

氏 名	きたのつよし 北 野 剛
学位の種類	博 士 (理 学)
学位記番号	理 博 第 2779 号
学位授与の日付	平 成 16 年 3 月 23 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	三方三座配位子ポリピラゾリルボレイトを用いる遷移金属イオンの選択的分離

論文調査委員 (主 査) 教授 宗 林 由 樹 教授 中 原 勝 教授 丸 岡 啓 二

論 文 内 容 の 要 旨

ホウ素原子にピラゾリル基が四面体型に結合したポリピラゾリルボレイト $\{[H_n(3-Rpz)_4]_n\}^-$, $n=0\sim 2$, $R=H$, Alkyl, etc) は負一価の 3 座または 2 座配位子としてはたらく。ピラゾリル基およびホウ素原子上に種々の官能基を導入することによって、配位子の電子的、立体的性質を変化させることができる。しかし、その分析化学および分離化学的研究は数少ない。本研究では、ポリピラゾリルボレイトのうち三方三座配位する可能性のある $[HB(pz)_3]^-$, $[B(pz)_4]^-$, $[HB(3-Mepz)_3]^-$, $[B(3-Mepz)_4]^-$, $[B(3-iPrpz)_4]^-$ を用いて金属イオンの溶媒抽出を検討した。金属イオンとして、2 価遷移金属 (Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd) イオンを選んだ。このとき有機相に抽出される錯体について単結晶を作成し、X 線構造解析によってその構造を明らかにした。配位子と錯体の構造に基づいて金属イオン選択性の原因を考察した。

$[HB(pz)_3]^-$ は、用いた遷移金属イオンをすべて pH2.1 以下の強酸性域で有機相に抽出した。遷移金属イオンをこれほど低い pH で抽出する配位子は他には知られていない。 $[B(pz)_4]^-$ では、Mn, Cd のような大きな金属イオンの抽出 pH が高くなった。有機相に抽出される錯体の組成はいずれの場合でも A_2M (A^- , ポリピラゾリルボレイト; M^{2+} , 金属イオン) であった。X 線構造解析によれば、 $[HB(pz)_3]^-$ は、金属イオンに対して三方に歪んだ 6 配位をとるうえで立体的に効率的である。そのために生成する錯体が安定で、低い pH から抽出されると考えられる。 $[B(pz)_4]_2M$ 錯体では、4 番目のピラゾリル基によって引き起こされる配位子内接触が、配位窒素間距離の拡大を妨げ、錯体の安定度が減少する。

$[HB(3-Mepz)_3]^-$, $[B(3-Mepz)_4]^-$ による抽出では、すべての金属イオンが $[HB(pz)_3]^-$, $[B(pz)_4]^-$ の場合と比べて高い pH から抽出された。pH 差は Cu で小さく、Fe で最も大きかった。有機相に抽出される錯体の組成は A_2M であった。X 線構造解析の結果、配位子間のメチル基間距離はメチル基の van der Waals 半径の和よりも小さかった。これは配位子間立体反発を示唆している。また、メチル基間の立体反発は Fe のスピン状態にも影響を及ぼす。 $[HB(pz)_3]_2Fe$, $[B(pz)_4]_2Fe$ は固体状態で低スピンであるが、 $[HB(3-Mepz)_3]_2Fe$, $[B(3-Mepz)_4]_2Fe$ は高スピンである。後者では、メチル基間の立体反発のため Fe と配位窒素間の距離が増加し、錯体の安定度も低下したと考えられる。

$[B(3-iPrpz)_4]^-$ は Zn と Cu のみを定量的に有機相に抽出した。有機相への抽出種はそれぞれ $[B(3-iPrpz)_4]_2Zn$, $[B(3-iPrpz)_4]CuX$ であった (X^- は pH 緩衝剤として加えた酢酸イオン)。X 線構造解析によれば、 $[B(3-iPrpz)_4]_2Zn$ の金属周囲の配置は四面体型であり、 $[B(3-iPrpz)_4]Cu(OCOCH_3)$ は正方錐型である。イソプロピル基間の大きな立体反発のため、2 つの $[B(3-iPrpz)_4]^-$ が三方三座に配位することはできない。そのため、Zn と Cu はそれぞれ四面体型、正方錐型をとると考えられる。他の金属ではこのような構造の錯体は水中で安定ではないため抽出されないと考えられる。イソプロピル基という、かさだかな官能基を導入することにより、配位子の金属イオンに対する選択性を著しく向上することに成功した。

論文審査の結果の要旨

溶媒抽出は金属イオンの分離において極めて有効な手段であり、基礎研究から工業まで広範に用いられている。溶媒抽出においては、配位子の選択が重要である。キレート配位子の錯体安定度はキレート環の大きさに支配されるが、2価の第一遷移系列金属ではIrving-Williams系列 ($Mn < Fe < Co < Ni < Cu > Zn$) に従うのが一般的である。巨大環配位子は、錯体安定度が空孔サイズに支配されるので、キレート配位子とは異なる選択性を示す。申請者は、新しい分離機能を有する配位子を探索する上で、特異な三方三座配位構造をとるポリピラゾリルボレイトに着目した。ポリピラゾリルボレイトは近年、錯体化学、生物無機化学、触媒化学などの分野で活発に利用されている配位子であるが、その分析化学、分離化学的研究はほとんど行われていなかった。

申請者は、 $[HB(pz)_3]^-$ が2価遷移金属に対してこれまで知られているうちでもっとも強力な抽出剤であることを見いだした。抽出錯体 $[HB(pz)_3]_2M$ のX線構造解析に基づき、 $[HB(pz)_3]^-$ が6配位錯体を生成するときに分子に歪みがかからない立体効率性の高い配位子であることを示した。

次に申請者は、置換基の立体効果を利用してポリピラゾリルボレイトの選択性を制御することを考え、 $[B(pz)_4]^-$ 、 $[HB(3-Mepz)_3]^-$ 、 $[B(3-Mepz)_4]^-$ 、 $[B(3-iPrpz)_4]^-$ を用いる2価遷移金属イオンの溶媒抽出を検討した。これらの配位子では、一般的に金属イオンは抽出されにくくなり、その選択性はIrving-Williams系列に従わない特殊なものとなることを見いだした。特に、 $[B(3-iPrpz)_4]^-$ はCu、Znに対して極めて選択性が高い。申請者はこれらの抽出錯体の多くについても単結晶を作成し、X線構造解析を行った。その結果、ピラゾリル基同士の配位子内立体反発、および3位の置換基による配位子間立体反発が、錯体の構造と安定度の変化を引き起こし、特異な選択性の原因となることを明らかにした。

配位子内立体反発や配位子間立体反発に基づく錯体安定度と選択性の制御は、金属イオンの分析化学において新しい概念である。従来の分離化学研究では応用が先行していたが、申請者は確固とした構造に基づく議論を導入した。さらに、 $[HB(pz)_3]^-$ や $[B(3-iPrpz)_4]^-$ は、分析化学の実用的な立場からも非常に興味深い配位子である。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値あるものと認める。また、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。