



研究室紹介

プロセス管理工学講座

庄 野 利 之*

工学研究科プロセス工学専攻は昭和51年度に新設された独立専攻で、4基幹講座と3協力講座の7講座から成っている。基幹講座の一つであるプロセス管理工学講座には庄野利之教授、田中稔助教授、松下隆之助手、木村恵一助手、山庄司由子技官が在籍し、大学院後期課程2名、前期課程10名、応用化学科4年生3名、研究生2名の総勢22名から構成されている。

本講座では、化学計測の基礎となる分析化学に関する研究を行っており、合成化学の技術を駆使して高度な選択性あるいは高感度を有する新しい試薬や機能性材料の開発を進めている。得られた成果によって庄野教授は昭和59年10月社団法人日本分析化学会学会賞を受賞した。現在の研究テーマは試薬のタイプから次の5種類に分類することができる。

1) クラウンエーテル、2) シクロデキストリン、3) 大環状含窒素化合物、4) ホスフィンオキシド、5) スルホン酸エステル、以下各分類ごとに内容を紹介する。

1. クラウンエーテルの分析化学的応用

クラウンエーテルとは環内部は親水性、環外部は親油性を有する大環状ポリエーテルであり、環内にカチオン（特にアルカリ、アルカリ土類金属イオン）を取り込み、金属塩を有機溶媒に可溶化することができる。カチオンとの錯形成時には、環の大きさなどの因子により、顕著なイオン選択性を発現することが期待できる。これらの性質を利用して、クラウンエーテルおよびその類縁化合物をカチオンの分離や分析に応用している。

1-1 イオン選択性電極

*庄野利之（Toshiyuki SHONO），大阪大学工学部，プロセス工学専攻，教授，工学博士，分析化学

種々のイオン種を含む溶液中の特定イオンのみを定量するための電気化学的デバイスがイオン選択性電極である。すなわち種々のクラウンエーテルをデザインし、電極膜のイオン輸送担体（ニュートラルキヤリヤ）として用いて高性能のイオン選択性電極の試作、実用化を検討している。これまでに、ビス（クラウンエーテル）誘導体の極めて高いイオン選択性を見出し、これらを用いて種々の電極を試作して優れた電極性能を得ており、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} の電極は実用化段階に入っている。

1-2 液体クロマトグラフィー

クラウンエーテルを固定相に用いると、その錯形成能の差に基づき、クラウンエーテルと強く相互作用するカチオンほど遅く溶出することから従来のイオン交換樹脂とは異なる溶出順でカチオンの分離ができる。シリカゲルにクラウンエーテルを固定して用いるが、固定化方法として化学結合以外に疎水性相互作用の利用も試みている。また、疎水性および静電的相互作用も同時に利用できるようにデザインしたクラウンエーテルポリマーを固定したシリカ固定相では、極性有機化合物の分離が可能である。

1-3 抽出一分光光度分析

発色団を有するクラウンエーテル（呈色クラウンエーテル）が環内にカチオンを取り込むと、発色団は摂動を受け、その吸収スペクトルは大きく変化するので、これを利用してカチオンの選択的な検出、定量が可能である。当研究室では選択性の高い呈色クラウンエーテルを合成し、流れ分析への応用も検討中である。

1-4 膜輸送分離

クラウンエーテルの選択的なカチオン錯形成能と有機溶媒への可溶化現象を利用して、カチオンの膜輸送が行える。当研究室では膜形成能を有するクラウンエーテルポリマーからなる固

体膜、ならびにクラウンエーテルを含む液体膜について検討しているがとくに、 Li^+ 選択性クラウンエーテルを含む膜による地熱水または海水からの Li^+ の分離、濃縮を重点的に研究している。

2. シクロデキストリンの液体クロマトグラフィーへの応用

シクロデキストリンは分子内に空洞を有する環状オリゴ糖で、クラウンエーテルとは逆に空洞内は疎水性、空洞開口部は親水性であり、種々の化合物をその空洞内に取り込んで包接錯体を形成する。空洞内が疎水性であるため疎水性化合物を強く取り込むことができるが、その空洞内径と分子サイズの適合が包接錯体形成の大きな因子となることより、取り込まれる分子を特異的に認識する能力をシクロデキストリンは持っている。当研究室ではこの選択性を分離分析に応用するため、シクロデキストリン固定相およびシクロデキストリンを含む移動相を用いるクロマトグラフィーの研究を行っている。

シクロデキストリン固定相はシリカゲルに化学結合によりシクロデキストリンを固定化したもので、従来の固定相では分離出来なかった物質の分離が可能となっている。また固定されたシクロデキストリン空洞開口部の水酸基を化学修飾すると、選択性が変化し、分離能を微妙に調節できる。また、シクロデキストリンあるいはその誘導体を移動相に添加しても、固定相の場合と同様に特異的な分離が行えるので電場を併用するクロマトグラフィーについても研究中である。

3. 大環状含窒素化合物の重金属イオン分離への応用

クラウンエーテルはアルカリ、アルカリ土類金属イオンと選択的に相互作用するが、その他の重金属イオンとはほとんど相互作用しない。そこで重金属イオンと相互作用し、特定の重金属イオンを選択的に取り込む試薬として大環状含窒素化合物の合成を行い、銅イオンに対して高い選択性を有する試薬として、大環状 Schiff 塩基単位を含む高分子試薬の合成に成功してい

る。

4. ホスフィンオキシドのレアメタル分離への応用

近年、エレクトロニクスの進歩に伴いレアメタルの需要が増大し、レアメタルの効率のよい分離、回収技術の開発は急務となっている。当研究室では一連のジホスフィンオキシドを合成し、これらを抽出試剤として用いてモリブデンあるいはガリウムを100%抽出することに成功している。さらにポリマー鎖にホスフィンオキシドを結合させた抽出試剤を合成し、より高性能な抽出試剤とすることを検討中である。

5. スルホン酸エステルの無機陰イオン定量への応用

当研究室では無機陰イオンを揮発性化合物に変換し、ガスクロマトグラフで定量するための誘導体化試薬の研究を行っている。とくに無機陰イオンの同時定量のために複数の無機陰イオンの同時誘導体化試薬として、スルホン酸エステル型の試薬を開発した。現在ペンタフルオロベンジルP-トルエンスルホン酸エステル試薬による8種類の無機陰イオンの同時定量に成功している。さらに、高感度化および操作の簡便化に向けて、高分子担持誘導体化試薬を合成し、その性能を検討中である。

おわりに

本講座はもともと工学部共通講座（工業分析化学講座）をプロセス工学専攻設立に際して振替えたものである。従って本講座は分析化学に関する学部および大学院学生に対する教育の責任をもっている。研究面でも化学計測の基礎としての分析化学の発展を願いながら、化合物のもつ特性を分析化学の立場で有効に引き出し、さらに得られた知見を化合物の分子設計に還元してよりすぐれた選択的試薬を完成することを目標として研究を続けていきたいと考えている。