



# Solvent extraction studies of class b metal ions with cyclic and acyclic polythio ethers

茶山, 健二

---

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

1990-03-16

(Date of Publication)

2008-03-11

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

乙1406

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D2001406>

※ 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・(本籍) | ちや やま けん じ (大阪府)<br>茶 山 健 二   |
| 学位の種類   | 理学博士  |
| 学位記番号   | 理博ろ第18号   |
| 学位授与の要件 | 学位規則第5条第2項該当  |
| 学位授与の日付 | 平成2年3月16日   |
| 学位論文題目  | Solvent Extraction Studies of Class <i>b</i> Metal Ions<br>with Cyclic and Acyclic Polythio Ethers<br>(環状及び非環状ポリチオエーテルによるクラス <i>b</i> 金属<br>イオンの溶媒抽出に関する研究) |
| 審査委員    | 主査 教授 世 良 明<br>教授 齋 藤 篤 義 教授 岸 本 昇 三  |

### 論 文 内 容 の 要 旨

ある特定の金属に対して選択的、あるいは特異的に反応する有機試薬の開発は分析化学において重要な位置を占める。近年、大環状ポリチオエーテルが軟らかい金属であるクラス*b*金属に対して選択的に反応する試薬として注目され始めた。大環状ポリチオエーテル、いわゆるチアクラウンエーテルを溶媒抽出試薬として用いれば、アルカリ、アルカリ土類、遷移元素の共存する水溶液中よりクラス*b*金属のみを分離することが可能である。また、生成する錯陽イオンの対陰イオンとして色素陰イオンを用いれば、これらの抽出吸光度定量も可能となる。一方、チアクラウン化合物に対応する非環状ポリチオエーテルの研究は数少なく、環状化合物との比較評価はなされていない。また、これらポリチオエーテルにより高次の機能を付加した誘導体の合成は未だ例を見ない。しかしながらこれらの研究は新しい高選択性試薬を分子設計する上で重要であると考えられる。本研究では、これらの観点から従来より研究されてきたチアクラウンエーテル、1, 4, 8, 11-テトラチアシクロテトラデカン (TTCT) あるいは、13, 14-ベンゾ-1, 4, 8, 11-テトラチアシクロペンタデク-13-エン (Bz-TTCP) に対応する非環状ポリチオエーテル4種を合成するとともに、抽出吸光度定量が可能で、発色団を備えるBz-TTCP誘導体3種を合成し、種々の金属に対する溶媒抽出挙動を分析化学的に研究した。

本論文は10章よりなる。第1章の序論に続く第2章では本研究で検討した10種類の試薬の合成について述べた。この研究で、非環状テトラチオエーテルを、より少ない段階を経て合成する方法を考案した。その結果、環状テトラチオエーテルよりも容易に且つ高収率で新規非環状テトラチオエーテル3種を合成することが可能となった。一方、チアクラウンエーテルを発色団としてピクリルアミノ基

あるいはジニトロトリフルオロメチルフェニルアミノ基を修飾した今までに例のないチアクラウン化合物3種を合成した。

第3章においては、合成した試薬のうち7種のテトラチオエーテルを用い、13種類の金属イオンの溶媒抽出挙動を調べた。抽出溶媒には1,2-ジクロロエタンを、対アニオンとしてはピクリン酸イオンを用いた。その結果、これらの環状及び非環状ポリチオエーテルは、Na (I), Mg (II) のようなクラスa金属及びMn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II), Tl (I) のようなクラスab金属とは全く反応せず、Cu (I), Ag (I), Pd (II), Hg (II) などクラスb金属のみをよく抽出することが明らかとなった。また、発色団を持つチアクラウン化合物はピクリルアミノ基に解離可能なプロトン1個をもつため、抽出に必要なピクリン酸イオンのような対アニオンの存在しない水溶液中より1価のクラスb金属のみを抽出するという選択特異性が発現することが明らかとなった。

