



Design and Synthesis of the New Chelating Agent and Its Extraction Behavior of Soft Metal Ion

Kida, Tatsuya

(Degree)

博士 (工学)

(Date of Degree)

2011-03-25

(Date of Publication)

2011-10-03

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲5246

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1005246>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



氏 名	喜田 達也
博士の専攻分野の名称	博士（工学）
学 位 記 番 号	博い第 5246 号
学位授与の 要 件	学位規則第 5 条第 1 項該当
学位授与の 日 付	平成 23 年 3 月 25 日

【 学位論文題目 】

Design and Synthesis of the New Chelating Agent and Its Extraction Behavior of Soft Metal Ion.(新規キレート配位子の創製およびソフト金属抽出機能評価)

審 査 委 員

主 査	教 授	森 敦紀
	教 授	松山 秀人
	准教授	大谷 亨

(別紙1)

論文審査の結果の要旨

氏名	喜田達也		
論文 題目	Desing and Synthesis of the New Chelating Agent and Its Extraction Behavior of Soft Metal Ion (新規キレート配位子の創製およびソフト金属抽出機能評価)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教授	森 敦紀
	副 査	教授	松山秀人
	副 査	准教授	大谷 亨
	副 査		
	副 査		
要 旨			
本研究は、Desing and Synthesis of the New Chelating Agent and Its Extraction Behavior of Soft Metal Ion (新規キレート配位子の創製およびソフト金属抽出機能評価)と題し、英文で書かれており、序章、本論4章、および総括の計6章から構成され、新規なキレート剤の設計と合成およびそのソフト金属の抽出挙動について論じられている。第一章では研究の背景を示している。これまでに報告されてきたキレート剤によるMA/Ln分離剤に関する研究を例示するとともに、新たなTPEN型配位子を合成し、実用的MA分離剤を目的として行われている研究の報告例も紹介している。 第二章では、TPEN誘導体をNIPA (<i>N</i>-イソプロピルアクリルアミド)と共重合させたTPEN-NIPA高分子ゲルに関する研究について述べている。NIPA高分子ゲルは、温度にตอบสนองして膨潤、収縮する感温性ゲルとして機能することが知られ、温度操作によるゲルの体積変化により、金属補足能を変化させることが明らかにされている。本章では、重合官能基の数の異なるTPEN誘導体を合成し、得られたTPEN誘導体を用い、ゲル化に与える影響、および金属吸着力に与える影響を調べた。その結果、TPEN-NIPAゲル作製するためには重合官能基は3つ以上必要であることを明らかにしている。 第三章では、TPEN-NIPAゲルの重合官能基の炭素鎖長や枝分かれ構造が、温度変化やpH依存性に対して影響を及ぼすかの検討を行っている。具体的には、TPENのピリジン環4位の位置にデセニルオキシ基、プロベニルオキシ基、メタリルオキシ基、ブテニルオキシ基を有するTPEN誘導体を合成し、ゲル化や金属吸着性能におよぼす影響を調べている。その結果、ゲルの強固さはメタリルオキシ基を有するTPEN誘導体が最も良く、Cd²⁺抽出実験においては、0℃の膨潤状態でCdを吸着し、45℃の収縮状態ではCdを吸着せず、温度変化による金属イオンの吸着挙動の変化を明らかにした。第四章ではTPEN骨格のエチレンジアミン部位、N-C-C-N骨格を変化させたTPEN誘導体を合成し、ゲル化と金属吸着におよぼす効果を調べた。その結果、N,N間の原子数はソフト金属の配位に対して大きな影響を示さず、キレート機能発現ににおいて有用な意味を持たないことを明らかにし、キレート剤分子設計に対する重要な示唆を与えた。第五章では、高度にフッ素化されたTPEN誘導体を設計し、TEPNの分子骨格にフルオロアルキル基が組み込まれた疎水性TPEN誘導体を合成することで、強酸水溶液中から効率的かつ高選択的にMAを抽出することが可能な分離プロセスの達成を目指している。4種類のフルオロアルキル基をもつTPEN誘導体を合成し、そのカドミウムイオン抽出挙動を評価している。その結果、これらのTPEN誘導体は、酸性領域において既存のTPEN誘導体と比較して飛躍的に良好な抽出性能を示すことを明らかにしている。また、溶媒抽出をフルオラス溶媒を用いて行うという斬新なソフトイオン抽出についても言及し、溶媒抽出における新たな展開の方向を示している。 第六章では研究を総括している。本論文における研究の進展をまとめ、今後のキレート剤分子設計の指針を示し研究展開の方向性についての考察をおこなっている。 本論文は、新規キレート剤の分子設計と合成および、合成したキレート剤を用いるソフト金属抽出挙動について、斬新な合成方法論および抽出における興味ある性能発現と溶媒抽出手法についての新たな提案を示しているものであり、工学的な見地から価値ある集積である。よって、学位申請者の喜田達也は、博士(工学)の学位を得る資格があると認める。			

