃硫酸・廃アルカリが生成する。これらの廃液の処理と有効利用が研究されてゐるが、効率のよい抜本的な処理法がないまま、今日にいたつてゐる。また、この方法では、製品に対する悪影響、たとえば、収率の低下、酸・アルカリによる品質の劣化も問題となつてくる。一方、水添脱硫法は高温留分の脱硫に有効であることから、今日、広く行なわれてゐる。しかし、この方法においては、廃ガスによる公害の問題、水添分解に大量の水素が消費されること、また、硫黄化合物は硫化水素まで分解されるが、これを有

機合成化学工業の資源として見た場合、そのまゝの形で除去・回収する方法の開発が望ましいことは言うまでもない。これらの脱硫法は、これによってカバーだけのすぐれた脱硫法がないため、未解決の臭を残しながらも用いられている。また、これらの脱硫法のほかに微生物による方法、放射線照射による方法などが研究されているが、工業化されるまでには、相当の日時と解決されるべき多くの問題臭が残されているといわれている。

そこで、著者は、有機硫黄化合物が遷移金属錯イオンと反応して、水溶性錯体を生成し水相へ抽出される現象に着目し、これを利用して石油中の硫黄化合物を除去する方法が従来の脱硫法の欠点を改良する非常に有効な手段となると考えた。この抽出法の利点は、いかんかタイプの有機硫黄化合物に対しても効果があり、また、硫酸洗浄法に見られた不飽和炭化水素への接触的な作用はない。また、石油中の硫黄化合物を硫化水素あるいは廃物質（硫酸ピッチなど）にすることなく、石油中に存在する形態のまま抽出できることに特長がある。

しかし、本抽出法を実用脱硫法とするには、次の諸問題臭の解決が必要である。

- (1) いかんかタイプの有機硫黄化合物に対しても無差別に脱硫効果のある遷移金属錯イオンのあること。
- (2) 有機相中に含有されている有機硫黄化合物をそのまゝの形態で抽出分離し、副次的な化学反応が起こらない抽出系を探索すること。
- (3) 生成した錯体から、有機硫黄化合物を再び分離すること。

とにより、水相の金属錯イオンを循環し、効率のよい脱硫法にたつこと。

いま、遷移金属塩溶液による有機硫黄化合物の抽出に関しては、Birchらが、水銀(II)イオンによって、*n*-ブチルサルファイドを抽出できることを明らかにして以来、これまでに、水銀(II)イオンおよび亜鉛(II)イオンを抽出剤として用いた研究は多数報告されてい<sup>1)~5)</sup>。しかし、これまでの研究が非常にかぎられた金属塩および有機硫黄化合物についてしか検討されておらず、種々のタイプの有機硫黄化合物の抽出に有効な金属イオンの探索に関する系統的な研究はなされてい<sup>ない</sup>。また、抽出錯体の組成あるいは安定度に関する抽出平衡論的研究および抽出機構に関する速度論的研究はほとんどなされてい<sup>ない</sup>のが現状である。溶液内錯体化学の研究分野においても、硫黄原子を含む単座配位子と遷移金属イオンとの錯形成反応に関しては、いまだ未開の領域である。したがって、本抽出系を実際の脱硫反応に応用するためには、まず、基礎的な数多くの問題点を解明しなければなら<sup>ない</sup>。

そこで、著者は、まず、金属錯イオンと硫黄化合物との溶液内錯形成反応および抽出反応に関し、平衡論および速度論立場から詳細な検討を行<sup>ない</sup>、その機構を解明した(第1~第5章)。ついで、これらの基礎研究成果に基づき、石油中の硫黄化合物の除去法・回収法および各成分の分離分析法について研究した(第6章)。

以下に本論文の構成を概略する。

第1章では、有機硫黄化合物のうち、アルキルサルファイドに関して、種々の金属イオンの抽出反応特性を系統的に研究した。また、アルキルサルファイドの反応性を支配する因子の考察を行なった。

第2章では、銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンによる硫化ジアルキルの抽出機構を解明し、あわせて抽出錯体の組成および安定度を決定した。また、水相に共存するカチオンおよびアニオンの銅(II)イオンの抽出能力におよぼす効果を検討した。

第3章では、硫化ジアルキルに対する金属イオンの抽出能力および抽出速度にあたるハロゲンイオンの効果について検討した。

第4章では、フロモ銅(II)錯イオンによる硫化ジアルキルの抽出機構を解明し、抽出に関与する化学種を決定した。

第5章では、フロモ銅(II)錯イオンによる種々のタイプの有機硫黄化合物の抽出を行ない、抽出反応機構および化合物による反応性の相違を考察した。

第6章では、第5章までの基礎的研究に基づき、硫黄化合物に対する抽出能力が大きい抽出系を用いて、実際の石油留分中の硫黄分の脱硫反応を検討し、また、本抽出系を硫黄化合物の分離分析法(クロマトグラフィー)に利用するための応用研究もあわせて行なった。

以上の研究から、遷移金属塩溶液による有機硫黄化合物の液液抽出機構が解明され、また、本抽出系が実際の石油留分中の硫黄化合物の脱硫反応にも十分応用できることを明らかにした。

## 引用文献

- 1) S.A.Birth, D.T.McAllan, J.Inst.Petroleum Tech, 37, 443 (1951).
- 2) R.Emmott, *ibid.*, 39, 695 (1953).
- 3) R.H.Hopkins, H.J.Coleman, C.J.Thompson, H.T.Rall, U.S.Bur.Mines, Rept. Invest., 6458 (1964).
- 4) W.L.Orr, Anal.Chem., 38, 1558 (1966).
- 5) W.L.Orr, *ibid.*, 39, 1163 (1967).

# 第1章 種々の金属塩溶液によるアルキルサルファイドの液液抽出

## 1.1 緒言

金属塩溶液による有機相中の硫化ジアルキルの分離に関しては、Birchらが水銀(II)イオンによって、*n*-ブチルサルファイドを抽出できることを明らかにして以来、これまでに、水銀(II)イオンおよび亜鉛(II)イオンを抽出剤として用いた研究は、多数報告されている<sup>1~5)</sup>。しかし、これまでの研究が、非第にかざられた金属塩についてしか検討されておらず、硫黄化合物の抽出に有効な金属イオンの探索に関する系統的な研究はなされていらない。また、単座配位子の種々のアルキルサルファイドの反応性を支配する因子に関する研究もまったくなされていらないのが現状である。

そこで、本章においては、Schwarzenbach<sup>6)</sup>によって分類された三つのグループ(A:アルカリ, アルカリ土類金属塩, B:第1遷移金属塩, C:重金属塩)の金属塩を用いて、有機硫黄化合物のうちアルキルサルファイド(硫化ジアルキル, 環状硫化物, テオフィエン類)に関して、種々のグループの金属イオンの抽出反応特性に関する系統的な検討を行なった。その結果、Cグループの重金属塩と第1遷移金属塩のうち銅(II)塩が、硫化ジアルキルおよび環状硫化物の抽出に有効であった。なお、テオフィエンの抽出には、酢酸水銀(II), 硝酸銀および臭化銅(II)のみが有効であった。一般的な金属イオンの硫黄化合物に対する反応性(平衡抽出率)は、より軟かい酸の金属イオンほど大きいことがわかった。

また、アルキルサルファイドの反応性を支配する因子を、それぞれの化合物の半波電位およびイオン化ポテンシアルから考察した結果、分子径がほぼ等しい化合物の間では、より電子供与能力の大きい化合物ほど金属イオンに対する反応性が大きいことが明らかとなった。

## 1.2 実験

共通すり合わせ試験管(40 ml)に、金属塩溶液9 mlを水相とし、有機溶媒9 mlを有機相として、これにアルキルサルファイド60  $\mu$ l、内部標準物質40  $\mu$ lを加えた。いずれの抽出反応においても、有機相中に残存するアルキルサルファイドの濃度は、1時間の抽出反応後、カスクロマトグラフにより定量した。各サルファイド類に使用した有機相は表1.1に示す。

Table 1.1 The composition of organic phase

Alkyl sulfides	solvent	internal Standard material
Dimethyl sulfide (DMS)	n-heptane	Benzene
Diethyl sulfide (DES)	n-Hexane	Toluene
Di-n-propyl sulfide (nPS)	n-Pentane	p-Xylene
Di-n-Buthyl sulfide (nBS)	n-Pentane	p-Xylene
Tetrahydrothiophen (THS)	n-Hexane	Toluene
Thiophe (TP)	n-Hexane	Toluene

使用したアルキルサルファイドは、硫化ジアルキル(RSR)として、ジメチルサルファイド(DMS)、ジエチルサルファイ

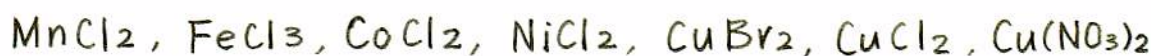
ド, *n*-プロピルサルファイド (*n*PS) および *n*-ブチルサルファイド (*n*BS) を使用した。また, 環状硫化物 およびチオフェン類として, それぞれテトラヒドロチオフェン (THS) およびチオフェン (TP) を使用した。

金属塩としては以下の化合物を使用した。

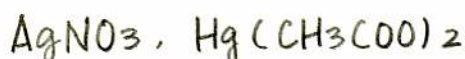
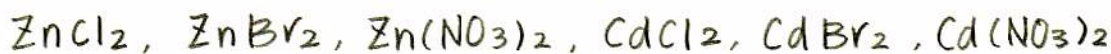
グループ A (アルカリ, アルカリ土類塩):



グループ B (第 I 遷移金属塩):



グループ C (重金属塩):



なお, 種々の金属塩の飽和濃度は, エチレンジアミン四酢酸を用いたキレート滴定により決定した。

ヨウ素とアルキルサルファイドとの電荷移動錯体生成反応は, 溶媒として *n*-ヘプタンを用いて, ヨウ素の濃度が,  $1.0 \times 10^{-3}$  M の条件で行なった。各アルキルサルファイドの濃度を表 1.2 の (1) に示す。ヨウ素とアルキルサルファイドとの電荷移動錯体の紫外・可視吸収スペクトルの測定には, 日立製 124 型ダブルビーム自記分光光度計に光路長 1.0 cm の石英セルを使用した。

ポーラログラフの測定には, 溶媒として, *N,N*-ジメチルホルムアミド (DMF), 支持電解質として, 過塩素酸テトラエチルアンモニウム または 極大液抑制剤として, トリトン X100 を使用した。各アルキルサルファイドの濃度を表 1.2 の (2) に示す。試料溶液中の溶存酸素は, 窒素ガスを 1 時間通気し, 除去した。測定は室温で行なった。

Table 1.2 The concentration of alkyl sulfides

Alkyl sulfides	(1) $10^{-4}$ M	(2) $10^{-3}$
DES	0.93	0.93
nPS	0.47	1.40
nBS	0.57	1.14
THS	0.79	1.09
T P	10.0	1.20

### 1.3 実験結果ならびに考察

#### 1.3.1 種々の金属イオンの抽出反応特性

3つのグループの金属塩の飽和濃度溶液(表1.3参照)を用いて,アルキルサルファイドの抽出を行なった。なお,硝酸銀および酢酸水銀Ⅱの場合,上限濃度をそれぞれ0.20および0.04Mとした。まず,抽出平衡に達するために要する時間について検討した結果,抽出反応に有効な金属イオンの場合,いずれの場合にも30分以内のふりまぜによって抽出率は一定となった。そこで,抽出率の値は,ふりまぜ時間を1時間とした条件で求めた。また,抽出系が平衡に達してから,24時間放置後に抽出率を求めたが,その値は変化せず,この系においては,酸化その他の原因による二次的な変化は認められなかった。なお,実験データの再現性はよく,相対誤差は約2%であった。以上の予備的な検討を行なったのち,種々の金属イオンのアルキルサルファイドに対する抽出率を求めた。結果を表1.3に示す。

表1.3の結果から明らかなるように,硫化ジアルキルおよび

環状硫化物の抽出に，グループCの金属塩のうち，従来報告されてきた塩化亜鉛(II)および酢酸水銀(II)のほかは，硝酸銀，臭化亜鉛，臭化カドミウムおよび塩化カドミウムが抽出剤として有効であることがわかった。チオフェンの抽出には，酢酸水銀，硝酸銀および臭化銅(II)の非常にかぎられた金属塩のみ有効であった。しかし，グループAおよび銅(II)塩をのぞいたグループBの金属塩は，いずれのタイプの硫黄化合物に対しても抽出能力は認められなかった。なお，臭化銅(II)溶液によるチオフェンの抽出において，抽出反応と並行して，チオフェンの臭素化反応が起るが，詳細は第5章，5.3.1節で論述する。

Table 1.3 The extraction efficiency of alkyl sulfides with metal salt solutions

Metal salts	M	RSR				THS	T P
		DMS	DES	nPS	nBS		
CuBr <sub>2</sub>	4.92	100	100	100	62.0	100	46.0
CuCl <sub>2</sub>	4.57	56.0	2.7	—	—	30.8	—
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	5.50	25.8	—	—	—	12.5	—
ZnBr <sub>2</sub>	8.50	100	78.3	20.2	—	98.3	—
ZnCl <sub>2</sub>	8.65	77.3	20.1	2.7	—	66.7	—
CdBr <sub>2</sub>	2.85	17.5	—	—	—	15.8	—
CdCl <sub>2</sub>	4.00	22.5	—	—	—	8.3	—
AgNO <sub>3</sub>	0.20	98.0	96.7	59.2	—	97.5	4.7
Hg(OAc) <sub>2</sub>	0.04	61.3	56.0	36.0	5.7	68.3	24.0

表3の結果から，一般的に，いずれのタイプの硫黄化合物にたいしても，酢酸水銀(II)，硝酸銀および臭化銅(II)溶液は，

他の金属塩溶液に比較して、著しく抽出能力が大きく、また、 $d^{10}$  電子構造の金属イオン間では、 $Hg^{2+} > Ag^+ > Cd^{2+} > Zn^{2+}$  の順となり、より  $d$  電子のかさばりの大きい金属イオン、つまり Pearson<sup>7)</sup> のいうより軟かい金属イオンほど、アルキルサルファイドに対する抽出能力が大きいことがわかる。以上の結果と、 $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  など錯体の安定度に関する Irving-Williams の系列<sup>8)</sup> に属する金属イオン(グループ B)には、抽出力が認められない実験結果とは、次のように説明される。すなわち、硫黄原子は空席の  $d$  軌道による電子受容能力と  $sp^3$  混成軌道による強い電子対供与能力とをもつ、軟かい塩基であるから、中心金属イオンとしては、金属原子上に荷電の過度の集中が起った場合、その  $d$  電子対を配位子の適当な空軌道に逆配位し、結合力を増大できる金属イオン( $d^9 \sim d^{10}$  電子構造の金属イオン)、つまり、より軟かい酸の金属イオンほど、アルキルサルファイドに対する抽出能力は増大することが予想され、先の実験結果とよく一致する。また、銅(II)塩、亜鉛(II)塩およびカドミウム(II)塩において、金属塩が水相中で、ハロゲン錯イオンを生成する場合のほうが、金属アキオンを生成する硝酸塩を用いた場合より、それぞれの金属イオンの硫化ジアルキルに対する抽出能力は著しく増大し、かつ、フロモ錯イオンのほうが、クロロ錯イオンより、その効果が顕著であった。この効果は、金属イオンに結合したアニオンの中心金属イオン上の荷電の集中を緩和できる能力と、金属イオンと硫化ジアルキルとの結合力および抽出能力との間に相関関係があることを示めており、より軟かい塩基(より電子受容性な)の補助配位子が金属イオンに結合するほど、金属イオンの硫化ジアルキルに対する抽出能力が増大

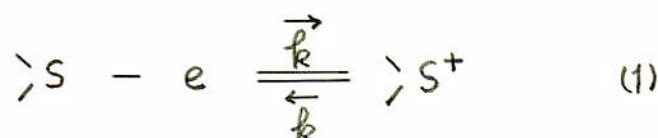
すゝことを示唆している。なお、金属イオンに結合したアニオンの効果の詳細な研究および考察は、第2章ならびに第3章において論述すゝ。

### 1.3.2 アルキルサルファイドの反応性に関する考察

前節において、種々の金属イオンのアルキルサルファイドに対する抽出特性を論義したが、本節では、アルキルサルファイドの反応性に関して考察を行なう。

表1.3の結果から、タイプが異なる炭素数が同じ硫黄化合物の反応性は、どの金属イオンについても、テトラヒドロチオフェン>ジエチルサルファイド>チオフェンの順に抽出率が增大している。また、硫化ジアルキルの場合、化合物の炭素数が増大するにしたがって、抽出率は著しく減つゝ。そこで、このようなアルキルサルファイドの反応性の相違を、それぞれの硫黄化合物の半波電位およびイオン化ポテンシャルの値から考察を行なった。

種々のアルキルサルファイドのポーラログラムを図1および図2に示す。また、得られた半波電位( $E_{1/2}$ )<sub>irr.</sub>の値を表1.4に示す。得られたポーラログラムは、液相解析の結果から、不可逆液と考えられる。酸化液の不可逆液の半波電位は、(1)式における $\vec{k}$ の速度を特長する値であるが、本抽出系において、硫黄化合物自身が酸化される現象は認められない。



したがって、得られた半波電位の値の相違は、それぞれの化

化合物の親核的な性質を反映するものと考えられる。Edwards<sup>9)</sup>は、酸化液の半波電位の場合、より負の値をとる化合物ほど、親核性が增大することを報告している。したがって、表1.4の結果から、親核的な性質は、テトラヒドロチオフェン>ジエチルサルファイド>チオフェンの順に増大し、より親核的なアルキルサルファイドほど、金属イオンに対する反応性が大きいことがわかる。

ヨウ素とアルキルサルファイドとの分子錯体は、紫外波長領域に電荷移動スペクトルを与える。吸収スペクトルを図1.3に示す。それぞれアルキルサルファイドの電荷移動吸収スペクトルの極大波長( $\lambda_{CT}$ )と吸光係数( $\epsilon$ )を表1.4に示す。テトラヒドロチオフェン>ジエチルサルファイド>チオフェンの順に長波長側に吸収スペクトルが現われる。いま、吸収極大波長とイオン化ポテンシャル( $I_p$ )の間には、(2)式の関係が成立する<sup>10)</sup>。

$$h\nu_{CT} = I_p - C_1 + (2\beta_0^2 / I_p - C_1) \quad (2)$$

ただし、 $h$ はプランク定数、 $\nu_{CT}$ は振動数、 $C_1$ および $\beta_0$ は定数であり、それぞれ、1.3(eV)、6(eV)の値をとる。(2)式を用いて、それぞれのアルキルサルファイドのイオン化ポテンシャルを計算した。結果を表1.4に示す。表1.4の結果から、チオフェン>ジエチルサルファイド>テトラヒドロチオフェンの順にイオン化ポテンシャルの値は増大する。つまり、親核的な性質は、先の序列の逆となり、ポーラログラフ波の結果とよく一致する。以上のポーラログラフ波の半波電位およびイオン化ポテンシャルの値から、テトラヒドロチオフェン>ジエチルサルファイド>チオフェンの順に、アルキルサルファイドの電子供与能力が増大する。この序列は、アルキ

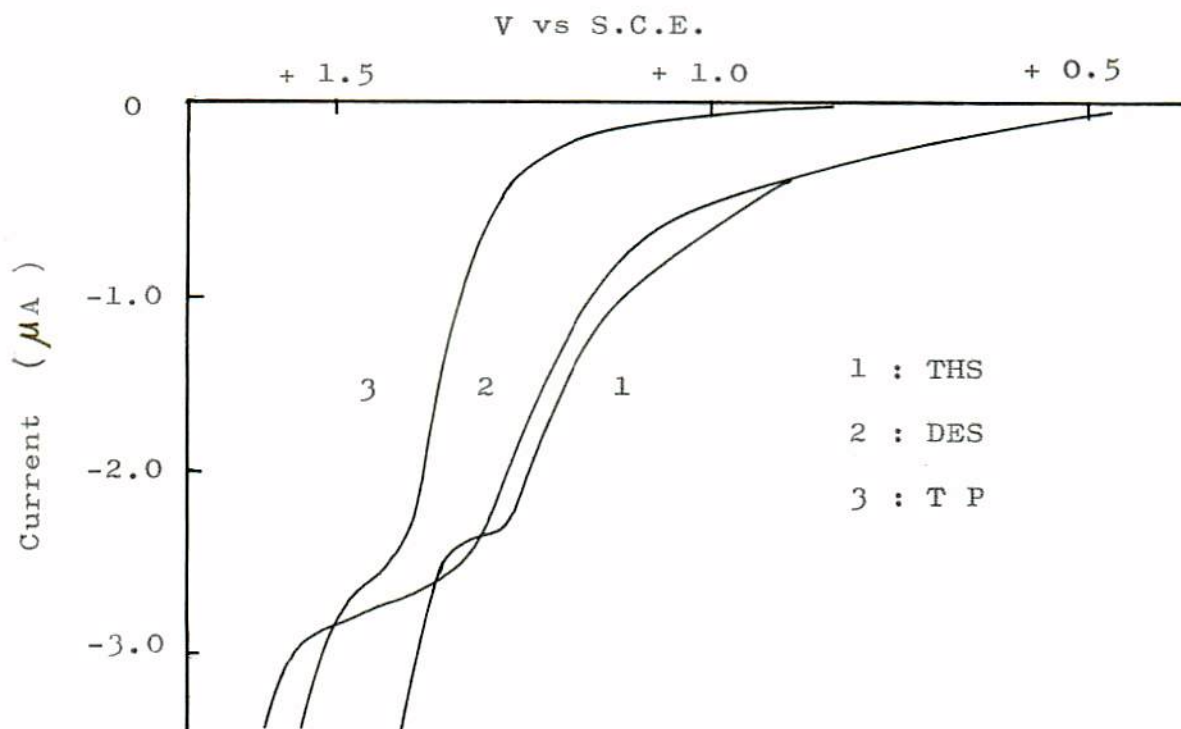


Fig.1.1 Polarogram for alkyl sulfides

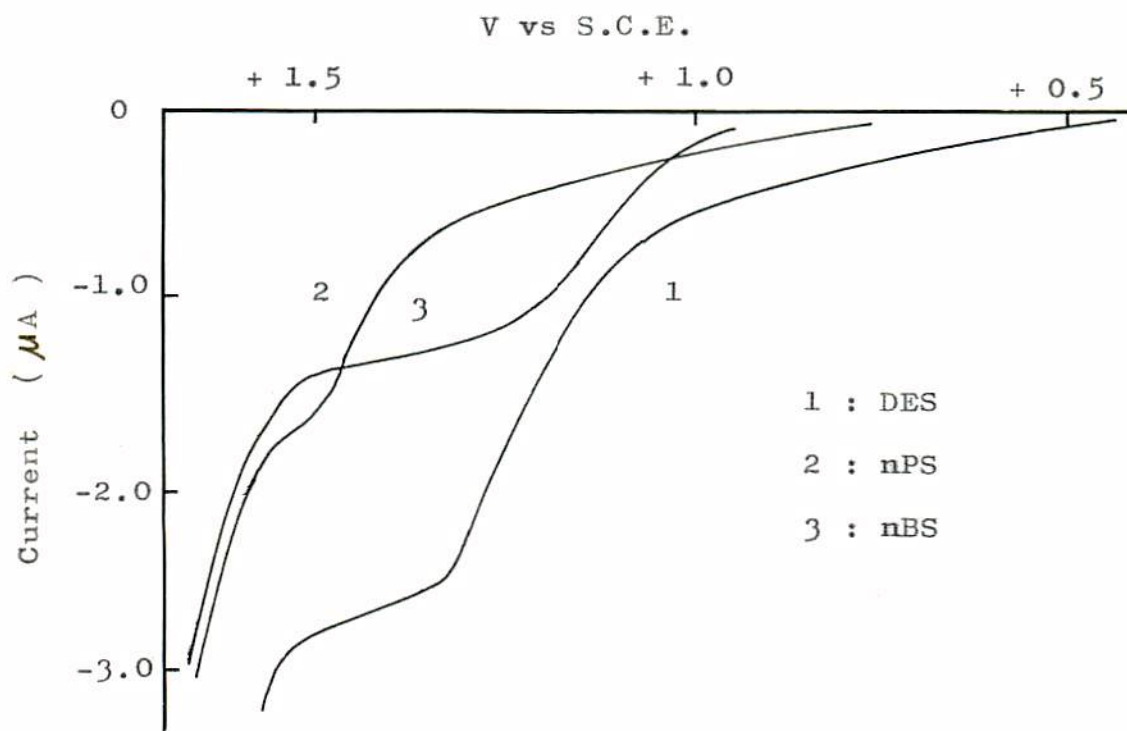


Fig.1.2 Polarogram for aliphatic sulfides

Table 1.4 Half-wave potential and ionic potential of alkyl sulfides

Alkyl sulfides	$(E_{1/2})_{irr.}$ (V vs S.C.E.)	$\lambda_{CT}$ (nm)	$\epsilon$ $\times 10^{-4}$	$I_p$ (eV)
THS	1.15	306	1.15	8.876
DES	1.21	301	2.01	8.988
T P	1.36	293	(1.04 $\times 10$ )	9.162
DES	1.21	301	2.01	8.988
nPS	1.44	303	1.69	8.944
nBS	1.11	304	1.13	8.921

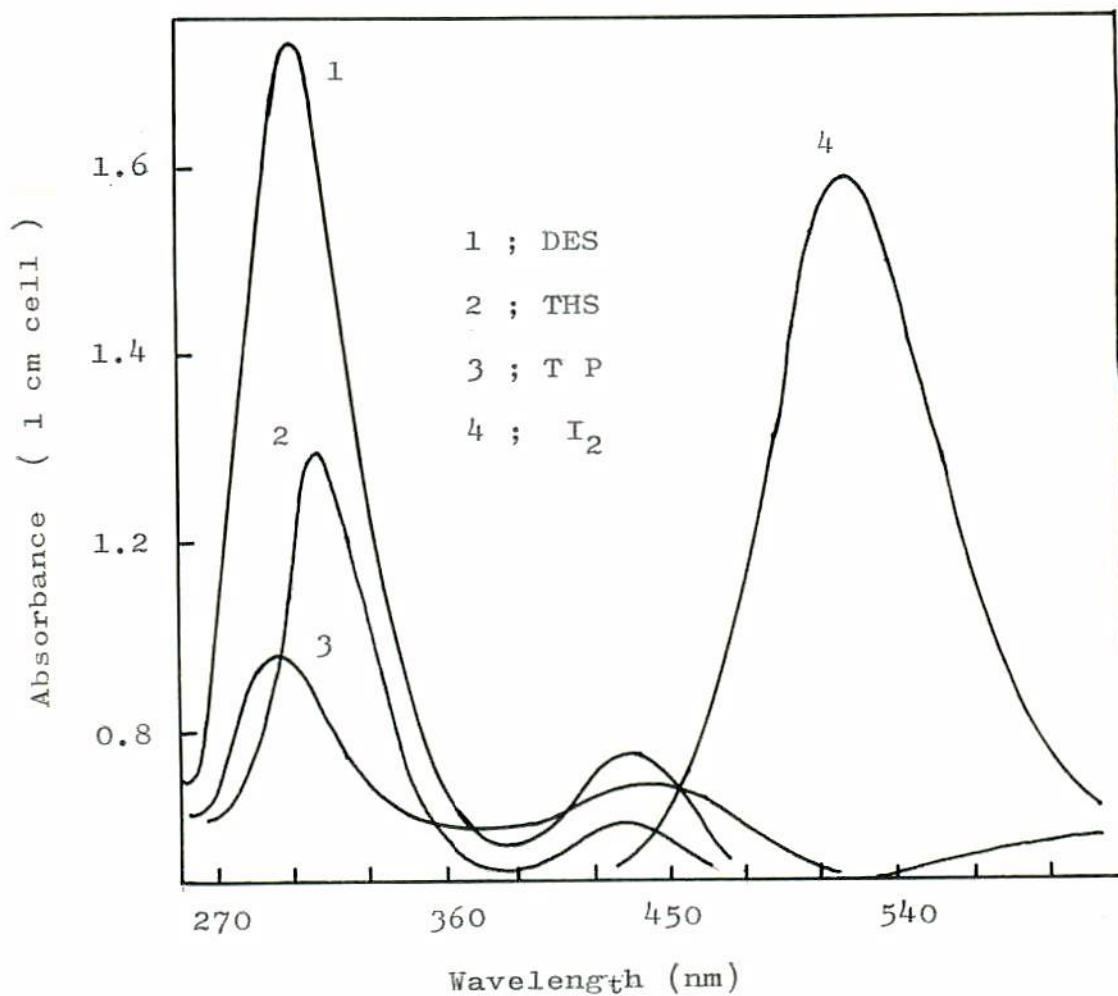


Fig.1.3 Absorption spectra of iodine-alkyl sulfides charge transfer complex

ルサルファイドの反応性の序列とよく一致することから、より親核的なアルキルサルファイドほど、金属イオンとの反応性が大きいことがわかる。

しかし、硫化ジアルキルの場合、半波電位およびイオン化ポテンシャルと反応性の間には、相関関係がかならずしも成り立たない。いま、硫化ジアルキルの炭素数が増大するにしたがって、半波電位およびイオン化ポテンシャルの値から、親核性は増大するが、反応性は著しく減る。このことは、硫化ジアルキルの分子径の増大によって、分子間反撥などによる立体障害が起こり、錯形成反応を著しく阻止しているものと考えられる。

したがって、以上の結果より、アルキルサルファイドの反応性は、親核的な性質と、炭素数の増大による立体効果に関係しており、分子径がほぼ等しい化合物の間では、親核的な性質が、また、硫化ジアルキルの炭素数が増大していく場合には、立体効果が抽出反応に反映されてくることが明らかになった。

#### 1.4 結言

種々の金属塩溶液を用いて、アルキルサルファイドの抽出に有効な金属イオンを系統的に探索した。その結果、硫化ジアルキルおよび環状硫化物の抽出には、従来報告されてきた酢酸水銀(II)および塩化亜鉛(II)のほか、各種銅(II)塩、臭化亜鉛(II)、塩化カドミウム(II)、臭化カドミウム(II)および硝酸銀の  $d^9 \sim d^{10}$  電子構造の金属イオンが有効であり、反応性(平衡抽出率)は、より軟かい金属イオンほど増大することがわか

った。なお、チオフェンの抽出には、臭化銅Ⅱ，硝酸銀および酢酸水銀Ⅱのみ有効であった。

アルキルサルファイドの反応性は，ほぼ分子径が等しい化合物の間では，より親核的な化合物ほど増大し，その序列は，テトラヒドロチオフェン>ジエチルサルファイド>チオフェンであることがわかった。また，硫化ジアルキルの場合，炭素数の増大による反応性の減小を硫黄原子の親核的な性質のみでは説明できず，錯形成反応における立体障害も考慮しなければならぬことが明らかとなった。

### 引用文献

- 1) S.A.Birth, D.T.McAllan, J.Inst.Petroleum Tech, 37, 443 (1951).
- 2) R.Emmott, *ibid.*, 39, 695 (1953).
- 3) R.L.Hopkins, H.J.Coleman, C.J.Thompson, H.T.Rall, U.S.Bur.Mines, Rept. Invest., 6458 (1964).
- 4) W.L.Orr, Anal.Chem., 38, 1558 (1966).
- 5) W.L.Orr, *ibid.*, 39, 1163 (1967).
- 6) G.Schwarzenbach, *Experientia Suppl.*, 5, 162 (1956).
- 7) R.G.Pearson, J.Am.Chem.Soc., 85, 3533 (1963).
- 8) H.Irving, R.J.P.Williams, J.Chem.Soc., 11953, 3192.
- 9) J.O.Edwards, J.Am.Chem.Soc., 76, 1540 (1954).
- 10) S.H.Hastings, J.L.Franklin, J.C.Schiller, F.A.Masten, *ibid.*, 75, 2900 (1953).

