

氏 名	高 柳 俊 夫
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 5 条第 1 項
研究科, 専攻の名称	東北大学大学院工学研究科 (博士課程) 材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	希土類金属イオンの高性能抽出試薬システムの 設計法に関する研究
指 導 教 官	東北大学教授 四ッ柳隆夫
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 四ッ柳隆夫 東北大学教授 石井 一 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 寶澤 光紀

論 文 内 容 要 旨

科学, 工学の分野において, 分離システムの設計は意義が大きい。希土類金属の溶媒抽出分離法においてもその設計指針が求められている。溶媒抽出分離法では, 各金属イオンに対する錯形成反応と錯体の分配現象に基づく選択性から分離係数が得られている。選択性を導き出す方法の一つの方法としてサイズ認識, 多点相互作用の利用があげられるが, イオン半径に大きな違いのない希土類金属イオンに対しては, クラウンエーテル等を用いる分離法では満足のいく成果は得られていない。従って, 希土類金属イオンの抽出分離法では, サイズ認識に大きく依存しない抽出試薬, あるいはそのシステムの開発が望まれている。また, 抽出, 分離の高機能化を実現するために, その選択性発現因子を明らかにすることが必要である。

本論文では, 溶媒抽出系による希土類金属イオンの抽出分離の高機能性の指標として, ①希土類金属イオンを酸性領域から抽出すること, ②希土類金属相互の高い分離係数を得ること, ③希土類金属イオンと遷移金属イオン類との分離を行うこと, の3点に着目した。これらの視点に基づいて, 抽出性能, 分離性能を高めるための抽出試薬の設計, 置換基の導入指針を明らかにすることを目的とした。また, この研究の過程で, 希土類金属イオンを特異的に排除する試薬を見出し, この種の難反応性試薬の設計指針に関して議論を行った。また, 近年, 抽出試薬に導入する置換基としてアルキル基が効果的であると考えられてきたが, 平衡論, 速度論的な検討を通して, アルキル基の性能を電子吸引性置換基の導入による結果と比較を行い評価を行った。システム設計として, 協同効果抽出系における選択性の発現因子を錯体化学的に検討し, 最終配位座に対する付加配位子の選

択性と分離係数との関係について検討した。また、イオン対抽出系では、プロトン濃度に対して敏感な抽出システムを提案し、分離におけるイオン対抽出の意義に関して検討を行った。この結果として、従来法を大きく上回る希土類相互の分離係数を得ることに成功した。本論文は以上の成果をまとめたもので、全編7章からなる。

第1章 序 論

本章では、溶媒抽出法による希土類金属イオンの抽出、分離における試薬設計・システム設計の背景と意義、および本論文の目的を述べた。

第2章 実験方法および解析法

本論文で共通している用いる装置、試薬、実験方法、解析法について述べた。

第3章 希土類金属イオンのルイス酸特性の制御と抽出特性

希土類金属イオンの抽出分離試薬の開発が精力的に行われているが、本章ではその設計のための方法論を確立するために、金属イオンのルイス酸特性と配位子のルイス塩基特性の観点から検討を行った。試薬系としては、多くの金属イオンと反応し、希土類金属イオンの抽出も可能である8-キノリノール/1,10-フェナントロリン系をモデルとしてとりあげ、その抽出挙動から導入する置換基の設計指針に関して検討を行った。その結果、キレート抽出系、協同効果抽出系の双方において、電子吸引性置換基を導入した酸性の高い8-キノリノールが、希土類金属イオンを酸性領域から抽出することができ、高い抽出性能を有することを示した。また、協同効果試薬である1,10-フェナントロリンに導入する置換基として、塩基性を高める置換基がその協同効果作用を高める結果を得た。上記の置換基導入の組み合わせにより、抽出性能、分離性能が向上することを明らかにした。

この設計指針を検討するために、いくつかの金属イオンの抽出挙動との比較を行ったところ、抽出挙動が置換基に依存しない金属イオンと、試薬の塩基性に従って抽出挙動が変化する金属イオンに分類された。この分類は、HSAB側に基づく金属イオンとプロトンのルイス酸特性の違いをルイス塩基である配位子が認識することに基づいて発現すると説明した。この知見から、金属イオンとプロトンのルイス酸性、抽出試薬のルイス塩基性の相互作用を考慮することで、特定の金属イオンに対する選択性を高めることが可能となる設計指針を得ることに成功した。

