

氏 名	レ ティ ハン クエン LE THI HANH QUYEN
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 1829 号
学位授与の日付	平成 9 年 3 月 24 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	理学研究科化学専攻
学位論文題目	MOLECULAR DESIGN OF CHELATING LIGANDS WITH HIGHLY SELECTIVE RECOGNITION AND SEPARATION FUNCTION FOR METAL IONS (金属イオンに対して高選択的な認識, 分離機能を有する配位子の 分子設計)
論文調査委員	(主 査) 教授 松井正和 教授 大野惇吉 助教授 梅谷重夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

選択的錯生成系の構築は、分離・分析化学のみならず、地球化学、環境化学における物質の動態、膜輸送などの生体内反応を理解する上で重要であり、さらに希元素や核関連物質の分離精製システム、新機能性医薬の開発など広範な科学技術の基礎となっている。従って、金属イオンと選択的に錯生成する有機リガンドの機能解析、それに基づく基礎研究は非常に重要である。本論文では、 $\beta$ -ジケトン類による金属イオンの溶媒抽出データより、 $\beta$ -ジケトン類の二つの配位酸素間距離 (bite size)、構造的硬さ、及び錯体内での配位子間接触 (interligand contact) が金属イオンに対する選択性に大きな影響を与えることを見出し、これらの知見に基づき金属イオンに対して高選択的な認識、分離機能を有する配位子の分子設計を行った。

ベンゾイルトリフルオロアセトン (BFA) の  $\alpha$  位にメチル基を導入し、MBFA が得られ、この置換基と二つの末端基との立体的反発によって O-O 間距離を制御することができる。半経験的分子軌道法 (MNDO/H) の計算により、BFA と MBFA の O-O 間距離はそれぞれ 2.51, 2.46 Å であり、また、75% ジオキサン-水中での pKa はそれぞれ 8.10, 10.36 であった。希土類金属イオンにおいては MBFA の分離能は BFA のそれよりはるかに優れていた。配位子の酸素間距離は短いほど分子内水素結合が強まり、pKa 値の増大とともに抽出性が低下するが選択性は向上した。

次に、 $\alpha$  位にフェニル基を有する  $\alpha$ -フェニルアセチルアセトン (PhAA)、 $\alpha$ -フェニルベンゾイルアセトン (PhBA) による 13 族の  $Al^{3+}$ 、 $In^{3+}$  の抽出挙動を検討したところ、 $Al^{3+}$  は良く抽出されるが  $In^{3+}$  は同じ pH 範囲で全く抽出されなかった。 $In^{3+}$  の  $\beta$ -ジケトン錯体の酸素間距離は約 2.90 Å で、他の金属錯体に比べて非常に長く、 $\alpha$  位に置換基を有する rigid な  $\beta$ -ジケトン類では、そのようなコンホメーションをとるために大きなエネルギーが必要であり、そのために  $In^{3+}$  とは錯体を生成し難くなる

と考えられる。

一方、 $\text{Al}^{3+}$  の抽出では、イオン半径が非常に小さいため、錯体内での配位子間接触がみられた。 $\beta$ -ジケトン類による  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  の抽出データでは、嵩高い置換基を持つ配位子ではイオン半径の大きな  $\text{In}^{3+}$  の方がよく抽出されるという逆転がしばしばみられる。この配位子間接触は  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  の  $\beta$ -ジケトン錯体の X 線構造解析、及び Molecular Mechanics 計算で評価した。

以上の選択性を制御する因子に基づいて、13族の  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  に対して高選択的なアシルピラゾロン類を分子設計し、抽出分離機能を検討した。4位に嵩高い置換基を持つアシルピラゾロン類は、5員環構造を有するため、O-O 間距離は長いことが MNDO/H 計算で確認され、 $\text{In}^{3+}$  の抽出は妨害しない。しかし、配位子間接触のため、置換基が嵩高いほど  $\text{Al}^{3+}$  の抽出は低下し、一方、 $\text{Ga}^{3+}$  の抽出は  $\text{In}^{3+}$  と同程度であることから  $\text{Al}^{3+}$  の  $\text{In}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  からの効果的な分離が可能になった。一方、4位にピバロイル基を有する配位子では、それと3位のメチル基との立体反発により他のアシルピラゾロン類より O-O 間距離が狭く、 $\text{In}^{3+}$  の抽出は  $\text{Al}^{3+}$  の抽出に近づいた。この結果、 $\text{Ga}^{3+}$  を  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{In}^{3+}$  から定量的に抽出分離することが可能となった。

以上のように、錯体内配位子間接触、配位酸素間距離及び配位子の硬さを考慮することにより、これまでの概念では予測できないような安定度の順序で抽出性をコントロールすることができ、金属イオンを高選択的に分離できる配位子の設計が可能であることが示された。

## 論文審査の結果の要旨

金属イオンに対して高選択的に反応する配位子の開発は、従来は HSAB 理論、あるいは環状配位子においては環の大きさを考慮しながらも、試行錯誤に基づいて行われてきた。反応性(安定度)を高めるための知見は多く蓄積されてきたが、選択性を制御する因子に対する知見はほとんど無かったためである。申請者は、選択性を制御する因子として、配位原子間の距離、配位子の構造的剛直性、錯体内での配位子間接触の3つの因子が重要であることを見出し、金属イオンに対して高選択的な認識、分離機能を有する配位子の分子設計を行い、実験的に証明した。

まず、配位原子間距離を制御する方法として、 $\beta$ -ジケトン類の  $\alpha$  位に置換基を導入し、末端基との立体的反発により配位酸素間距離を短くする事に成功した。計算化学的、分光化学的手法により構造解析を行ったところ、配位酸素間距離を短くすると分子内水素結合が強くなること、その結果として酸性度が低下することを見出した。希土類金属イオンの溶媒抽出においては、低い酸性度のため抽出性は低下するが、選択性は大きく向上することが実験的に示された。

13族元素においては、イオン半径の小さい  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Ga}^{3+}$  においては錯体内での配位子間接触が、 $\text{In}^{3+}$  では配位酸素間距離が安定度に大きな影響を与えることを見つけた。以上の知見に基づき、13族元素に対して高選択的な、認識、分離機能を持つ配位子の分子設計を試み、これらを実際に合成し、予想通り上記の因子に従って抽出が行われることが確認され、高選択的な抽出分離系を確立することが出来た。この抽出性の順序は、従来の概念からは予測できないものである。

以上、本申請論文は金属イオンとの反応における選択性を支配する要因を明らかにし、高選択的な配位

子の分子設計に明確な指針を与えうるものであり、広く分子認識化学全般に寄与すると評価される。よって本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。

なお、本申請論文に報告されている研究業績を中心として、これに関連した分野について諮問した結果、合格と認めた。