## 第2章 硫化ジアルキルの抽出機構

### 2.1 緒言

前章において、アルキルサルファイドの抽出に有効な金属イオンを探索したが、金属イオンの抽出能力をさらに増大させるためには、抽出機構を明らかとし、抽出反応に関与する諸因子を探索することが必要となる。いま、遷移金属塩溶液による有機硫黄化合物の液液抽出機構は、全く解明されておらず、むしろOrr<sup>1)</sup>によって酢酸水銀(II)による硫化ジアルキルの抽出において、抽出に関与する化学種が、酢酸水銀(II)と硫化ジアルキルとの付加生成物であることが示唆されているのみである。

そこで、本章においては、銅(II)塩および酢酸水銀(II)溶液による硫化ジアルキルの抽出反応機構を検討し、抽出錯体生成反応が、金属イオンに結合している水分子と硫化ジアルキルとの配位子置換反応であることを明らかとし、また、生成錯体の組成を、分配平衡式による解析法と吸光光度法を利用する連続変化法から決定した。二つの方法から、銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンとも、硫化ジアルキルと1:1錯体を生成することがわかった。

また、塩化カルシウムなどの電解質を添加することにより、金属イオンの硫化ジアルキルに対する抽出率が著しく増大することが認められた。この電解質添加の効果は、カチオンの水和による水分子の活量の減つと、アニオンによる錯形成効果によることがわかった。銅(II)イオンについて、アニオンの効果をより詳細に検討した結果、 $\text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$

$\text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^-$  の順に抽出力は増大し、このアニオンの効果の序列は、連続変化法より求めた安定度定数の大きさの順序および平面型錯体の置換反応におけるトランス効果の序列とよく一致することが明らかとなった。

## 2.2 実験

抽出操作は、1.2 の操作に準じ、バッチ法で行なった。

遷移金属イオン-硫化ジアルキル( $\text{R}_2\text{S}$ )錯体の組成は、紫外吸光度法を利用する連続変化法により、イオン強度およびpHを一定にして求めた。なお、吸光度の測定には、日立製124型ダブルビーム自記分光光度計に光路長1.0 cmの石英セルを使用した。

分配比( $D = \text{水相中の } \text{R}_2\text{S} \text{ 濃度} / \text{有機相中の } \text{R}_2\text{S} \text{ 濃度}$ )は、次式によって求めた。

$$D = \frac{[\text{R}_2\text{S}]_{\text{total}} - [\text{R}_2\text{S}]_{(0)}}{[\text{R}_2\text{S}]_{(0)}}$$

なお、 $[\text{R}_2\text{S}]_{\text{total}}$ は硫化ジアルキルの全濃度、 $[\text{R}_2\text{S}]_{(0)}$ は平衡後、有機相中に残存する硫化ジアルキルの濃度を示す。

## 2.3 実験結果ならびに考察

### 2.3.1 硫化ジアルキル錯体の組成と安定度

分配平衡式により解析法と吸光度法を利用する連続変化法とによって、銅(II)および水銀(II)イオンの抽出反応に関与する錯体の組成を決定し、ついで、その安定度を求めた。

(1) 分配平衡式による銅(II)および水銀(II)錯体の組成の決定

銅(II)イオンによるジメチルサルファイドの抽出反応において、生成する錯体の組成を決定するために、電解質濃度の変化による影響を防ぐために、 $(\text{Cu}^{2+} + \text{Ca}^{2+})\text{Cl}_2 = 4.57 \text{ M}$ 一定とし、種々の銅イオン濃度における分配比を測定した。また、ジメチルサルファイド(DMS)、ジエチルサルファイド(DES)、およびn-プロピルサルファイド(nPS)について、 $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{NaClO}_4 = 0.05 \text{ M}$ 一定とし、種々の水銀(II)イオン濃度における分配比を測定した。実験結果をそれぞれ図2.1および図2.2に示す。

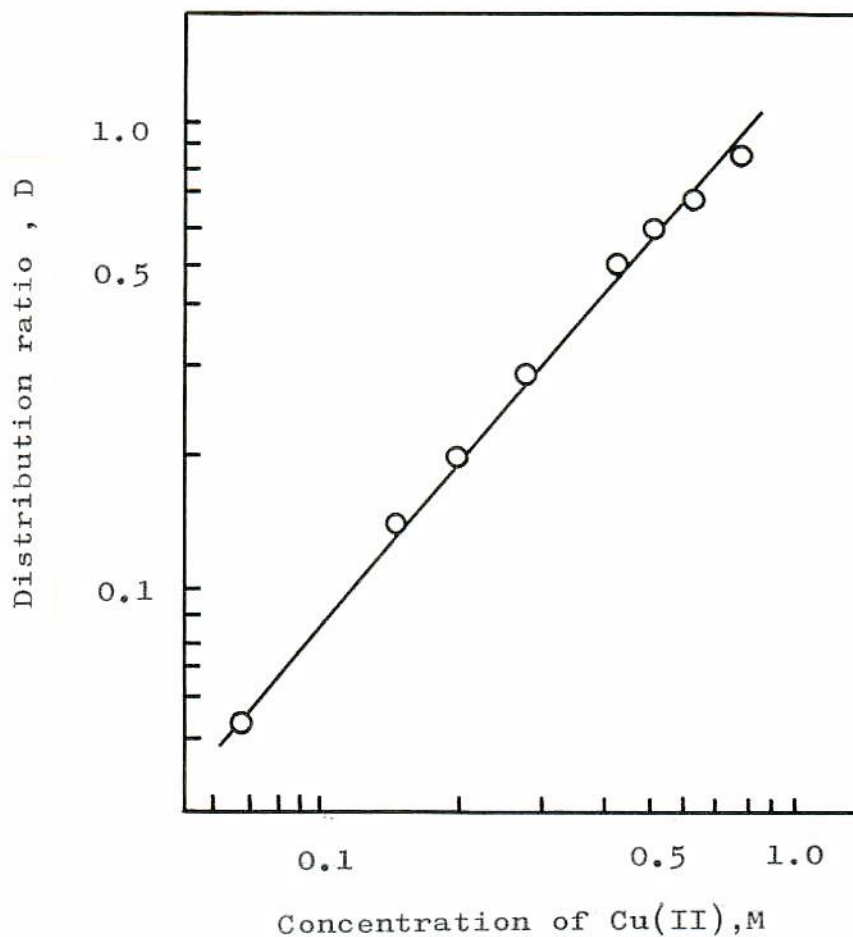


Fig.2.1 Relation between distribution ratio and Cu(II) ion concentration.

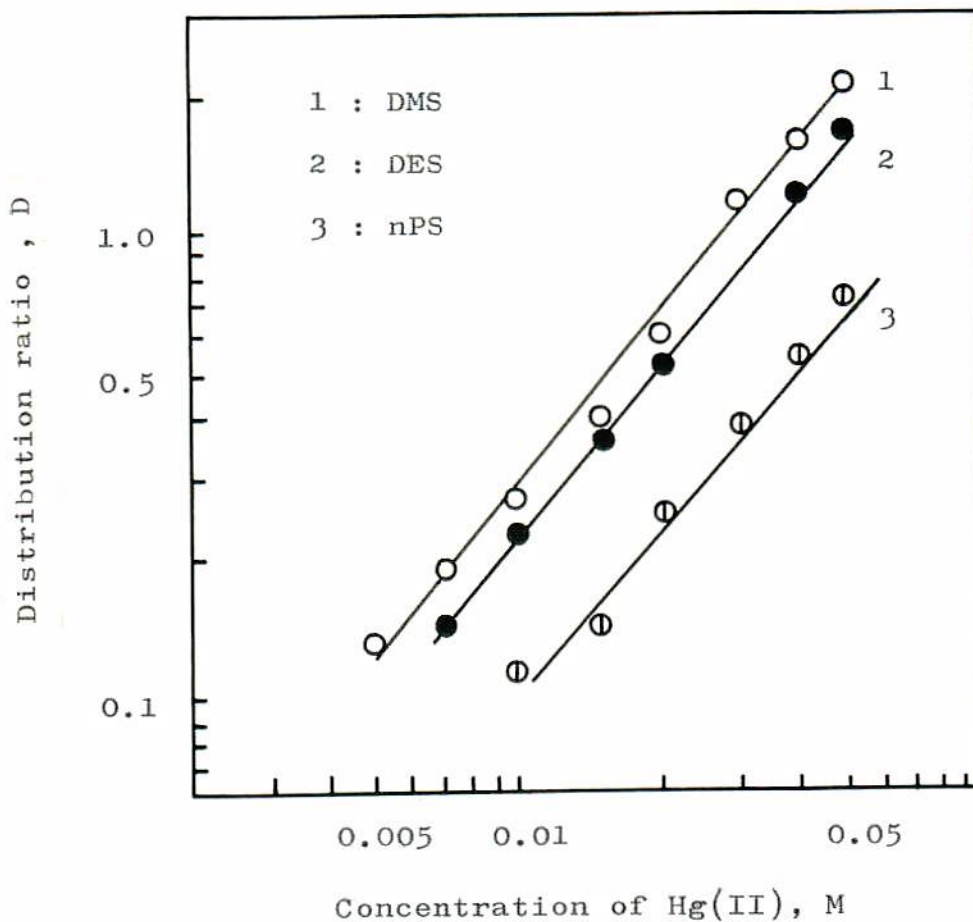
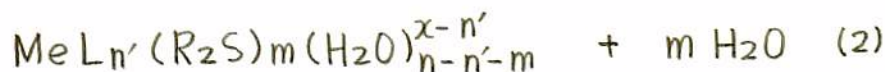


Fig.2.2 Relation between distribution ratio and Hg(II) ion concentration.

図 2.1 および図 2.2 から、分配比と金属イオン濃度との間には、勾配の  $\log D / \log [Me^{2+}] = 1.1$  の直線関係の成立することがわかった。この実験結果に基づいて以下の様に錯体組成を決定した。

いま、1.3 の表 1.3 の結果から、金属イオンの抽出能力に共存アニオン(L)の影響があることから、水相中の金属イオンは、(1)式のような平衡関係にあり、また、次節のカチオンの効果から、硫化ジアルキルと遷移金属イオンとの錯生成反応は、(2)式に示す金属錯体に結合している水分子と硫化ジアルキル( $R_2S$ )との配位子置換反応であると考えられる。



そこで，錯生成定数は(3)式で表わされる。

$$K_n = \frac{[\text{MeLn}'(\text{R}_2\text{S})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-n'-m}^{x-n'}]_{(w)}}{[\text{MeLn}'(\text{H}_2\text{O})_{n-n'}^{x-n'}]_{(w)} [\text{R}_2\text{S}]_{(w)}^m} \quad (3)$$

また，硫化ジアルキル( $\text{R}_2\text{S}$ )の分配係数は，(4)式で定義される。

$$K = \frac{[\text{R}_2\text{S}]_{(w)}}{[\text{R}_2\text{S}]_{(o)}} \quad (4)$$

なお，下つきの(o)および(w)は，有機相および水相中に存在する化学種であることを示す。水相中に存在する遊離の硫化ジアルキルの濃度および有機相中における硫化ジアルキル錯体の濃度がともにきわめて小であることから，分配比は(5)式で表わすことができる。

$$D = \frac{[\text{R}_2\text{S}]_{(w)} + \sum n [\text{MeLn}'(\text{R}_2\text{S})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-n'-m}^{x-n'}]_{(w)}}{[\text{R}_2\text{S}]_{(o)} + \sum n [\text{MeLn}'(\text{R}_2\text{S})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-n'-m}^{x-n'}]_{(o)}} \quad (5)$$

$$\approx \frac{\sum n [\text{MeLn}'(\text{R}_2\text{S})_m(\text{H}_2\text{O})_{n-n'-m}^{x-n'}]_{(w)}}{[\text{R}_2\text{S}]_{(o)}}$$

また、(1)式で示した金属塩の錯形成定数は(6)式で表わされる。

$$\beta_{n'} = \frac{[MeL_{n'}(H_2O)_{n-n'}^{z+-n'}]}{[Me(H_2O)_n^{z+}][L]^{n'}} \quad (6)$$

したがって、(3)、(4)、(5)、(6)式より(7)式を導くことができる。

$$D = \sum n \cdot K \cdot K_n \cdot \beta_{n'} \cdot [Me]_{(w)} \cdot [R_2S]^{n-1}_{(w)} \cdot [L]^{n'} \quad (7)$$

今、錯体組成が1:1 ( $n=1$ )の場合には、(7)式の両辺の対数をとることによって、(8)式が得られる。

$$\log D = \log [Me]_{(w)} + \log [L]^{n'} + \text{const.} \quad (8)$$

したがって、 $[L]$ の項は実験条件において、ほぼ一定であるから、1:1錯体が生成する場合には、分配比と濃度の対数の間には勾配1の直線関係の成立することを示している。

(8)式と図2.1および図2.2に示される実験結果とから、銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンと各種硫化ジアルキルとの錯体組成は、1:1であることがわかった。

なお、本抽出系に対するpHの影響を、ジメチルサルファイド-銅(II)イオンの系について検討した。その結果、pH 0.1~1.6の領域においては、その分配比は一定でありpHの変化による影響は認められなかった。これは、金属イオンが加水分解重合を起さないかぎり、(2)式に $H^+$ の項がはいらないことから理解できる。

## (2) Job の連続変化法による錯体の組成と安定度定数の決定

銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンとジメチルサルファイドとの錯体の水相における紫外吸収スペクトルを調べた結果、両者はそれぞれ、350~360 nm および 245 nm の紫外部に極大吸収をもつことを見いだした。吸収スペクトルを図 2.3 に示す。なお、硫化ジアルキルの炭素数が 4 以上になると、水溶液に難溶となり連続変化法により錯体の組成を求めることはできなかった。また、 $Fe^{3+}$ 、 $Mn^{2+}$  など抽出力のない金属イオンとジメチルサルファイドとの錯体についても検討したが、いずれも可視・紫外部には吸収が認められなかった。そこで、このスペクトルを利用して、希薄溶液中において、連続変化法により、ジメチルサルファイド-銅(II)イオンおよび水銀(II)イオン錯体の組成を求めた。所定濃度の金属塩水溶液にジメチルサルファイドを添加したときの室温における金属イオン-サルファイド錯体の発色の経時変化を図 2.4 に示す。図 2.4 から、銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンとの反応速度は大きく、1~3 分以内で完全に発色することがわかる。そこで、銅(II)イオンのとき、イオン強度 = 1.2, pH 2.6, 水銀(II)イオンのとき、イオン強度 = 0.03, pH 1.7 の一定条件で錯体組成を求めた。結果を図 2.5 に示す。

図 2.5 に示すように、銅(II)イオン、水銀(II)イオン-ジメチルサルファイド錯体の組成は、ともに 1:1 であり前節において分配比と金属イオン濃度との関係から求めた錯体の組成と一致した。

また、連続変化法の結果から、錯体の安定度定数 ( $\log K$ )

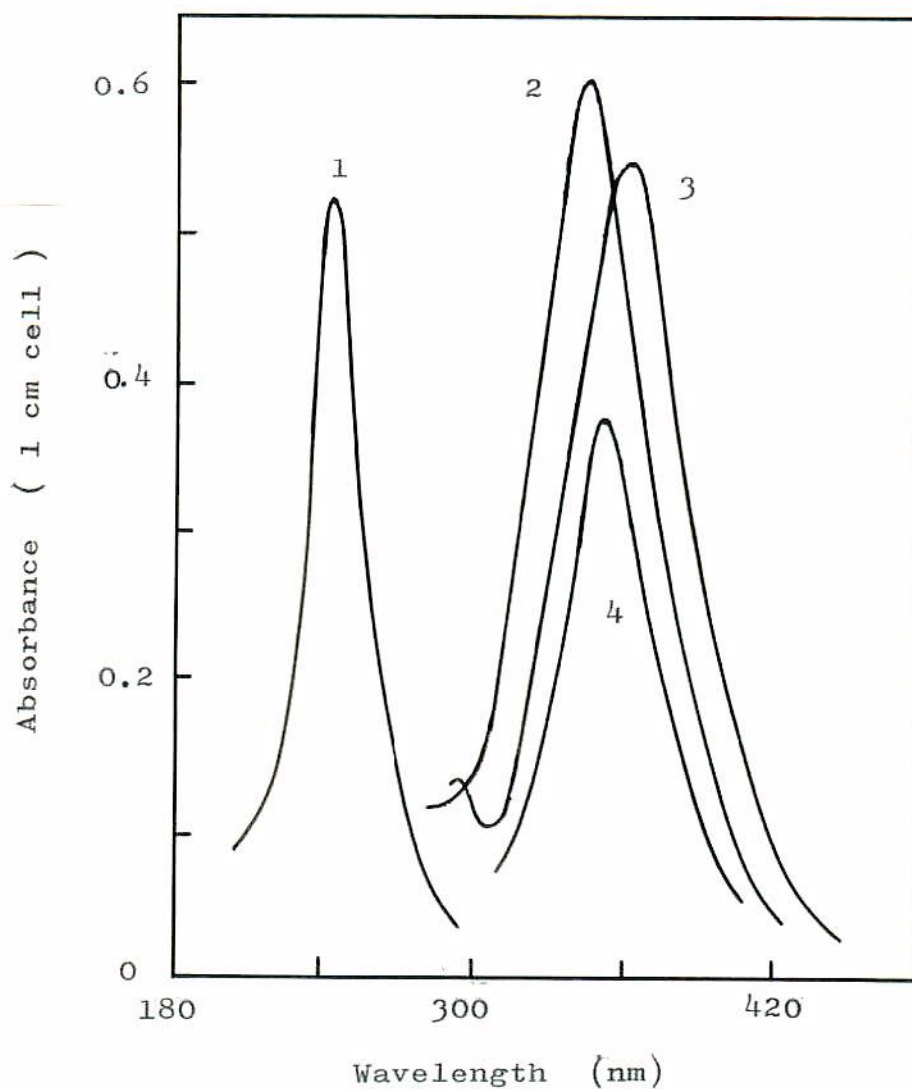


Fig.2.3 Absorption spectra for DMS-metal ion complex  
 1:  $\text{Hg}(\text{OAc})_2 = 0.003 \text{ M}$ , 2:  $\text{CuBr}_2 = 0.15 \text{ M}$ , 3:  $\text{CuCl}_2 = 0.11 \text{ M}$ ,  
 4:  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 = 0.12 \text{ M}$

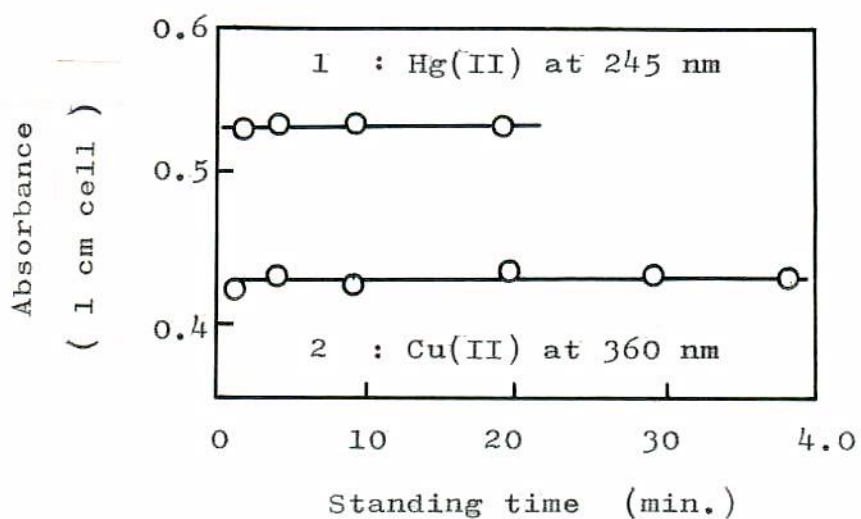


Fig.2.4 Effect of standing time on the absorbance

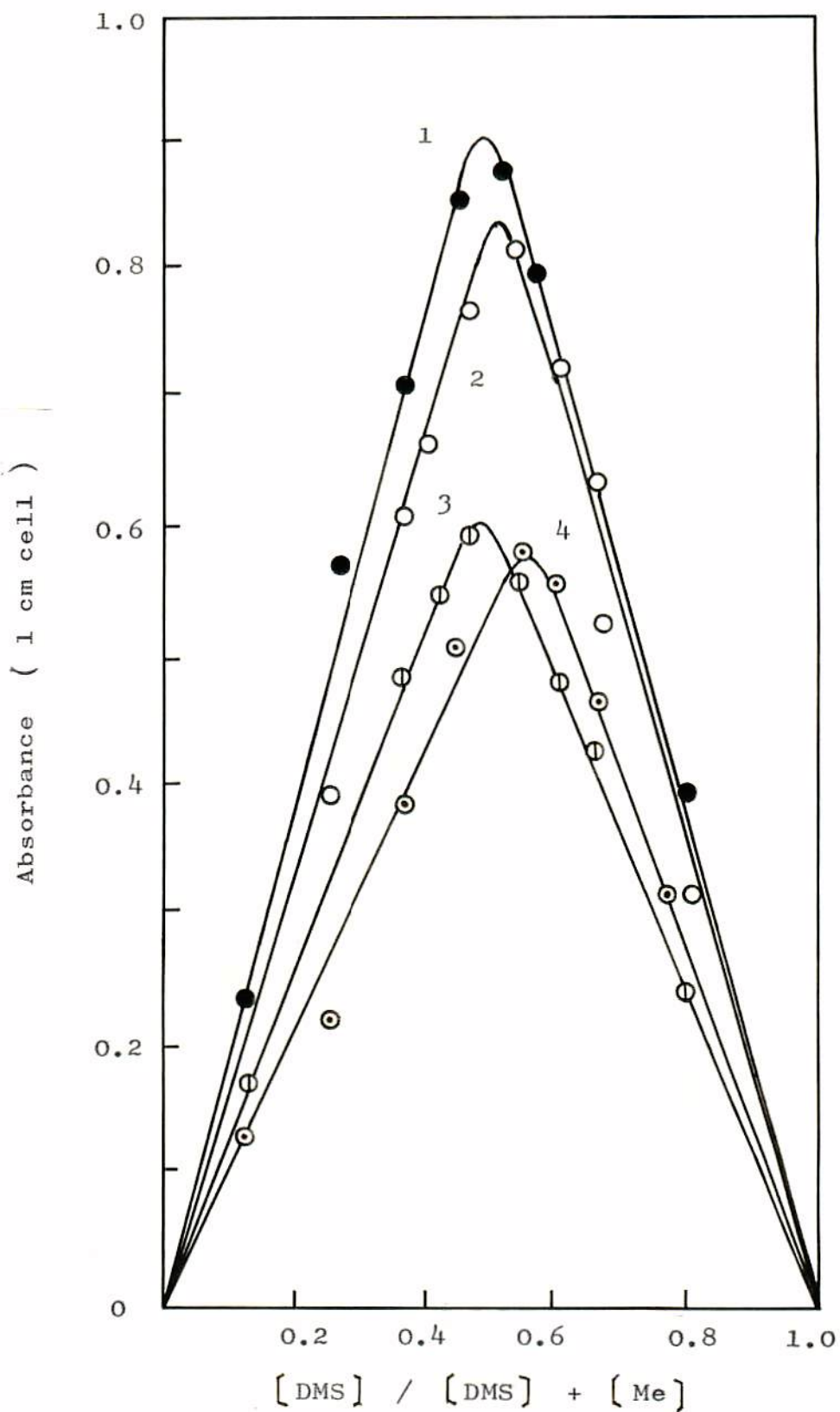


Fig.2.5 Continuous variation plots for DMS-metal ion complex

$[\text{Cu(II)}] + [\text{DMS}] = 0.02 \text{ M const.}$   $[\text{Hg(II)}] + [\text{DMS}] = 0.01 \text{ M const.}$  ; 1 :  $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  ; 2 :  $\text{CuBr}_2$  ; 3 :  $\text{CuCl}_2$  ; 4 :  $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$

を求めた。その結果を表2.1に示す。表2.1より、安定度定数の値の大きさの順序と、これらのイオンの共存する場合の抽出力の順序(2.3.2 (2)参照)とよく対応することがわかった。

Table 2.1 Stability constant of metal ion-DMS complex

	$\text{Br}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{ClO}_4^-$	$\text{CH}_3\text{COO}^-$
$\log K_{\text{Cu-L-DMS}}$	4.23	3.52	2.91	—
$\log K_{\text{Hg-L-DMS}}$	—	—	—	5.91

### 2.3.2 共存イオンの効果

ジメチルサルファイドの分配比に対する金属イオン濃度の影響について検討した。

実験結果を、図2.6(曲線1,2)に示す。銅(II)、亜鉛(II)塩濃度が変化した場合、分配比は大きく変化する事がわかった。図2.6に示した分配比と金属イオン濃度 $[\text{Me}]$ との関係を示す直線の傾斜 $R = \partial \log D / \partial \log [\text{Me}]$ はきわめて大であり、この傾斜の大きさは、ジメチルサルファイド錯体の生成反応(2)式に対する金属イオン濃度の質量作用の効果だけによるものとは考えられない。すなわち、金属塩濃度の変化による水溶液中の各化学種の存在割合の変化、水の活量およびその誘電率の変化の効果も考慮しなければならない。

そこで、それ自身単独では、硫化ジアルキルをまったく抽出しない電解質を金属塩溶液に添加し、分配比に対する影響

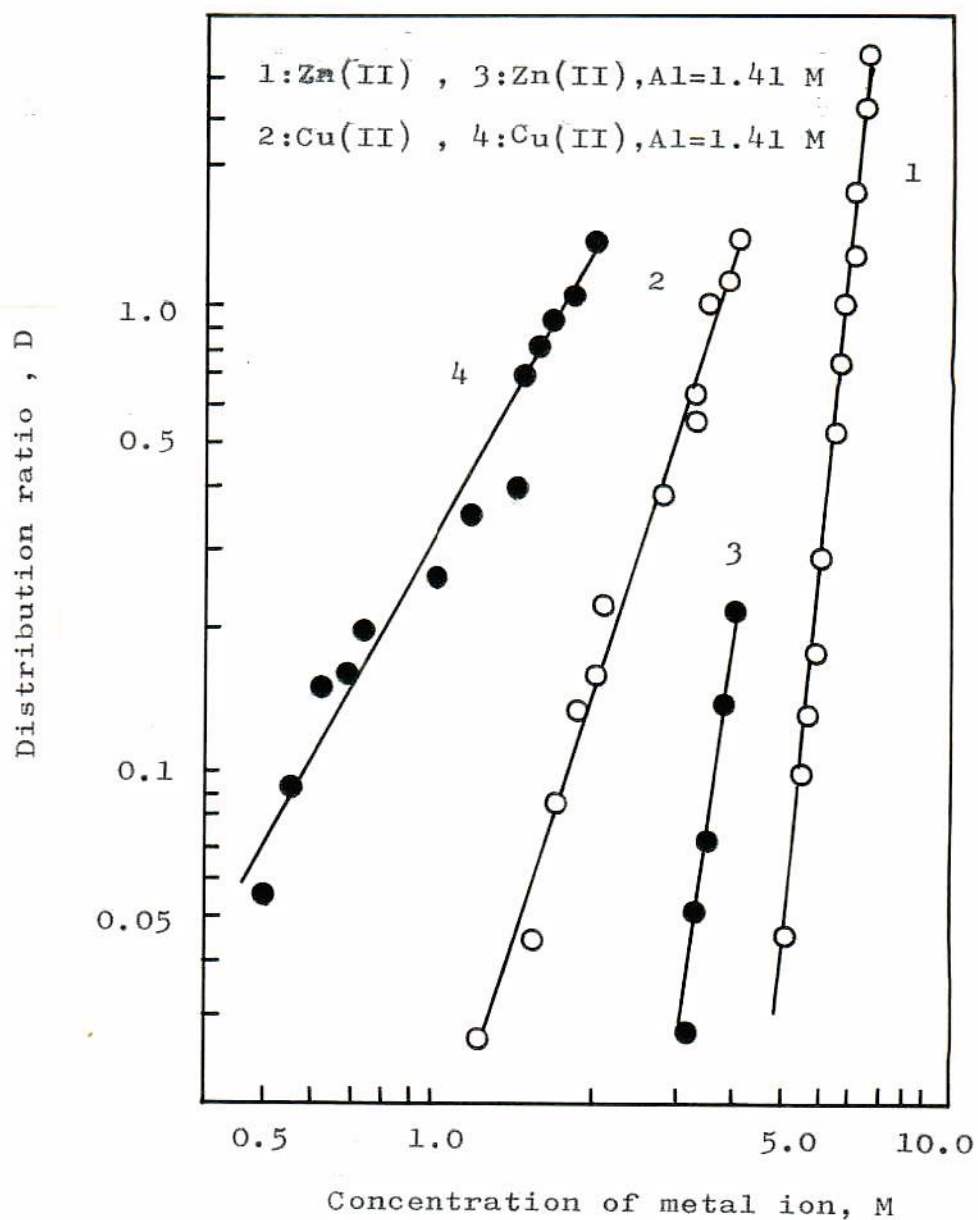


Fig.2.6 Relation between distribution ratio and metal ion concentration.

