

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2010～2012

課題番号：22560815

研究課題名（和文）レアメタル回収のためのテーラーメイド型三脚状分子を含有するイオン交換樹脂の開発

研究課題名（英文）Preparation of ion-exchange resins containing tailor-made trident compounds for rare metal recovery

研究代表者

大渡 啓介 (KEISUKE OHTO)

佐賀大学・大学院工学系研究科・教授

研究者番号：70243996

研究成果の概要（和文）：トリメチロールデセンを基体とする種々の三脚状誘導体を合成し、さまざまな金属イオンの抽出特性について検討した。ほとんどの三脚状誘導体は対応する単脚状誘導体よりも極めて高い抽出能力を有することが明らかとなった。いくつかの三脚状誘導体を市販の多孔性樹脂に含浸した新規樹脂を調製し、金属の吸着挙動について検討した。この含浸樹脂は含浸した抽出試薬の高い抽出能力を維持し、高い吸着性能を示した。

研究成果の概要（英文）：Various types of trident derivatives based on trimethylol decene have been prepared to investigate extraction property of metal ions. Most of them exhibited extremely high extraction ability compared with the corresponding monopodal derivatives. Some of them have been impregnated into macroporous resin to adsorption property of metal ions. The newly prepared impregnating resins exhibited high adsorption ability with keeping the high ability as the extractants impregnated.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2010年度	2,100,000	630,000	2,730,000
2011年度	800,000	240,000	1,040,000
2012年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,500,000	1,050,000	4,550,000

研究分野：工学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：アルキルトリメチロール、レアメタル、イオン認識、リサイクル、イオン交換、溶媒抽出

## 1. 研究開始当初の背景

レアメタル資源の確保は先端産業を支える上で極めて重要であり、都市鉱山の電子廃材から金属資源をリサイクルし回収することが求められている。また、その際に有害金属を選択的に除去することも必要である。電子廃材には数多くの元素が含まれており、その相互分離は容易ではない。市販の抽出試薬やイオン交換樹脂による分離には制限があり、新規の高効率分離剤の開発が求められる。

## 2. 研究の目的

アルキルトリメチロールを基体とする化合物はホスト・ゲスト化学の観点から魅力ある化合物であり、4つの特徴が挙げられる。

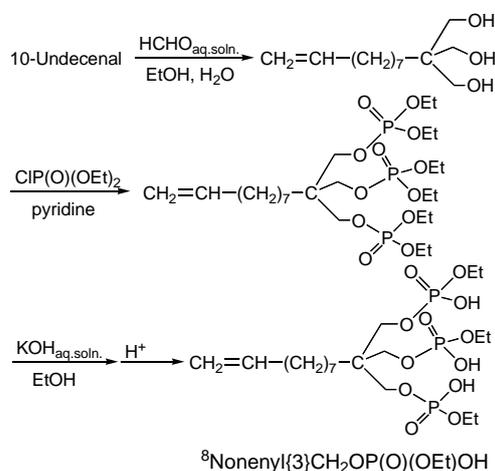
- 1) 原料アルデヒドの選択により、種々のトリメチロールの調製が可能である。
- 2) 3つの官能基を導入できる炭素を有し、分子が  $C_3$  対称性である。
- 3) 制御された剛直で小さな配位部位を有し、イオン認識に有利な構造である。

4) 同一配向3官能基のキレート効果と予備配向効果により高配位能が期待できる。

本研究では、テーラーメイド型三脚状分子としてイオン認識が期待できるアルキルトリメチロールを基体とするイオン交換樹脂を合成し、種々のレアメタルの回収とそれに伴う有害元素の除去を目的として吸着挙動について検討することを目的とする。

### 3. 研究の方法

10-ウンデセナールとホルムアルデヒドを水酸化カルシウム存在下で縮合し、基体となるデセニルトリメチロールを合成する。このトリオール体を基体として、さまざまな誘導体を合成した。その一例として、リン酸誘導体の合成スキームを Scheme 1 に示す。リン酸誘導体はクロロリン酸ジエチルをピリジン存在下で反応し、さらにアルカリ加水分解することによって得られた。



Scheme 1 Synthetic scheme of  $^8\text{Nonenyl}\{3\}\text{CH}_2\text{OP(O)(OEt)OH}$ .

