

学 位 論 文 題 名

ポルフィリン化合物の錯形成および
溶媒抽出特性に関する研究

－ランタノイドとウランの相互分離への応用－

学位論文内容の要旨

ヘモグロビンやクロロフィルなどのポルフィリン類には、特定の金属元素がポルフィリン核の中心に配位し、特有の生理機能を果たしていることが知られている。ポルフィリンの中心金属が生命の存続に深く関わっていることを示す例として、ヘモグロビン中の鉄が鉛で置換されて起こる、いわゆる“鉛中毒”が挙げられる。ポルフィリンの中心金属の置換に関して、錯体化学的に見た配位構造や反応性等に関する多くの研究結果からポルフィリンに配位する金属元素の特性に関して一般的な傾向が見出されている。

本研究においてはポルフィリン化合物と金属元素との特異的な反応およびポルフィリンの優れた金属識別能に注目し、反応機構の解明および重金属元素や核分裂生物等を含む混合溶液系における有用物質の抽出分離への応用を目指して検討を行った。本論文は6章から構成されており、各章の概要は以下の通りである。

第1章は序論で、本研究の背景、目的および構成について述べた。

第2章では、本研究で用いた実験手法の概要などを述べた。

第3章においては、水溶性ポルフィリン TPPS (5, 10, 15, 20-tetraphenyl-21H, 23H-porphinetetrasulfonic acid) と 2 価金属イオン (Cu, Zn, Pb, Cd) との錯形成反応、および鉛(II)-ポルフィリン錯体の 2 価金属イオン (Cu, Zn) との金属交換反応について、速度論的な見地から活性化パラメータを用いた反応解析を行い、その結果を述べた。すなわち、鉛(II)およびカドミウム(II)とポルフィリンとの錯形成反応における活性化自由エネルギーはいずれもほぼ等しく小さい値を示し、イオンサイズの大きい金属はポルフィリンとの反応速度が大きいという従来からの結果を裏付ける結果が得られた。しかし、活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーに関しては各ポルフィリン錯体がそれぞれ異った値をもち、金属の種類によりポルフィリンとの錯形成における遷移状態の様子が著しく異なっていることが示唆された。また、鉛(II)-ポルフィリン錯体と亜鉛(II)との金属交換反応を利用することにより、亜鉛(II)-ポルフィリン錯体生成の活性化自由エネルギーが直接反応の場合に比較して減少し、亜鉛錯体の生成が促進されることを示した。

第4章においては、金属イオンの抽出剤として疎水性ポルフィリン TPP (5, 10, 15, 20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine) を用い、Pb(II) イオンを反応触媒として作用させること

により、Pb(II)-TPPとMn(II)もしくはZn(II)との金属交換反応を経由したMn(II)-またはZn(II)-TPPの有機相への抽出を検討して得られた結果について述べた。Mn(II)およびZn(II)はPb(II)TPPとの金属交換を経由して抽出が可能であり、有機相にMn(II)TPPまたはZn(II)TPPの形で抽出されることが明らかになった。また、水相に添加するPb(II)の量は、Mn(II)TPPまたはZn(II)TPPの抽出平衡に影響を及ぼさず、単に触媒として作用することが明らかになった。これらの結果から、Pb(II)などのイオンサイズの大きい元素との金属交換反応を経由してMn(II)やZn(II)のようなイオンサイズの小さい金属イオンを抽出することが疎水性ポルフィリンにより可能であることが明らかになった。

第5章においては、ランタノイドおよびウランの抽出剤としてのポルフィリン化合物の可能性を検討し、その結果を述べた。すなわち、疎水性ポルフィリン(5, 10, 15, 20-tetraphenyl-21H, 23H-porphine:TPP)を抽出剤として用いて、ランタノイドおよびウランの溶媒抽出を行った。その結果、ウランの分配比がランタノイドの場合よりも約2桁大きくなることを明らかにし、また水相のpHを変化させることで、有機相中の抽出剤の存在型を変化させて金属の分配を制御することが可能であることを示唆した。さらにこの抽出系において各ランタノイド間の分離を向上させるために、アセチルアセトン(2, 4-pentanedione)を協同抽出剤として用い、その協同効果について検討した。その結果、アセチルアセトンがランタノイド-ポルフィリン錯体に付加することによってより安定な錯体が生成し、ランタノイド間の分配比にも差が生じることが明らかになった。これらの結果は、ポルフィリン類がランタノイドおよびウランの抽出剤として可能性をもつことを意味し、ポルフィリン化合物を用いた全く新規な抽出系開発の可能性が示唆された。

