

Title	Studies on Syntheses and Analytical Applications of Novel Organic Reagents Containing Nitrogen and/or Phosphorus Atoms
Author(s)	山庄司, 由子
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/36812
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【22】

氏名・(本籍)	やま しやう じ ゆう こ 山 庄 司 田 子
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 8 7 2 6 号
学位授与の日付	平成元年5月1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 Novel Organic Reagents Containing Nitrogen and/or Phosphorus Atoms (窒素およびリン原子を含む新規な有機試薬の合成とその分析化学への応用に関する研究)
論文審査委員	(主査) 教 授 庄野 利之 (副査) 教 授 足立 吟也 教 授 艸林 成和

論 文 内 容 の 要 旨

貴金属や希少金属イオンなどの選択的分離とそれらの高感度分析を目的として数多くの有機試薬が合成され、より高純度な金属の製造ならびにその品質管理のためにそれらの重要性が高まっている。

本論文はこのような観点から主として窒素およびリン原子を含む新規な有機試薬を合成し、これらを金属イオンの高感度吸光光度分析試薬、選択的捕集濃縮剤、ならびに選択的抽出剤に応用することを目的として行った研究をまとめたもので、論文は①窒素およびリン原子を含む水溶性高分子試薬を用いる吸光光度分析ならびに金属イオンの選択的捕集と②ホスフィンならびにホスフィンオキサイド誘導体による金属イオンの溶媒抽出に関する研究に大別できる。

金属イオン-有機色素-低分子界面活性剤からなる「三元錯体」の生成を利用する吸光光度分析法によって、金属イオンの定量感度が著しく向上することが見いだされ、多くの金属イオンに対する定量下限が従来の二元錯体に比較して、大きく低下することが知られている。

第1章では、低分子界面活性剤に比較して、より低濃度でミセル形成能を有する水溶性高分子界面活性剤として、ポリ(4-ビニル-N-ドデシルピリジニウムブロマイド)を合成し、これをスルホフタレン系色素と各種金属イオンとの系に応用し、定量感度が著しく向上することを明らかにしている。

第2章では、種々の金属イオンに配位能を有する水溶性高分子配位子として、ポリエチレンイミンならびにそのメチルホスホン酸誘導体を限外ろ過濃縮に応用し、低濃度の金属イオン水溶液からウランならびに遷移金属イオンの濃縮を行った結果について記述し、限外ろ過法では一定量の捕集剤当りの金属イオンの吸着量が非常に高まることを明らかにしている。

第3章では1分子中に二つの官能基を有するビス(ジフェニルホスフィニル)アルカンならびにビス

(ジオクチルホスフィニル) アルカンを合成し、それらを用いる塩酸溶液中からのガリウム(Ⅲ)ならびにモリブデン(VI)の抽出について検討し、ビスアルカン類は対応する単座配位子に比べてガリウム(Ⅲ)およびモリブデン(VI)の抽出能がはるかに優れていることを明らかにしている。

第4章では貴金属イオンの抽出剤として知られているトリフェニルホスフィンのフェニル基に電子供与性のメトキシ基を導入した一連のメトキシ置換トリアリルホスフィンを合成し、そのpKa値と金属イオンに対する抽出能がよく相関することを認め、さらにガリウム(Ⅲ)イオンはイオン対を形成して抽出されていることを明らかにしている。

第5章ではガリウム(Ⅲ)に対して優れた抽出能を有することを見いだしたトリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィンを用いる金属イオンの選択的抽出について、さらに、これとアルキルプロマイドまたはジプロモアルカン類との反応から得た第4級ホスホニウム塩を用いる金属イオンの抽出について検討した結果、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィンは塩酸溶液中で一価の負電荷を有するクロロ錯イオンを生成するFe(Ⅲ), Au(Ⅲ)ならびにGa(Ⅲ)を定量的に抽出するが、二価の負電荷を有するクロロ錯イオンを形成するPt(Ⅱ), Pd(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Ni(Ⅱ), Co(Ⅱ), Zn(Ⅱ), Cd(Ⅱ)などの金属イオンに対する抽出能は著しく低下する。一方、一分子中に二つの陽電荷を有するビスホスホニウム塩は、いずれの金属イオンに対してもモノホスホニウム塩よりも優れた抽出能を有するのみならず、二価の負電荷を有するクロロ錯イオンを形成するPd(Ⅱ)やCd(Ⅱ)イオンに対して高い抽出能を示すことを明らかにしている。

なお論文の末尾に主要な研究結果を総括し、結論を述べている。

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於て最も重要な課題となっている。

本論文は窒素およびリン原子を含む新規な有機試薬を合成し、それらを金属イオンの高感度吸光光度分析、選択的捕集ならびに選択的抽出による分離・分析に応用することを目的として行った結果をまとめたものであり、その主な成果を要約すると次の通りである。

- (1) 金属イオンの増感吸光光度定量法として金属イオン-有機色素-界面活性剤からなる三元錯体系に新しい高分子界面活性剤を導入し、希土類元素の定量に於て従来法によりはるかに高い感度と安定性を得ることに成功している。
- (2) 水溶性高分子配位子であるポリエチレンイミンおよびそのメチルホスホン酸誘導体を用いる金属イオンの限外ろ過濃縮法を開発している。
- (3) 新規に合成したビス(ホスフィンオキシサイド)のガリウム(Ⅲ)およびモリブデン(VI)イオンに対する諸性質を単座配位子であるホスフィンオキシサイドと比較検討し、ビス(ホスフィンオキシサイド)がガリウム(Ⅲ)およびモリブデン(VI)の優れた抽出剤となることを認めている。

- (4) 一連のメトキシ置換トリアリルホスフィンを合成し、これらが高い pKa 値を有することを見出し、pKa 値とこれらのホスフィン抽出剤とするガリウム(III)イオンの抽出率との間により相関のあることを見いだしている。
- (5) メトキシ置換トリアリルホスフィンおよびその第4級ホスホニウム塩を用いる溶媒抽出法による貴金属イオンおよび遷移金属イオンの選択的分離法を考案し、貴金属の分離、分析に対する多くの知見を得ている。

以上のように本論文は新規な有機試薬を合成し、これらを金属イオンの高感度分析、選択的捕集、分離試剤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。