得られたさまざまな誘導体について、その金属抽出特性について検討した。実験操作の典型例としては、有機相は抽出試薬を 5 mM ( $\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$ ) になるようにクロロホルムに溶解して調製した。水相は金属塩を 0.1 mM になるように 0.1 M 硝酸と 0.1 mM HEPES 緩衝液に溶解して調製し、2つの溶液を任意に混合することによって pH を調整した。抽出能力の高い抽出試薬については、金属塩を 5 M の硝酸と 0.1 M 硝酸に溶解して調製し、2つの溶液を任意に混合することによって酸濃度を調整した。両相を等量混合し、所定時間 30°C で振盪することによって平衡にした。平衡前後の pH や酸濃度、ならびに金属濃度を定量することにより抽出性能を評価した。

さまざまな誘導体にうち、フェニルホスホン酸誘導体とジチオカーバメート誘導体をクロロホルムに溶解し、多孔性の樹脂であるエステル型のアンバーライト XAD-7 に含浸し

て含浸型のイオン交換樹脂を調製した。

得られた樹脂について、その吸着挙動を検討した。実験操作の典型例としては、水相は金属塩を 0.1 mM になるように 0.1 M 硝酸と 0.1 mM HEPES 緩衝液に溶解して調製し、2つの溶液を任意に混合することによって pH を調整した。抽出能力の高い抽出試薬については、金属塩を 5 M の硝酸と 0.1 M 硝酸に溶解して調製し、2つの溶液を任意に混合することによって酸濃度を調整した。樹脂 20 mg を量り取り、水相 10  $\text{cm}^3$  に加えて所定時間 30°C で振盪することによって平衡にした。平衡前後の pH や金属濃度を定量することにより吸着性能を評価した。

### 4. 研究成果

Fig. 1 にホスホアミド誘導体の構造と3つのアルミ族抽出の pH 依存性を示す。この抽出剤はインジウムに対して極めて高い選択性を示すことが分かった。また、対応する単脚状分子 (15 mM) と比較して、極めて高い抽出能力を示した。

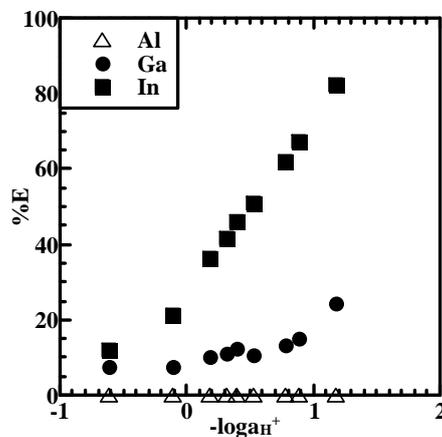
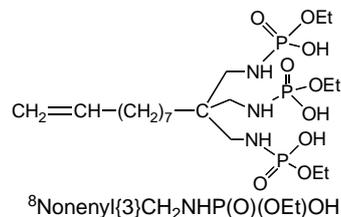
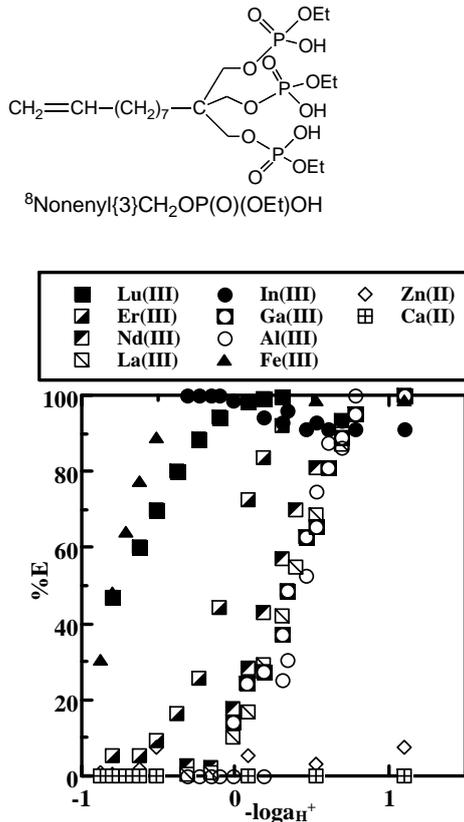


Fig.1 Effect of pH on extraction % of aluminum group metals with  $^8\text{Nonenyl}\{3\}\text{CH}_2\text{NHP(O)(OEt)OH}$ .

