

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 10 月 21 日現在

機関番号：17201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410192

研究課題名(和文)レアメタル分離に疎水基 金属配位水反発を利用した大環状ホスト分子含有樹脂の開発

研究課題名(英文)Preparation of ion-exchange resins containing macrocyclic host compounds with lipophilic-hydrophilic repulsion for critical metal separation

研究代表者

大渡 啓介(OHTO, Keisuke)

佐賀大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：70243996

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：トリアルキルモノ酢酸型カリックス[4]アレーンを基本母体とする抽出試薬、イオン交換樹脂、イオン選択性センサーを開発した。リチウム選択性の発現理由として当初は疎水親水反発を考えていたが、溶媒抽出の検討結果から、リチウムの未脱水和水と抽出試薬との水素結合が関わることを示唆された。水素結合の影響が大きな含浸樹脂ではリチウム選択性を示したが、水素結合の影響が低いメチレン架橋型樹脂では選択性が消失した。イオン選択性電極素子として利用した場合には水素結合の影響は大きいと考えられ、リチウム選択性を保持する結果となった。

研究成果の概要(英文)：Various types of trialkyl-monoacetic acid derivatives of calix[4]arene were prepared to investigate extraction property as extraction reagents, adsorption property as ion-exchange resins, and potential response property as ion-selective electrodes. Although lipophilic - hydrophilic repulsion was expected for lithium selectivity using trialkyl-monoacetic acid derivatives of calix[4]arene, result for ¹H-NMR spectra showed that affinity for hydrogen bond between water molecules remaining in lithium ion and phenoxy oxygen atoms of calixarenes is related to selectivity. The extraction reagent-impregnated resin still exhibited lithium selectivity due to effect of hydrogen bond, while methylene crosslinked resin did not show lithium selectivity due to less hydrogen bond. The lithium selectivity was also observed using trialkyl-monoacetamide derivatives of calix[4]arene, which is also attributed to hydrogen bond.

研究分野：分離工学(金属資源リサイクル)

キーワード：レアメタル分離 大環状化合物 選択性 分離メカニズム

1. 研究開始当初の背景

レアメタル資源の確保は極めて重要である。資源に乏しい日本において、リサイクル技術の確立は一段と重要である。効率的なレアメタルの分離回収が望まれているが、使用済み小型家電などに含まれる元素は微量かつ多種にわたり元素の個別分離は容易ではなく、コスト面などから高価な貴金属のみが分離回収の対象となっているに過ぎない。しかし、貴金属以外のレアメタルも回収対象として見直されるべきであり、コストダウンのためにも高効率で省エネルギーな、かつ複数元素を個別分離できる分離プロセスの構築が望まれている。

1950年代から様々な溶媒抽出試薬やイオン交換樹脂が開発されてきた。高選択性を有する分離剤の開発は金属の相互分離の最適化を考える上で最も重要であるが、疎水基の分岐位置や側鎖長を変えて分子設計・開発された分離剤がほとんどであった。これらの分離剤は金属と錯形成する際に、複数の分離剤分子の疎水基同士が立体障害により円滑な錯形成を阻害するために分離能が発現する。1970年代にクラウンエーテルなどの3次元立体構造を活かした抽出試薬やイオン交換樹脂の開発も行われてきたが、金属分離に対して大環状化合物の特異的な構造効果よりも官能基の効果が大きく、相互分離がなお困難な金属群がある。

申請者らはカリックス[4]アレーンという大環状化合物を基体とする抽出試薬やイオン交換樹脂を開発してきた。最も特異的な挙動は、テトラカルボン酸がナトリウムを共存させることにより他金属の抽出促進や選択性変化を引き起こすいわゆるアロステリック効果である。申請者らはこの効果をさらに詳細に検討し、その機構を明らかにした。次に4つの酢酸基のうち向かい合う2つを長さの異なるカルボン酸に置換した抽出試薬を合成しアロステリック効果に検討する一連の研究の中で、アルカリ金属イオンに対する抽出能や選択性が変化していくことを見出した。また、2つの長鎖カルボン酸を金属配位不活性なプロピル基に置換すると、次頁に示すようにアルカリ金属に対する化学量論が大きく変化することを見出した。この挙動は明らかに導入したプロピル基の立体障害のために、2つ目のイオンとの錯形成が阻害されて発現する。