第4章では6種のニュートラルなテトラチオエーテルを用いて、クラスb金属の中でも最もよく抽出されたCu (I) の溶媒抽出挙動を研究し、抽出種の組成比及び抽出定数を決定した。非環状テトラチオエーテルのCu (I) 抽出能は環状テトラチオエーテルの抽出能を上回った。フレキシブルな構造を持つ非環状化合物は、四面体配位を好むCu (I) の配位を満足するのに有利に働くことが予想された。

第5章においては、Cu (I) と同様、テトラチオエーテルによく抽出されるAg (I) の溶媒抽出挙動を詳細に研究し、抽出錯体の組成比及び抽出定数を決定するとともに、抽出錯体の構造を解明するために、TTCTの銀錯体及び対応する非環状化合物、3, 6, 10, 13-テトラチアペンタデカン (TTAP) の銀錯体のX線構造解析を行なった。Ag (I) のイオン径はTTCTあるいはBz-TTCPの環の内孔径よりも大きいので、TTCTによるAg (I) の抽出錯体においては2個の銀イオンが2分子のTTCTにサンドイッチされた構造の二核錯陽イオンとして存在することが明らかとなった。また、Ag (I) -TTAP錯陽イオンにおいては直鎖状の2分子のTTAPに2個の銀イオンがはさまれた、二核錯陽イオンの構造が明らかとなった。いずれの場合も銀は四面体配位をとるが、銀-硫黄の平均原子間距離はAg (I) -TTAP錯体の方がAg (I) -TTCT錯体の場合より短く、錯体はより安定であると考えられる。このことがAg (I) に対する非環状テトラチオエーテルの高い抽出能に寄与すると考えられた。

第6章においては、3種類のベンゼン核をもつテトラチオエーテルを用いてPd (II) の溶媒抽出挙動を研究した。Pd (II) はベンゼン核をもつ非環状テトラチオエーテルに最も良く抽出されたが、これらの詳細な挙動を考察した結果、テトラチオエーテルが二座配位子として作用した、抽出種の組成比が1 : 2 (Pd (II) : L) なる種が1,2-ジクロロエタン中に分配されやすいことがわかった。そこで、1分子に2つのベンゼン核をもつテトラチオエーテルがPd (II) に対して高い抽出能をもつと予想され、このようなテトラチオエーテルの分子設計を試みた。

第7章では、TTCTとこれに対応するTTAPによるCu (II) の溶媒抽出挙動を対アニオンとしてヘキサニトロジフェニルアミンイオン (HNDPA<sup>-</sup>) を用いて研究した。いままでテトラチオエーテルによるCu (II) の抽出種の組成比は明らかにされていなかった。本研究では、抽出種はCuL (OH<sup>-</sup>) A<sup>-</sup>, (L : TTCT or TTAP, A<sup>-</sup> : HNDPA<sup>-</sup>) なる組成をもつことが明らかとなった。さらに算出し

た抽出定数の温度依存性より、抽出反応の自由エネルギー変化、 $\Delta G$ 、エンタルピー変化 $\Delta H$ あるいはエントロピー変化 $\Delta S$ を求めた。その結果、抽出反応の $\Delta H$ 、 $\Delta S$ の値はRorabcher らが算出した水溶液中のCu (II) とTTCT及びTTAPとの錯形成反応の $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 値を全く反映していないことがわかった。このことから、抽出における錯形成が水溶液中ではなく、水とジクロロエタンとの間の界面で起こることが予想された。

このようなテトラチオエーテルの反応性、選択性の知見をもとに微量のクラスb金属の抽出吸光度定量への応用を試みた。

第8章では、発色団を修飾したBz-TTCP誘導体がAg (I) あるいはCu (I) に対して特異的に作用することから、その抽出挙動を研究した。これらの誘導体はAg (I) あるいはCu (I) を抽出する際にイミン基のプロトンを解離し、チアクラウン部位と錯形成した金属イオンと分子内イオン対を形成する。このとき試薬の吸収スペクトルが長波長側にシフトするため吸光度定量が可能であった。

