

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24年 6月1日現在

機関番号：11401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21605002

研究課題名（和文） 環状化合物を利用したレアメタル高選択的抽出剤の開発に関する研究

研究課題名（英文） Synthesis of the high selective extractant reagents based on the macrocyclic compounds

研究代表者

近藤 良彦（KONDO YOSHIHIKO）

秋田大学・大学院工学資源学研究科・講師

研究者番号：00361238

研究成果の概要（和文）：分子内に硫黄を有しており、ベンゼンで構成されている大環状化合物であるチアカリックス[n]アレーンは金属イオンと親和性が高いことが知られている。本研究ではチアカリックスアレーンを基にしたレアメタルに対する高選択性を有する抽出剤の開発を目指した。その結果、数種類のレアメタル抽出能を有する新規誘導体の合成に成功し、最近では白金に対する選択的抽出能を有する化合物も得られている。それらの結果に対して数件の論文及び特許出願し、アメリカ特許も出願中である。

研究成果の概要（英文）：Thiacalix[n]arenes are composed of benzene rings, linked via sulfur bridges, which itself can make host-guest or supramolecular complexation with metal cations because sulfide groups has affinity for metal cations. In this Study, we synthesized new thiacalix[n]arene derivatives of high selective extraction ability for rare metals. In the results, some thiacalix[n]arene derivatives were synthesized of high selective extraction for rare metals. Recently, we succeeded the synthesis of new compound of selective extractant ability for platinum cation based on thiacalix[4]arene. We submitted some papers and apply for some patents including U.S. patents based on our results.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2010年度	1,000,000	300,000	1,300,000
2011年度	1,300,000	390,000	1,690,000
年度			
年度			
総計	3,700,000	1,110,000	4,810,000

研究分野：超分子化学

科研費の分科・細目：元素戦略

キーワード：レアメタル回収精製、超分子、高選択性、液-液抽出、リサイクル

1. 研究開始当初の背景

(1) 現在、多くの電子材料には多種多様の希少金属（以下、レアメタル）が使われており、それらを生産している工場からの廃棄物・廃液には様々なレアメタルが混在している。また、身近なゴミとして廃棄される電子製品の多くにもレアメタルが含まれている。しかし、レアメタル

は世界的に埋蔵量が少なく、ある特定の資源国（中国・南アフリカなど）に偏在しており、日本では多くの鉱物資源と同様、そのほとんどを輸入に頼っている。このような状況の中、電化製品などの廃棄物は多くのレアメタルを含むことからアーバンマインと呼ばれ、貴重な資源として考えることができる。このアーバン

マインのレアメタル埋蔵量は世界有数であることから、レアメタルを回収・再利用する技術を開発することは重要であり、日本の産業発展を支える技術の一つになる。現在でも、レアメタル等の回収は行われているが、一般に使用されている金属回収剤では金属以外のものから金属を回収することは容易である反面、レアメタル数種類が混在している場合、そこから特定のレアメタルのみを短時間・高選択・高効率で回収することは困難とされている。

- (2) 我々が研究している含硫黄大環状化合物(チアカリックスアレーン)は約10年前に合成法が確立された比較的新しい化合物である。チアカリックスアレーンは分子内(架橋部位)に硫黄を有しているために金属との親和性が高く、様々な金属と錯形成をすることが知られている。我々はこのチアカリックスアレーンの金属親和性に着目し、レアメタル抽出剤としての研究を始め、平成18年度産業技術研究助成事業(若手研究者助成)(NEDO)に採択され、その結果、新規TC6A誘導体が工場からの廃棄物の水溶液(各種レアメタル及び金属含有)から選択的にPd、Zrを分離・抽出することを見出し特許2件出願している。

2. 研究の目的

これまでの研究成果を基にして、更なる選択性の向上など、実用化に向けた研究を進める。

(1) 新規レアメタル抽出剤の合成

レアメタルとの親和性の高い配位子(リガンド)探索を行い、新規化合物5種類の合成を実施する。

(2) 新規レアメタル抽出剤の金属親和性の確認

新規に合成した化合物と各種レアメタルとの親和性を検証し、金属錯体の合成・結晶化を試み、その構造をX線構造解析により構造を明らかとする。

(3) 金属抽出能の検討

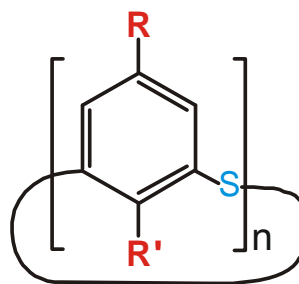
得られた新規金属抽出剤を用いて、希少性が極めて高い白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)あるいはインジウム(In)などを対象に抽出試験を行う。