さらに、テトラ酢酸の4つの酢酸基をプロピル基で1~4置換した抽出剤についても検討したところ、プロピル3置換型の抽出剤は高いリチウム選択性を示すことが明らかとなった。カリックス[4]アレーンはナトリウムイオンを鑄型として合成されるので、一般的にカリックス[4]アレーン誘導体は高いナトリウム選択性を示す。したがって、この選択性の逆転は極めて異常である。この現象について、右上図に示すようにフェノキシ酸素4つと酢酸基1つでは配位数が満たされな

いために完全な脱水和が起こらず、配位した水分子と疎水性のプロピル鎖が反発し、大きなナトリウムは抽出されない、という提案に至った。金属との錯形成部位に疎水基をもたらすことが可能なコーンコンフォメーションのカリックス[4]アレーン誘導体に特異的な性質ではあるが、これは従来の抽出試薬の分子設計とは一線を画する極めて重要で独創的な概念であり、今後の分離剤の分子設計にも拡張・応用できる可能性を秘めている。

2. 研究の目的

本研究では、次の4つの事項を目的とした。疎水基が金属配位水と反発して分離能を発現しているメカニズムについて調べる。

これまでに開発した4種類のカリックス[4]アレーンテトラ酢酸含有樹脂のうち、最も性能がよく、マトリックスの影響のないメチレン架橋型の樹脂をこの抽出試薬に適用し、高リチウム選択性示すイオン交換樹脂を開発する。

の概念を応用し、他のレアメタルを対象とした新規抽出試薬を開発する。

リチウムイオンセンサーを開発する。

3. 研究の方法

アルキル基と酢酸基を有する p-t-オクチルカリックス[4]アレーンを合成し、溶媒抽出の手法を用いてアルカリ金属イオンの充填実験を行い、充填率と充填の際の¹H-NMR スペクトルのシフト率とを相関する。また、各抽出試薬のフリーの¹H-NMR スペクトルとリチウムとナトリウム充填時のスペクトルからケミカルシフトを調べ、錯体構造について検証し、疎水基と金属配位水との反発について言及する。

アルキル基と酢酸基を有するカリックス[4]アレーンにメチレン架橋を施しイオン交換樹脂を合成した。それらのイオン交換樹脂を用いてアルカリ金属イオンの充填実験を行った。また、アルキル基と酢酸基を有する p-t-オクチルカリックス[4]アレーンを多孔性樹脂に含浸したイオン交換樹脂とのアルカリ金属イオンの吸着挙動の比較を行った。

数種のカリックス[4]アレーン誘導体を合成し、レアメタルの抽出挙動について検討した。実験操作の典型例としては、有機相は抽出試薬を 5 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) 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 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。

数種のカリックス[4]アレーン誘導体を検出素子とするイオン選択性電極膜を作成し、リチウムイオンの検出挙動を検討した。また、共存アルカリ金属の影響も検討した。

4. 研究成果

トリプロピルモノ酢酸型 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンによるリチウムとナトリウムの充填率変化に伴う¹H-NMRのピークシフト率変化との相関について検討した。抽出試薬の構造を図1に、リチウムとナトリウムの充填率変化に伴う¹H-NMRピークシフト率変化(右と中央は単独系、右は共存系)を図2に示す。

