

氏名・(本籍)	若 林 俊 樹
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	理 第 2 1 7 号
学位授与年月日	昭和43年11月20日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
最終学歴	昭和38年3月 東北大学大学院理学研究科修士課程化学専攻修了
学位論文題目	キレート系溶媒抽出へ溶解度パラメーターの理論 を応用する試み
論文審査委員	(主査) 教授塩川孝信 教授田中信行 教授小泉正夫

論 文 目 次

第一章	緒 論
第二章	β -ジケトンの液-液分配平衡へ正則溶液の理論を応用する試み
第三章	オキシンの液-液分配平衡へ正則溶液の理論を応用する試み
第四章	β -ジケトンとその金属錯体の分配との相関関係
第五章	混合溶媒系における β -ジケトンとそのスカンジウム(III)錯体の分配
第六章	テノイルトリフルオロアセトンのアルコール溶媒系における分配と溶解度パラメーターの間の規則性
第七章	ケトン溶媒系におけるテノイルトリフルオロアセトンとそのスカンジウム(III)錯体の液-液分配平衡
第八章	結 論

論文内容要旨

第一章 緒 論

ある分子種が、二液相間で分配平衡に達する場合、その分配係数がどのような物理化学的要因によって決定されるかという問題は、溶媒抽出の分野で重要な意味をもっているにもかかわらず、ほとんど系統的な研究対象として取りあげられてこなかった。このことは溶媒抽出に関する極めて豊富な研究がなされてきたことを考えると注目に値する事実であると言えよう。

この事情は、一つには、金属イオンの分配平衡においては、両相で複雑な平衡関係が存在しており、現在盛に研究されている段階にあるということ、もう一つには溶液論の発展にもかかわらず、溶液の種類多様性および液体の構造の複雑さなどのために、その成果を溶媒抽出の分野で興味あるような複雑な系へ適用するには、まだ大きな隔りがあるということ、とくに、非電解質水溶液の定量的な理論が提出されていないということによるものであろう。

一方、Hildebrandによって展開されてきた溶解度パラメーターの理論は、一方で液体構造についての具体的なモデルを欠き、理論としての厳密さにおいて他の理論に及ばないという面をもってはいるが、他方、溶解度パラメーターという溶媒の特性を表わす半経験的な量を導入することによって広範な溶液の諸問題への応用性を備えているという点で、すぐれた理論であることが明らかにされている。

本研究は、溶媒の物理化学的性質が、抽出される分子種の分配を、どのように支配するかを明らかにする第一歩として、キレート系の抽出に溶解度パラメーターの理論を応用し、その適用性と限界を明らかにしようとするものである。

第二章 β -ジケトンの液-液分配平衡に正則溶液の理論を応用する試み

分配に与かる分子種が、両相において正則溶液を構成するものと仮定して、分配係数を与える二つの式を導出した。

四つの β -ジケトンの炭化水素および簡単なハロゲン化炭化水素（いわゆる不活性溶媒）と水溶液の間の25°Cにおける分配係数を決定し、式の有効性を検討した。その結果、正則溶液として扱うことのできない水溶液に対しても、水の溶解度パラメーターとして適切な経験値を選ぶことによって分配係数が、定量的に説明されることを明らかにした。

第三章 オキシンの液-液分配平衡に正則溶液の理論を適用する試み

第二章で得た式が、他のキレート剤に対しても有効であるかどうか、また水の溶解度パラメーターとして得られる経験値の意味を考察するために、オキシンの不活性溶媒-水溶液間の分配平衡を研究した。

オキシンの分配係数から、前章でえられた式を用いてオキシンの分子容、オキシンおよび水の溶解度パラメーターを求め、これらの値を用いることによって分配係数が定量的に再現されること、求められた分子容は、実測値とよく一致することを確めた。水に対して得られたパラメーターは、この系では前章での値より若干大きな値であるが、それぞれオキシンおよびアセチルアセトンの水への溶解度を可成り正確に与えること、および水の活動度の分配係数に与える影響を検討することによって、式を充すための単なるパラメーターではなく、水と問題の分子種との相互作用を反映するものであることを結論した。

