

Title	Studies on Syntheses and Analytical Applications of Macrocyclic Polythiaethers
Author(s)	大植, 正敏
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="http://hdl.handle.net/11094/1853">http://hdl.handle.net/11094/1853</a>
DOI	
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	おお	うえ	まさ	とし
	大	植	正	敏
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	8856	号	
学位授与の日付	平成元年9月22日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	Studies on Syntheses and Analytical Applications of Macro-cyclic Polythiaethers (大環状ポリチアエーテルの合成とその分析化学的応用に関する研究)			
論文審査委員	(主査)			
	教授	庄野 利之		
	(副査)			
	教授	艸林 成和	教授	岡原 光男
	教授	横山 正明	教授	高椋 節夫
	教授	柳田 祥三	教授	城田 靖彦

### 論文内容の要旨

溶液中に存在する種々のイオンの中から特定イオンを選択的に分離・検出する分析化学的研究は、イオン選択性電極、抽出比色分析試薬、イオン選択性透過膜などについて、化学分野のみならず、医学あるいは環境科学の分野でも広く行われている。これらの研究は、イオンと選択的に錯形成しそれを輸送する化合物、イオノフォアの化学の発展によるところが大きい。大環状化合物、いわゆるクラウンエーテルもその一つであるが、構造上は単純な化合物であっても、アルカリ、アルカリ土類金属イオンへの選択的錯形成能は非常に優れている。しかし、クラウンエーテル環の酸素原子をイオウ原子に置き変えたチアクラウンエーテル(大環状ポリチアエーテル)のイオン選択性を検討した例は比較的少ない。大環状ポリチアエーテルに関する報告ではそのイオン捕捉能は、アルカリ、アルカリ土類金属イオンよりも、銀イオン、銅イオンなどの重金属イオンに対してまさることを示しているが、選択性は一般的に乏しい。したがって、クラウンエーテルと同様に、大環状ポリチアエーテルに高選択的錯形成能を発揮させるためにはクラウンエーテルにおける同様に、大環状ポリチアエーテルのイオウ原子の数、環の大きさなどについての分子設計が重要であると考えられる。

本論文は大環状ポリチアエーテルの合成とその分析化学的応用に関する研究の結果をまとめたもので、緒言、本文4章および結論からなっている。緒言では本研究の背景、目的および意義を明らかにしている。

第1章では、ポリ、およびビス(チアクラウンエーテル)の合成と、そのチオン捕捉能について検討している。すなわち、環の一部にベンゼン環を含み、ドナー原子として、イオウ(3~4原子)と酸素(2原子)よりなるクラウンエーテル環とビニル基をもつモノ(チアクラウンエーテル)を、ラジカル

重合し、ポリ(チアクラウンエーテル)を得ている。また、二塩基酸の両末端にチアクラウンエーテルを結合し、ビス(チアクラウンエーテル)も合成している。クロロホルム-水系で行った液-液抽出では選択的に銀イオンがポリ、およびビス(チアクラウンエーテル)によって抽出される。ポリ(チアクラウンエーテル)の方がモノ(チアクラウンエーテル)に比較して金属イオンの抽出率が高いが、これは、ポリ(チアクラウンエーテル)のチアクラウンエーテル環の隣接基効果によると考えられる。抽出された錯体の組成をモノ(チアクラウンエーテル)、およびビス(チアクラウンエーテル)誘導体について検討し、モノ(チアクラウンエーテル)に対する金属の比は1:1であり、ビス(チアクラウンエーテル)についてのそれは化合物種により1:1と、2:1(クラウンエーテル環/金属)の両者が存在することを明らかにしている。

第2章では、実試料からの銀イオンの液-液抽出を第1章で述べたチアクラウン誘導体を用いて行った結果をまとめている。銀イオン抽出の際の対イオンとしてピクリン酸を用いたが、その量は銀イオンに対して10倍モル必要であることがわかった。銀イオンの分析に妨害が予測される重金属イオンとの混合系について、銀イオンの抽出を試みたが、水銀(II)イオン以外の妨害はほとんど認められない。実試料として用いた銅鉱石は銅イオンに対して約5000分の1の銀イオンしか含まれていなかったが2回の抽出により約80%の銀イオンの抽出に成功している。

