

氏名（本籍）	木室 岳（愛知県）
専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	工博甲 第3号
学位授与の日付	平成29年3月22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・生命科学専攻
学位論文題目（英文）	<i>p-tert</i> -ブチルチアカリックス[n]アレーンの合成法の改良及びチアカリックスアレーン誘導体を用いた抽出剤の研究
論文審査委員	(主査) 教授 藤原 憲秀 (副査) 教授 尾高 雅文 (副査) 教授 疋田 正喜 (副査) 准教授 秋葉 宇一

論文内容の要旨

チアカリックス[n]アレーン(TC n A: $n = 4, 6, 8$)は *p-tert*-ブチルフェノールのオルト位を硫黄原子で架橋した環状構造を有するホスト分子である。この TC n A には様々な官能基を修飾することができ、目的に合わせた機能を付与することが可能である。そのため、酵素のモデルや特定物質を感知する化学センサー、有機合成反応や高分子合成反応の触媒、二酸化炭素や水素などを選択的に吸蔵できるガス分離剤など、多岐の分野で応用例が報告されている。また、架橋部位の硫黄原子は孤立電子対および空の d 軌道を有することから金属と相互作用が可能であり、TC n A 自身が金属に対して高い親和性を示すことが報告されている。これまでに、この特性を活用して、TC n A と種々の金属間で錯体を形成させた新たな機能性分子の開発や TC n A の金属認識に関する研究、および TC n A を基本骨格とした金属抽出剤の研究が注目を集めている。しかし、TC n A の合成において、特に大環状である 6 および 8 量体の TC6/8A の低収率が未解決の問題であり、これまで TC n A の応用開発研究が妨げられてきた。

本論文では、第 1 章に、研究の背景及び既知の研究概要について、第 2 章に、上記に示した TC6/8A の低収率問題を解決する改良型の TC n A 合成法の開発について、第 3 章と第 4 章では、それぞれ TC4/6A を母体とした異なる新規抽出剤の開発とレアメタルに対する抽出特性について述べ、第 5 章にて、これら知見のまとめを記した。

第 2 章では、TC n A の改良合成について、これまでに主流となっていたオリゴマー中間体を単離する段階的合成法ではなく、簡便な one-pot 反応を採用した経緯と結果を述べる。原料の *p-tert*-ブチルフェノールに作用させる硫黄や塩基触媒の量、および温度や反応時間の合成条件を最適化して、TC n A の収量と収率を改善した。具体的には、180°C にて長鎖の

オリゴマーを合成する **First step** と、230°C にてオリゴマーを環化させる **Second step** を含む **one-pot** の 2 工程により、大環状 **TC n A** を簡便に合成する方法を開発した。そして、**Second step** の反応時間を調節することで、**TC4A**、**TC6A**、**TC8A** のそれぞれの収量を向上させ得ることを見出した。この開発過程で、**Second step** の反応時間を延長するほど大環状 **TC n A** の収率が低下する現象が観測された。そこで、その原因を究明するため、**TC n A** をジフェニルエーテル中で 230°C に加熱して物質組成の経時変化を質量分析装置により追跡した。その結果、加熱時間の延長とともに、大環状の **TC6/8A** は開裂して、最も環が小さい **TC4A** に変換されることが判明した。この結果をもとに、**Second step** を最適化し、**TC6A** を合成する際は 5 時間 (18.1%)、**TC8A** の場合は 24 時間 (4.6%) が最適反応時間であることを見出した。本研究で開発した **TC n A** の改良合成法では、1) **one-pot** 反応であるためにオリゴマー中間体を単離する必要がなく、2) 短時間で大環状 **TC n A** を得ることができ、3) 実験操作の煩雑性が解消されるほか、4) 触媒の使用が少量で済むことが、従来の方法にない利点である。

第 3 章と第 4 章では、リサイクル資源から白金族金属(PGM)を選択的に分離するため、**TC4/6A** に金属と親和性のある官能基を導入した新規抽出剤の開発と PGM に対する抽出能力の評価を実施した結果を述べる。PGM は、自動車排ガス処理触媒のみならず、燃料電池や電子基盤材料等、産業分野に幅広く利用されている。しかし、PGM は、産出国が偏在し、また埋蔵量も少ないことから、高価で入手が容易でないという課題がある。また、PGM の個々の元素は物理的・化学的性質が似ているため、個別の単離・精製が難しいという課題も存在する。したがって、少ない生産量を補うために再利用を推進することが経済的・環境的に重要であり、そのため、再利用を簡易的に行えるような単離・精製手法の開発が急務となっている。本研究では、PGM の再利用を実現可能とする選択性に優れた抽出剤を開発するため、**TC n A** の特性を活かした新規抽出剤の合成と機能評価を検討した。第 3 章では、**TC4A** を基本骨格とする新規抽出剤について述べる。金属選択性を向上させるため、PGM に親和性があるジエチルリン酸基を **TC4A** に導入した 2 種類の抽出剤を新たに合成した。これらジエチルリン酸基修飾 **TC4A** 誘導体を用いた金属抽出実験では、PGM である Pd, Pt, Rh を含む自動車排ガス処理触媒由来の酸浸出液 (Al, Ba, Ce, La, Zr, Y も含有) を対象とし、PGM に対する選択性および抽出効率について調査した。抽出実験の結果、両抽出剤ともに Pd(II)イオンに対して高い選択性を示し、それぞれ 87.6%と 83.2%の高効率で抽出可能であることが判明した。

