

## C203

## 硫黄を含有するホウキ型分子による銀イオンの抽出

(佐賀大理工) ○(正)大渡啓介\*, 吉永拓央、古郷宏明、(正)川喜田英孝

## 1. 緒言

当研究室では、三脚状のホウキ型分子であるアルキルトリメチロールを基体とした抽出剤を開発してきた。ホウキ型分子は化学修飾可能な水酸基を3つ有し、比較的狭小な配位場を提供するためにサイズ認識機能が期待され、化学修飾によりC<sub>3</sub>対称性を有する三座配位子となりうるため高抽出能も期待できる。本研究では、トリメチロールデセンに硫黄を含有する種々の官能基を導入した新規抽出剤を合成し、銀の抽出挙動について検討したので報告する。

## 2. 実験

本研究のメインの抽出剤であるトリメチロールデセントリチオエーテル誘導体①は、10-ウンデセナールから1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)-9-デセンの母体合成、トシル化、プロモ化、チオエーテル導入の4段階の合成反応を経て合成した。生成物は<sup>1</sup>H-NMRとFT-IRにより目的物であることを確認した。また、②～④のアセトチオメチル誘導体などのチオエステル誘導体や⑤～⑦の硫黄を酸素に置き換えた通常のエステル誘導体についても3-6段階の反応を経て合成した。図1に構造を示す。

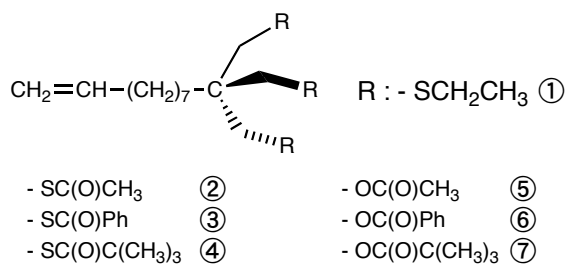


図1 本研究で合成したホウキ型分子の構造。

抽出実験は常法により行った。水相は金属濃度が0.1 mM (M=mol dm<sup>-3</sup>)の硝酸塩を含む0.1 Mの硝酸と0.1 MのHEPES緩衝液を任意に混合して水溶液のpHを調整して調製した。有機相はホウキ分子が5 mMになるようにクロロホルムに溶解して調製した。両相を4 cm<sup>3</sup>ずつ混合し、303 Kで24時間以上振盪した。相分離後、水溶液のpHをpHメーター(Orion 720A)で、平衡前後の金属濃度を原子吸光分光光度計(Shimadzu AA-6650)で定量した。また、NMRによるピークシフトの確認実験では重溶媒を用いて同様に検討した。

## 3. 結果及び考察

各ホウキ分子による銀、白金、銅、カルシウム、リチウムのpH1, 3, 5による抽出について検討したところ、①～④の硫黄を含有する抽出剤、特に①では銀に対して高い選択性を示すことが分かった。

図2に各ホウキ分子による銀イオンの抽出に及ぼすpHの影響を示す。HSAB則から予想されるように、①～④までの抽出率が高いため、硫黄原子が銀の抽出に強く関与していることが分かる。また、①よりも②～④までの抽出剤の方が抽出率が高いため、抽出にはカルボニル基も関与していると判断できる。また、②～④の抽出剤で抽出率が異なるため、配位部位の側鎖も抽出性能に関与することが分かった。

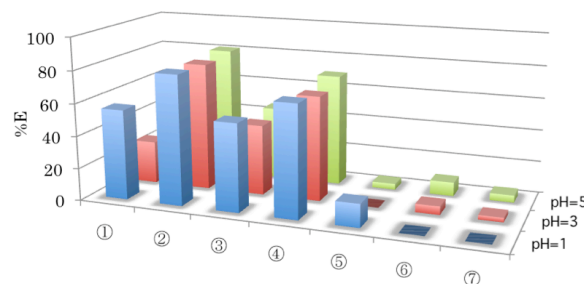


図2 各ホウキ分子によるpH1, 3, 5における銀イオンの抽出。

また、ホウキ分子による抽出剤濃度依存性の結果から、各抽出剤と銀イオンとの錯体の化学量論を明らかにした。また、銀イオンに対して高い選択性を示した①の抽出剤について、対応するモノ類縁体(ウンデセニルエチルチオエーテル)と銀錯形成後の<sup>1</sup>H-NMRのピークシフトについて比較した結果、モノ類縁体よりも①の方がシフトが大きく、モノ類縁体では官能基の寄与によるシフト、①ではそれに加えて構造的な寄与があると考えられる。すなわち、ホウキ型チオエーテルではホウキ分子のサイズ効果を活かす形で銀と錯形成していると考えられる。

\*Tel / Fax : 0952-28-8669,

E-mail : ohtok@cc.saga-u.ac.jp