またオキシンのメチル置換体についても同様の扱いが可能であることを示した。

第四章 β -ジケトンとその金属錯体の分配比との相関関係

β -ジケトンの Sc (III) 錯体および Cu (II) 錯体の不活性溶媒と水溶液間の分配平衡を研究し、 β -ジケトンの分配比との間に

$$\log D_M = n \log D_\beta + C$$

という関係の成立することを明らかにした。ここに D_β 、 D_M はそれぞれキレート剤および金属錯体の分配比であり、 C は定数である。 n は金属イオンに配位したキレート分子の数に近い値で Sc(III) に対しては約 3、Cu (II) に対しては約 2 である。この関係は、第二章で得られた式により、キレート剤と抽出される金属錯体の溶解度パラメーターが等しいという仮定のもとに両者の分子容の比が n になるものとして説明されることを示した。

第五章 混合溶媒系における β -ジケトンとその Sc (III) 錯体の分配

二種類の不活性溶媒の混合系について、 β -ジケトンおよび Sc (III) 錯体の分配平衡を研究し、二種類の非極性溶媒あるいは、極性の小さい溶媒を混合した場合は、正則溶液の理論によって定量的に扱えることを示した。

また、いわゆる協調効果が二種類の溶媒を混合した場合に表われる条件を明らかにし、極性溶媒分子の配向状態が、溶質-溶媒の相互作用に影響する結果であると推論した。

さらにキレート剤の分配比と金属キレートの分配比の間には、前章で明らかにした関係が、協調効果の表われる系においても成立しており、したがって金属キレートの場合にはキレート剤の場合に比べて協調効果が一層大きいことを示した。これらのことから、両者の分配比の間に成立する相関関係は、金属キレート中の配位子が配位していない場合と類似の仕方溶媒と相互作用することによるものであると推論した。

第六章 テノイルトリフルオロアセトン (TTA) のアルコール溶媒系における分配と溶媒の溶解度パラメーターの間の規則性

これまでの、すべて不活性溶媒系のみを扱ってきたが、一般に含酸素溶媒は、キレート系の抽出

の際にも有用な場合のあることが知られている。そこで含酸素溶媒についても、溶媒の物理化学的性質との関連において、分配平衡を研究することが必要と考えられる。含酸素溶媒は不活性溶媒に比べて、溶媒分子間の相互作用が大きく、また水との相互溶解度の大きいことなどが特徴であり、このような系において溶媒の溶解度パラメーターがどの程度まで有効であるかを検討することは興味ある問題と考えられる。そこで水素結合をもった会合性液体であるアルコール溶媒系について TTA の分配平衡を研究した。

アルコール相において、TTA はエノール \rightleftharpoons ケト \rightleftharpoons ケト水和物の平衡関係にありこの点でまず不活性溶媒系と区別される。NMRスペクトルの測定によってアルコール相でのエノール濃度を求め、エノール型 TTA の分配係数を決定した。第二章で導びいた式を用いて解析すると、定性的にはアルコールの溶解度パラメーターと分配係数との間に予想される規則性が成立するが、TTA の分子容として得られる値は不活性溶媒系で得られた値より約10%小さく、また全体としてアルコールの溶解度パラメーターから予想される分配比より小さいという結果が得られた。このことは水との相互溶解度の影響ということの他に、アルコールの会合状態が大きく作用していることによるものと考えられる。