近年、環境・エネルギー問題の解決に対して原子力の果たす役割の重要性が確認され、原子力エネルギーが再び注目を集めている。原子力エネルギーの持続的利用を現実的なものとするにはウラン資源の再利用が不可欠であるが、その実現には高レベル放射性廃棄物 (HLW) の処理問題が大きな課題である。一連のHLWの処理プロセスの中で、化学的挙動の類似した3価のマイナーアクチニド (MA) とランタニド (Ln) の分離が必要となるが、実用的プロセスとなり得る分離法の開発は遅れており、現在世界的に手詰まり状態にある。本論文において、筆者は MA/Ln 分離に用いる配位子として、TPEN (*N,N,N,N*-tetrakis(2-pyridylmethyl)ethylenediamine) に注目した。TPEN は、MA と Ln のわずかなソフト性の違いを認識して、選択的に MA とのみ錯形成をすることが知られている。しかし、TPEN は水溶性であり酸性条件下では抽出能を示さないため、硝酸混合水溶液から MA を選択的に抽出する実際の HLW 分離プロセスへの適用は困難である。本論文において筆者は、これまで分離工学の分野において用いる抽出剤を精密有機合成の技量に基づいた本格的な分子設計のもと合成された優れた機能を有する新規キレート剤の開発を行うことで、実用的な分離剤の創製を試みた。

第一章では研究の背景を示した。これまでに報告されてきたキレート剤による MA/Ln 分離剤に関する研究を例示するとともに、新たな TPEN 型配位子を合成し、実用的 MA 分離剤を目的として行われている研究の報告例も紹介した。

第二章では TPEN 誘導体を NIPA (*N*-イソプロピルアクリルアミド) と共重合させた TPEN-NIPA 高分子ゲルに関する研究を行った。NIPA 高分子ゲルは、温度にตอบสนองして膨潤、収縮する感温性ゲルとして機能することが知られている。2007 年に当研究グループと共同研究を遂行している竹下らは TPEN-NIPA ゲルが温度にตอบสนองして金属を温度操作によるゲルの体積変化により、金属を補足能を変化させることに成功している。TPEN-NIPA ゲルは、TPEN の 4 つのピリジン環上の置換基に末端二重結合をもつ誘導体と NIPA との共重合により合成するが、TPEN 誘導体の分子構造と、ゲル形成や高分子ゲルの分離機能との相関関係は明らかではない。これらの機構を明らかにすることが高機能な TPEN-NIPA ゲルの分子設計を行う上で重要である。本章において筆者は、重合官能基の数の異なる TPEN 誘導体を合成した (Fig. 1)。得られた TPEN 誘導体を用い、ゲル化に与える影響、および金属吸着力に与える影響を調べた。ゲルの作製方法は Scheme 1 に示した。ゲルの作製を行った結果、TPEN-NIPA ゲル作製するためには重合官能基は 3 つ以上必要であることが分かった。金属吸着性能を測定した結果、TPEN-NIPA ゲルは重合官能基の 3 つ有する TPEN を用いたゲル 2 が最も金属吸着力が高かった。しかしながら収縮状態での金属吸着量は重合官能基を 4 つ有する TPEN 誘導体を用いて作成したゲル 1 が重合官能基 3 つ有する TPEN 誘導体を用いて作製した TPEN-NIPA ゲル 2 より金属を吸着しなかったため、温度変化により金属吸

