

氏名・(本籍)	かつ 勝	た 田	しょう 正	いち 一
学位の種類	博 士 (理 学)			
学位記番号	理博第 1 3 1 0 号			
学位授与年月日	平成 5 年 3 月 25 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	東北大学大学院理学研究科 (博士課程) 化学専攻			
学位論文題目	金属 (II, III) イオンのキレート抽出に及ぼすフェノール類 の特異的増大効果			
論文審査委員	(主査) 教 授 鈴 木 信 男			
			教 授 荻 野	博
			教 授 伊 藤	翼

論 文 目 次

- 第 1 章 序 論
- 第 2 章 アセチルアセトンによる種々の金属イオンの抽出に及ぼす 3,5-ジクロロフェノールの効果
- 第 3 章 金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の相互作用
- 第 4 章 種々のキレート試薬による金属イオンの抽出に及ぼすフェノール類の効果
- 第 5 章 クロム酸イオンのテトラフェニルアルソニウムによるイオン対抽出に及ぼすフェノール類の効果
- 第 6 章 フェノール類による抽出増大効果の分析化学的有用性
- 第 7 章 総 括

論文内容要旨

第1章 序論

溶媒抽出法は金属イオンの分離、濃縮法として最も優れた方法の一つである。金属イオンの抽出系のうち、キレート配位子を用いて無電荷の金属キレートとして抽出するキレート抽出系は、一般に選択性が高いため分析化学的に広く利用されている。

キレート抽出における金属イオンの抽出性は、金属キレートと溶媒との特殊な相互作用によって大きな影響を受ける。配位不飽和な金属キレートと電子供与性溶媒との配位結合による相互作用はよく知られており、実際にリン酸トリブチルなどの中性配位子による協同効果として抽出に利用されている。協同効果は金属キレートの中心金属に疎水的な中性配位子が付加配位することによって金属イオンの抽出が増大する現象である。一方、当研究室で行われてきた金属キレートの液-液分配係数に関する溶液論的研究は、キレートが水やクロロホルムのようなプロトン供与性溶媒とも特殊な相互作用をすることを示唆した。しかし、このような金属キレートとプロトン供与体の相互作用はこれまでのキレート抽出の研究において全く注目されておらず、またこの相互作用自身もあまり研究されていない。

本研究では、キレート抽出の新しい可能性を開拓するため、金属イオンのキレート抽出に対して強いプロトン供与体であるフェノール類が及ぼす効果を調べる。また、平衡解析によって、この抽出系における金属キレートとフェノール類の相互作用を定量的かつ系統的に評価し、この相互作用を支配する因子を解明する。

第2章 アセチルアセトンによる種々の金属イオンの抽出に及ぼす3,5-ジクロロフェノールの効果

キレート抽出試薬として最も基本的なアセチルアセトン (Hacac) による Be (II), Sc (III), Fe (III), Cu (II), Zn (II) の抽出に対し、3,5-ジクロロフェノール (3,5-DCP) が及ぼす効果を調べた。金属イオンは放射性同位体でラベルし、希薄濃度の金属イオンの有機相/水相間の分配比を放射能の測定によって正確に求めた。

いずれの金属イオンの場合も、Hacac のみによる抽出よりも Hacac と 3,5-DCP による抽出のほうが大きな分配比を与えることが見出された。特に Fe (III) の分配比は 0.05 mol dm^{-3} の 3,5-DCP の添加 (有機相:ヘプタン) によって 2000 倍も増大した。Be (II), Sc (III), Fe (III) の Hacac による抽出はリン酸トリブチルなどの中性配位子の効果を受けない系であることから、3,5-DCP の効果は従来の協同効果とは全く機構が異なることが示唆された。

有機相中で金属アセチルアセトナト錯体 ($M(\text{acac})_m$) と 3,5-DCP が会合体 ($M(\text{acac})_m \cdot n\text{DCP}$) を生じていると考えると金属イオン (M^{m+}) の分配比 (D) は次のように表すことができる。

$$D = D_0 (1 + \sum \beta_{a.s.s.n} [\text{DCP}]_o^n) \quad (1)$$

ここで、 D_0 は Hacac のみによる抽出における分配比、 $\beta_{\text{ass. } n}$ は有機相における会合体 $M(\text{acac})_m \cdot n\text{DCP}$ の全生成定数（会合定数）である。有機相中の 3.5-DCP の平衡濃度 $[\text{DCP}]_{\text{org}}$ を、別の実験から求めた 3.5-DCP の分配係数と有機相における 3.5-DCP と Hacac の会合定数を用いて計算し、 D/D_0 と $[\text{DCP}]_{\text{org}}$ の関係を(1)式に基づいて解析した。その結果、 $[\text{DCP}]_{\text{org}} < 0.04 \text{ mol dm}^{-3}$ の条件で二価の金属のキレートは $M(\text{acac})_2 \cdot n\text{DCP}$ ($n = 1, 2$)、三価の金属のキレートは $M(\text{acac})_3 \cdot n\text{DCP}$ ($n = 1, 2, 3$) の会合体を生じることが示され、会合定数は例えば Fe (III) について $\log \beta_{\text{ass. } 1} = 3.41$, $\log \beta_{\text{ass. } 2} = 5.97$, $\log \beta_{\text{ass. } 3} = 7.50$ (ヘプタン中 25°C) という大きな値が得られた。

