

スルホンアミド型キレート試薬の分離機能解析

著者	平山 直紀
著者別表示	Hirayama Naoki
雑誌名	平成19(2007)年度 科学研究費補助金 基盤研究(C) 研究成果報告書
巻	2006-2007
ページ	12p.
発行年	2008-05
URL	http://doi.org/10.24517/00057167



スルホンアミド型キレート試薬の 分離機能解析

(課題番号 18550070)

平成18年度～平成19年度科学研究費補助金 (基盤研究(C))
研究成果報告書

平成20年5月

金沢大学附属図書館



1300-05186-8

表者 平山 直紀

(金沢大学自然科学研究科准教授)

スルホンアミド型キレート試薬の 分離機能解析

(課題番号 18550070)

平成18年度～平成19年度科学研究費補助金(基盤研究(C))
研究成果報告書

金沢大学附属図書館



1300-05186-8

平成20年5月

研究代表者 平山 直紀

(金沢大学自然科学研究科准教授)

著 者 寄 贈

は し が き

錯形成反応を用いて疎水性中性錯体を形成させ金属イオンの分離を行うキレート抽出においては、キレート試薬内においてLewis塩基として働くドナー原子の性質が分離機能に多大な影響を与える。その際、HSAB (Hard and Soft Acids and Bases)則が反応選択性を支配する大きな因子となることから、選択性制御のためにはLewis塩基として働くドナー原子の多様性は不可欠な要素の一つである。しかしながら、中性ドナーとして多彩な元素が利用可能なのに対し、金属イオンの電荷中和機能を担う酸性ドナーについては、酸解離によるプロトン放出が求められることから、HardなLewis塩基である酸素とSoftなLewis塩基であるイオウ以外には事実上選択肢がない。

一般にアミノ基(-NH₂)は酸解離しないため、その窒素原子を酸性ドナーとして用いることはできない。しかし、隣接部位にスルホニル基を導入したスルホンアミド基(-NHSO₂R)はフェノール程度の酸性を示すことから、スルホンアミド型窒素は酸性ドナーとして機能しうる。窒素ドナーはHSAB則では中間の性質を示すとされており、酸性窒素ドナーを用いたキレート抽出分離では従来と異なる分離機能の実現が期待できる。また、それ以外にも

- 1 スルホンアミドは、対応するアミンとハロゲン化スルホニルとの反応で容易に合成することができる。(この反応は有機合成化学におけるアミノ基保護の方法として知られている。)したがって、多種のスルホンアミド間の機能比較が容易にできる。
- 2 アルコール性水酸基が酸解離しないのに対し、アルキル基に結合したスルホンアミドは酸解離する。言い換えると、酸性酸素ドナーの利用には共役系の存在が必須であるのに対し、スルホンアミド型窒素は共役系骨格のない状態でも酸性ドナーとして機能しうる。
- 3 スルホンアミド基のスルホニル基は窒素ドナーに隣接しており、配位の際に中心金属イオン周辺をシールドして錯体を安定化する(プラス効果)要素と、立体障害の要因となって錯体を不安定化する(マイナス効果)要素とを併せ持つ。したがって、試薬の構造を制御することにより双方のバランスを切り換えられる可能性がある。
- 4 スルホンアミド基のイオウ隣接部位にはさまざまな官能基を導入できるため、ドナー原子に直接影響を与えない形での機能改変を行うことが可能である。

など、スルホンアミド基は分離化学的に見て非常に興味ある官能基と言える。

このような観点から、研究代表者らはスルホンアミド型キレート試薬の分離化学的利用に関して研究を開始した。そして、これまでにいくつかの個別のケースについて、スルホンアミド型キレート試薬が抽出分離系において魅力的な物質であることを報告してきている (N. Hirayama *et al.*, *Anal. Chim. Acta*, 466, 295 (2002); N. Hirayama *et al.*, *Anal. Sci.*, 19, 321 (2003))。

以上の点をふまえ、本研究では、スルホンアミド型キレート試薬の抽出試薬としての系統的な機能解析を行った。具体的には、

- 1 既存キレート抽出試薬の-OH基を-NHSO₂R基に置換することにより分離機能にどのような変化が生じるか？
- 2 キレート抽出機能を持たないアルコール性-OH基を持つ多座配位子について、これを-NHSO₂R基に置換することでどの程度まで機能を拡大できるか？
- 3 スルホンアミド型キレート試薬において、スルホニル基(-SO₂-)およびその隣接基(-R)は抽出分離機能にどのように寄与するか？

