

氏 名（本籍）	ムンフトヤ ウルジー（モンゴル）
専攻分野の名称	博士（工学）
学 位 記 番 号	工博甲第217号
学位授与の日付	平成26年12月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工学資源学研究科（機能物質工学）
学位論文題名	シクロデキストリン及びチアカリックス[6]アレーンを骨格とする金属抽出剤の開発 (Studies on synthesis of metal extractant based on cyclodextrin and thiacalix[6]arene derivatives)
論文審査委員	(主査) 教授 濱田 文男 (副査) 教授 菅原 勝康 (副査) 教授 進藤 隆世志 (副査) 教授 柴山 敦 (副査) 教授 村上 賢治

## 論文内容の要旨

This thesis is composed of five parts, where, first chapter describes that introduction, which is consisted of section “Hybrid polymers”, “Thiacalix[n]arene derivatives” and “Metal separation Techniques for the Platinum Group Metals”. In second chapter, the author describes that “Metal extraction capability for hybrid polymers consisted of  $\beta$ -cyclodextrin and diatomite”. In third chapter, the author describes that “High selective extraction ability for platinum-group metals based on thiacalix[6]arene derivatives”. In fourth chapter, the author describes that “Metal extraction capability based on thiacalix[6]arene containing two bridging phosphate units”. In final one, it was summarized of this thesis and describes that how those compounds developed here can contribute for development industrial fields.

Cyclodextrins (CyDs) are torus-shaped cyclic oligomers of D-glucopyranose unit named  $\alpha$ -,  $\beta$ -, and  $\gamma$ - for 6, 7, and 8 units, respectively. The most interesting ability of CyDs is to exhibit inclusion with various organic molecules into the hydrophobic cavity in aqueous media and has been widely used as functional units of supramolecular and molecular recognition systems. On the other hand, diatomite is a siliceous sedimentary rock consisting principally of the fossilized diatomite skeleton and resembles opal or hydrous, silica in composition ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Diatomite's high porous structure, low density and high surface area results in a number of industrial applications such as

filtration media for various inorganic and organic chemicals, absorbents, catalyst carrier, filter and so on. In aqueous solution, diatomite shows negatively charge and possesses strong adsorption ability for positively charged species. It was reported that amorphous silica can adsorb cesium and heavy metal ions. Many chemical modified diatomite such as ferrihydrite-modified diatomite, inorganic composite diatomite by Hadjar et al, diatomite-TiO<sub>2</sub> composite for photo degradation of bisphenol-A, manganese oxide modified diatomite by Al-Degas et al, polyethylene mine modified diatomite for trapping phenol, conducting diatomite fillers by modification with polyamine and so on have been reported in originally.

Recently, J. Fraser Stoddart et al. reported that metal-organic framework based on  $\gamma$ -CyD, which means that  $\gamma$ -CyD can make a complex with metal ions. If the author can make a hybrid-polymer from diatomite and CyD that becomes the material which can adsorb metal and an organic substance simultaneously. A couple years ago, Hamada et al, have reported hybrid polymer consisted of  $\beta$ -CyD and rice husks ash, of which main component is natural amorphous silica. In that report, it was discussed the extraction ability for endocrine disruptor such as bisphenol A, not tried to study for metal ions, because it is well known that  $\beta$ -CyD can include organic substances more nearly rather than an inorganic compound in the cavity in aqueous media. In chapter two, the author discusses a metal affinity capability of hybrid polymers consisted of  $\beta$ -CyD and diatomite, which are named as polymer A, B, C, D and E. The difference of each polymer is a ratio of amount of consisting  $\beta$ -CyD and diatomite. The coating ratio of  $\beta$ -CyD polymers are decreasing from polymer A to polymer E. The extraction capability for cesium (Cs) ion by hybrid polymers,  $\beta$ -CDP and diatomite was studied. Where  $\beta$ -CDP was made from  $\beta$ -CyD, epichlorohydrine, and amorphous silica instead of diatomite. It is curiously because  $\beta$ -CDP is not containing amorphous silica, which means that amorphous silica does not work to make hybrid polymer system. The conclusion of this chapter is as follows, The metal extraction ability of hybrid polymer made from  $\beta$ -CyD and diatomite in the presence of epichlorohydrin as polymerization agent. The SEM images of obtained polymers were considered in detail, the difference in extraction ability of the obtained polymers were not able to be explained fully from a SEM images. It was shown that the most effective polymer prepared from a mixture ratio generated by 1:3 showed higher extraction ability to all metal ions. It is presumed that the hybrid polymer enters the hole of diatomite or covers diatomite, which results in holding and binding a strong structure.