Fe (III) について種々の非極性溶媒を用いて、3.5-DCP の効果を調べた結果、効果の大きさは溶媒の溶解パラメータが小さいほど大きいことがわかった。各溶媒系について求められた Fe (acac)₃ と 3.5-DCP の会合定数は正則溶液論に基づいて統一的に解釈できることが示された。

第 3 章 金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の相互作用

第 2 章で見出された抽出増大効果の原因である金属アセチルアセトナト錯体とフェノール類の相互作用についてさらに詳細な検討を行った。

一連のハロフェノール類 (ArOH) の存在下で Cr (acac)₃, Co (acac)₃, Rh (acac)₃, Pd (acac)₂ のヘプタン/水間の分配係数を測定し、平衡解析によって有機相における錯体とフェノールの会合平衡を評価した。いずれの系でも $[\text{ArOH}]_{\text{org}} < 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$ の条件で錯体とフェノール類が 1 : 1 および 1 : 2 会合体を生成することが示され、極めて大きな会合定数が求められた。調べたフェノール類の中で 3.5-DCP が最も大きな会合定数を与えた。

錯体の d-d 遷移の吸収スペクトルがフェノール類の存在下でも変化しないことから、フェノール類が錯体の中心金属とは相互作用していないことが示された。四塩化炭素中でアセチルアセトナト錯体の添加による種々のフェノール類の ¹H NMR スペクトルの変化を調べた結果、水酸基 ¹H のシグナルの著しい常磁性シフトが観察され、会合がフェノール類の水酸基と錯体の配位子（おそらく配位酸素原子）との水素結合によることが立証された。

会合定数の温度依存性に基づいて会合に伴うエンタルピー変化とエントロピー変化を評価した。例えば各錯体と 3.5-DCP の 1 : 1 会合におけるエンタルピー変化は $-(35-48) \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、水素結合としてはかなり強いことが示された。

第 2 章と本章で求めた種々の金属アセチルアセトナト錯体とハロフェノール類の会合定数に基づいて、この相互作用を支配する因子について考察した。錯体の中心金属についての会合定数の序列は、Co (III) > Rh (III) ~ Cr (III) > Fe (III) > Sc (III) > Cu (II) > Pd (II) ~ Be (II) > Zn (II) であり、錯体中の acac 配位子の数が多く、配位酸素原子間の距離が短いものほど相互作用が大きいことが見出された。これは配位酸素原子による中心金属の隠蔽が大きいほど、電氣的に陽性な中心金属とフェノールの水酸基水素原子との電氣的反発が弱められるためと推定される。また、フェノールについては水酸基の酸性度が大きく、水酸基のオルト位にかさ高いハロゲン原

子を持たないフェノールほど相互作用が大きいことがわかった。

第4章 種々のキレート試薬による金属イオンの抽出に及ぼすフェノール類の効果

種々のキレート試薬による金属イオンの抽出に対してフェノール類が及ぼす効果を検討した。

一連の β -ジケトン類によるFe(III), Cu(II), Zn(II)の抽出に対する3.5-DCPの効果調べ、第2章と同様にして抽出平衡の解析を行った。 β -ジケトナト錯体と3.5-DCPとの会合定数は、配位子のカルボニル酸素原子の近くにかさ高い置換基がなく、その酸素原子の塩基性が大きいほど大きいことがわかった。

また、8-キノリノール(Hq)によるFe(III)およびCu(II)の抽出に及ぼすフェノール類の効果を調べた。Hqの場合 β -ジケトン類よりも著しく大きい増大効果が観察され、例えば、 0.1mol dm^{-3} の3.5-DCPの添加(有機相:四塩化炭素)によってFe(III)の分配比は20万倍、Cu(II)の分配比は300倍も増大した。抽出平衡を解析した結果、例えば Feq_3 と3.5-DCPの会合定数として $\log \beta_{\text{ass},1}=3.55$, $\log \beta_{\text{ass},2}=6.00$, $\log \beta_{\text{ass},3}=8.32$ (四塩化炭素中25°C)という極めて大きな値が得られた。Hq系の大きな会合定数は酸素原子の塩基性が β -ジケトン類よりも高いことによると解釈された。他にN-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンによる抽出系でも3.5-DCPによる大きな抽出増大効果が観察され、塩基性の高い酸素原子を有するキレート配位子ならば一般的にフェノール類の効果が期待できることが示唆された。