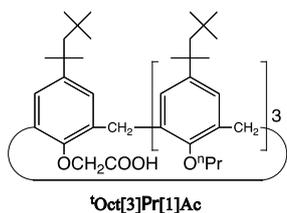


図1 抽出試薬の構造

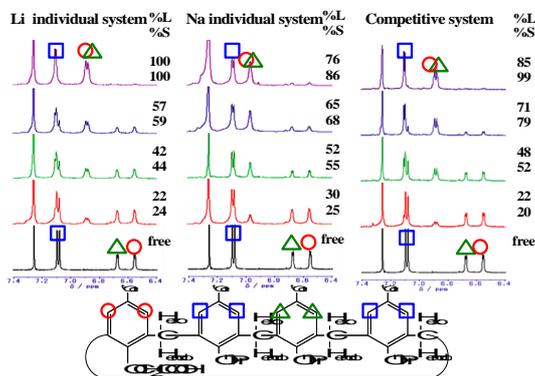


図2 リチウムとナトリウムの充填率変化に伴う¹H-NMRピークシフト率変化(右と中央は単独系、右は共存系)

充填率とピークシフト率は良好な一致を示しており、両者に相関があることは明らかである。また、リチウムとナトリウムの充填に伴うピークシフト位置は異なっていることが分かる。フリーの抽出試薬のピークは、芳香族プロトンのピークから考えると、大きく歪んだ楕円状の配位部位を形成していると考えられる。一方、リチウムを充填することで、酢酸基と酢酸基と向き合ったプロピル基を有する芳香族のピーク位置と、残りの2つのプロピル基を有する芳香族のピーク位置はより近づくために、その歪みは多少解消されたと考えられる。ナトリウムの場合にはより顕著で2組のピークはより近い位置に出現する。トリプロピルモノ酢酸型 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンはナトリウムよりもリチウムに選択性を示すが、この歪みでは開いた側のフェノキシ酸素原子2つはリチウムの配位に関与できず、配位数を充足することができない。したがって、未脱水和の水分子が2つのフェノキシ酸素原子と水

素結合を形成して安定化していると考えた。ナトリウム充填ではより正円に近い構造を取り、安定化されるにもかかわらず抽出試薬による配位数が満たされない状況において、本論理によりうまく説明できる。したがって、当初考えていた、未脱水和の水分子と抽出試薬が疎水-親水反発するのではなく、未脱水和の水分子と抽出試薬の酸素原子が水素結合をすることでより安定化していると考えられる。この模式図を図3に示す。

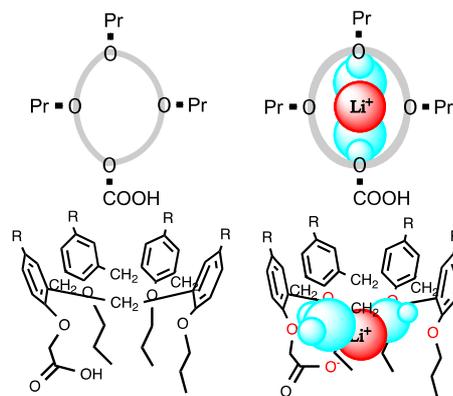


図3 リチウムの充填率変化に伴う構造変化の模式図

で合成したプロピル基をオクチル基、ベンジル基、2-エチルブチル基に替えた抽出試薬を多孔性樹脂であるAmberlite XAD-7に含浸した樹脂を用いて、アルカリ金属イオンの充填実験を行ったところ、オクチル基やベンジル基を有するモノ酢酸誘導体では5種のアルカリ金属のうちリチウムに選択性を示したが、2-エチルブチル基のものではナトリウム選択性に戻った。このことから、抽出試薬の環構造が単に歪むことではリチウム選択性の発現は説明できない。このことも未脱水和した水分子が水素結合している可能性を支持していると考えられる。また、*p*-位の *t*-オクチル基をはずし、トリプロピルモノ酢酸型カリックス[4]アレーンをメチレン架橋した樹脂についても同様にアルカリ金属イオンの充填実験を行ったところ、5種のアルカリ金属のうちセシウムに選択性を示すことが分かった。含浸樹脂が抽出試薬の性能を維持する一方、メチレン架橋樹脂では水和の影響などが発現しにくかったためであると考えられる。ただしセシウムの次にリチウムが吸着されやすく、脱水和されやすい元素の順番と構造効果によって吸着されやすい元素の順番が混雑していると思われる。