また、1,10-フェナントロリンを代表とする α -ジイミン類を併用する協同効果抽出系では、希土類金属イオン相互間での分離係数が向上することが知られていた。分離係数が向上する付加配位子としては α -ジイミン類に限られていたが、発現因子を錯体化学的な立場から検討を行った。その結果、配位を受けた金属イオンの最終配位座のルイス酸特性の変化（アクセプター性の低下とドナー性の増加）を付加配位子の結合特性（配位子から中心金属への σ 結合と中心金属から配位子への逆配位 π 結合）が認識して、付加錯体の生成定数に反映されると考察し、 α -ジイミン類の特異的な分離挙動を説明した。この知見から、最終配位座の反応選択性が最終的な希土類金属イオンの

分離係数を決定することを明らかにした。協同効果系における配位子系の設計指針を得た。

本章では、金属イオンのルイス酸特性の視点に基づき、抽出、分離の試薬設計、システム設計の指針を明らかにした。

第4章 希土類金属イオンを特異的に排除する抽出試薬の発見

8-キノリノール誘導体による希土類金属イオンの高機能抽出、高機能分離を対象とした研究の過程で、希土類金属イオンを広いpH領域で抽出しない5,7-ジメチル-キノリノールを見出した。他の8-キノリノール誘導体が弱酸性から中性pH領域に抽出領域を有するのに対して、この誘導体は希土類金属イオンをpH11以下の条件では全く抽出しない現象を示し、離反応性試薬である結果が得られた。この試薬は一方で、遷移金属イオン類を抽出できるので、希土類金属イオンとの分離試薬として機能する。希土類金属イオンに対する非抽出現象は、試薬の塩基性の増加に基づく抽出pH領域の塩基性側へのシフトと、推定されるpH領域における金属イオンの加水分解反応に基づいて、非線形現象として発現したと考えられる。

また、希土類金属イオンに対する非抽出特性の向上を目的として、試薬の塩基性の観点から、Hammett式を用いて5-メチル-7-*t*-ブチル誘導体を設計した。この誘導体は他の8-キノリノール誘導体と比較して高い塩基性を示すことが推察される。希土類金属イオンの抽出挙動では、試薬の塩基性に基づいて水溶液から全く抽出しない非抽出性を示した。遷移金属イオン類を抽出することが可能であるので特異性の発現を意図した設計に従う機能を示した。

本章では、希土類金属イオンに対して非抽出性を示す特異的試薬を見だし、その設計指針を得ることに成功した。

第5章 抽出平衡および抽出速度に及ぼす長鎖アルキル置換基の効果

近年、溶媒抽出の領域では、銅(II)の抽出におけるKelex-100の成功以来、長鎖アルキル基の導入に関する研究が活発に行われていた。しかしながら、その本質は試薬の疎水性増加による有機相への保持が良好になる効果に過ぎないことが見逃されている。そこで、4-アシル-5-ピラゾロン誘導体を用いる希土類金属イオンの抽出平衡、抽出速度での検討を通して、抽出系における長鎖アルキル基の評価を行った。

平衡論では、アルキル鎖の長さによらず希土類金属イオンの抽出挙動が変化しないことを示し、アルキル鎖長の変化よりも電子吸引性置換基の導入が有効であることを示した。4-アシル-5-ピラゾロン誘導体は8-キノリノール誘導体よりも酸性が高いために、低pH領域で希土類金属イオンを抽出することが可能である。また、速度論におけるアルキル基の効果を検討したところ、アルキル鎖長によらず同程度の抽出速度を示した。以上の結果から、アルキル基がこれまで考えられていたほど重要な置換基でないことを示した。抽出機構に関して議論を行い、水相内の酸解離した試薬活量が抽出速度を支配すると考える、古くから提案されていた分配反応メカニズムではなく、界面反応メカニズムで進行することを示した。酸性の高い試薬での検討を通して、抽出速度は試薬の酸解離定数に純粋に支配されていることを示した。

本章では、抽出試薬に導入する置換基として、アルキル基よりも電子吸引性置換基が抽出性能の向上に対して重要である知見を得た。今後、アルキル基は配向状態を制御する官能基として位置づけられると考察した。