第9章では、さらに高感度な吸光度定量を可能にするため種々の対アニオンを用いて抽出を試みた。その結果、テトラプロモフェノールフタレインエチルエステルイオンを対アニオンとして、また6つの硫黄原子を環内にもつ1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサチアシクロオクタデカン (HTCO) を配位子として用いた場合に最も高感度なCu (II) の定量が可能となった。

この組合せを用い10章では銀の定量を行なった。標準鉄鋼試料中に含まれる銀の含有量を本法を用いて求めたところ、得られた値は標準値とよく一致した。

以上の研究結果より次のことが明らかとなった。すなわにポリチオエーテルの金属に対する選択性は一義的には金属と硫黄原子との親和力によるが、クラスb金属に対する選択性は、ポリチオエーテルの構造が金属イオンの好む配位の数と方向を満足するか否かによっても大きく影響を受けることがわかった。また、新しく合成した非環状ポリチオエーテルは環状ポリチオエーテルと同様の選択性を示すとともに、金属によっては環状ポリチオエーテル以上の抽出能を示すことが明らかとなった。この研究を通して個々の金属のクラスb金属に対してさらに高い選択性をもつ有機試薬を分子設計することが可能であると考えられる。さらに発色団あるいは対アニオンの機能をポリチオエーテルに付加することによりいっそう有用なポリチオエーテル誘導体を開発できるということが明らかとなった。

## 論文審査の結果の要旨

ある特定の金属に対して選択的、あるいは特異的に反応する有機試薬の開発は分析化学において重要な位置を占める。近年、大環状ポリチオエーテルが軟らかい金属であるクラスb金属に対して選択的に反応する試薬として注目され始めたが、これを溶媒抽出試薬として用いれば、アルカリ、アルカリ土類、遷移元素の共存する水溶液中よりクラスb金属のみを分離することが可能である。また、対陰イオンとして色素陰イオンを用いれば、これらの抽出吸光度定量も可能となる。一方、非環状ポリチオエーテルの研究は数少なく、環状化合物との比較評価はなされていない。また、これらにより高次の機能を付加した誘導体の合成は未だ例を見ない。しかしながらこれらの研究は新しい高選択性

試薬を分子設計する上で重要であると考えられる。本研究では、これらの観点からチアクラウンエーテル、1, 4, 8, 11-テトラチアシクロテトラデカン (TTCT) あるいは13, 14-ベンゾ-1, 4, 8, 11-テトラチアシクロペンタデク-13-エン (Bz-TTCP) に対応する非環状ポリチオエーテル4種を合成するとともに、抽出吸光度定量が可能な、発色団を備えるBz-TTCP誘導体3種を合成し、種々の金属に対する溶媒抽出挙動を分析化学的に研究した。

まず、新規非環状テトラチオエーテルの容易で且つ高収率な簡易合成法を考案した。さらに、チアクラウンエーテルに発色団としてピクリルアミノ基あるいはジニトロトリフルオロメチルフェニルアミノ基を修飾したチアクラウン化合物3種を合成した。

ついで7種のテトラチオエーテルを用い、13種類の金属イオンの溶媒抽出挙動を調べた。対アニオンとしてピクリン酸イオンを用いた場合、これらはいずれもNa (I), Mg (II) のようなクラスa金属及びMn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II), Zn (II), Tl (I) のようなクラスa b金属とは全く反応せず、Cu (I), Ag (I), Pd (II), Hg (II) などクラスb金属のみをよく抽出することが明らかとなった。また、ピクリルアミノ基を発色団として持つチアクラウン化合物は、ピクリン酸イオンのような対アニオンの存在しない水溶液中より1価のクラスb金属のみを抽出するという選択特異性が発現することが明らかとなった。