着性能を操作するには重合官能基を4つ有する TPEN を用いたゲルが最も優れていることが分かった(Fig. 2)。

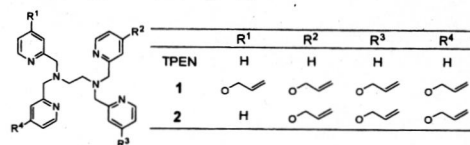
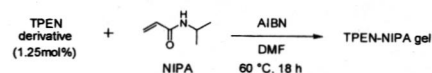


Fig.1 The structures of TPEN derivatives bearing polymerizable functional group.



Scheme 1. Copolymerization of TPEN derivatives with NIPA.

第三章では TPEN-NIPA ゲルの重合官能基の炭素鎖長や枝分かれ構造が、温度変化や pH 依存性に対して影響を及ぼすかの検討を行った。具体的には、TPEN のピリジン環4位の位置にデセニルオキシ基4、プロベニルオキシ基1、メタリルオキシ基5、ブテニルオキシ基3を有する TPEN 誘導体を合成し(Fig. 3), ゲル化や金属吸着性能におよぼす影響を調べた。ゲルの強固さは $5 > 1 \approx 3 > 4$ であった。Cd²⁺抽出実験においては、0 °C の膨潤状態で Cd を吸着し、45 °C の収縮状態では Cd を吸着せず、温度変化による金属イオン吸着脱着能を示した(Fig. 4)。1 よりも重合官能基の炭素鎖が1つ長い3では、吸着量が増加した。これは金属配位時の構造的自由度上昇、及び電子供与性の向上が Cd 吸着能に影響したと考えられる。一方、より炭素鎖長が長い4では、0 °C の吸着量は増加したが、45 °C における Cd 脱離能が低下した。これは炭素鎖が長い配位子の自由度が高く、ゲルの収縮に伴う構造変化による配位阻害の影響を受け難いためであると考えられる。ゲルの強固さが一番高い5では、最も良好な結果が得られ、酸性条件(pH 2.5)においても温度変化による高い金属吸着能を示した。

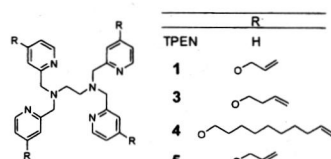
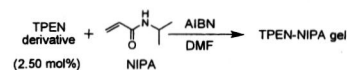


Fig.3 The structures of TPEN derivatives bearing polymerizable functional group.



Scheme 2. Copolymerization of TPEN derivatives with NIPA.

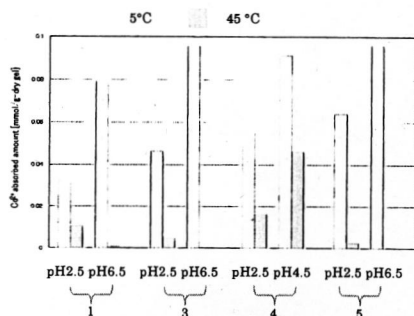


Fig. 4 Change of absorbed amount Cd²⁺ by TPEN-NIPA gel at pH2.5 and 4.5 or 6.5, at 5 °C and 45 °C.

第四章では TPEN のエチレンジアミン由来の N-C-C-N 骨格を変化させた TPEN 誘導体を合成し(Fig. 5), ゲル化と金属吸着量におよぼす効果を調べた。Fig. 6 に Cd²⁺抽出実験の結果を示す。pH 6.0 の場合は、0 °C においてはゲルが膨潤状態にあり Cd²⁺との錯体形成が容易に成され高い抽出能を示しているが、40 °C においてはゲルが収縮状態にあるため錯体形成が阻害され抽出能の低下がみられた。一方 pH 2.5 の場合は、ドナーである窒素がプロトン化しており錯体形成が困難となるため、抽出能が低下しているものの、pH 6.0 の場合と同様の温度に依存した傾向を示している。また、ジアミン由来の炭素鎖の長さの効果としては、短いものほど抽出能が高いという傾向が見受けられた。

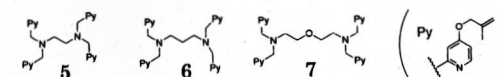
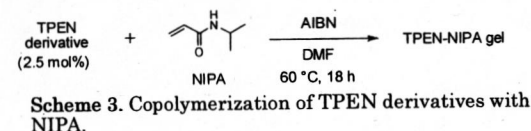


Fig.5 The structure of TPEN derivatives bearing polymerizable functional group.