トリプロピルモノ酢酸型 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンの開発からスピアウトしたアイディアとして、2つのジプロピルモノ酢酸型 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンを連結したビスカリックス[4]アレーンを4段階反応で合成し、アルカリ金属とアルカリ土類金属の抽出挙動について検討した。

図5にビスカリックス[4]アレーンによるアルカリ金属およびアルカリ土類金属の抽出結果を示す。当初、トリプロピルカリックス[4]アレーン合成の際の塩基として、p-位にt-オクチル基が付いている場合には炭酸バリウムを用いたが、脱オクチル化合物では炭酸ストロンチウムを用いなければ合成できないことが

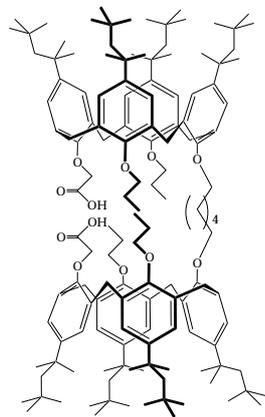


図4 ビスカリックス[4]アレーンの構造

分かった。このことは金属選択性にも応用できるとの発想で、かつ1分子内に2つのイオン交換基を有するためにストロンチウム選択性を有する抽出試薬との狙いで開発したが、アルカリ金属の中では、小さなマグネシウムやカルシウムに弱い選択性を示す程度であることが分かった。一方、アルカリ金属の中では、やはりリチウム選択性を示したこ

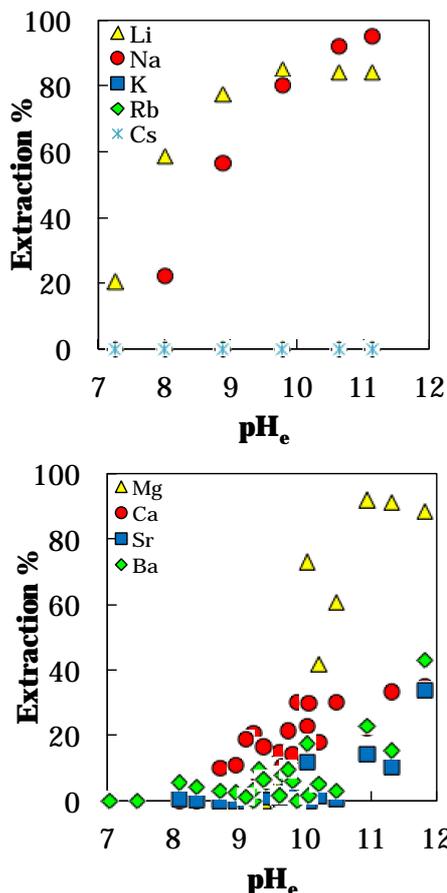
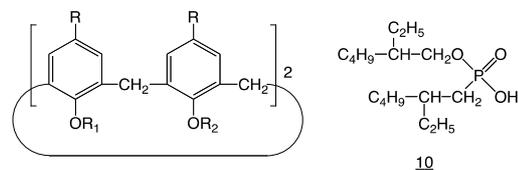


図5 ビスカリックス[4]アレーンによるアルカリ金属およびアルカリ土類金属の抽出結果

とから、連結を施してビスカリックス[4]アレーンを合成したものの、両方のカリックス[4]アレーンは協同しては作用せず、単独で、もとの1つのカリックスアレーン誘導体と類似した抽出選択性を示すことが明らかとなった。また、ナトリウムはリチウムよりも選択性は低い抽出され、それ以上大きなイオンは全く抽出されなかった。5つのアルカリ金属を共存させた場合には、リチウムが主イオンとして抽出され、ナトリウムが2つ目のイオンとして共抽出されることも分かった。この際にはアロステリック効果はあまり寄与していないことも分かった。