また、6種のニュートラルなテトラチオエーテルを用いて、Cu (I) の溶媒抽出種の組成比及び抽出定数を決定した。非環状テトラチオエーテルのCu (I) の抽出能は環状テトラチオエーテルの抽出能を上回った。フレキシブルな構造を持つ非環状化合物は、四面体配位を好むCu (I) の配位を満足するのに有利に働くものと考えられた。さらにAg (I) の溶媒抽出挙動を詳細に研究し、抽出錯体の組成比及び抽出定数を決定するとともに、TTCT及び3, 6, 10, 13-テトラチアペンタデカン (TTAP) の銀錯体のX線構造解析を行なった。その結果、TTCTによるAg (I) の抽出錯体においては2個の銀イオンが2分子のTTCTにサンドイッチされた構造の二核錯陽イオンとして存在すること、またAg (I) -TTAP錯陽イオンにおいては直鎖状の2分子のTTAPに2個の銀イオンがはさまれた、二核錯陽イオンの構造が明らかとなった。いずれの場合も銀は四面体配位をとるが、銀-硫黄の平均原子間距離は後者の方が前者の場合より短く錯体はより安定であり、このことがAg (I) に対する非環状テトラチオエーテルの高い抽出能に寄与すると考えられた。

また、Pd (II) はベンゼン核をもつ非環状テトラチオエーテルにより最も良く抽出されたが、これはテトラチオエーテルが二座配位子として作用した、抽出種の組成比が1 : 2 (Pd (II) : L) なる種が1, 2-ジクロロエタン中に分配されやすいからであることがわかった。

TTCTとTTAPによるCu (II) の溶媒抽出挙動を対アニオンとしてヘキサニトロジフェニルアミンイオン (HNDPA<sup>-</sup>) を用いて研究したところ、抽出種はCuL (OH<sup>-</sup>) A<sup>-</sup> (L: TTCT or TTAP, A<sup>-</sup>: HNDPA<sup>-</sup>) なる組成をもつことが明らかとなった。さらに抽出定数の温度依存性より、抽出反応の自由エネルギー変化、 $\Delta G$ 、エンタルピー変化 $\Delta H$ あるいはエントロピー変化 $\Delta S$ を求めた。その結果、抽出反応の $\Delta H$ 、 $\Delta S$ の値はRorabcherらが算出した水溶液中のCu (II) とTTCT及びTTAPとの錯形成反応の $\Delta H$ 、 $\Delta S$ 値を全く反映していないことがわかった。このことから、抽出における錯形成が水

溶液中ではなく、水とジクロロエタンとの間の界面で起こると考えられた。

Bz-TTCP誘導体のAg (I) あるいはCu (I) の特異的抽出挙動の研究から、これらの誘導体はAg (I) あるいはCu (I) を抽出する際にイミン基のプロトンを解離し、チアクラウン部位と錯形成した金属イオンと分子内イオン対を形成することが明らかとなった。この際の吸収スペクトルの長波長シフトより、吸光光度定量が可能であった。さらに種々の対アニオンを用いて抽出を試みたところ、対アニオンとしてテトラブロモフェノールフタレインエチルエステルイオンを、配位子として、1, 4, 7, 10, 13, 16-ヘキサチアシンクロオクタデカン (HTCO) を用いた場合に最も高感度なCu (II) の定量が可能であることを見いだした。

さらに、標準鉄鋼試料中に含まれる銀の含有量を同様の方法で求めたところ、得られた値は標準値とよく一致した。

以上のように、本論文では、1) ポリチオエーテルの金属に対する選択性は一義的には金属と硫黄原子との親和力によるが、クラスb金属に対する選択性は、ポリチオエーテルの構造が金属イオンの好む配位の数と方向を満足するか否かによっても大きく影響を受けること、2) 新しく合成した非環状ポリチオエーテルは環状ポリチオエーテルと同様の選択性を示すとともに、金属によっては環状ポリチオエーテル以上の抽出能を示すこと、3) 個々のクラスb金属に対してさらに高い選択性をもつ有機試薬を分子設計することが可能となったこと、さらに、4) 発色団あるいは対アニオンの機能をポリチオエーテルに付加することによりいっそう有用なポリチオエーテル誘導体を開発できるということを明らかとした。これらの結果は、分析化学、金属キレート化学の分野に極めて興味ある多くの有用な知見を加えたものと言える。

よって、学位申請者茶山健二は、理学博士の学位を得る資格があるものと認める。