

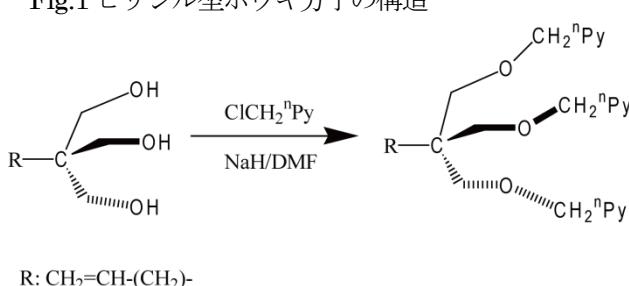
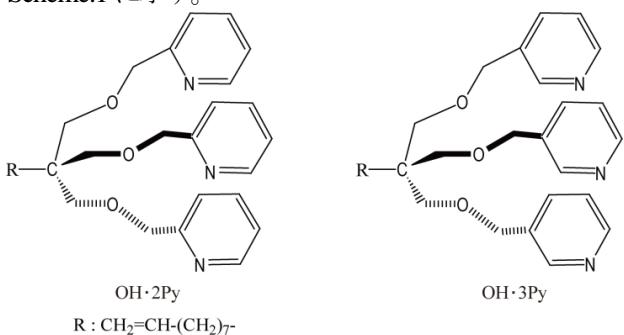
H17

ピリジル型ホウキ分子を用いた貴金属の抽出・分離

(佐賀大学)○(学)山隈龍馬、(正)大渡啓介*、(正)川喜田英孝

【緒言】 当研究室では、三脚状ホウキ分子として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。基体であるホウキ型分子の大きな特徴として、化学修飾可能な水酸基を3つ有し、化学修飾によって C_3 対称性を有する三座配位子となることができ、比較的狭小な配位場を有しているためにサイズ認識機能が期待できる。本研究では、配位基としてピリジルを用い、貴金属であるAg、Pt、Pd、Ruなどの回収を目的とした抽出実験をおこなった。

【実験操作】 本研究の抽出剤であるトリメチロールデセン誘導体の構造をFig.1に示す。これら抽出剤は、10-ウンデセナールから母体となる1,1,1-トリス(ヒドロキシメチル)-9-デセンを合成し、さらに官能基導入の2段階反応を経て合成した。生成物は¹H-NMRとFT-IRにより目的物であることを確認した。反応例の一部をScheme.1に示す。



抽出実験はバッチ法により行った。有機相はホウキ分子濃度が5 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$)となるようにクロロホルムを用いて希釈し、水相は貴金属濃度が1 mMとなるようにし、またpHは0.1M HNO₃、0.1M HEPES溶液で調整した。両相の液量を5 cm³ずつ等量混合し24時間振とう後、貴金属濃度をICP (Shimadzu ICPS-8100)によって測定した。

【結果および考察】 OH·2Pyによる貴金属の抽出実験結果をFig.3に示す。Fig.2より銀の抽出率は60%程度の抽出率であり、pH3.5において一定な値であることが分かった。ピリジル型ホウキ分子が中性な分子であることから、ピリジル基を配位基として配位によって銀を抽出していると考えられ、これは¹H-NMRの結果より支持された。他の金属と比較して、銀が最も高い抽出率を示しているのは、配位による抽出のために1つのカウンターアニオンしか必要としないことやホウキ分子末端のピリジル基とのサイズフィットによるものと考えられる。

今回の実験では、貴金属の中でも銀は高い抽出率を示しているが、Fig.2の結果からRu₃₊やPtについてもまったく抽出しないことがわかる。これは、Ru₃₊やPtの多くのカウンターアニオンを必要とするためであると考えられる。また、ホウキ分子末端に3Pyを導入した場合における貴金属の抽出実験をおこない、官能基であるピリジルの窒素の位置による抽出挙動の変化についても考察した。

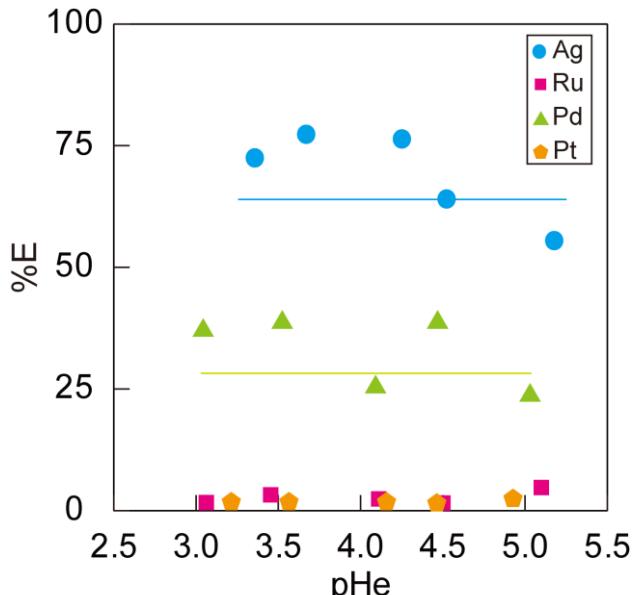


Fig.2 OH·2Pyによる貴金属抽出のpH依存性

Tel / Fax : 0952-28-8669

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