次に、カリックス[4]アレーンホスホン酸誘導体を合成し、希土類金属の抽出挙動について検討した。本研究で合成した抽出試薬は図6のうち、5と6である。



- 1: R = ^tOct, R₁ = R₂ = CH₂COOH
- 2: R = CH₂P(O)(OBu)OH, R₁ = R₂ = ⁿPr
- 3: R = ^tOct, R₁ = R₂ = (CH₂)₃P(O)(OEt)OH
- 4: R = ^tOct, R₁ = R₂ = CH₂P(O)(OEt)OH
- 5: R = ^tOct, R₁ = (CH₂)₃COOH, R₂ = (CH₂)₃P(O)(OEt)OH
- 6: R = ^tOct, R₁ = (CH₂)₃P(O)(OEt)OH, R₂ = CH₂P(O)(OEt)OH

図6 カリックス[4]アレーンホスホン酸誘導体の構造

図7に抽出半値pHとイオン半径の逆数の関係を示す。縦軸の抽出半値pHは抽出されやすさや抽出能力の高さを示すために軸を反転している。

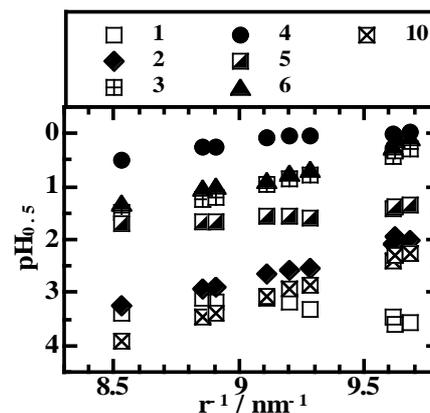


図7 抽出半値pHとイオン半径の逆数の関係(左プロットより La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Y, Er)

ホスホン酸基と酢酸基を併せ持つカリックス[4]アレーン5は抽出能力は高いが、希土類金属の相互分離の面では非常に低いことが分かった。しかし、他の金属からの希

土類金属の群分離の観点からは有利な試薬である。また、スペーサー長の異なるホスホン酸基を交互に有する6は抽出能力も相互分離能力も高いことが明らかとなった。異なる長さのホスホン酸を導入することで、著しく高いキレート効果と官能基集合効果を発現する化合物1よりも抽出能を落とし、高い選択性を維持することに成功した。

の応用としてリチウムセンサーを開発した。中性配位子としてトリプロピルモノエチルエステル誘導体、トリプロピルモノ

(ジエチルアミド)誘導体、トリベンジルモノ(ジエチルアミド)誘導体を合成し、リチウムイオンセンサーの検出素子として用いた。いずれもリチウムに電位応答したが、エステルではナトリウムに選択性を示すことが分かった。

電極素子として利用した際にも歪んだ構造がリチウムに対して有利であり、水素結合による安定化が寄与していると考えられる。

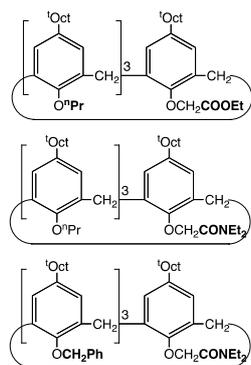


図8 電極素子の構造

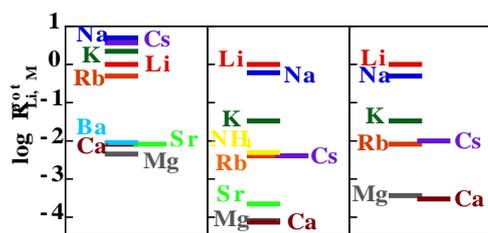


図9 各センサーを用いた場合の電位応答に対する選択性

一連の結果から様々な知見が得られ、今後の展開に大きな指針を与えた。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計10件)