を調べた。

(1) カチオンの効果

銅(II)イオンおよび亜鉛(II)イオン溶液にアルミニウム飽和溶液を加えたときの実験結果を図2.6(曲線3, 4)に示す。

図 2.6 において，水相に銅(II)イオンあるいは亜鉛(II)イオンだけが存在する場合(曲線 1, 2)とについて分配比を比べると，同じ金属濃度でも分配比が約 10 倍となっている。この種の現象は，電解質溶液の添加によって抽出率が增大するオキソニウム抽出系の挙動とさきわめてよく類似している<sup>2)</sup>。

そこで，この現象をジメチルサルファイド-銅(II)イオンの系について，さらに詳細に検討した。すなわち，銅(II)イオン濃度を 2.28 M に一定して，種々の濃度の塩化物塩および硝酸塩とを塩析剤として添加し，それぞれの場合について，ジメチルサルファイドの分配比を求めた。

実験結果を図 2.7 に示す。図 2.7 から明らかなるように，各塩析剤の効果を同じ濃度で比較すると， $Al^{3+} > Ca^{2+} > Na^{+}$  の順になっていることがわかった。また，塩化物の塩析剤のほうが，硝酸塩の塩析剤より分配比をより大きく増大させることがわかった。

オキソニウム抽出系における塩析剤の効果は，共通イオン効果，誘電率の変化および水の活量の変化によるものとして説明されている<sup>2)</sup>。ここで問題としていえる抽出系においては，金属イオンと塩化物イオンの間には(1)式の様な平衡関係があり，また，硫化ジアルキルと遷移金属イオンとの錯生成反応は，(2)式に示す金属錯体に結合している水分子と硫化ジアルキル( $R_2S$ )との配位子置換反応によって示められる。いま， $R_2S$ は比較的極性の小さな化合物であるので，本抽出系における塩析剤の効果は，誘電率の変化による効果(イオン会合)として説明することはできない。これに対して，水の活量を減少させる効果は，水和能力の大きなイオンほど大きい。銅イオン錯体をほとんどつくらない硝酸イオンの共

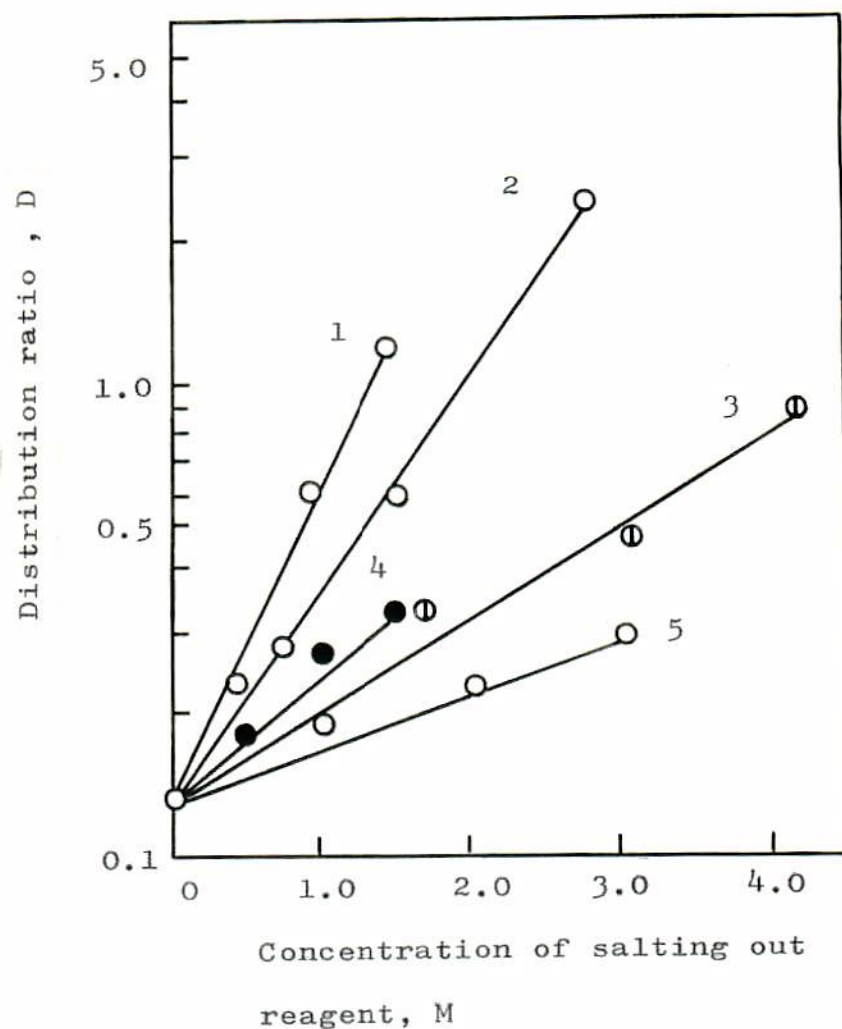


Fig.2.7 Relation between distribution ratio and concentration of salting out reagent.

- 1 : Cu(II), AlCl<sub>3</sub> ; 2 : Cu(II), CaCl<sub>2</sub>  
 3 : Cu(II), NaClO<sub>4</sub> ; 4 : Cu(II), Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>  
 5 : Cu(II), Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

Table 2.2 Heat of hydration

	Na <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>
- Δ H (kcal.mol <sup>-1</sup> )	96.5	377	1120

存する場合について、図2.7と表2.2とを比べると、両者はよく対応することがわかる。したがって、本抽出系においては、塩析剤の添加が水相中の水の活量を減らすため、(2)式の平衡は右に移動し、硫化ジアルキル錯体の生成はより容易になり、その結果、硫化ジアルキルの分配比は増大したものと考えられる。塩化物を用いた場合には硝酸塩を用いた以上に分配比は増大した。このことは、上述したカチオンの作用のほかに、 $MeCl_n(H_2O)_{n-n'}$ の錯形成反応に対する $Cl^-$ イオンの共通イオン効果も考慮に入れなければならぬことを示すものである。

## (2) アニオンの効果

そこで、銅(II)イオンを用いて、より詳細にアニオンの効果について検討した。試薬として、硝酸銅(II)、過塩素酸銅(II)、塩化銅(II)、臭化銅(II)、シアン化銅およびチオシアン酸銅を用いた。なお、シアン化銅およびチオシアン酸銅としては、硝酸銅(II)溶液に、硝酸銅(II)と等モルのシアン化カリウムおよびチオシアン酸カリウムを添加したものをを用いた。この場合、シアンイオンおよびチオシアニドイオンの添加によって、銅(II)イオンの一部が沈殿するため、実際の銅(II)イオン濃度は図2.8に表示した値よりも減つていゝものと考えられる。各種銅(II)塩溶液を用いてジメチルサルファイドの抽出を行なった結果を図2.8に示す。図2.8から、硝酸銅(II)および過塩素酸銅(II)溶液においては、その抽出作用は、水和銅(II)イオンによるものであるから、塩化銅(II)、臭化銅(II)、チオシアン酸銅(II)およびシアン化銅(II)溶液を用いた場合の分配比の増大は、明

らかに銅(II)イオンに配位したアニオンの効果によるものと考えられる。なお、シアニオンおよびチオシアニオンを添加する場合、銅(II)イオンに対するモル比 ( $[CN^-]/[Cu^{2+}]$  または  $[SCN^-]/[Cu^{2+}]$ ) が2以上の場合は、まったく抽出力が認められなかった。

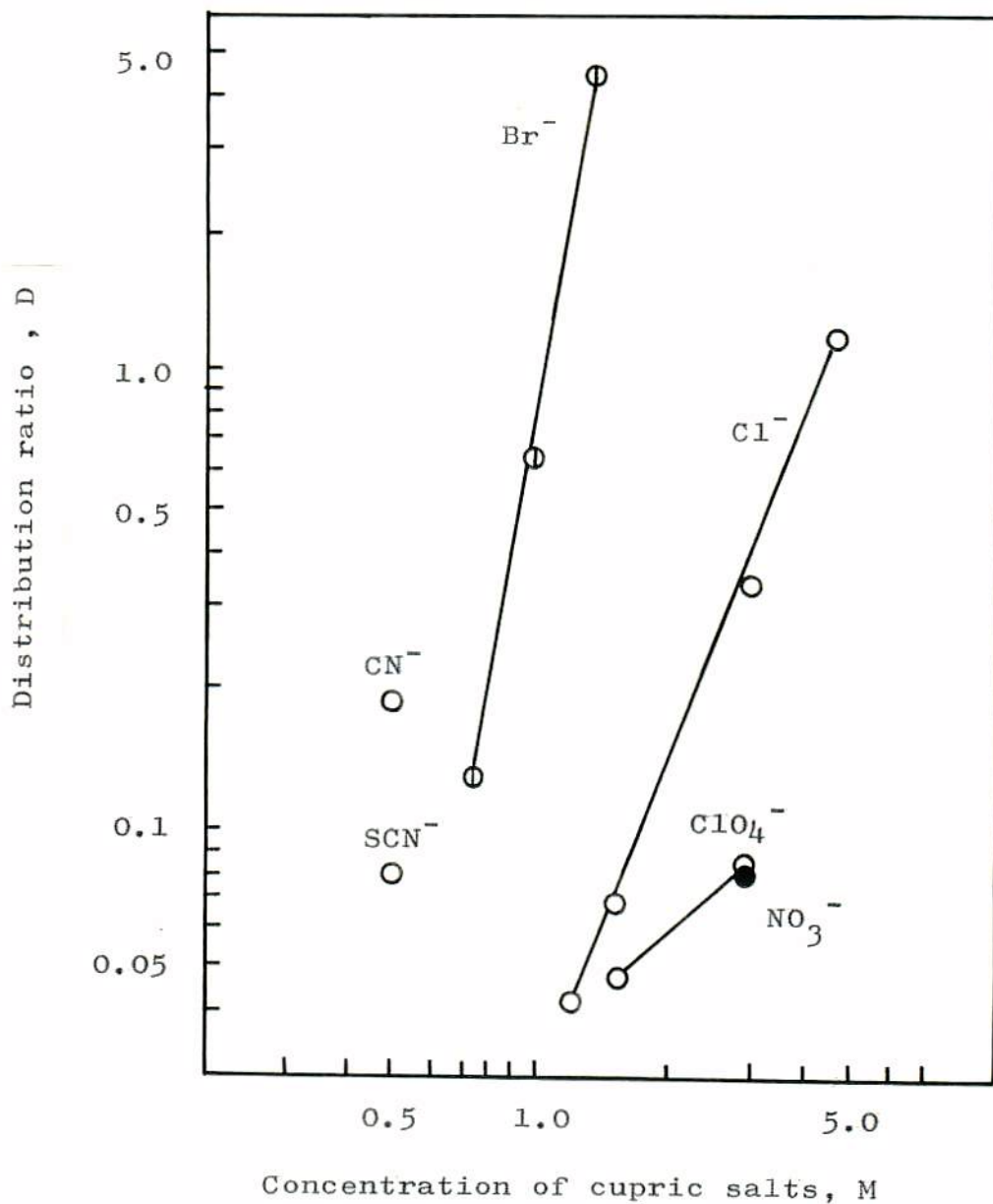


Fig.2.8 Relation between distribution ratio (DMS) and concentration of cupric salts.

平面四配位型白金(II)化合物では、あらゆる種の配位子は二れとトランスの位置にあるグループを活性化する性質のあることが知られている。その効果の増大する順序は、配位子による電子受容性 $\pi$ 結合の強さの増大する順序とほぼ一致し、配位子分子が割り込でくるためには、錯体の遷移状態において金属イオンから電荷が取り除かれねばならないというモデルによって説明されてきた(トランス効果)<sup>3)</sup>。いま、1.1で考察したように、配位原子が硫黄原子の場合には、金属イオンから電荷が取り除かれていたほうがより安定な錯体を形成し、硫化ジアルキルに対する抽出率が増大するものと考えられる。いま、銅(II)イオンの錯体の構造は歪んだ八面体構造をとると言われているが、Jahn-Teller効果から八面体構造において、z軸上の2個の配位子が、他のx, y軸上の4個の配位子と比べて、銅(II)イオンから離れているため、溶液内の反応において、銅(II)イオンは平面四配位型錯体と同じ反応特性をもつことが知られている<sup>4)</sup>。そこで、銅(II)イオンを用いた錯形成反応においても、平面四配位型白金(II)化合物にみられるトランス効果が期待できるものと考えられる。図2.8から、アニオンの効果の増大する順序は、 $\text{CN}^- > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- \sim \text{ClO}_4^-$ の順序であり、一般的にいわれているトランス効果の序列と一致していることが明らかとなった。

## 2.4 結言

銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンによる硫化ジアルキルの抽出反応機構を検討した結果、金属イオンに結合している水分子と硫化ジアルキルとの配位子置換反応であることがわかつ

た。また、抽出錯体の組成は、分配平衡式による解析および  
ジョットの連続変化法から、銅(II)イオンおよび水銀(II)イオンの  
いずれの場合にも、 $[Me]:[R_2S]=1:1$ の組成であることがわかった。

本抽出系の錯生成反応が金属イオンに結合している水分子  
と硫化ジアルキルとの配位子置換反応であることから、水分  
子の活量を減らすための塩析剤を添加することにより、金属イ  
オンの硫化ジアルキルに対する抽出能力を増大できることが  
わかった。その効果は、水和エネルギーの大きいカチオンほど  
増大した。

また、電子受容性の配位子が、銅(II)イオンに結合するほど  
、硫化ジアルキルの銅(II)イオン上への荷電の集中を緩和し、  
硫化ジアルキルに対する銅(II)イオンの抽出能力を増大させる  
ことがわかった。なお、アニオンの効果の序列は、 $CN^- > SCN^-$   
 $Br^- > Cl^- > NO_3^- \sim ClO_4^-$ の順となり、平面型白金錯体の配  
位子置換反応において知られているトランス効果の序列とよ  
く一致することが明らかとなった。

## 引用文献

- 1) W.L.Orr, Anal.Chem., 39, 1163 (1963).
- 2) 田中元治, 金森 悟訳, "溶媒抽出分析法",  
p.41 (1959), (丸善).
- 3) L.E.Orgel, J.Inorg.Nucl.Chem., 2, 137 (1956).
- 4) F.Basolo, R.S.Pearson, "Mechanisms of Inorganic  
Reactions", 2nd Ed., p.421 (1967), (John Wiley  
and Sons, Inc., New York).

## 第3章 金属イオンの抽出能力および抽出速度に及ぼす ハロゲンイオンの効果

### 3.1 緒言

前章において、それ自身単独では、硫化ジアルキルをまったく抽出しない電解質を銅(II)イオン溶液に添加することにより、銅(II)イオンの硫化ジアルキルに対する抽出能力を増大できることがわかった。

そこで、本章においては、銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)および水銀(II)イオン溶液に、種々のハロゲン化合物を添加し、硫化ジアルキルに対する金属イオンの抽出能力がどのように変化するか検討した。その結果、銅(II)イオンに臭化物イオンが結合した場合、他の金属イオンとハロゲン化合物イオンが結合した場合より、著しく硫化ジアルキルに対する抽出能力が増大することがわかった。

また、抽出反応において、金属イオンの抽出能力が大きいことと同時に、抽出速度の大きいことが望まれる。そこで、銅(II)イオン、亜鉛(II)イオンおよびカドミウム(II)イオンの硫化ジアルキルの抽出速度を測定し、また、各金属イオンの硫化ジアルキルに対する抽出速度を増大させる目的で、ハロゲンイオンを配位させ、硫化ジアルキルの抽出速度に及ぼすハロゲンイオンの効果を検討した。その結果、添加したハロゲンイオンの抽出速度に及ぼす効果は、亜鉛(II)イオン、カドミウム(II)イオンの場合も、その効果は現われたが、銅(II)イオンの場合、とくに顕著であった。このハロゲンイオン添加による抽出速度の増大効果の機構については、生成する金属イオン

一硫化ジアルキルハロゲンイオン錯体の立体配置から考察し、平面四配位型の銅(II)イオンの場合、電子受容性配位子としてのハロゲンイオンの特性が最も大きくあらわれることが明らかとなった。

### 3.2 実験

抽出操作は、1.2 の操作に準じ、バッチ法で行なった。ジメチルサルファイド(DMS)の抽出反応に使用した有機相の組成は、表 1.1 と同じ組成のものを使用した。また、分配比は、2.2 に示めた式から求めた。有機相中のジメチルサルファイドの定量には、柳本 G8 型ガスクロマトグラフを使用した。抽出のための振りまぜには、(株)イワキ製シェーカーを用い、振とう速度 294 回/分の条件で行なった。

### 3.3 実験結果ならびに考察

#### 3.3.1 抽出能力におよぼすハロゲンイオンの効果

塩化銅(II)でジメチルサルファイドを抽出するとき、塩析剤として塩化カルシウムおよび硝酸カルシウムを用いた場合とで、分配比に差異が生じた。このことから、前章において、塩析剤の効果は、カチオンの効果のほか、アニオンの効果についても考慮しなければならないことを論述した。

そこで、アニオンの効果をより詳細に検討することを目的として、表 3.1 に示した種々の遷移金属塩溶液に、種々のカルシウム塩を添加し、ジメチルサルファイドの抽出分配比に

に対するアニオンの影響を調べた。遷移金属塩として、水溶液中でほぼ完全解離している硝酸銅(II)と硝酸亜鉛(II)とを用いた。水銀(II)化合物では、硝酸塩の溶解度が非常に小さく、他に適当な溶解度をもつ化合物がないため、酢酸水銀(II)を用いた。また、酢酸イオンの場合、そのカルシウム塩の溶解度のつごう上、3M以上の溶液をつくれないうため、銅(II)イオンおよび亜鉛(II)イオンに及ぼす酢酸イオンの効果については実験できなかった。なお、カドミウム塩の場合、電解質を添加できる濃度までカドミウム(II)濃度を減らすとジメチルサルファイドに対する抽出能力を失ってしまうことから、カドミウム(II)イオンのアニオンの効果については検討できなかった。

分配比の値は、抽出系が完全に平衡になるふりまで時間、1時間と2時間の測定値の平均値である。実験結果を表3.1に示す。

Table.3.1 Effect of anion on the distribution ratio of dimethyl sulfide

Metal salt	M	Distribution ratio, D				
		Not added	Br	Cl	OAc	NO <sub>3</sub>
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.5	0.001	17.8	0.17	—	0.035
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2.00	0.000	0.04	0.02	—	0.02
Hg(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub>	0.02	0.53	0.50	0.47	0.60	0.81

$$[\text{Salting out agent}] / [\text{metal salt}] = 1.0$$

Table 3.2 Stability constant of metal-anion complex <sup>1)</sup>

	Br <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
log K (Cu-L)	-0.64	0.11	1.62	No evcp <sup>x</sup> <sup>b</sup>	——— <sup>a</sup>
log K (Zn-L)	2.3	2.2	1.59	No evcp <sup>x</sup> <sup>b</sup>	No evcp <sup>x</sup> <sup>b</sup>
log K (Hg-L)	17.3	13.2	8.43	-0.21	Evcp <sup>x</sup> <sup>c</sup>

a)  $\log K^S = \log [Cu^{2+}] [OH^-]^{1.71} [ClO_4^-]^{0.29} = -17$

b) No evidence for the existence of the complex

c) Evidence for the existence of the complex

表3.1から明らかのように，銅四イオンの場合に，そのアニオンの効果は特に明確に現われ，条件によつては，その分配比は，数百倍にも増大した。表3.2に示した銅四-臭素錯体と銅四-塩素錯体の安定度定数の値は塩素錯体のほうが大きい，この定数を用いて錯体の存在割合を計算すると，実験条件においては，いずれもアニオンが銅四イオンに1個配位した錯体が主体となっている。したがって，表3.1の実験結果は遷移金属イオンに結合したアニオンが，分配比の増大に寄与していることを示すものである。また，水相中におけるフロモ銅四錯イオンの存在割合が，クロロ銅四錯イオンより少ないにもかかわらず分配比の増大効果に大きく寄与していることがわかる。

しかし，水銀四イオンの場合，臭化カルシウムおよび塩化カルシウムの共存によつて分配比が減り，負のアニオンの効果を示した。これは，水銀四イオンとハロゲンイオンとの錯体が非常に大きな安定度定数をもっているため，ジメチル

サルファイドと水銀(II)イオンとの錯形成反応がおさえられたことによるものである。なお、硝酸塩による分配比の値の若干の増大は、主としてカチオンの塩析効果によるものと考えられる。

亜鉛(II)イオンの場合には、銅(II)イオンに比較して、それほどアニオンの効果が顕著に現われなかったが、考察は、3.3.3節で行なう。

### 3.3.2 抽出速度におよぼすハロゲンイオンの効果

遷移金属塩として、臭化銅(II)、塩化銅(II)、過塩素酸銅(II)、臭化亜鉛(II)、塩化亜鉛(II)、硝酸亜鉛(II)、臭化カドミウム(II)、塩化カドミウム(II)を用いて、ジメチルサルファイドの抽出率経時変化を求めた。抽出は室温(16~18℃)で行なった。水相の金属塩濃度は、 $\text{CuL}_2 + \text{CaL}_2 = 4.0 \text{ M}$ 、 $\text{ZnL}_2 + \text{CaL}_2 = 8.0 \text{ M}$ 、 $\text{CdL}_2 + \text{CaL}_2 = 4.0 \text{ M}$ 一定の条件とした。ここで、Lは臭素イオン、塩素イオン、過塩素酸イオンおよび硝酸イオンを示す。各種遷移金属塩溶液を用いて、ジメチルサルファイドの抽出を行なった結果、硝酸亜鉛(II)、硝酸カドミウム(II)には、ジメチルサルファイドに対する抽出能力は認められなかった。なお、いずれの場合にも、抽出系は3分以内で平衡に達した。図3.1および図3.2に各種銅(II)塩を用いた場合のジメチルサルファイドの抽出率経時変化を示す。

臭化銅(II)、塩化銅(II)を用いた場合、濃度が増大するにしたがって、抽出速度および抽出率が増大した。なお、過塩素酸銅(II)の場合には、4.0 M溶液を用いたときのみ、抽出率の経時変化が測定できた。

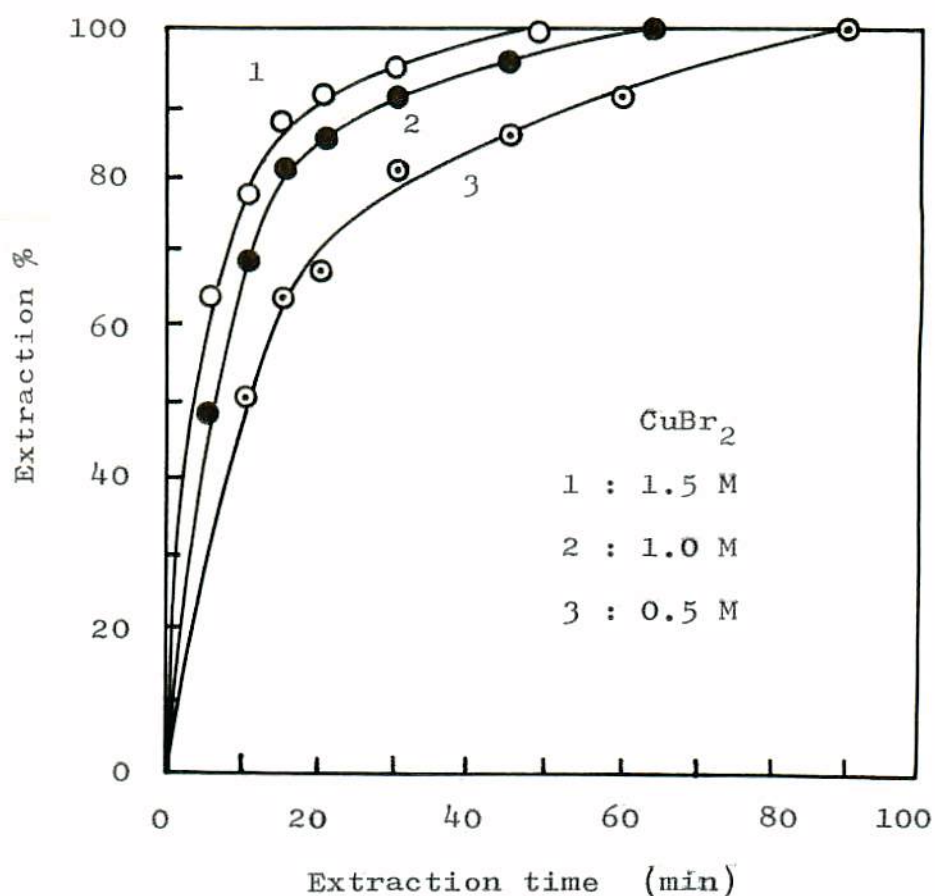
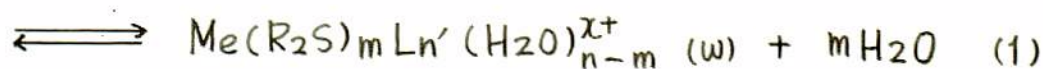
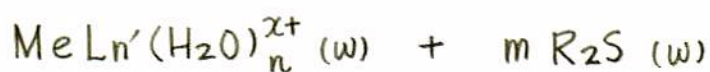


Fig.3.1 Variation of extraction efficiency with extraction time for the extraction of DMS by various concentration of copper(II) bromide solutions.

$$[\text{CuBr}_2] + [\text{CaBr}_2] = 4.0 \text{ M const.}$$

そこで、(1)式に示した本抽出系の錯形成反応における速度定数(長)を決定するため、速度式の解析を行なった。



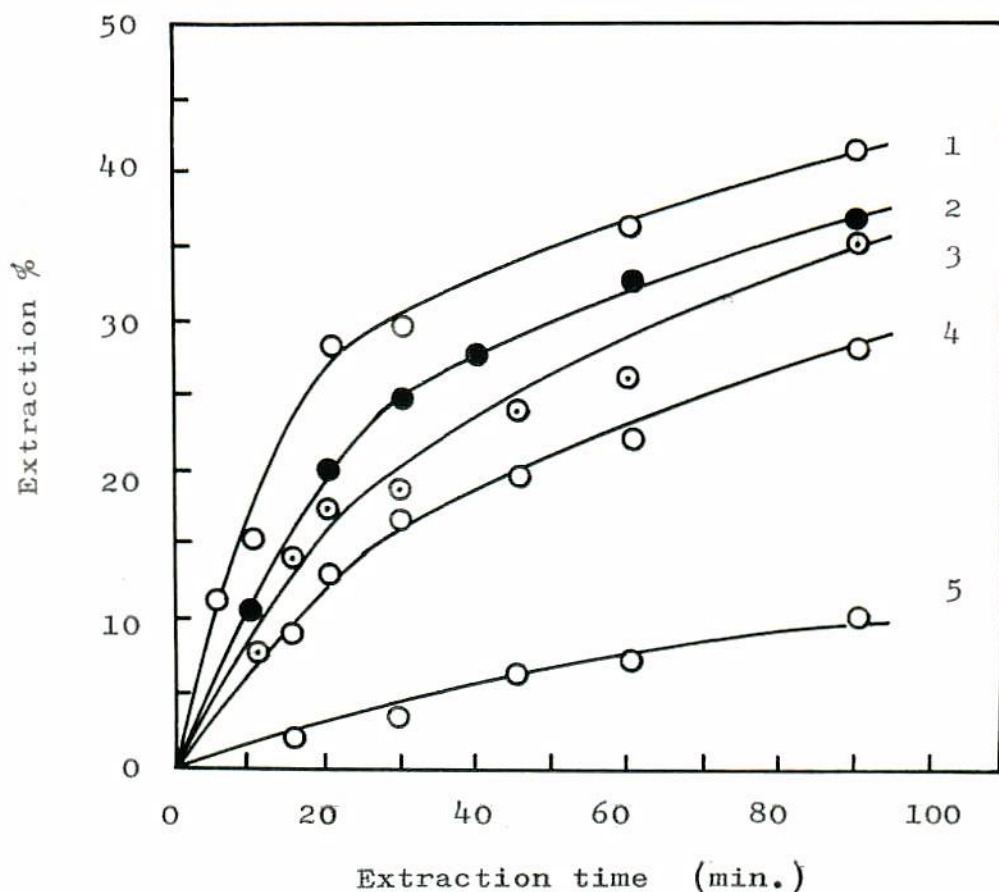
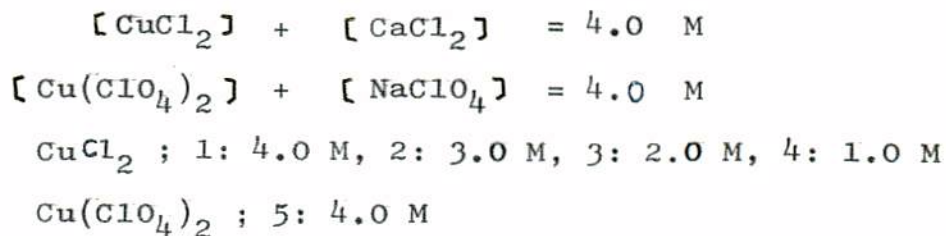


Fig.3.2 Variation of extraction efficiency with extraction time for the extraction of DMS by various concentration of copper(II) chloride and copper(II) perchlorate solutions.