の3点について、さまざまに構造を変化させた試薬を設計・合成して詳細に比較検討し、スルホンアミド型キレート試薬の利用可能性について評価を行った。

研究組織

研究代表者： 平山 直紀 (金沢大学自然科学研究科准教授)

(平成19年3月まで 金沢大学自然科学研究科助教授)
(現在 金沢大学物質化学類准教授)

研究分担者： 大嶋 俊一 (金沢工業大学基礎教育部講師)

(平成19年3月まで 福井工業高等専門学校物質工学科助手)
(現在 金沢工業大学バイオ・化学部講師)

交付決定額 (配分額)

平成18年度： 2,700千円 (直接経費 2,700千円, 間接経費 0千円)

平成19年度： 1,430千円 (直接経費 1,100千円, 間接経費 330千円)

合 計： 4,130千円 (直接経費 3,800千円, 間接経費 330千円)

研究発表

(1) 雑誌論文

1. The behavior of divalent transition metal cations on extraction into 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate room temperature ionic liquid with β -diketones having a trifluoromethyl group
Naoki Hirayama, Mika Deguchi, Takaharu Honjo
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 13, 83-88 (2006)
2. Adsorption behavior of cadmium(II) and lead(II) on mesoporous silicate MCM-41
Syunichi Oshima, Jilka M. Perera, Kathy A. Northcott, Hisao Kokusen, Geoffrey W. Stevens, Yu Komatsu
Separation Science and Technology, 41(8), 1635-1643 (2006)
3. 進歩総説：イオン液体を抽出相とする金属イオンの溶媒抽出
平山直紀
ぶんせき, (10), 519-523 (2006)
4. Bis[2,4-dichloro-6-(piperidin-1-ylmethyl)phenolato- κ^2N,O]copper(II)
Koji Kubono, Syunichi Oshima, Naoki Hirayama, Kunihiko Yokoi
Acta Crystallographica, E62(11), m2858-m2859 (2006)
5. Sulfonamide-type monoanionic bidentate ligands as possible chelate extractants for the copper(II) cation
Chikako Kato, Noriko Sugisaka, Eri Hirasawa, Syunichi Oshima,
Naoki Hirayama
Solvent Extraction Research and Development, Japan, 14, 171-176 (2007)
6. Solvent extraction of alkaline earth metal ions using *N,N'*-bis(2-hydroxy-5-nitrophenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine
Syunichi Oshima, Naoki Hirayama, Koji Kubono, Hisao Kokusen
Journal of Ion Exchange, 18(4), 216-219 (2007)
7. Peculiar extraction behavior of nickel(II) originated in steric effect of Schiff base ligands in ion-pair extraction systems
Syunichi Oshima, Koji Kubono, Hisao Kokusen, Yu Komatsu,
Naoki Hirayama
Journal of Ion Exchange, 18(4), 220-225 (2007)

8. Extraction behavior of copper(II) cation using sulfonamide-type polyanionic chelators having ethylene bridges
Chikako Kato, Naoki Hirayama, Syunichi Oshima
Journal of Ion Exchange, 18(4), 264-265 (2007)
9. Effect of eluent counteraction on anion-chromatographic retention of aromatic dianions
Takuro Takeshita, Naoki Hirayama
Journal of Ion Exchange, 18(4), 356-359 (2007)
10. Synthesis, characterization and evaluation of mesoporous silicates for adsorption of metal ions
Kathy Northcott, Syunichi Oshima, Jilka Perera, Yu Komatsu, Geoffrey W. Stevens
Advanced Powder Technology, 18(6), 751-762 (2007)
11. Use of 8-sulfonamidoquinoline derivatives as chelate extraction reagents in ionic liquid extraction system
Taku Ajioka, Syunichi Oshima, Naoki Hirayama
Talanta, 74(4), 903-908 (2008)

(2) 学会発表

1. 2-ヒドロキシピリジン *N*-オキシドを抽出剤に用いた銅イオンの選択的抽出分離
清水祥雄, 平山直紀
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), P1091, 2006.9.20 (Poster)
2. イオン液体キレート抽出系におけるイオン液体アニオンの効果
木谷径治, 出口美香, 平山直紀
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), Y1032, 2006.9.20 (Poster)
3. アンモニウム塩融解法を用いた難溶性ルテニウム化合物分解法の構築
石山仁大, 平山直紀, 松本 健
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), Y1038, 2006.9.20 (Poster)