A. B. Chetry, T. Matsufuji, B. B. Adhikari, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, T. Oshima, Jumina, Intramolecular synergism for group separation extraction of trivalent rare earths with a cross type calix[4]arene with phosphonic and carboxylic acid bifunctionality, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 81(3), 301-310 (2015). (査読有り)

M. Tanaka, S. Morisada, H. Kawakita, K. Inoue, K. Ohto, Synthesis of a cross phosphonic acid type calix[4]arene with

two different spacers and its extractive separation of rare earth metals, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 82(1-2), 33-41 (2015). (査読有り)

上田祐生, 大渡啓介, 進歩総説、貴金属イオンに対する抽出試薬開発の動向, *ぶんせき*, 492(12), 534-544 (2015). (査読有り)

H. Sadamatsu, T. Hanada, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Comprehensive Comparison of Alkali Metal Extraction with a Series of Calix[4]arene Derivatives with Propyl and/or Acetic Acid Groups, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 84(1), 87-97 (2015). (査読有り)

H. Sadamatsu, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Allosteric Coextraction of Sodium and Metal Ions with Calix[4]arene Derivatives 3. -Effect of Propyl Groups on Size- discrimination for the Second Coextracted Ion-, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 33(3), 264-277 (2015). (査読有り)

A. B. Chetry, B. B. Adhikari, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Selective extraction of Ga(III) with p-t-butylcalix[4]arene tetra- hydroxamic Acid, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, 22(1), 25-35 (2014). (査読有り)

K. Ohto, Molecular Design and Metal Extraction Behavior of Calixarene Compounds as Host Extractants, *Ion Exch. Solv. Extr.*, 21, 81-127 (2014). (査読有り)

B. B. Adhikari, K. Ohto, M. P. Schramm, p-tert-Butylcalix[6]arene hexacarboxylic acid conformational switching and octahedral coordination with Pb(II) and Sr(II), *Chem. Commun.*, 50(15), 1903-1905 (2014). (査読有り)

B. B. Adhikari, M. Gurung, A. B. Chetry, H. Kawakita, K. Ohto, Highly selective and efficient extraction of two Pb²⁺ ions with a p-tert-butylcalix[6]arene hexacarboxylic acid ligand: an allosteric effect in extraction, *RSC Advances*, 3, 25950-25959 (2013). (査読有り)

K. Ohto, A. Takedomi, A. B. Chetry, S. Morisada, H. Kawakita, T. Oshima, The effect of phenoxy oxygen atoms on extremely high extraction ability and less separation efficiency of trivalent rare earth elements with tetraphosphonic acid derivative of calix[4]arene, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, 77(1-4) 363-373 (2013). (査読有り)

[学会発表](計17件)

化学工学会第81年会, 2016/3/14, 関西大学, 大渡啓介, 中本光, 池田那奈, 下條健典, 川喜田英孝, 森貞真太郎, カリックス[4]アレーン誘導体によるリチウムの選択的抽出とイオン選択性電極への応用

Pacificchem2015, 2015/12/20, Hilton Hawaiian Village, Hawaii, K. Ohto, Metal separation property of macrocyclic and pseudomacrocyclic compounds as extraction reagents (招待講演)

日本化学会九州支部設立 100 周年記念講演会, 2015/11/27, 九州大学稲盛財団記念会館, 大渡啓介, 金属抽出試薬としてのカリックスアレーン誘導体の分子設計 (招待講演)

第 34 回溶媒抽出討論会, 2015/10/24, 金沢工業大学, 大渡啓介, 村上浩, 福元大輔, 森貞真太郎, 川喜田英孝, 2-エチルヘキシルホスホン酸型三脚状分子による希土類金属の抽出

The 7th International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry, 2015/8/15, Koshin University, K. Ohto, H. Murashima, S. Morisada, H. Kawakita, Solvent extraction of trivalent rare earths with phosphoric acid derivative of tripodal molecule

