

氏 名	倉 橋 健 介
学位(専攻分野)	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	理 博 第 3273 号
学位授与の日付	平 成 20 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	環状配位子の金属イオンに対する特異的錯形成反応を利用した抽出分離系の研究

論文調査委員 (主 査) 梅 谷 重 夫 准教授 教 授 宗 林 由 樹 教 授 中 原 勝

論 文 内 容 の 要 旨

溶媒抽出法は互いに混じり合わない溶媒間での物質の分配を利用した物質の分離法であり、その抽出能、選択性の向上は最も重要な課題の1つである。キレート配位子を用いた金属イオンの抽出系では、抽出の選択性は主にキレート配位子と金属イオンが作る錯体の安定度に依存し、一般には電荷密度の高い金属イオンに対して抽出が良くなることが知られている。一方、金属イオンと錯体を作る化合物としてクラウンエーテルのような環状配位子が知られている。これらは内部に親水性の内孔を持ちそこに金属イオンを取り込むが、その錯体の安定度は内孔と金属イオンのサイズ適合性に影響を受ける。このように、キレート配位子と環状配位子の金属イオンに対する選択性は互いに異なる因子に影響を受ける。そのため、この2つを同時に用いることで、これまでとは異なる選択性や優れた抽出能を持つ金属イオンの溶媒抽出系を設計することが期待される。

申請者はこのような試みとして側鎖に環状配位子を有する新奇キレート配位子の開発と、環状配位子をイオン選択性マスキング試薬として用いたキレート配位子による抽出系の開発という2種類の手法を試みた。

アシルピラゾロンの側鎖にaza-15-crown-5を有する新奇キレート配位子HPMP-A15C、およびaza-18-crown-6を有するHPMP-A18C6を合成し、2価金属イオン Mn^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Pb^{2+} の溶媒抽出を行った。また比較として、benzo-15-crown-5 ether (B15C5)、benzo-18-crown-6 ether (B18C6)を協同効果試薬として有機相に加え、クラウンエーテル部位を持たないキレート配位子1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-5-pyrazolone (HPMBP)による抽出を行った。 $pH_{1/2}$ による比較を行ったところ、HPMBPと比べ、HPMP-A15C5では抽出は減少、HPMP-A18C6では抽出が増大し、その差の絶対値はB15C5やB18C6による協同抽出の時より大きくなることが分かった。また、配位子濃度やpHに対する分配比の関係から、これらの配位子では抽出錯体の組成比がHPMBPとは異なることが示された。

Zn^{2+} と Cd^{2+} のキレート配位子による抽出系に、水溶性の環状配位子diza-15-crown-5 ether (DA15C5)、diza-18-crown-6 ether (DA18C6)、cryptand [2.2.1] (CR221)、cryptand [2.2.2] (CR222)をマスキング剤として加え抽出挙動の変化を観察した。環状配位子を水相に共存させた場合、 Cd^{2+} の抽出は大きく減少した。一方、 Zn^{2+} の抽出はほとんど変化しなかった。そのため、これらの環状配位子をマスキング剤として用いることで Zn^{2+} と Cd^{2+} の分離を促進し、特にCR221を用いることで1回の操作でこれらを完全に分離することが可能であると分かった。

Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} のキレート配位子による抽出系に、同様にDA15C5、DA18C6、CR221、CR222を加え、抽出挙動の変化を観察した。環状配位子を加えることで、 Al^{3+} 、 Ga^{3+} の分配比は減少したが、 In^{3+} はほとんど変化せず、これらの環状配位子をマスキング剤として用いても分離は促進されないことが分かった。分配比の減少から錯生成定数の算出を行ったところ、 $Ga^{3+} > Al^{3+} > In^{3+}$ となった。これは、環状配位子の内孔と金属イオンのサイズ適合性からでは説明できない。 Al^{3+} 、 Ga^{3+} の水相中における強い水和が、錯生成に影響している可能性がある。

論文審査の結果の要旨

金属イオンに対して高選択的な認識・分離系の開発は、分離、分析化学の分野のみならず、湿式精練、核燃料の再処理等の工業的規模の分離、濃縮においても重要な課題である。主要な分離法である溶媒抽出法は、選択性の面では不十分な点が多く、より高選択的な金属イオン認識・分離機能を有する配位子、それを有効に利用できる系の開発が求められている。申請者は環状配位子が金属イオンに対してキレート配位子と異なる特異的な錯生成をすることに注目し、環状配位子を利用した選択的、効率的な抽出分離系の研究を行った。

申請者は、キレート抽出試薬に大環状配位子を結合した新奇配位子を設計、開発した。キレート配位子部位と大環状配位子部位は、金属イオンに対して異なる選択性を有し、さらに両部位が一分子内に化学結合されていることから、協奏的にユニークな反応性、選択性の発現が期待される。設計、合成した新奇配位子による2価金属イオンの溶媒抽出を平衡論的に調べた。キレート配位子と水に不溶な環状配位子でも協同効果は見られたが、その効果は本研究での新奇配位子に比べて小さく、どの金属イオンにおいても大きな差は無かった。新奇配位子では分子内に環状配位子を有するため、その効果は比較的大きく、金属イオンに対しても一定の特異性が見られた。結果として、従来のキレート配位子とは異なるユニークな抽出性が見られた。

申請者は、環状配位子をイオンサイズ選択性マスキング試薬として利用することにより、高選択的な溶媒抽出系の構築を試みた。希土類、アルカリ土類、アルカリ金属イオンでは既に報告があるが、本研究では含窒素環状配位子を用いることによりHSAB理論における中間の硬さを有する金属イオンへの適用を可能とした。ジアザクラウンエーテル類、クリプタンド類を用いることにより同族元素である Zn^{2+} 、 Cd^{2+} の選択性を向上することが出来ることを実証した。特に3次元的な構造を有するcryptand [2.2.1]により、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} を一回の抽出操作により定量的に分離することに成功した。13族元素である Al^{3+} 、 Ga^{3+} 、 In^{3+} にも適用し、水相中での錯生成定数が得られた。

本研究では、環状配位子の特異的錯生成反応を利用して、新奇配位子の分子設計、選択的溶媒抽出系の設計を試みたものであり、特異的な抽出試薬、高選択的なマスキング効果において成果を得ることが出来た。

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。