第七章 ケトン溶媒系におけるテノイルトリフルオロアセトンおよびその Sc(III) 錯体の分配

ケトン溶解系においても、第六章で示したと同様に、TTA は有機相でケト水和物と共存し、エノール型は50%以下しか存在しない。エステル系の場合も考慮すると、これは一般に含酸素溶媒に通ずる特徴である。ケトンの場合、不活性溶媒系に比べて TTA の見かけの分配係数は2~3程度大きい、ケトおよびケト水和物がエノールと共存することに主な原因があると考えられる。

溶解度パラメーターとの間には、予想される規則性が見られるが、前章と同様に、定性的な関連にとどまっている。

Sc(III) 錯体の分配比と TTA の分配比の間には、第四、第五章で示した関係が同様に成立することを確認した。

第八章 結 論

以上の検討にもとづいて、つぎの諸点を指摘することができる。

- 1) 不活性溶媒系、ケトンおよびアルコール溶媒系のおのおのについて、少なくとも個々の系に対しては、分配係数を、溶媒の溶解度パラメーターに関連づけることが可能である。
- 2) 水の熱力学的パラメーターは、25°Cで23.8 (cal/cc)^{1/2}である。水の凝集エネルギーへの配向効果の大きい寄与を考慮すると、この値は、水の濃度が非常に小さくかつ他の分子と特殊な相互作用をもたない系（たとえば飽和炭化水素中の水）では有効と考えられるが、水を主体とする溶液や水分子と強い相互作用をもつ系に対しては妥当ではない。水のパラメーターを経験的に定

めるのはこの点を補正する操作であると考えられる。同一の官能基をもった同族体に関しては、水のパラメーターを経験的に定めることは有効であり、物理的な意味をもつものと考えられる。

3) これまでにとりあげられてきたすべての溶媒系を通じてキレート剤と金属キレートの分配比との間に、相関関係が成立することが明らかとなった。このことは、第五章での推論から予想されることであるが、錯体が強く溶媒和される場合や、有機相においてキレート剤との間に附加錯体を生成するような場合を除くと、一般に成立するものと期待される。

参 考 論 文

- Regularity on the Distribution of Scandium Chelate in TTA-Alcohol System
N. Suzuki, K. Akiba, T. Kanno, T. Wakabayashi and K. Takaizumi
J. Inorg. Nucl. Chem., 30, (1968) in printing

論文審査結果の要旨

化学的分離法として基礎実験あるいは実用的操作として重要な役割を果たしている溶媒抽出法において、ある分子種が二液相間で分配平衡に達する場合、その分配係数がどのような物理化学的要因によって決定されるかという問題は、最も重要な意味をもっているにもかかわらず未だ解明されていない。

著者はそこで、Hildebrand によって展開されてきた溶解度パラメーターの理論が溶解度パラメーターという溶媒の特性を表わす半経験的な量を導入することによって、この分野への応用が可能であると考え、その第一歩として単純な系であるキレート系の溶媒抽出にこの理論を応用し、その適用性と限界を明かにしたものである。

まず、 β -ジケトンの液-液分配平衡について分配に与かる分子種が両相において正則溶液を構成するものと仮定して、分配係数を与える2つの式を導き出し、炭化水素などの溶媒の系において水の溶解度パラメーターとして適当な経験値を選ぶことによって分配係数が定量的に説明されることを明かにした。更にオキシンの液-液分配平衡、 β -ジケトンとの金属錯体の分配比との関係および混合溶媒系における β -ジケトンとそのSc(III)錯体の分配などについて同様な考え方によって定量的な理解を与えた。更に不活性溶媒に限らず含酸素溶媒すなわちアルコール及びケトン溶媒系への適用を試みその特殊な問題点を明かにした。総合して溶媒抽出分離法において重要な因子であるキレート剤と金属キレートの分配比との間の相関々係を単純な系においてではあるが物理化学的に定量的に理解することを可能にし、更に複雑な系への適用性に希望を与えている。以上は極めて独創的な試みであり得られた成果は今後この分野の研究の発展に大きな寄与をなすものである。よって若林俊樹提出の論文は博士学位論文として合格と認めた。