3. 研究の方法

(1) 新規レアメタル抽出剤の合成

一般的に金属と親和性の高いとされている元素としてリン(P)、硫黄(S)、窒素(N)、酸素(O)があり、これらの元素が含まれている官能基として、リン酸基、スルフィド基、アミノ基、カルボニル基などがある。

これらの置換基を有機合成化学的手法にて、チアカリックス[n]アレーンに導入した。(図1のR、R'部分)



- 1: R = t-Bu, R' = CN
 2: R = t-Bu, R' = COOH
 3: R = PO(OEt)₂, R' = OH

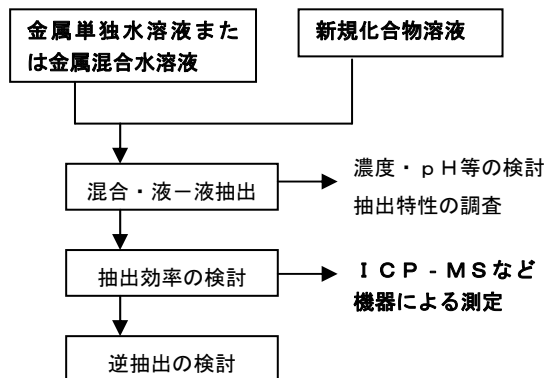
図1 新規チアカリックス[n]アレーン誘導體

(2) 新規レアメタル抽出剤の金属親和性の確認

レアメタル選択的抽出を行うにあたり、モデル金属水溶液を用いて、新規TCA誘導体の金属錯形成について、合成条件(温度、溶媒、pHなど)・錯体の構造・錯体形成能力など化学的検討を実施する。その単結晶を現有設備であるX線結晶構造解析装置にて解析を行い、その結晶構造を明らかとする。また粉末状態での結晶の挙動を観察するために、粉末X線結晶構造解析装置、熱分解特性などについて解析を行う。

(3) 金属抽出能の検討

新規チアカリックス[n]アレーン誘導體を用いて、液-液抽出法(溶媒抽出)によりレアメタルの抽出実験を行う。レアメタルは、金属価格と希少性が極めて高い白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)あるいはインジウム(In)などのほか、有害性が指摘されるホウ素(B)などを対象とする。最初、各レアメタル単独水溶液を用いて様々な基礎データを採取後、レアメタル混合水溶液を用いて選択性及び効率について検討を実施する。