第6章 高次プロトン濃度依存性試薬を用いる抽出分離特性

希土類金属イオンの抽出分離法として、イオン対抽出系が試みられてきたが、これまではプロトン濃度に対して4次の反応に限定されていた。本章では、3価のアニオンキレートを生成するカテコール誘導体を用いるイオン対抽出系について検討を行い、プロトン濃度に対して6次の抽出挙動を得た。高次の抽出反応であることから、狭いpH領域での分離が可能である。抽出平衡式、抽出定数から分離係数を求めたところ、高い分離係数が得られた。この分離係数は、工業的に用いられているジ-2-エチルヘキシルリン酸を上回る値であり、その分離機能の高さが示された。

本章では、希土類金属イオンの相互分離におけるイオン対抽出系の意義について検討し、新しい設計法を提案した。

第7章 総括

本章は本論文の総括であり、抽出試薬における置換基の導入指針、抽出システムの設計指針を明らかにした。

審 査 結 果 の 要 旨

材料化学の領域でニーズの高い希土類金属イオンの溶媒抽出分離法において、高選択性抽出試薬とそのシステムの設計指針が求められている。本論文はこれらを実現することを目的として抽出試薬とそのシステムを検討し、協同効果抽出系における選択性発現因子の解明、希土類金属イオンを特異的に排除する試薬の創製、アルキル基と電子吸引性置換基の役割、6次のプロトン濃度依存性をもつイオン対抽出系による最大の分離係数の実現、などの成果によって得られた表記のシステム設計指針をまとめたもので、前編7章からなる。

第1章は本論文の序論であり、研究の目的と意義を述べている。

第2章は本論文で用いる実験方法と解析法について述べている。

第3章では、希土類金属イオンのルイス酸特性と抽出特性の関係を、8-キノリノール/1,10-フェナントロリン系をモデルとして検討している。即ち、電子吸引性置換基の導入が酸性域からの抽出を可能とすること、協同効果試薬である1,10-フェナントロリンへの電子供与性基の導入がその抽出能力を高めることなどを明らかにして、導入置換基の組み合わせにより抽出と分離の性能を制御できることを明らかにしている。これは金属イオンのルイス酸性と抽出試薬の塩基性の制御即ち付加配位子-中心金属間の σ 結合と逆配位 π 結合のバランスが上記の効果の原因であると説明している。

第4章では、希土類金属イオンを特異的に排除する試薬、5,7-ジメチル-8-キノリノールを創製した成果を述べている。この試薬は遷移金属イオンを通常のpH領域で抽出するが、希土類金属イオンをpH11以下の条件では全く抽出せず、遷移金属イオンとの特異的分離試薬として機能する。この効果は試薬の塩基性の増加による抽出pH域の塩基性側へのシフトと、水酸化ぶつイオンのマスキング効果とによって発現する。より高い塩基性を持つ5-メチル-7-*t*-ブチル誘導体を設計してこの特性が増強されることを確認している。

第5章では、4-アシル-5-ピラゾロン誘導体を用いる希土類金属イオンの抽出平衡および速度に対する置換基の効果について検討し、長鎖アルキル置換基の本質は試薬の疎水性増加による有機相への保持と界面配向にあること、電子吸引性置換基の導入が試薬の反応性の改善により有効的であることを述べている。更に、抽出反応は、界面に配向した解離した試薬による界面反応機構で進行することを明らかにしている。

第6章では、イオン対抽出系の高次プロトン濃度依存性試薬を用いる抽出分離特性について検討し、既報のシステム中で最大の分離係数を与えるジヒドロキシナフタレン系を発見している。この系はプロトン濃度に関して6次の抽出反応であることから、狭いpH領域での分離が可能である。分離係数(対数値)Eu/Pr = 2.4, Yb/Eu = 3.3は既存の実用試薬ジエチルヘキシルリン酸を上回る値であり、高い分離機能を持つことを明らかにしている。

第7章は本論文の総括である。

以上要するに本論文では、配位子の電子的特性を制御した試薬システムを構築することにより、希土類金属イオンの抽出分離性能を制御することに成功しそのシステムの設計指針を明らかにして

いる。これらの成果は化学システムの構築によって新しい分離機能を創造する方法論に関し重要な知見を含むものであって、材料化学及び分離化学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士（工学）の学位論文として合格と認める。