Fig. 2 にリン酸誘導体の構造と12種の希土類金属抽出の pH 依存性を示す。この抽出剤は一般的なリン酸系抽出試薬と同様に希土に選択性を示すことが分かった。また、対応する単脚状分子 (15 mM) と比較して、極めて高い抽出能力を示した。



また、抽出能と分離能の両方を比較するために、Fig. 3 に半抽出 pH と希土類のイオン半径の逆数との関係を示す。半抽出 pH は、本抽出実験条件下で、金属濃度の半分が抽出される pH を示す。数値を逆にプロットしているためプロットが上部にあるほど抽出能力は高い抽出試薬であり、抽出されやすい金属である。また、金属相互のプロットが離れているほど、すなわち軽希土から重希土にかけてプロットが離れ勾配が高くなるほど相互分離性能が高い。比較のために、対応する単脚状誘導体 ( ${}^8\text{Nonenyl}\{3\}\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OEt})\text{OH}$ 、 $\Delta$ ) と市販抽出剤である D2EHPA (ジ-2-エチルヘキシルリン酸、 $\blacksquare$ ) の結果も示す。●の  ${}^8\text{Nonenyl}\{3\}\text{CH}_2\text{OP}(\text{O})(\text{OEt})\text{OH}$  は明らかに 2 つの抽出試薬よりも高い抽出性能を示したが、分離性能の観点からは乏しいことが分かった。ただし、本抽出試薬と希土類の化学量論について検討した結果、最も原子番号の大きい Lu では 1 : 1 錯体を、それ以外の希土類では 2 : 1 錯体 (抽出試薬 : 金属) であったため、化学量論を 1 : 1 とできるような分子設計が必要であることが分かった。

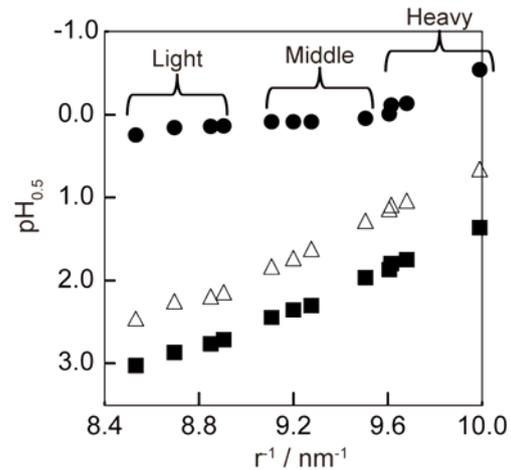


Fig. 3 Relationship between ionic radii and half extraction pH value,  $\text{pH}_{0.5}$ .

Fig. 4 にフェニルアミド誘導体の構造と金属抽出の酸濃度依存性を示す。銀は硝酸系、それ以外の金属は塩酸を用いて実験を行った。この抽出試薬は広い硝酸濃度領域で銀に選択性を示した。また、塩酸系では 0.1 M 程度の低い塩酸濃度領域で 2 価パラジウムと 4 価白金に選択性を示した。

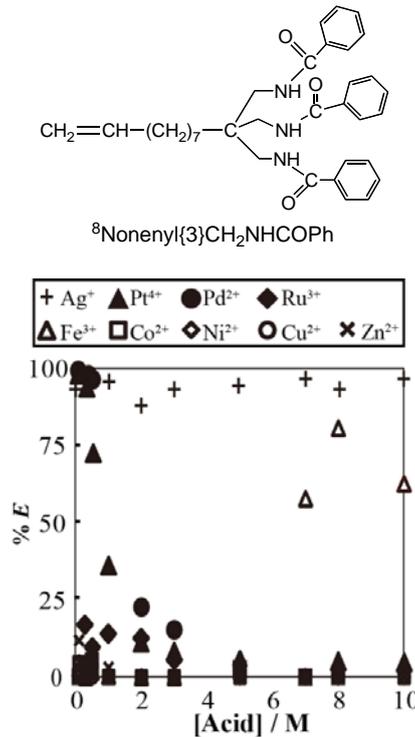


Fig. 4. Effect of acid concentration on extraction percentage of precious metals and base metals. Ag : HNO<sub>3</sub> media, other metals : HCl media.