その結果，錯形成速度はいずれの金属塩を用いた場合でも，(2)式に示した見かけの一次反応速度式で整理できた。

$$d[\text{Me}(\text{R}_2\text{S})\text{L}](w)/dt = k_{\text{app}}[\text{R}_2\text{S}](o) \quad (2)$$

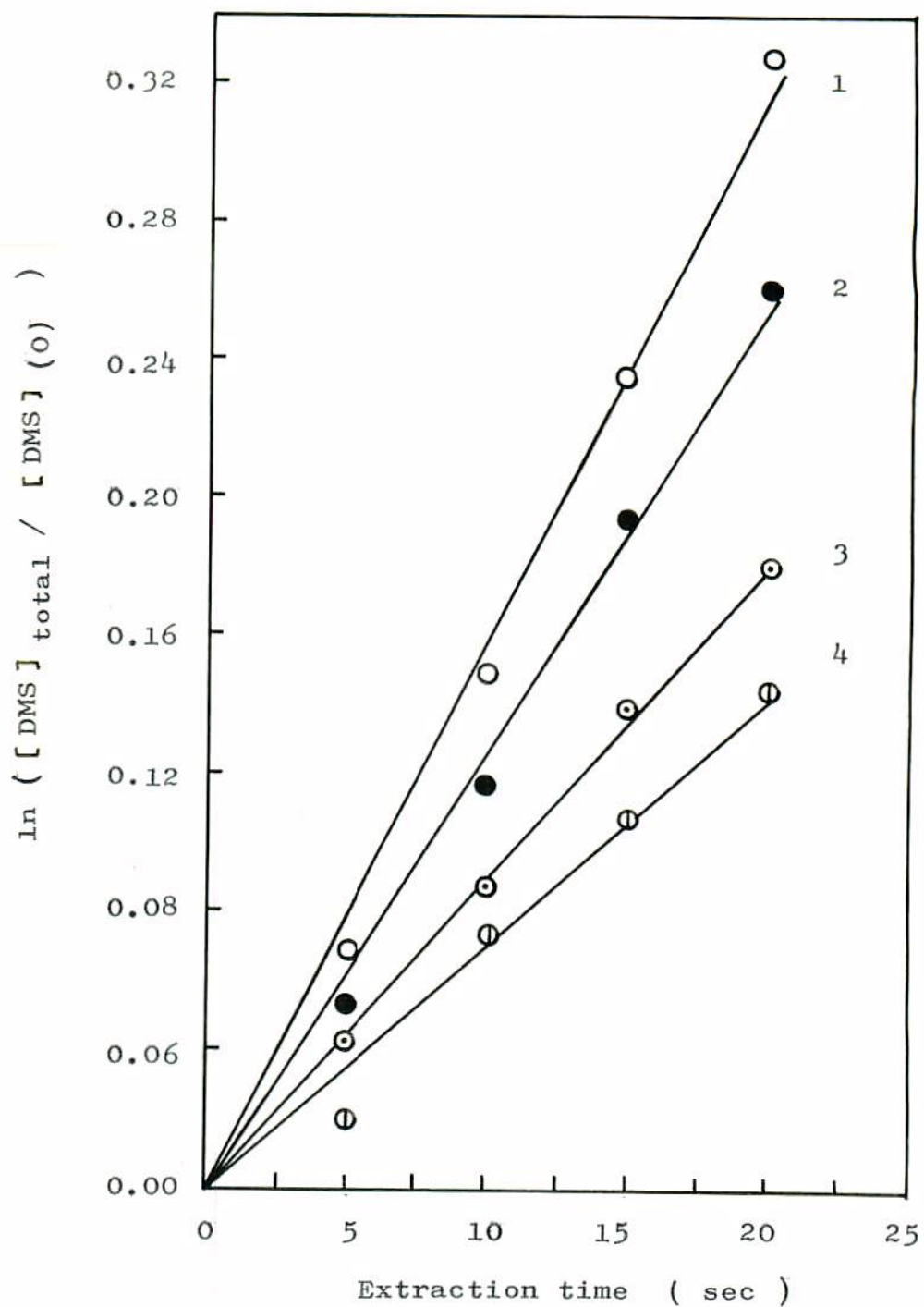


Fig.3.3 First-order plot  $\ln [DMS]_{total} / [DMS]_{(o)}$  against extraction time.

$CuCl_2$  ; 1 : 4.0 M, 2 : 3.0 M, 3 : 2.0 M  
4 : 1.0 M

ここで、

$$k_{app.} = k \cdot K \cdot [Me]_{total} \quad (3)$$

という関係にあり、 $k$ は真の速度定数、 $K$ は分配係数を示す。なお、 $L$ はアニオンを、下つきの $O$ および $W$ はそれぞれ有機相および水相に存在する化学種を示す。(2)式の速度式にしたがって塩化銅Ⅱによるジメチルサルファイドの抽出における錯形成速度をプロットした結果を図3.3に示す。他の銅Ⅱ塩および金属塩についても同様な解析を行なった結果、よい直線関係が得られた。

図3.3における直線の勾配は、(2)式における見かけの反応速度定数  $k_{app.} (= k \cdot K \cdot [Me]_{total})$  である。そこで、図3.3より各塩化銅Ⅱ濃度における  $k_{app.}$  の値を求め、(3)式にしたがって、 $k_{app.}$  の値と銅Ⅱ塩濃度との関係を求めた結果を図3.4に示す。他の銅Ⅱ塩についても同様な解析を行ない、 $k_{app.}$  の値と濃度との関係を図3.4に示す。(3)式より図3.4の直線の勾配は  $k \cdot K$  の値である。いま、ジメチルサルファイドの真の分配係数  $K$  は  $10^{-3}$  程度であるが、正確な値が棄測できないことから、真の速度定数  $k$  は決定できなかった。したがって、本論文において、錯形成速度定数を  $k' = k \cdot K$  と定義して、各金属によるジメチルサルファイドの抽出速度定数  $k'$  を図3.4の勾配から求めた。同様な方法で、亜鉛Ⅱ塩およびカドミウムⅡ塩についても、 $k'$  を求めた。ハロゲンイオンが本抽出系の速度に与える効果を図3.5に示す。

図3.5より、各金属イオンについて、ハロゲンイオンが共存することによる錯形成速度を以下のようにして求めた。

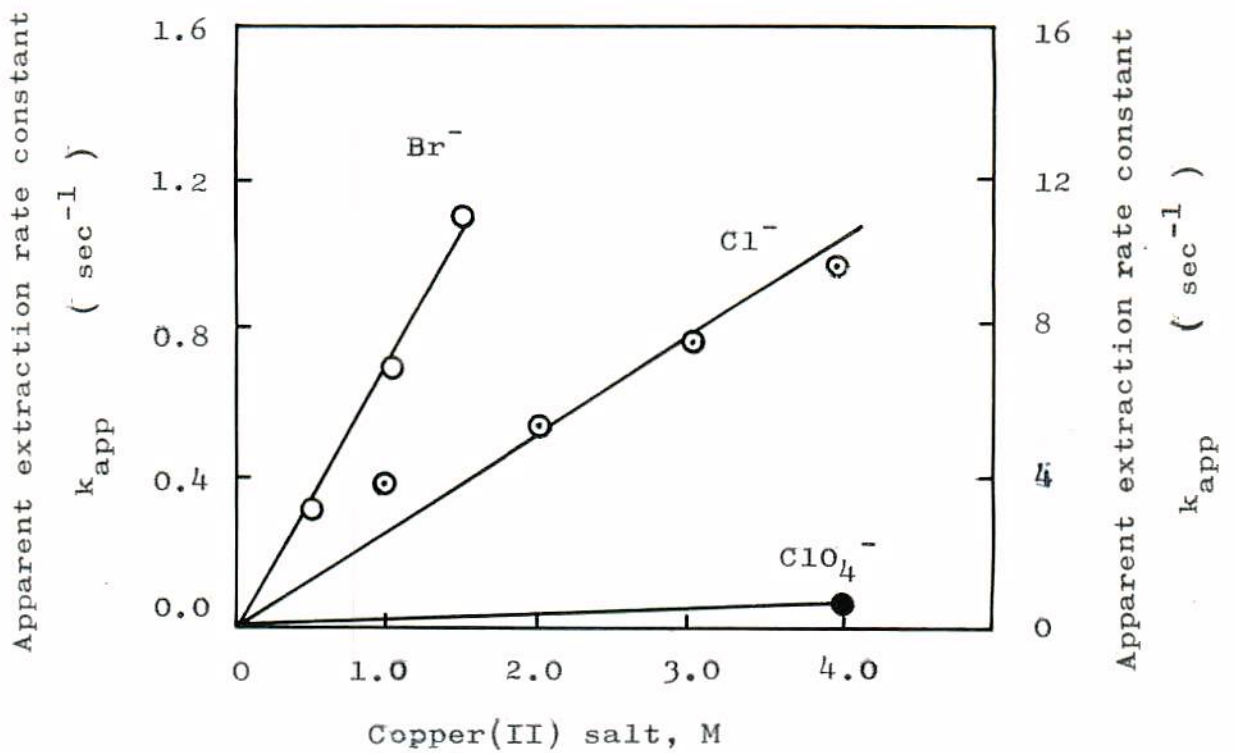


Fig.3.4 Relation between the apparent first-order rate constant  $k_{app}$  and initial copper(II) salts concentration.

$$k'_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Br^-} / k'_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot ClO_4^-}$$

$$= k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Br^-} \cdot K / k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot ClO_4^-} \cdot K$$

$$= k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Br^-} / k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot ClO_4^-} = 360$$

$$k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Cl^-} / k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot ClO_4^-} = 13$$

つまり,  $k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Br^-} : k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Cl^-} : k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot ClO_4^-}$   
 $= 360 : 13 : 1$ ,  $k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Br^-} : k_{Cu^{2+} \cdot (DMS) \cdot Cl^-} = 28 :$   
 1 となった。亜鉛(II)イオンおよびカドミウム(II)イオンの場合

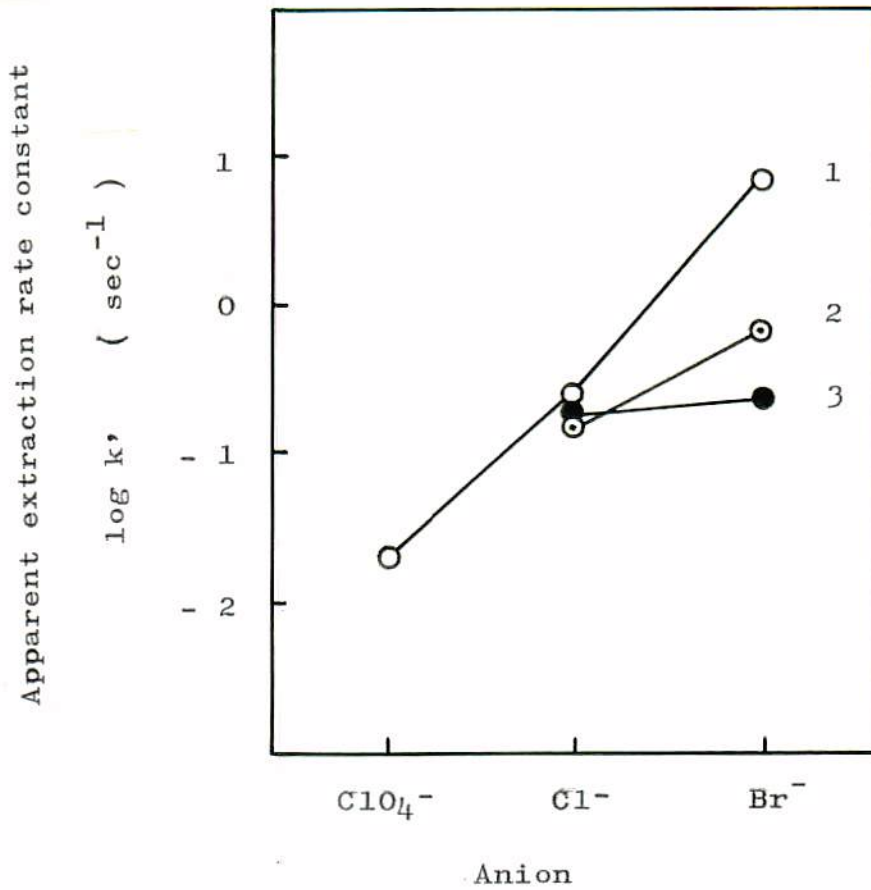


Fig.3.5 Effect of halogeno ion on the extraction rate of DMS

1 : Cu(II) ion, 2 : Zn(II) ion,  
3 : Cd(II) ion

も同様にして求めた。

$$k_{Zn^{2+}}(DMS) \cdot Br^- : k_{Zn^{2+}}(DMS) \cdot Cl^- = 7 : 1$$

$$k_{Cd^{2+}}(DMS) \cdot Br^- : k_{Cd^{2+}}(DMS) \cdot Cl^- = 1.5 : 1$$

いずれの金属イオンにおいても、ハロゲンイオンが共存することによって、錯形成速度が増大した。とくに銅(II)イオンの場合に顕著であった。ハロゲンイオンについては、臭素イ

イオンのほうが塩素イオンより効果が大きかった。しかし、カドミウム(II)イオンの場合、両者の効果に大きな相違は存在しない。なお、各金属イオンに対するハロゲンイオン添加の効果の相違については、次節において、生成する金属イオン-硫化ジアルキル-ハロゲンイオン錯体の立体配置から考察した。

### 3.3.3 ハロゲンイオン効果の機構

ハロゲンイオン(電子受容性配位子)が金属イオンに結合することにより、金属イオンの硫化ジアルキルに対する抽出速度を著しく増大させた。しかし、金属イオンによりこの効果の発現に差がある。また、銅(II)イオンにおいては、塩素イオンより、電子受容能力の大きな配位子である臭素イオンが結合した場合、その効果はさらに著しく増大した。しかし、カドミウム(II)イオンのように、臭素イオンと塩素イオン添加により、その効果に差が生じない場合もあった。そこで、銅(II)イオン、亜鉛(II)イオンおよびカドミウム(II)イオンに対するハロゲンイオン添加の効果をも、それぞれの金属イオンが硫化ジアルキル錯体を形成するときの立体配置から考察した。

硫化ジアルキルの硫黄原子は空席のd軌道による電子受容能力と、 $sp^3$ の混成軌道による強い電子対供与能力とをもつ軟かい塩基である。すでに1.3.2で論述したように、金属イオンとしては、硫黄原子の強い $\sigma$ 結合による金属イオンへの電荷の集中を、硫黄原子の空のd軌道に逆配位できる金属イオンが硫化ジアルキルの抽出に有効であった。したがって、ハロゲンイオンのような電子受容性配位子を金属イオンに結

合させることにより、硫黄原子による金属イオンへの荷電の集中は緩和され、硫化ジアルキルに対する親和力はさらに増大するものと考えられる。また、金属イオンとハロゲンイオンとの結合軸上から、硫化ジアルキルが接近する場合、ハロゲンイオンの電子受容性配位子としての効果が最も期待できる。したがって、金属イオン-硫化ジアルキル-ハロゲンイオン錯体が平面四配位型錯体を形成する場合、ハロゲンイオンの効果が最大に現われ、八面体型錯体、四面体型錯体となるに<sup>2)</sup>したがって、ハロゲンイオンの電子受容性配位子としての特性は減弱していく。この場合、一般にCu(II)イオンは、Jahn-Teller効果により、水溶液中においては実質的に平面四配位型錯体と同じ特性を示すこと、亜鉛(II)イオンとカドミウム(II)イオンとは、八面体型か四面体型錯体を形成する<sup>2)</sup>ことが知られている。

本抽出系の錯形成反応において、各金属イオンが上記の立体配置をとっている場合、各金属イオンに対するハロゲンイオン添加の効果を明確に説明できる。すなわち、銅(II)イオン > 亜鉛(II)イオン > カドミウム(II)イオンの順にハロゲンイオンの効果は増大し、カドミウム(II)イオンに対しては、臭素イオンと塩素イオンとの間に添加の効果の差は生じないであろうという推定は実験結果とまったく一致した。

つぎに、銅(II)イオンが平面四配位型錯体を形成する場合の反応特性(トランス効果)について考察する。銅(II)イオンは、水溶液中の反応においては、平面四配位型錯体としての反応特性を有することが知られているが<sup>2)</sup>トランス効果については現在まで報告されていない。しかし、前章で論じたように、銅(II)イオンに各種アニオンを配位させ、ジメチルサル

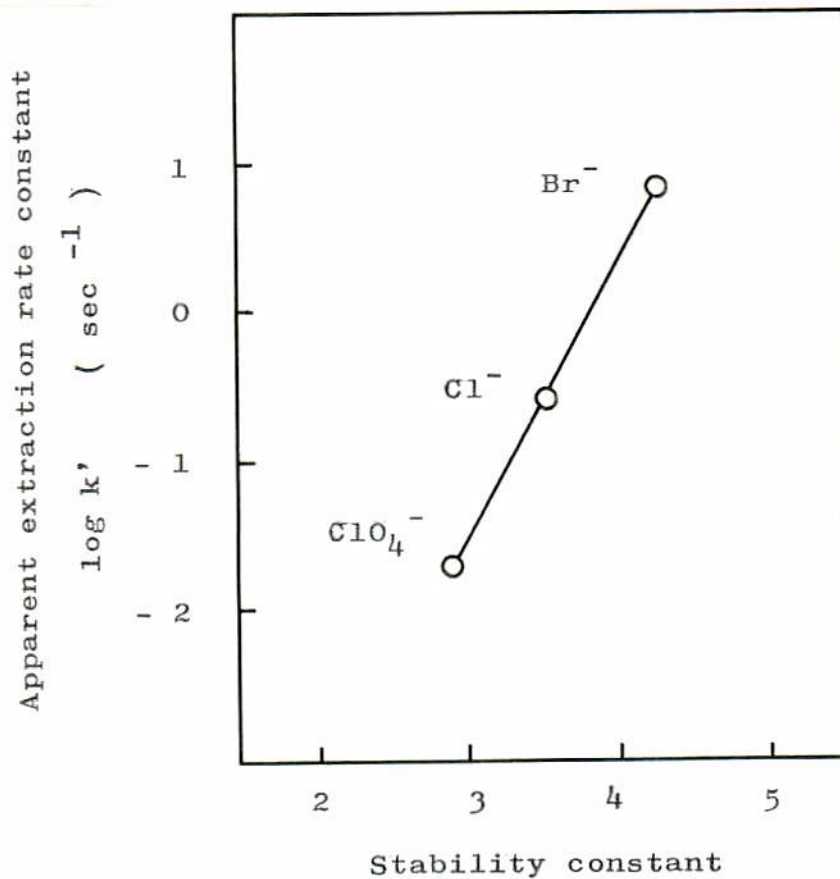
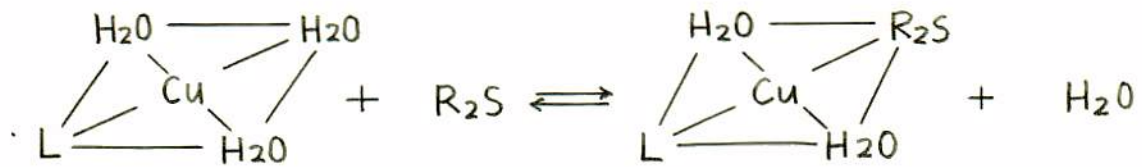


Fig.3.6 Relation between stability constant and extraction rate constant of copper(II)-dimethyl sulfide-anion complex.

フアイドの抽出を行なった結果,  $CN^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > ClO_4^- \sim NO_3^-$ の順に, すなわち, 電子受容性配位子ほど銅(II)イオンの抽出能力を増大させた。また, 銅(II)イオン-硫化ジアルキル-アニオン錯体の安定度についても同様な結果が得られ(2.3.1参照)。さらに, 3.3.2で得られた結果は, つぎの図に示すように硫化ジアルキルが銅(II)イオンに配位しているアニオンに対して, トランス位置から銅(II)イオンを結合可能なことを示唆するものである。



従来、トランス効果が発現する系においては、Linear Free Energy Relationship (LFER)が成立することが報告されている<sup>2)</sup>。そこで、本抽出系の錯形成反応における硫化ジアルキル錯体の安定度定数 ( $K_{\text{Cu}^{2+}(\text{DMS})\cdot\text{L}}$ ) と硫化ジアルキル錯体形成速度 ( $k' = k_{\text{Cu}^{2+}(\text{DMS})\cdot\text{L}}$ ) との関係を図3.6に示す。いま、 $k_1_{\text{Cu}^{2+}(\text{DMS})\cdot\text{L}} = k_2_{\text{Cu}^{2+}(\text{DMS})} + k_3_{\text{Cu}^{2+}(\text{DMS})\cdot\text{L}}$  であるが、図3.1および図3.2より、 $k_3_{\text{Cu}^{2+}(\text{DMS})\cdot\text{L}} \gg k_2_{\text{Cu}^{2+}(\text{DMS})}$  であることから、 $k_1 \approx k_3$  として  $k'$  の値をプロットした。図3.6から明らかなるように、本抽出系の錯形成反応においても、LFERが成立した。このことは、本抽出系のハロゲンイオンの効果も、トランス効果と同一の機構によることを示すものであり。

### 3.4 結言

銅(II)、亜鉛(II)、カドミウム(II)および水銀(II)イオン溶液に、ハロゲン化物を添加し、それぞれの金属イオンのジメチルサルファイドに対する抽出能力の増大効果を検討した。その結果、銅(II)イオン > 亜鉛(II)イオン > カドミウム(II)イオンの順にハロゲンイオン添加の効果が発現し、とくに銅(II)イオンに臭素イオンが結合した場合、最もジメチルサルファイドに対する抽出能力が増大することがわかった。なお、水銀(II)イオンの場合、負のアニオンの効果を示めた。

また、ハロゲンイオンを配位させ、ジメチルサルファイドの抽出速度を測定した結果、とくに銅(II)イオンの場合、顕著なハロゲンイオンの効果が見られ、抽出速度は著しく増大した。この銅(II)イオン-硫化ジアルキル-ハロゲンイオンの抽出速度におよぼす効果について、銅(II)イオン-硫化ジアルキル-ハロゲンイオン錯体の立体配置から考察した。その結果、銅(II)イオンに電子受容性配位子の大きな配位子が結合するほど、ジメチルサルファイドに対する抽出速度が増大した。以上の検討から、硫黄化合物に対する抽出能力(錯体の安定度、抽出速度に関して)を改善していくための有力な研究指針を与えらるゝのである。

### 引用文献

- 1) L.G.Sillè, A.E.Martell, Stability constant, Spec. Publ. No. 17, The Chemical Society, London, 1963.
- 2) F.Basolo, R.G.Pearson, " Mechanisms of Inorganic Reactions ", John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney (1967).

## 第4章 フロモ銅(II)錯イオンによる硫化ジアルキルの液液抽出

### 4.1 緒言

石油中などに存在している有機硫黄化合物の新しい除去法として、水相中の遷移金属イオンと錯体を形成させ、有機相から抽出分離する方法に関する一連の研究を前章まで行なってきた。これまで、硫化ジアルキルの抽出分離に関して、炭素数6以下の硫化ジアルキルの分離には、亜鉛(II)イオンが有効であることが報告されている<sup>1)</sup>。しかし、塩化亜鉛(II)の飽和溶液を用いた場合でも、ジ-n-プロピルサルファイドの抽出率が約3%と非常に抽出力が弱い。他方、炭素数の大きな硫化ジアルキルに対しては、酢酸溶液に酢酸水銀(II)を溶解した溶液が有効であることが報告されているが<sup>2)</sup>、非水溶媒の酢酸を用いた場合、有機相からの硫化ジアルキルの分配のほか、他の有機化合物の分配が起こるために、有機相からの硫黄化合物のみを、遷移金属イオンとの錯形成反応により抽出分離する場合には望ましいことではない。いま、石油中に存在する硫化ジアルキルは、炭素数10以内の化合物であることから<sup>3)</sup>、ジ-n-ブチルサルファイドを完全に抽出分離できる金属塩溶液を調製できることが望まれる。前章において、各種遷移金属イオンを用いて、硫化ジアルキルの抽出を行なう場合、水相に電子受容性配位子を添加することによって、遷移金属イオンの硫化ジアルキルに対する抽出能力および抽出速度がいちじく大きく増大することを論述した。この場合、各種遷移金属イオンのなかで、銅(II)イオンに臭化物イオ

ンが配位した場合、その効果はとくに顕著であった。

そこで、本章においては、抽出剤として遷移金属塩のうち、臭化銅(II)を用い、ジ-*n*-ブチルサルファイドを完全に抽出分離できる抽出条件を探索した。まず、臭化銅(II)溶液のみを用いて、炭素数2から8までの硫化ジアルキルの抽出を行ない、さらに臭化銅(II)溶液の抽出能力を増大させるため、添加する臭化物の探索を行なった。その結果、臭化マグネシウムがもっとも有効であることがわかった。そこで、種々の濃度の臭化銅(II)および臭化マグネシウム溶液を調製し、ジ-*n*-ブチルサルファイドの抽出に最適な混合濃度を決定した。その抽出条件の混合溶液を用いることにより、ジ-*n*-ブチルサルファイドは完全に水相へ抽出分離された。また、水相中のモノ、ジ、トリおよびテトラフロモ銅(II)錯イオンのそれぞれの化学種が、硫化ジアルキルの抽出反応においていかなる抽出特性を示すかを臭化銅(II)-臭化カルシウム-ジメチルサルファイドの抽出系を用いて実験を行なった。その結果、種々のフロモ銅(II)錯イオンのうち、モノフロモ銅(II)錯イオンが硫化ジアルキルの抽出に関与することがわかった。また、モノフロモ銅(II)錯イオンはジメチルサルファイドと反応して、2価から1価に還元されることにより、白色の固体を生成し、その組成は、 $[\text{Cu(I)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}]$ であることがわかった。なお、大過剰の臭化物イオンの添加あるいは高濃度の臭化銅(II)の存在下では、沈殿は生成せず、水相に可溶性錯体のみを形成して抽出されたが、この原因については、それぞれ、高次の銅(II)フロモアニオン錯体 $[\text{Cu(II)} \cdot \text{Br}_n \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}]$  ( $n=2, 3$ )の生成および銅(II)、銅(II)からなる多核錯体 $[\text{Cu(II)} \cdot \text{Br}_n \cdot \text{Cu(I)} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}]$  ( $n=1, 2$ )の生成から説明した。

## 4.2 実験

抽出操作は、1.2の操作に準じバッチ法で行なった。なお、各硫化ジアルキル( $R_2S$ )の抽出に使用した有機相の組成は、表1.1に示めた。各種金属塩の飽和溶液の濃度は、エチレンジアミン四酢酸を用いたキレート滴定により決定した。有機相中の硫化ジアルキルの定量は、抽出系が完全に平衡に達する抽出時間90分で行なった。有機相中の硫化ジアルキルの定量には、柳本G8型ガスクロマトグラフを使用した。抽出のためのふりまぜには、クワキ製シェーカーを用いた。フロモ銅(II)錯イオンの紫外・可視吸収スペクトルの測定には日立製124型ダブルビーム自動分光光度計に光路長0.1 cmの石英セルを使用した。

## 4.3 実験結果並びに考察

### 4.3.1 臭化銅(II)-臭化マグネシウム系溶液による硫化ジアルキルの抽出

種々の濃度の臭化銅(II)溶液および塩化銅(II)溶液を用いて、炭素数2から8までの硫化ジアルキルの抽出を行なった。炭素数4以上の硫化ジアルキルの抽出反応において、硫化ジアルキルはフロモ銅(II)イオンと親水性な錯体を生成して水相へ抽出されたが、ジメチルサルファイドの抽出反応においては臭化銅(II)濃度が2.0M以下の濃度範囲の場合、有機相と水相との界面に白色の固体が生成した。各金属塩濃度と抽出率の関係を図4.1に示す。

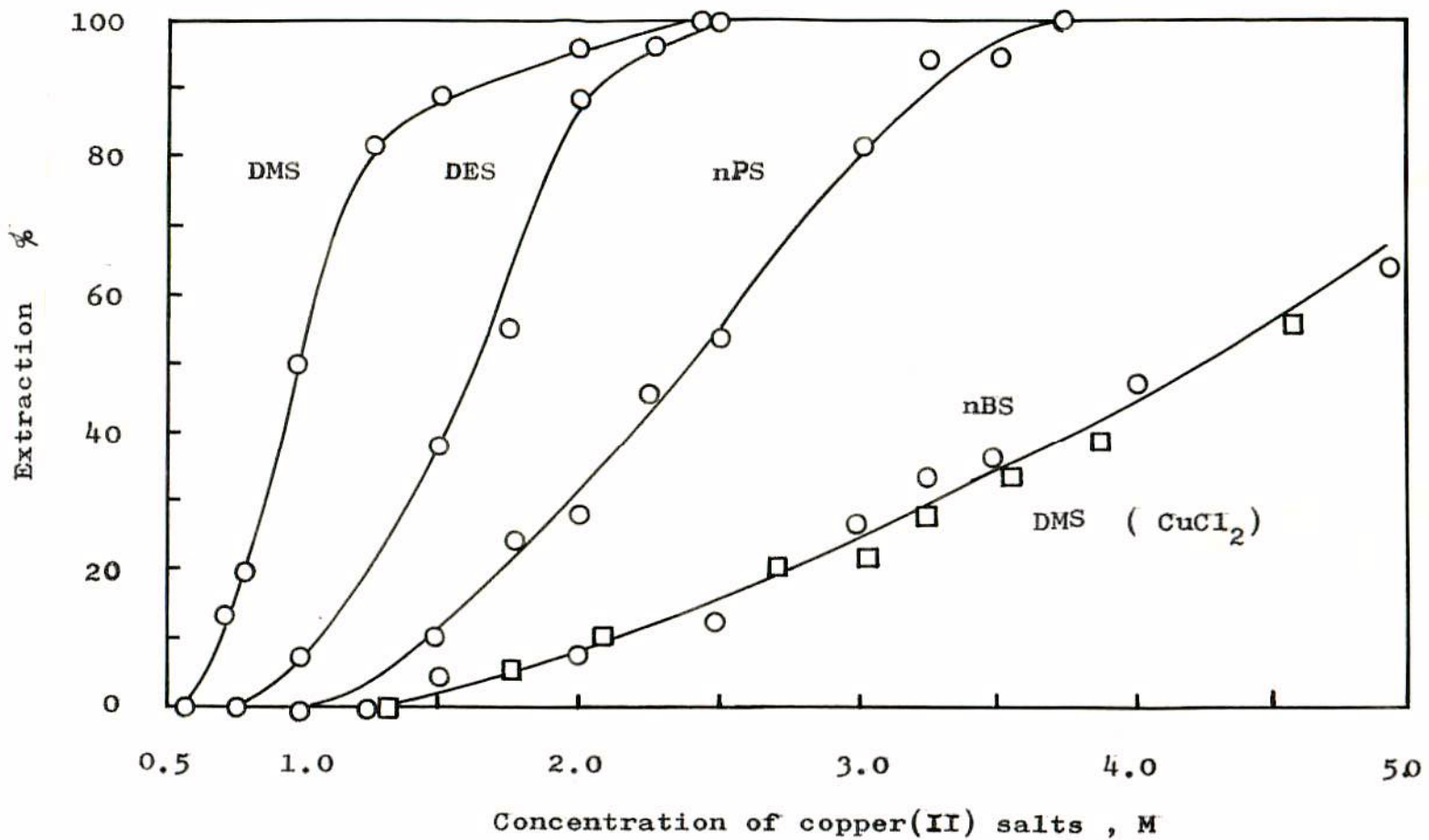


Fig.4.1 Relation between the extraction efficiency of aliphatic sulfides and the concentration of copper(II) salts.