第5章 クロム酸イオンのテトラフェニルアルソニウムによるイオン対抽出に及ぼすフェノール類の効果

キレート抽出系とならぶ重要な金属イオンの抽出系であるイオン対抽出系に及ぼすフェノール類の効果を検討するため、クロム酸イオンのテトラフェニルアルソニウム(TPA^+)によるイオン対抽出について調べた。この系でもフェノール類の著しい抽出増大効果が見出され、抽出平衡の解析から、 HCrO_4^- , TPA^+ , ArOH が1:1:1, 1:1:2, 1:1:3の組成で抽出されていることがわかった。抽出速度が水相のpHが低いほど大きいことや、スペクトル的な考察から、抽出化学種はクロム酸エステルを含む $\text{TPA}^+ \cdot \text{ArOCrO}_3^- \cdot m\text{ArOH}$ ($m=1, 2$)であり、キレート抽出系のような水素結合のみによる会合体ではないことが示唆された。

第6章 フェノール類による抽出増大効果の分析化学的有用性

キレート抽出に及ぼすフェノール類の効果を分析化学的な観点から評価した。フェノール類は金属イオンの抽出率を単に増大させるだけでなく、金属間の相互分離をも向上させることが示された。また、この効果によって、従来あまり使用されなかった抽出能の低いキレート抽出剤や有機溶媒を用いても良好な抽出率を得ることができ、試薬の選択の幅が広がることが期待される。中性配位子の協同効果と比べると、フェノール類の効果はキレートが配位飽和であるかないかに関わらず生じるので、より多くの金属イオンの抽出に適用できるという利点もある。

また、金属キレートとフェノール類の特異的相互作用は抽出以外の分離法にも適用可能である。一例として、金属β-ジケトナト錯体のミセル動電クロマトグラフィーに及ぼす3,5-DCPの効果調べた結果、フェノールがキレートの保持に大きな影響を与え、分離を向上させることが示された。

第7章 総括

フェノール類が金属イオンのキレート抽出に対して著しい増大効果を及ぼすことが見出され、その効果は有機相における金属キレートとフェノールの水素結合による会合に基づくことが示された。本抽出系は、金属イオンの抽出に水素結合を積極的に利用した初めての例であり、多くの新しい可能性を秘めている。また、抽出平衡の解析などから金属キレートとフェノール類の会合平衡が初めて定量的かつ系統的に評価され、相互作用の大きさを支配する因子が明らかにされた。

論文審査の結果の要旨

溶媒抽出法のうち金属イオンを無電荷の金属キレートとして抽出するキレート抽出系は、分析化学的関心が高く広範に研究が行われている。この系での抽出性は、金属キレートと溶媒との特殊な相互作用によって大きな影響を受け、配位不飽和な金属キレートと電子供与性溶媒との配位結合にもとづく増大効果は協同効果としてよく知られている。

本研究は、金属キレートとプロトン供与体の相互作用に注目し、強いプロトン供与体であるフェノール類をとりあげ、これらが金属イオンのキレート抽出に及ぼす効果を詳細に調べ、これらを通してキレート抽出の新しい可能性の開拓をめざしたものである。

キレート抽出試薬としてアセチルアセトンをはじめ合計8種の β -ジケトン類や8-キノリノール、N-ベンゾイル-N-フェニルヒドロキシルアミンなど種々のキレート試薬を用いる系で金属イオンの抽出に及ぼすフェノール類の効果を8種におよぶ一連のハロフェノール類について調べ、キレート試薬単独での抽出に比べフェノール類を併用する方が分配比は大きく、中には20万倍もの増大効果を示す例のあることを見いだしている。

このような増大効果は金属キレートとフェノール類との会合体の生成によるものであり、また会合がフェノール類の水酸基と錯体の配位子（おそらく配位酸素原子）との水素結合によることを明らかにし、種々の系について会合定数の値を求めている。

さらに、キレート抽出に及ぼすフェノール類の効果を分析化学的な観点から評価を行い、金属イオンの抽出率を単に増大させるだけでなく、金属間の相互分離をも向上させるなど極めて有用性の高い効果であることを指摘している。

以上のように本論文では、フェノール類が金属イオンのキレート抽出に対して著しい増大効果を及ぼすことが示されるとともに、その効果の本質について詳細な考察が行われている。本抽出系は、金属イオンの抽出に水素結合を積極的に利用した初めての例であり、多くの新しい可能性を秘めている。得られた知見は今後の溶媒抽出化学の発展に貢献するところ大である。これらの成果は著者が自立して研究活動を行うに十分な能力と高度の学識を有することを示している。よって勝田正一提出の論文は博士（理学）の学位論文として合格と認める。