第 4 章では、**TC6A** を基本骨格としてジエチルリン酸基を修飾した金属抽出剤の合成を行い、その金属抽出能を調査した結果を述べる。本研究でも、前述と同様に自動車排ガス処理触媒由来の酸浸出溶液を対象として、PGM に対する選択性および抽出効率について調査し、抽出剤の基本骨格となる **TC n A** の環サイズ変化がもたらす抽出挙動の影響について検討した。その結果、Zr(IV)イオンを選択的に 99.3%の抽出できることが判明した。ジエチルリン酸基修飾 **TC4A** 誘導体では Zr(IV)イオンの選択的抽出は観測されず、この挙動は環サ

イズが大きいことに起因すると推測した。一方、ジエチルリン酸基修飾 TC4A 誘導体に見られた Pd(II)イオン選択性は TC6A 誘導体に潜在していることが推測された。そこで、Zr(IV)イオンと Pd(II)イオンが共存すると Zr(IV)イオンにより Pd(II)イオンの配位場が奪われるため、Pd(II)イオンとの親和性が隠されたという作業仮説を立案した。この仮説を証明するため、Zrを除いた Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Y の 8 種類の金属を含む溶液を調製して抽出実験を行った結果、99.9%で Pd(II)イオンのみを選択的に抽出することが明らかとなった。この結果から、抽出剤母体の環サイズが大きくなることで Zr(IV)イオンを選択的に抽出し、Zr(IV)イオンが存在しない溶液では Pd(II)イオンのみを抽出できる、2 種類の金属を識別できる抽出剤であることを立証した。

本博士論文研究では、既存の方法に比べ、より高効率な TC n A の合成法を開発することに成功した。また、TC4/6A 誘導体を基本骨格として、ジエチルリン酸基で修飾した新規金属抽出剤は、高選択的、高効率で Pd(II)イオンまたは Zr(IV)イオンを抽出できることを明らかにした。これらの結果より、二次資源からの PGM のリサイクルに対して有効と期待される新規抽出剤を開発することができた。

論文審査結果の要旨

申請者は、博士論文において、ホスト-ゲスト化学分野で重要なモチーフであるチアカリックス[n]アレーン(TC n A)類について、大環状類縁体 ($n = 6, 8$) の簡便で効率的な供給法を新たに開発した経緯を論じるとともに、これまで不明だった大環状類縁体の熱的安定性の調査結果を論じた。さらに、この供給法で得られたチアカリックス[4]および[6]アレーンから誘導したリン酸エステルを用いた金属抽出剤の開発検討について論じた。

まず申請者は、TC n A の改良合成について、これまでに主流となっていたオリゴマー中間体を単離する段階的合成法ではなく、簡便な one-pot 反応を採用した。原料の *p*-tert-ブチルフェノールに作用させる硫黄や塩基触媒の量、および温度や反応時間の合成条件を最適化して、TC n A の収量と収率を改善した。具体的には、180°C にて長鎖のオリゴマーを合成する第一段階と、230°C にてオリゴマーを環化させる第二段階を含む one-pot の 2 工程により、大環状 TC n A を簡便に合成する方法を開発した。そして、第二段階の反応時間を調節することで、TC4A、TC6A、TC8A のそれぞれの収量を向上させ得ることを見出した。また、この開発過程で、第二段階の反応時間を延長するほど大環状 TC n A の収率が低下する現象が観測された。そこで、その原因を究明するため、TC n A をジフェニルエーテル中で 230°C に加熱して物質組成の経時変化を質量分析装置により追跡した。その結果、加熱時間の延長とともに、大環状の TC6/8A は開裂して、最も環が小さい TC4A に変換されることが判明した。この結果をもとに、第二段階を最適化し、TC6A を合成する際は 5 時間（収率 18.1%）、TC8A の場合は 24 時間（収率 4.6%）が最適反応時間であることを見出した。申請者は以上の経緯を論じたうえで、本研究で開発した TC n A の改良合成法の従来にない

利点は、1) one-pot 反応であるためにオリゴマー中間体を単離する必要がなく、2) 短時間で大環状 TC_nA を得ることができ、3) 実験操作の煩雑性が解消されるほか、4) 触媒の使用が少量で済むことであると論じている。

続いて、申請者はリサイクル資源から白金族金属(PGM)を選択的に分離するため、TC4/6A を用いた新規抽出剤の合成と PGM に対する抽出能力を評価した。まず、ジエチルリン酸基を TC4A に導入した2種類の抽出剤を新たに合成した。次に、PGM である Pd, Pt, Rh を含む自動車排ガス処理触媒由来の酸浸出液 (Al, Ba, Ce, La, Zr, Y も含有) を対象として、両抽出剤の金属選択性を調べたところ、それぞれ 87.6%と 83.2%の高い選択性で Pd(II)イオンを抽出できた。一方、TC6A 骨格にジエチルリン酸基を修飾した抽出剤を合成し、上記の酸浸出液を対象として金属選択性を調べたところ、Zr(IV)イオンを 99.3%の選択性で抽出することが判明した。興味深いことに、Zr を除いた Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Y の8種類の金属を含む溶液を用いると、Pd(II)イオンのみを 99.9%の選択性で抽出できた。以上のように申請者は、TC4A 型抽出剤の Pd(II)イオン選択的な特性と TC6A 型抽出剤の Zr(IV)イオンと Pd(II)イオンを識別可能な特性を初めて見出しその詳細を論じた。

本博士論文研究では、既存の方法に比べ、より高効率な TC_nA の合成法を開発することに成功した。これはホスト-ゲスト化学分野の進展を促す技術基盤となる。また、TC4/6A 誘導体を基本骨格としてジエチルリン酸基で修飾した新規金属抽出剤は、高選択的、高効率で Pd(II)イオンまたは Zr(IV)イオンを抽出可能であると判明した。この新たな知見は、二次資源から有用金属をリサイクルする抽出剤の開発研究に寄与するところが大きい。よって、本論文は、博士(理学)の学位論文として十分価値のあるものと認められる。