第6章では、本研究によって得られた結果を総括している。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 澤 村 貞 史
副 査 教 授 大 橋 弘 士
副 査 教 授 朝 倉 清 高
副 査 助 教 授 住 吉 孝

学 位 論 文 題 名

ポルフィリン化合物の錯形成および 溶媒抽出特性に関する研究

－ランタノイドとウランの相互分離への応用－

溶媒抽出法は、工場廃液や生活排水に含まれる重金属元素の除去をはじめラジオアイソトープの製造や核燃料再処理過程における有用物質の抽出に至るまで多くの産業分野で必要不可欠な分離手法の一つである。溶媒抽出においては取り扱われるものがすべて液体のため、装置の自動化、連続操作、遠隔操作などを容易に行なえることがメリットである一方、溶媒や抽出剤の選択が抽出後の使用済み廃液の処理・廃棄のしやすさに大きく影響する。

本論文は、重金属元素や核分裂生成物等を含む混合溶液系においてより安全性の高い、環境にやさしい分離手法の確立をめざして、地球上の多くの生物中に普遍的に存在するポルフィリンの金属識別能に着目した。ポルフィリンに特有な環構造を利用し、イオンサイズや電子状態の異なる元素を選択的に抽出分離しようという試みであり、主な成果は以下の点に要約される。

(1) 水溶性ポルフィリン TPPS(5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphinetetrasulfonic acid)と2価金属イオン(Cu,Zn, Cd, Pb)との錯形成反応および鉛(II)-ポルフィリン錯体の2価金属イオン(Cu, Zn)との金属交換反応について、速度論的な見地から活性化パラメータを用いた反応解析を行ないその結果を述べている。すなわち、鉛(II)およびカドミウム(II)とポルフィリンとの錯形成における活性化自由エネルギーはいずれもほぼ等しく小さい値を示し、イオンサイズの大きい金属元素はポルフィリンとの反応速度が大きいという従来からの知見を裏付ける結果が得られた。しかし活性化エンタルピーおよび活性化エントロピーに関しては各ポルフィリン錯体がそれぞれ異なった値をもち、金属の種類によりポルフィリンとの錯形成における遷移状態の様子が著しく異なっていることを示唆した。また、鉛(II)-ポルフィリン錯体と亜鉛(II)との金属交換を利用することにより、亜鉛(II)-ポルフィリン錯体生成の活性化自由エネルギーが直接反応の場合に比較して減少し、亜鉛錯体の生成が促進されることを示した。

(2) 疎水性ポルフィリン TPP(5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine)を金属イオンの抽出剤として用い、鉛(II)イオンを反応触媒として作用させることにより、Pb(II)-TPP と Zn(II)あるいは

Mn(II)との金属交換反応を経由した Mn(II)-あるいは Zn(II)-TPP の有機相への抽出に関して得られた結果を述べている。Mn(II)および Zn(II)は Pb(II)-TPP との金属交換を経て有機相中に Mn(II)-TPP あるいは Zn(II)-TPP の形で抽出されることを明らかにした。水溶性ポルフィリンの場合と同様、疎水性ポルフィリンを用いた抽出系においてもイオンサイズの違いにより金属交換反応がおこりこれを利用してサイズの小さい金属イオンを抽出させることが可能であることを明らかにした。

(3) ランタノイドおよびウランの抽出剤としてのポルフィリン化合物の可能性を検討している。すなわち、疎水性ポルフィリン TPP(5,10,15,20-Tetraphenyl-21H,23H-porphine)を抽出剤として用いた結果、ウランの分配比がランタノイドの場合より約2桁大きくなることを明らかにし、また水相の pH を変化させることにより有機相中の抽出剤の存在型を変化させて金属元素の分配を制御することが可能であることを示唆した。さらに、この抽出系において各ランタノイド間の分離を向上させるためにアセチルアセトン(2,4-pentanedione)を共同抽出剤として用い、その共同効果を検討している。その結果、アセチルアセトンがランタノイド-ポルフィリン錯体に付加することによってより安定な錯体が生成し、ランタノイド間の分配比にも差が生ずることを明らかにした。

これを要するに、著者は、疎水性ポルフィリンが一般の重金属元素のみでなく、ランタノイドおよびウランに対しても選択性にすぐれた抽出剤として有用であることを示し、ポルフィリン化合物を用いたこれまでにない新規な抽出系の開発が可能であることを示唆したものであって分離化学、分析化学、放射化学に対して貢献するところ大なるものがある。

よって著者は、北海道大学博士(工学)の学位を授与される資格あるものと認める。