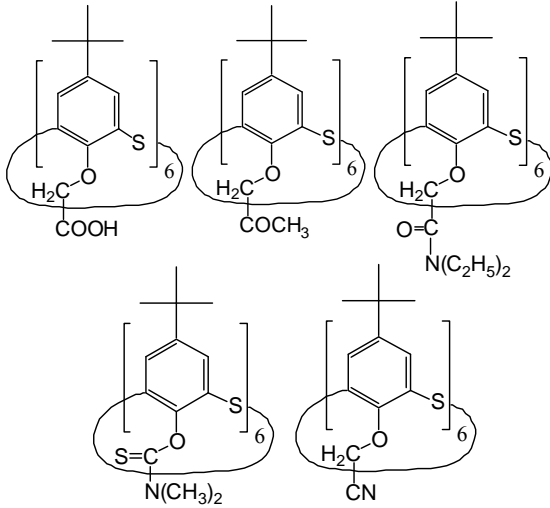


4. 研究成果

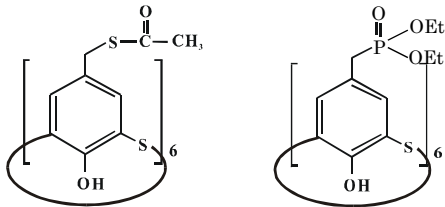
(1) 新規レア金属抽出剤の合成

本研究期間中に新規誘導体 8 種類の合成に成功した。

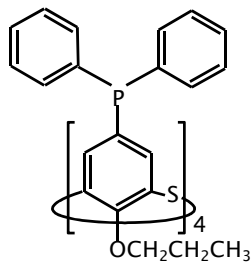
チアカリックス[n]アレーンはその立体構造より構成されているフェノールの水酸基側を Lower rim、*p*位側を Upper rim と呼ばれている。今回合成した新規誘導体は Lower rim 修飾 5 種類、Upper rim 修飾 2 種類、Lower、Upper rim 修飾 1 種類である。得られた誘導体の構造は下記図 2 に示す。



Lower rim 修飾新規誘導体



Upper rim 修飾新規誘導体

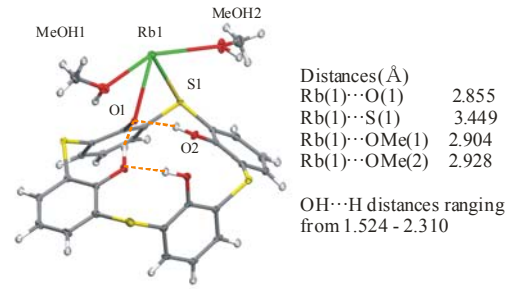


Lower、Upper rim 修飾新規誘導体

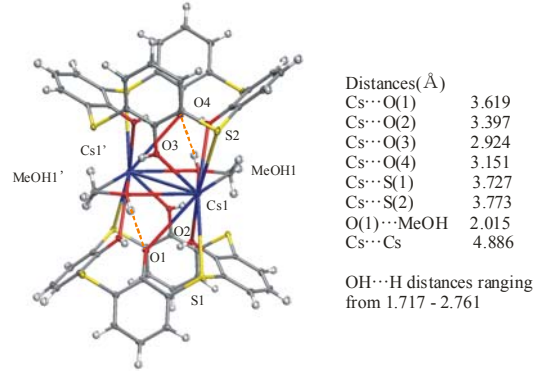
図 2 新規誘導体

(2) 新規レア金属抽出剤の金属親和性の確認

様々な金属イオンとの錯体合成に成功し、その構造を X 線結晶構造解析にて明らかにした。代表的な例を図 3 に示す。



Rb 錯体結晶構造



Cs 錯体結晶構造

図 3 チアカリックス[n]アレーン金属錯体結晶構造

その他、とても興味深いチアカリックス[n]アレーン集合体の結晶構造が明らかとなったので図 4 に示す。この構造は中心部にシクロヘキサンが存在し、周囲を 6 個のチアカリックス[n]アレーンが取り囲んだホイール型の構造をしており、分子集合体を形成している。

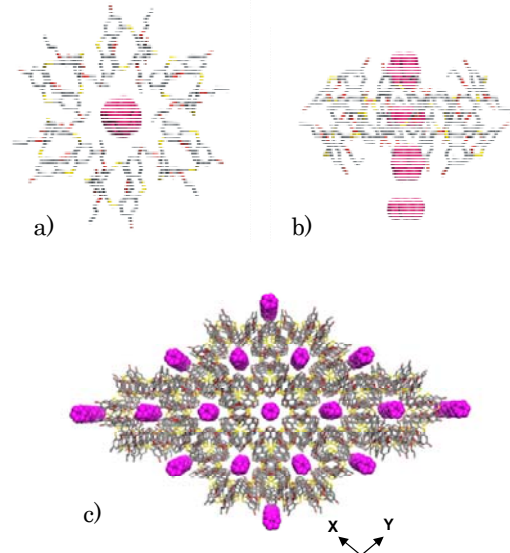


図 4 チアカリックス[n]アレーン-シクロヘキサン集合体結晶構造図、a) 上から、b) 横から、c) 自己集合体全体図 (上から)

(3) 金属抽出能の検討

(3)① Lower rim 修飾新規誘導体のレアメタル抽出能

得られた新規誘導体の内、4種類(図5)を用いてレアメタル抽出実験を行った。用いた金属水溶液は工場からの白金族金属が含有している廃棄物を酸で溶解した水溶液(PGM水溶液)を用いた。抽出結果を図6に示す。