Scheme 3. Copolymerization of TPEN derivatives with NIPA.

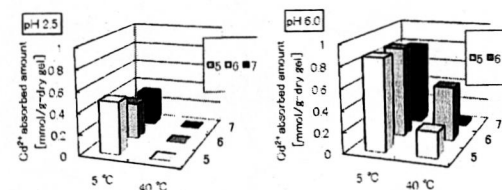


Fig.6 Change of absorbed amount of Cd²⁺ by TPEN-NIPA gel at pH 2.5 and 6.0, at 5 °C and 40 °C.

第五章では高度にフッ素化された TPEN 誘導体を設計し、TEPN の分子骨格にフルオロアルキル基が組み込まれた疎水性 TPEN 誘導体を合成することで、強酸水溶液中から効率的かつ高選択的に MA を抽出することが可能な分離プロセスの達成を目指した。F3TPEN, F4TPEN, F5TPEN, F20TPEN をそれぞれ合成し(Fig. 7), 得られた TPEN 誘導体の MA 金属分離機能の予

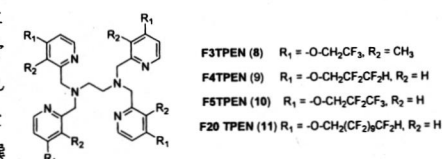


Fig.7 The structure of TPEN derivatives fluoroalkyl substituent.

備評価のために、 Cd^{2+} を用いる抽出実験を行い、機能評価した。 CHCl_3 を用いた Cd^{2+} 抽出実験において新規に合成した TPEN 誘導体は pH1.0 の酸性領域においても高い抽出性能を発揮することが確認できた (Fig. 8)。最も抽出性の高かった F5TPEN はフルオラス溶媒を用いた金属抽出を行った結果、 CHCl_3 を用いた場合と同等の抽出性能を示し、フルオラス溶媒を用いた金属抽出も可能であることが分かった (Fig. 9)。さらに本研究において合成した新規 TPEN 誘導体は $\text{Am}^{3+}/\text{Eu}^{3+}$ の分離性能を評価した結果 Am^{3+} と選択的に錯形成をすることが確認できた。

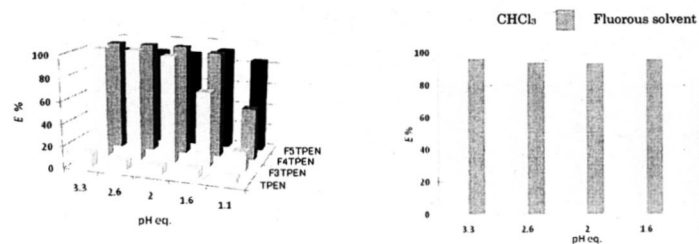


Fig.8 Extraction of Cd^{2+} ion by TPEN derivatives with chloroform.

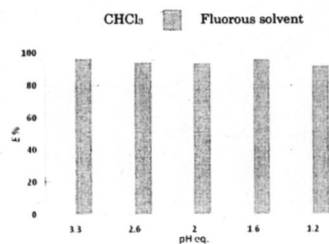


Fig.9 Extraction of Cd^{2+} ion by F5TPEN with fluororous solvent.

第六章では研究を統括した。筆者は本研究において有機合成化学の知見を基に TPEN 誘導体の分子構造の異なる多様な誘導体を設計・合成した。抽出剤としての機能を評価し、構造と機能の相関関係を調べるとともに、高い金属抽出性能を有する新規キレート剤の開発に成功した。