Fig. 5 にジチオカーバメート誘導体の構造と硝酸系における貴金属抽出の pH 依存性を示す。この抽出試薬は 2 価パラジウムと 4 価白金に高い選択性を示すことが分かった。

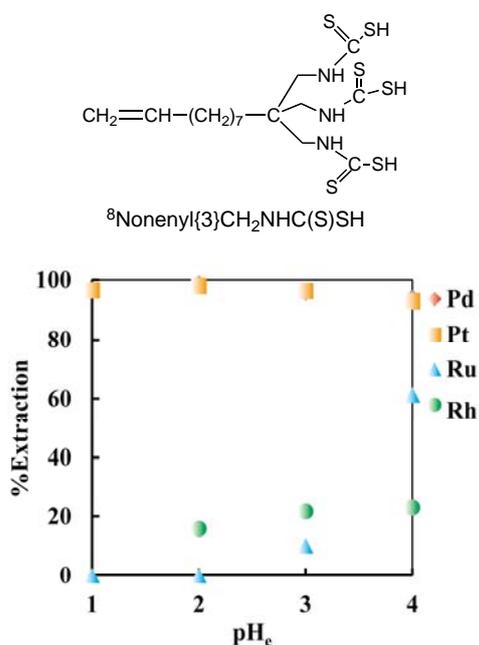


Fig.5. Effect of pH on extraction percentage with <sup>8</sup>Nonenyl{3}CH<sub>2</sub>NHC(=S)SH.

Fig. 6 にジチオカーバメート誘導体の硝酸系における他金属抽出の pH 依存性を示す。ジチオカーバメート基はソフトであるため、カドミウムに選択性を示した。パラジウム・白金との分離は困難であるが、カドミウムは有害元素であり、他金属からの分離除去には有効であることが分かった。また、低酸濃度領域でパラジウム・白金とカドミウム以外の他金属とを分離できることも分かった。

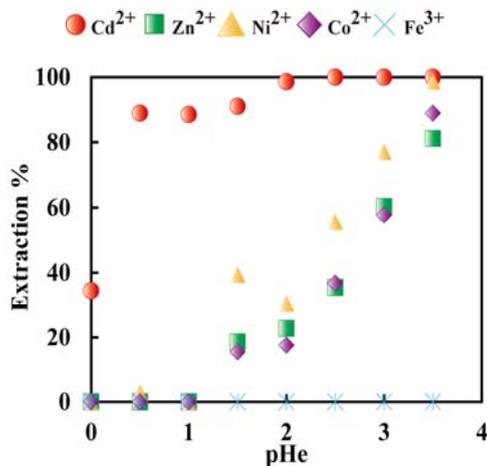


Fig.6. Effect of pH on extraction percentage with <sup>8</sup>Nonenyl{3}CH<sub>2</sub>NHC(=S)SH.

Fig. 7 にジチオカーバメート誘導体を XAD に含浸した樹脂による金属吸着の pH 依存性を示す。含浸母体である XAD-7 と抽出試薬である <sup>8</sup>Nonenyl{3}CH<sub>2</sub>NHC(=S)SH の比を 2 : 1 として調製したために、含浸率が 33%であり、抽出試薬として用いた場合よりも、カドミウムに対する吸着能力は低い、他の金属に対する性能も下がっており、カドミウム選択性は保たれていることが分かった。