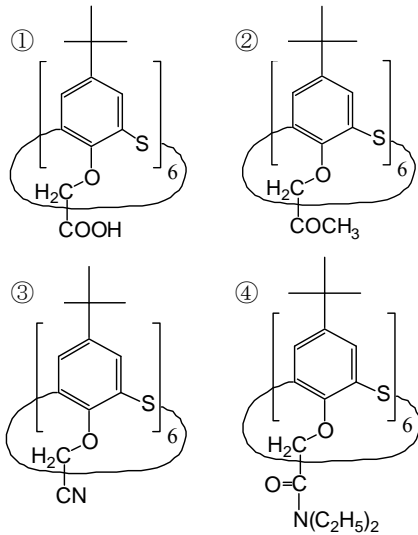


図5 金属抽出実験に用いた新規誘導体

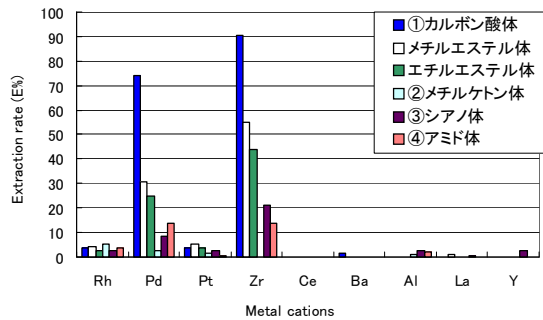


図6 Lower rim 修飾新規誘導体のレアメタル抽出能

これらの結果より、カルボン酸体(①)が最も選択性が高く、さらに抽出能力も高いことが明らかとなった。

(3)② Upper rim 修飾新規誘導体のレアメタル抽出能

Upper rim 修飾体⑤(図7)はレアメタル抽出においてPdに対してはpH依存性が見られなかったが、Zrに対してpH依存性が確認出来た(図8)。このことは抽出操作において、pHを変化させることで、ある特定のレアメタルのみを分離できる可能性を示唆している。

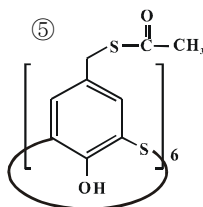


図7 Upper rim 修飾体⑤

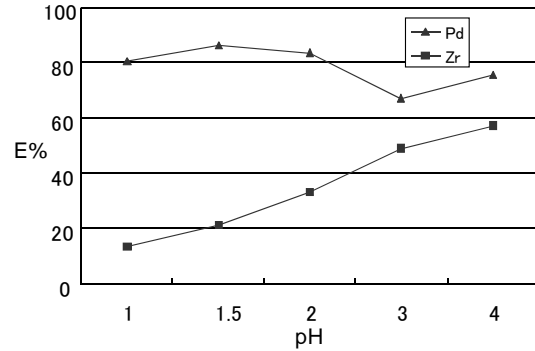


図8 Upper rim 修飾新規誘導体⑤のレアメタル抽出能 pH 依存性

(3)③ Lower、Upper rim 修飾新規誘導体のレアメタル抽出能

Upper rim にジフェニルホスフィノ基、Lower rim にプロピル基を導入した新規誘導体⑥(図9)を用いてpHを変化させた場合のレアメタル抽出実験を行った。その結果、これまで抽出されなかったPt

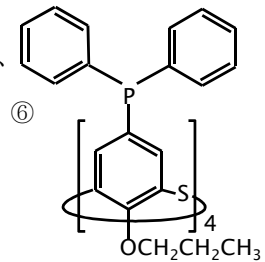


図9 新規誘導体⑥

に対する抽出能が確認された。また、ZrだけにpH依存性が確認された(図10)。

さらにPtに対して逆抽出能の検討も行ったところ、7N硝酸で約80%Ptが回収できることが明らかとなった。このことより、Pt分離回収の可能性が示唆される(図11)。