第3章では、ベンゾチアクラウンエーテルとエオシンを用いて極微量銀イオンの抽出蛍光光度定量を検討している。検討したチアクラウンエーテルはベンゾトリチア-15-クラウン-5と1章のポリ(チアクラウンエーテル)である。イオン対抽出系の溶媒としてジクロロメタン、クロロホルム、あるいは1,2-ジクロロエタンを検討したところ、ジクロロメタン系が銀イオンをよく抽出し空試験との蛍光強度の差が大きく、再現性も良い。励起および蛍光スペクトルはそれぞれ励起極大波長536nmと、蛍光極大波長558nmを示した。相対蛍光強度とpH依存性を検討した結果、フルオレセインがモノアニオン型として存在するpH8.0~9.0で最も蛍光強度が強かった。これは、銀イオン(I)とフルオレセインがイオン対となって抽出されていることを示唆するものである。この測定法では、検出限界が数ppbであった。また、アルカリ、アルカリ土類、重金属イオンの妨害を検討したところ、水銀(II)イオンの妨害が比較的大きいことが認められたが、銀イオンの10倍量の水銀イオン(II)が存在しても測定は可能であった。河川水に銀イオンを混入した人工試料を作成し、本法により銀イオン定量を行った。試料中の2~10ppbの銀イオンは、相対標準偏差5.0%以内で定量可能であり、この方法は、微量銀イオンの定量法として優れている。

第4章では、脂溶性基を有するモノチアクラウンエーテルをニュートラルキャリアとする銀イオン選択性高分子膜電極について検討している。使用したクラウンエーテルは、ドデシル-モノチア-16-クラウン-5およびその誘導体である。ドデシル-モノチア-16-クラウン-5をニュートラルキャリアとした場合、銀イオン測定、および選択係数測定時における電位の安定性は測定を繰り返すごとに上昇した。選択係数は電極膜の可塑剤の種類に依存し、ニトロフェニルオクチルエーテルが良好であったが、測定域が狭く、ジオクチルフタレートは総合的に優れた結果を示した。また、この電極での測定可能pH領域は2.0~6.5であった。応用とした銀イオンの電位差滴定と、人工試料中の銀イオン濃度定量を

行った結果、前者では、理論値と実測値が一致し、後者では、グランプロット法により銀イオン濃度  $(7.5\sim 25)\times 10^{-4}\text{M}$  で相対標準偏差3.0%以内で定量しうることを認めている。

結論では本研究で得られた主要な知見を総括している。

### 論文の審査結果の要旨

希少金属イオンの選択的捕集、濃縮、選択的分離技術ならびにそれらの高感度定量法の開発は、工業分析化学の分野において最も重要な課題となっている。本論文は新しい分析・分離試薬としての利用が期待される大環状ポリチアエーテルの開発を目的として行われた研究結果をまとめたもので、その主な成果を要約すると次のとおりである。

- (1) 酸素-イオウ混合ドナー原子よりなるチアクラウンエーテル（大環状ポリチアエーテル）を側鎖に有するポリおよびビス（チアクラウンエーテル）を合成し、これらのチアクラウンエーテルの金属イオン捕捉能がとくに銀、水銀イオンに対して選択的であることを認めている。
- (2) チアクラウンエーテルを用いる溶媒抽出法により大過剰の銅イオンが共存する系においても、銀イオンのほとんどを選択的に捕集することを可能にしている。
- (3) チアクラウンエーテル-銀イオン-エオシン系のイオン対抽出による銀イオンの蛍光定量では、2～10ppbの範囲で定量分析が可能であることを認め、この方法による河川水中などの微量銀イオンの検出法は原子吸光分析法よりも優れていることを明らかにしている。
- (4) 脂溶性基を導入したモノおよびジチアクラウンエーテルを銀イオン選択性電極のニュートラルキャリアとして合成し、これらをキャリアとする銀イオン選択性電極は銀イオンの広い活量範囲でネルンスト応答を示すことを明らかにしている。なおこの際の銀イオン電極の選択性は、水銀イオンの共存によって妨害をうけない点で従来の硫化銀を主成分とする銀イオン電極より優れたものである。

以上のように本論文は新規な有機試薬としての大環状ポリチアエーテルを合成し、これらを金属イオン特に銀イオンの高感度分析、選択的捕集、分離試薬として応用することに成功したもので、無機工業化学、工業分析化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。