

令和 2 年 9 月 23 日現在

機関番号：12604

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05895

研究課題名（和文）新規ビスベータジケトン型配位子の溶媒抽出法による錯生成平衡解析とその分離能評価

研究課題名（英文）Study of complex formation and selectivity of new bis-beta-diketone type ligand using solvent extraction method

研究代表者

國仙 久雄（KOKUSEN, Hisao）

東京学芸大学・教育学部・教授

研究者番号：10251571

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,700,000円

研究成果の概要（和文）：資源の有効活用を目指す中で、都市鉱山と呼ばれる廃棄物に含まれる金属が注目されている。本申請では、これらを分離回収する技術の構築に関する研究を行った。
本申請で合成したビスベータジケトン配位子は、通常のベータジケトン配位子と比較して、高い抽出能を示すと共に、選択性が高い協同抽出系も明らかにした。また、溶媒抽出法による平衡解析により、錯体形成反応と分離化学の観点からその有用性を明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

エチルエステルとアセトフェノン誘導体と還元剤を用いてアルキル鎖または芳香環の両端にベータ-ジケトンが結合した、置換基または剛直性の異なる負二価の四座配位子を合成した。この配位子の錯体生成反応と抽出機構に関する詳細な研究を行った。この配位子は新規な抽出試薬で、本申請では、希土類金属イオンをもちいてこれらの配位子の抽出能と選択性の向上効果を明らかにした。
本申請で合成したビスベータジケトン配位子は、通常のベータジケトン配位子と比較して、高い抽出能を示すと共に、選択性が高い協同抽出系を明らかにした。また、溶媒抽出法による平衡分析により、錯体形成反応と分離化学の観点からその有用性を明らかにした。

研究成果の概要（英文）：Metals contained in wastes called urban mines are drawing attention as they aim for effective use of resources. In this application, we conducted research on the construction of technology for separating and collecting these.
The bisbetadiketone ligand synthesized in this application has a higher extractability than the ordinary betadiketone ligand, and a synergic extraction system with high selectivity was clarified. In addition, the availability was clarified from the viewpoint of complex formation reaction and separation chemistry by equilibrium analysis by solvent extraction method.

研究分野：分析化学

キーワード：ビスベータジケトン 希土類金属イオン 選択性 溶媒抽出

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

日本は世界有数の非鉄金属消費国であり、金属は日常生活や産業活動に必要な不可欠な鉱物資源である。一方で国内の鉱山が次々と閉山する中、金属供給を海外に依存する状況になっている。そこで、現存する資源の有効活用を目指す中で、都市鉱山と呼ばれる廃棄物中に含まれる金属が注目されており、それを分離回収する技術の構築が求められている。

2014年に新規抽出試薬としてビスβ-ケトエステル型配位子である Hexane-1,6-diyl bis (4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate) : H₂hdfo_b の抽出能や分離能の検討が行われた。この配位子は対称性が高くフレキシブルな構造であるため、アルキル鎖長の制御によって、単核錯体から2核及び鎖状の多核錯体までの生成が可能である。また、配位子両端に電子供与基または電子吸引基を導入することで、ドナー酸素原子の電子密度制御が可能であり、金属イオンとの生成定数及び配位子の解離定数の制御による金属回収能の発現が期待できる。しかしながら、エステル結合によって肺イブを結合させているため、強酸性及び強アルカリ性溶液からの抽出では加水分解を起こすと考えられる。そこで、2016年にエステル結合がない配位子としてビスβ-ジケトン型配位子を合成して、遷移金属イオンが抽出されることを確認した。

2. 研究の目的

申請者はこれまで、溶媒抽出法を用いたリジッドな負2価6座配位子を用いた溶媒抽出法とイオン交換法を用いた金属イオン分離に関する研究を行ってきた。2014年にはアセト酢酸エチル誘導体とジオール誘導体とのエステル化反応によって合成される負2価4座配位子を合成した。この配位子は遷移金属イオンと錯生成し、有機相に抽出されることがわかった。この配位子は抽出曲線から Cu²⁺と特異的に反応することがわかった。その際、配位子のフレキシブルな構造から、遷移金属と単核もしくは多核の錯生成反応も期待される。