図4.1の結果から、臭化銅(II)溶液を用いた場合のジ-*n*-ブチルサルファイドに対する抽出能力と塩化銅(II)溶液を用いた場合のジメチルサルファイドに対する抽出能力とは等しく、また、塩化亜鉛(II)の飽和溶液(8.65 M)の場合、ジ-*n*-ブチルサルファイドの抽出率が約3%でありことから、抽出試薬として、臭化銅(II)が非常にすぐれていることを示している。しかし、硫化ジアルキルの炭素数が増大するにしたがって、より高濃度の臭化銅(II)溶液が必要であり、臭化銅(II)の飽和溶液を用いても、ジ-*n*-ブチルサルファイドの抽出率は約60%であった。

つぎに、硫化ジアルキルの炭素数の増大にもなる抽出速度の影響を検討した。ジエチルサルファイドおよびブチルサルファイドの場合、ジメチルサルファイドと同様に見かけの一次反応速度式で整理できた。

$$d[\text{Me}(\text{R}_2\text{S})\text{L}](w)/dt = k_{\text{app}}[\text{R}_2\text{S}](o)$$

ここで、 $k_{\text{app}} = k \cdot K \cdot [\text{Me}]_{\text{total}}$  という関係にあり、 $k$  は真の速度定数、 $K$  は分配係数を示す。なお、 $L$  は臭素イオンを、下付きの  $o$  および  $w$  はそれぞれ有機相および水相に存在する化学種を示す。種々の濃度の臭化銅(II)溶液をもちいて、炭素数2から6までの硫化ジアルキルの抽出速度を求め、硫化ジアルキルの炭素数と見かけの速度定数( $k$ )との関係で整理した結果を図4.2に示す。図4.2の結果から明らかになるように、硫化ジアルキルの炭素数が増大するにしたがって、抽出能力と同様に抽出速度が減ってきていることが明らかとなった。

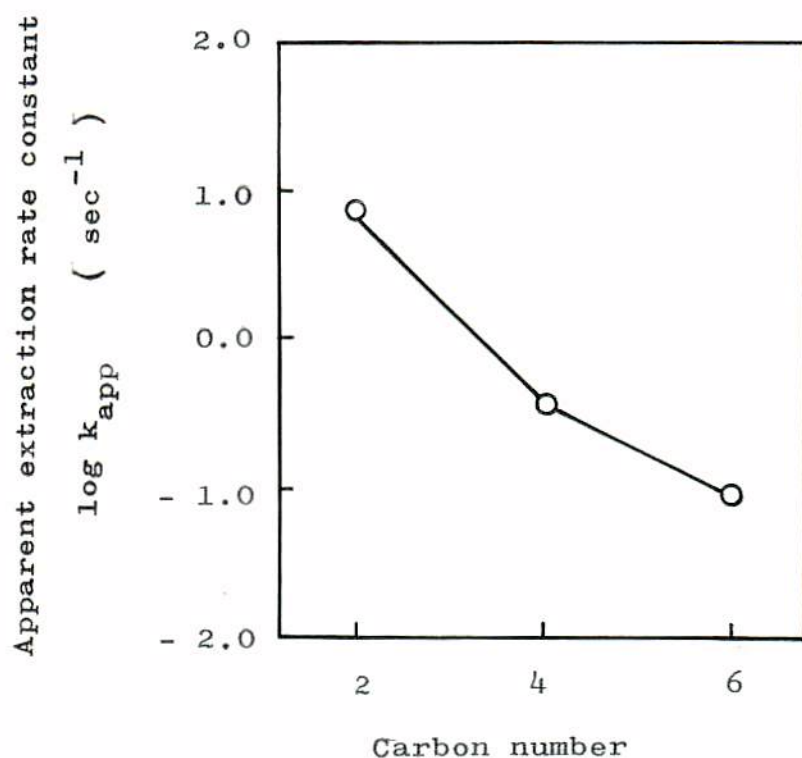


Fig.4.2 Relation between extraction rate constant and carbon number of aliphatic sulfides.

前章の結果から考えて、臭化銅(II)溶液に臭化物を添加することによって、銅(II)イオンの硫化ジアルキルに対する抽出能力をさらに増大させることが期待できる。そこで、添加する臭化物のうち、第2章2.3.2(1)の結果から、アルカリ土族の臭化物がもっとも有効であることから、種々の濃度の臭化マグネシウム、臭化カルシウムおよび臭化バリウムを臭化銅(II) (0.1 M一定)に添加して、ジメチルサルファイドの抽出を行なった。各臭化物をそれぞれ飽和濃度まで添加して、ジメチルサルファイドの抽出を行なった結果を図4.3に示す。臭化マグネシウムを添加した場合、銅(II)イオンのジメチルサルファイドに対する抽出能力はもっとも増大した。しかし、飽和濃度が他の臭化物より大きい臭化カルシウムの場合、添加

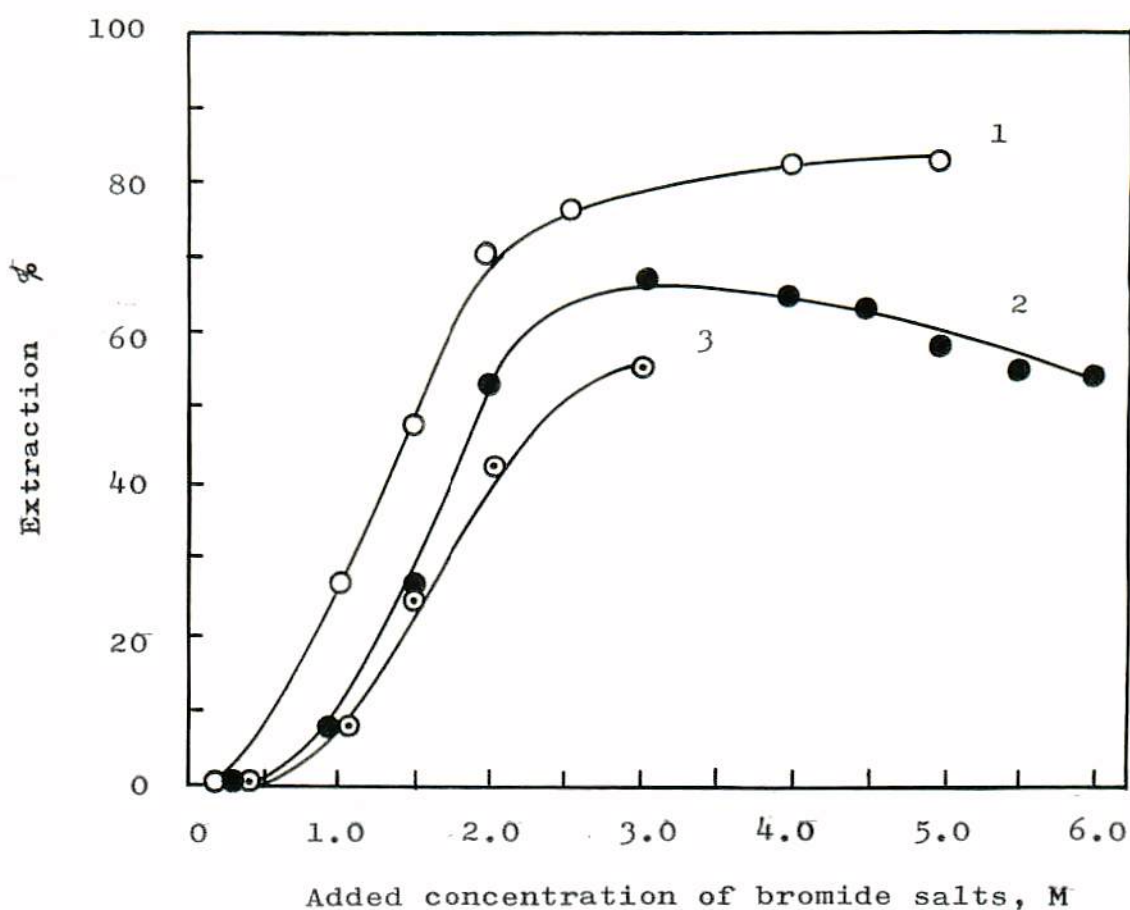


Fig.4.3 Relation between the extraction efficiency of dimethyl sulfide and the concentration of a various bromide salts added.

$\text{CuBr}_2 = 0.1 \text{ M const.}$

1 :  $\text{MgBr}_2$  , 2 :  $\text{CaBr}_2$  , 3 :  $\text{BaBr}_2$

濃度が4.0 M以上になると、銅(II)イオンのジメチルサルファイドに対する抽出能力を逆に減らす現象が出現した。また、いずれの臭化物においても、添加濃度が2.0 M以下の条件では、有機相と水相の界面に白色の固体が生成した。

そこで、臭化銅(II) - 臭化マグネシウム系の混合溶液を用いて、ジメチルサルファイドの抽出に有効な臭化銅(II)と臭化マグネシウムの混合濃度を決定した。臭化銅(II)と臭化マ

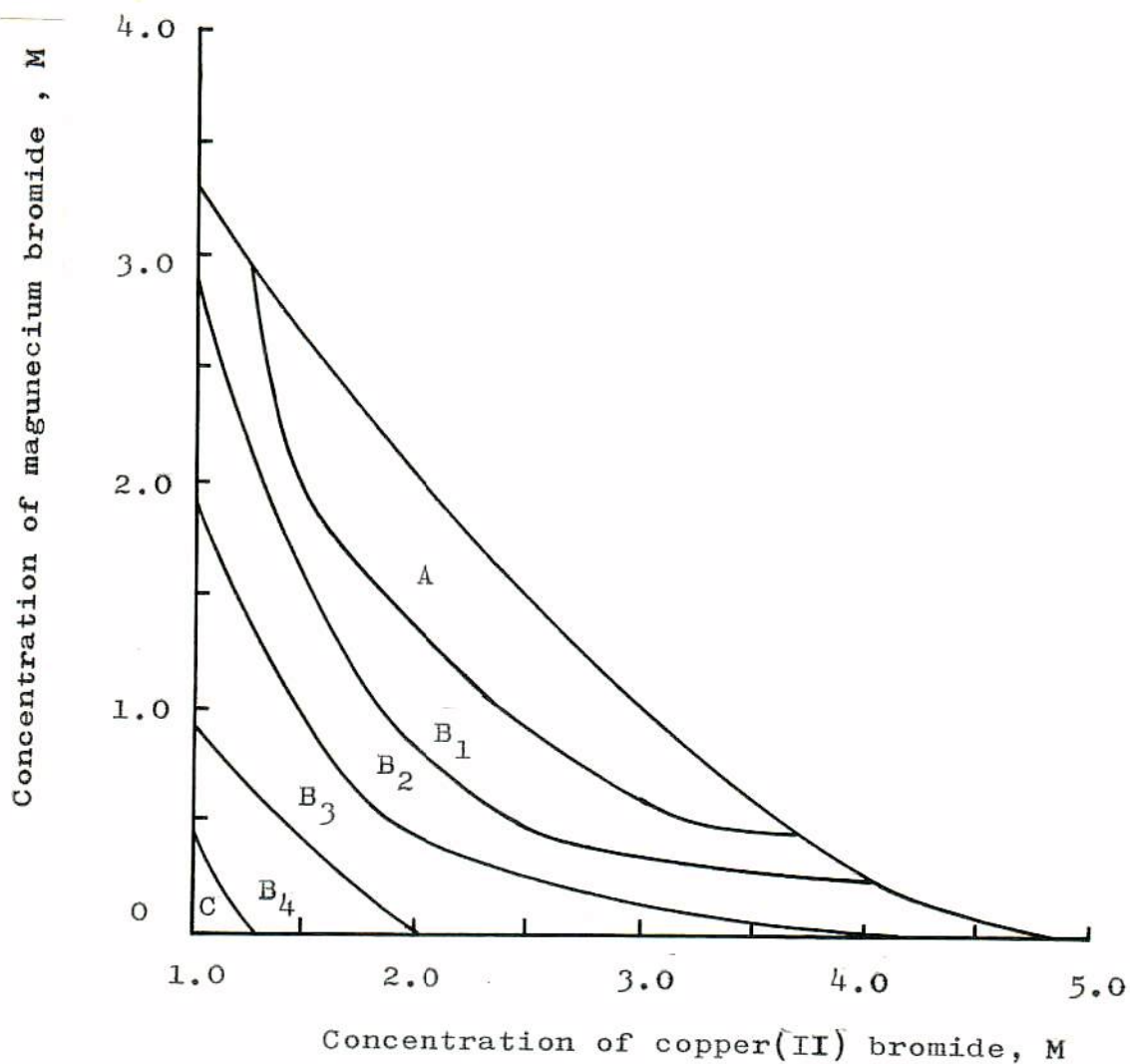


Fig.4.4 Relation between the extraction efficiency of di-n-butyl sulfide and the mixed concentration of copper(II) bromide and magnesium bromide.

Extraction efficiency (%)

A : 100 , B<sub>1</sub> : 90 ~ 100 , B<sub>2</sub> : 50 ~ 90

B<sub>3</sub> : 10 ~ 50 , B<sub>4</sub> : 0 ~ 10 , C : 0

クネシウムとの混合溶液の飽和溶解度濃度をキレート滴定で決定し、飽和濃度領域内の種々の濃度の臭化銅(II)と臭化マグネシウム溶液を調製して、ジメチルサルファイドの抽出を行なった。なお、臭化銅(II)濃度は、1.0 M以上とした。結果を図4.4に示す。図4.4において、Aの濃度領域にある臭化銅(II)と臭化マグネシウムの混合溶液を用いた場合、ジメチルサルファイドは完全に水相へ抽出分離できることを示している。また、Bの濃度領域では、ジメチルサルファイドに対する抽出率は、臭化マグネシウムの添加濃度が大きいほど、抽出率は増大する。なお、Cの濃度領域においては、ジメチルサルファイドに対する抽出能力は認められなかった。以上の結果から、臭化銅(II)-臭化マグネシウム系の溶液は、炭素数10以内の硫化ジアルキルの抽出分離に有効であり、また、臭化マグネシウムの添加濃度を調節することによって、種々の炭素数の硫化ジアルキルを任意の抽出率で分離できることが明らかとなった。

#### 4.3.2 臭化銅(II)-臭化カルシウム系溶液によるジメチルサルファイドの抽出

前節において、臭化銅(II)の濃度が、2.0 M以下の条件で、ジメチルサルファイドの抽出を行なった場合、有機相と水相との界面に白色の固体が生成し、また、一定濃度の臭化銅(II)溶液に臭化カルシウムを添加した場合、添加濃度が4.0 M以上になると、抽出率が逆に減つる現象が発現することを述べた。

そこで、臭化銅(II)-臭化カルシウム系の溶液を用いて、ジ

メチルサルファイドの抽出を行ない臭化銅(II)と臭化カルシウムの混合濃度を变化させることによつて、ジメチルサルファイドに対する抽出特性の変化を観測した。

臭化銅(II)と臭化カルシウムの混合溶液の飽和濃度をキレート滴定で決定し、その飽和濃度領域内の種々の濃度の臭化銅(II)および臭化カルシウム混合溶液を用いて、ジメチルサルファイドの抽出を行なった結果を図4.5に示す。図4.5において、臭化銅(II)と臭化カルシウムの混合濃度によつて、ジメチルサルファイドに対する抽出特性が三つの濃度領域に大別される。Cの濃度領域の溶液は、ジメチルサルファイドに対する抽出能力は認められなかった。Bの濃度領域においては、有機相と水相の界面に白色の固体が生成した。A<sub>1</sub>~<sub>3</sub>の濃度領域においては、ジメチルサルファイドは、プロモ銅(II)錯イオンと水相に可溶性錯体を生成して抽出分離された。なお、Aの濃度領域に関しては、さらに三つの濃度領域に区分される。A<sub>1</sub>の濃度領域では、ジメチルサルファイドは完全に水相へ抽出分離される。A<sub>2</sub>の濃度領域では、抽出率が80~100%の範囲である。A<sub>3</sub>の領域では、臭化カルシウムの添加により、ジメチルサルファイドに対する抽出率が減つてくる領域である。この現象が発現する領域に関して、一定濃度の臭化銅(II)溶液に臭化カルシウムを飽和濃度まで添加し、ジメチルサルファイドの抽出を行なった結果を図4.6に示す。臭化銅(II)濃度が、0.5 Mの溶液の場合、高濃度の臭化カルシウムを添加しても抽出率は変化しないが、臭化銅(II)濃度が0.2 M以下になると臭化カルシウムを添加すると抽出率が減つる濃度領域が存在することがおかれる。Bの濃度領域の臭化銅(II) 1.0 M, 臭化カルシウム = 0.5 Mの溶液を用いて、ジメチル

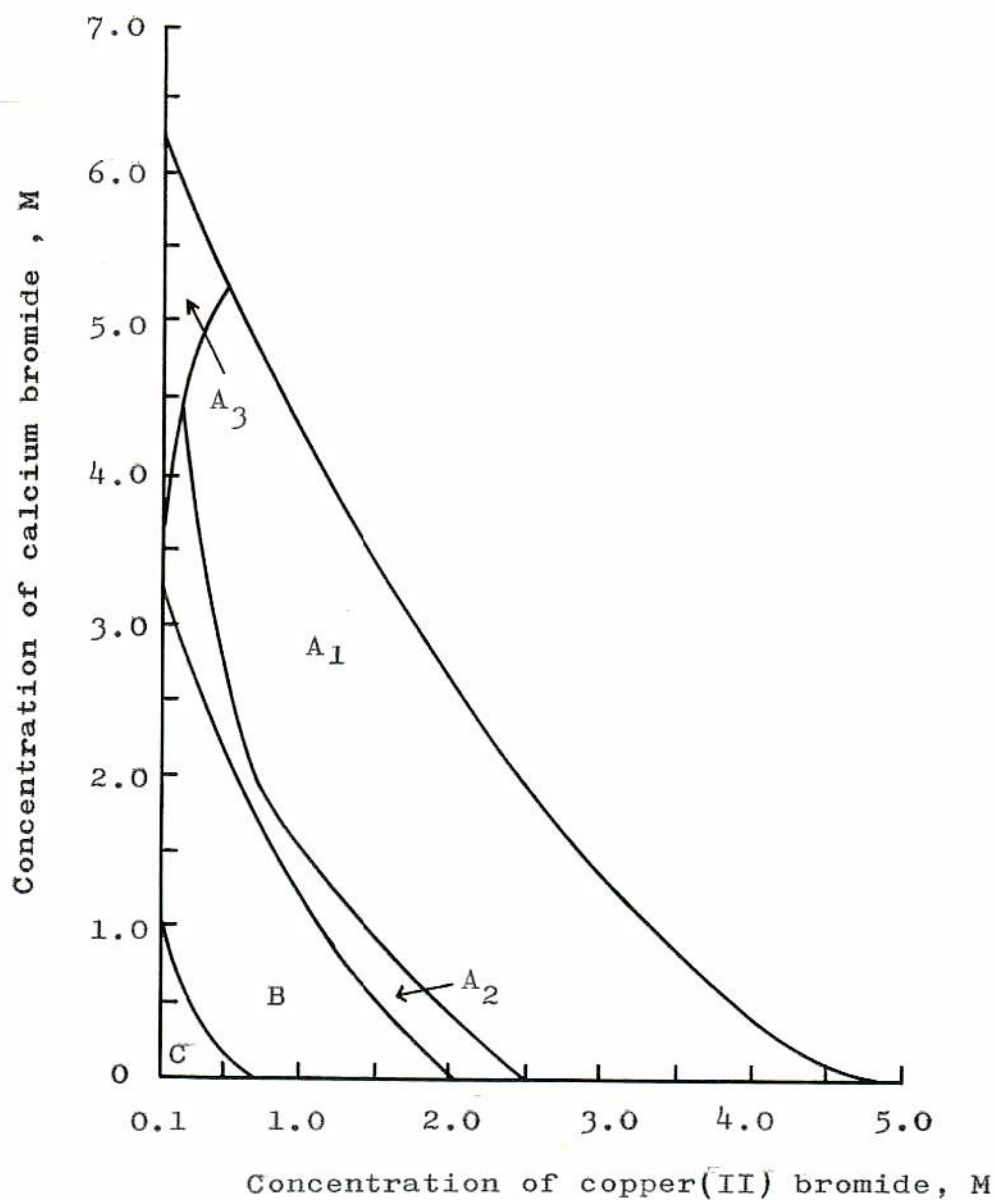


Fig.4.5 Relation between the extraction efficiency of dimethyl sulfide and the mixed concentration of copper(II) bromide and calcium bromide.

Extraction efficiency (%)

A<sub>1</sub> : 100 , A<sub>2</sub> : 80 ~ 100

A<sub>3</sub> : 60 ~ 80 , B : 0 ~ 80

C : 0

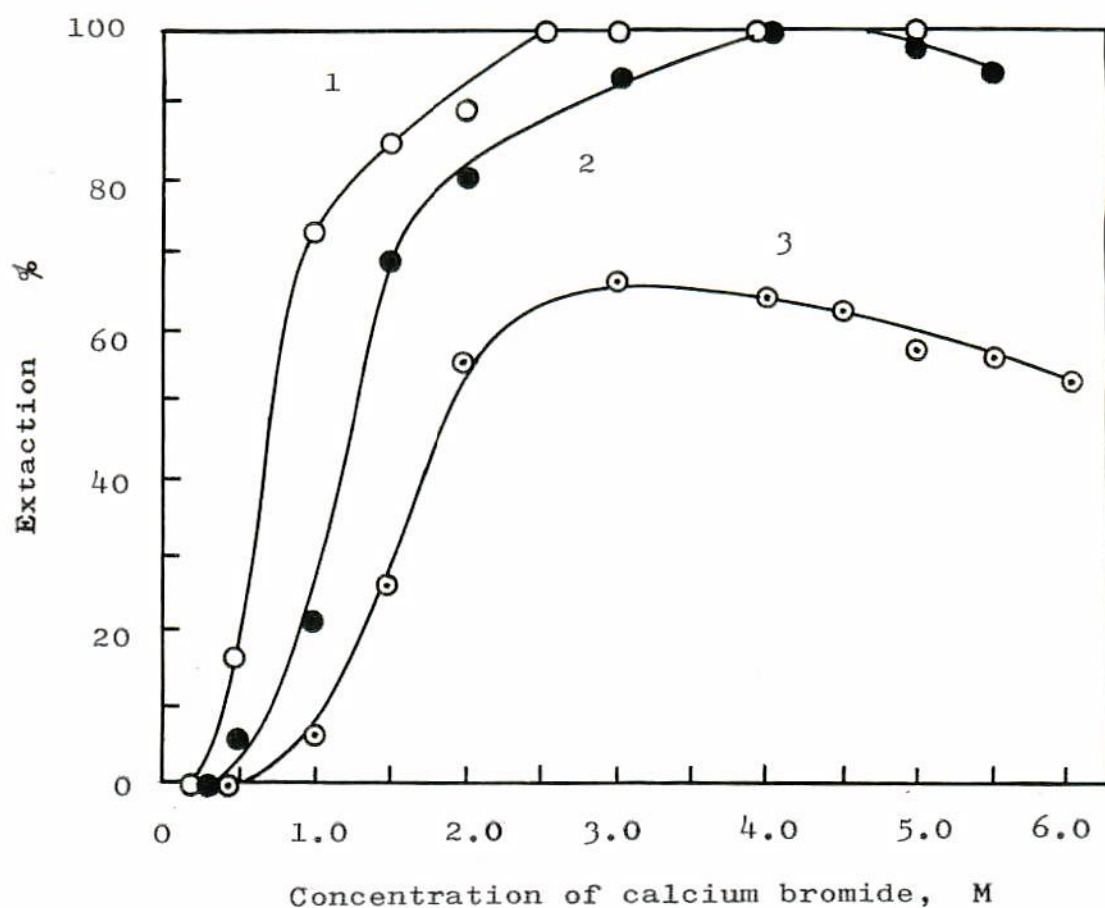


Fig.4.6 Relation between the extraction efficiency of dimethyl sulfide and the concentration of calcium bromide added.

CuBr<sub>2</sub> , M ; 1: 0.5 , 2: 0.25 , 3: 0.1

Table 4.1 Elemental analyses

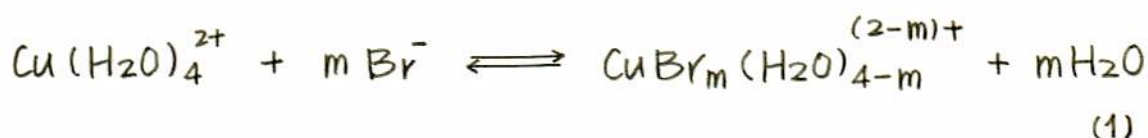
	C	H	S	Br
Found (%)	10.5	2.7	13.9	39.6
Calcd. (%)	9.9	4.2	13.3	33.1

as : Cu.Br.(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S.2H<sub>2</sub>O

サルファイドの抽出を行ない，界面に生成した固体を分離・精製し，元素分析を行なった。表 4.1 に示す元素分析の結果から，生成物の組成は， $\text{Cu}:\text{Br}:\text{DMS} = 1:1:1$  ( $\text{Cu}\cdot\text{Br}\cdot(\text{CH}_3)_2\text{S}$ ) であることがわかった。この沈殿が白色であることとその組成式とから，この沈殿は銅(II)の錯体と推定される。

#### 4.3.3 銅-フロモ錯体水溶液による硫化ジアルキルの抽出反応に関する考察

銅(II)イオンは水溶液中において，臭化物イオンと反応して，(1)式に示す4種 ( $m = 1 \sim 4$ ) のフロモ銅(II)イオンを生成する(図 4.7)<sup>4), 5)</sup>。モノフロモ銅(II)錯イオンは，285 nm に吸収極大を有し，ジフロモ銅(II)錯イオンは，285 nm より長波長側へ移動し，また，トリおよびテトラフロモ銅(II)錯イオンは510 nm に特性吸収を有することが報告されている<sup>4), 5)</sup>。



本論文の実験条件は，これらの既報のフロモ銅錯体の生成条件といくぶん異なるものであるが，図 4.8 に示す紫外可視吸収スペクトルから明らかになるように，硫化ジアルキルが共存しない場合には，銅はフロモ銅(II)錯イオンとして，モノからテトラフロモ銅(II)錯イオンまで逐次生成しており，図 4.7 の分布からみて，その主成分は水和銅(II)イオンとモノフロモ銅(II)錯イオンと考えられる。それぞれの化学種のモル分率は，(2)~(4)式を用いて計算した。

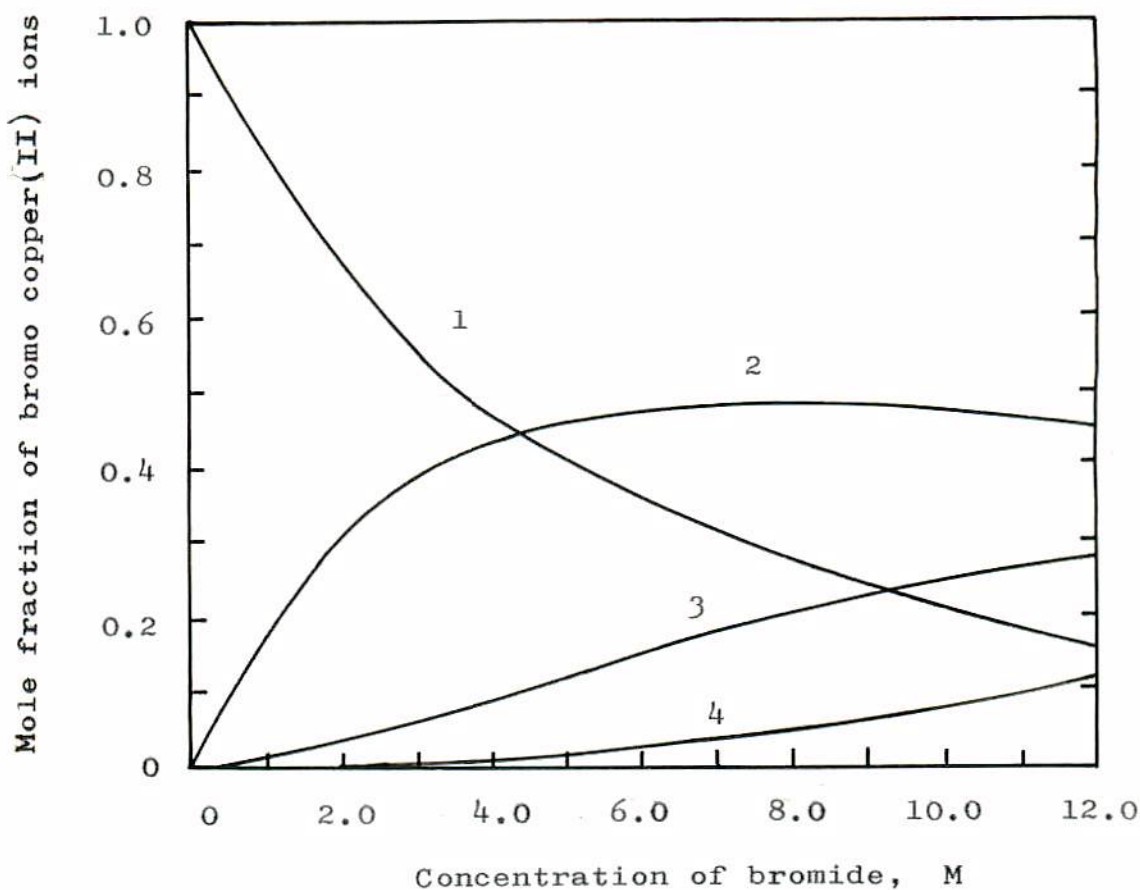


Fig.4.7 Relation between molar function of bromide copper(II) ions and the concentration of bromide.

