

オオムロ サトシ

氏 名	大室 智史
学 位 の 種 類	博士（工学）
学 位 記 番 号	博第1063号
学位授与の日付	平成29年3月23日
学位授与の条件	学位規則第4条第1項該当 課程博士
学 位 論 文 題 目	相間移動を利用する分離に関する基礎研究 (Fundamental Studies on Separation Utilizing Phase Transfer)

論文審査委員	主 査	教授	湯地 昭夫
		教授	大谷 肇
		准教授	高田 主岳
		教授	國仙 久雄
			(東京学芸大学)

論文内容の要旨

検出・定量などに先立って、試料溶液から目的成分を分離したり濃縮したりする前処理法として、化学種の相間移動を活用する方法が多くの実績をあげてきた。本学位論文では、3つの異なるバッチ法(液液抽出、イオン交換、固相抽出)がそれぞれ有する問題について、独自の観点で開発研究や基礎研究を展開した結果をまとめたものである。

1. 金属イオンの液液抽出では、目的に応じた抽出試薬が詳細な分子設計に基づいて開発される段階になっている。しかしながら、これらの試薬は合成プロセスが困難であるなどの問題から非常に高価である場合が多い。そこで、既に液液抽出で金属イオンの抽出例が報告されている β -ジケトンユニットを1分子内に2つ組み込んだ新規抽出剤、ヘキサン-1,6ジイル(4,4,4-トリフルオロ-3-オキソブタノエート)を合成した。この抽出剤による2価金属イオンの抽出は、 Co^{2+} や Ni^{2+} に対しては水酸基を伴うために抽出能が低下して、銅(II)を選択的に分離できることを明らかにした。(第2章)

2. 人体に有害な過塩素酸イオンの除去を目的として、新たなイオン交換樹脂や技術の開発がなされてきたが、工業的な観点が強く、化学的な観点に基づいた基礎的な情報は限定的で、最も重要な選択係数さえ、一貫した結果が得られていなかった。そこで、一連の強および弱塩基性陰イオン交換樹脂を合成し、その上で過塩素酸イオンの選択係数が開発当初から長期に渡って確定しなかった理由を明らかにすると共に、イオン選択電極を過塩素酸イオンの定量に用いることで高い信頼性を持って評価した。また樹脂内の疎水性がアニオン選択性に影響を及ぼし、樹脂内がより疎水的であるほど選択係数の差が大きくなることを明らかにした。(第3章)

3. 固相抽出に用いる ODS シリカは HPLC で固定相として用いる ODS シリカと同様にエンドキャップ処理されたものが利用されている。試薬の保持は HPLC での知見に基づいて、ODS 相への分配であると考えられてきたが、保持の詳細に関して化学的な結論は得られていなかった。そこで、極性または非極性の有機化合物を細孔経・ODS 修飾量・エンドキャップ処理の有無の異なる一連の ODS シリカへ保持させたところ、実際は「残存するシラノール基へのラングミュア型吸着も寄与すること」、「ODS 修飾率が高いと水溶液を弾くのに対して、残存シラノール基が多いと細孔内部への水溶液の浸潤が促され、より多くの ODS が実質的に活用できること」を明らかにした。

また、上記の結果を踏まえて、細孔径が 50 Å のシリカゲルをベースとする ODS シリカに含窒素 6 座配位子を担持することで、同一の試薬量でも液液分配よりも濃厚な固定相が得られることを明らかにし、2 価金属イオンに対する抽出および分離性能を維持しながら環境調和型の抽出系を構築した。(第4章)

以上の知見は、水溶液中の中性およびイオン性化学種のそれぞれの手法による分離・濃縮について、新たな知見を与え、更なる発展に大きく貢献するものと考えられる。

論文審査結果の要旨

複雑なマトリックス中の微量な成分を検出・定量するためには、試料を溶解すると共に、その試料溶液から目的成分を予め分離したり濃縮したりする前処理が極めて重要である。前処理には、当該化学種の相間移動を活用する方法が有効であり実績をあげてきたが、残された課題も多い。本学位論文では、その中の3つのバッチ法（液液分配、イオン交換、固相抽出）を取り上げ、それぞれの手法について現状の問題点を示すと共に、それらに対して独自の観点で開発研究や基礎研究を展開した結果をまとめたものである。具体的には、

1. β -ジケトン類は金属イオンの液液抽出法に古くから用いられており、その抽出性や選択性を向上させるために、環状構造を組み込んだり、脂溶性置換基を導入したりするなどの試みがなされてきた。申請者は、新たな試みとして、この官能基を一分子内に二つ組み込むと同時にトリフルオロメチル基の導入によって酸性度を向上させた抽出試薬、ヘキサン-1,6 ジイルビス(4,4,4-トリフルオロ-3-オキソブタノエート)を合成した。この試薬を2価金属イオンの液液抽出に適用した結果、類縁の試薬と比較して抽出能力が著しく高まると共に、銅(II)に対して高い選択性を発現することを見出した(文献1)。併せて、抽出平衡の解析や抽出物の質量分析の結果から、その特性の由来を議論している。

2. 陰イオン交換樹脂上での過塩素酸イオンの選択係数については、研究者によって報告値が著しく異なっていたり、交換率に対する依存性の有無について見解が分かれたりして、不明な点が多かった。申請者は、関係する4種の物質量を網羅的に測定して評価法自体を見直すことにより、その原因は極めて低い値に緩衝されている上澄み中の過塩素酸イオンの濃度を間接的に算出しているためであることを明らかにすると共に、その値を液膜型イオン選択性電極を用いる電位差測定法で直接に測定することにより、信頼性の高い値を確定すると共に、交換率依存性はないことを明らかにした。併せて、樹脂の諸特性がアニオン選択性に及ぼす効果を議論している(文献3)。

3. オクタデシルシリル化(ODS)シリカへの有機物の固相抽出について基礎的な検討を行い、「従来は試薬がODS相への分配によって保持されると考えられてきたのに対して、実際には残存するシラノール基へのラングミュア型吸着項も寄与し、低濃度ではむしろ支配的になること」、「ODS修飾率が高いと水溶液をはじくために保持に利用できないのに対して、残存シラノール基が多いとシリカゲル細孔内部への水溶液の侵入が促され、より多くのODSが実質的に活用できるために、試薬の分配性が向上すること」を明らかにした(文献4)。

また、従来はオクタデシル基の長さを考慮してODSの導入に利用されることのなかった細孔径が50Åのシリカゲルを敢えて採用することにより、高い濡れ性を有するODSシリカを合成した。この固相には残存シラノールが多いために、「含窒素6座配位子を保持させると吸着項が寄与するために、同一の試薬量で液液分配の場合よりも効果的に担持させることができ、より濃厚に試薬を含有する第二相を形成すること」、「二価遷移金属イオンに対する抽出および分離性能を維持しながら環境調和型の抽出系となること」を示した(文献2)。

以上の知見は、水溶液中の中性およびイオン性化学種の3つの手法による分離・濃縮について新たな知見を与え、今後の発展に大きく貢献するものと考えられるので、博士(工学)を授与するのに相応しいと判断される。