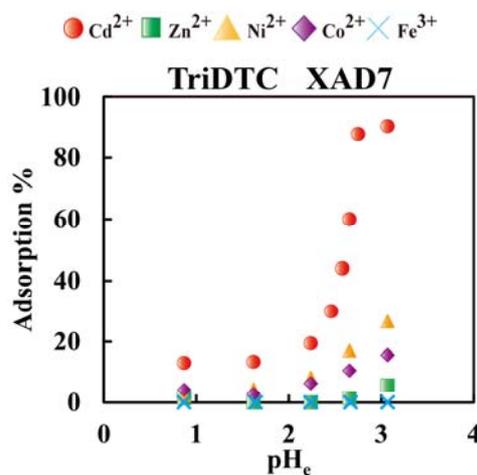


Fig.6. Effect of pH on adsorption percentage on <sup>8</sup>Nonenyl{3}CH<sub>2</sub>NHC(=S)SH.

この他、フェニルホスホン酸誘導体による希土類の抽出および含浸樹脂による吸着、尿素型誘導体やイミダゾール型誘導体による貴金属の抽出についても検討した。

また、樹脂化に関してはトリメチロールゼンの末端不飽和結合を利用してカチオン重合、ラジカル重合、乳化重合などを試みたが、通常のビニル重合のようには反応が進まなかった。この点については今後も検討を行う。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 14 件)すべて査読有

- ① K.Ohto, Molecular Design and Metal Extraction Behavior of Calixarene Compounds as Host Extractants, Ion Exch. Solv. Extr., 21, accepted (2013).
- ② Y.Ueda, S.Morisada, H.Kawakita, K.Ohto, Solvent Extraction Behavior of Silver Ion with Secondary Phenylamide Derivative of Trident Molecule, Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 20, 53-63 (2013).
- ③ B. B. Adhikari, M. Gurung, H. Kawakita, K. Ohto, Solid Phase Extraction, Preconcentration and Separation of Indium with Methylene Crosslinked Calix[4]- and Calix[6]arene Carboxylic Acid Resins, Chem. Eng. Sci., 78,