1 :  $\text{Cu}^{2+}_{\text{free}}$  , 2 :  $\text{CuBr}^+$  , 3 :  $\text{CuBr}_2$  ,  
 4 :  $\text{CuBr}_3^-$  , 5 :  $\text{CuBr}_4^{2-}$

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{free}} \left( 1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n [\text{Br}^-]^n \right) \quad (2)$$

$$f[\text{Cu}^{2+}]_{\text{free}} = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{total}} / \left( 1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n [\text{Br}^-]^n \right) \quad (3)$$

$$f[\text{CuBr}_n] = \left( \prod_i K_i \right) [\text{Br}^-]^i / \left( 1 + \sum_{n=1}^4 \beta_n [\text{Br}^-]^n \right) \quad (4)$$

ただし,  $i = 1 \sim 4$  である。また,  $K_1 = 0.23$ ,  $K_2 = 0.052$ ,  
 $K_3 = 0.031$ ,  $K_4 = 0.0066$  の値を使用した(4,5)。

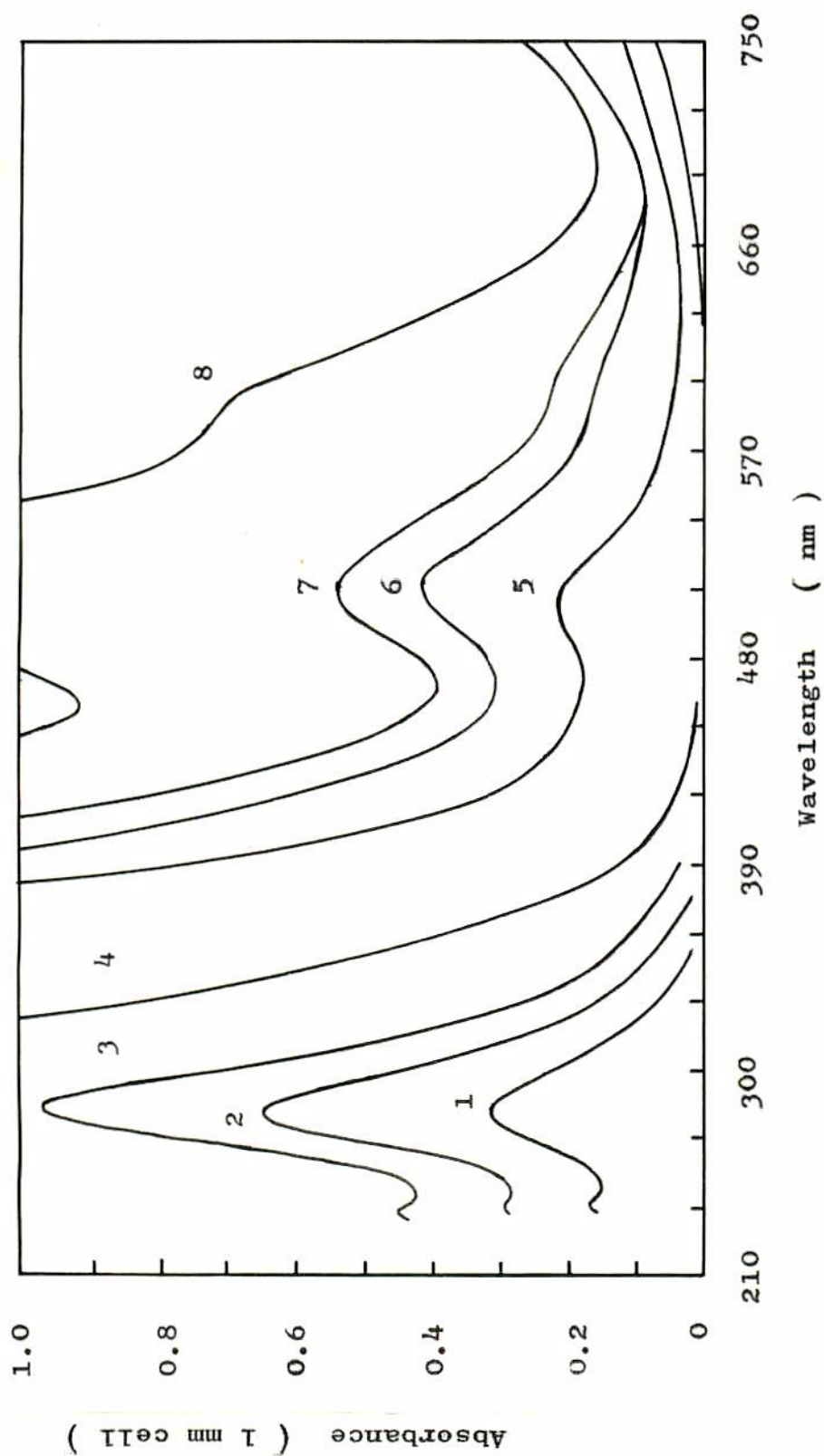


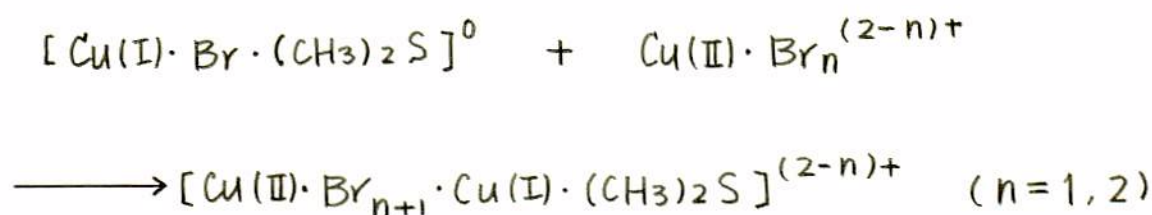
Fig.4.8 Absorption spectra for bromo-copper(II) complex ions.

Added concentration of calcium bromide ( M )

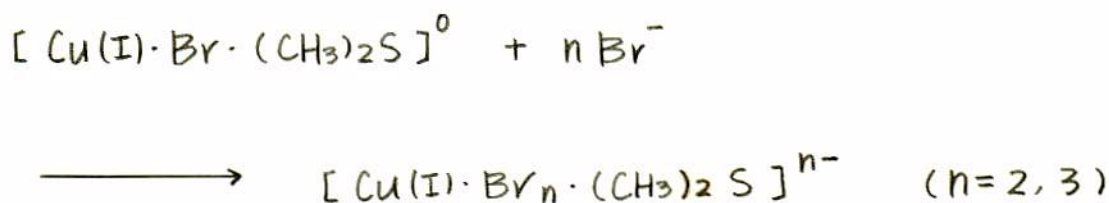
1 : 0.1 , 2 : 0.4 , 3 : 0.8 , 4 : 1.0 , 5 : 2.0 , 6 : 2.25

7 : 2.50 , 8 : 3.00

ジメチルサルファイドの抽出の場合に生じた白沈は，このモノフロモ銅(II)錯体がジメチルサルファイドと錯体を形成し，還元反応により， $[\text{Cu(I)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S}]$ を生じたものと解釈される。図4.5において白沈を生ずる領域Bから，銅濃度の増大する方向（横軸と平行の右方向）に向かうにしたがって，沈殿は消滅し，ジメチルサルファイドの抽出率の増大が起こる。この方向への可溶性錯体の形成反応は次式による多核錯体の生成によるものとして説明することができる。



$\text{Cu(II)}-\text{Br}-\text{Cu(I)}$  の形の酸化数の異なる銅-フロモ多核錯体の存在は，Watkinsら<sup>6)</sup>，および Doehleman<sup>7)</sup> によってかなり以前から推定されているものであり，また，図4.5において，縦軸方向への可溶性反応はより高次の銅(II)フロモアニオン錯体の形成に基づくものである。



なお，高次銅(II)フロモアニオン錯体中における銅(II)イオンとジメチルサルファイドの結合比を，水相中に抽出されたジメチルサルファイド濃度と銅(II)イオンの初濃度の比から求めた。結果を図4.9に示す。図4.9より，上記した反応式で示め

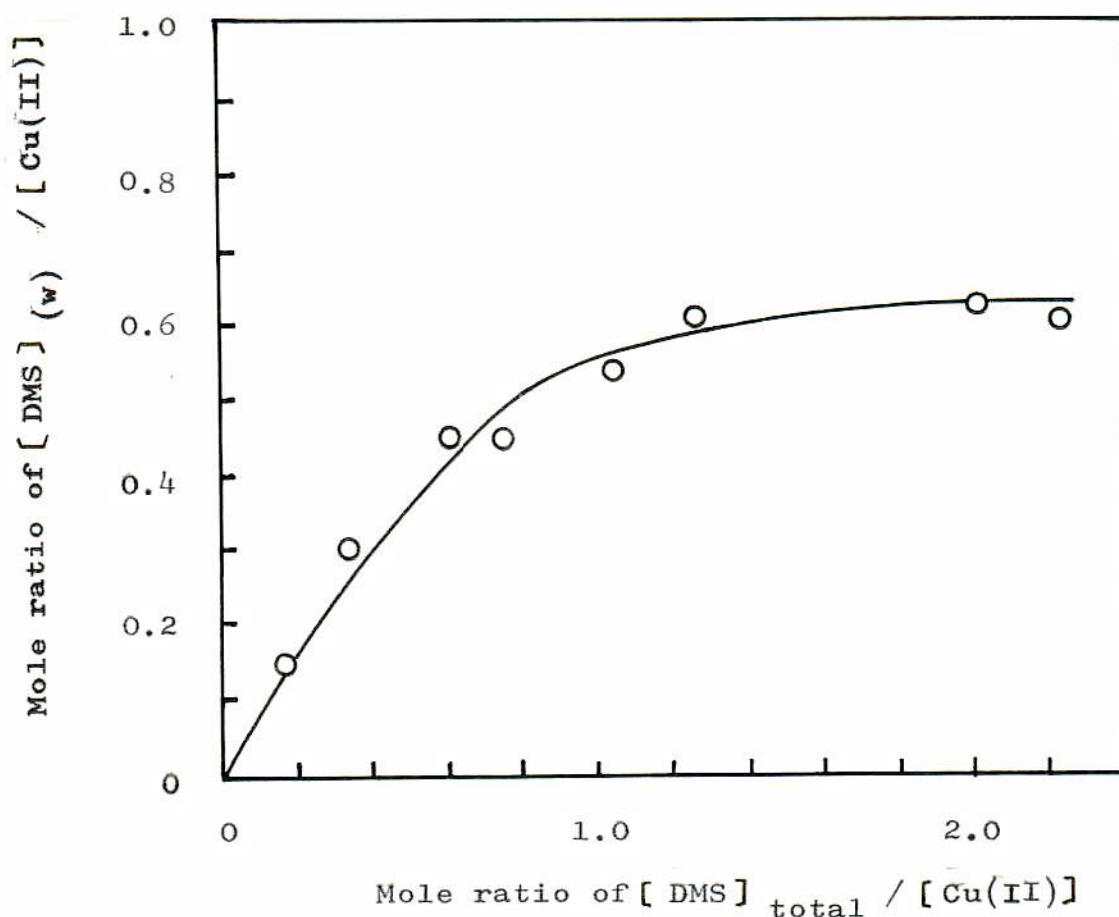


Fig.4.9 Mole ratio of dimethyl sulfide to copper(I) ion in higher bromo copper(I) complex.

さるゆふに,  $[Cu(I)]: [DMS] = 1 : 1$  であることがわかる。

銅(I)-ブromo錯体は対流する銅(II)-ブromo錯体よりはるかに安定である ( $\beta_2^{Cu(I)} = 10^{5.04}$  <sup>8)</sup>,  $\beta_2^{Cu(II)} = 10^{-1.84}$  <sup>4)</sup>)。したがって, 比較的全銅濃度の低い条件で臭化物イオン濃度が大過剰となる範囲内では, 銅(I)イオンに対するジメチルサルファイドと臭化物イオンとの競争反応が銅(I)-ブromo錯体の生成に対して有利となり, その結果, ジメチルサルファイドの抽出率はふたたび減つることが予想される。この現象

は図4.5のA<sub>3</sub>の領域と図4.3曲線2および図4.6曲線(2  
および3)において観察されている。

ジ-n-ブチルサルファイドの抽出率が最大となる条件は飽和曲線沿いの銅軸と臭化物軸とのほぼ中間にある図4.4 A領域である。この結果は、フロモ配位子が硫化ジアルキルの抽出に対し重要な役割を果たしていることを示すのみならず、抽出能力に対して銅濃度による影響もきわめて大きいことを示している。この銅濃度の効果はさきに推論した多核錯体が抽出反応に関与していることと関連して説明することができる。

本章においては、補助配位子としてフロモ配位子を使用した場合についてのみ論述したが、この補助配位子の効果は、その分極率の大きいものほど抽出能力の増大効果が大きい( $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{SCN}^- < \text{CN}^-$ )。また、この序列は、金属イオンの配位数を低下させる序列や平面四配位白金錯体のトランス効果の序列と平行関係にある。これらの事実は、これらの補助配位子が中心金属イオン上の電子密度や酸化状態を制御し、金属イオンと抽出すべき硫化ジアルキルとの錯形成能力を増大させていることを示唆している。したがって、硫化ジアルキルの種類が異なり、アルキル基のI効果によるS原子上の電子密度が異なる場合には、その硫化ジアルキルに対する最適の抽出錯体の組成( $\text{Cu(II)}_x \text{Br}_n \text{Cu(I)}_y$ )も当然変化することが予想される。

n-ブチルサルファイドの抽出において、ジメチルサルファイドの抽出の場合とくらべて、高濃度の臭化物イオンが必要であること、および、白濁を生じなかったことは単に炭素数の増大による水相への分配率の低下以外に、この電子論的

な効果が存在することを示すものと考えられる。

#### 4.4 結言

臭化銅(II)-臭化マタネニウム系の溶液を用いることにより、炭素数10以内の硫化ジアルキルを定量的に抽出分離できることがわかった。

種々のフロモ銅錯イオンのうち、モノフロモ銅(II)錯イオンがおもに抽出反応に関与するが、銅(II)イオンは、2価から1価に還元され、白色の固体を生じることがわかった。なお、水相に過剰な臭化物イオンの添加あるいは高濃度の臭化銅(II)の溶液により抽出においては、抽出錯体は水相に可溶性錯体として抽出分離されたが、可溶性錯体の生成は、過剰な臭化物イオンの添加により、より高次の銅(II)フロモアニオン錯体  $[Cu(II) \cdot Br_n \cdot (CH_3)_2S]$  ( $n=2, 3$ ) が生成するためであること、また、高濃度の臭化銅(II)溶液を用いた場合には、銅(I)、銅(II)からなる多核錯体  $[Cu(II) \cdot Br_n \cdot Cu(I)(CH_3)_2S]$  ( $n=1, 2$ ) の生成によるものと考えられる。

#### 引用文献

- 1) W.L.Orr, Anal. Chem., 39, 1163 (1967).
- 2) W.L.Orr, ibid., 38, 1558 (1966).
- 3) R.A.Dean, E.V.Whitehead, Proceeding of 7th World Petroleum Congress, PD 23 (7) (1967).

- 4) 松尾茂樹, 日化, 82, 1330 (1961).
- 5) 松尾茂樹, 日化, 82, 1334 (1961).
- 6) S.B.Watkins, H.G.Deanham, J.Chem.Soc., 119, 202 (1919).
- 7) E.Doehleman, H.Fromherz, Z.Phys.Chem., A 171, 353 (1934).
- 8) G.Bodlander, O.Storbeck, Z.Anorg.Chem., 31, 458 (1902).

## 第5章 フロモ銅(II)錯イオンによる種々のタイプの有機硫黄化合物の液液抽出

### 5.1 緒言

前章において、フロモ銅(II)錯イオンが硫化ジアルキルに対して、非常に大きな抽出能力を有し、炭素数10以内の化合物を定量的に抽出分離できることを論述した。石油中には、硫化ジアルキルのほか、環状硫化物およびチオフェン類が代表的な化合物として存在している。

そこで、本章においては、臭化銅(II)溶液を用いて、炭素数4の種々のタイプの有機硫黄化合物(環状硫化物としてテトラヒドロチオフェン(THS)、硫化ジアルキルとしてジエチルサルファイド(DES)およびチオフェン類としてチオフェン(TP)を使用した)の抽出反応を行ない、反応性を検討した。その結果、フロモ銅(II)錯イオンに対する反応性(平衡抽出率)は、テトラヒドロチオフェン>ジエチルサルファイド>チオフェンの順に増大した。しかし、抽出錯体の水相における存在状態は、硫黄化合物の種類によって異なることがわかった。テトラヒドロチオフェンは、白色の固体 $[Cu(II) \cdot Br \cdot (C_4H_8S)]$ 、水溶性錯体 $[Cu(II) \cdot Br_n \cdot Cu(I) \cdot (C_4H_8S)]^{(3-n)+}$  ( $n=1, 2$ ) および銅(II)フロモアニオン錯体 $[Cu(II) \cdot Br_n \cdot (C_4H_8S)]^{(1-n)+}$  ( $n=2, 3$ ) を生成した。ジエチルサルファイドは、水相に可溶性錯体を生成した。チオフェンの抽出においては、抽出反応に付随して、抽出錯体中のチオフェンの臭素化反応が起こり、モノフロモチオフェンが有機相に逆抽出されることがわかった。また、抽出速度の比は、テ

トラヒドロチオフエン：ジエチルサルファイド：チオフエン  
= 26 : 3 : 1となり，反応性（平衡抽出率）の序列とよく一致した。

なお，いずれのタイプの硫黄化合物の抽出反応においても，銅イオンは2価から1価に還元されることから，銅イオンの還元機構についても考察を行なった。すなわち，硫黄化合物が銅(II)イオンと結合することによって，銅(II)イオンは還元されやすい状態となり，硫黄化合物より還元能力が大きい臭化物イオンによって還元される機構から説明した。また，種々の硫黄化合物の反応性の相違は，銅(II)イオンをより還元されやすい状態にする能力の相違によることが明らかとなった。

## 5.2 実験

抽出操作は，1.2に準じバッチ法で行なった。なお，各有機硫黄化合物の抽出に使用した有機相の組成は，表1.1に示した。抽出速度にあたる抽出温度の影響については，恒温循環槽中に三口丸底フラスコ（200 ml）をひたし，有機相および水相50 mlを入れ，水銀シールによって攪拌し，任意の抽出時間における抽出率を測定した。有機相中の有機硫黄化合物の定量には，柳本G8型ガスクロマトグラフを使用した。抽出のふりまぜには，イワキ製シェーカーを用いた。

各種金属塩の飽和溶液の濃度は，エチレンジアミン四酢酸を用いるキレート滴定により決定した。また，抽出平衡後の水相の銅イオンの定量は，G.F. Smith<sup>1)</sup>らのバソクフロイン

による抽出吸光光度法を行った。

ポーラログラフの測定には、溶媒として、N,N-ジメチルホルムアミド、支持電解質として、過塩素酸テトラエチルアンモニウムまた極大波抑制剤として、トリトンX100を使用した。試料溶液中の溶存酸素は、窒素ガスを1時間通気し、除去した。測定は室温で行なった。測定には、柳本PA-102型ポーラログラフを使用した。

元素分析は、柳本MT2型CHNコーターを使用した。

### 5.3 実験結果ならびに考察

#### 5.3.1 銅-フロモ錯体水溶液による種々のタイプの有機硫黄化合物の抽出反応

種々の濃度の臭化銅(II)溶液を用いて、テトラヒドロチオフェン、ジエチルサルファイドおよびチオフェンの抽出を行なった。結果を図5.1に示す。

テトラヒドロチオフェンの抽出反応においては、臭化銅(II)濃度が、2.25 M以下の濃度範囲の場合、有機相と水相との界面に白色の固体が生成した。臭化銅(II)濃度が2.25 M以上では、テトラヒドロチオフェンは、フロモ銅(II)錯体と親水性錯体を生成して抽出された。この現象は、臭化銅(II)溶液によるジメチルサルファイドの抽出反応の場合と類似している。そこで、テトラヒドロチオフェンについても、臭化銅(II)-臭化カルシウム系の溶液を用いて、その抽出特性を観測した。実験結果を図5.2に示す。テトラヒドロチオフェンに対する抽出特性が三つの濃度領域に大別される。C領域の溶液では

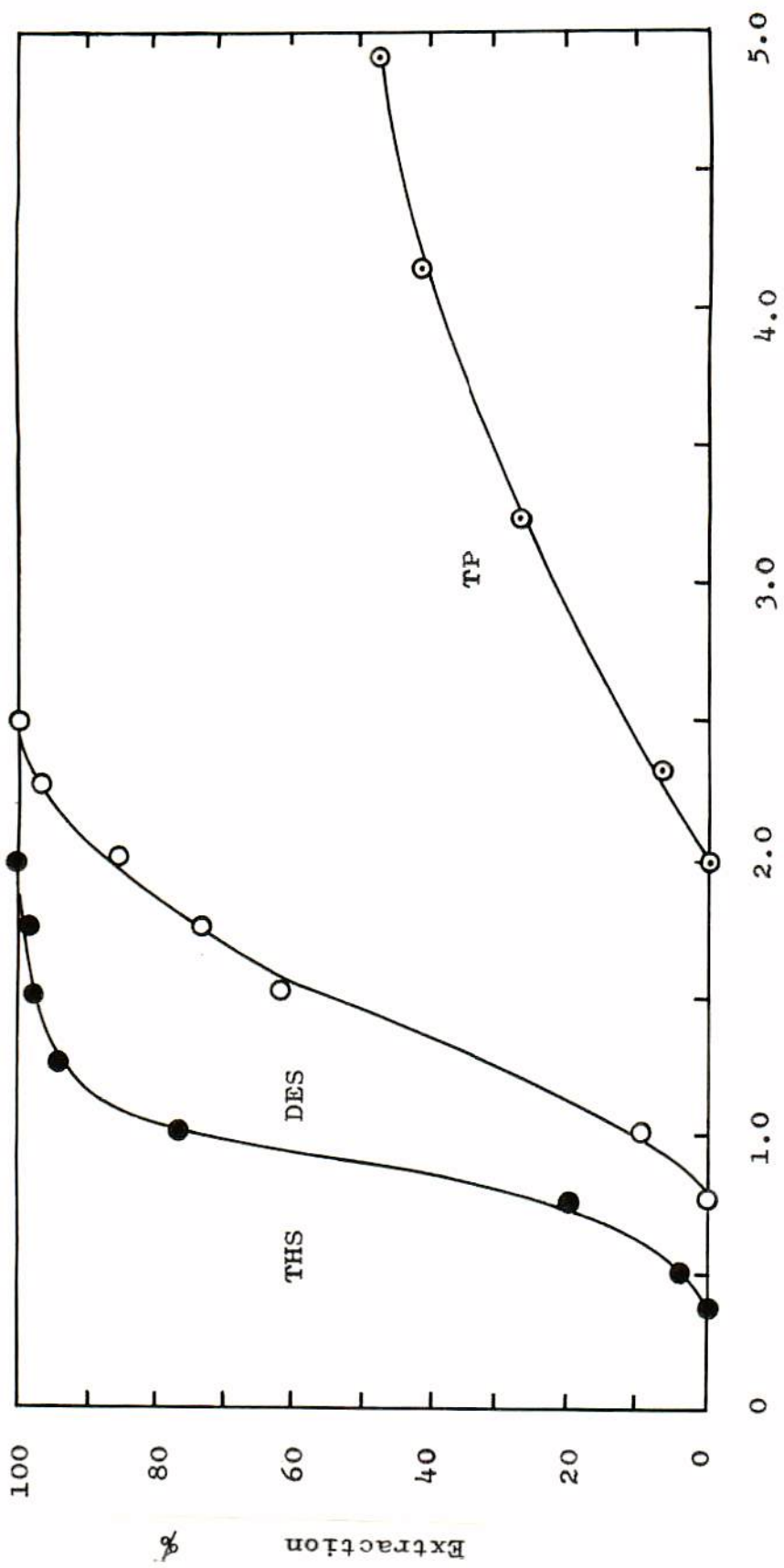


Fig.5.1.1 Relationships between the extraction efficiency of organic sulfur compounds and the concentration of copper(II) bromide.

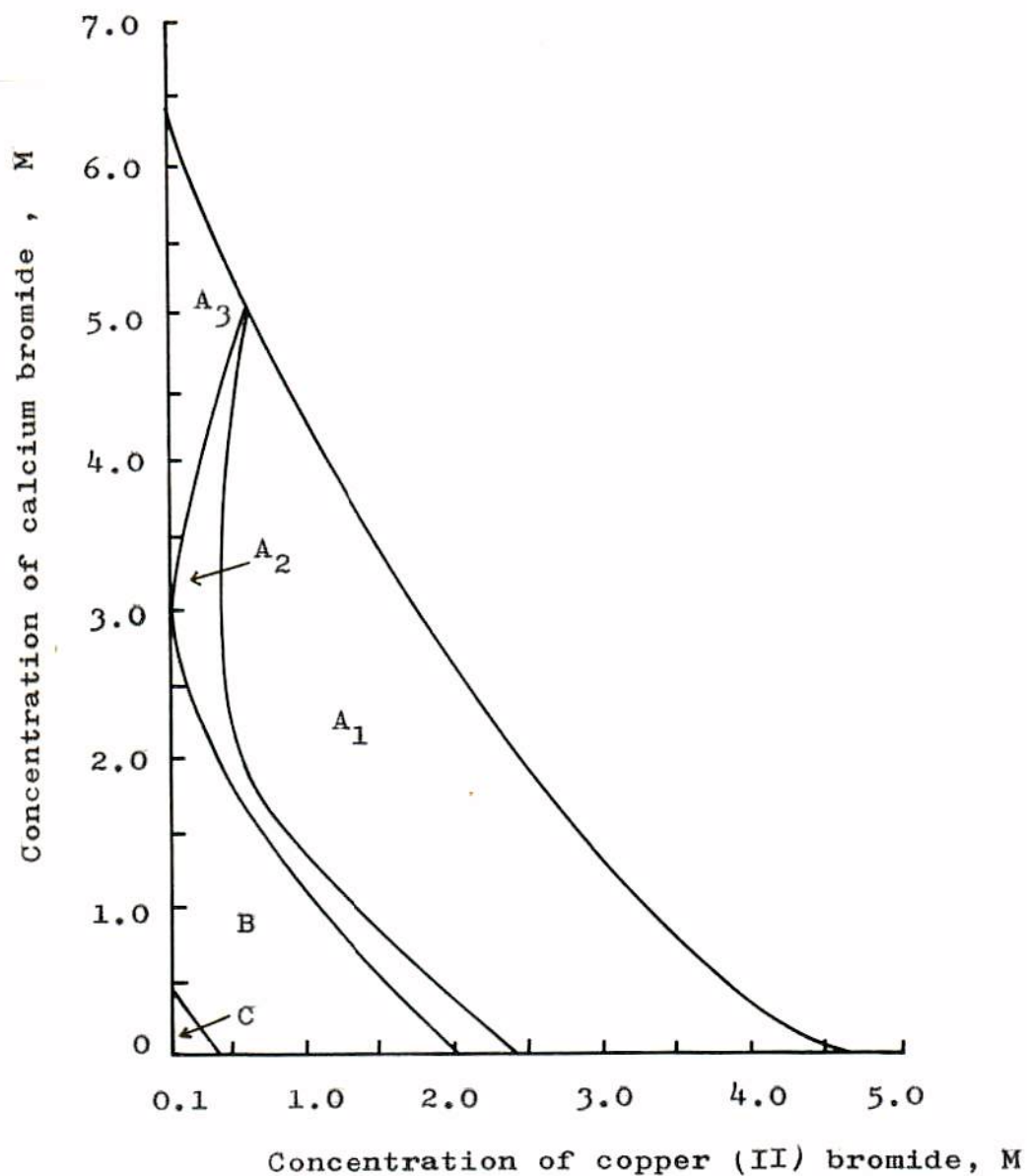


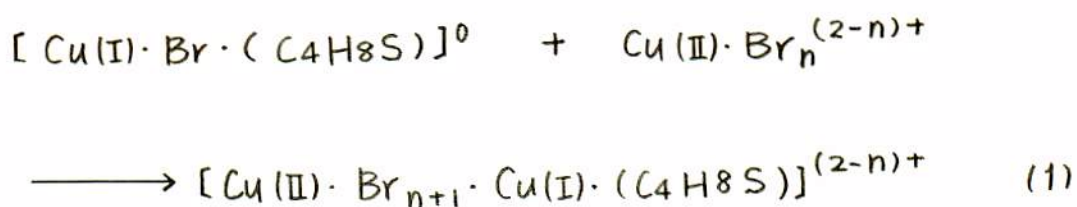
Fig.5.2 Relationships between the extraction efficiency of tetrahydrothiophene and the mixed concentration of copper(II) bromide and calcium bromide.