4. キレート抽出系におけるイオン液体の利用(依頼講演)
平山直紀
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), S2004, 2006.9.21 (Oral)
5. 疎水性多価陰イオンのクロマトグラフ保持における1・2族陽イオンの静電的効果
竹下拓郎, 平山直紀
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), P3010, 2006.9.22 (Poster)
6. 抽出試薬としての β -イミノエノール型配位子
平澤衣里, 大嶋俊一, 平山直紀
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), P3030, 2006.9.22 (Poster)
7. スルホンアミド型キレート抽出試薬における構造効果
加藤千香子, 杉坂紀子, 平澤衣里, 大嶋俊一, 平山直紀
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), P3031, 2006.9.22 (Poster)
8. 微小液滴の沈降速度を用いた簡易分析法の機構と応用可能性
鹿野真弘, 平山直紀, 松本 健
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), B3008, 2006.9.22 (Oral)
9. 次亜塩素酸ナトリウム水溶液による呈色反応を用いた緑茶葉の簡易品質試験法
吉野由理, 平山直紀, 松本 健
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), P3096, 2006.9.22 (Poster)
10. イオン液体を塩析剤とする相分離系に関する基礎検討
肥後卓豪, 平山直紀
日本分析化学会第55年会, 大阪大学(豊中市), P3107, 2006.9.22 (Poster)
11. 2-メルカプトピリジン *N*-オキシドのキレート抽出剤としての利用
清水祥雄, 平山直紀
第25回溶媒抽出討論会, 金沢工業大学(野々市町), A-5, 2006.11.3 (Oral)
12. 窒素ドナー組込型 β -ジケトン類縁体のキレート抽出剤としての利用可能性
平澤衣里, 大嶋俊一, 平山直紀
第25回溶媒抽出討論会, 金沢工業大学(野々市町), P-24, 2006.11.3 (Poster)

13. イオン液体キレート抽出系における「溶媒陰イオン」と抽出種の関係
木谷径治, 出口美香, 平山直紀
第25回溶媒抽出討論会, 金沢工業大学(野々市町), P-25, 2006.11.3
(Poster)
14. イオン液体キレート抽出系におけるスルホンアミド抽出剤の置換基効果
味岡 拓, 杉坂紀子, 大嶋俊一, 平山直紀
第25回溶媒抽出討論会, 金沢工業大学(野々市町), B-14, 2006.11.4 (Oral)
15. Synthesis, characterisation and evaluation of mesoporous silicates for removal of heavy metals from water
Kathy Northcott, Syunichi Oshima, Jilka Perera, Geoffrey W. Stevens,
Yu Komatsu
JSPS-APHS Young Researchers' Meeting 2006, Kyoto University (Kyoto, Japan), 22, 2006.12.5 (Oral)
16. イオン液体三相抽出系における金属イオン分離のメカニズム
細川円香, 平山直紀, 井村久則
第26回分析化学中部夏期セミナー, インテック大山(富山市), P-01,
2007.9.9 (Poster)
17. 環化錯形成能を有するマスキング剤としてのイミンオキシム型配位子
渡邊怜子, 平山直紀, 井村久則
第26回分析化学中部夏期セミナー, インテック大山(富山市), P-02,
2007.9.9 (Poster)
18. β -ケトエノール型抽出剤におけるドナー元素転換の効果
平澤衣里, 平山直紀, 會澤宣一, 井村久則
第26回分析化学中部夏期セミナー, インテック大山(富山市), P-03,
2007.9.9 (Poster)
19. イオン液体キレート抽出系における溶媒カチオン化学種の効果
木谷径治, 平山直紀, 井村久則
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), E1025, 2007.9.19 (Oral)
20. イミダゾリウム構造を有する親イオン液体性キレート抽出試薬の開発
森田圭介, 平山直紀, 井村久則
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), E1026, 2007.9.19 (Oral)