In third chapter, the author describes that the metal extraction capability of thiocalix[6]arene (TC[6]A) derivatives. Thiocalix[n]arenes are composed of *p-tert*-butyl phenol rings, linked via sulfur bridges, which seem to be preferable infinite for intermolecular interaction because their bridging sulfide moieties have a high affinity toward a wide range of metal ions because of lone pair of electrons of the sulfur atom of a divalent. Because platinum group metals (PGM) solution from automotive catalyst residue contains eight rare metals (Rh, Pd, Pt, Zr, Ce, Ba, La, Y) and one base

metal (Al), *p*-*tert*-butyl-TC[6]A. *p*-*tert*-butyl TC[4]A were studied as metal extraction reagent from PGM solution. In that study, it was found that *p*-*tert*-butyl TC[6]A showed higher extraction capability than that of *p*-*tert*-butyl TC[4]A. For further Extension of the work, the author synthesized another derivatives of *p*-*tert*-butyl TC[6]A, which are 5, 11, 17, 23, 29, 35-hexa-*tert*-butyl-37, 38, 39, 40, 41, 42-hexakis[(carboxyl)methoxy]-2, 8, 14, 20, 26, 32-hexathiacalix[6]arene (TC[6]A-OCH<sub>2</sub>COOH) (**1**) and 5, 11, 17, 23, 29, 35-hexa-*tert*-butyl-37, 38, 39, 40, 41, 42-hexakis[dimethylthiocarbamoyl]-2,8, 14, 20, 26, 32-hexathiacalix[6]arene (TC[6]A-OCSN(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) (**2**). Extraction capability of metal ions from PGM solution by **1** and **2** was examined. Compound **1** shows selective extraction ability for Pd and Zr ions, which is 70 % and 91%, respectively. The extraction rates of the other metal ions were below 5%. It was shown that compound **2** indicates perfect selectivity for the Pd ion with 100% of the extraction ratio for Pd ion. It was found that extraction rates of **1** and **2** for Pd are depended on extraction time. The change of extraction ability of **1** shows the logarithmic curve and the ratio of extraction is nearly 100% after 24 h. The extraction rate of **2** was moved up linearly from 0 to 24 h. The extraction rate of **2** was saturated after 24 h. It can be said that compounds **1** and **2** were found to be useful for recycle process of rare metal industry.

In fourth chapter, the author describes that introduction of phosphate unit into TC[6]A system because it is well known that phosphorus atom shows affinity for metal ions because of lone pair of electrons. The author studied to synthesize new phosphate modified TC[6]A(**3**), which contains two bridging phosphate units. It is interesting because compound **3** shows extraction rate of 15.1% or more for Rh ion. So far, effective extraction reagent against Rh ion has not been developed almost. Is not observed a significant increase of extraction rate by time change for Rh ion but it showed that an extraction rate is 12.7% at 30 min and 22.5 % at 24 h. Also compound **3** shows high affinity for Pd, Zr, Y, and Pt with 95.8, 70.4, 67.0, and 38.8%, respectively. It can be said that compound **3** can be a promising one as an extractant for Rh.

In the last chapter, the author sums up this study and refers to the industrial application of the novel compounds developed here.