このようなユニークな錯体生成反応が期待される配位子は、金属イオン分離試薬としての分析化学的視点からの有用性に加えて、単核もしくは多核錯体形成配位子としての錯体化学的視点からの有用性が考えられる。このような配位子による先行研究は見当たらない。

本申請ではエステル結合では無い、炭素-炭素間の結合により炭素鎖の両端にベータジケトン化学結合させた配位子を合成し、分離化学的有用性を明らかにすることを目的とする。

具体的には、エステル化と還元によって生じる負2価の4座配位子を合成し、錯体生成平衡と分離能に関する詳細な検討を行う。この配位子の置換基と2分子のベータジケトンを繋ぐスペーサーの異なる配位子数種を合成して、その錯生成反応と分離化学の立場からの有用性を、溶媒抽出法による平衡解析と吸着担持型固体分離材の分離能評価で明らかにする。

3. 研究の方法

本申請の研究は、3-1 新規抽出試薬の合成と3-2 希土類金属イオンの抽出により構成されている。

3-1 新規抽出試薬の合成

ここでは、炭素鎖長の異なるエチルエステルとアセトフェノン誘導体と還元剤を用いてビスベータジケトンを合成した。また、炭素鎖の代わりに芳香環であるジメチルイソフタレートとアセトフェノン誘導体と還元剤を用いて、リジッドなビスベータジケトンを合成した。

合成した新規抽出剤は赤外分光光度法、NMR および質量分析法により同定した。

3-1 希土類金属イオンの抽出

合成した抽出剤を有機溶媒に溶解し、希土類金属イオン、緩衝剤およびイオン強度調整剤を含んだ水相と抽出平衡に達するまで振とうした。これを遠心分離を行い、水相と有機相を分離し、有機相は酸により逆抽出、水相はpHを測定し、それぞれをICP-OESを用いて金属イオン濃度を測定した。

配位子の合成反応はすでに確立し、末端にフェニル基またはフルオロフェニル基を導入した

配位子の合成が可能である。この配位子のユニークな錯生成反応を分離化学と錯体化学の立場からその有用性を、溶媒抽出法による平衡解析と錯体合成による構造解析で明らかにする。

4. 研究成果

4-1 1, 14-diphenyltetradecane-1, 3, 12, 14-tetraone (H₂DTT)とその誘導体の合成

テトラヒドロフランにアセトフェノンもしくはその誘導体とジジエチルエステルをナスフラスコに採り、これに塩基として水素化ナトリウムをナスフラスコに加え、オイルバス内にて 373 K で 48 時間加熱攪拌して混合物を得た。未反応の水素化ナトリウムを除去するために水を少量ずつ加えた後、酸性になるまで

3 moldm⁻³ 塩酸を加え、分液ロートを用いて有機層を回収した。塩化ナトリウム水溶液とびクロロホルムとヘキサンの 1 : 1 溶液を加えて洗浄した。得られた固体をクロロホルムで再結晶した後、濾別し、新規抽出剤を得た。これらの合成法を図 1 に示す。

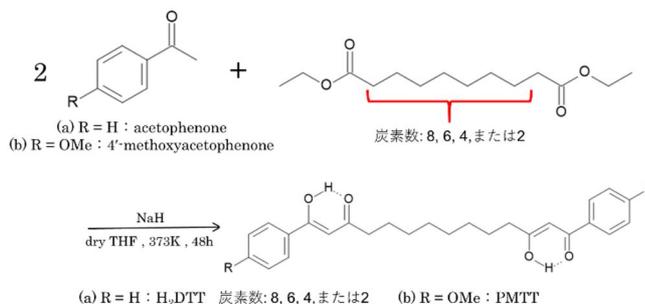


図1ビスβジケトン型配位子の合成方法①

4-2 bis(3-phenyl-1, 3-propanedione)benzene (*p*- or *m*-BPPB)の合成

テトラヒドロフランにパラ -、またはメタ - ジメチルイソフタレートとアセトフェノンをナスフラスコに採り、これに塩基として水素化ナトリウムをナスフラスコに加えオイルバス内にて 353 K で 48 時間加熱還流し、混合物を得た。未反応の水素化ナトリウムを取り除くために氷を少量ずつ加えた後、酸性になるまで 1 moldm⁻³ 塩酸を加え、分液ロートを用いて有機層を回収した後、炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水でそれぞれ 1 回ずつ分液洗浄した。これにヘキサンを加えて再結晶をした、得られた固体を真空乾燥で 1 時間乾燥した。これらの合成法を図 2 に示す。