21. 次亜塩素酸ナトリウム水溶液によるカテキンの呈色反応とその緑茶葉簡易分析への応用
吉野由理, 平山直紀, 井村久則, 松本 健
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), P2064, 2007.9.20 (Poster)
22. 多座配位子を用いた希土類金属イオンのイオン対抽出に関する基礎検討
國仙久雄, 久保埜公二, 大嶋俊一, 平山直紀
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), P3020, 2007.9.21 (Poster)
23. アンモニウム塩を融剤として用いる金属ルテニウムの酸化融解法
石山仁大, 平山直紀, 井村久則, 松本 健
日本分析化学会第56年会, 徳島大学(徳島市), A3020, 2007.9.21 (Oral)
24. Solvent extraction of alkaline earth metal ions using *N,N'*-bis(2-hydroxy-5-nitrophenylmethyl)-*N,N'*-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine
Syunichi Oshima, Naoki Hirayama, Koji Kubono, Hisao Kokusen
The 4th International Conference on Ion Exchange, Chiba University (Chiba, Japan), P241, 2007.10.16 (Poster)
25. Peculiar extraction behavior of nickel(II) originated in steric effect of Schiff base ligands in ion-pair extraction systems
Syunichi Oshima, Koji Kubono, Hisao Kokusen, Yu Komatsu,
Naoki Hirayama
The 4th International Conference on Ion Exchange, Chiba University (Chiba, Japan), P242, 2007.10.16 (Poster)
26. Extraction behavior of copper(II) cation using sulfonamide-type polyanionic chelators having ethylene bridges
Chikako Kato, Naoki Hirayama, Syunichi Oshima
The 4th International Conference on Ion Exchange, Chiba University (Chiba, Japan), P249, 2007.10.16 (Poster)
27. Effect of eluent countercation on anion-chromatographic retention of aromatic dianions
Takuro Takeshita, Naoki Hirayama
The 4th International Conference on Ion Exchange, Chiba University (Chiba, Japan), P316, 2007.10.17 (Poster)

28. ジオクチルジチオカルバミン酸による銅(II)の抽出挙動と長鎖アルキル基の効果
萩原拓生, 井村久則, 平山直紀, 大橋 朗, 大橋弘三郎
第26回溶媒抽出討論会, 北九州国際会議場(北九州市), O-13, 2007.11.8
(Oral)
29. 窒素を配位原子とする β -ケトエノール類似抽出剤の利用可能性
平澤衣里, 平山直紀, 會澤宣一, 井村久則
第26回溶媒抽出討論会, 北九州国際会議場(北九州市), P-06, 2007.11.8
(Poster)
30. イオン液体キレート抽出系におけるイオン液体化学構造の効果
木谷径治, 平山直紀, 井村久則
平成19年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学(金沢市), C18,
2007.11.10 (Poster)
31. 水-THF-イオン液体分相系における金属イオンの分配挙動
肥後卓豪, 平山直紀, 井村久則
平成19年度北陸地区講演会と研究発表会, 金沢大学(金沢市), C19,
2007.11.10 (Poster)
32. 遠心液々分配クロマトグラフィーによるアルカリ土類金属イオンの分離
近藤真生, 藤永 薫, 渡辺雄二郎, 大嶋俊一, 小松 優
日本化学会第88春季年会, 立教大学(東京都), 2L1-03, 2008.3.27 (Oral)
33. 架橋型イミンオキシム配位子の抽出マスキング剤としての機能
渡邊怜子, 平山直紀, 井村久則
第69回分析化学討論会, 名古屋国際会議場(名古屋市), D1015, 2008.5.15
(Oral) (予定)
34. イオン液体三相抽出系における金属イオンの分離機構と抽出化学種
細川円香, 平山直紀, 井村久則
第69回分析化学討論会, 名古屋国際会議場(名古屋市), P2208, 2008.5.16
(Poster) (予定)
35. 感温性溶媒を用いる溶媒抽出系の開発(1)
藤永 薫, 松尾 茂, 大嶋俊一, 渡辺雄二郎, 小松 優
第69回分析化学討論会, 名古屋国際会議場(名古屋市), P2210, 2008.5.16
(Poster) (予定)

36. ランタノイドのイオン液体キレート抽出系におけるクラウンエーテルの特異的効果

岡村浩之, 木谷径治, 平山直紀, 井村久則

第69回分析化学討論会, 名古屋国際会議場(名古屋市), Y2207, 2008.5.16
(Poster) (予定)

(3) 図 書

な し

研究成果による産業財産権の出願・取得状況

な し