- 144-154 (2012).
- ④ R. Yamaguma, A. Yamashita, H. Kawakita, T. Miyajima, C. Takemura, K. Ohto, N. Iwachido, Selective Extraction of Precious Metal Ions with Novel Trident Molecules with Pyridyl Groups, Sep. Sci. Technol., 47, 1303-1309 (2012).
- ⑤ M. Kawashima, H. Kawakita, K. Ohto, Y. Shiwa, Aluminum Group Extraction with Benzoic Acid - Acetic Acid Crossed Type Calix[4]arene Derivatives, Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 18, 41-50 (2012).
- ⑥ 大渡啓介, 分離分析試薬としてのカリックスアレーン, 分析化学, 61, 157-167 (2012).
- ⑦ T. Yoneyama, H. Sadamatsu, S. Kuwata, H. Kawakita, K. Ohto, Allosteric coextraction of sodium and metal ions with calix[4]arene derivatives 2: First numerical evaluation for the allosteric effect on alkali metal extraction with crossed carboxylic acid type calix[4]-arenes, Talanta, 88, 121-128 (2012).
- ⑧ K. Ohto, T. Matsufuji, T. Yoneyama, M. Tanaka, H. Kawakita, T. Oshima, Pre-organized, cone-conformational calix[4]arene possessing four propylene-phosphonic acids with high extraction ability and separation efficiency for trivalent rare earth elements, J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 71, 489-497 (2011).
- ⑨ B. B. Adhikari, M. Gurung, H. Kawakita, K. Ohto, Methylene crosslinked calix[6]arene hexacarboxylic acid resin: a highly efficient solid phase extractant for decontamination of lead bearing effluents, J. Hazard. Mater., 193, 200-208 (2011).
- ⑩ B. B. Adhikari, M. Kanemitsu, H. Kawakita, Jumina, K. Ohto, Synthesis and application of a highly efficient polyvinylcalix[4]arene tetraacetic acid resin for adsorptive removal of lead from aqueous solutions, Chem. Eng. J., 172, 341-353 (2011).
- ⑪ C. Yamamoto, H. Seto, K. Ohto, H. Kawakita, H. Harada, Effect of  $\pi$  electrons on the detection of silver ions by ion-selective electrodes containing tripodal broom molecules as an ionophore, Anal. Sci., 27, 389-393 (2011).
- ⑫ B. B. Adhikari, K. Ohto, M. Gurung, H. Kawakita, Allosteric effect of the first lead ion on stepwise extraction of the second lead ion with *p*-*t*-butylcalix[5]arene pentacarboxylic acid derivative, Tetrahedron Lett., 51, 3481-3485 (2010).
- ⑬ T. Yoneyama, K. Ohto, H. Harada, H. Kawakita, Solvent extraction of precious metals with quinolinocalix[4]arene, Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 17, 187-194 (2010).
- ⑭ K. Ohto, Review of the Extraction of Metal Cations with Calixarene Derivatives, Solvent Extr. Res. Dev., Jpn., 17, 1-18 (2010).
- [学会発表] (計 25 件)
- ① H. Murashima, K. Ohto, H. Kawakita, S. Morisada, Extraction behavior of multivalent metals by trident molecule of phosphoric acid type of trident molecule, The 25th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE), 2012. 12. 14, 沖縄コンベンションセンター
- ② 上田祐生、森貞真太郎、川喜田英孝、大渡啓介、ウレア型三脚状分子抽出剤による貴金属イオンの抽出特性、第 31 回溶媒抽出討論会、2012. 11. 16、石川県文教会館
- ③ 大渡啓介、村島敬昌、森貞真太郎、川喜田英孝、リン酸型三脚状分子による希土類金属の抽出挙動、第 31 回溶媒抽出討論会、2012. 11. 16、石川県文教会館
- ④ 上田祐生、森貞真太郎、川喜田英孝、大渡啓介、三脚状分子抽出剤を用いた貴金属の抽出特性評価、日本化学会西日本大会 2012、2012. 11. 10、佐賀大学
- ⑤ 野瀬香織、森貞真太郎、川喜田英孝、大渡啓介、新規三脚状トリオール化合物の開発及び金属の抽出特性、日本化学会西日本大会 2012、2012. 11. 10、佐賀大学
- ⑥ 村島敬昌、森貞真太郎、川喜田英孝、大渡啓介、リン酸型ホウキ分子を用いた多価金属の抽出分離、日本化学会西日本大会 2012、2012. 11. 10、佐賀大学
- ⑦ 大渡啓介、山隈龍馬、森貞真太郎、川喜田英孝、岩知道直行、複素環型三脚状分子を用いた貴金属回収の抽出・分離、化学工学会第 43 回秋季大会、2012. 9. 19、東北大学川内北キャンパス
- ⑧ Y. Ueda, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Extraction behavior of precious metal ions with secondary phenyl amide derivative of trident molecule, The international Symposium on Preparative Chemistry of Advanced Materials, 2012 (ISPCAM2012), 2012. 9. 14, Liaoning University
- ⑨ 野瀬香織、川喜田英孝、森貞真太郎、大渡啓介、新規三脚状トリオール化合物の開発及び三脚状トリオール化合物の抽出特