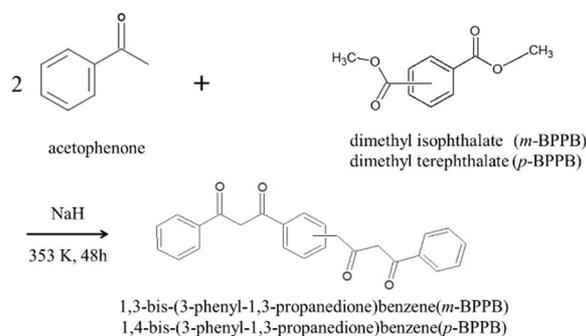


図2ビスβジケトン型配位子の合成方法①

4-3 新規配位子を用いた際の金属の抽出機構の解析法

抽出条件から金属イオン: M³⁺の抽出平衡式をイオン対の生成も考慮して、以下の様に仮定した。この式で、*i*, *j*, *k* は整数である。



この平衡式から抽出平衡定数は以下の様に表せる。

$$K_{ex} = \frac{[ML_i(HL)_j \cdot (ClO_4^-)_{k, o}][H^+]^{(2i+j)}}{[M^{n+}][H_2L_o]^{(i+j)}[ClO_4^-]^k}$$

ここで、分配比 *D* を以下の様に表すことが出来る。

$$D = \frac{[ML_i(HL)_j \cdot (ClO_4^-)_{k, o}]}{[M^{n+}]}$$

この関係式を *K_{ex}* の式に代入して対数をとると。

$$\log K_{ex} = \log D + (2i + j) \log[H^+] - (i + j) \log[H_2L_o] - k \log[ClO_4^-]$$

$$\log D = (2i + j)pH + (i + j) \log[H_2L_o] + k \log[ClO_4^-] + \log K_{ex}$$

のように表すことができ、 $\log D$ と pH 、 $\log[\text{H}_2\text{L}]_0$ 、 $\log[\text{ClO}_4^-]$ をプロットすることで得られた直線の傾きから i 、 j 、 k を得て、抽出機構を明らかにした。

4-4 H_2DTT による希土類金属イオンの抽出

水相は金属の過塩素酸塩水溶液を $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 、イオン強度調整剤として過塩素酸ナトリウムを 0.1 mol dm^{-3} 、緩衝剤として酢酸、モノクロロ酢酸及び Good's Buffer (MES) を 0.01 mol dm^{-3} に調製した。有機相は 0.01 mol dm^{-3} クロロホルム溶液とした。水相と有機相をそれぞれ 15 cm^3 ずつ遠心沈殿管に採り、6 時間振盪した後、水相の pH と、金属イオン濃度は ICP-AES で測定した。また有機相を分取し、 $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ 溶液を用いて逆抽出を行い、この金属イオン濃度も同様に ICP-OES で測定した。

平衡解析の結果から得られた抽出機構を図 7 に示す。金属イオンと 2 分子の H_2DTT が反応し、中性の錯体を形成し、有機相に抽出されることがわかった。

4-5 H_2DTT 誘導体 H_2DTeT を吸着担持した分離材による希土類金属イオンの捕集

H_2DTeT は有機溶媒に対する溶解度が非常に低く、溶媒抽出法により抽出能と選択性を評価することが出来ないため、オクタデシル基で表面修飾したシリカゲルに吸着担持させた分離材を合成して、これを用いて希土類金属イオンの選択性を評価した。水相は H_2DTT と同様に調整し、この水相 10.00 cm^3 あたり 0.1 g の分離材と 24 時間振とうした。分離材を濾別した後、水相の pH と金属イオン濃度を測定して捕集曲線を得た。 H_2DTT を用いて捕集した際の捕集曲線を図 3 に示す。固液反応のため、平衡解析は困難であるが、 $\log D$ と pH の関係から捕集反応の際に水素イオンが 3 個関与することがわかり、 H_2DTT と同様に 2 分子の H_2DTeT が反応し、中性の錯体を生成し、これが固相に捕集されると考えられる。