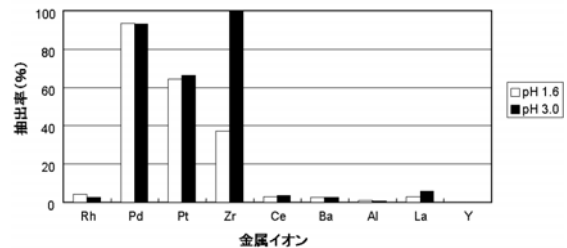


図10 新規誘導体⑥のレアメタル抽出能

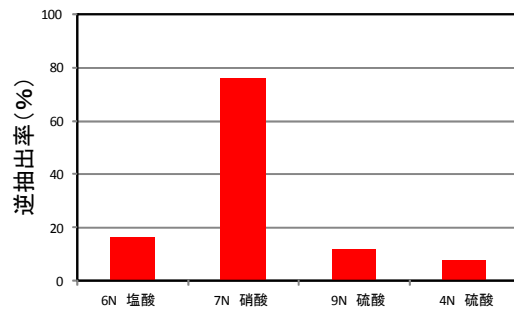


図11 各種酸によるPt逆抽出能

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 6 件)

① Fumio Hamada, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo, Shinichi Itoh and Uichi Akiba, “Channel structure for guest inclusion based on hexameric assembly of thiacalix[4]arene analogue”, CrystEngComm, 査読有、13 巻、2011、6920-6922、DOI:10.1016/j.tet.2011.07.027

② Manabu Yamada, Yoshihiko Shimakawa, Fumio Hamada、 “Thiacalix[4]arene-alkali metal assemblies: crystal structures and guest-binding capabilities of supramolecular architectures supported by metal coordination and cation- π interactions”, Tetrahedron, 査読有、67(38) 巻、2011、7392-7399、DOI : c1ce05813d

③ Manabu Yamada, Fumio Hamada、 “Thiacalix[4]arene-potassium assemblies: a supramolecular architecture based on coordination polymers and a dimeric structure based on triangular pyramidal arrangements”, CrystEngComm, 査読有、13 巻、2011、2494-2499

④ Shinichi Itoh, Chunbin Li, Manabu Yamada, Mitsuhiro Akama, Yoshifumi Shimakawa, Yoshihiko Kondo and Fumio Hamada, “Selective Extraction Ability of Thiacalix[6]arene Derivatives from Rare Metal Mixture solution”, Int. J. of the Soc. of Mat. Eng. for Resources, 査読有、17(2) 巻、2010、211-215

⑤ Manabu Yamada, Yoshifumi Shimakawa, Yoshihiko Kondo, Fumio Hamada, “Thiacalix[4]arene-rubidium assembly: supramolecular architecture based on alkali metal coordination and cation- π interactions”, CrystEngComm, 査読有、12 巻、2010、1311-1325

⑥ 赤間三浩、山田 学、島川良文、伊藤慎一、李 春斌、柴山 敦、近藤良彦、濱田文男、カルボン酸修飾チアカリックス[6]アレーン誘導体を用いた希少金属溶媒抽出における pH 及び対イオンの影響、素材物性学雑誌、査読有、22 巻、2009、13-17

[学会発表] (計 11 件)

① Fumio Hamada, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo, “Supramolecular Assembly Based on Thiacalixarenes”, 6th Taiwan-Japan and 1st International Symposium on Chemical-Environmental-Biomedical Technology (isCEBT)、2011.9.7、Hsinchu, (Taiwan)

② 山田学、太田代雄司、濱田文男、チアカリックス[4]アレーン誘導体を基にしたハロゲン-ハロゲン及びS- π 、CH- π 相互作用による hexameric 集合体の構造解析、平成 23 年度日本素材物性学会年会、2011. 6. 28、秋田ビューホテル (秋田)

③ Yoshihiko Kondo, Yusuke Hashitani and Fumio Hamada、 “Extraction Ability for Precious Metals Based on Diethylphosphatethiacalix[6]arene”, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry、2010.6.6-10、Nara (Japan)

④ Shin-ichi Ito, Manabu Yamada, Yoshihiko Kondo and Fumio Hamada, “A hexameric wheel-shaped assembly based on bromo modified propoxy thiacalix[4]arene”, 5th International Symposium on Macrocyclic and Supramolecular Chemistry、2010.6.6-10、Nara (Japan)

⑤ 太田代雄司、近藤良彦、濱田文男、新規チアカリックス[6]アレーン誘導体の合成とその金属抽出能、日本化学会第90春季年会、2010.3.29 近畿大学 (大阪)