Extraction efficiency ( % ) ———

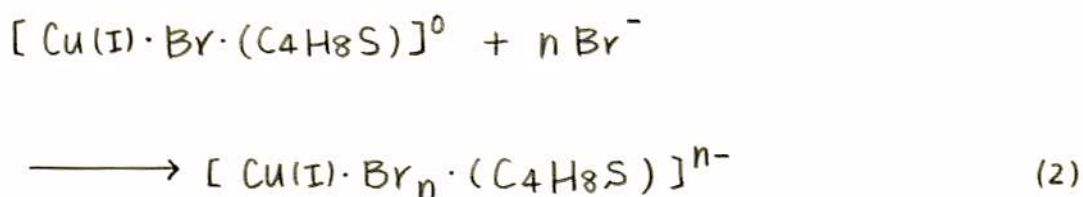
A<sub>1</sub> : 100 , A<sub>2</sub> : 90 ~ 100 , A<sub>3</sub> : 50 ~ 80

B : 0 ~ 90 , C : 0

・テトラヒドロチオフェンに対する抽出能力は認められなかった。B領域においては、有機相と水相との界面に白色の固体が生成した。A<sub>1</sub>~3の領域においては、プロモ銅(II)錯イオンと水相に可溶性錯体を生成して抽出分離された。なお、A領域に関しては、さらに三つの領域に区分できる。A<sub>1</sub>領域では、テトラヒドロチオフェンは完全に水相へ抽出分離される。A<sub>2</sub>領域では、抽出率が90~100%の範囲である。A<sub>3</sub>領域では、臭化カルシウムの添加により、抽出率が減少する。いま、抽出錯体の水相における存在状態および抽出率の変化は、ジメチルサルファイドの抽出反応において観測される結果と類似していることから、テトラヒドロチオフェンについても、前章で示した機構が成立するものと考えられる。いま、B領域条件(臭化銅(II)=0.1M, 臭化カルシウム=0.5M)の溶液を用いて、テトラヒドロチオフェンの抽出反応を行ない、有機相と水相との界面に生成した固体を分離・精製し、シリカゲルを入れたデシケータ中で一昼夜乾燥した後、元素分析を行なった。表5.1(1)に示す元素分析の結果から、生成物の組成は、Cu:Br:C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S=1:0.8:1.2であり、表5.1(2)に示めしたジメチルサルファイドの場合と同様に、モノプロモ銅(II)錯イオンがテトラヒドロチオフェンと錯体を形成するさい2価から1価に還元され、[Cu(II)·Br·(C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>S)]を生成することを示す。また、図5.2において、白沈を生ずるB領域から、銅濃度の増大する方向(横軸と平行の右方向)に向かうにしたがって、沈殿は消滅し、テトラヒドロチオフェンの抽出率が増大する現象および縦軸方向への可溶性反応は、それぞれ(1),(2)式に示す機構によって説明される。



ただし,  $n = 1, 2$  である。



ただし,  $n = 2, 3$  である。また,  $A_3$  の領域に見られる抽出率の減少は, 銅(II)イオンに対するテトラヒドロチオフェンと臭化物イオンとの競争反応が, 銅(II)-フロモ錯体の生成に対して有利となり, その結果, テトラヒドロチオフェンの抽出率が再び減少するものである。

ジエチルサルファイドの抽出反応においては, 臭化銅(II)の全濃度範囲で(0.1 ~ 4.6 M), ジエチルサルファイドはフロモ銅(II)錯イオンと水溶性錯体を生成して水相に抽出されるが, テトラヒドロチオフェンの場合と同様に, 種々の濃度の臭化銅(II)と臭化カルシウムの混合溶液を用いて, 抽出錯体の溶存状態および抽出率の変化を検討した。結果を図5.3に示す。図5.3において, A領域では, ジエチルサルファイドは, 完全に水相へ抽出分離される。B領域では, 臭化銅(II)および添加する臭化カルシウムの濃度が増大するほど, 抽出率は増大する。Cの領域では, 臭化カルシウムの添加により, ジエチルサルファイドに対する抽出率が減少してくる。D領域の溶液には, ジエチルサルファイドに対する抽出能力は認

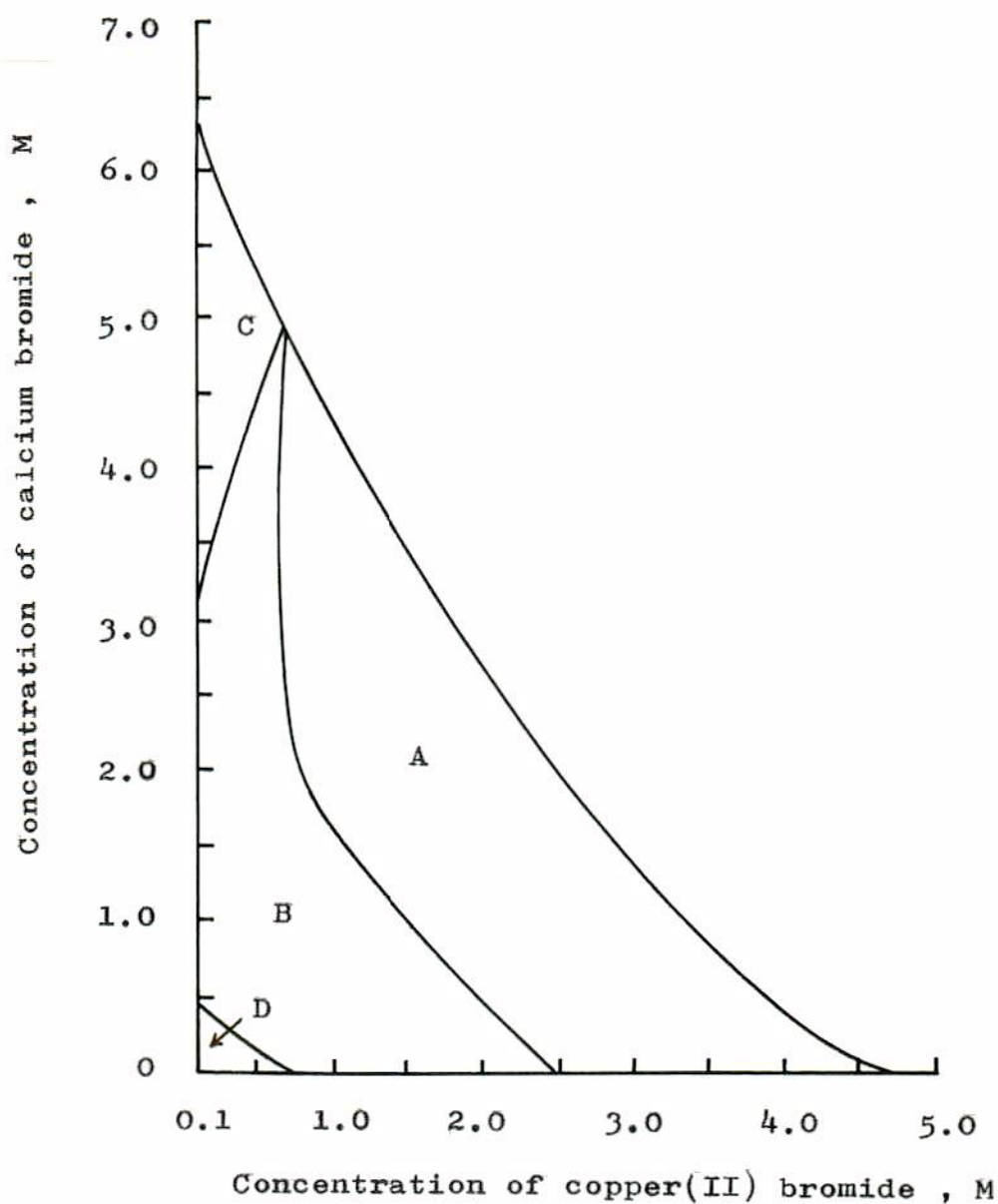


Fig.5.3 Relationships between the extraction efficiency of diethyl sulfide and the mixed concentration of copper(II) bromide and calcium bromide.

Extraction efficiency ( % ) —

A : 100 , B : 0 ~ 100 , C : 45 ~ 65

D : 0

められなかった。しかし、テトラヒドロチオフェンの場合(図5.2, A<sub>3</sub>)と同様に、臭化カルシウム濃度が増大すると抽出率が減る領域(図5.3, C)が存在することは、ジエチルサルファイドの抽出反応においても、銅イオンが2価から1価に還元される、高次の水溶性錯体となり、ジエチルサルファイドに対する結合能力を減じたことを示唆するものである。

Table 5.1 Elementary analyses

		C	H	S	Br
(1)	Found %	16.1	2.8	10.1	35.3
	Calcd. % <sup>a)</sup>	18.0	4.5	12.0	29.9
(2)	Found %	10.5	2.7	13.9	39.6
	Calcd. % <sup>b)</sup>	9.9	4.2	13.3	33.1
(3)	Found %	29.8	1.2	19.9	49.6
	Calcd. % <sup>c)</sup>	29.5	1.9	19.7	49.0

a) as :  $\text{Cu} \cdot \text{Br} \cdot \text{C}_4\text{H}_8\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

b) as :  $\text{Cu} \cdot \text{Br} \cdot (\text{CH}_3)_2\text{S} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

c) as :  $\text{C}_4\text{H}_8\text{SBr}$

図5.1の結果から明らかのように、チオフェンの抽出には、他の硫黄化合物と比較して、より高濃度の臭化銅(II)溶液が必要であり、ブROMO銅(II)錯イオンに対する反応性が著しく小さいことがわかる。しかし、チオフェンの抽出反応においては、チオフェンが臭素化され、モノブROMOチオフェンを生成する副反応が、抽出反応と同時に進行することがわかった。モノブROMOチオフェンの生成は元素分析(表5.1(3))および質量スペクトル(図5.4, 親ピーク:  $m/e = 163$ )とから確認した。

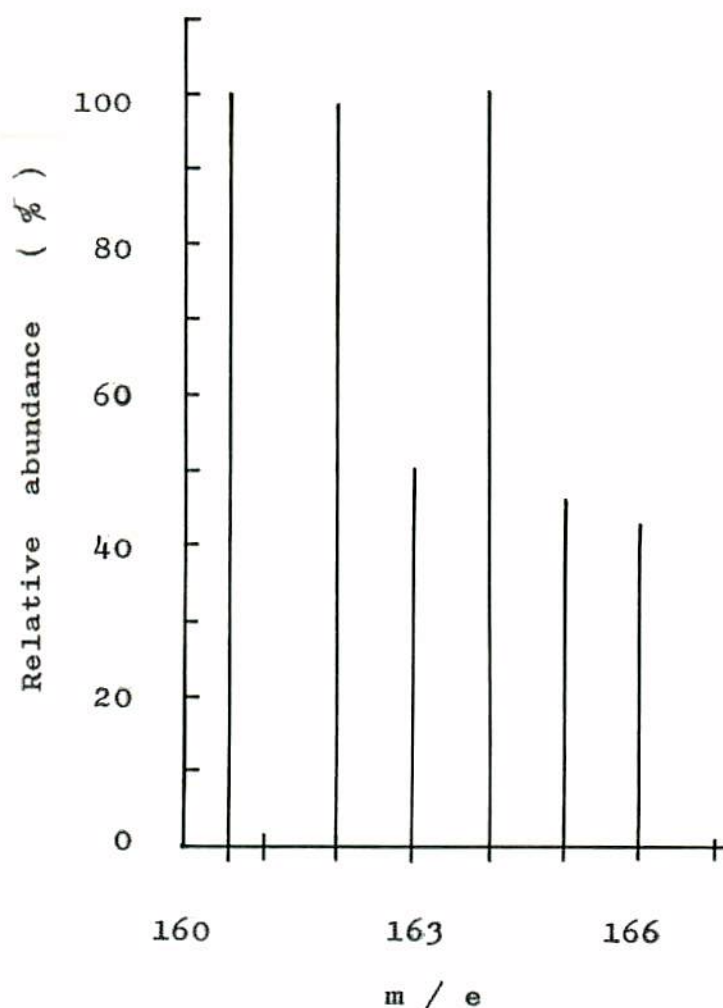


Fig.5.4 Mass spectra of mono-bromothiophene.

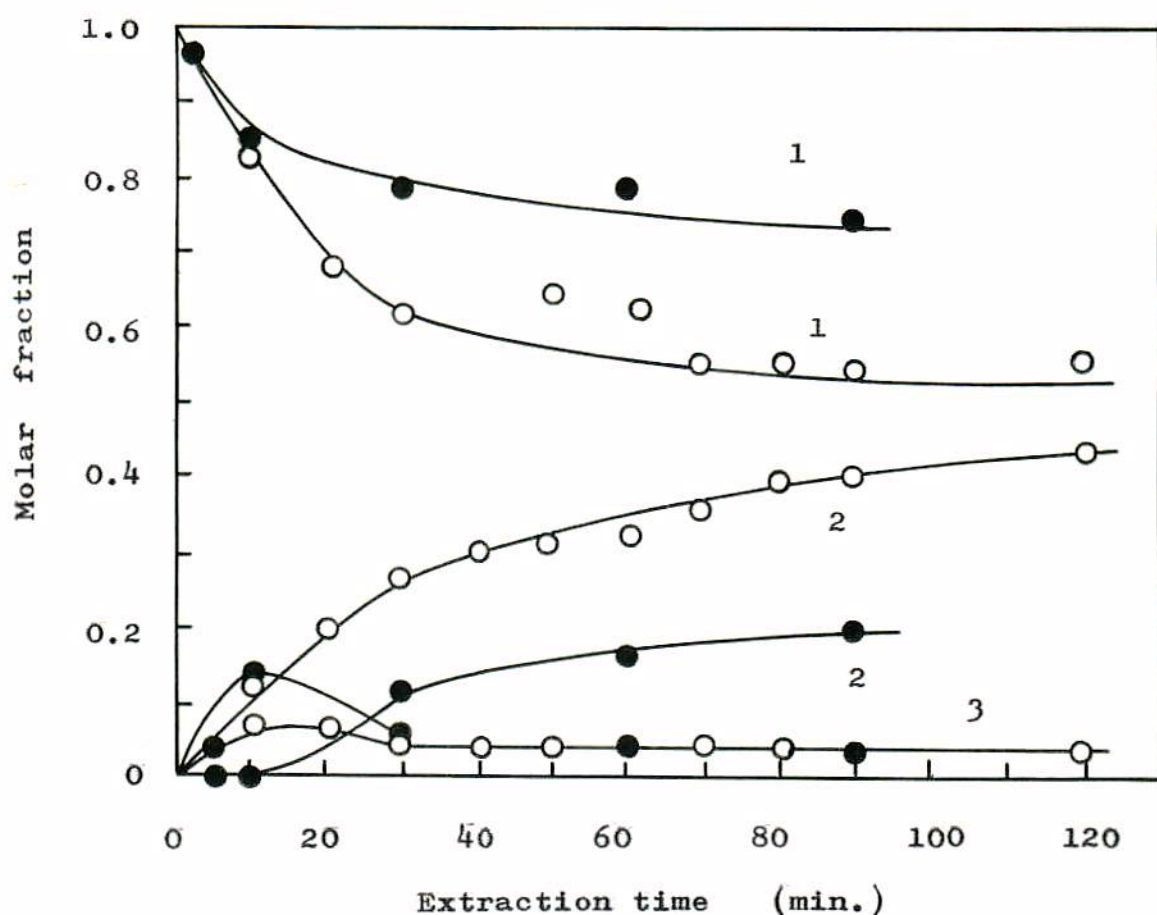


Fig.5.5 Relation between extraction time and mole fraction of sulfur existing as thiophene, monobromothiophene and thiophene-Cu(II) complex.

- 1 : thiophene in organic phase
- 2 : monobromothiophene in organic phase
- 3 : thiophene-Cu(II) complex

● : 0 °C , ○ : 20 °C

臭化銅(II) = 4.0 M の溶液を用いて、チオフェンの抽出反応を行ない、種々の抽出時間における有機相に残存するチオフェンのモル分率、モノブromoチオフェンとして有機相に逆抽出されてくるチオフェンのモル分率およびブromo銅(II)錯イオンと水相中で抽出錯体を形成していったチオフェンのモル分率を

測定した。図5.5の結果から明らかのように、プロモ銅(II)錯イオンと抽出錯体を形成したチオフエンは、直ちに臭素化され、モノプロモチオフエンとなり、有機相に逆抽出される。抽出系が平衡になる抽出時間においては、チオフエンがプロモ銅(II)錯イオンと抽出錯体を形成しているモル分率は、約5%と非常に小さい値となった。抽出反応温度を0℃まで低下させると、抽出時間が10分間位までの初期においては、モノプロモチオフエンの生成を伴わず、チオフエンはプロモ銅(II)錯イオンと抽出錯体を生成するが、反応時間の増大とともに、モノプロモチオフエンの生成反応が起きてくる。したがって、プロモチオフエンの生成を伴わず、チオフエンの抽出反応を優先して進行させるためには、抽出温度を低下させ、また、抽出反応時間の初期で有機相と水相を分離することが必要である。なお、臭化亜鉛(II)溶液、臭化カドミウム(II)溶液および塩化銅(II)溶液を用いた場合には、いずれの場合にも、チオフエンの抽出反応も臭素化反応も認められなかった。したがって、チオフエンが水相中のハロゲン金属錯イオンと抽出錯体を形成する場合のみ、チオフエンのハロゲン化反応が進行することがわかる。なお、反応後、水相中にCu(II)Brの白色固体が沈殿していることから、チオフエンとの反応においても、銅イオンは2価から1価に還元されていることがわかった。

### 5.3.2 種々の有機硫黄化合物の抽出速度

臭化銅(II)溶液を用いて、テトラヒドロチオフェン、ジエチルサルファイドおよびチオフェンの抽出率経時変化を求めた。テトラヒドロチオフェンの抽出には、白濁が生成しない濃度条件(臭化銅(II) = 2.5 M)の溶液を使用した。ジエチルサルファイドおよびチオフェンの抽出には、臭化銅(II)濃度がそれぞれ 2.0 M および 4.0 M の溶液を使用した。いま、抽出速

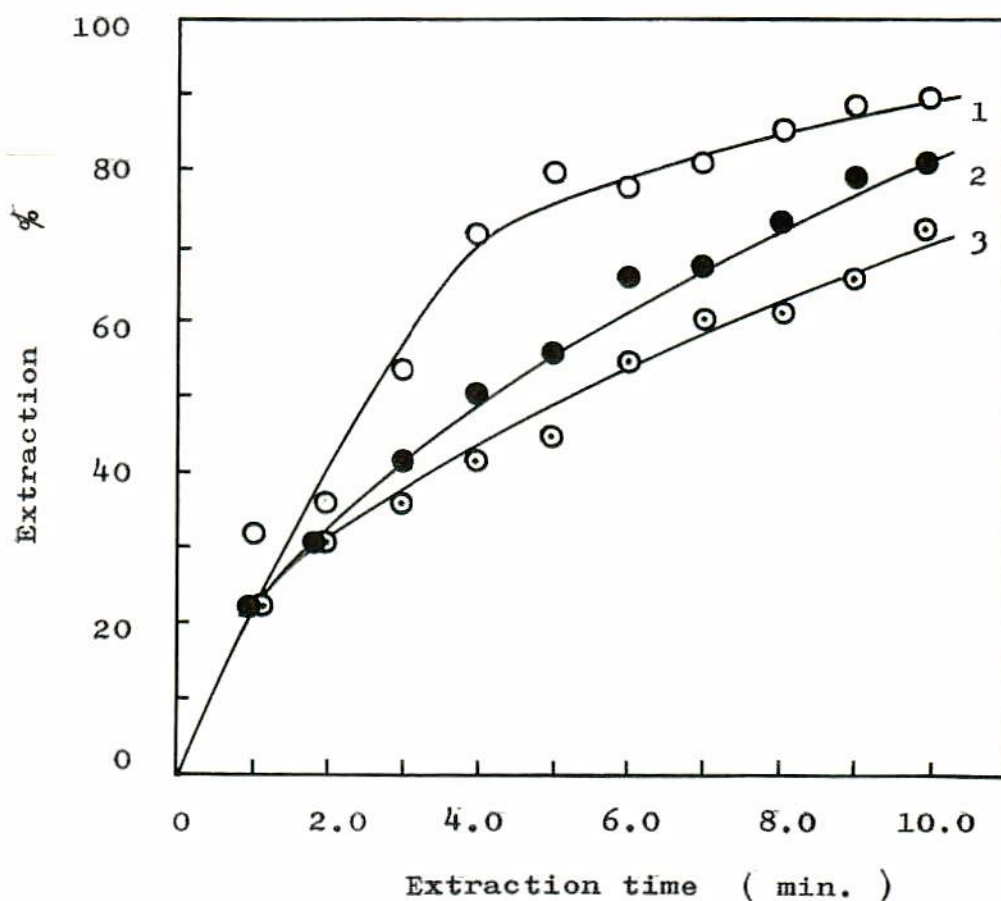


Fig. 5.6 Effect of shaking rate on the extraction rate of tetrahydrothiophene.

shaking rate ; 1 : 333 ( shaking number / min. ) , 2 : 294 , 3 : 210

度にあたる振とう速度の影響を、ジエチルサルファイドについて検討した。結果を図5.6に示す。図5.6から、振とう速度によって抽出速度が異なり、ジエチルサルファイドの界面通過速度が抽出錯体生成速度に影響する事がわかる。したがって、拡散速度の条件を一定にするため、各有機硫黄化合物の抽出速度の測定は、振とう数294回/分の条件で行なった。抽出温度は20℃とした。抽出率経時変化の結果を図5.7に示す。

テトラヒドロチオフェン>ジエチルサルファイド>チオフェンの順に、抽出速度は増大した。いま、硫黄化合物の抽出反応における速度定数( $k$ )を決定するため、速度式の解析を行なった結果、硫化ジアルキルの系について成立した見かけの一次反応速度式(3)が、テトラヒドロチオフェンおよびチオフェンの抽出反応にも適用できる事がわかった。

$$d[\text{抽出錯体}](w) / dt = k \cdot K \cdot [\text{硫黄化合物}](0) \cdot [\text{Cu(II)}]_{\text{total}} \quad (3)$$

ここで、 $k$ は速度定数、 $K$ は硫黄化合物の水相と有機相間の分配係数を示す。なお、下つきの0および $w$ は、それぞれ有機相および水相に存在する化学種を示す。いま、テトラヒドロチオフェン、ジエチルサルファイドおよびチオフェンの分配係数は、 $10^{-3}$ 程度であるが、正確な値が実測できないことから、いずれの硫黄化合物の分配係数もほぼ等しいと近似することにより、図5.7の結果から、種々のタイプの硫黄化合物の抽出速度の相対的順序を決定した。なお、(3)式から求める $k \cdot K$ の値を $k'$ とし、下つきに各硫黄化合物の略名を付

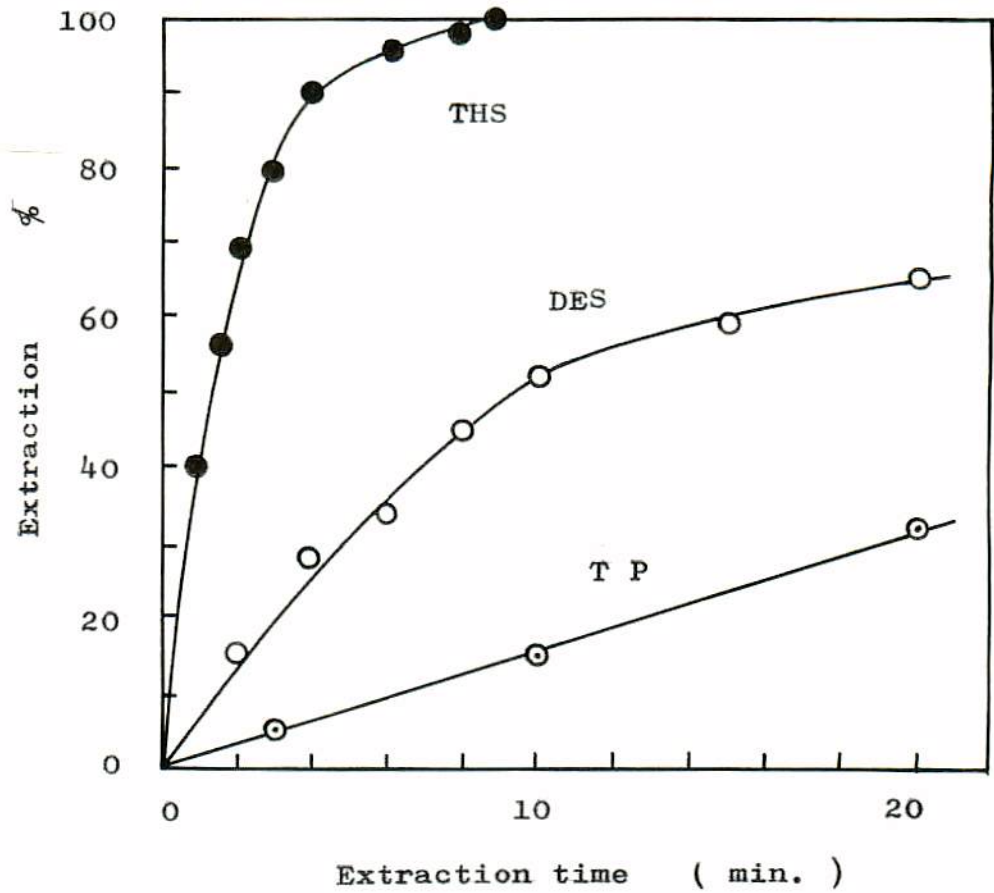


Fig.5.7 Relationships between extraction time and extraction efficiency of organic sulfur compounds.

いた。

$$k'_{\text{THS}} / k'_{\text{TP}} = k_{\text{THS}} \cdot K_{\text{THS}} / k_{\text{TP}} \cdot K_{\text{TP}} = 26 : 1$$

$$\cong k_{\text{THS}} / k_{\text{TP}}$$

$$k'_{\text{DES}} / k'_{\text{TP}} = 3 : 1 \cong k_{\text{DES}} : k_{\text{TP}}$$

つまり,  $k_{\text{THS}} : k_{\text{DES}} : k_{\text{TP}} \cong 26 : 3 : 1$  となった。

臭化銅(II)溶液を用いて抽出速度を測定した結果, 前節のそ

それぞれの硫黄化合物の反応性(抽出率)の増大する序列と抽出速度の大きさの序列とは、よく一致することがわかった。

つぎに、硫黄化合物の抽出率および抽出速度にあたる抽出温度の影響を検討した。結果を図5.8(チオフェン)および図5.9(テトラヒドロチオフェン)に示す。チオフェンの場合、抽出温度が増大するにしたがって、抽出率および抽出速度が大きくなった。同様な結果が、ジエチルサルファイドの場合にも得られた。しかし、テトラヒドロチオフェンの場合、抽出温度が、 $-5 \sim 20^{\circ}\text{C}$ の間では、抽出率および抽出速度にほとんど変化がみられなかった。

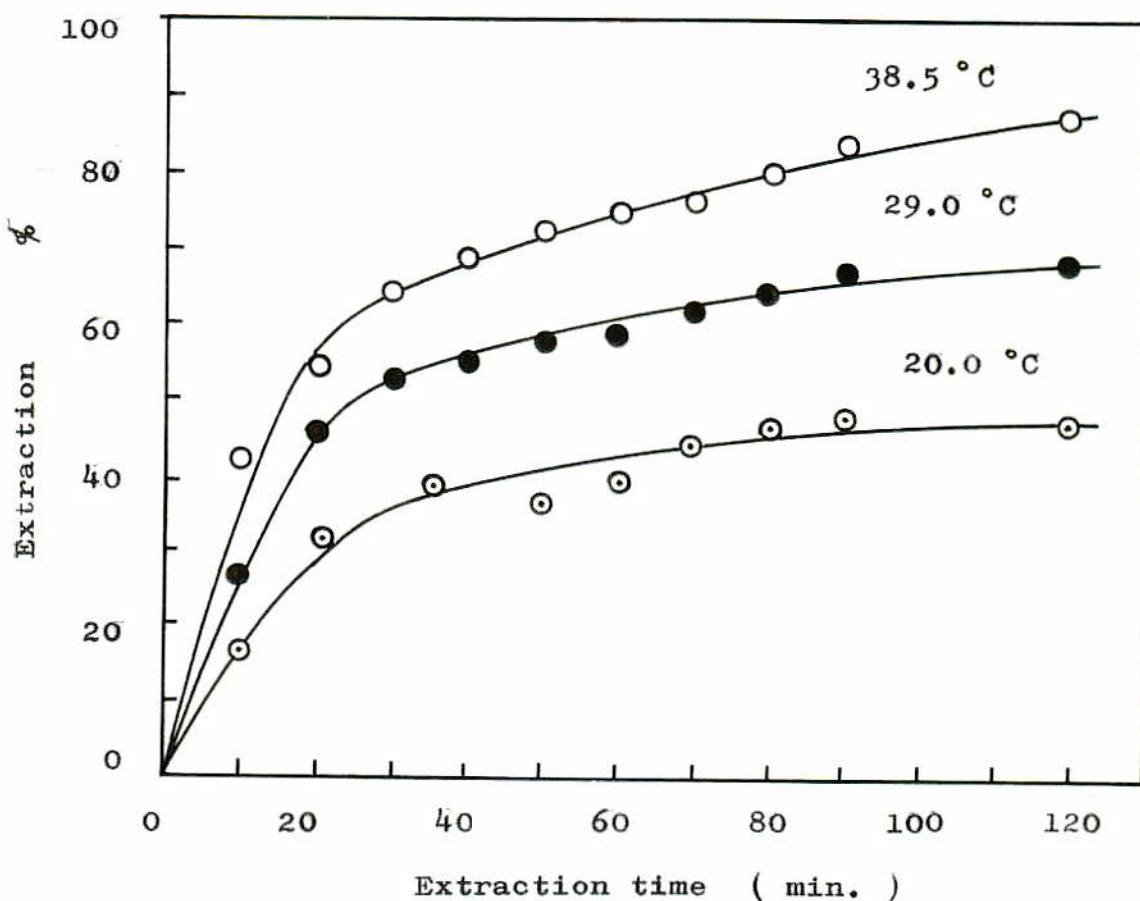


Fig.5.8 Effect of extraction temperature on the extraction efficiency and extraction rate of thiophene.

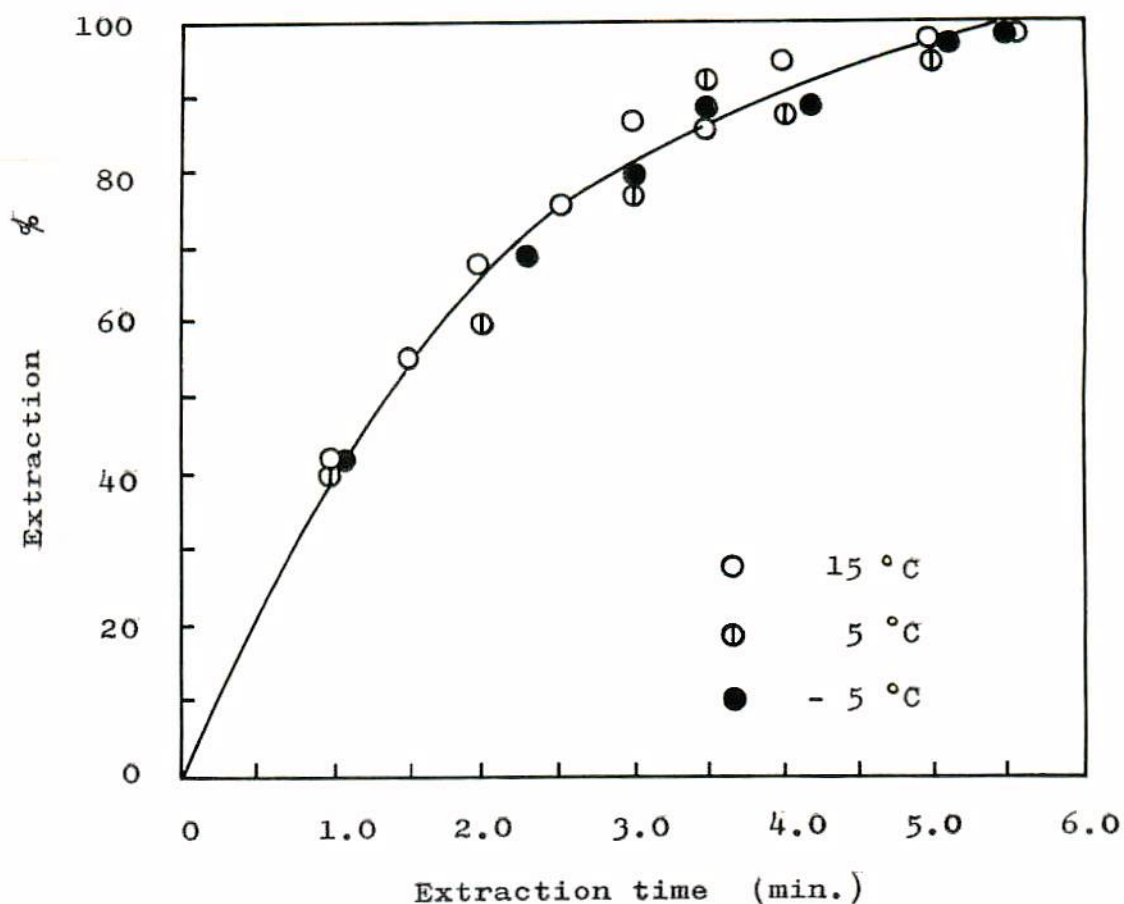


Fig.5.9 Relationships between extraction time and extraction efficiency of tetrahydrothiophene in the condition of various extraction temperature.