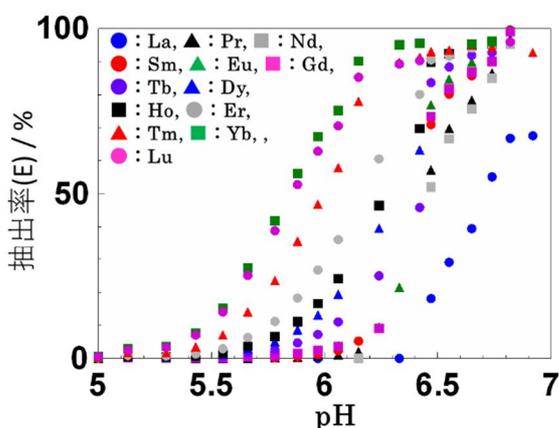


図3 H_2DTT による希土類金属イオンの抽出

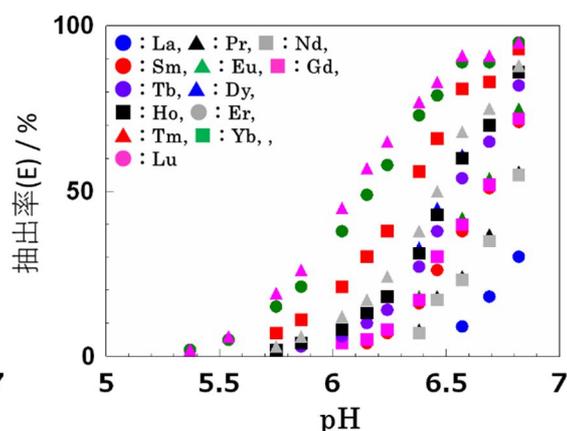


図4 H_2DTeT による希土類金属イオンの捕集

4-6 PMTT による希土類金属イオンの抽出

図 1 に示すように、 H_2DTT のパラ位の水素をメトキシ基に置換した PMTT を用いて H_2DTT と同様に希土類金属イオンの抽出を行った。有機溶媒として 1、2-ジクロロエタンを用いた。それ以外の抽出条件は H_2DTT 誘導体と同様とした。PMTT を用いた際の抽出曲線を図 4 に示す。平衡解析の結果から得られた抽出機構を図 8 に示す。 $\log D$ と pH の関係から捕集反応の際に水素イオンが 2 個関与することがわかり、過塩素酸イオンとイオン対を生成する可能性があるが、過塩素酸イオンの濃度依存性は示されず、イオン対抽出ではないと考えられる。抽出される錯体は無電荷であるので、希土類金属イオンの水酸化物と錯生成していると考えられる。このため、 H_2DTT や H_2DTeT と比較して選択性が低い結果となったと考えられる。

4-7 m -BPPB による希土類金属イオンの抽出

図 2 に示すように、ベータジケトンが芳香環に結合した抽出剤を合成し、これを用いて

H₂DDT と同様に希土類金属イオンの抽出を行った。m-BPPB の有機溶媒への溶解度が非常に小さく、最も溶解度の大きな有機溶媒として1、2-ジクロロエタンを用いた。また、この抽出剤単独では希土類金属イオンは水酸化物イオンとの競争反応となりほとんど抽出されない結果が得られた。そこで、抽出能の改善のため、協同効果試薬としてトリオクチルフォスフィンオキシド(TOPO)を共存させて抽出を行った。それ以外の抽出条件はH₂DDT 誘導体と同様とした。その結果を図6に示す。TOPOが無い場合の抽出曲線が得られていないことから、完全な平衡解析を行うことが出来なかった。しかしながら、金属イオンの選択性は半抽出 pH で比較するとTTAのそれよりも大きく、H₂DDT や H₂DDTeT よりも大きく、優れた選択性を発現した。

パラ位にベータジケトン化学結合させた抽出剤においても同様の結果が得られた。このことから、抽出剤中の2個のベータジケトンのうち、1個のみが錯生成に関与していると考えられる。