⑥ Yoshihiko Kondo Mitsuhiro Akama, Manabu Yamada, Shinichi Itoh, Chunbin Li, Atsushi Shibayama and Fumio Hamada, “Extractability of PGM from mixed metal solution with New Derivative of Thiacalix[6]arene”, The 6th International Conference on Materials Engineering for Resources、2009.10.23、秋田ビューホテル (秋田)

⑦ 島川良文、山田学、近藤良彦、濱田文男、チアカリックス[4]アレーンとアルカリ金属 (Rb⁺, Cs⁺)との超分子形成、第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、2009.5.31、宇都宮大学 (栃木)

⑧ 端谷雄介、山田学、近藤良彦、柴山敦、濱田文男、リン酸ジエチルエステルチアカリックス[6]アレーンのレアメタル捕捉能の研究、

第5回ホスト・ゲスト化学シンポジウム、
2009.5.31、宇都宮大学（栃木）

⑨ Manabu Yamada, Yoshifumi Shimakawa, Yoshihiko Kondo, Fumio Hamada, “Supramolecular Architecture Based on Rubidium Complex of Thiocalix[4]arene as a Versatile π -donor”、Calix2009 10th International Conference on Calixarene Chemistry、2009.715、高麗大学（韓国）

⑩ Yoshihiko Kondo, Mitsuhiro Akama, Manabu Yamada, Atsushi Shibayama, Fumio Hamada、 “High Selective Extractability of Pd and Zr Cations Based on Thiocalix[6]arene Derivatives”、Calix2009 10th International Conference on Calixarene Chemistry、2009.715、高麗大学（韓国）

⑪ Yoshihiko Kondo, Mitsuhiro Akama, Manabu Yamada, Atsushi Shibayama, Fumio Hamada、 “Extraction Behavior of Pd and Zr in the Mix Metal Solution with Thiocalix[6]arene Derivatives”、1st International Conference on Cucurbiturils、2009.710、POSTEC（韓国）

〔図書〕（計0件）

〔産業財産権〕

○出願状況（計4件）

名称：新規化合物、金属抽出剤、及びその応用

発明者：濱田文男、近藤良彦、李春斌

権利者：秋田大学、DOWAホールディングス（株）

種類：特許

番号：特願 2011-088658

出願年月日：23年4月11日

国内外の別：国内

名称：レアメタル抽出剤

発明者：近藤良彦、李春斌、山田学、濱田文男

権利者：秋田大学

種類：特許

番号：200980104567.0

出願年月日：22年8月9日

国内外の別：国外（中国）

名称：金属抽出剤及びそれを用いたイットリウム抽出方法

発明者：近藤良彦、太田代雄司、柴山敦、濱田文男

権利者：秋田大学、DOWAホールディングス（株）

種類：特許

番号：特願 2010-024564

出願年月日：21年2月5日

国内外の別：国内

名称：金属抽出剤、並びに、それを用いたパラジウムの抽出方法、及びジルコニウムの抽出方法

発明者：近藤良彦、李春斌、柴山敦、濱田文男

権利者：秋田大学、DOWAホールディングス（株）

種類：特許

番号：特願 2010-024570

出願年月日：21年2月5日

国内外の別：国内

○取得状況（計1件）

名称：レアメタル、白金族系金属抽出剤及びレアメタル、白金族系金属抽出方法

発明者：近藤良彦、柴山敦、濱田文男、山田学、赤間三浩、今井貴紀

権利者：秋田大学

種類：特許

番号：US.8.038.969

取得年月日：23年5月7日

国内外の別：国外（アメリカ）

〔その他〕

ホームページ：

<http://www.gipc.akita-u.ac.jp/~hamada/hamada-2.htm>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

近藤 良彦 (KONDO YOSHIHIKO)

秋田大学・大学院工学資源学研究所・講師
研究者番号：00361238

(2) 研究分担者

濱田 文男 (HAMADA FUMIO)

秋田大学・大学院工学資源学研究所・教授
研究者番号：40156401

(3) 連携研究者

山田 学 (YAMADA MANABU)

秋田大学・ベンチャービジネスラボラトリー・研究員

研究者番号：90588477