- 性、第 48 回化学関連支部合同大会、2012. 6. 30、北九州国際ホール
- ⑩ 上田祐生、川喜田英孝、森貞真太郎、大渡啓介、アミド型三脚状分子による貴金属抽出特性の評価、第 28 回分析化学緑陰セミナー・旭川、2012. 6. 30、ビューサイドホテル雪の屋
- ⑪ 大渡啓介、才原孝一、山隈龍馬、岩知道直行、ピリジル型三脚状分子の貴金属抽出挙動と銀イオン選択性電極素子としての利用、第 7 2 回分析化学討論会、2012. 5. 20、鹿児島大学
- ⑫ 上田祐生、川喜田英孝、大渡啓介、アミド型三脚状ホウキ分子を用いた貴金属の選択的抽出、第 14 回化学工学会学生発表会西日本大会、2012. 3. 3、宇部高専、山口
- ⑬ R. Yamaguma, K. Ohto, H. Kawakita, Extractive separation of precious metals by using tripodal molecules with heterocycles, The 24th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE), 2011. 12. 3, Hyundai Hotel, Gyung-ju, Korea
- ⑭ 村島敬昌、大渡啓介、川喜田英孝、リン酸型ホウキ分子による希土類金属の抽出・分離、2011 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会（第 30 回溶媒抽出討論会）、2011. 11. 25、シーガイア、宮崎
- ⑮ 山隈龍馬、大渡啓介、川喜田英孝、複素環型三脚状ホウキ分子を用いた貴金属の選択的抽出、2011 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会（第 30 回溶媒抽出討論会）、2011. 11. 25、シーガイア、宮崎
- ⑯ 上田祐生、山隈龍馬、大渡啓介、川喜田英孝、アミド型三脚状ホウキ分子を用いた貴金属の選択的抽出、2011 年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会（第 30 回溶媒抽出討論会）、2011. 11. 25、シーガイア、宮崎
- ⑰ H. Murashima, H. Kawakita, K. Ohto, Extractive separation of rare earths with phosphoric acid type of trident molecule, The 6th Daegu University-Saga University Joint Symposium, 2011. 11. 1 Daegu University, Korea
- ⑱ 山隈龍馬、大渡啓介、川喜田英孝、複素環型三脚状分子を用いた貴金属の抽出・分離、第 29 回九州分析化学若手の会 夏季セミナー、2011. 7. 28、めかり山荘、北九州
- ⑲ 村島敬昌、大渡啓介、リン酸型ホウキ分子を用いた希土類金属の抽出・分離、第 48 回化学関連支部合同大会、2011. 7. 9、北九州国際ホール、北九州
- ⑳ K. Ohto, R. Yamaguma, H. Kawakita, Preparation of tripodal pyridyl compounds for precious metal extraction, 1st International conference on methods and materials for separation processes SEPARATION SCIENCE – THEORY AND PRACTICE 2011, 2011. 6. 6, Verde Montana Hotel, Kudowa Zdrój, Poland
- ㉑ K. Saihara, K. Ohto, Preparation of ion selective electrode by novel broom molecule, The 23rd International Symposium on Chemical Engineering, 2010. 12. 4, 九州産業大学
- ㉒ 山隈龍馬、大渡啓介、新規ピリジル系ホウキ分子を用いた貴金属の選択的抽出第 29 回溶媒抽出討論会、2010. 11. 26、広島大学学生会館
- ㉓ 山隈龍馬、大渡啓介、新規ピリジル系ホウキ分子を用いた貴金属 (Ag, Pt, Pd) の選択的抽出、2010 年日本化学会西日本大会 2010. 11. 7、熊本大学黒髪南キャンパス
- ㉔ 大渡啓介、吉永拓央、古郷宏明、川喜田英孝、チオエーテル型三脚状分子による銀イオンの抽出、日本分析化学会第 59 年会、2010. 9. 15、東北大学川内北キャンパス
- ㉕ 大渡啓介、山隈龍馬、川喜田英孝、ピリジル型ホウキ分子による貴金属の抽出、化学工学会第 42 回秋季大会、2010. 9. 6、同志社大学今出川キャンパス、京都
- [図書] (計 4 件)
- ① 大渡啓介、井上勝利、バイオマス系分離剤と人工合成系分離剤の役割分担 『リサイクル・廃棄物事典』、5 編近未来技術の開発と可能性、生物系を利用したリサイクル 6、産業調査会、428-429 (2012).
- ② 大渡啓介、テーラーメイド型新規分離剤の開発について、『リサイクル・廃棄物事典』、5 編近未来技術の開発と可能性、金属系の個別リサイクル 5、産業調査会、475 (2012).
- ③ 大渡啓介、第 1 章 溶液化学 環状化合物によるレアメタル分離、『レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端』、フロンティア出版、13-22 (2011).
- ④ 大渡啓介、第 6 章 カリックスアレーン化合物を用いた抽出、「液液抽出を考える」、分離技術会、111-140 (2010).
- [その他] ホームページ等  
<http://chemeng.chem.saga-u.ac.jp/index.html>
6. 研究組織
- (1) 研究代表者  
 大渡 啓介 (OHTO KEISUKE)  
 佐賀大学・大学院工学系研究科・教授  
 研究者番号：70243996