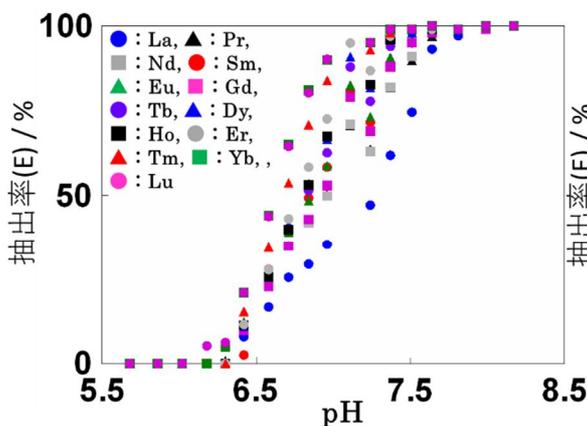


図5 PMTTによる希土類金属イオンの抽出

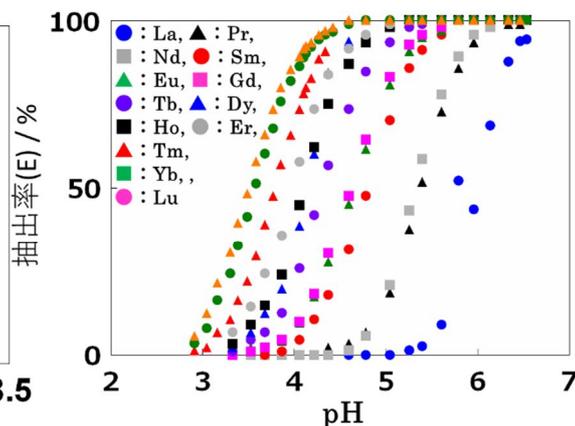


図6 m-BPPBによる希土類金属イオンの抽出

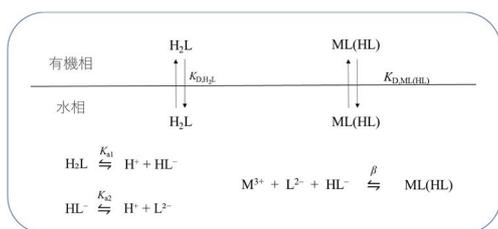


図7 H₂DDTおよびH₂DDTeTによる希土類金属イオンの抽出機構

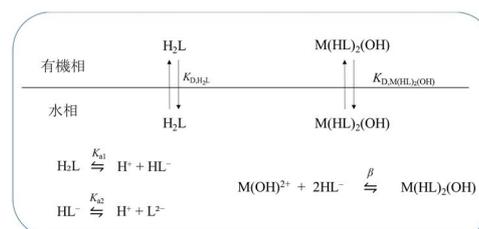


図8 PMTTによる希土類金属イオンの抽出機構

4-8 研究の総括

本申請の研究で、アルキル鎖の両端もしくは芳香環にベンゾイルアセトン型のベータジケトン化学結合させた新規配位子を合成し、その金属イオン抽出能・捕集能、選択性および抽出機構を明らかにした。新規配位子は、置換基の導入と剛直性の制御が容易であるため、これらを組み合わせることで抽出能と選択性の向上が期待できる。

本申請の成果として、ビスベータジケトンの置換基の効果、剛直性の効果を希土類金属イオンの溶媒抽出法で検討した、これに加えて、合成した配位子を固相へ吸着担持させた分離材に関する知見も得ることが出来た。

抽出能はLaの半抽出pHで比較するとH₂DDTではベンゾイルアセトンより2.5以上酸性側から抽出され、抽出能の大幅な増加効果が見られた。また、選択性についてはm-BPPB-TOPO系ではテノイルトリフルオロアセトンと比較して1.4以上大きいことがわかった。

以上のように、本申請のビスベータジケトン配位子は、抽出能と選択性の高い抽出系の構築が期待できる配位子であると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 梶山哲人、森合達也、吉原伸敏、牧野里美、高瀬周平、大室智史、國仙久雄
2. 発表標題 Solvent Extraction of Lanthanide Ions with a Hexane-1,6-diylbis(4,4,4-trifluoro-3-oxobutanoate) into Chloroform
3. 学会等名 International Conference on Ion Exchange (ICIE) 2018 (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	吉原 伸敏 (Yoshihara Nobutoshi) (50158515)	東京学芸大学・理科教員高度支援センター・准教授 (12604)	
研究分担者	梶山 哲人 (Kajiyama Tetsuto) (50387346)	地方独立行政法人東京都立産業技術研究センター・開発本部 開発第二部バイオ応用技術グループ・上席研究員 (82670)	