## 論文審査結果の要旨

Jean-Marie Lehn による超分子の提唱により、超分子のもつさまざまな機能性を活かすべく、精力的な研究が行われている。超分子構成ユニットとなり得るシクロデキストリン及びカリックス[n]アレーンは、優れたゲスト認識性能を有し、さらに、官能基の導入により、ホスト分子として高いゲスト分子認識性能を示す。シクロデキストリンは糖由来の環状オリゴ糖で人体に無害であり環境負荷体の吸着剤として有用であり環境浄化剤としての適応も可能である。近年の大量生産化の確立で工業用材料としても注目を集めている。一方、硫黄原子を架橋部位に有するチアカリックス[n]アレーンは、硫黄の持つ非共有電子対

の効果および、上縁部、下縁部への官能基導入を行うことによる配座形のコントロールが可能となり、特定の金属イオンへのターゲッティングが可能な金属イオン抽出剤として高い注目を集めている。

本学位論文では、シクロデキストリンと珪藻土との複合体の創製及び誘導適合型分子認識が可能な 6 量体、チアカリックス[6]アレーンの新規誘導体の合成設計による各種金属捕捉剤の可能性について検討した。その結果、新規の金属捕捉剤の開発と捕捉機構の検討及び実用化の可能性を示唆したものである。本論文では、シクロデキストリン-珪藻土ハイブリッドポリマーによるセシウムの捕捉能及び白金族金属(Platinum Group Metals, PGM))に対する金蔵捕捉について詳細に検討した。チアカリックス[6]アレーンの化学修飾により 2 種の新規誘導体及び既報の誘導体を合成し PGM に対する金属捕捉能、選択性及び抽出機構について詳細に検討した。

本論文は 5 章からなり、各章の内容は次の通りである。

第 1 章では、研究の背景および、金属捕捉に関する現状、超分子化合物の分子間相互作用として一般的に知られている効果と本論文で明らかにした金属との親和性との関係性の概要について述べている。

第 2 章では、シクロデキストリン-珪藻土ハイブリッドポリマーの合成と金属抽出能評価、金属イオンの選択的抽出効果について以下の点について明らかにした。シクロデキストリン-珪藻土の混合重量割合を変えハイブリッドポリマー化を行った。その結果、セシウムに対する効果は混合比に関係なくほぼ 100%の抽出能を示した。一方、シクロデキストリンポリマー、珪藻土の抽出は 10.81%, 36%に過ぎなかった。これらの知見から抽出機構は珪藻土表面のマイナス荷電とシクロデキストリンポリマーの生成による細孔構造が大きく寄与していることが示唆された。PGM に対しては配合比が 1:3 であるポリマーの金属捕捉能が他のポリマーより優れているが金属種により他のポリマーの抽出効率の高いものもあり選択性について結論は得られていない。抽出機構については PGM,溶液の低い pH により表面荷電は影響を受けずマイナス荷電を維持し金属抽出が可能と推論している。塩酸水溶液の添加で著しい金属抽出能の低下を確認している。

第 3 章ではカルボン酸及びカルバモイル基を導入したチアカリックス[6]アレーン誘導体の合成と PGM に対する金属抽出能及び抽出機構を解明した。カルボン酸修飾チアカリックス[6]アレーンの合成は既報に準じ行いカルバモイル基導入体と金属抽出能及び逆抽出挙動を比較した。カルボン酸修飾チアカリックス[6]アレーン錯体様式についてはジョブプロット法によりパラジウムと 1 対 1 錯体であることを明らかにした。また、カルボン酸修飾チアカリックス[6]アレーンはパラジウムを 7N 塩酸で逆抽出可能であることが既に報告されているが、カルバモイル基修飾誘導体では逆抽出に有効な酸溶液は存在しなかった。

第 4 章ではリン官能基を導入した新規チアカリックス[6]アレーン誘導体の合成及び PGM に対する抽出能について検討した。金属に対する親和性はパラジウムに対して 95.8%と高い値を示し白金、イットリウム、ジルコニウムに高い親和性を示した。パラジウムとの錯体様式は 1 対 4 であることを明らかにした。

第 5 章では、これらの金属抽出剤の構造および特性について結論づけた。希少金属の抽出技術は、資源の乏しい我が国にとって重要な課題であり、今後の工学応用にむけた可能

性の一つとなること，また新規抽出剤の分子デザインはホスト・ゲスト化学の新領域の可能性を示唆したものである。よって本論文は工学的にも有意義なものであり，博士（工学）の学位論文として十分価値あるものと認められる。