ジエチルサルファイドとチオフェンについて，各抽出温度における抽出速度式を解析した結果，いずれも(3)式で整理できた。そこで，各抽出温度における見かけの速度定数 $k'$ (= $k \cdot K$ )を決定し，アレニウスプロットから活性化エネルギーを求めた結果，ジエチルサルファイドおよびチオフェンの活性化エネルギーは，それぞれ14.3および11.5 kcal/molの値が得られた。

### 5.3.3 銅(II)イオンの還元機構に関する考察

5.3.1節において、いずれのタイプの有機硫黄化合物の抽出反応においても、抽出錯体中の銅(II)イオンは2価から1価に還元された。そこで、銅(II)イオンの還元機構を明らかにするため、抽出反応に関与する種々の化学種のポーラログラムを測定し、考察を行なった。なお、臭化物イオンの測定には、臭化カリウムを使用した。それぞれの化合物の濃度を表5.2に示す。

種々の硫黄化合物および臭化物イオンのポーラログラムを図5.10に示す。また、得られた酸化液の波形解析を行なった結果を図5.11に示す。なお、限界電流を $i_d$ 、また、各電位に対する拡散電流を $i$ とした。テトラヒドロチオフェンおよびジエチルサルファイドにおいては、直線関係が得られず、また、チオフェンおよび臭化物イオンの場合、その勾配は、それぞれ80および200 mVの値となり、1電子酸化還元反応の場合に得られる59 mVより、異常に大きな値となり、得られたポーラログラム液は不可逆液と考えられる。いま、酸化液の不可逆液の半波電位( $E_{1/2}$ )<sub>irr.</sub>は、(4)式において、 $k$ の速度を特長づける値であるが、硫黄化合物および臭化物イオンの酸化能力に関係づけられる。

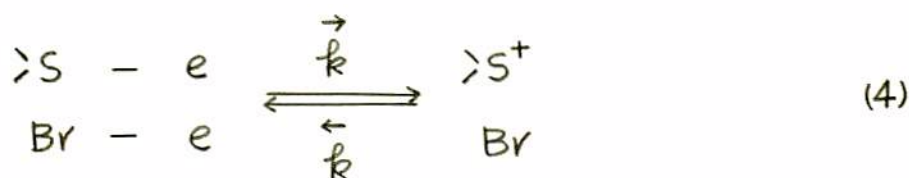


図5.10の結果から求めた半波電位の値を表5.2に示す。表5.2の結果より、臭化物イオン > テトラヒドロチオフェン >



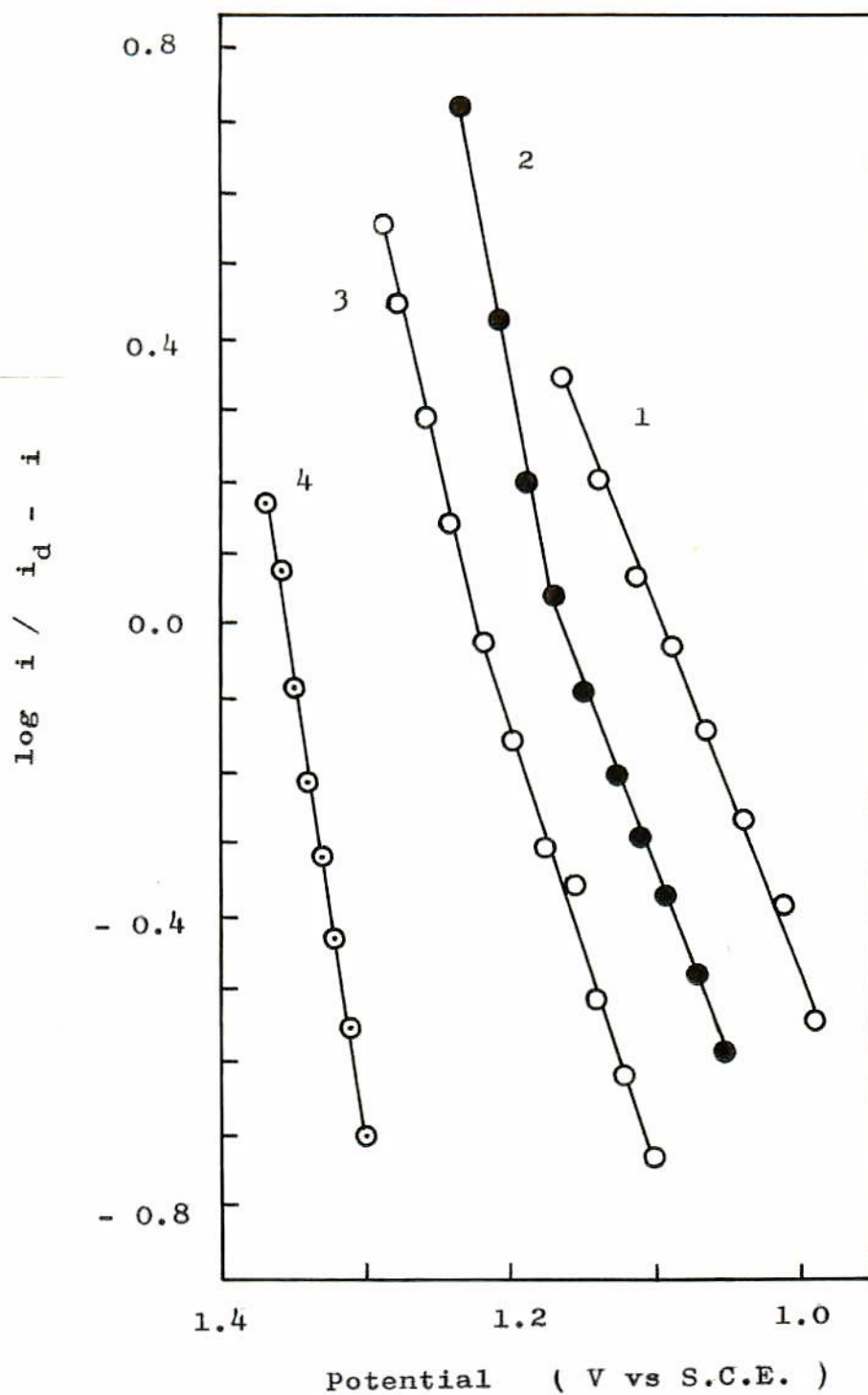
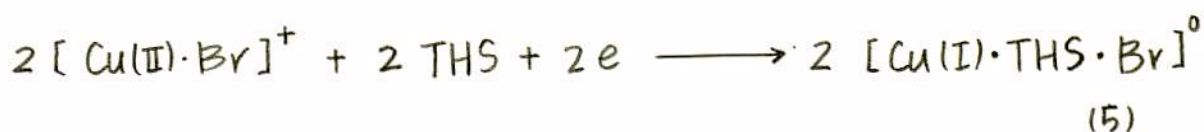


Fig.5.11 Analysis of polarogram

1 : Br<sup>-</sup> , 2 : THS , 3 : DES , 4 : TP

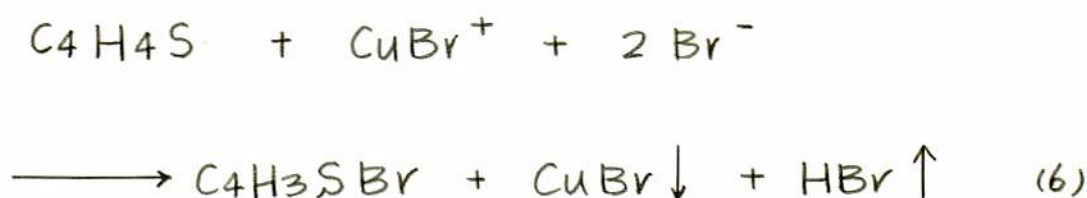
ジエチルサルファイド>チオフェンの順に半波電位はより負の値を示し、臭化物イオンが最も還元剤として作用しやすいことを示めしている。また、抽出反応によって、硫黄化合物がスルホンなどの酸化物となり、有機相に逆抽出されてくる現象は、ガスクロマトグラムおよび赤外線吸収スペクトルによっても認められなかった。また、抽出錯体を含む水相を水で希釈した場合、硫黄化合物が再び解離してくることから、硫黄化合物が酸化された状態でフロモ銅錯イオンと結合していることは考えられない。したがって、硫黄化合物は銅(II)イオンの還元剤としては作用していないと推定された。臭化物イオン単独では、銅(II)イオンおよびフロモ銅(II)錯体を還元する能力はないが、硫黄化合物がフロモ銅(II)錯体と結合することによって、中心の銅(II)イオンの還元電位はより正の値となって還元されやすくなり、硫黄化合物より還元能力の大きい臭化物イオンによって銅(II)イオンに還元されたものと考えられる。テトラヒドロチオフェンを例として、本抽出系の錯形成反応に伴う酸化還元反応式は、(5)式によって表わすことができる。



以上の考察から、抽出錯体を生成するとき、中心銅(II)イオンをより還元しやすい電位に近づける硫黄化合物ほど反応性が大きいことが予想される。このことは、それぞれの硫黄化合物の半波電位の値と図5.1の反応性の序列とがよい対応を示すことからわかる。なお、ジメチルホルムアミド溶液中

で、臭化銅(II)と種々のタイプの有機硫黄化合物とを反応させ混合錯体のポーラログラムを測定したが、解析不能の結果しか観測されなかったが、先のポーラログラムの条件で、過塩素酸銅(II) = 0.05 M 単独およびテトラヒドロチオフェン = 0.07 M を添加した場合のポーラログラムを測定した結果、銅(II)イオンの半波電位 (-0.74 V vs S.C.E.) がテトラヒドロチオフェンの添加により、-0.68 V vs S.C.E. となり、テトラヒドロチオフェンが銅(II)イオンに結合することにより、銅(II)イオンは、より還元されやすい状態になることがわかった。

なお、チオフェンの臭素化反応の場合、水相に生成する白沈中には、硫黄化合物が含まれていないことから、白沈は  $\text{Cu(II)Br}$  であり、その生成機構は、L.C.King<sup>2)</sup> らにより報告されている臭化銅(II)溶液をもちいたヒドロキシルアセトフェノンの臭素化反応と同様の機構にしたがって生成するものと考えられる。反応式を(6)式に示す。



### 5.3.4 種々のタイプの有機硫黄化合物の抽出反応機構に関する考察

種々の濃度の臭化銅(II)および臭化カルシウム混合溶液を用いて、テトラヒドロチオフェンおよびジエチルサルファイドの抽出反応を行なった結果、同じ濃度の混合溶液を用いた場合でも、抽出錯体の存在状態に相違が生じた(図5.2, B, 図5.3, B)。そこで、臭化銅(II)濃度 = 0.1 M - 定とし、種

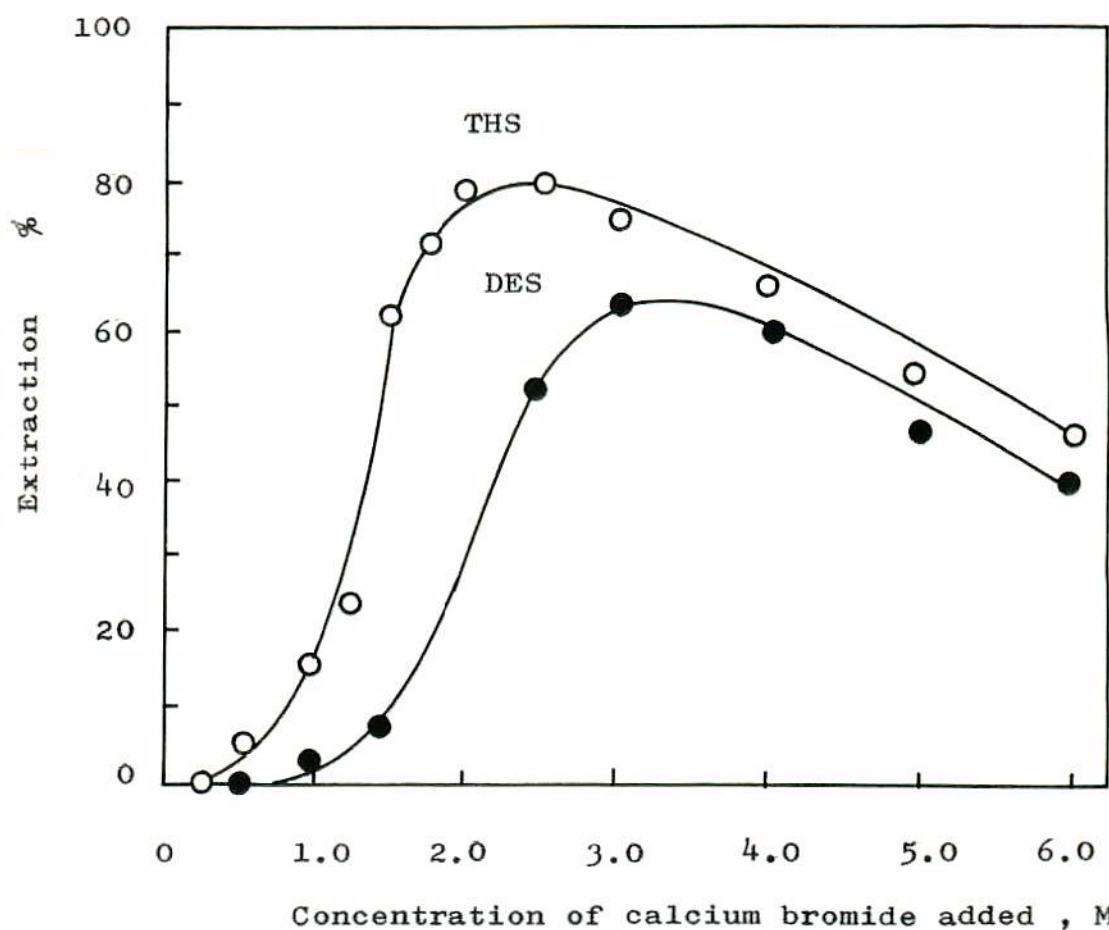


Fig.5.12 Relationships between the extraction efficiency of organic sulfur compounds and the concentration of various calcium bromide added.

々の濃度の臭化カルシウムを添加した溶液を用いて、テトラヒドロチオフェンおよびジエチルサルファイドの抽出を行なった。結果を図5.12に示す(図5.3, 図5.2における縦軸上の抽出率の変化を調べたことによる)。図5.12の結果より、臭化カルシウムが同一の濃度の条件では、テトラヒドロチオフェンの反応性が大きいことがわかる。なお、臭化カルシウムの添加濃度が大きい場合、いずれの硫黄化合物の抽出においても、抽出率は減つるが、この現象は、テトラヒドロチオフェンのほうがジエチルサルファイドより、添加する臭化カルシウム濃度が小さい条件で発現する。

テトラヒドロチオフェンの抽出において、臭化カルシウム濃度が、3.0 M以下の場合、有機相と水相との界面に白色の固体が生成するが、その濃度範囲において、固体または水溶性錯体として抽出されたテトラヒドロチオフェンのモル分率を計算した。いま、テトラヒドロチオフェンの全濃度([THS]<sub>total</sub>)は、有機相と水相とに分配された化学種の濃度の和として(7)式で表わされる。

$$\begin{aligned}
 [\text{THS}]_{\text{total}} = & [\text{THS}]_{(o)} + m \sum_{n=1}^3 [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br}_n \cdot (\text{THS})_m]_{(w)} \\
 & + [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{THS})]^0 \downarrow \quad (7)
 \end{aligned}$$

また、全銅イオン濃度については、(8)式が成立する。

$$\begin{aligned}
 [\text{Cu}]_{\text{total}} = & \sum_{n=0}^4 [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br}_n] + \sum_{n=1}^3 [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br}_n \cdot (\text{THS})_m] \\
 & + [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{THS})]^0 \downarrow \quad (8)
 \end{aligned}$$

固体中のテトラヒドロチオフェンの濃度は、表5.1(1)の元素分析の結果より、 $[\text{Cu}]:[\text{THS}]$  1:1 であることから、抽出平衡後の溶液中の全銅濃度を測定することにより、(9)式から求められる。

$$\begin{aligned}
 [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{THS})]^0 &= [\text{Cu}]_{\text{total}} - \left( \sum_{n=0}^4 [\text{Cu(II)}\text{Br}_n] \right) \\
 &\quad + \sum_{n=1}^3 [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br}_n \cdot (\text{THS})] \\
 &= [\text{Cu}]_{\text{total}} - [\text{Cu}]' \quad (9)
 \end{aligned}$$

(9)式における  $[\text{Cu}]'$  の濃度は、バソクフロインによる抽出吸光度法により決定した。また、水溶性錯体として抽出分離されるテトラヒドロチオフェンの濃度は、(10)式から求められる。

$$\begin{aligned}
 m \sum_{n=1}^3 [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br}_n \cdot (\text{THS})_m] &= [\text{THS}]_{\text{total}} - ([\text{THS}]_{(0)} \\
 &\quad + [\text{Cu(II)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{THS})]^0 \downarrow) \\
 &\quad (10)
 \end{aligned}$$

臭化カルシウム濃度、1.0 ~ 2.5 M の範囲において、テトラヒドロチオフェンの分布を測定した。結果を図5.13に示す。すなわち、固体  $[\text{Cu(II)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]$  の濃度は、臭化カルシウム濃度が、1.75 M の付近で極大となり、他方、水相に抽出された水溶性錯体の濃度の割合が、臭化カルシウム

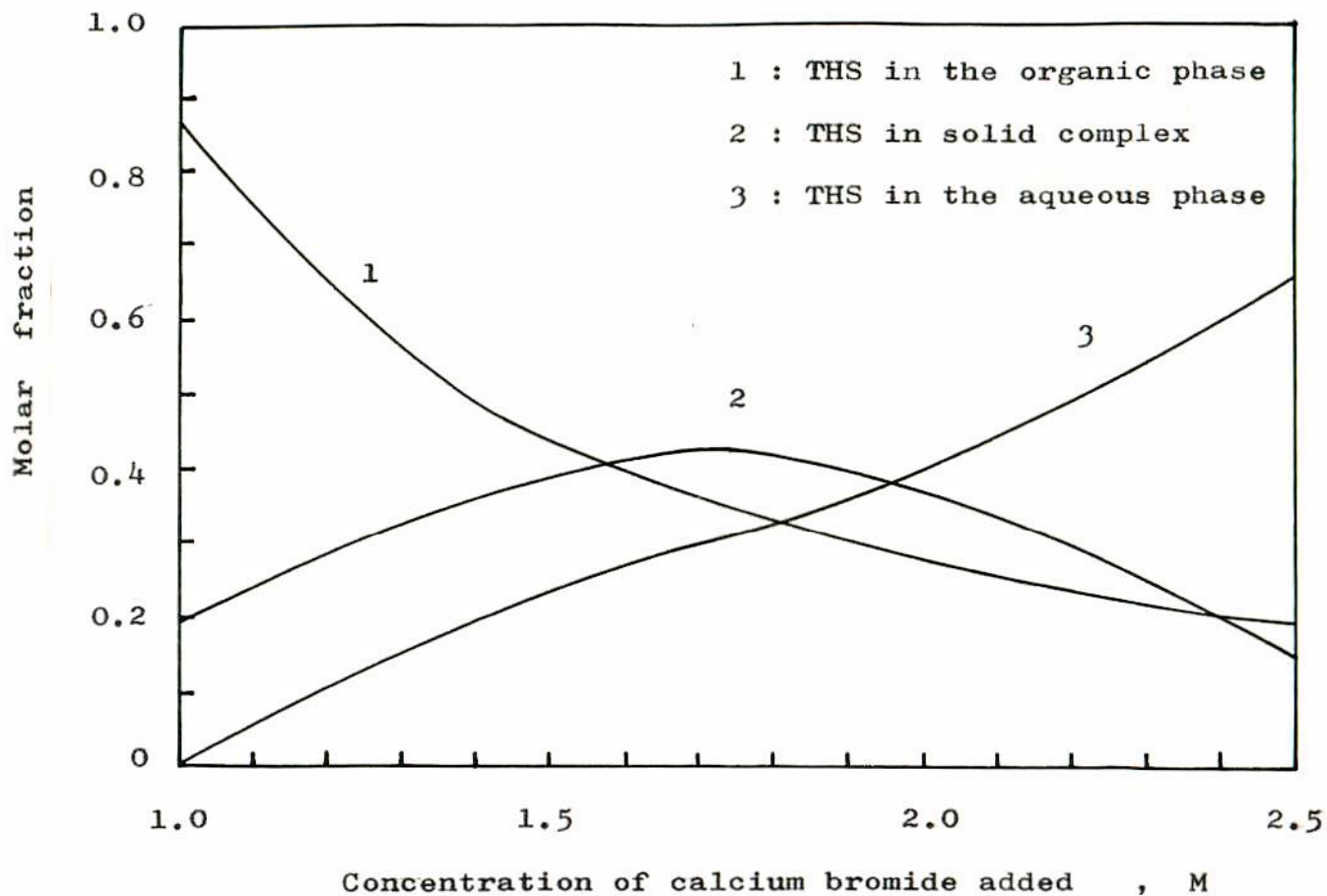
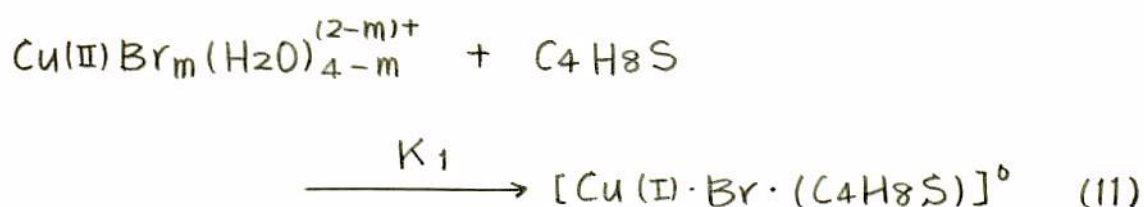


Fig.5.13

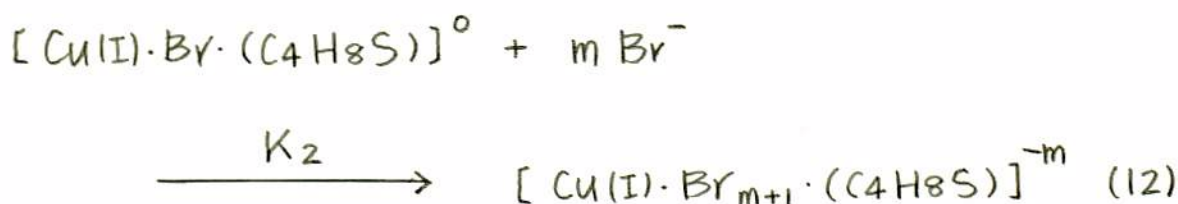
Relationships between the concentration of calcium bromide added and molar fraction of tetrahydrothiophene species in the extraction system.

の添加濃度が増大するほど、大きくなることわかれる。

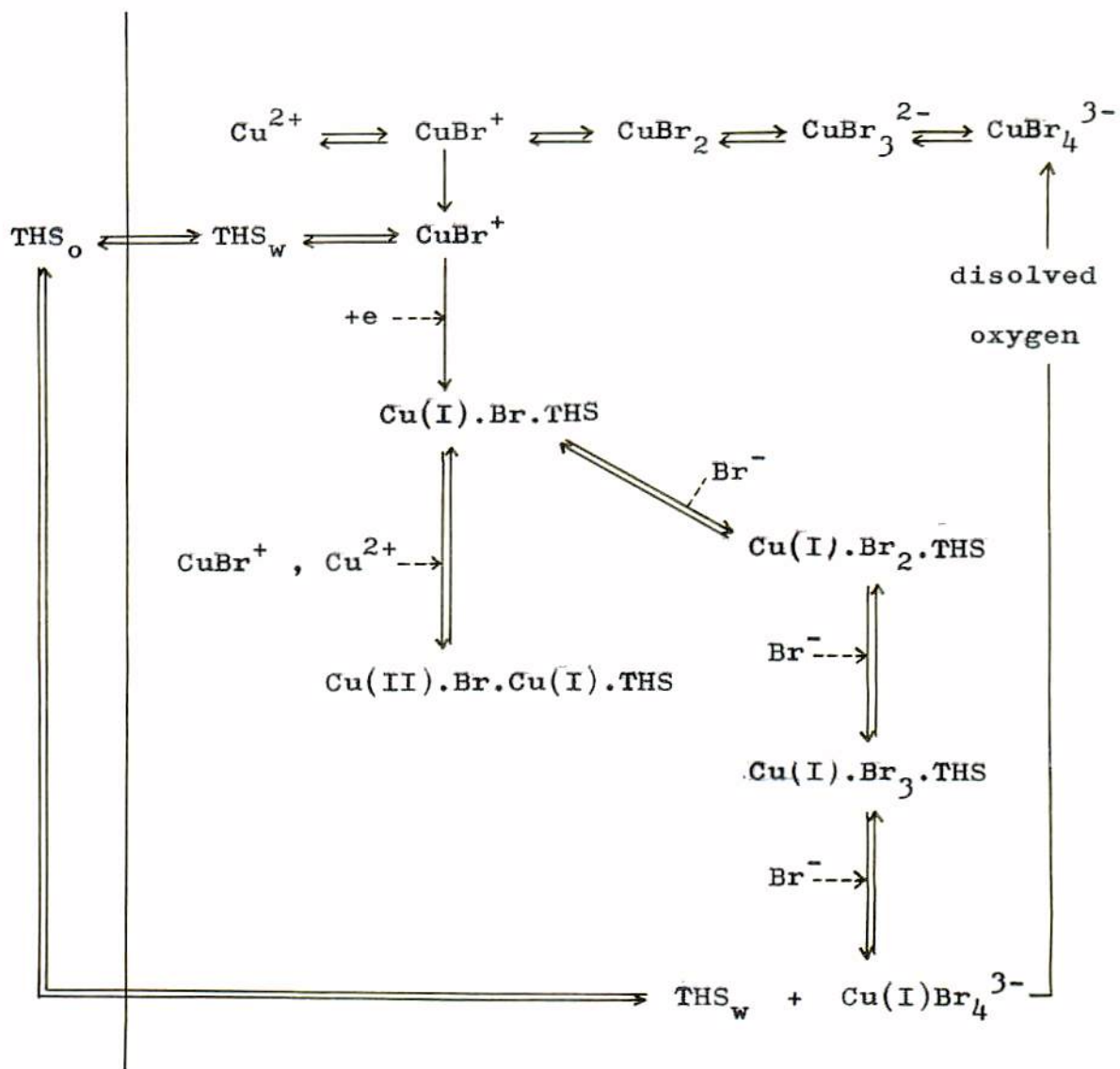
ジエチルサルファイドおよびテトラヒドロチオフェンの抽出反応における抽出錯体の存在状態の相違およびテトラヒドロチオフェンの抽出反応における固体  $[\text{Cu(II)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]^0$  の濃度が極大値をとる理由は、以下の機構によって説明される。水相中に存在する種々のモノ銅四錯イオン  $(\text{Cu(II)} \cdot \text{Br}_m \cdot (\text{H}_2\text{O})_{4-m})^{(2-m)+}$ ,  $m=1 \sim 4$  のうち、モノ銅四錯イオンが抽出反応に関与し、共存する臭化物イオン濃度が比較的小さい条件では、抽出錯体として、 $[\text{Cu(II)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]^0$  の固体が生成する。



臭化物イオン濃度を増大させることにより、水相中のモノ銅四錯イオン濃度は増大し、(11)式の反応と並行して、(12)式の反応が起こり、かつ  $K_1 > K_2$  であることが考えられ、固体  $[\text{Cu(II)} \cdot \text{Br} \cdot (\text{C}_4\text{H}_8\text{S})]^0$  の濃度に極大が生じる。

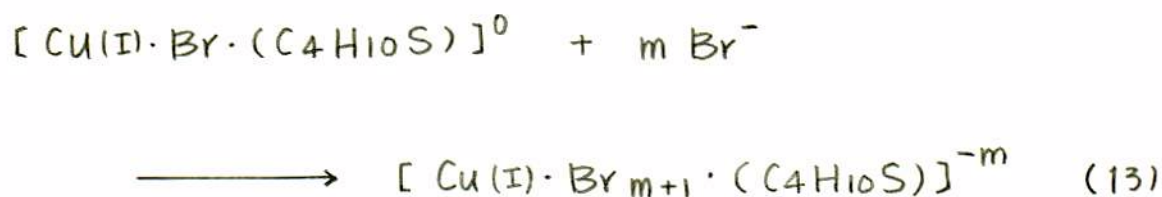


ただし、 $m=2, 3$  である。なお、ジエチルサルファイドの抽出反応において固体が生成しない理由は、銅イオンは2価から1価に還元されてはいわゆる銅イオンが抽出能力を示す臭



The liquid-liquid extraction mechanism of tetrahydrothiophene with copper(II) bromo complex ions solution.

化物イオン濃度の条件では、(13)式の反応が優先して進行するため沈殿生成反応が抑えられるものと考えられる。



ただし、 $m=2, 3$ である。さらに、共存する臭化物イオン濃度が非常に大きい場合には、テトラヒドロチオフェンおよびジエチルサルファイドのいずれの場合においても、テトラフロモ銅(II)錯イオンが生成し、硫黄化合物は銅イオンから追出される、抽出率が減ってしまうことがわかる(図5.2, A<sub>3</sub>, 図5.3, C)。

フロモ銅(II)錯イオンによるテトラヒドロチオフェンの抽出機構の概要を前ページに要約した。

#### 5.4 結言

フロモ銅(II)錯イオンを用いて、種々のタイプの硫黄化合物の抽出反応を行なった結果、テトラヒドロチオフェン > ジエチルサルファイド > チオフェンの順に、抽出反応性および抽出速度が増大することがわかった。しかし、抽出錯体の水相における存在状態は硫黄化合物の種類によって変化し、反応性の大きい硫黄化合物ほど、固体生成反応を促進した。なお、いずれの硫黄化合物においても、抽出錯体中の銅イオンは2価から1価に還元される、銅(II)イオンの還元剤として臭化物イオンが作用していることがわかった。本抽出系における種

々のタイプの硫黄化合物の反応性および抽出錯体の存在状態の相違は、それぞれの硫黄化合物が銅イオンと結合するさい、銅(II)イオンをより還元されやすい状態にする能力の相違から説明できることがわかった。

### 引用文献

- 1) G.F.Smith , D.H.Wilkins , Anal. Chem., 25 , 510 (1953).
- 2) L.C.King , G.K.Ostrum , J.Org.Chem., 29 , 3459 (1964).