3rd international symposium on host compounds for separation and functionality in Saga, 2015/7/29, Saga University, H. Kuroiwa, H. Sadamatsu, H. Kawakita, K. Ohto, Selective Extraction of Lithium with Tripropyl-monoacetic Acid Derivative of Calix[4]arene

3rd international symposium on host compounds for separation and functionality in Saga, 2015/7/29, Saga University, K. Ohto, Function of calix[4]arene framework as host compounds for extractive metal separation

化学工学会第 80 年会, 2015/3/20, 芝浦工業大学, 大渡啓介, 花田拓也, 森貞真太郎, 川喜田英孝, 連結型カリックス[4]アレーンによる金属の抽出分離

第 33 回溶媒抽出討論会, 2014/12/12, ホテルプラザ神戸, 大渡啓介, 定松浩俊, ビスワス・ピプロブ・クマール, 森貞真太郎, 川喜田英孝, トリアルキルモノ酢酸型カリックス[4]アレーンによるリチウムの選択的抽出と樹脂化への応用

International Conference of Ion Exchange 2014, 2014/11/9-12 沖縄コンベンションセンター, K. Ohto, H. Sadamatsu, T. Hanada, S. Morisada, H. Kawakita, Lithium Selective Adsorption on Impregnated Resin with Trialkyl - Monoacetic Acid Derivative of Calix[4]arene

The International Symposium on Preparative Chemistry of Advanced Materials 2014, 2014/10/13, Liaoning University, T. Hanada, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Cross-linking of monoacetic acid derivative of calix[4]arenes for alkali earth metal extraction

化学工学会第 46 回秋季大会, 2014/9/17,

九大伊都キャンパス, 大渡啓介, 定松浩俊, ビスワス・ピプロブ・クマール, 森貞真太郎, 川喜田英孝, トリアルキルモノ酢酸型カリックス[4]アレーン含浸樹脂によるリチウムの選択的固相抽出

Microsymposium on Solvent Extraction, 2014/9/12, TU Dresden, K. Ohto, Selective extraction of lithium with calix[4]arene derivatives (招待講演)

20th International Solvent Extraction Conference, 2014/9/10, Würzburg, Germany, K. Ohto, H. Sadamatsu, S. Morisada, H. Kawakita, Lithium Discriminating Extraction with Tripropyl-Monoacetic Acid Derivative of Calix[4]arene

第 32 回溶媒抽出討論会, 2013/11/23, 名古屋大学 ES 総合館, 定松浩俊, 森貞真太郎, 川喜田英孝, 大渡啓介, カリックス[4]アレーンプロピル-酢酸誘導体によるアルカリ金属抽出特性

第 50 回化学関連支部合同大会, 2013/7/6, 九州国際会議場, 花田拓也, 定松浩俊, 森貞真太郎, 川喜田英孝, 大渡啓介, メチレン架橋型大環状樹脂によるアルカリ金属の吸着

2nd International conference on methods and materials for separation processes, 2013/6/9, ŚWIERADÓW ZDRÓJ, Poland, K. Ohto, H. Sadamatsu, S. Morisada, H. Kawakita, Effect of coordinatively-inert alkyl groups on size-discriminating extraction of alkali metal ions with propyl-acetic acid crossed type calix[4]arene

〔図書〕(計 1 件)

大渡啓介, 43 カリックスアレーンの応用, トコトンやさしいイオン交換, 日刊工業新聞社, 102-103 (2013). ならびに大渡啓介, 井上勝利, 65 有害陰イオンの回収, トコトンやさしいイオン交換, 日刊工業新聞社, 150-151 (2013).

〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件) なし

取得状況 (計 0 件) なし

〔その他〕

ホームページ <http://chemeng.chem.saga-u.ac.jp/index.html>

国立大学 54 工学系学部のサイト 環境への取り組み 2015/1/15 「資源循環型社会構築のためのレアメタル分離剤開発」 <http://www.mirai-kougaku.jp/eco/pages/150115.php>

国際共同研究 (ドイツ・ドレスデン工科大学、インドネシア・ガジャマダ大学)

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

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし