

平成 26 年度
環境研究総合推進費補助金 研究事業
総合研究報告書

ホスト分子による希少金属オンサイト分離の
ためのマイクロリアクターシステムの構築
に関する研究

(3K-123022)

平成 27 年 3 月

佐賀大学 大渡 啓介

補助事業名 環境研究総合推進費補助金研究事業（平成 24 年度～平成 26 年度）

所管 環境省

国庫補助金 51,041,000 円（複数年度の総計）

研究課題名 ホスト分子による希少金属オンサイト分離のためのマイクロリアクターシステムの構築に関する研究

研究期間 平成 24 年 6 月 8 日～平成 26 年 3 月 31 日

研究代表者名 大渡啓介（佐賀大学）

研究分担者 宮崎真佐也（産業技術総合研究所）
森貞真太郎（佐賀大学）

目 次

総合研究報告書概要	1
本文	
第1章 研究背景と目的	10
1.1 研究背景	10
1.2 研究目的	11
1.3 参考文献	12
第2章 大環状ホスト化合物の配位子設計と合成	13
2.1 研究方法	13
2.1.1 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーンの合成	13
2.1.2 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーンメチルケトン誘導体の合成	14
2.1.3 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーンフェニルケトン誘導体の合成	14
2.1.4 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体の合成	15
2.1.5 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーン-2-キノリル誘導体の合成	16
2.1.6 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーン-N,N-ジエチルアミド誘導体の合成	17
2.1.7 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーン-N,N-ジベンジルアミド誘導体の合成	18
2.1.8 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーンホスホン酸誘導体の合成	19
2.1.9 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーンジ酢酸-ジプロピル誘導体の合成	20
2.1.10 <i>p-t</i> -オクチルカリックス[4]アレーンジ酢酸-ジプロピル誘導体の合成	21
2.2 結果と考察	22
2.3 結言	22
2.4 参考文献	23
第3章 抽出挙動の検討および抽出因子に関わる界面吸着挙動	22
3.1 研究方法	22
3.1.1 バッチ法による貴金属イオンの抽出実験	25
3.1.2 貴金属イオンの抽出速度実験	25
3.1.3 銀イオンの逆抽出挙動	25
3.1.4 バッチ法による実廃液からの貴金属回収	26
3.1.5 希土類の抽出実験	26
3.1.6 アルカリ金属の抽出実験	26
3.1.7 界面張力測定	27
3.2 結果と考察	28
3.2.1 バッチ法による貴金属イオンの抽出実験	28
3.2.2 貴金属イオンの抽出速度実験	39
3.2.3 銀イオンの逆抽出挙動	42
3.2.4 バッチ法による実廃液からの貴金属回収	44
3.2.5 希土類の抽出実験	45
3.2.6 アルカリ金属の抽出実験	47
3.2.7 界面張力測定	53
3.3 結言	55
3.4 参考文献	56
第4章 マイクロリアクターの設計・試作	57
4.1 研究方法	57
4.2 結果と考察	58
4.2.1 並行二相流型マイクロリアクターの装置概要と評価	58

4.2.2 連続液滴型マイクロリアクターの装置概要と評価	60
4.3 結言	62
 第5章 マイクロリアクターを用いた単元素回収	63
5.1 研究方法	63
5.1.1 並行二相流型マイクロリアクターによる単元素抽出操作	63
5.1.2 並行二相流型マイクロリアクターによる単元素逆抽出操作	64
5.1.3 連続液滴型マイクロリアクターによる単元素抽出操作	64
5.1.4 連続液滴型マイクロリアクターによる単元素逆抽出操作	65
5.2 結果と考察	65
5.2.1 並行二相流型マイクロリアクターによる単元素回収結果と考察	65
5.2.2 連続液滴型マイクロリアクターによる単元素回収結果と考察	70
5.3 結言	74
 第6章 連続液滴型マイクロリアクターを用いた多元素混合系における相互分離・回収	75
6.1 研究方法	75
6.1.1 銀・パラジウム2元素混合系における分離回収操作	76
6.1.2 実廃液からの貴金属分離回収操作	76
6.2 結果と考察	77
6.2.1 銀・パラジウム2元素混合系における分離回収結果と考察	77
6.2.2 マイクロリアクターを用いる実廃液からの貴金属分離回収操作の結果と考察	78
6.3 結言	80
 第7章 結論	81
 第8章 研究発表	82
8.1 論文発表	82
8.2 学会等発表	82
8.3 「国民との科学・技術対話」の実施	84
8.4 受賞	84
8.5 知財取得	84
 第9章 研究概要図	85
 第10章 英文概要	86
 別添資料	
8.1 論文発表1~9の別刷り	
8.4 受賞賞状写し	

環境研究総合推進費補助金 研究事業 総合研究報告書概要

研究課題名：ホスト分子による希少金属オンサイト分離のためのマイクロリアクターシステムの構築に関する研究

研究番号：3K-123022

国庫補助金清算所要額：51,041,000 円（3年度の総計）

研究期間：平成24年6月8日～平成27年3月31日

研究代表者名：大渡啓介（佐賀大学）

研究分担者：宮崎真佐也（産業技術総合研究所）、森貞真太郎（佐賀大学）

研究目的

レアメタル資源の確保は極めて重要であり小型家電などの廃棄物からのリサイクルによる資源確保が望まれるが、含まれる元素は多種にわたりその含有量は微量である。効率的にレアメタルを分離する技術の確立が望まれているが、微量含まれる多種元素の個別分離は容易ではない。テーラーメイド型抽出試薬は分離機能には優れるが、経済性が悪く大量に扱えない、抽出速度が遅い、などの欠点がある。本研究では欠点を改善し、テーラーメイド型抽出試薬であるカリックスアレーン誘導体を有効利用するために、微量処理可能であり迅速な抽出が利点となるマイクロリアクターを用いたシステムを構築し、廃棄物回収地オンサイトでのレアメタルの個別分離を目的とする。

研究方法

(1) 大環状ホスト化合物の配位子設計と合成

大環状ホスト化合物として、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーンを構造基体とする8つの化合物の合成を行った。*p-t*-オクチルフェノールから脱水縮合反応により、各誘導体の基体となる*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーンを原料として合成した。その後、適宜、合成条件を選択し、メチルケトン誘導体、フェニルケトン誘導体、2-ピリジル誘導体、2-キノリル誘導体、*N,N*-ジエチルアミド誘導体、*N,N*-ジベンジルアミド誘導体、ホスホン酸誘導体、ジ酢酸-ジプロピル誘導体の各誘導体を合成した。合成に先駆けて、ターゲットとなる金属イオンについて把握し、対象の元素に対する抽出選択性を高められるように、中性やイオン交換性といった官能基の種類の選択、側鎖としての立体障害基の選択、またカリックス[4]アレーンのコンフォメーションの選択を行った。

硝酸系における銀を目的イオンとして分子設計したメチルケトン誘導体の合成は、ヨウ化ナトリウム存在下、炭酸ナトリウムを塩基としてクロロアセトンと反応させることにより、1段階で合成した。硝酸系における銀や2価パラジウム、また塩酸系における4価白金を目的イオンとして分子設計したフェニルケトン誘導体の合成は、ヨウ化ナトリウム存在下、炭酸カリウムを塩基としてフエナシルクロライドと反応させることにより、1段階で合成した。硝酸系における2価パラジウム、銀や4価白金、さらに塩酸系における貴金属全般を対象として分子設計した2-ピリジル誘導体の合成は、乾燥*N,N*-ジメチルホルムアミド(DMF)を溶媒として、より強塩基である水素化ナトリウムを用い2-クロロメチルピリジン塩酸塩と反応させることにより1段階で合成した。硝酸系における2価パラジウムと銀、塩酸系における2価パラジウムと4価白金を対象として分子設計した2-キノリル誘導体の合成も、乾燥DMFを溶媒として、より強塩基である水素化ナトリウムを用い、2-クロロ

メチルキノリン塩酸塩と反応させることにより 1 段階で合成した。銀を目的イオンとして分子設計した *N,N*-ジエチルアミド誘導体はエチルエステル誘導体、酢酸誘導体、酢酸クロライド、ジエチルアミンとの反応を介して、4 段階反応で合成した。銀と 2 倍パラジウムを目的イオンとして分子設計した *N,N*-ジベンジルアミド誘導体もエチルエステル誘導体、酢酸誘導体、酢酸クロライド、ジベンジルアミンとの反応を介して、4 段階反応で合成した。

希土類金属の相互分離を目論み、乾燥アセトニトリル中で炭酸カリウムを塩基としてジブチルホスホン酸のトシリ化合物と反応させることでホスホン酸エステル化を行い、アルカリ加水分解して、目的とするホスホン酸誘導体を合成した。

また、アルカリ金属の相互分離を目指して、乾燥アセトン中で炭酸ナトリウムを塩基としてブロモ酢酸エチルと反応させて、2 置換のエステル化合物を合成し、さらに乾燥 DMF 中で強塩基の水素化ナトリウムを用い、ヨウ化プロピルと反応させることでジ酢酸-ジプロピル誘導体を合成した。この合成は処理段階で加水分解反応が起きたために、ジェステル誘導体は得られず、目的物が得られた。

合成した化合物は中間体を含め、簡易薄層クロマトグラフィー (TLC)、赤外分光光度計 (FT-IR)、プロトン核磁気共鳴分光光度計 (1H-NMR)、元素分析 (EA) などを駆使して、目的物であることを確認した。

(2) 抽出挙動の検討および抽出因子に関わる界面吸着挙動

バッチ法による抽出実験は次のように行った。水相は各金属塩を 0.1 mM ($M = \text{mol dm}^{-3}$) となるように、所定濃度の硝酸、または塩酸に溶解して調製した。有機相はカリックス[4]アレーン誘導体が 5 mM となるようにクロロホルムに溶解して調製した。両相を当量混合し、 130rpm で 30°C の恒温振盪機中で所定時間振盪した。振盪前後の水相の金属濃度を誘導結合プラズマ原子発光分光光度計により定量した。また、抽出率や分配比は定量した金属濃度を用いて算出した。

逆抽出実験については、正抽出実験を行った後、有機相を取り出し、逆抽出試薬を含む等量の水溶液と所定時間混合し、 $130\text{rpm} \cdot 30^\circ\text{C}$ の恒温振盪機で所定時間振盪した。正抽出前後と逆抽出後の水相金属濃度を ICP-AES により定量した。正抽出平衡濃度、逆抽出濃度である。

抽出速度に関する実験は次のように行った。水相は金属硝酸塩を所定濃度となるよう、所定濃度の硝酸に溶解して調製した。有機相は各カリックス[4]アレーン誘導体が所定濃度となるようにクロロホルムに溶解して調製した。両相を 100 cm^3 ずつを静かにセパラブルフラスコに加え、 30°C の恒温槽中に浸した。界面を乱さないよう（界面積を変化させないよう）に、下相をマグネットクリッパーにより静かに攪拌した。一定時間経過後、両相を 1 cm^3 ずつサンプリングし、水相の金属濃度を ICP-AES により定量した。

界面張力の測定法として液滴容積法により行った。所定濃度となるように抽出試薬をクロロホルムに溶解して有機相を調製した。水相は濃硝酸を希釈して調製した。測定装置下部に水相を加え、上部ビュレットに有機相を加えた。1 滴の滴下が 3 分以上となる程度の滴下速度で有機相を水相にゆっくりと滴下し、10 滴滴下した後の体積変化を読み取った。

(3) マイクロリアクターの設計・試作

単元素回収のためのマイクロリアクターとして、水油 2 相を効率よく分離できるデバイスを設計・作製した。流路表面を上半分と下半分に分けてそれぞれシリコン基板とガラス基板上に作製し、シリコン基板側の流路表面は Cr-金を蒸着させたものである。この金膜上を化学修飾することにより流路内に疎水部分を形成し、水油の分離を容易とするものである。作製後、流路内にドデカンチオール溶液を流通させて金上に自己組織化膜を形成させて疎水化を施した。完成したデバイスにキャップラー等を接続し、リアクターを完成させた。

さらに、水油 2 相を効率よく分離できるマイクロリアクターの抽出効率をさらに上げるべく、さらに界面積を増大させ、なおかつ大量処理が可能となるよう微小液滴を連続生成するマイクロデバイスを設計した。表面の性質を合わせるため、従来のシリコン-ガラスのデバイスからガラス-ガ

ラスのデバイスに変更して作製を行った。作製後、アタッチメントを介して送液用のキャピラリー等を接続し、リアクターを完成させた。

(4) マイクロリアクターを用いた単元素回収

単元素回収試験への影響を評価するため、市販の抽出剤バーサテック 10 を用いて、水相から有機相への銀イオンの抽出試験を行った。マイクロリアクターでの抽出では、水相と有機相を 10 ml のシリンドリに充填し、シリンドリポンプを用い送液を行った。ラプラス圧を調整して界面を水平に保つために、水相と油相の流量比は 1 : 3 で行った。回収した水相は、ICP 発光分析分光装置により金属イオン濃度の測定し、抽出率を算出した。また、上記のマイクロリアクターを用いて銀の逆抽出を行った。マイクロリアクターを用いた逆抽出では、水相と有機相を 10 ml のシリンドリに充填し、シリンドリポンプを用いて送液を行った。抽出時間は、5 s、10 s で実験を行った。ICP 発光分光分析によって水相中の銀イオン濃度を測定し逆抽出率を算出した。

次に、p-t-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による水相からの銀イオンおよびパラジウムイオンの有機相への抽出挙動を解析した。p-t-オクチルカリックス[4]アレーンケトン誘導体による銀イオンの抽出と p-t-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体によるパラジウムイオンの抽出について、バーサテック 10 の実験と同様にマイクロリアクターの影響を評価した。

また、上記改良マイクロリアクターの単元素回収試験への影響を評価するため、合成した p-t-オクチルカリックス[4]アレーンのケトン誘導体を用いて、水相から有機相への銀イオンの抽出試験を行った。マイクロリアクターでの抽出では、水相と有機相を 10 cm³ のシリンドリに充填し、シリンドリポンプを用い送液を行った。水相と油相の流量比は 1 : 2 で行った。回収した水相は、ICP 発光分光分析分光装置により金属イオン濃度を測定して抽出率を算出し、マイクロリアクターの影響を評価した。また、同デバイスを用いて、逆抽出も試みた。

(5) 連続液滴型マイクロリアクターを用いた多元素混合系における相互分離・回収

連続液滴型マイクロリアクターを組み合わせて、多元素混合系混合系における相互分離・回収の可能性を評価した。モデルとして、銀・パラジウム・白金の混合した実検体を用いた。抽出能の評価は ICP 発光分析を用いて行った。抽出・逆抽出それぞれについて最適化を進め、マイクロリアクターを用いた多元素混合系における相互分離・回収が可能であるかを検討した。

結果と考察

(1) 大環状ホスト化合物の配位子設計と合成

合成した 8 つの各化合物は中間体を含め、簡易薄層クロマトグラフィー、赤外分光光度計、プロトン核磁気共鳴分光光度計、元素分析などにより目的物であることを確認した。また、3 つの誘導体は全ての官能基が同一方向を向いて固定された“コーンコンフォメーション構造”を取っていることが分かった。

(2) 抽出挙動の検討および抽出因子に関する界面吸着挙動

バッチ試験の結果から、メチルケトン誘導体、フェニルケトン誘導体、2-ピリジル誘導体、2-キノリル誘導体、N,N-ジエチルアミド誘導体、N,N-ジベンジルアミド誘導体についての貴金属選択性は以下の通りである。

塩酸系における各誘導体の金属選択性：

ケトン型：メチルケトン誘導体 4 種の貴金属イオンに対して共に選択性なし

フェニルケトン誘導体 4 種の貴金属イオンに対して共に選択性なし

ヘテロ環型：2-ピリジル誘導体 2 倍パラジウム > 4 倍白金 > 3 倍ルテニウム > 3 倍ロジウム

2-キノリル誘導体 2 倍パラジウム > 4 倍白金 >> 3 倍ルテニウム

アミド型：ジエチルアミド誘導体 2 倍パラジウム

ジベンジルアミド誘導体 2 倍パラジウム

硝酸系における各誘導体の金属選択性：

ケトン型 : メチルケトン誘導体 銀>2価パラジウム

フェニルケトン誘導体 2価パラジウム>4価白金>銀 (高硝酸濃度では銀>白金)

ヘテロ環型 : 2-ピリジル誘導体 2価パラジウム>銀≈4価白金

2-キノリル誘導体 2価パラジウム>銀

アミド型 : ジエチルアミド誘導体 銀>2価パラジウム

ジベンジルアミド誘導体 銀>2価パラジウム

大まかな傾向としては、

- 1) 塩酸系では窒素原子へのプロトネーションによりアニオン交換するために、ヘテロ環型の2つの誘導体が有効である。
- 2) 硝酸系では配位子の配位元素の大きく依存するが、側鎖の立体障害も選択性や抽出能力には影響を与える。
- 3) 硝酸系ではカウンターイオンが少なくてよいために電荷の低い銀に対する選択性が高かった。
- 4) 付加価値の高い3価ロジウムの抽出が硝酸系では起きなかつたことから、配位のみでロジウムをカチオンとして抽出するのは極めて困難である。

メチルケトン誘導体による銀の抽出速度の結果と異なり、他の誘導体を用いたバッチ実験による貴金属イオンの抽出速度はいずれも速かった。改良型ルイス抽出反応装置を用いた抽出速度実験の場合には、メチルケトン誘導体による銀の抽出速度は極めて速い抽出初期の段階と、その後の極めて遅い2段階に分かれていることが明らかとなった。また、フェニルケトン誘導体による銀イオンの抽出はケトン誘導体の場合とは著しく異なり、極めて迅速であることが分かった。

同じ抽出実験条件下で同じ銀イオンの抽出であっても、用いる抽出試薬の違いによって、抽出速度が大きく異なったことから、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレン誘導体の構造が抽出速度に大きく関与していることが明らかとなった。そこで、抽出速度に関与すると考えられる抽出試薬の界面への吸着挙動について検討した。中性分子であるケトン誘導体、フェニルケトン誘導体、アミド誘導体の界面張力が高く、酸性条件でプロトネーションによりイオン化する2-ピリジル誘導体や2-キノリル誘導体の界面張力は低かった。すなわち、これら2つの誘導体の界面吸着は強いと考えられ、このために抽出速度は迅速であると判断できる。また、試薬濃度に依存するが、酸性条件では解離せずにイオン化していないと考えられる酢酸誘導体の界面活性は最も低いように思われた。この結果から抽出速度の相違は界面張力、すなわち界面への吸着性が大きく寄与し、それは酸濃度などの条件にもよるが、抽出試薬の構造(官能基)の相違に大きく依存することが明らかとなった。これらの結果から、いくつかのカリックス[4]アレン誘導体に観られた極めて遅い抽出速度は抽出試薬の有機相-水相の液液界面への吸着速度の遅さに帰因する可能性が高く、これは界面積を劇的に増大できるマイクロリアクターを用いることで改善できる可能性が高い。

貴金属、特に銀と4価白金に対する選択性が抽出試薬の型ではなく誘導体そのもの(官能基の配位原子のみではなく、側鎖も含めた官能基)に依存しており、相互分離の議論は難しいが、実廃液からの連続操作による各貴金属の回収を考慮したマイクロリアクター抽出系への適用を考えると、2~3 M 硝酸系でメチルケトン誘導体により銀を、次に2-キノリル誘導体により2価パラジウムを、さらにフェニルケトンまたは2-ピリジル誘導体により4価白金を随時回収するのが効率的である。系の酸濃度を変えずに回収することが望ましいが、硝酸濃度の希釀が可能であれば、0.1 M 硝酸においてフェニルケトン誘導体により白金を定量的に抽出回収でき、より効率的である。このような観点から、実廃液の処理を行った。実廃液は歯科材と装飾品を硝酸により処理し、主として貴金属では銀、パラジウム、白金、卑金属としては銅、鉄、ニッケル、クロムを含む溶液である。卑金属からの貴金属の分離のみならず、貴金属間の相互分離を目論み、1元素ずつ逐次的に3元素の処理を試みた。1段階でメチルケトン誘導体による銀の選択性回収を、2段階では2-キノリル誘導体による2価パラジウムの選択性回収を、3段階ではフェニルケトン誘導体または2-ピリジル誘導体による4価白金の選択性回収を目指した。逆抽出溶液はいずれも最も有効であることが明らかであった1 M チオ尿素を用いた。1,000倍に希釀してもなお金属濃度が高く、1回のみの抽出では定量的な正抽出ができなかったため、第1段階と第2段階の抽出は2回行って、96%の抽出を達成した。しかし、第1段階の銀の逆抽出率はわずか7.5%であり、問題点として残された。しかし、第2段階の逆抽出

は2価パラジウムの回収は95%であり、良好であった。また、第3段階ではフェニルケトン誘導体と2-ピリジル誘導体はいずれも1回の抽出で91%を達成しており、良好であった。しかし、逆抽出はいずれも12%程度であり、これも問題点として残された。しかし、本プロジェクトの目的の1つ各貴金属元素の選択的な抽出は良好に達成された。

ホスホン酸誘導体による3価希土類金属の抽出では、極めて高い抽出能力を示すが、希土類間の相互分離能力は低く、本マイクロリアクター系には適していないことが分かった。また、抽出試薬の抽出能力が極めて高いために、かなり高濃度の酸溶液を用いても完全な逆抽出は難しく、この点からもマイクロリアクター系には適さないことが分かった。

ジ酢酸-ジプロピル誘導体によるアルカリ金属の抽出では、サイズ認識効果に基づいてリチウム、ナトリウム、カリウムとの化学量論に差が観られた。従来の金属イオンに対するサイズ認識効果が2つ目のイオンにも適用できたことは意義深い。本プロジェクトでは、金属の分離に主眼を置いており、この結果からは優れた相互分離は示すことができなかつたが、得られた成果は極めて有意義であり、分子設計に大きな概念を与える。また、本来、錯形成に無関係のアルキル基を上手に組み込むことで、金属イオンの相互分離に大きな影響を与えられることも明らかとなった。

(3) マイクロリアクターの設計・試作

単元素回収のためのマイクロリアクターとして、水油2相を効率よく分離できるデバイスを設計・作製した。流路表面を上半分と下半分に分けてそれぞれシリコン基板とガラス基板上に作製し、シリコン基板側の流路表面はCr-金を蒸着させたものである。この金膜上を化学修飾することにより流路内に疎水部分を形成し、水油の分離を容易とするものである。作製後、流路内にドデカンチオール溶液を流通させて金上に自己組織化膜を形成させて疎水化を施した。完成したデバイスにキャビラリー等を接続し、リアクターを完成させた。

マイクロ流路内での並行2相流を用いた抽出試験結果から、界面積の増大により抽出効率が向上することが判明した。そこで、さらに抽出効率を向上させるため、流路内に微小液滴を連続生成させ、抽出に用いることとした。液滴形成にはFlow-focusing型チップとT-junction型の両者を作製し、比較したが、Flow-focusing型チップの方が操作性に優れることからこちらを用いることとした。また、従来のシリコーン-ガラス接合では界面の物性が微妙に異なるためか液滴形成後に安定した流れが出来なかつたため、ガラス-ガラス製のチップも作製した。シリコンの場合と同様にガラスを切削加工し流路を形成し、これにガラス基板を加圧溶着してチップを作製した。作製したガラス-ガラスチップは安定した液滴の連続形成が可能だった。

(4) マイクロリアクターを用いた単元素回収

得られたデバイスを用いて、単元素回収試験を行った。まず、市販のカルボン酸系抽出剤であるバーサティック10を用いて、水相から有機相への銀イオンの抽出を試験した。その結果、マクロスケールの抽出よりもかなり抽出速度が速くなることがわかつた。

次に、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレン誘導体による銀イオンおよびパラジウムイオンの抽出挙動を解析した。その結果、いずれの抽出剤でも抽出速度がマクロスケールの抽出よりも劇的に改善され、秒単位で達成されることが判明した。特に、ケトン誘導体ではバッチ試験では72時間かかっただが、15秒で達成されることが分かつた。したがつて、特にこのケトン型抽出試薬はマイクロリアクターを用いる利点がある。

また、有機相からの逆抽出についてもバーサティック10を用いて試験した。バッチ法では、12時間の逆抽出によって逆抽出率が13%であった。同様の反応をマイクロリアクター中で行うことにより、5秒の時点での逆抽出率は24%であり、バッチ法での逆抽出12時間以上の逆抽出率を達成した。さらに、マイクロリアクターを用いた逆抽出では10秒の時点での逆抽出率を35%を達成した。この結果から、バーサティック10の逆抽出をマイクロリアクター中で行うことにより逆抽出速度が向上することが示された。

バーサティック10による銀イオンの正抽出および逆抽出をマイクロリアクター中で行うこと、比界面積の向上と、拡散距離減少の効果により、バッチ法を用いた場合と比べて劇的に反応速度が

向上した。また、マイクロリアクターは流通型プロセスであるために、今回行った正抽出および逆抽出を1サイクルとして、複数のサイクルを組み合わせることによって多種の金属が混在する系から、金属をそれぞれ効率的に分離回収可能なプロセスを構築可能であると考えられる。

p-t-オクチルカリックス[4]アレーンメチルケトン誘導体による水相から有機相への銀イオンの抽出を行った結果、バッチ式の抽出では抽出平衡に達するまでに通常72時間かかるが、マイクロリアクターを用いることにより15秒で抽出平衡に達することが分かった。これは、マイクロ空間の有する界面積の増大に加えて、拡散長が短くなることが相乗的に影響し、劇的に抽出速度が改善されたと考えられた。したがって、特にこのケトン型抽出試薬はマイクロリアクターを用いる利点があると言える。

続いて、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体によるパラジウムイオン抽出を行った。前述の*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーンメチルケトン誘導体の場合と同様、マイクロリアクター中で抽出を行うことにより、バッチ法での場合と比較して抽出速度の向上が見られた。このことも、マイクロ空間の有する界面積の増大に加えて、拡散長が短くなることが相乗的に影響し他と考えられ、マイクロリアクターの有効性が示されたと言える。

以上のように、本研究により、マイクロリアクターを用いることで、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による希少金属イオンの抽出速度が劇的に改善されることがわかった。また、バーサティック10を用いた有機相から水相への逆抽出においても、マイクロリアクターによる抽出挙動の改善の可能性が示された。これらのことから、希少金属の回収にマイクロリアクターは有効なツールとして利用可能と考えられた。しかしながら、本実験で用いたマイクロリアクターの単位時間における処理量は微量で、バーサティック10の正抽出においては抽出平衡に達するまでに8sを要した。この時の水相の処理量は0.18ml/hとなるが、バッチ法でのバーサティック10正抽出は1時間で抽出平衡に達し、1度に3mlの水相を処理した。実際には、バッチ法における1度の処理量はさらに増やせることを考えると、今回の処理量は極微量であるといえる。これをクリアするために、今回用いた並行2相流ではなく、より量的処理が可能となるスラグ流や乳化などのシステムを構築する必要があると考えられた。上記(3)で得られたデバイスを用いて、単元素回収試験を行った。まず、シリコンガラスの液滴形成チップを用いてケトン型*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による銀イオンの抽出挙動を解析した。比較のため、前年度使用した並行2相流型マイクロリアクターで同様の実験を行った。その結果、同じマイクロリアクターといえども抽出速度が並行2相流リアクターでの抽出よりも劇的に改善され、15秒で76%の抽出率が4秒で90%以上の抽出率に達した。このことから、並行2相流よりも液滴形成マイクロリアクターを用いる利点がある事が明確となった。しかしながら、並行2相流と異なり、シリコンガラス製連続液滴形成デバイスでは連続流通中に流れの乱れが生じたため、材質を合わせたガラス-ガラス製マイクロリアクターに置き換えて試験したが、同様の結果が得られた。以上のように、連続液滴生成デバイスを用いることにより、短時間で効率よく抽出が行えることが示された。

次に、連続液滴形成型マイクロリアクターを用いて、抽出した銀イオンの逆抽出を試験的に行った。逆抽出の系としてメチルケトン型*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体を用いてバッチ式反応槽で3日間抽出を行い、並行に達した有機相を用いた。逆抽出剤としてチオシアン酸イオンを用い、逆抽出を試みたところ、バッチ式ではあまり進まなかった逆抽出が数分で10%以上進行した。このことから、今回開発した連続液滴形成型マイクロリアクターは逆抽出にも有効であろう事が示された。また、逆抽出もマイクロリアクターを用いることで効率化できる可能性が示された。今後、今回検討した誘導体のみならず、合成する抽出試薬を含めて液-液界面での吸着挙動などを検討し、バッチ法とマイクロリアクター系の両方の抽出結果と比較することにより、より抽出挙動に明らかとされることが期待できる。また、マイクロリアクターは流通型プロセスであり、特に連続液滴形成型のマイクロリアクターは操作及び設備が簡便であるために、今回行った正抽出および逆抽出を1サイクルとして、複数のサイクルを1プロセス中に組み合わせることによって多種の金属イオンが混在する系から、金属イオンをそれぞれ効率的に分離回収可能なプロセスを構築可能であり、また大量処理用のデバイスの設計も可能であると考えられた。

得られたデバイスを用いて、単元素回収試験を行った。まず、シリコンガラスの液滴形成チップを用いてケトン型 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレン誘導体による銀イオンの抽出挙動を解析した。比較のため、前年度使用した並行2相流型マイクロリアクターで同様の実験を行った。その結果、同じマイクロリアクターといえども抽出速度が並行2相流リアクターでの抽出よりも劇的に改善され、15秒で76%の抽出率が4秒で90%以上の抽出率に達した。このことから、並行2相流よりも液滴形成マイクロリアクターを用いる利点がある事が明確となった。しかしながら、並行2相流と異なり、シリコンガラス製連続液滴形成デバイスでは連続流通中に流れの乱れが生じたため、材質を合わせたガラスガラス製マイクロリアクターに置き換えて試験したが、同様の結果が得られた。

次に、連続液滴形成型マイクロリアクターを用いて、抽出した銀イオンの逆抽出を試験的に行った。逆抽出の系としてメチルケトン型 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレン誘導体を用いてバッチ式反応槽で3日間抽出を行い、並行に達した有機相を用いた。逆抽出剤としてチオシアン酸イオンを用い、逆抽出を試みたところ、バッチ式ではあまり進まなかった逆抽出が数分で10%以上進行した。このことから、今回開発した連続液滴形成型マイクロリアクターは逆抽出にも有効であろう事が示された。

(5) 連続液滴型マイクロリアクターを用いた多元素混合系における相互分離・回収

連続液滴型マイクロリアクターを組み合わせて、多元素混合系混合系における相互分離・回収の可能性を評価した。モデルとして、銀・パラジウム・白金の混合した実検体を用いた。抽出・逆抽出それぞれについて最適化を進めたところ、銀の抽出を三回繰り返すことで、高い分離効率で、三つの元素の分離が可能であった。このことから、マイクロリアクターを用いた多元素混合系における相互分離・回収が可能である事が示された。

環境政策への貢献

「循環型社会形成推進基本法」に基づいて、本研究に関わるものとして3R政策のうち「改正リサイクル法」や「自動車リサイクル法」といった金属資源リサイクルに関連する事項で寄与できると考える。全体の達成目標に記載したように、本研究では数種のテーラーメイド型の大環状ホスト化合物を利用したマイクロリアクターシステムを開発し、廃棄物回収地オンラインサイトでのレアメタルの個別分離を長期的目標とする。使用済み小型家電には多種多様な元素が微量含まれている。これらを従来法で処理するのは困難である。このため、大量処理に値する量になるまで長期にわたって保管しなければならない。レアメタルや貴金属類の有価元素の回収と有害元素の除去のために、さまざまな元素を高効率に個別分離可能な分離剤の利用が求められるが、従来の分離剤では分離性能に制限がある。したがって、本研究でテーラーメイド型のホスト化合物を用いた希少金属の選択的な抽出技術を確立することにより、希少金属のリサイクルを促進し、現時点では海外からの輸入に依存した希少金属ビジネスの業態転換に貢献することにより、国家的な元素戦略の展開に寄与すると考えている。特に、一国が寡占状態にある元素について、高純度で回収する技術を確立することにより、将来的な政情不安による供給不足のリスク回避に大きく寄与すると期待している。また、処理する金属資源には有害なものも含まれており、これらを回収除去することにより、有価物を処理した残渣の処理も適正に行うことができる。また、装置もパラレル操作・カスケード操作・多層系によって、群分離、個別分離を、処理量増加が達成できる。Fig. 1にマイクロリアクターを用いたレアメタル回収プロセスの概念図を示す。

また、マイクロリアクターはオンラインデマンド型の化学反応装置として各種化学反応の高効率化による環境負荷低減が期待され、研究開発が行われてきた。現在では化学反応用のマイクロミキサーなど、いくつか実用化されているが、未だその適用例は少ない。ところで、現在のリサイクルビジネスでは、工場に廃液等を移送して大規模に分離・抽出を行うため、一度に大量の廃液処理を行うことができるが、上述のような分離効率の問題に加え、工場の運転費および移送費が高コストである。しかも、通常連続運転しているわけではなく、廃液が一定量集まった段階で運転しているのが現状である。本研究では、オンラインでレアメタルの個別分離を行うマイクロリアクター

システムの開発を目指しているが、このシステムは省処理空間で多数元素の同時分離が可能であるため、より効率よく運用することが可能であり、エネルギー消費の削減にもつながると考えている。自治体や関連する処理業者によるオンラインでの個別分離処理が向いていると考えている。

また、長期的には流路用の送液ポンプに関する電力に関しても展望を持っている。従来の溶媒抽出プロセスでは大がかりな装置が必要であるために、かなりの電力が消費されるが、本研究で提案するマイクロリアクター系では送液ポンプに関する消費電力はわずかであり、例えば太陽光パネルを設置してそのわずかな電力を利用することにより、省エネルギーが見込める。

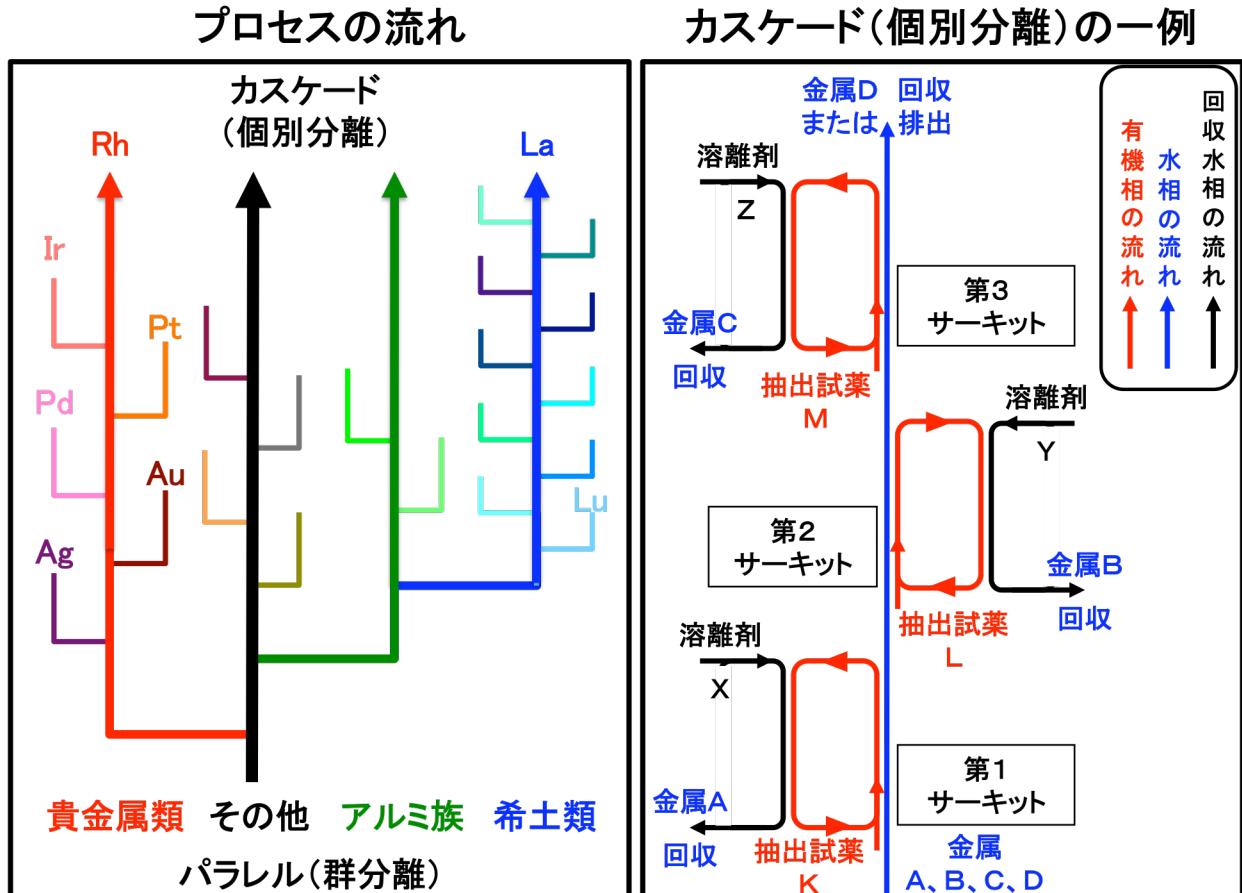


Fig. 1 マイクロリアクターを用いたレアメタル回収プロセスの概念図。

研究成果の実現可能性

自治体レベルや処理業者でのオンライン利用を考慮し、マイクロリアクターシステムとしてレアメタルなどの金属資源の回収に活用していただけるよう研究を推進する。最終的に、装置は2~300万円程度の小型装置で、一日あたり100 kg程度の廃液から希少金属を回収できるシステムの構築を目指す。テーラーメイド型分離試薬については1 g 数万~数十万円程度を考えている。実際には1プロセスでの使用量は10 mgにも満たないので、価格も購入者を切迫する金額ではないと考えている。初期投資にある程度の額が必要であるが、プロセスのサイクル数にも大きく依存する。装置を多く回転すれば、逆抽出試薬の価格に依存することになる。また、現行プロセスでは、一回の操業により回収できる元素が1種類であるため、付加価値の低い元素は未回収のままとなり、残渣の処理も問題となる。本システムでは、この点を大幅に改善可能である。国内外では様々なホスト化合物が開発されつつあり、本研究の成果が実用化されれば、これらの実用化にも弾みを付けると

考っている。マイクロリアクターについては、現在では化学反応用のマイクロミキサーなど、いくつか実用化されているものがあるが、抽出反応については微量分析の研究が先行しているためか、実用化例は無い。本研究で抽出用のマイクロリアクターが実用化されれば、分離・抽出用デバイスとしてさらに多くのマイクロリアクターの実用化が期待できる。

結論

p-t-オクチルカリックス[4]アレーンを基体とするコーンコンフォメーション型の8つの誘導体を成功裏に合成した。バッチ試験の結果から、各誘導体の貴金属に対する選択性が明らかとなり、この情報に基づいて、実廃液からの逐次的貴金属の回収が行われた。逆抽出に課題が残されたが、用いた抽出試薬は特定元素に選択性があり、逐次回収処理の可能性を引き出すことができた。

抽出速度実験と界面張力測定から、抽出速度は界面張力、すなわち界面への吸着性が大きく寄与し、これは *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体の構造（官能基）の相違に大きく依存することが明らかとなった。

単元素回収のための高効率マイクロリアクターとして、連続液滴形成型マイクロリアクターを設計・作製し、カリックスアレーン誘導体による銀の抽出を検討し、バッチ実験はおろか初期の並行2相流型マイクロリアクターよりも抽出速度が加速されることを明らかとした。また、当該マイクロリアクターを用いた逆抽出試験でもほとんど進行しない抽出反応がマイクロリアクターでは加速できる可能性が示された。また、マイクロリアクターを用いた実廃液からの逐次的貴金属の回収が行われた。依然、改善の余地があり最適化は必要であるが、基礎実験として、マイクロリアクターを用いた実廃液からの逐次的貴金属の回収が可能であることが示された。

第1章 研究背景と目的

1.1 研究背景

金属資源に乏しく技術先進国である我が国にとって、レアメタル資源の確保は極めて重要である。国際的な政治背景から、日本はさまざまな手法でレアメタル確保を進める中で、使用済み製品や製造時に排出される廃棄物からのリサイクルによるレアメタル確保が一段と重要なとなっている。しかし、携帯電話のような小型家電に含まれる元素はレアメタルや有害元素を含めて多種にわたり、また1台に含まれるその含有量は極微量である。効率的にレアメタルのような有価金属を回収、または有害元素を除去する分離技術の確立が望まれているが、極微量の多種元素個別分離は容易ではなく、コスト面の問題から付加価値の高い貴金属のみが分離回収の対象となっているのが現状である。しかし、資源確保や環境保全の観点から、貴金属以外の多くのレアメタルの回収や有害元素の除去についても見直されねばならない。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。

しかしながら、依然さまざまな問題点がある。

- 1) 乾式・湿式製錬を含めた従来分離法はコスト面・技術面から微量処理に向かない。
- 2) 従来の溶媒抽出法では群分離は容易であるが、個別分離を行うと1元素しか回収できない。
- 3) 元素の中には個別分離が極めて困難なものもあり、従来分離剤では相互分離が困難である。

溶媒抽出プロセスにおいて抽出試薬の果たす役割は大きく、プロセスの抽出効率や分離効率を左右する。しかし、工業的な金属抽出剤の使用に際しては数多くの要件や制限がある¹⁻¹⁾ため、これら事項に配慮しつつ使用され、また新規の抽出試薬の設計と開発がなされてきた。特に、対象となる金属に対する選択性、すなわち金属間の分離は重要であるが、ある種の金属群は従来の抽出試薬では完全な相互分離は極めて困難である。

1967年にC.J.Pedersenによって開発されたクラウンエーテル¹⁻²⁾は紙面では2次元的にしか捉えられていなかった従来の配位子概念とは一線を画す大環状化合物であり、配位子設計や開発に少なからず影響を与えてきた。大環状化合物は環状構造の特異性を有するので、配位子の位相性や分子サイズといった構造特性を活かしつつ、加えてHSAB(Hard and Soft Acids and Bases)則¹⁻³⁾や配位能・イオン交換能に配慮した分子設計が必要となる。Fig. 1-1に抽出試薬の性能に関わる因子と効果を示す。

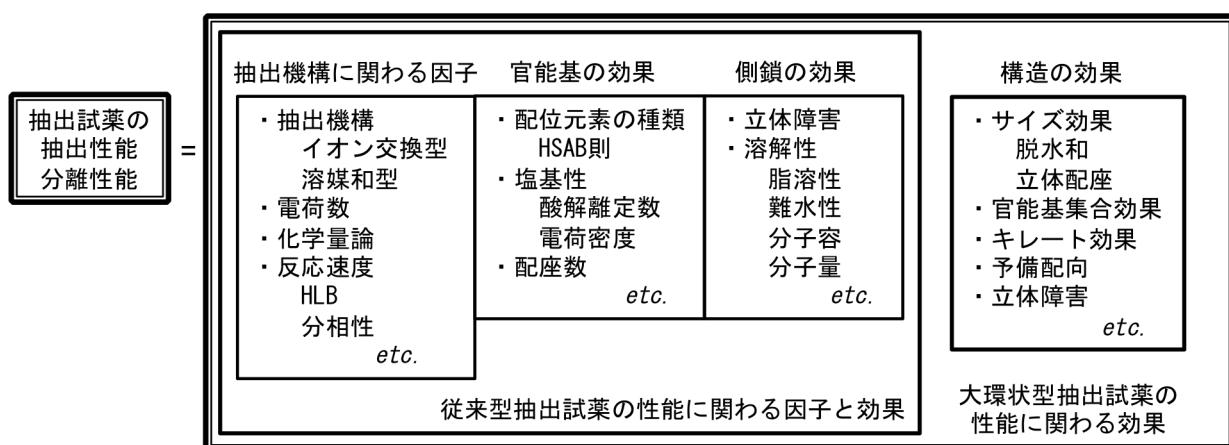


Fig. 1-1 抽出試薬の性能に関する因子と効果。¹⁻⁴⁾

本研究では様々な大環状ホスト化合物のうちp-t-オクチルカリックス[4]アレンを構造基体とし、様々な化学修飾を施して抽出試薬とすることを目指す。カリックスアレンはp-アルキルフェノールとホルムアルデヒドとの縮合反応で得られる環状オリゴマーであり、ギリシャ製聖杯(カリックスクレータ)に似た脂環族化合物であることから、1978年にワシントン大学のC.D.Gutsche

博士らによって命名された。また 1981 年に彼らにより 1 段階の大量合成が報告されて以来、多くの化学者の注目を集めてきた。¹⁻⁵⁾ フェノールと架橋メチレンを単位構造とし、その単位構造数により大きさが異なる。

構造基体であるカリックスアレーンは他の様々なホスト化合物と同様にある大きさの空間を有する大環状化合物であり、またベンゼン環を構造単位とするためにクラウンエーテルと比較して剛直であり、特定のゲストに対して有利な予備配向の（プレオーガナイズされた）構造を取る。また、環員数、上部（Fig. 1-2 における R 側、アップペリム側）と下部（フェノール側、ローワーリム側）でサイズの異なるリム、導入する官能基、官能基の向きを制御することで得られるコンフォメーションなどの最適化を図ることで目的元素に最適な化合物を設計し構築することができる。

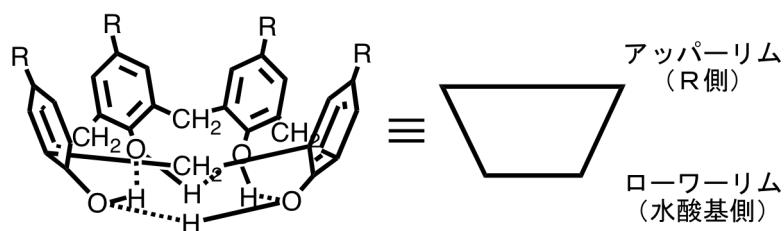


Fig. 1-2 *p*-アルキルカリックス[4]アレーンの構造とリム。¹⁻⁶⁾

1.2 研究目的

本研究はレアメタルの分離回収を目的とする。金属イオンは小さいため、構造基体はカリックスアレーン類の中で最も環員数が少なく環構造の小さなカリックス[4]アレーンを選択した。また、導入する官能基のリムは狭いローワーリム側が、また、官能基が集合し狭小な配位空間を構築できる、いわゆる“コーンコンフォメーション構造”を選択した。“コーン構造”は導入する 4 つの官能基が全て同一方向を向いたコンフォメーションである。これらの概念を基礎として、ターゲットとなる金属イオンの大きさ、電荷、アニオンとの相互作用、HSAB 理論に基づく分離、共存する他の金属イオンなどに配慮しながら分子設計した。¹⁻⁷⁾

しかしながら、分離に優れたテーラーメイド型抽出試薬を利用すると相互分離なども可能にはなるが、高価であると考えられるために大量に取り扱うことができず、また抽出速度が遅い系があるといった欠点があるため、利用が制限される。

近年、微量処理法として注目されるのがマイクロリアクタープロセスである。マイクロリアクターはさまざまな長所を備えているが、抽出速度の問題点を大幅に改善でき、また抽出試薬を極微量しか使用しないため、初期投資として研究背景で述べた 1) の問題点をクリアできる可能性を秘めている。¹⁻⁸⁾ レアメタルの個々の分離に対応できるテーラーメイド型抽出試薬の利用が可能になれば、従来では解決できなかった 3) の分離効率の問題も解消できる。また、概要の Fig. 1 に示したようなマイクロリアクターをパラレル的に、またカスケード的に利用することにより、1 回の操業で複数元素の同時分離・回収が可能となり、2) が解決できる。

本研究ではテーラーメイド型の大環状ホスト化合物を利用してマイクロリアクターシステムを開発し、廃棄物回収地オンサイトでのレアメタルの個別分離を目的とする。

H24 年度から H26 年度の 3 年間で、次の 5 つの研究について遂行した。(1) と (2) は佐賀大学において、(3)-(5) は産業技術総合研究所において行った。

- (1) 大環状ホスト化合物の配位子設計と合成
- (2) 抽出と抽出因子に関わる界面吸着挙動
- (3) マイクロリアクターの設計・試作
- (4) マイクロリアクターを用いた単元素回収
- (5) 連続液滴型マイクロリアクターを用いた多元素混合系における相互分離・回収

1.3 参考文献

- 1-1) 井上勝利, 中塙文行, 化学工学, **46**, 164-171 (1982).
- 1-2) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 2495-2496 (1967).
- 1-3) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533-3539 (1963).
- 1-4) 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、pp. 475 (2012).
- 1-5) C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782-3792 (1981).
- 1-6) 大渡啓介、カリックスアレーンを用いる分子認識化学、化学と教育、超分子と分子認識化学、**56**(2)、68-71 (2008).
- 1-7) K. Ohto, *Ion Exch. Solvent Extr.*, **21**, 81-127 (2014).
- 1-8) A. Aota, M. Nonaka, A. Hibara, T. Kitamori, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46**, 878-880 (2007).

第2章 大環状ホスト化合物の配位子設計と合成

2.1 研究方法

第1章の研究目的で述べたように、本研究では廃小型家電などからのレアメタルの高効率分離回収を目的とする。抽出試薬の分子設計としては、金属イオンはカチオンとしては小さいため、カリックスアレーンの構造基体はカリックスアレーン類の中で最も環員数が少なく環構造の小さなカリックス[4]アレーンを選択した。また、溶媒抽出試薬として用いることから脂溶性向上のために、*p*-位に*t*-オクチル基を有する

-t

-オクチルカリックス[4]アレーンを母体に選んだ。さらに、導入する官能基のリムは狭いローワーリム側が、また、官能基が集合し狭小な配位空間を構築できる、いわゆる“コーンコンフォメーション構造”を選択した。“コーン構造”は導入する4つの官能基が全て同一方向を向いたコンフォメーションであり、捉えた金属が多核化することを妨げる効果や1:2(抽出試薬:金属イオン)までの化学量論の金属錯体に抑制できる、すなわち用いる抽出試薬の構造効果を発揮しやすい利点もある。これらの概念を基礎として、ターゲットとなる金属イオンの大きさ、電荷、アニオンとの相互作用、HSAB理論に基づく分離、共存する他の金属イオンなどに配慮しながら分子設計した。すなわち、銀は1価であるので、イオン交換性の官能基ではなく、多価金属イオンに対して有利となるよう中性の官能基を選んだ。また、中性の官能基としては配位能力の高いカルボニル酸素の効果を期待して、ケトン基とアミド基を選んだ。また、パラジウムや白金の抽出のために、より配位力の高いピリジル基やキノリル基を選んだ。希土類の回収には選択性と能力の高いホスホン酸基を選択した。また、アルカリ金属イオンの抽出分離のために、立体排除効果の高いジ酢酸-ジプロピル誘導体を合成した。

大環状ホスト化合物である

-t

-オクチルカリックス[4]アレーンを基体として、2種類のケトン誘導体、2-ピリジル誘導体、2-キノリル誘導体、2種類のアミド誘導体、ホスホン酸誘導体、ジ酢酸-ジプロピル誘導体の8つの化合物の合成を行った。各化合物は

-t

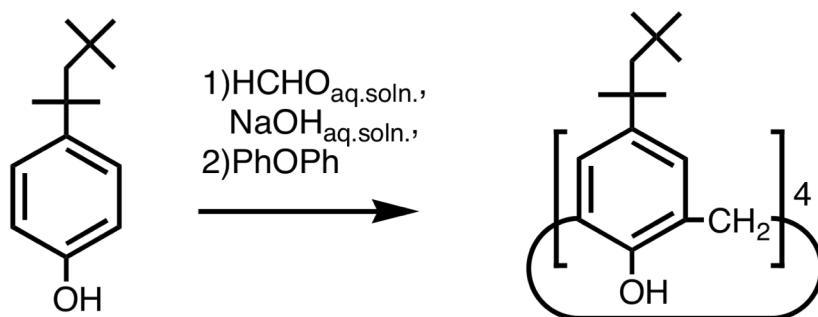
-オクチルフェノールから

-t

-オクチルカリックス[4]アレーンを経て合成した。

2.1.1 *p*-t-Oクチルカリックス[4]アレーンの合成²⁻¹⁾

ナトリウムイオンを鋳型イオンに用い、溶媒としてジフェニルエーテルを用いて250°Cの高温で反応させて脱水縮合反応を行うことで、*p*-t-Oクチルカリックス[6]アレーンや*p*-t-Oクチルカリックス[8]アレーンなどの生成を排除し、より環員数の小さな*p*-t-Oクチルカリックス[4]アレーンを選択的に合成した。各誘導体の基体となる*p*-t-Oクチルカリックス[4]アレーンの合成スキームをScheme 2-1に示す。



Scheme 2-1 *p*-t-Oクチルカリックス[4]アレーンの合成スキーム。

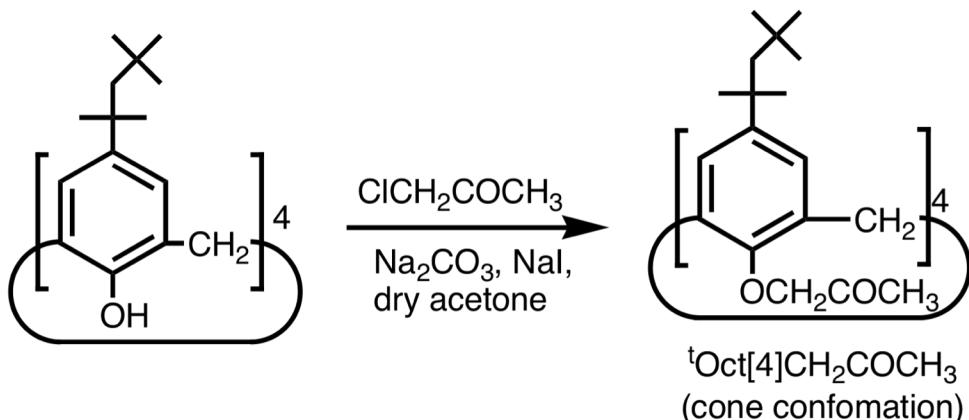
窒素気流下、三つ口フラスコに*p*-*tert*-オクチルフェノール 100 g (460 mmol)、1.39 g (32.0 mmol)の水酸化ナトリウムを5.00 cm³の蒸留水に溶かした水溶液、ホルムアルデヒド水溶液(35wt%) 50 cm³ (666 mmol)を加え、加熱しながら4時間攪拌して前駆体を合成した。その後、ジフェニルエーテル650 cm³を加え、110°Cで水を留去した。温度を250°Cに急激に上げて完全に脱水を行い、17時間こ

の状態で攪拌した。加熱を止めて温度が60°C付近まで下がってから濃塩酸5 cm³ (58.3 mmol) を加え、さらに1時間攪拌した。減圧蒸留によりジフェニルエーテルを留去した残渣をトルエンでソックスレー抽出し、淡黄色結晶を得た。再びトルエンで再結晶を行い、淡黄色結晶42.4 g (40.0%)を得た。TLC, ¹H-NMR および FT-IR により目的物であることを確認した。

TLC (SiO₂, Chloroform R_f = 0.91), ¹H-NMR (300 MHz, δ , CDCl₃, TMS, 25°C), 0.54 (36H, s, C(CH₃)₃), 1.23 (24H, s, C(CH₃)₂), 1.57 (8H, s, CH₂), 3.47 (4H, s, exo-CH₂), 4.22 (4H, s, endo-CH₂), 6.99 (8H, s, ArH), 9.96 (4H, s, OH), FT-IR (KBr, cm⁻¹), 3180 (ν_{O-H}), 2954 (ν_{C-H}), 1483 ($\nu_{C=C}$).

2.1.2 p-t-オクチルカリックス[4]アレーンメチルケトン誘導体の合成

銀の選択的回収と分離を目的として p-t-オクチルカリックス[4]アレーンケトン誘導体を分子設計し合成した。p-t-オクチルカリックス[4]アレーンケトン誘導体の合成スキームを Scheme 2-2 に示す。上述の p-t-オクチルカリックス[4]アレーンを原料として、炭酸カリウムを塩基とし、ヨウ化ナトリウムをアセトン中で共存させることにより、1段階で合成した。この反応ではクロロアセトンの塩素とヨウ素はアセトン中でハロゲン交換し、かつナトリウムの存在により導入する官能基の全てを同一方向に向けた”コーン構造“を有する化合物が選択的に合成できる。



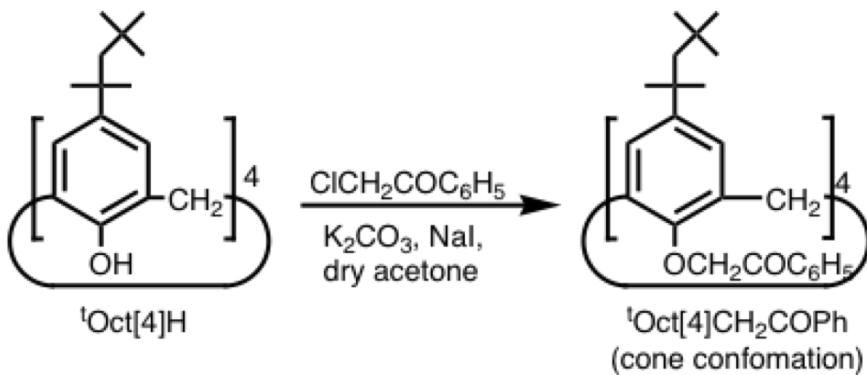
Scheme 2-2 p-t-オクチルカリックス[4]アレーンケトン誘導体の合成スキーム.

窒素雰囲気下、2つ口フラスコにクロロアセトン 4.12 g (44.5 mmol)、ヨウ化ナトリウム 6.67 g (44.5 mmol)、アセトン 25 cm³を加え、室温(25°C)で20分間攪拌した。p-tert-オクチルカリックス[4]アレーン 5.00 g (5.73 mmol)、炭酸カリウム 6.15 g (44.5 mmol)、アセトン 250 cm³を加え48時間還流攪拌した。減圧濾過した後、溶媒を減圧留去した。残渣にクロロホルムを加え、1 M (M=moles dm⁻³) 塩酸で3回、0.1 M チオ硫酸ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥し、減圧濾過した。その後、クロロホルムを減圧留去し、アセトニトリルにより再結晶を行い、白色粉末1.25 g (33.0%)を得た。¹H-NMR および FT-IR により目的物であることを確認した。

TLC (SiO₂, Chloroform : Methanol = 5 : 1) R_f = 0.61, ¹H-NMR (300 MHz, δ , CDCl₃, TMS, 25°C), 0.68 (36H, s, C(CH₃)₃), 1.10 (24H, s, C(CH₃)₂), 1.53 (8H, s, C-CH₂-C), 2.21 (12H, s, CH₃), 3.17 (4H, d, exo-CH₂), 4.78 (4H, d, endo-CH₂), 4.87 (8H, s, CH₂CO), 6.76 (8H, s, ArH), FT-IR (KBr, cm⁻¹), 2954 (ν_{C-H}), 1735 ($\nu_{C=O}$), 1475 ($\nu_{C=C}$), 1207 (ν_{C-O}).

2.1.3 p-t-オクチルカリックス[4]アレーンフェニルケトン誘導体の合成

硝酸系における銀やパラジウムの抽出分離、また塩酸系における白金の抽出分離を目的として、p-t-オクチルカリックス[4]アレーンフェニルケトン誘導体を分子設計し合成した。p-t-オクチルカリックス[4]アレーンフェニルケトン誘導体の合成スキームを Scheme 2-3 に示す。



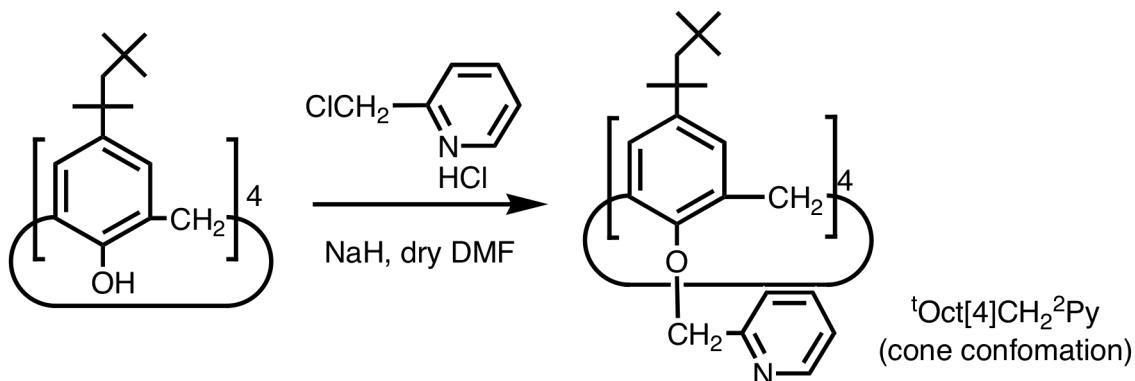
Scheme 2-3 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレーンフェニルケトン誘導体の合成スキーム。

窒素雰囲気下、二つ口フラスコにフェナシルクロライド 1.39 g (8.99 mmol, 7.9eq)、ヨウ化ナトリウム 1.35 g (9.01 mmol, 7.9eq)、アセトン 5 cm³を加え、室温(25°C)で20分間攪拌した。*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン 1.00 g (1.14 mmol)、炭酸カリウム 1.30 g (9.41 mmol, 8.3eq)、アセトン 50 cm³を加え24時間還流攪拌した。TLCにより原料のスポットの消失と単一スポットの出現を確認した後、冷却し、溶媒を減圧濾過後、さらに溶媒を減圧留去した。残渣にクロロホルムを加え、1 M 塩酸で3回、0.1 M チオ硫酸ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で2回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥し、減圧濾過した。その後、クロロホルムを減圧留去し、アセトニトリルにより再結晶を行い、黄色粉末 1.25 g (70.6%)を得た。¹H-NMRおよびFT-IRスペクトルにより目的物であることを確認した。

TLC (SiO₂, Chloroform : Methanol = 5 : 1) R_f = 0.69, ¹H-NMR (300 MHz, δ , CDCl₃, TMS, 25°C), 0.74 (36H, s, C(CH₃)₃), 1.12 (24H, s, C(CH₃)₂), 1.53 (8H, s, C-CH₂-C), 3.25 (4H, d, exo-CH₂), 5.11 (4H, d, endo-CH₂), 5.65 (8H, s, CH₂CO), 6.79 (8H, s, ArH), 7.29 (8H, t, m-PhH), 7.43 (4H, t, p-PhH), 7.92 (8H, d, o-PhH). FT-IR (KBr, cm⁻¹), 2951 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1662 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1597 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1473 ($\nu_{\text{C-C}}$).

2.1.4 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体の合成

2価パラジウムと銀イオンの回収を目的とした*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体の合成スキームを Scheme 2-4 に示す。2-ピリジル誘導体は*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーンを原料として、より強塩基である水素化ナトリウムを用い2-メチルピリジン塩酸塩と反応させることにより1段階で合成した。

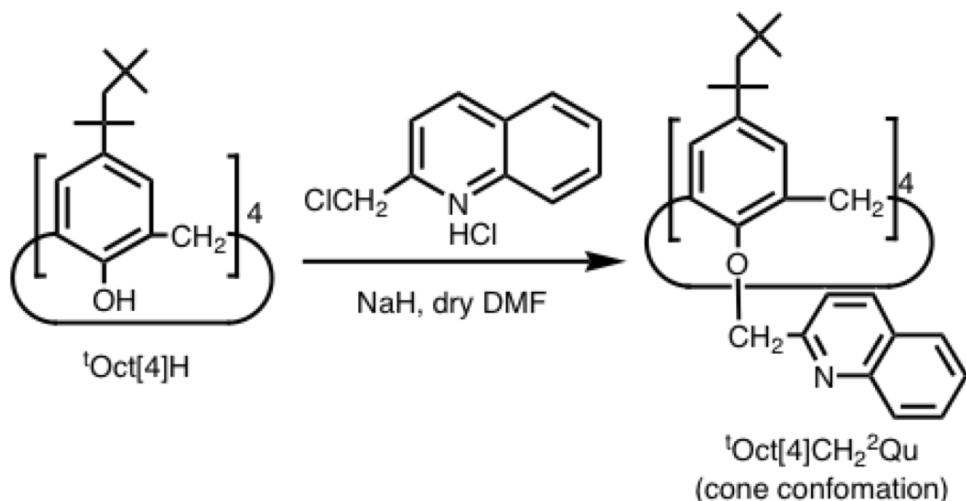


Scheme 2-4 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体の合成スキーム。

窒素雰囲気下、*p*-*tert*-オクチルカリックス[4]アレーン 1.00 g (1.14 mmol) を乾燥 DMF 20 cm³ に溶かし、氷浴中で水素化ナトリウム (62.7% in oil) 1.00 g (26.2 mmol) をゆっくり加え、その後室温で約 2 時間攪拌した。氷浴中で、2-クロロメチルピリジンの乾燥 DMF 溶液 (22.9 mmol) 40 cm³ をゆっくりと滴下し、室温 (約 25°C) で 1 時間攪拌した。35°C に温度を上げて 96 時間攪拌し、TLC により原料の消失を確認してメタノールで過剰の水素化ナトリウムを失活した。溶媒を減圧留去し、クロロホルムに溶かし、1 M 塩酸 と蒸留水で中性になるまで洗浄し、硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過し、溶媒を減圧留去させ、メタノールで再結晶した。白色粉末 0.75 g (53%) が得られた。TLC (SiO₂, Chloroform : Methanol = 10 : 1) R_f =0.58; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 27°C) δ 0.63 (36H, s, C(CH₃)₃), 1.11 (24H, s, C(CH₃)₂), 1.52 (8H, s, C-CH₂-C), 2.95 (4H, s(br), ArCH₂Ar (*exo*)), 4.31 (4H, s(br), ArCH₂Ar (*endo*)), 5.00 (8H, s, OCH₂), 6.78 (8H, s, ArH), 7.08 (4H, t, 4-PyArH), 7.42 (4H, t, 5-PyArH), 7.62 (4H, d, 6-PyArH), 8.48 (4H, d, 3-PyArH), Found: C, 81.46, H, 8.82, N, 4.56%, Calcd for C₈₄H₁₀₈N₄O₄: C, 81.51, H, 8.79, N, 4.53%.

2.1.5 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーン-2-キノリル誘導体の合成

硝酸系における 2 倍パラジウムと銀の回収を目的とした *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーン-2-キノリル誘導体の合成スキームを Scheme 2-5 に示す。2-キノリル誘導体は *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンを原料として、より強塩基である水素化ナトリウムを用い 2-メチルキノリン塩酸塩と反応させることにより 1 段階で合成した。



Scheme 2-5 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーン-2-キノリル誘導体の合成スキーム。

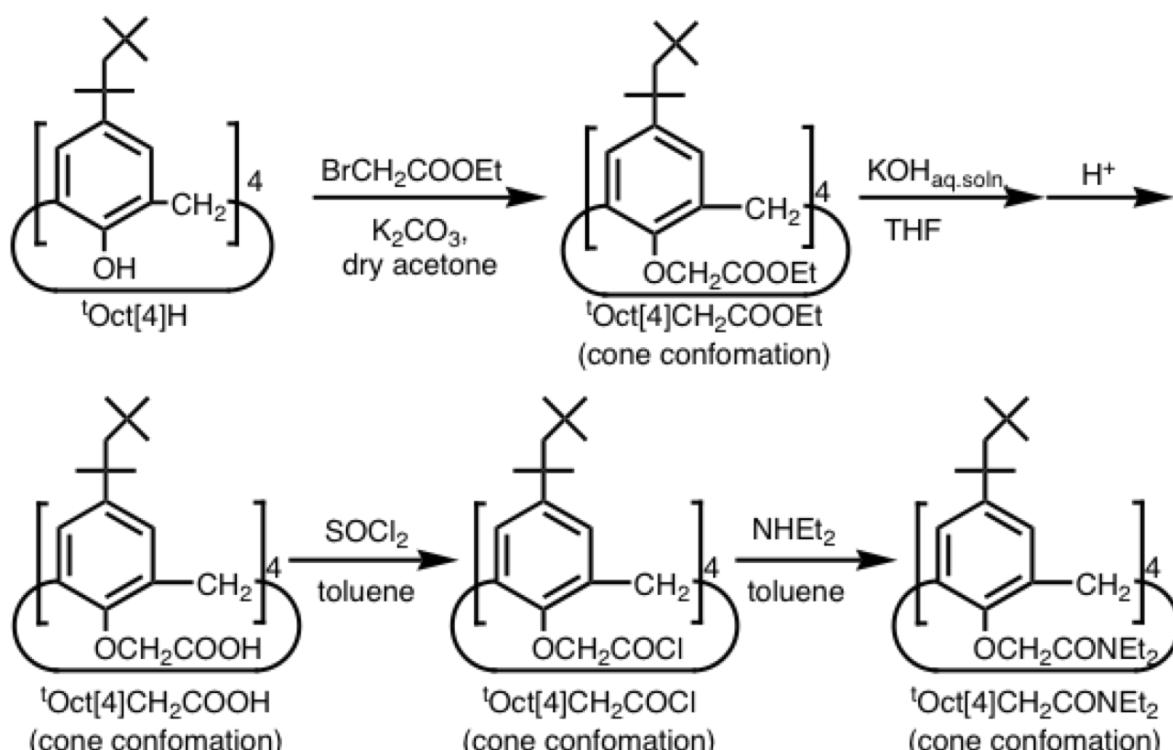
窒素雰囲気下、二つ口フラスコにモレキュラーシーブス 3A で乾燥したトリエチルアミン 12.1 g (120 mmol, 20.3 eq)、100 cm³ の乾燥 DMF、2-クロロメチルキノリン塩酸塩 25.3 g (118 mmol, 20.0 eq) を室温で順に加え、手で数度攪拌した後、生じた固体を減圧濾過により除去し、塩酸を除去した 2-クロロメチルキノリン DMF 溶液とした。この溶液に *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーン 5.16 g (5.91 mmol) を加え、さらに冰浴下で水素化ナトリウム (62.7% in oil) 5.76 g (151 mmol, 25.5 eq) を注意深く加え、30 分間そのまま攪拌した。さらに、45°C で 4 時間攪拌した後、室温で 12 時間攪拌した。TLC により原料のスポットの消失と単一スポットの出現を確認した後、冰浴下で 230 cm³ のメタノールを加え、過剰の水素化ナトリウムを失活した。生じた固体を減圧濾過により回収し、クロロホルムに溶解した。この有機層を 1 M 塩酸 と蒸留水で 3 回ずつ洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。減圧濾過後、溶媒を減圧留去し、メタノールで再結晶した。白色粉末 4.05 g (46%) が得られた。

TLC (SiO₂, Chloroform) R_f =0.10; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 27°C) δ 0.63 (36H, s, C(CH₃)₃), 1.14 (24H, s, C(CH₃)₂), 1.55 (8H, s, C-CH₂-C), 3.06 (4H, d, ArCH₂Ar (*exo*)), 4.52 (4H, d, ArCH₂Ar (*endo*)),

5.16 (8H, s, OCH₂) , 6.86 (8H, s, ArH) , 7.33 (4H+4H, t+t, 6, 7-QuH) , 7.48 (4H, d, 4-QuH) , 7.59 (4H, d, 5-QuH) , 7.68 (4H, d, 3-QuH) , 7.92 (4H, d, 8-QuH) .

2.1.6 p-t-オクチルカリックス[4]アレーン-N,N-ジエチルアミド誘導体の合成

銀の選択的回収と分離を目的として p-t-オクチルカリックス[4]アレーン-N,N-ジエチルアミド誘導体を分子設計し合成した。p-t-オクチルカリックス[4]アレーン-N,N-ジエチルアミド誘導体の合成スキームを Scheme 2-6 に示す。p-t-オクチルカリックス[4]アレーンを原料として、エチルエステル誘導体、酢酸誘導体、酢酸クロライドを介して、4段階で合成した。この反応ではエチルエステル誘導体の段階で、導入する官能基の全てを同一方向に向けた”コーン構造”を有する化合物が選択的に合成でき、その後も環反転が起きないため、コーン構造に保たれたままである。



Scheme 2-6 p-t-オクチルカリックス[4]アレーン-N,N-ジエチルアミド誘導体の合成スキーム。

まず、エチルエステル誘導体 (^tOct[4]CH₂COOEt) を合成した。窒素雰囲気下、二つ口フラスコに p-t-オクチルカリックス[4]アレーン 1.01 g (1.16 mmol)、プロモ酢酸エチル 2.62 g (15.7 mmol, 13.5eq)、炭酸カリウム 2.88 g (20.8 mmol, 17.9eq)、乾燥アセトン 40 cm³を加え、20 時間還流しながら攪拌した。TLC により原料のスポットの消失と単一スポットの出現を確認した後、冷却し、過剰量の炭酸カリウムを減圧濾過した後、溶媒を減圧留去した。残渣にクロロホルムを加え、1 M 塩酸で 3 回、蒸留水で 4 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥し、減圧濾過した。その後、クロロホルムを減圧留去し、エタノールにより再結晶を行い、白色結晶 0.92 g (65.0%)を得た。¹H-NMR および FT-IR スペクトルにより目的物であることを確認した。TLC (SiO₂, Chloroform : Methanol = 5 : 1) R_f = 0.62.

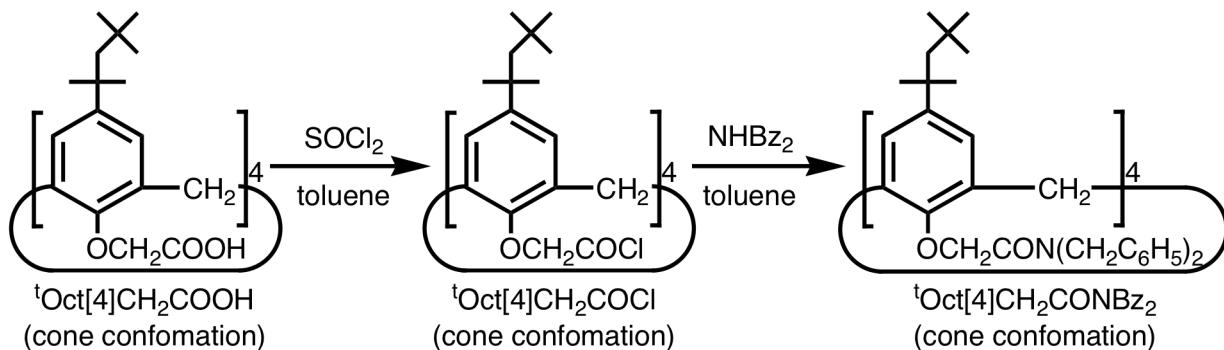
次に、酢酸誘導体を合成した。エチルエステル誘導体 (^tOct[4]CH₂COOEt) 3.00 g (2.49 mmol) を 100 cm³ の THF に溶解し、水酸化カリウム 2.50 g (44.6 mmol, 17.9eq) を 22.5 cm³ の 蒸留水 (1.25 mol, 502eq) に溶解した溶液と混合した。この溶液を 22 時間還流しながら攪拌した。TLC により原料のスポットの消失と単一スポットの出現を確認した後、冷却し、10 cm³ の 6 M 塩酸 (60.0 mmol) とクロ

ロホルムを加え、有機相を分液した。溶媒を減圧留去後、残渣に再度クロロホルムを加え、有機層を 1 M 塩酸で 2 回、蒸留水で 4 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥し、減圧濾過した。その後、クロロホルムを減圧留去し、ヘキサンにより再結晶を行い、白色粉末 2.45 g (90.0%)を得た。¹H-NMR および FT-IR スペクトルにより目的物であることを確認した。TLC (SiO₂, Chloroform : Methanol = 5 : 1) *R*_f = 0.10.

最後に、酢酸クロライトを経由して *N,N*-ジエチルアミド誘導体を合成した。窒素雰囲気下、10 cm³ のトルエンに酢酸誘導体 (^tOct[4]CH₂COOH) 0.43 g (0.39 mmol) と塩化チオニル 4.40 g (40.0 mmol, 103eq) を加え、20 時間還流しながら攪拌した。溶媒を減圧留去後、氷冷下、残渣に 5 cm³ のトルエンを加え、さらに注意深く 5 cm³ のトルエンに溶解したジエチルアミン 0.50 g (6.80 mmol, 17.4eq) を加えた。混合液を 0°C で 2 時間攪拌し、さらに室温で 48 時間攪拌した。TLC により原料のスポットの消失と単一スポットの出現を確認した後、溶媒を減圧留去後、残渣にクロロホルムを加え、1 M 塩酸と蒸留水で各 3 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥し、減圧濾過した。その後、クロロホルムを減圧留去し、黄褐色粉末 0.41 g (80.0%)を得た。¹H-NMR および FT-IR スペクトルにより目的物であることを確認した。TLC (SiO₂, Chloroform : Methanol = 5 : 1) *R*_f = 0.80, ¹H-NMR (300 MHz, δ, CDCl₃, TMS, 27°C), 0.69 (36H, s, C(CH₃)₃), 1.09 (24H+24H, m, C(CH₃)₂+N(CH₂CH₃)₂), 1.53 (8H, s, C-CH₂-C), 3.15 (4H, d, exo-CH₂), 3.37 (16H, m, N(CH₂CH₃)₂), 4.95 (8H, s, CH₂CO), 5.18 (4H, d, endo-CH₂), 6.77 (8H, s, ArH), FT-IR (KBr, cm⁻¹), 2954 (ν_{C-H}), 1664 (ν_{C=O}), 1434 (ν_{C=N}).

2.1.7 *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン-*N,N*-ジベンジルアミド誘導体の合成

ジベンジルアミド誘導体はジエチルアミド誘導体のエチル基よりもバルキーなベンジル基に置換することで、貴金属類の抽出選択性を向上する目的で合成した。ジベンジルアミド誘導体の合成は、2.1.6 のジエチルアミド誘導体の合成と同様の手法で行った。合成スキームを Scheme 2-7 に示す。



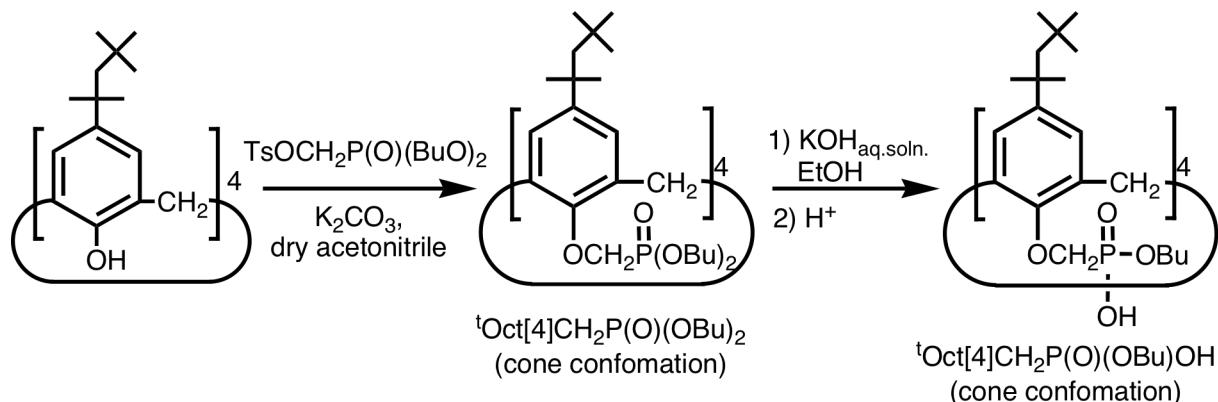
Scheme 2-7 *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン-*N,N*-ジベンジルアミド誘導体の合成スキーム。

窒素雰囲気下、10 cm³ のトルエンに酢酸誘導体 (^tOct[4]CH₂COOH) 0.43 g (0.39 mmol) と塩化チオニル 4.40 g (40.0 mmol, 103eq) を加え、20 時間還流しながら攪拌した。溶媒を減圧留去後、氷冷下、残渣に 5 cm³ のトルエンを加え、さらに注意深く 5 cm³ のトルエンに溶解したジベンジルアミン 1.34 g (6.80 mmol, 17.4eq) を加えた。混合液を室温で 2 時間攪拌し、さらに 72 時間還流攪拌した。TLC により原料のスポットの消失と単一スポットの出現を確認した後、溶媒を減圧留去後、残渣にクロロホルムを加え、1 M 塩酸と蒸留水で各 3 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥し、減圧濾過した。その後、クロロホルムを減圧留去し、白色粉末 0.53 g (75.0%)を得た。¹H-NMR および FT-IR スペクトルにより目的物であることを確認した。TLC (SiO₂, Chloroform : Methanol = 5 : 1) *R*_f = 0.70, ¹H-NMR (300 MHz, δ, CDCl₃, TMS, 27°C), 0.69 (36H, s, C(CH₃)₃), 1.09 (24H, s, C(CH₃)₂), 1.54 (8H, s, C-CH₂-C), 2.97 (4H, d, exo-CH₂), 4.37 (16H, d, CH₂Ar), 5.02 (4H, d, endo-CH₂),

5.12 (8H, s, CH₂CO), 6.70 (8H, s, ArH), 7.06 (16H, d, o-BzH), 7.16 (16H, t, m-BzH), 7.24 (8H, t, p-BzH), FT-IR (ATR, SeZn, cm⁻¹), 2953 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1666 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1473 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1450 ($\nu_{\text{C-O}}$), 1201 ($\nu_{\text{C-N}}$).

2.1.8 p-t-オクチルカリックス[4]アレーンホスホン酸誘導体の合成

3価希土類金属の相互分離を目的として分子設計したホスホン酸誘導体は p-t-オクチルカリックス[4]アレーンホスホン酸誘導体は p-t-オクチルカリックス[4]アレーンを原料として、炭酸カリウムを塩基としてジブチルホスホノメチルトリルと反応させてホスホン酸エステルを導入した後、アルカリ加水分解を行うことで2段階反応により合成した。合成スキームを Scheme 2-8 に示す。



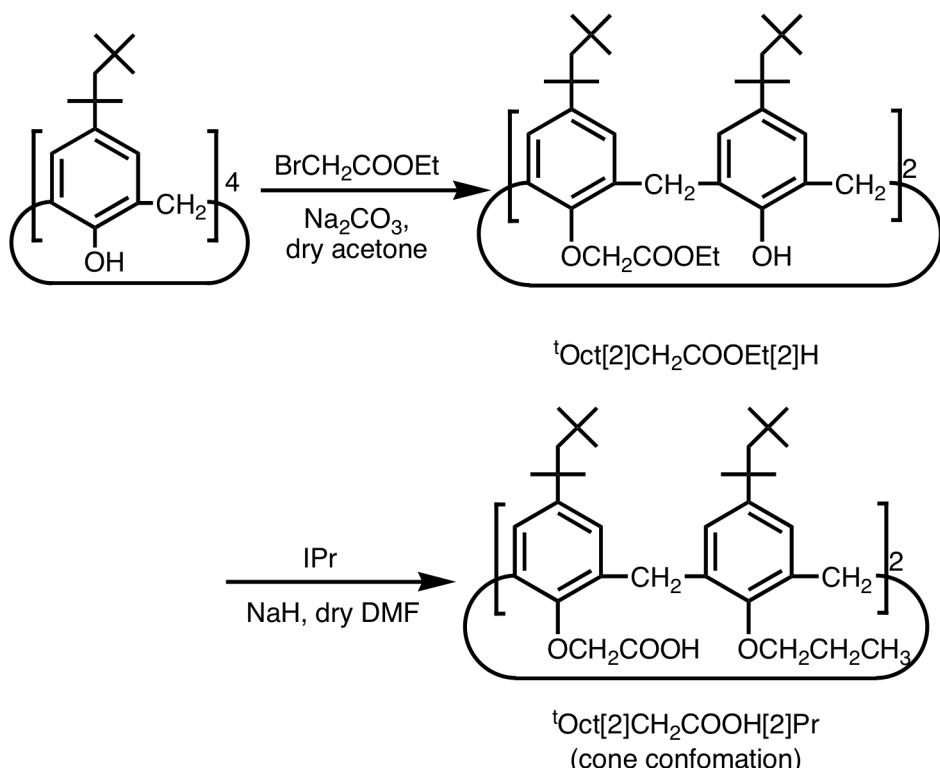
Scheme 2-8 p-t-オクチルカリックス[4]アレーンホスホン酸誘導体の合成スキーム.

窒素気流下、p-t-オクチルカリックス[4]アレーン 10.04 g (11.5 mmol)、ドライアセトニトリルを 100 cm³、炭酸カリウム 31.25 g (226 mmol) を混合し、95°Cで還流した。10 分後、ジブチルホスホノメチルトリル 31.37 g (82.9 mmol) 加え還流した。120 時間後、原料の消失が確認されなかつたが処理に移行した。室温に戻し、アセトニトリルを減圧留去し、その残渣にクロロホルムと 1 M 塩酸を加え、目的物を有機相に抽出し、有機相を 1 M 塩酸と蒸留水で各 3 回ずつ洗浄した。その後、有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥した。ろ過後、クロロホルムを減圧留去すると黄色粘性液体が得られた。この生成物の同定を ¹H-NMR によって行ったところ、反応物のジブチルトリルホスホネートと目的物と副生成物との混合物であることがわかった。この混合物をカラムクロマトグラフィーによる分離（固定相：ワコーベル C-300、移動相：クロロホルムとクロロホルム：ブタノール = 5 : 1）行った。それぞれの留分の確認を ¹H-NMR により行ったところ、クロロホルム：ブタノール = 5 : 1 によって得られた留分は目的物を主成分とするものであることがわかった。カラム後の収量は 7.02 g であった。多少の不純物が含まれているが、モノマーハイドの合成の際、副生成物と未反応のトリルホスホネートは加水分解により除去できたため、これ以上の精製は行わなかった。窒素気流下、得られた生成物 2.03 g を入れ、エタノールに溶解させ、水酸化カリウム 2.08g (37.1 mmol) を蒸留水 28.9 g (1.61 mol) に溶解させた水溶液を加え、80°Cで還流した。120 時間後、TLC により原料消失を確認できた。室温でエタノールと水を減圧留去し、その残渣にクロロホルムと 1 M 塩酸を加え、目的物を有機相に抽出し、有機相を 6 M 塩酸と 1 M 塩酸と蒸留水で各 2 回ずつ洗浄した。その後、有機相を無水硫酸マグネシウムで脱水乾燥した。ろ過後、クロロホルムを減圧留去し、真空乾燥し、アセトニトリルとクロロホルムにより再結晶を行ったところ、白色結晶が得られた。収量は 0.792 g (0.537 mmol)、p-t-オクチルカリックス[4]アレーンからの収率は 44.8% であった。
IR (KBr) disappeared $\nu_{\text{O-H}}$ 3,150 cm⁻¹ (br), $\nu_{\text{P(O)OH}}$ 2,671, 2,285 and 1,671 cm⁻¹; ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS, 30°C) 0.69 (36H, s, C(CH₃)₃), 0.90 (12H, t, CH₂CH₃), 1.10 (24H, s, C(CH₃)₂), 1.36 (8H, m, CH₂CH₃), 1.58 (8H+8H, s+m, CCH₂C+OCH₂CH₂), 3.24 (4H, d, exo-CH₂), 3.92 (8H, m, OCH₂CH₂), 4.50 (8H, d, J = 12.3 Hz, CH₂P), 4.63 (4H, d, endo-CH₂), 6.80 (8H, s, ArH), 10.50 (4H, s(br),

OH), Found: C, 64.93; H, 8.97%, Calcd for $C_{80}H_{132}O_{16}P_4$: C, 65.20, H, 9.03%.

2.1.9 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンジ酢酸-ジプロピル誘導体の合成

p-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンジ酢酸-ジプロピル誘導体の合成は、*p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンを原料として、2つの酢酸エチル基を対面に導入した*p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンジ酢酸エチル誘導体を経由し、さらに残りの2つのフェノール性水酸基にプロピル基を導入することにより得られた。当初はさらにアルカリ加水分解反応が必要であると予想されたが、プロピル基導入段階にエステルの加水分解反応が起こり、最終生成物が得られていることが分かった。合成スキームを Scheme 2-9 に示す。



Scheme 2-9 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンジ酢酸-ジプロピル誘導体の合成スキーム.

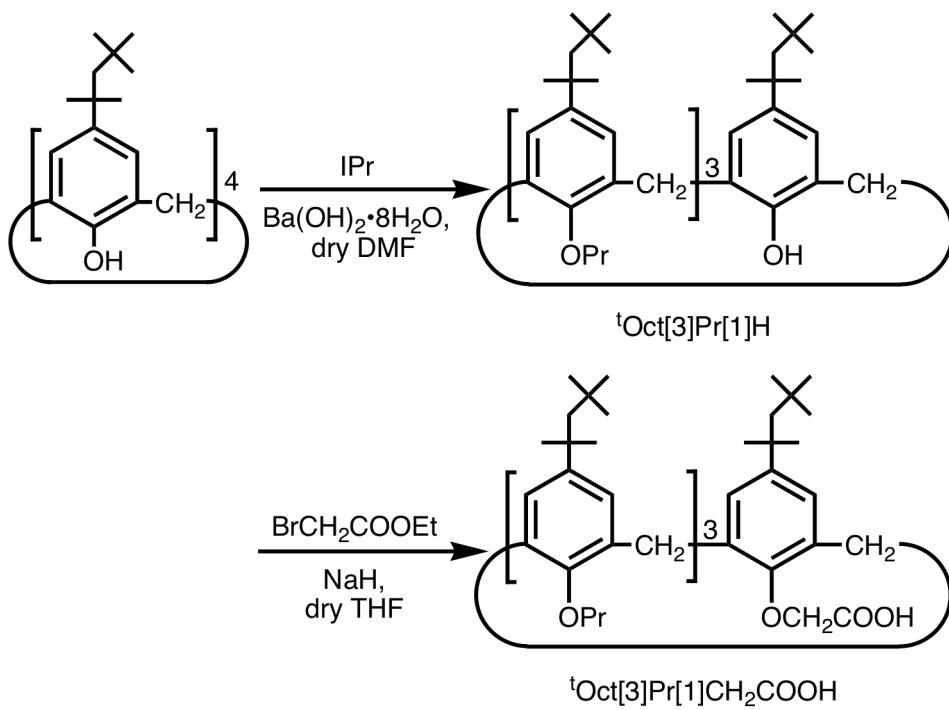
窒素雰囲気下 *p*-*tert*-オクチルカリックス[4]アレーン 8.00 g (9.16 mmol)、プロモ酢酸エチル 3.07 g (18.4 mmol, 2 eq.)、炭酸ナトリウム 1.25 g (11.8 mmol, 1.2 eq.) をアセトン 250 cm³ に加え 66 時間加熱還流した。減圧濾過した後、溶媒を減圧留去した。残渣にクロロホルムを加え、1 M 塩酸で 3 回、蒸留水で 3 回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を脱水乾燥し減圧濾過した。その後、クロロホルムを減圧留去させ、エタノールにより再結晶を行い、白色結晶 5.61 g (58.6 %)を得た。¹H-NMR により目的物の *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンジ酢酸エチル誘導体であることを確認した。TLC (chloroform) R_f =0.12, ¹H-NMR (300 MHz, δ , CDCl₃, TMS, 27°C), 0.27 (s, 18H, C(CH₃)₃), 0.71 (s, 18H, C(CH₃)₃), 1.09 (s, 12H, C(CH₃)₂), 1.35 (s+t, 12H+6H, C(CH₃)₂+CH₂CH₃), 1.55 (s, 4H, C-CH₂-C), 1.66 (s, 4H, C-CH₂-C), 3.33 (d, 4H, ArCH₂Ar (*exo*)), 4.32 (q, 4H, CH₂CH₃), 4.45 (d, 4H, ArCH₂Ar (*endo*))), 4.65 (s, 4H, OCH₂COO), 6.83 (s, 4H, ArH), 6.99 (s, 4H, ArH), 7.28 (s, 2H, OH), FT-IR (ATR, SeZn, cm⁻¹), 3435 ($\nu_{\text{O-H}}$), 2954 ($\nu_{\text{C-H}}$), 1763 ($\nu_{\text{C=O}}$), 1207 ($\nu_{\text{C-O}}$).

引き続き、*p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンジ酢酸-ジプロピル誘導体の合成を行った。窒素雰囲気下、氷浴中に二つ口フラスコに酢酸エチル 2 置換型カリックス[4]アレーン 5.00 g (4.78 mmol)、NaH 1.53 g (38.3 mmol, 8 eq.)、ヨードプロピル 6.51 g (38.3 mmol, 8 eq.)、乾燥 DMF 300 cm³ を加え、44 時間攪拌した。氷浴中でエタノールにより失活し、溶媒を減圧留去した。残渣にクロ

クロロホルムを加え、1 M 塩酸で3回、チオ硫酸ナトリウム(12 eq.)の水溶液で1回、蒸留水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を脱水乾燥し減圧濾過した。その後、クロロホルムを減圧留去させ、ヘキサンにより再結晶を行い、白色粉末2.84 g(55.3%)を得た。¹H-NMR(300 MHz, δ, CDCl₃, TMS, 27°C), 0.47(18H, s, C(CH₃)₃), 0.77(18H, s, C(CH₃)₃), 0.88(18H, t+s, CH₂-CH₂-CH₂+C(CH₃)₂), 1.36(16H, s+s, C(CH₃)₂+C-CH₂-C), 1.72(4H, s, C-CH₂-C), 1.83(4H, sx, CH₂-CH₂-CH₃) 3.29(4H, d, exo-CH₂), 3.83(4H, t, CH₂-CH₂-CH₃), 4.25(4H, d, endo-CH₂), 4.64(4H, s, CH₂COO), 6.62(4H, s, ArH), 7.13(4H, s, ArH), FT-IR(KBr, cm⁻¹), 2955(ν_{C-H}), 1762(ν_{C=O}), Found: H, 9.84; C, 78.28%, Calcd for C₇₀H₁₀₄O₈: H, 9.58; C, 78.30%.

2.1.10 *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーントリプロピルモノ酢酸誘導体の合成²⁻²⁾

p-t-オクチルカリックス[4]アレーントリプロピルモノ酢酸誘導体の合成は、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーンを原料として、3つの*n*-プロピル基を導入した*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーントリプロピル誘導体を経由して、さらに残りの1つのフェノール性水酸基に酢酸基を導入することにより得られた。当初はさらにアルカリ加水分解反応が必要であると予想されたが、酢酸エチル基導入段階にエステルの加水分解反応が起こり、最終生成物が得られていることが分かった。合成スキームを Scheme 2-10 に示す。



Scheme 2-10 *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーントリプロピルモノ酢酸誘導体の合成スキーム。

まず、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーントリプロピル誘導体の合成を行った。

窒素雰囲気下 *p-tert*-オクチルカリックス[4]アレーン 5.00 g (5.72 mmol)、水酸化バリウム 8 水和物 5.48 g (17.4 mmol, 3.5 eq)、ヨードプロピル 20.4 g (120 mmol, 20 eq)、を DMF100 cm³ に加え 30°C、2.5 時間攪拌した。減圧濾過した後、固体となった生成物をクロロホルムにより抽出し、溶媒を減圧留去した。残渣にクロロホルムを加え、1 M 塩酸で3回、3 eq のチオ硫酸ナトリウム水溶液で1回、蒸留水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥させ減圧濾過した後、クロロホルムを減圧留去させ、アセトニトリルにより再結晶を行い、白色結晶 4.74 g (82.8%)

を得た。¹H-NMRにより目的物であることを確認した。TLC (chloroform) $R_f=0.91$, ¹H-NMR (300 MHz, δ , CDCl₃, TMS, 27°C), 0.51 (18H, s, 2C(CH₃)₃), 0.76 (18H, s, 2C(CH₃)₃), 0.88 (12H, s, 2C(CH₃)₂), 0.94 (3H, t, CH₂-CH₂-CH₃), 1.07 (6H, t, 2CH₂-CH₂-CH₃), 1.35 (14H, s+s+s, C(CH₃)₂+2C-CH₂-C), 1.55 (2H, s, C-CH₂-C), 1.74 (4H, s, 2C-CH₂-C), 1.89 (4H, m, 2CH₂-CH₂-CH₃), 2.34 (2H, m, CH₂-CH₂-CH₃), 3.19 (4H, d+d, exo-CH₂), 3.71 (4H, t, 2CH₂-CH₂-CH₃), 3.85 (2H, t, CH₂-CH₂-CH₃), 4.37 (2H, d+d, endo-CH₂), 5.55 (1H, s, OH), 6.54 (4H, s, 2propyl-calix ArH), 7.01 (2H, s, propyl-calix ArH), 7.08 (2H, s, free-calix ArH), FT-IR (KBr, cm⁻¹), sharp peak at around 3570 ($\nu_{\text{Free}-\text{H}}$), decreased peak 3570-3260 ($\nu_{0-\text{H}}$).

引き続き、*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーントリプロピルモノ酢酸誘導体の合成を行った。

窒素雰囲気下、2つロフラスコにアルキル3置換型カリックス[4]アレーン 5.00 g (5.00 mmol)、テトラヒドロフラン(THF) 100 cm³に加え、氷浴中で15分間攪拌した。水素化ナトリウム(NaH) 1.76 g (44.0 mmol)を加え、さらに15分間攪拌した。プロモ酢酸エチル 7.67 g (45.9 mmol)、を加え、室温(30°C)で47時間攪拌した。氷浴中でエタノールにより過剰量の水素化ナトリウムの失活を行い、減圧留去した。残渣にクロロホルムを加え、1M 塩酸で3回、蒸留水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥し、減圧濾過後、減圧留去した。残差に水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム、テトラヒドロフラン、蒸留水を加え、室温(25°C)で所定時間攪拌した。溶媒を減圧留去後、残渣にクロロホルムを加え、6M 塩酸で1回、1M 塩酸で2回、蒸留水で3回洗浄した。無水硫酸マグネシウムで有機相を乾燥し、減圧濾過後、減圧留去した。アセトニトリルにより再結晶を行い、目的物であるアルキル3置換-酢酸1置換型カリックス[4]アレーンの白色粉末 4.78 g' (88.4%)を得た。¹H-NMRにより目的物であることを確認した。TLC (chloroform:MeOH=10:1) $R_f=0.48$, ¹H-NMR (300 MHz, δ , CDCl₃, TMS, 25°C), 0.42 (18H, s, C(CH₃)₃), 0.76 (18H, s, C(CH₃)₃), 0.87 (3H, t, CH₂-CH₃), 0.96 (12H, s, C(CH₃)₂), 0.96 (6H, t, CH₂-CH₃), 1.33 (4H, s, CH₂), 1.37 (12H, s, C(CH₃)₂), 1.70 (4H, s, CH₂), 1.85 (6H, sextet, CH₂-CH₂-CH₃), 3.19 (4H, d, exo-CH₂), 3.71 (4H, t, CH₂-CH₂), 4.07 (2H, t, CH₂-CH₂), 4.22 (2H, d, endo-CH₂), 4.48 (2H, d, endo-CH₂), 4.63 (2H, CH₂-COOH), 6.55 (2H, s, ArH), 6.67 (2H, s, ArH), 7.09 (4H, s, ArH), 11.34 (1H, s, COOH), IR (KBr, cm⁻¹), 3400 ($\nu_{\text{COO}-\text{H}}$), 2955 ($\nu_{\text{C}-\text{H}}$), 1755 ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$), 1480 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$), 1200 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$).

2.2 結果と考察

合成した2種類のケトン誘導体、2-ピリジル誘導体、2-キノリル誘導体、2種類のアミド誘導体、ホスホン酸誘導体、ジ酢酸-ジプロピル誘導体、トリプロピル-モノ酢酸の9つの各カリックス[4]アレーン誘導体は中間体を含め、簡易薄層クロマトグラフィー (TLC)、赤外分光光度計 (FT-IR)、プロトン核磁気共鳴分光光度計 (¹H-NMR)、元素分析 (EA) などにより目的物であることを確認した。また、カリックス[4]アレーン誘導体はコンフォメーションの異なる4つの異性体を有することが知られている。¹H-NMRスペクトルについて特徴的なピークが観察されたことから、本研究で合成した9つの誘導体と界面張力測定で用いたテトラ酢酸誘導体はいずれも、カリックス[4]アレーンのフェノール酸素原子の配置サイズに適合するナトリウムイオンを合成反応系に加えることにより、また反応温度を制御することにより、導入した4つの全ての官能基が同一方向を向いた“コーンコンフォメーション構造”を有する異性体であることが明らかとなった。

2.3 結言

2章ではターゲットとする金属イオンのサイズ、電荷、配位数、HSAB理論に基づく硬さや軟らかさなどに配慮しながら、抽出試薬の分子設計を行った。抽出試薬の母体としては環構造の最も小さなカリックス[4]アレーンを、また、脂溶性向上のために、*p*-位に *t*-オクチル基を有する *p*-t-オクチルカリックス[4]アレーンを選んだ。さらに、導入する官能基のリムは狭いローワーリム側が、また、官能基が集合し狭小な配位空間を構築できる、いわゆる“コーンコンフォメーション構造”を選択した。各金属イオンの性質に配慮した官能基や構造を分子設計し、計9誘導体を成功裏に合成した。また、合成時の条件配慮により、全ての誘導体で金属と配位する官能基が同一方向を向いたコーンコンフォメーション構造を取っていることを確認した。

2.4 参考文献

- 2-1) K. Ohto, M. Yano, K. Inoue, T. Yamamoto, M. Goto, F. Nakashio, S. Shinkai, T. Nagasaki, *Anal. Sci.*, **11**(6), 893–902 (1995).
- 2-2) K. Iwamoto, S. Shinkai, *J. Org. Chem.*, **57**, 7066–7073 (1992).

第3章 抽出挙動の検討および抽出因子に関わる界面吸着挙動

3.1 研究方法

合成した9種の

-t-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体の抽出挙動の検討を行った。また、界面張力測定には比較のためにテトラ酢酸誘導体を用いた。各誘導体の構造と名称(略号)をFig. 3-1に示す。イオン対抽出型とイオン交換型の抽出試薬それぞれ左と右に示す。(ヘテロ環型はアニオン交換型の抽出試薬にもなりえるが、ここでは配位のみを考えているため、イオン対型に分類した。

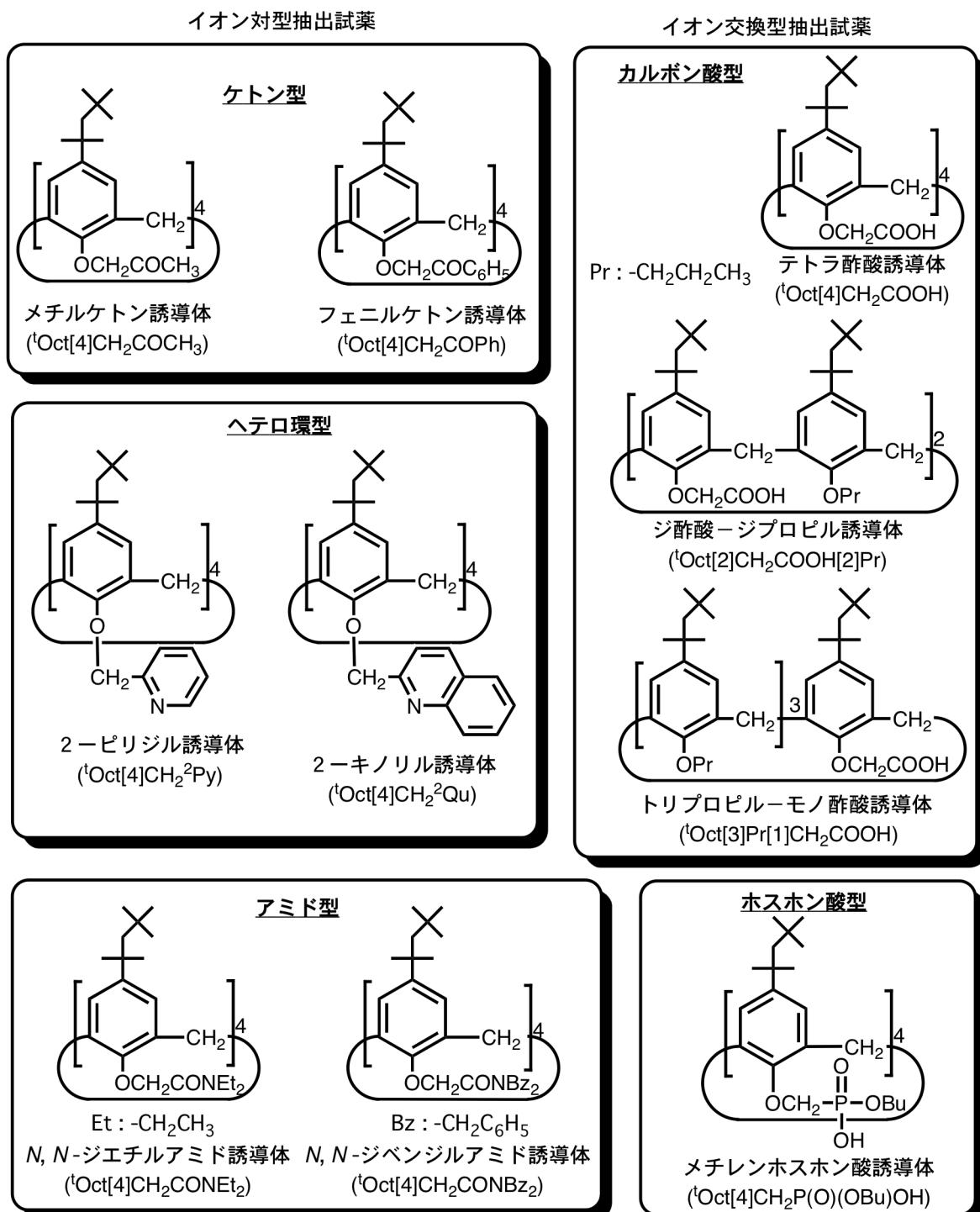


Fig. 3-1 *p-t-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体の構造と名称(略号)* .

3.1.1 バッチ法による貴金属イオンの抽出実験

水相は各金属塩を 0.1 mM となるように、所定濃度の硝酸、または所定濃度の塩酸に溶解して調製した。有機相は各カリックス[4]アレーン誘導体が 5 mM となるようにクロロホルムに溶解して調製した。両相を当量混合し、130rpm・30°Cの恒温振盪機で所定時間振盪した。振盪前後の水相の金属濃度を誘導結合プラズマ原子発光分光光度計（ICP-AES, Shimadzu, ICPS-8100）により定量した。酸濃度や pH は初期に調整した水溶液の濃度や酸濃度から換算した pH を用いた。また、抽出率や分配比は定量した金属濃度を用いて算出した。抽出率は次式を用いて算出した。

$$\%Extraction = \frac{C_i - C_e}{C_i} \times 100$$

ここで、 C_i と C_e は金属イオンの初濃度と平衡（または所定時間振盪後の）濃度である。

3.1.2 貴金属イオンの抽出速度実験

銀イオンの抽出速度に関する実験では次のように行った。水相は硝酸銀を 0.1 mM となるように、所定濃度の硝酸に溶解して調製した。有機相は各カリックス[4]アレーン誘導体が 5 mM となるようにクロロホルムに溶解して調製した。両相 100 cm³ずつを静かにセパラブルフラスコに加え、30°Cの恒温槽中に浸した。界面を乱さない（界面積を変化させない）ように、下相をマグネットスターにより静かに攪拌した。一定時間経過後、両相を 1 cm³ずつサンプリングし、水相の金属濃度を ICP-AES により定量した。Fig. 3-2 に抽出速度実験に使用した改良型ルイス抽出反応装置を示す。

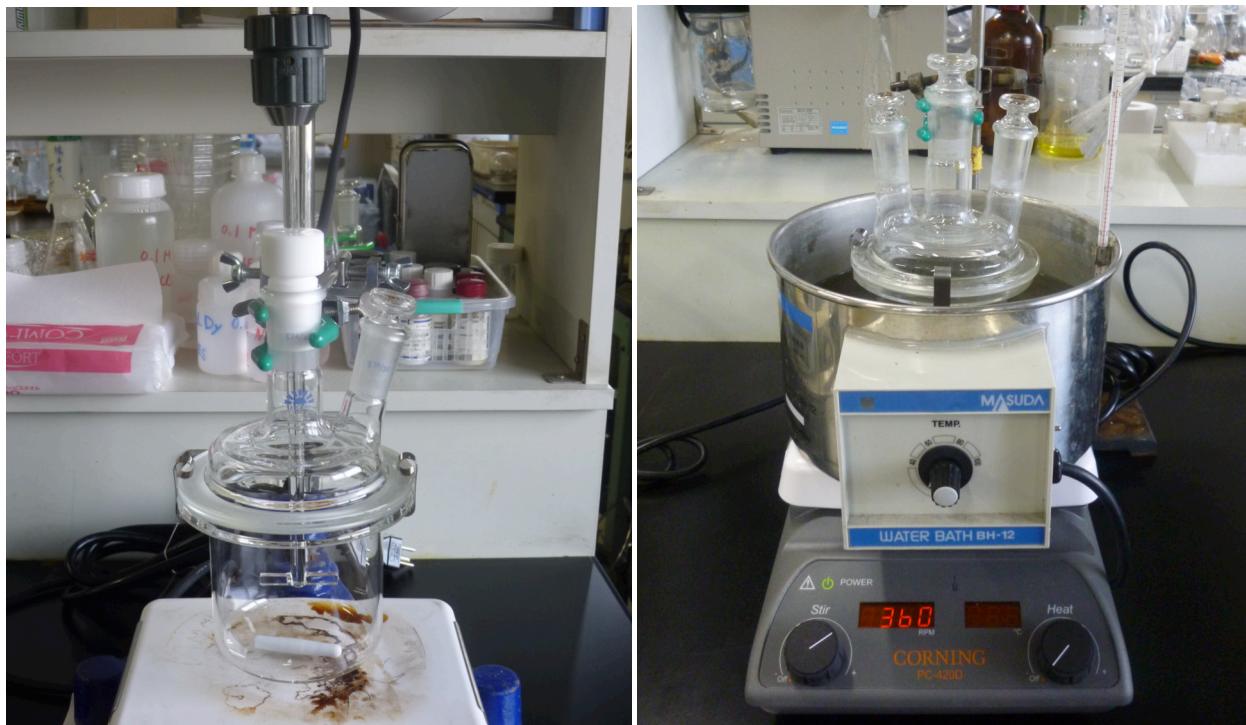


Fig. 3-2 改良型ルイス抽出速度装置.

3.1.3 銀イオンの逆抽出挙動

逆抽出実験については、上記の正抽出実験を行った後、有機相を取り出し、逆抽出試薬を含む等量の水溶液と所定時間混合し、130rpm・30°Cの恒温振盪機で所定時間振盪した。正抽出前後と逆抽出後の水相金属濃度を ICP-AES により定量した。逆抽出率は次式を用いて算出した。

$$\%Stripping = \frac{C_s}{C_i - C_e} \times 100$$

ここで、 C_i 、 C_e と C_s は金属イオンの初濃度、正抽出平衡濃度、逆抽出濃度である。

3.1.4 バッチ法による実廃液からの貴金属回収

実廃液は田中貴金属工場株式会社湘南工場で扱われる歯科材と装飾品から成る硝酸溶液であり、同工場より貸出を受けたものである。提供された溶液の組成はTable 3-1 の通りである。

Table 3-1 実廃液の組成.

【硝酸液組成】

Pt [g/L]	Ag [g/L]	Pd [g/L]	Cu [g/L]	Cr [g/L]	Fe [g/L]	Ni [g/L]	硝酸濃度 [mol/L]
1.4	166	23	52	0.018	0.46	0.47	1.5

当初、本溶液をそのまま用いて、貴金属類の回収実験を行ったが、金属濃度と溶液粘度が高く、実験に支障をきたしたために、1,000 倍に同濃度の硝酸で希釈して実験した。抽出実験操作は 3.1.2 と 3.1.2 で述べたとおりである。最終的なマイクロリアクターを用いた処理のための基礎データとして、この実験を行う前までの全ての実験結果を精査して、最適な抽出試薬を用いて銀の回収（抽出と逆抽出）、パラジウムの回収（抽出と逆抽出）、ならびに白金の回収（抽出と逆抽出）を順次行った。

3.1.5 希土類の抽出実験

水相は各金属塩を軽希土類、中希土類、重希土類の 3 つに分類し、さらに 1 つの分類に付き 3 種類ずつ 0.1 mM ($M = mol dm^{-3}$) となるように、各希土類金属の塩酸塩を所定濃度の塩酸に溶解して調製した。有機相は各カリックス [4] アレン誘導体が 5 mM となるようにクロロホルムに溶解して調製した。両相を当量混合し、130 rpm・30°C の恒温振盪機で所定時間振盪した。振盪前後の水相の金属濃度を ICP-AES により定量した。酸濃度や pH は初期に調整した水溶液の濃度や酸濃度から換算した pH を用いた。また、抽出率や分配比は定量した金属濃度を用いて算出した。

また、逆抽出実験については、上述のように正抽出実験を行った後、金属を抽出した有機相と新たに調製した所定濃度の酸溶液を当量混合し、130 rpm・30°C の恒温振盪機で所定時間振盪した。振盪前後の水相の金属濃度を誘導結合プラズマ原子発光分光光度計 (ICP-AES, Shimadzu, ICPS-8100) により定量した。逆抽出率は正抽出で有機相に抽出された金属濃度と逆抽出後の水相濃度から算出した。また、分配比は定量した金属濃度を用いて、次式にしたがって算出した。

$$D = \frac{C_i - C_e}{C_e}$$

3.1.6 アルカリ金属の抽出実験

0.1 M-アルカリ金属-0.1 M-HEPES 水溶液を調製し、0.1 M アルカリ金属-0.1 M-HCl 水溶液、または 0.1 M-水酸化アルカリ金属水溶液を用いて pH 調整をおこなった。pH 調整後の水相を 3 cm³、抽出剤 5 mM を含むクロロホルム溶液を 3 cm³ 混合し、サンプル管中で 30°C、24 時間振盪した。

逆抽出については、抽出後の有機相を 1 cm³ とり、0.12 M-HCl 水溶液 5 cm³ を加え、サンプル管瓶中(ナトリウムを抽出する場合はテフロンコートされたサンプル管を使用)で 30°C、24 時間振盪した。逆抽出後の水相を試験管(ナトリウムを抽出する場合はテフロンコートされた試験管を使用)に 0.5 cm³ 採り、蒸留水 4.5 cm³ を加え 10 倍希釈した後、金属濃度を原子吸光分光光度計 (SHIMADZU AA-6800) により測定した。

3.1.7 界面張力測定

界面張力の測定法として液滴容積法は液滴重量法を改良して³⁻¹⁾ 次のように行った。Fig. 3-3 に界面張力測定装置と液滴容積法による液滴落下過程を示す。まず、所定濃度となるように抽出試薬をクロロホルムに溶解して有機相を調製した。水相は例えば 1 M となるように濃硝酸を希釀して調製した。測定装置下部に水相を加え、上部ビュレットに有機相を加えた。1 滴の滴下が 3 分以上となる程度の滴下速度で有機相を水相にゆっくりと滴下し、10 滴滴下した後の体積変化を読み取った。界面張力 Γ [N m⁻¹] は次式から算出した。

$$V\Delta\rho g = 2\pi r\Gamma f(r/V^{1/3})$$

ここで、V、 $\Delta \rho$ 、g、r、および f はそれぞれ、滴容積 [m³]、水相と有機相の密度差 [kg m⁻³]、重力 [m s⁻²]、ガラス管下端径 [m]、および補正因子 [-] である。

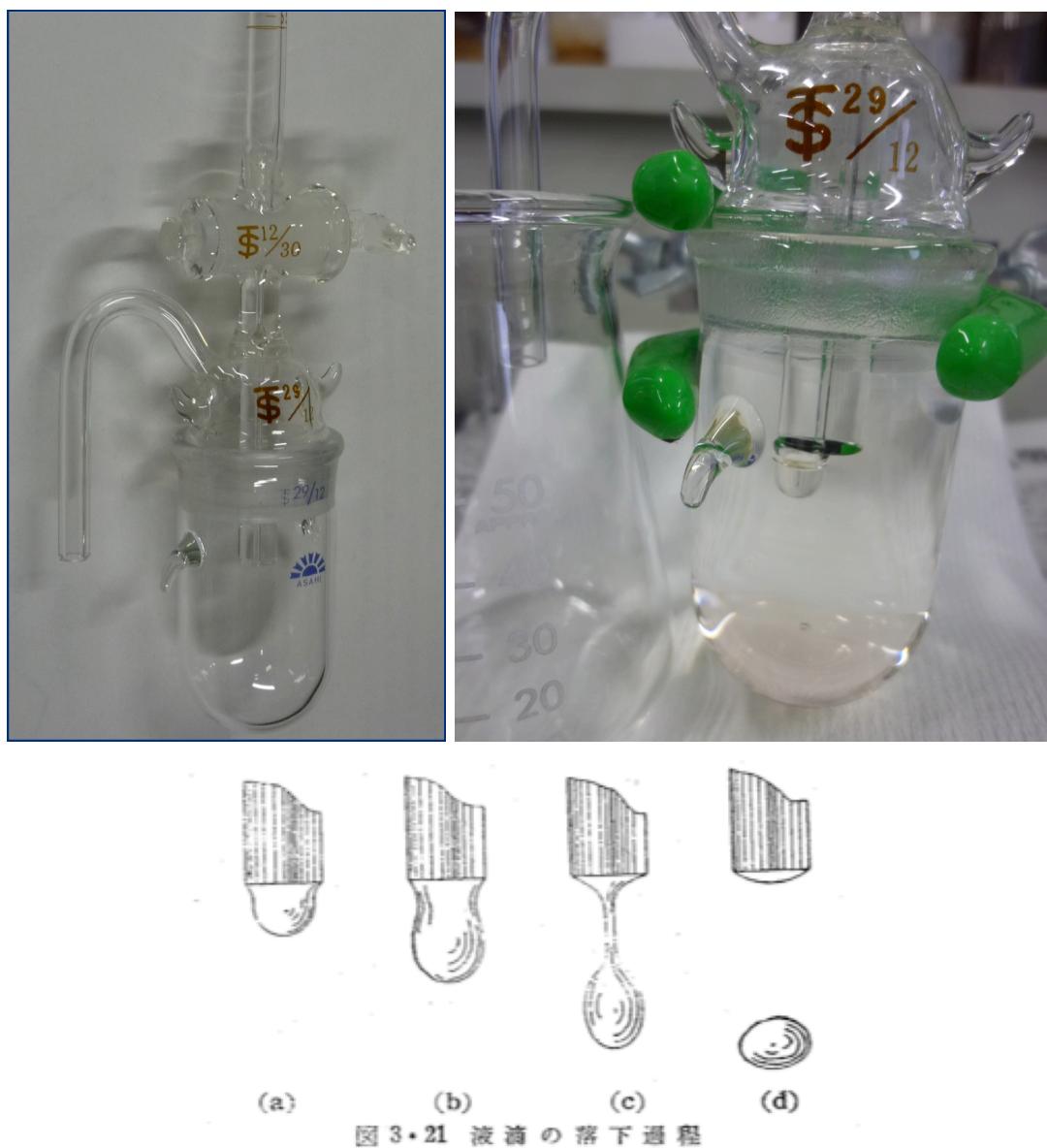


Fig. 3-3 界面張力測定装置と液滴容積法による液滴落下過程³⁻¹⁾ .

3.2 結果と考察

3.2.1 バッヂ法による貴金属イオンの抽出実験

平衡到達時間の決定

抽出実験に先駆けて、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による金属イオンの抽出にどの程度の時間を要するか把握するために平衡到達時間を決定するための実験を行った。それぞれ Fig. 3-3(a) にメチルケトン誘導体による銀とパラジウム、Fig. 3-3(b) にフェニルケトン誘導体による銀とパラジウムと白金、Fig. 3-3(c) にキノリル誘導体による銀、Fig. 3-3(d) にジエチルアミド誘導体による銀の抽出に及ぼす振盪時間と硝酸濃度の影響の結果を示す。

Fig. 3-3(a) の結果から、メチルケトン誘導体による銀イオンの抽出速度が極めて遅いことが知られている³⁻²⁾が、この結果はそれを支持しており、銀の抽出平衡は非常に遅く、バッヂ実験の振盪時間を 72 時間以上に設定した。また、本抽出試薬は 2 倍パラジウムよりも銀に選択性を示し、硝酸濃度が高い方が抽出率は高いことが分かった。

Fig. 3-3(b)-(d) の結果から分かるように、フェニルケトン誘導体、2-キノリル誘導体、時々アミド誘導体の 3 つの誘導体による貴金属類の抽出は、抽出率が高すぎて、平衡が成り立っていない可能性があるために、平衡到達時間の設定に適さないものもあるが、平衡到達時間はメチルケトン誘導体と比較すると十分に早く、24 時間では十分に平衡に達すると判断し、以後の振盪時間を 24 時間以上となるように設定した。また、それぞれの誘導体の抽出選択性の傾向についての知見をこの実験結果から得ることができた。

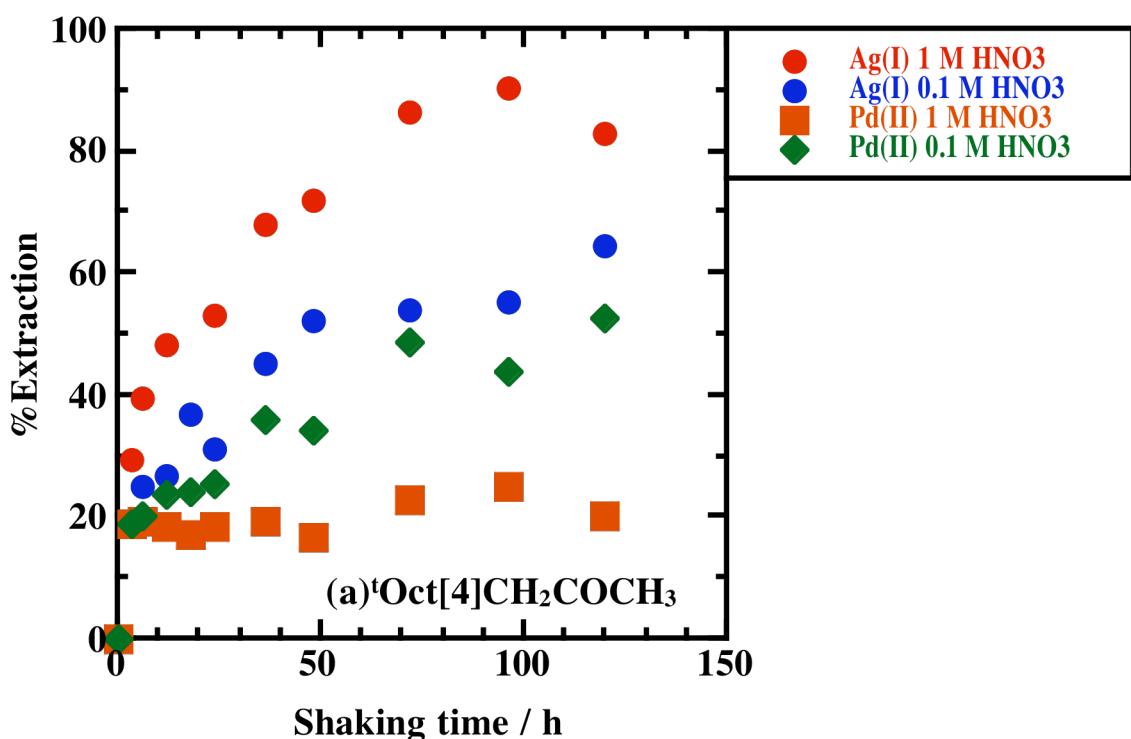


Fig. 3-3(a) *t*Oct[4]CH₂COCH₃ による貴金属の抽出に及ぼす振盪時間と硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Ag⁺] = 0.1 mM, 振盪温度 30°C.

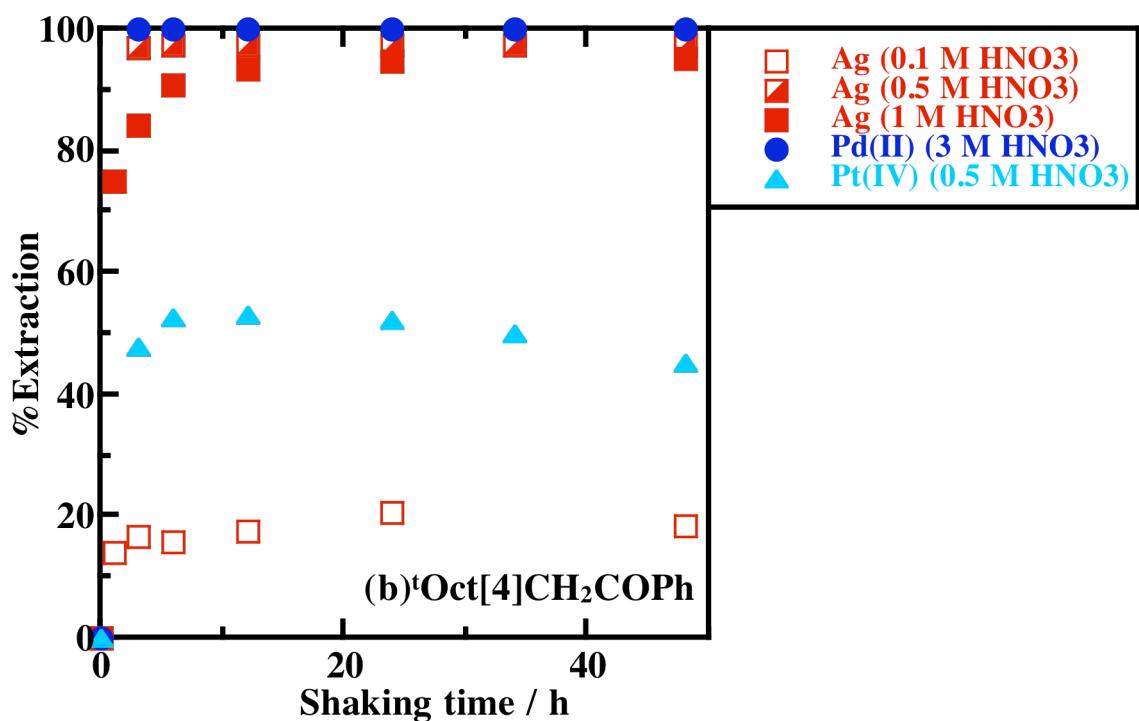


Fig. 3-3 (b) ${}^t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COPh}$ による貴金属の抽出に及ぼす振盪時間と硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, $[\text{Ag}^+] = 0.1$ mM, 振盪温度 30°C.

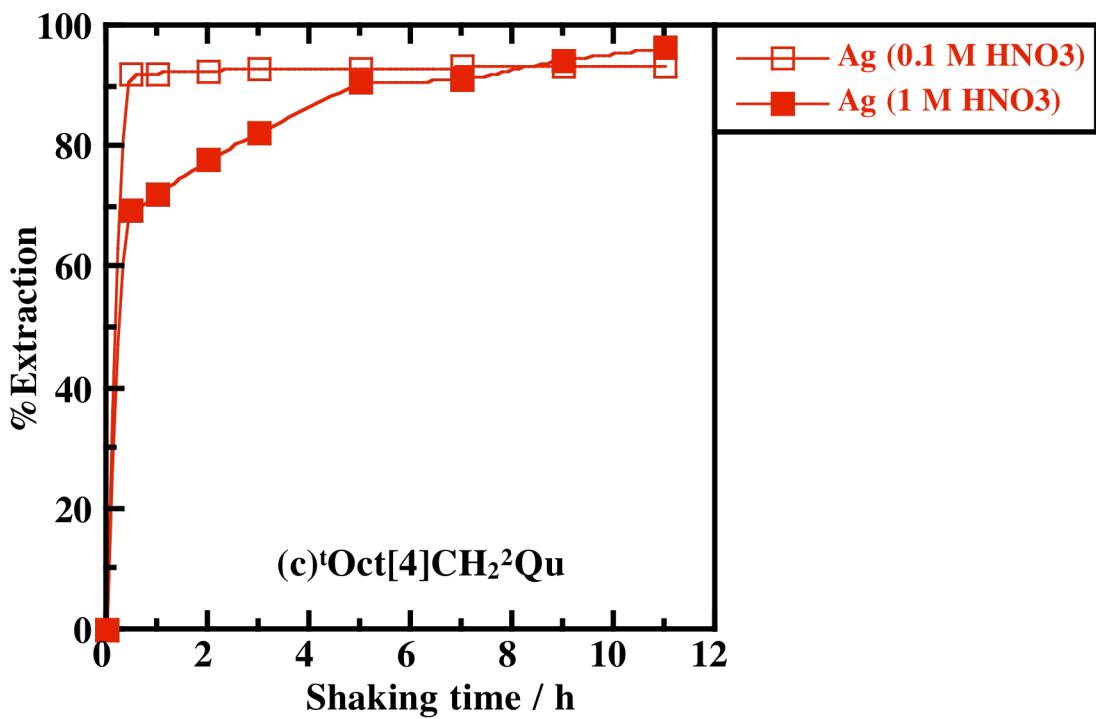


Fig. 3-3 (c) ${}^t\text{Oct}[4]\text{CH}_2^2\text{Qu}$ による貴金属の抽出に及ぼす振盪時間と硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, $[\text{Ag}^+] = 0.1$ mM, 振盪温度 30°C.

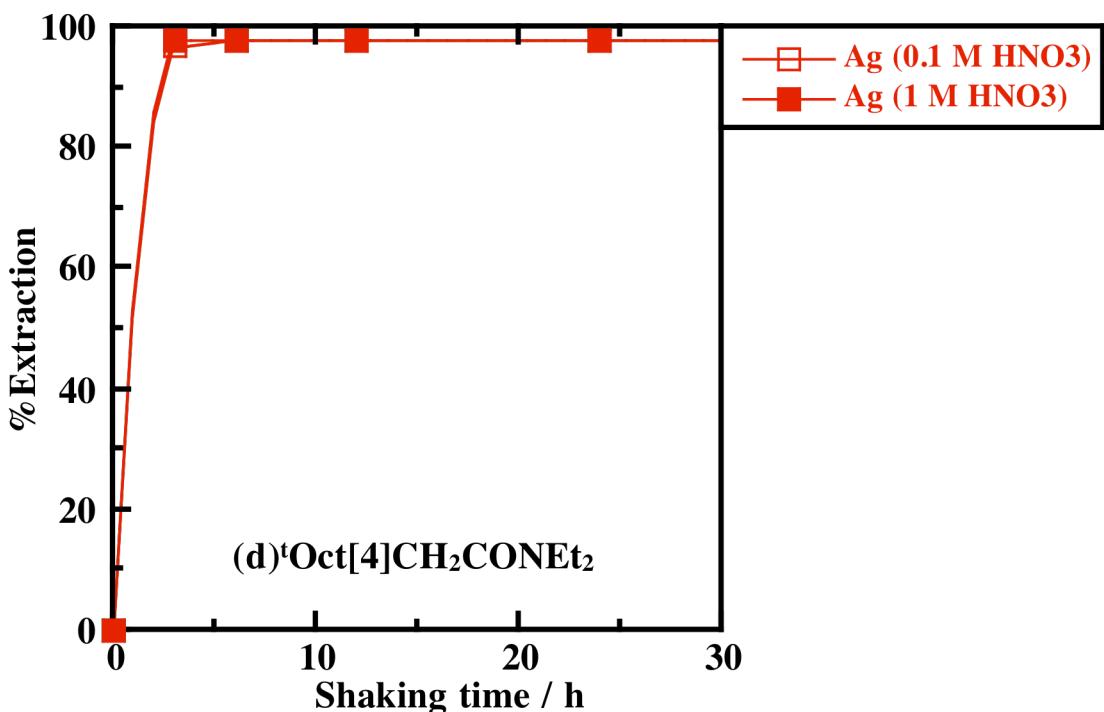


Fig. 3-3(d) ^tOct[4]CH₂CONEt₂による貴金属の抽出に及ぼす振盪時間と硝酸濃度の影響。

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Ag⁺] = 0.1 mM, 振盪温度 30°C.

バッチ実験による塩酸系での貴金属イオンの抽出挙動

本プロジェクトの大きな目的の 2 つのうちの 1 つである高選択性を有する抽出試薬の開発について検証するために、合成した各 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による貴金属イオンの抽出率についての塩酸及び硝酸濃度依存性について検討した。6 つの各誘導体による貴金属イオンの抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響を Fig. 3-4(a)-(f) に示す。なお、銀イオンについては 3 M 以下の低濃度の塩酸では塩化銀の沈殿を生じて正常なデータの取得ができないかったため、塩酸系での抽出実験は行わなかった。

塩酸系において貴金属は塩化物イオンと容易に錯形成しアニオン種として存在する。このため、ケトンやアミドのような中性の抽出試薬では抽出試薬は、有する配位基の配位能力のみで金属イオンをカチオン種として抽出しなければならず、存在する多量の塩化物イオンは競争イオンとして貴金属カチオンの抽出を著しく阻害する。このような理由から、Fig. 3-4(a) と (b) に観られるように、中性のケトン誘導体ではいずれの金属も全く抽出できなかった。一方、Fig. 3-4(e) と (f) に観られるように、同じ中性のアミド誘導体では両者ともに 0.1 M ~ 1 M 以下の低塩酸濃度領域で 2 倍パラジウムの抽出が起こった。特に、ジエチルアミド誘導体はジベンジルアミド誘導体よりも立体障害が少ないために抽出能が比較的高かったと思われる。

これに対し、ヘテロ環型誘導体である 2-ピリジル誘導体や 2-キノリル誘導体は高塩酸濃度下でヘテロ環窒素原子にプロトネーションが起こり、アニオン交換が可能となる。このため、特に 2-ピリジル誘導体では極めて抽出不活性なイオンとして知られる 3 倍ロジウムの抽出も起こっており、興

味深い。いずれの誘導体でも2価パラジウムに対しては3M程度の高濃度の塩酸領域まで定量的な抽出が起り、4価白金については全塩酸濃度領域において良好な抽出率が得られた。また、2つの誘導体では3価ロジウムと3価ルテニウムの抽出挙動は全く異なっている。塩酸系では両抽出試薬ともヘテロ環窒素原子上にプロトネーションが起こるため、電子的な寄与よりも立体的な寄与の方がより大きいと考えられる。また、塩化物イオンと錯形成した貴金属アニオンはカリックス[4]アレーン誘導体の配位部位の大きさよりも大きいと考えられるため、環内部ではなく環の外側で2つのプロトネーションした官能基により抽出が起こっている（したがって、カリックス[4]アレーンの構造効果の寄与がより小さい）のではないかと考えられる。

塩酸媒体での貴金属類の処理を行う場合には、ケトン誘導体はいずれのイオンに対しても抽出能力が乏しいために不適切であり、アミド誘導体では2価パラジウムの抽出に用いることができる可能性が示唆された。また、ヘテロ環誘導体ではアニオン交換が起こるために、適切な塩酸濃度を設定することで金属間の相互分離を改善することが可能と思われる。また、同じヘテロ環窒素原子を有する官能基でも、ピリジル基とキノリル基ではバスキーさが異なるために、抽出能力に大きな違いが観られたことから、適当な立体障害基を設定することで分離に寄与できると考えられる。また、以前の研究で、ヘテロ環窒素原子の位置によって金属イオンの抽出挙動に劇的な変化が観られることを報告した。³⁻³⁾このようにヘテロ環窒素原子の位置を今回の実験の2-位から3-位や4-位などに変えることで、選択性にも変化が出る可能性がある。しかし、塩酸系では塩化物イオンとの競争反応のために貴金属イオンに対する官能基の配位力が乏しく、貴金属イオンをアニオンとして抽出するためには、カリックス[4]アレーンの配位部位の大きさが十分ではないために、有効な誘導体でも貴金属アニオンはカリックス[4]アレーンの環の外側で錯形成すると考えられ、カリックス[4]アレーンの特長である構造効果を十分に発揮できないため、相互分離については大きく制限を受けると考えられる。

以下に塩酸系における各誘導体の金属選択性を示す。

- ケトン型 : メチルケトン誘導体 4種の貴金属イオンに対して共に選択性なし
フェニルケトン誘導体 4種の貴金属イオンに対して共に選択性なし
- ヘテロ環型 : 2-ピリジル誘導体 2価パラジウム > 4価白金 > 3価ルテニウム > 3価ロジウム
2-キノリル誘導体 2価パラジウム > 4価白金 >> 3価ルテニウム
- アミド型 : ジエチルアミド誘導体 2価パラジウム
ジベンジルアミド誘導体 2価パラジウム

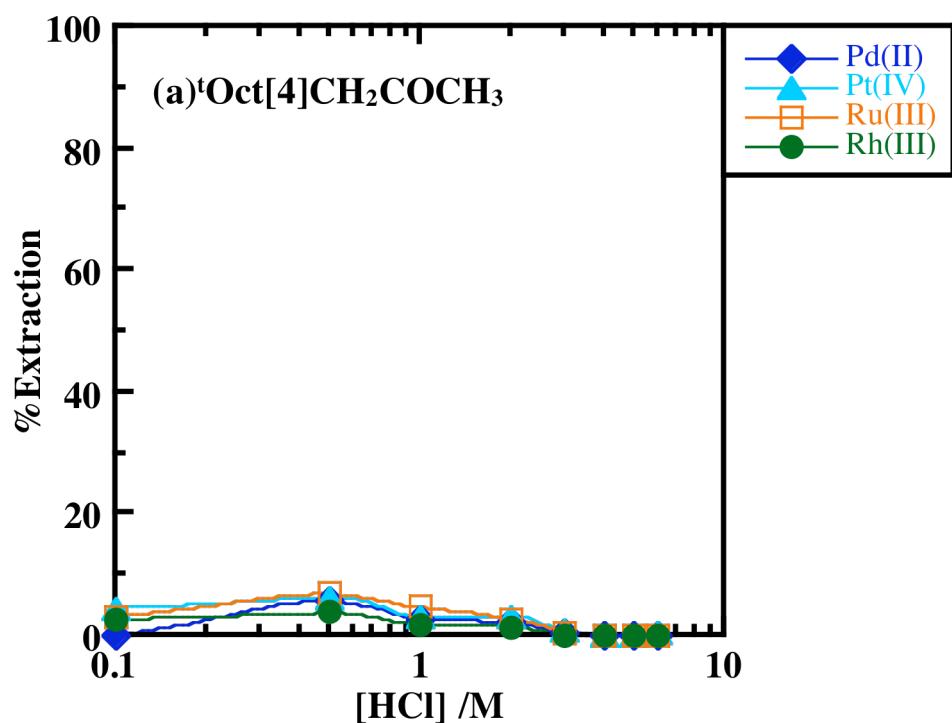


Fig. 3-4(a) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COCH}_3$ による貴金属の抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

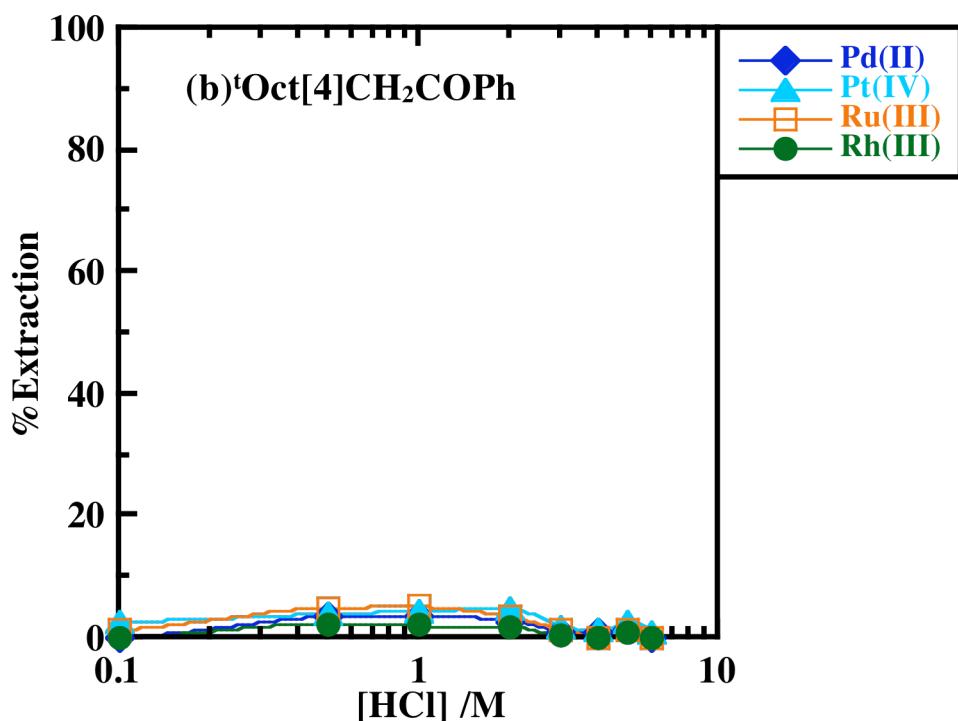


Fig. 3-4(b) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COPh}$ による貴金属の抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

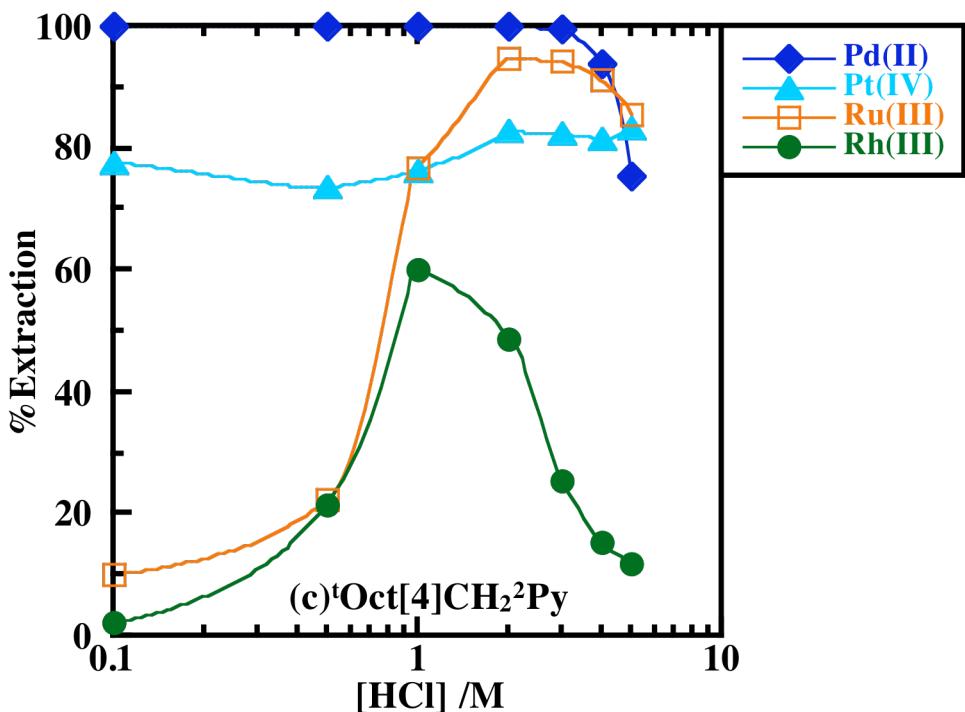


Fig. 3-4 (c) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2^2\text{Py}$ による貴金属の抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

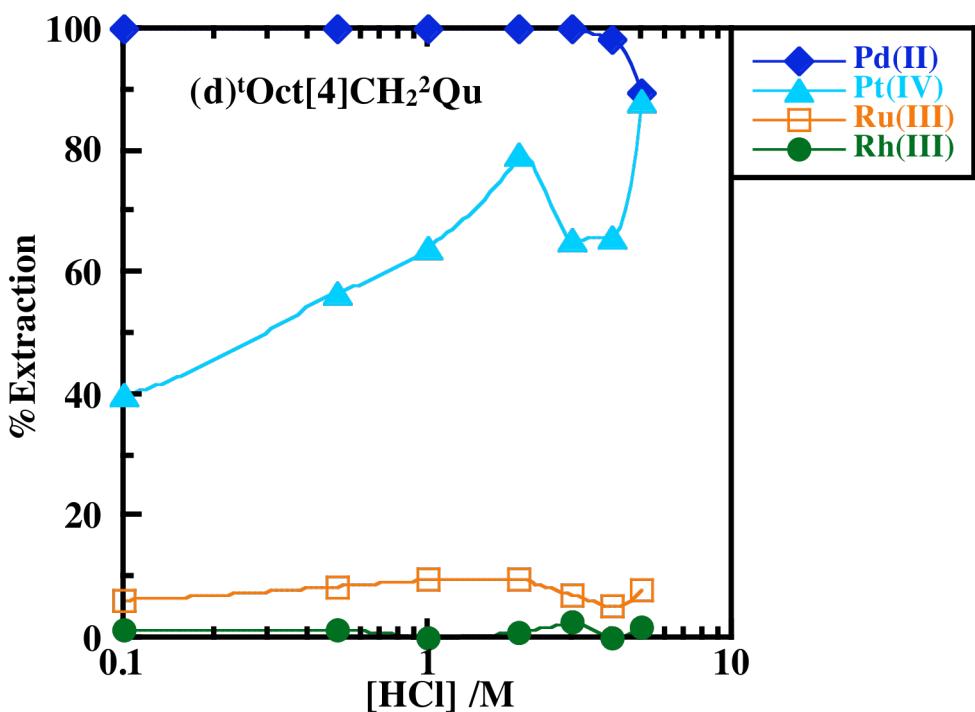


Fig. 3-4 (d) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2^2\text{Qu}$ による貴金属の抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

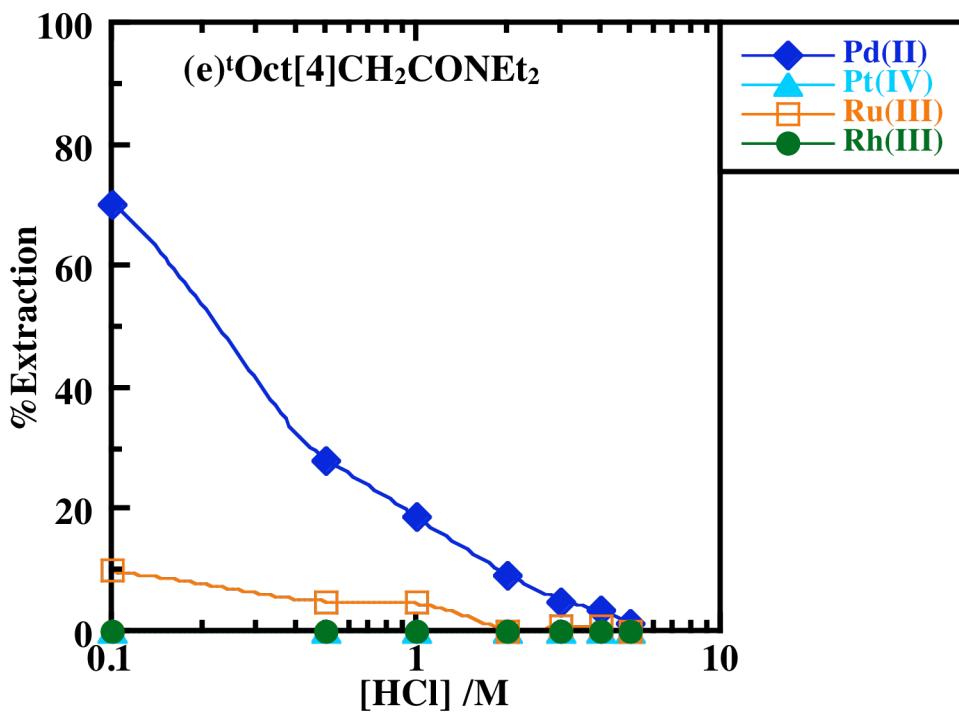


Fig. 3-4(e) $t\text{-Oct[4]CH}_2\text{CONEt}_2$ による貴金属の抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

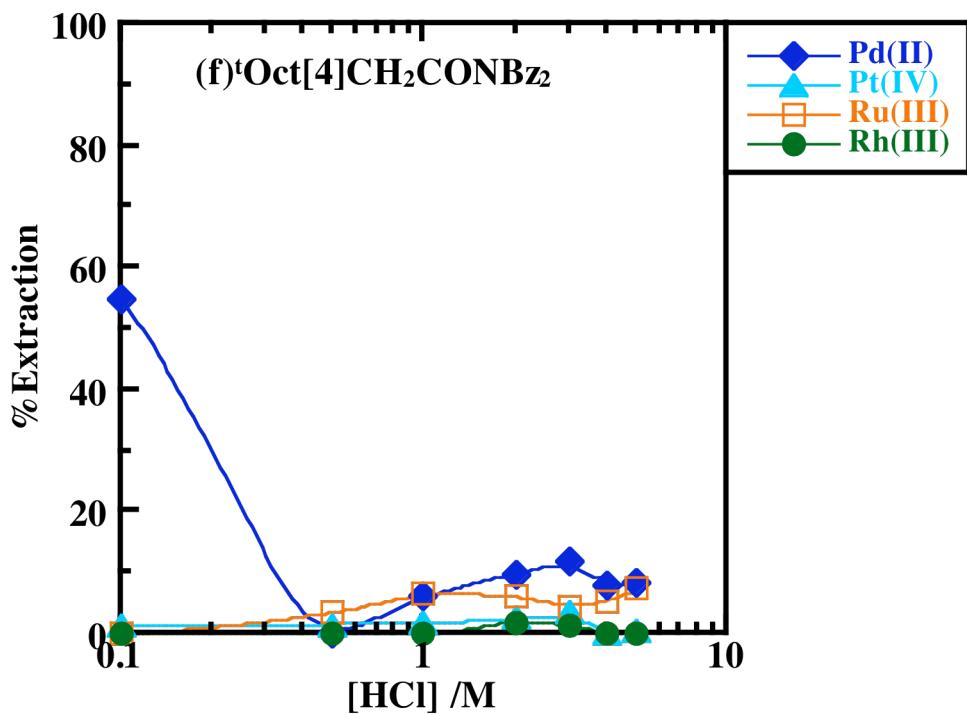


Fig. 3-4(f) $t\text{-Oct[4]CH}_2\text{CONBz}_2$ による貴金属の抽出率に及ぼす塩酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

バッヂ実験による硝酸系での貴金属イオンの抽出挙動

引き続き、硝酸系での検討を行った。各誘導体による貴金属イオンの抽出率に及ぼす硝酸濃度の影響をFig. 3-5(a)~(f)に示す。塩酸系とは異なり、硝酸系において貴金属はカチオン種として存在するため、抽出試薬は有する配位基の配位能力のみでカチオン種を抽出しなければならない。したがって、多価の金属イオン、特に硝酸イオンや金属塩を溶解して溶液調製した際に微量存在する塩化物イオンと相互作用して正電荷数を下げない金属イオンは有機相に電荷に相当するカウンターアニオンを付随しなければならぬので、抽出に不利である。このため3価のルテニウムとロジウムはいずれの誘導体を用いても、0.1 M~5 Mの硝酸領域でほぼ抽出されなかつた。4価白金の抽出は試薬に大きく依存し、ケトン誘導体と2-キノリル誘導体では全く抽出できないのに対し、フェニルケトン誘導体と2-ピリジル誘導体では良好に抽出できることが分かつた。特に、0.1 M程度の低硝酸濃度においてフェニルケトン誘導体による白金の抽出は定量的であり、着目すべき点である。また、同じケトン基を有するメチルケトン誘導体で白金の抽出が起きないのに対して、より嵩高いフェニルケトン誘導体では白金の抽出が起り、一方、同様のヘテロ環窒素原子を有する2-ピリジル誘導体で白金の抽出が起り、より嵩高い2-キノリル誘導体で起らなくなることも興味深い。フェニルケトン誘導体ではフェニル基がケトンのカルボニル不飽和結合の共役系となりカルボニル酸素の電子密度、すなわち白金イオンへの配位力を高めていると考えられる。一方、2-キノリル誘導体では立体的な寄与のために白金イオンの抽出が抑制されていると考えられる。塩酸系でも硝酸系でも立体障害と電子的な寄与により、同型の誘導体で抽出挙動に差異が観察されたが、硝酸系でも観察された。同様に、アミド誘導体でも側鎖の違いによって銀に対する抽出挙動が大きく異なっている点は興味深い。立体障害の小さなジエチルアミド誘導体では銀の抽出が定量的に起る一方、立体障害の大きなジベンジルアミド誘導体では低硝酸濃度領域では銀の抽出率は低く、高濃度になるほど高くなつた。また、2価パラジウムの抽出挙動は両者で同様であった。

貴金属、特に銀と4価白金に対する選択性が抽出試薬の型ではなく誘導体そのもの（官能基の配位原子のみではなく、側鎖も含めた官能基）に依存しており、相互分離の議論は難しいが、実廃液からの連続操作による各貴金属の回収を考慮したマイクロリアクター抽出系への適用を考えると、2~3 M硝酸系でメチルケトン誘導体により銀を、次に2-キノリル誘導体により2価パラジウムを、さらにフェニルケトンまたは2-ピリジル誘導体により4価白金を隨時回収するのが効率的である。系の酸濃度を変えずに回収することが望ましいが、硝酸濃度の希釀が可能であれば、0.1 M硝酸においてフェニルケトン誘導体により白金を定量的に抽出回収でき、より効率的である。また、付加価値の高い3価ロジウムの抽出が硝酸系では起きなかつたことから、配位のみでロジウムをカチオンとして抽出するのは極めて困難であり、塩酸系で2-ピリジル誘導体により抽出できる事実は改めて意義深い。

以下に硝酸系における各誘導体の金属選択性を示す。

ケトン型 : メチルケトン誘導体 銀 > 2価パラジウム

フェニルケトン誘導体 2価パラジウム > 4価白金 > 銀 (高硝酸濃度では銀 > 白金)

ヘテロ環型 : 2-ピリジル誘導体 2価パラジウム > 銀 ≈ 4価白金

2-キノリル誘導体 2価パラジウム > 銀

アミド型 : ジエチルアミド誘導体 銀 > 2価パラジウム

ジベンジルアミド誘導体 銀 > 2価パラジウム

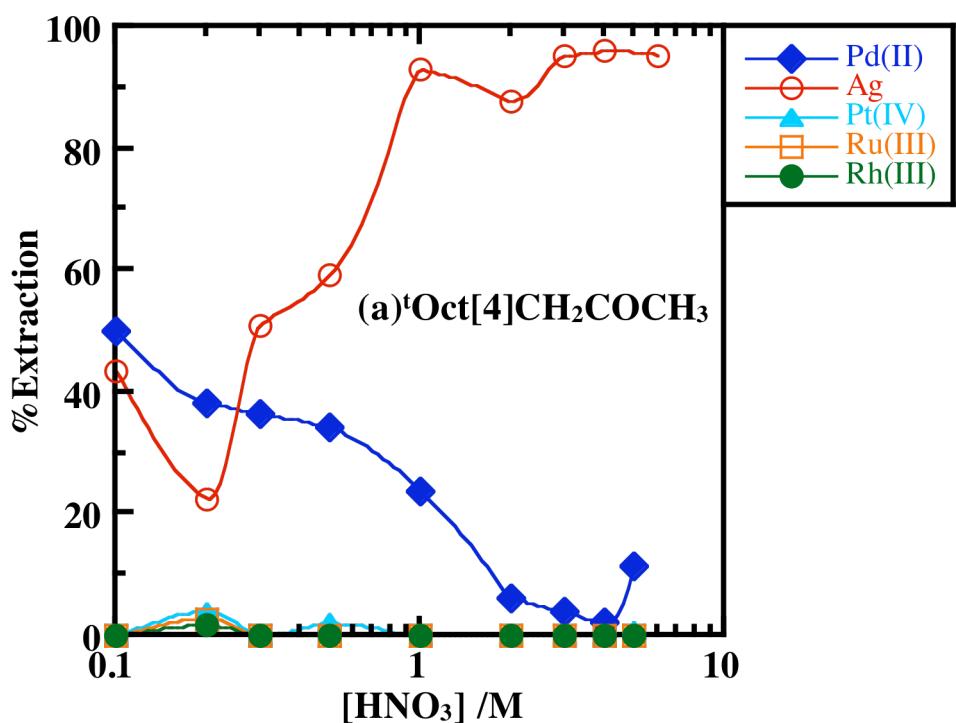


Fig. 3-5(a) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COCH}_3$ による貴金属の抽出率に及ぼす硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

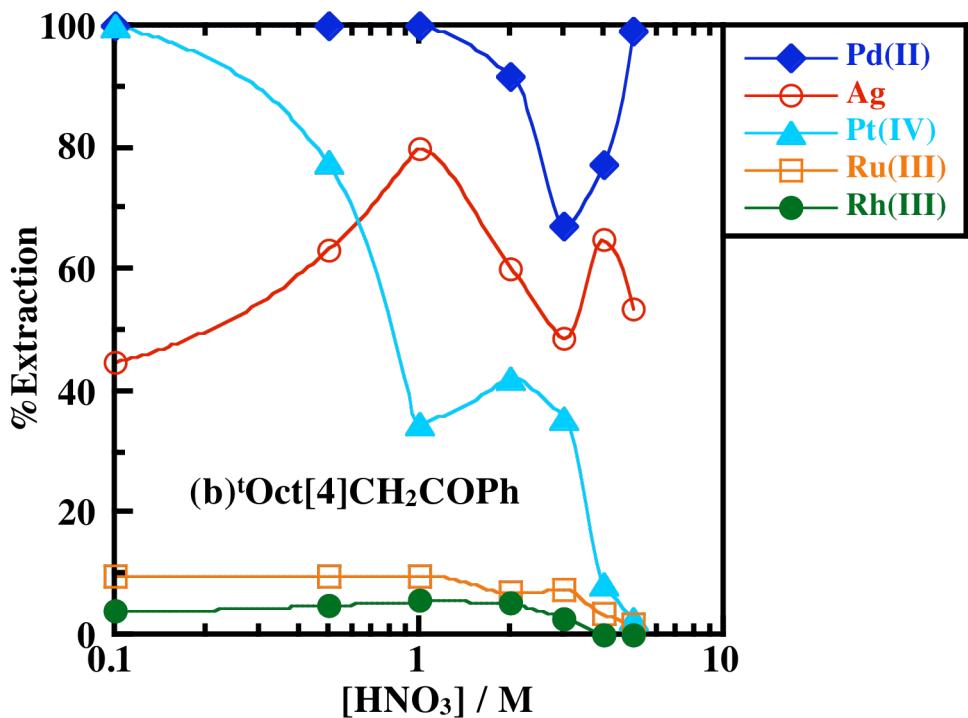


Fig. 3-5(b) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COPh}$ による貴金属の抽出率に及ぼす硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

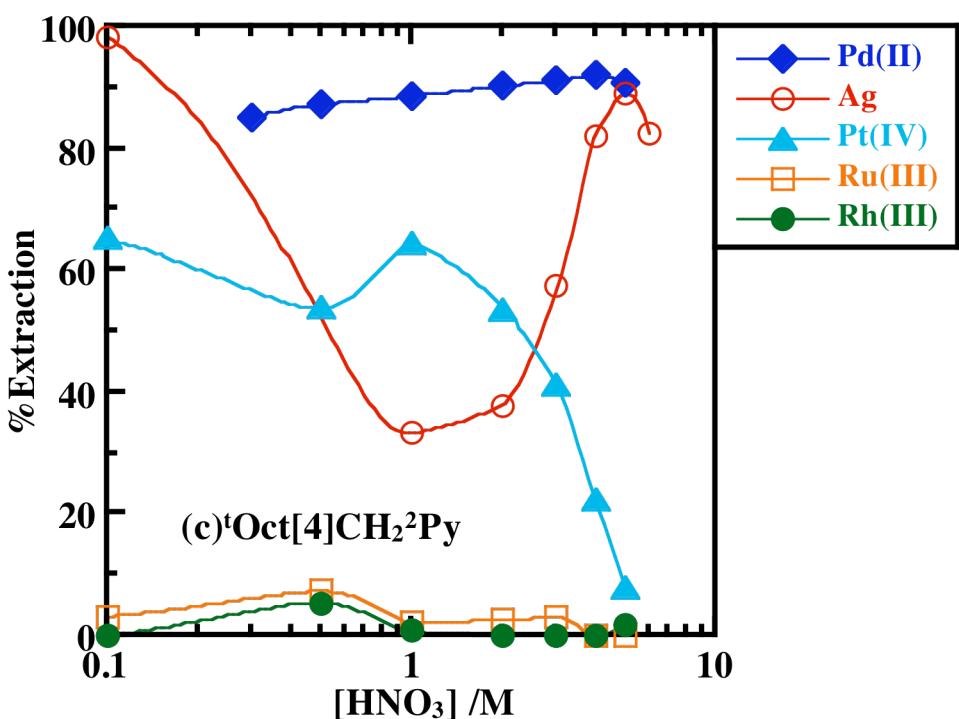


Fig. 3-5(c) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2^2\text{Py}$ による貴金属の抽出率に及ぼす硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

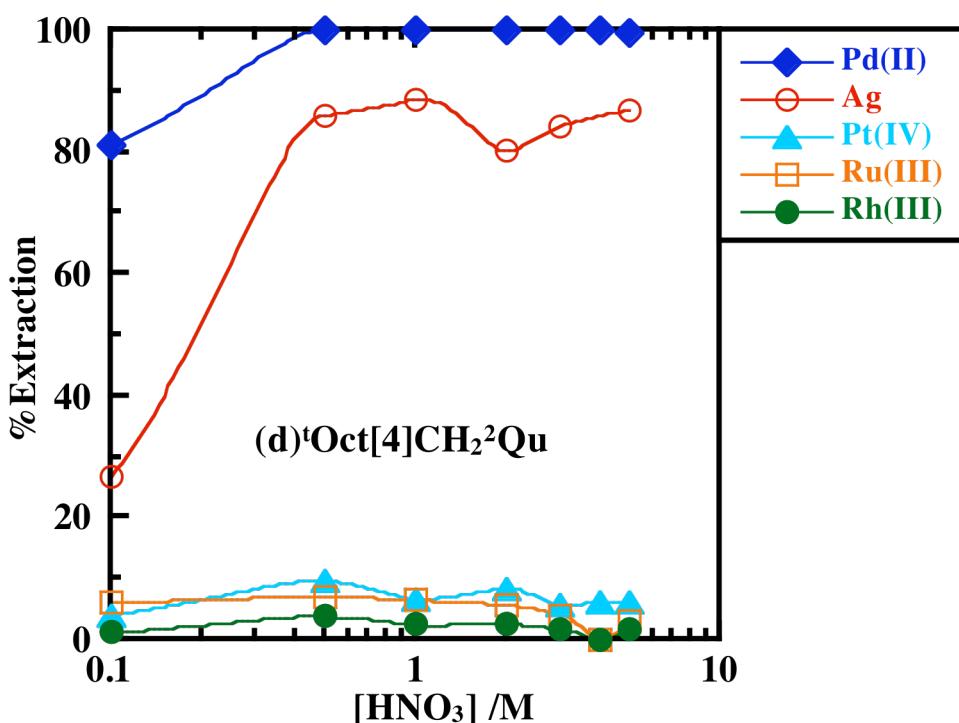


Fig. 3-5(d) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2^2\text{Qu}$ による貴金属の抽出率に及ぼす硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

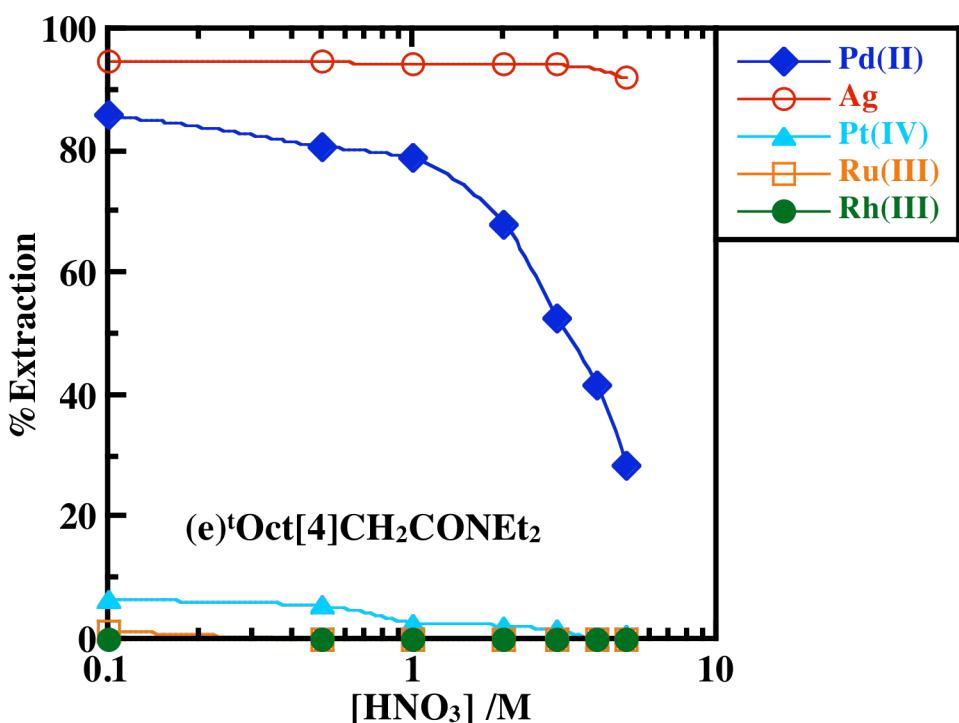


Fig. 3-5 (e) ${}^t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{CONEt}_2$ による貴金属の抽出率に及ぼす硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

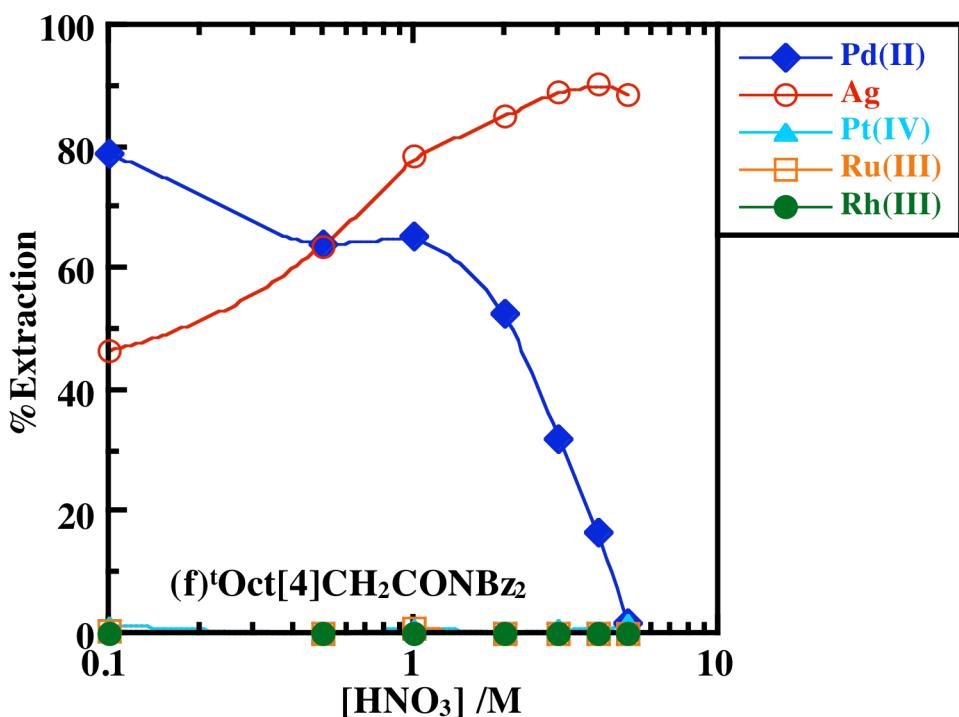


Fig. 3-5 (f) ${}^t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{CONBz}_2$ による貴金属の抽出率に及ぼす硝酸濃度の影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [Metal ion] = 0.1 mM each, 振盪温度 30°C.

3.2.2 貴金属イオンの抽出速度実験

Fig. 3-6(a)と(b)に、改良型ルイス反応装置を用いたメチルケトン誘導体および2-ピリジル誘導体による銀の抽出速度の結果を示す。Fig. 3-3(a)に示したバッチ試験の結果と同様に、メチルケトン誘導体による銀の抽出は極めて遅く、有機相中に抽出された銀濃度が一定値に達するまでに100時間以上の長時間を要することが分かった。一方、2-ピリジル誘導体では数分以内の極めて短時間で有機相中の銀濃度が一定値となり、抽出が完了することが分かった。また、Fig. 3-3(c)に示した2-キノリル誘導体の結果では、銀の抽出に5時間程度を要していたが、同じヘテロ環型の2-ピリジル誘導体では、わずか数分で抽出が完了した。

マイクロリアクター系に適用する際に抽出速度は重要な因子である。抽出速度は金属イオンの配位子交換速度にも影響を受ける³⁻⁴⁾が、この実験はいずれも銀イオンを用いており、また抽出条件も1M硝酸からと同様であるため、違いは用いた抽出試薬のみである。したがって、抽出反応速度に及ぼす抽出試薬の物理化学的な、また構造的な寄与を明らかとすることが重要であると考えられる。抽出反応速度を支配するのは、反応そのものか拡散が考えられる。以前の研究では硝酸アニオンの有機相への分配が速度を支配する、という報告もある³⁻⁵⁾が、これはイオン交換型の抽出試薬を高酸濃度雰囲気で用いており、今回の抽出系とは必ずしも挙動が一致しなくてもよいと考えられる。特に、今回用いた抽出試薬の極性がかなり低いために抽出試薬の有機相-水相界面での界面吸着が遅いことが考えられる。このために、これら抽出試薬の有機相-水相界面での界面吸着挙動について検討する必要があるように思われる。また、さらに詳細に抽出速度を検討するために、これ以後の改良型ルイス反応装置を用いた銀の抽出速度に関する研究は、抽出速度の極めて遅いメチルケトン誘導体を用いて行うこととした。

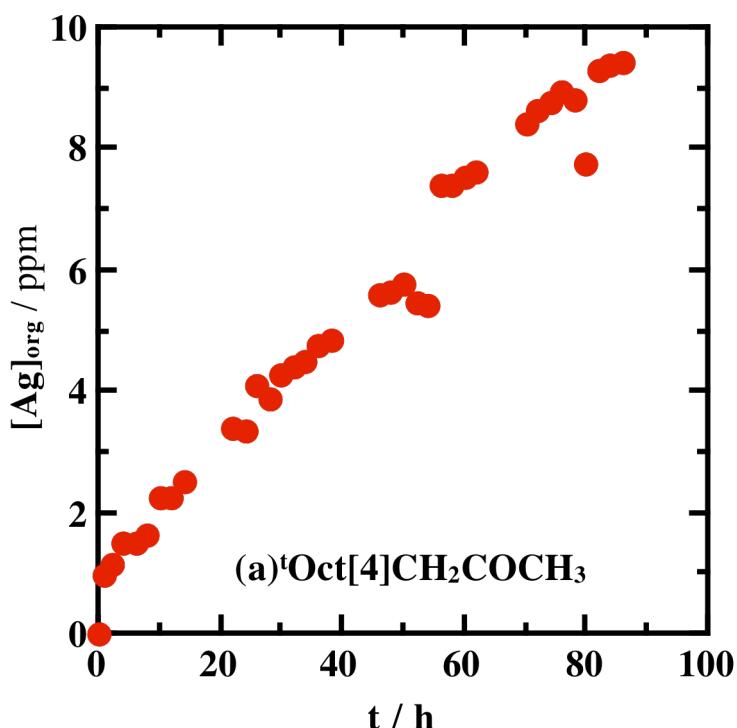


Fig. 3-6 (a)^tOct[4]CH₂COCH₃による銀の抽出に及ぼす攪拌時間の影響.

[抽出剤] = 5 mM, [Ag⁺] = 0.1 mM, [HNO₃] = 1 M, 攪拌温度 30°C.

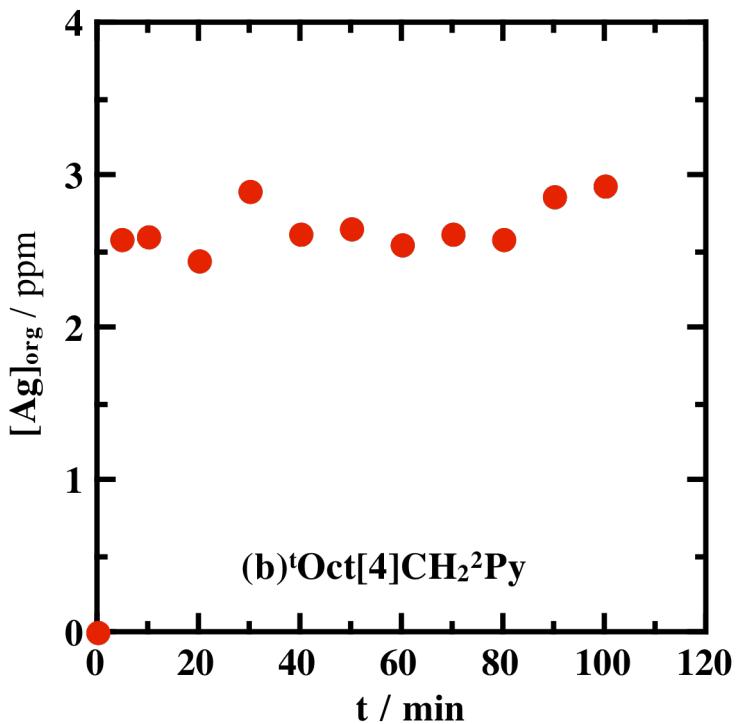


Fig. 3-6 (b) $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2^2\text{Py}$ による銀の抽出に及ぼす攪拌時間の影響.

[抽出剤] = 5 mM, $[\text{Ag}^+] = 0.1 \text{ mM}$, $[\text{HNO}_3] = 1 \text{ M}$, 攪拌温度 30°C.

Fig. 3-7(a)-(c)に抽出速度に関する結果を示す。横軸には攪拌時間、縦軸には抽出された金属イオン濃度を示す。Fig. 3-7(a)の結果から、バッチ法では極めて抽出平衡到達の遅かったメチルケトン誘導体は、改良型ルイス抽出反応装置を用いた場合には 140, 150, および 170 rpm のいずれの攪拌速度でも極めて迅速な抽出の立ち上がりとなることが分かった。ここで、本条件は改良型ルイス抽出反応装置の上部に取り付けた攪拌翼の攪拌速度が異なるのみであり、他の条件は同様であるため、抽出時間は変わっても抽出される銀イオンの量は最終的には同様になるはずである。しかしながら、結果は予想に反して全く異なった抽出濃度となった。厳密には 4000 分を越えても、銀イオンの抽出量は僅かに増加しているようにも見受けられ、初期の抽出の立ち上がりが極めて速い割に、その後の抽出が極めて遅いことが示された。バッチ試験では、後半の極めて遅い抽出が際立って観察されたと考えられる。メチルケトン誘導体による銀イオンの抽出では 10 数度にわたって実験条件を変えて検討したが、抽出初期の立ち上がりが極めて速い理由については原因が分からず、抽出初期の立ち上がりが速いものの以後の抽出が極めて遅い同様の結果が観察された。これに対して、Fig. 3-7(b)に示されるように、フェニルケトン誘導体による銀イオンの抽出では 10 分程度で抽出が終了し、それ以後、銀イオンの抽出量は増加しなかった。Fig. 3-7(c)に示されたバッチ実験の結果では数時間程度の平衡到達時間であったことから予想されるように、フェニルケトン誘導体による銀イオンの抽出はケトン誘導体の場合とは著しく異なり、極めて迅速であることが分かった。また、Fig. 3-7(c)に示されるように、2-ピリジル誘導体を用いた 2 価パラジウムと 4 価白金の抽出では、2 価パラジウムで若干抽出速度が遅いように思われたが、24 時間程度で抽出平衡に達することが分かった。また、白金の抽出は立ち上がりが速く、極めて迅速であることが分かった。2-ピリジル誘導体を用いた銀と 2 価パラジウムの抽出は 5 分以内に抽出平衡に到達するため、各誘導体の構造の違いが大きく関与していると考えられる。

改良型ルイス抽出反応装置を用いた貴金属イオンの抽出速度実験では、バッチ実験では観察されなかった初期の迅速な抽出が観察されたが、詳細な原因解明には至らず、また、2段階目の抽出が以上に遅く、時間的制約や分析上の制限からこの装置を用いた研究は終了することにした。

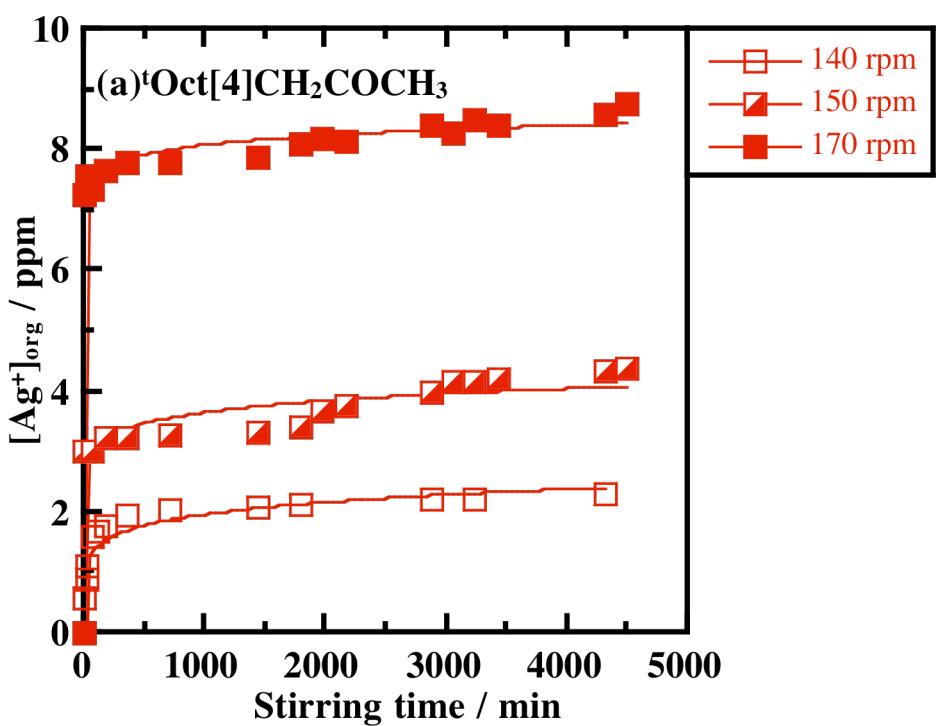


Fig. 3-7 (a) 改良型ルイス抽出反応装置を用いた $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COCH}_3$ (0.1 M 硝酸)による貴金属イオンの抽出速度. [抽出剤] = 5 mM, [metal] = 0.1 mM, 搅拌温度 30°C.

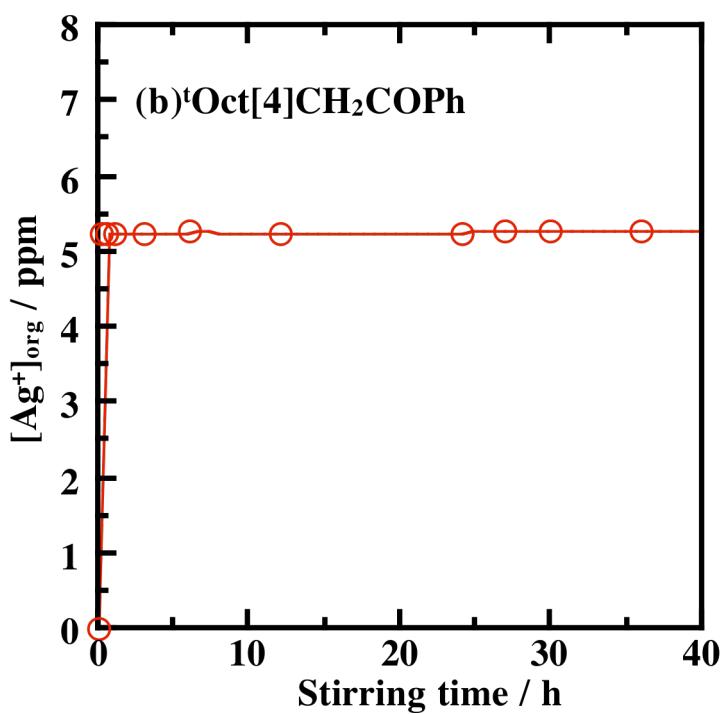


Fig. 3-7 (b) 改良型ルイス抽出反応装置を用いた $t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COPh}$ (0.5 M 硝酸)による貴金属イオンの抽出速度. [抽出剤] = 5 mM, [metal] = 0.1 mM, 搅拌温度 30°C.

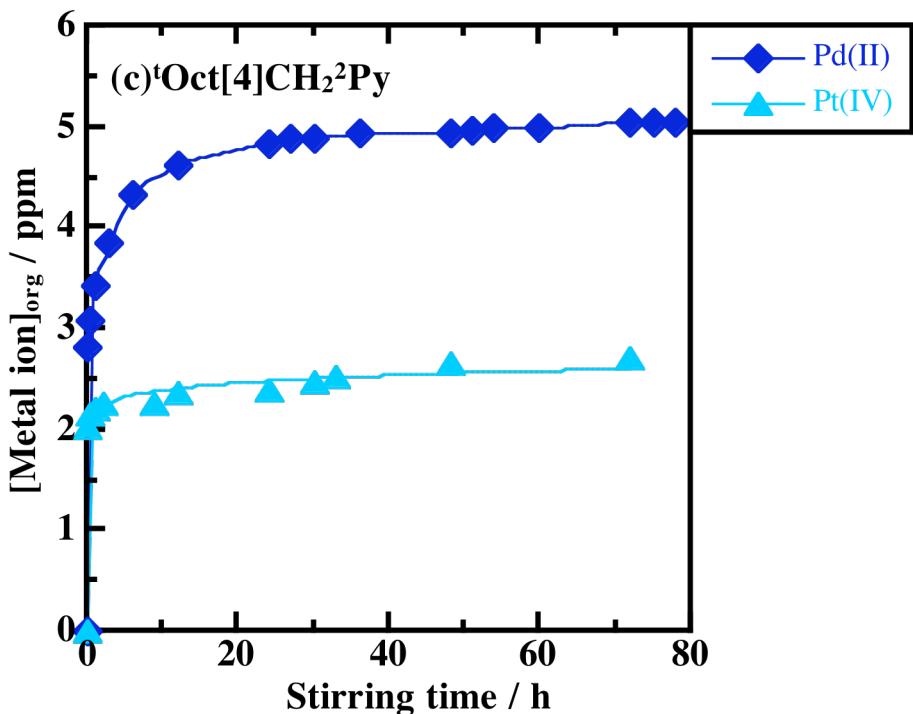


Fig. 3-7(c) 改良型ルイス抽出反応装置を用いた ^tOct[4]CH₂²Py (0.1 M 硝酸) による貴金属イオンの抽出速度. [抽出剤] = 5 mM, [metal] = 0.1 mM, 搅拌温度 30°C

3.2.3 銀イオンの逆抽出挙動

本プロジェクトの研究の中で最も重要なものは、特定の金属イオンに対して極めて高い選択性を示す抽出試薬の開発、ならびにマイクロリアクター系において抽出した金属イオンの定量的な逆抽出である。貴金属イオンの逆抽出は困難であることが知られており、一般的には完全な逆抽出はできない。したがって、相互作用の高い塩化物イオンや、HSAB 則³⁻⁶⁾の観点から、ソフトな酸である硫黄原子を含む試薬の利用が検討してきた。本プロジェクトでも、さまざまな逆抽出溶液を用いて、バッチ実験におけるケトン酸誘導体に抽出された銀イオンの逆抽出について検討した。Table 3-2(a) にメチルケトン酸誘導体に抽出された銀イオンのさまざまな溶液による逆抽出結果を示す。銀の逆抽出率はいずれの逆抽出溶液を用いても低かった。その中で、チオシアン酸系やチオ尿素系といった硫黄原子を含む試薬を用いると逆抽出率が高いことが分かった。また、チオ尿素を用いた場合に銀の逆抽出に最適な濃度が見つかった。

Table 3-2(b) にフェニルケトン酸誘導体に抽出された貴金属イオンのさまざまな溶液による逆抽出結果を示す。銀と 2 価パラジウムの逆抽出についてはチオ尿素が有効であることが分かったが、4 価白金については有効な逆抽出試薬は見つけられなかった。

これまでの結果でバッチ法では抽出が遅かった系でもマイクロリアクターを用いることで抽出速度が著しく改善できることが分かっており、逆抽出系にも発現する可能性が十分に考えられる。貴金属の逆抽出の困難さの一つが逆抽出に必要な時間であるとすれば、マイクロリアクターシステムを用いて逆抽出速度を劇的に改善でき、適用できる可能性がある。また、一般的には貴金属の回収は逆抽出によってなされていないため、このような系が見いだせることで、逆抽出が起こりにくいメカニズムの解明、といった新たなシーズが発掘できる可能性がある。

Table 3-2(a) メチルケトン酸誘導体に抽出された銀イオンの
さまざまな溶液による逆抽出結果.

逆抽出溶液	逆抽出率%
H ₂ O (72 h振盪)	0.0
H ₂ O (1 week振盪)	0.0
NaOH (1.0 mol dm ⁻³)	0.0
Na ₂ SO ₄ (satd. soln.)	0.0
Na ₂ S ₂ O ₃ (satd. soln.)	0.0
HCl (1.0 mol dm ⁻³)	3.0
HCl-H ₂ NCSNH ₂ (1.0 mol dm ⁻³)	17.6
NaSCN (1.0 mol dm ⁻³)	20.4
H ₂ NCSNH ₂ (0.1 mol dm ⁻³)	5.2
H ₂ NCSNH ₂ (0.2 mol dm ⁻³)	14.0
H ₂ NCSNH ₂ (0.5 mol dm ⁻³)	21.3
H ₂ NCSNH ₂ (1.0 mol dm ⁻³)	66.0
H ₂ NCSNH ₂ (2.0 mol dm ⁻³)	16.9
H ₂ NCSNH ₂ (satd. soln.)	5.2

Table 3-2(b) フェニルケトン酸誘導体に抽出された貴金属イオンの
さまざまな溶液による逆抽出結果.

逆抽出溶液	逆抽出率%		
	Ag	Pd(II)	Pt(IV)
H ₂ O	7.0	3.2	17.1
NH ₄ SCN (0.1 mol dm ⁻³)	8.9	66.9	22.6
NH ₄ SCN (1.0 mol dm ⁻³)	62.7	92.4	29.2
NaSCN (0.1 mol dm ⁻³)	7.6	55.8	7.5
NaSCN (1.0 mol dm ⁻³)	58.6	78.3	23.9
Ammonia (0.1 mol dm ⁻³)	18.6	35.6	21.7
Ammonia (1.0 mol dm ⁻³)	62.4	74.2	27.2
thiourea (0.1 mol dm ⁻³)	96.5	92.7	33.1
thiourea (1.0 mol dm ⁻³)	89.3	95.6	33.8

3.2.4 バッチ法による実廃液からの貴金属回収

Fig. 3-7 に硝酸系実廃液からの貴金属の回収結果を示す。本廃液は Table 3-1 に組成を示したように硝酸により処理され、主として貴金属では銀、パラジウム、白金、卑金属としては銅、鉄、ニッケル、クロムを含む溶液である。卑金属からの貴金属の分離のみならず、貴金属間の相互分離を目論み、1元素ずつ逐次的に3元素の処理を試みた。1段階でメチルケトン誘導体による銀の選択的回収を、2段階では2-キノリル誘導体による2価パラジウムの選択的回収を、3段階ではフェニルケトン誘導体または2-ピリジル誘導体による4価白金の選択的回収を目指した。逆抽出溶液はいずれも最も有効であることが明らかであった1Mチオ尿素を用いた。1,200倍に希釀してもなお金属濃度が高く、1回のみの抽出では定量的な正抽出ができなかつたため、第1段階と第2段階の抽出は2回行って、96%の抽出を達成した。しかし、第1段階の銀の逆抽出率はわずか7.5%であり、問題点として残された。しかし、第2段階の逆抽出は2価パラジウムの回収は95%であり、良好であった。また、第3段階ではフェニルケトン誘導体と2-ピリジル誘導体はいずれも1回の抽出で91%を達成しており、良好であった。しかし、逆抽出はいずれも12%程度であり、これも問題点として残された。しかし、本プロジェクトの目的の1つ各貴金属元素の選択的な抽出は良好に達成された。

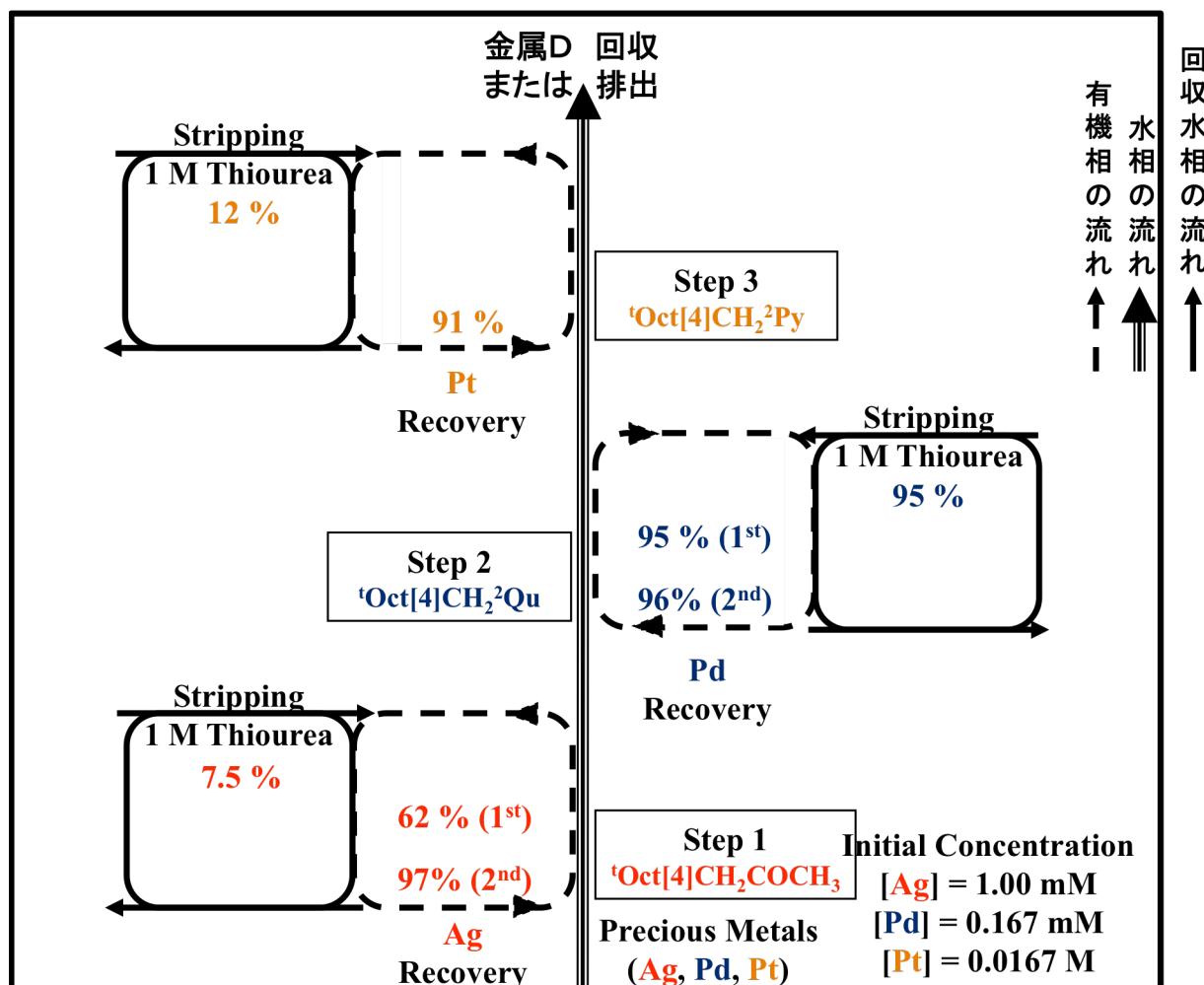


Fig. 3-8 硝酸系実廃液からの貴金属の回収. [抽出剤] = 1 mM, 振盪温度 30°C. 1.5 M 硝酸.

3.2.5 希土類の抽出実験

希土類金属はスカンジウムとイットリウムにランタンからルテチウムまでのランタノイド系列15種を総称した計17元素からなる金属群である。名称とは異なり存在量は決してアレアではないが、希土類金属間の化学的性質が酷似するために相互分離が困難な金属群の1つである。しかし、先端材料の原料としての用途は多彩であり、電子材料や永久磁石などに用いられている。また、それら材料としての用途に必要とされる純度はかなり高いものが多く、高効率な分離が望まれている。現在、これら希土類金属の相互分離に対して最も有効な抽出試薬は2-エチルヘキシル基を2本有するホスホン酸であり、PC-88A（大八化学工業）の商品名で知られている。この最も分離効率の高い抽出試薬を用いても、隣接希土類間の分離が困難な組み合わせでは、ミキサー・セトラーの抽出多段装置を数十から百数十段を要することが知られている。

Fig. 3-9にp-t-オクチルカリックス[4]アレンホスホン酸誘導体による3価希土類金属の分配比に及ぼすpHの影響を示す。分配比 D は水相と有機相の金属濃度の比であり、値が大きいほど有機相に抽出されていることを示す。いずれのプロットの傾きも希土類イオンの電荷である3と一致することから、この抽出反応が抽出試薬の3つのプロトンとのイオン交換であることが分かった。また、極めて濃い塩酸からでも抽出が起こることから、抽出能力が極めて高いことが分かった。また、希土類の抽出選択序列は重希土から軽希土であり、一般的なリン酸系抽出剤の序列と同様であることが分かった。

Fig. 3-10にホスホン酸誘導体と市販ホスホン酸抽出剤であるPC-88Aによる希土類抽出の半抽出pHとイオン半径の逆数の関係を示す。半抽出pH、 $pH_{1/2}$ は本抽出実験条件下で希土類金属イオンが半分抽出される時のpHである。Fig. 3-9において各希土類について分配比 D が1となるpHを読み取り、縦軸に用いた。また、この値は抽出剤の抽出能力や金属の抽出されやすさの指標となるため縦軸の数値を上下逆に表現している。したがって、上部にプロットがあるほど抽出試薬の抽出能力は高く、金属は抽出されやすいことを表し、下部にプロットがあるほど抽出試薬の抽出能力は低く、金属は抽出されにくいことを表す。希土類間の相互分離の観点からは、プロット間の差が大きいほど、すなわちプロットを結んだ際に傾きが大きいほど、よく分離されることを示し、抽出試薬は分離性能が高いことを示す。したがって、Fig. 3-10において、プロットの傾きが大きいほど、希土類間の相互分離性能は高く、低いほど相互分離性能は低い。比較として用いたPC-88Aは分子内に1つのホスホン酸を有しているので、有機相中の濃度を4倍の20 mMに設定し、カリックスアレン誘導体のホスホン酸基量が同じになるようにした。Fig. 3-10から明らかなように、本抽出試薬のプロットはPC-88Aのプロットと比較すると極めて上部に位置するために、極めて高い抽出能力を示すが、プロットの傾きは低く、希土類間の相互分離能力は低いことが分かった。

また、ホスホン酸抽出剤に充填された希土類の逆抽出の結果をTable 3-3に示す。一般的なイオン交換では、高濃度の酸を用いることで逆抽出が可能であるが、この抽出試薬は抽出能力が極めて高いために、かなり高濃度の酸溶液を用いても完全な逆抽出は難しく、この点からもマイクロリアクター系には適さないのではないかと思われる。高温にすることで逆抽出の可能性は高まるかもしれないが、分離性能の優れた抽出試薬が開発できた時点での検討課題とする。

Table 3-4にカリックス[4]アレンホスホン酸誘導体による3価ユーロピウムイオンの抽出率に及ぼす希釈剤の影響を示す。希釀剤の誘電率も併せて示す。表から明らかのように、誘電率が低いほど抽出率は高かった。極性が低い溶媒の場合には、カリックスアレン型の抽出試薬そのものや金属錯体の溶解度は低いため、その観点からは抽出に不利である。しかし、本抽出反応はイオン交換反応による抽出であるために、溶媒の極性が低いほどイオン間の静電的な相互作用が高くなり、この点で抽出に有利であり、後者の効果の方がより大きいために、高い抽出率が得られたと考えられる。希釀剤の水への分配も考慮する必要はあるが、大規模の抽出系では問題となる希釀剤の揮発性や引火性について本系のようなマイクロリアクター系ではある程度緩和できると考えられるため、希釀剤を変えることによって抽出率を操作できることは、重要な知見であると考えられる。

希土類金属は先端材料の原料として重要であるが、この抽出試薬は分離性能が低く、本マイクロリアクター系には適していないことが分かったため、以後の実験の継続を中止した。

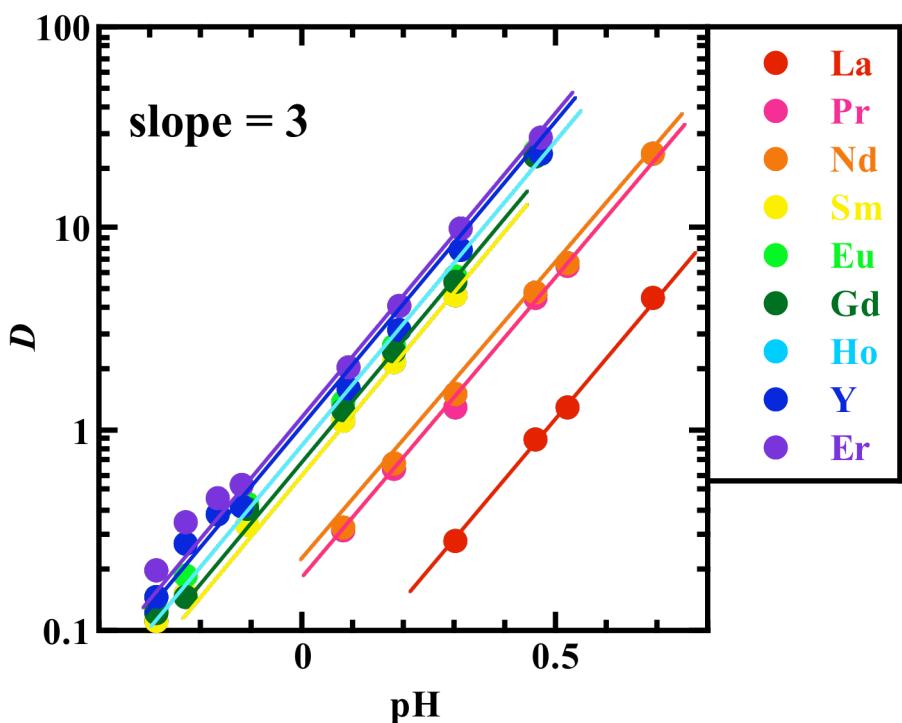


Fig. 3-9 ホスホン酸誘導体による3価希土類金属の分配比に及ぼすpHの影響.

実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [matal] = 0.1 mM, 振盪時間 3時間以上, 振盪温度 30°C.

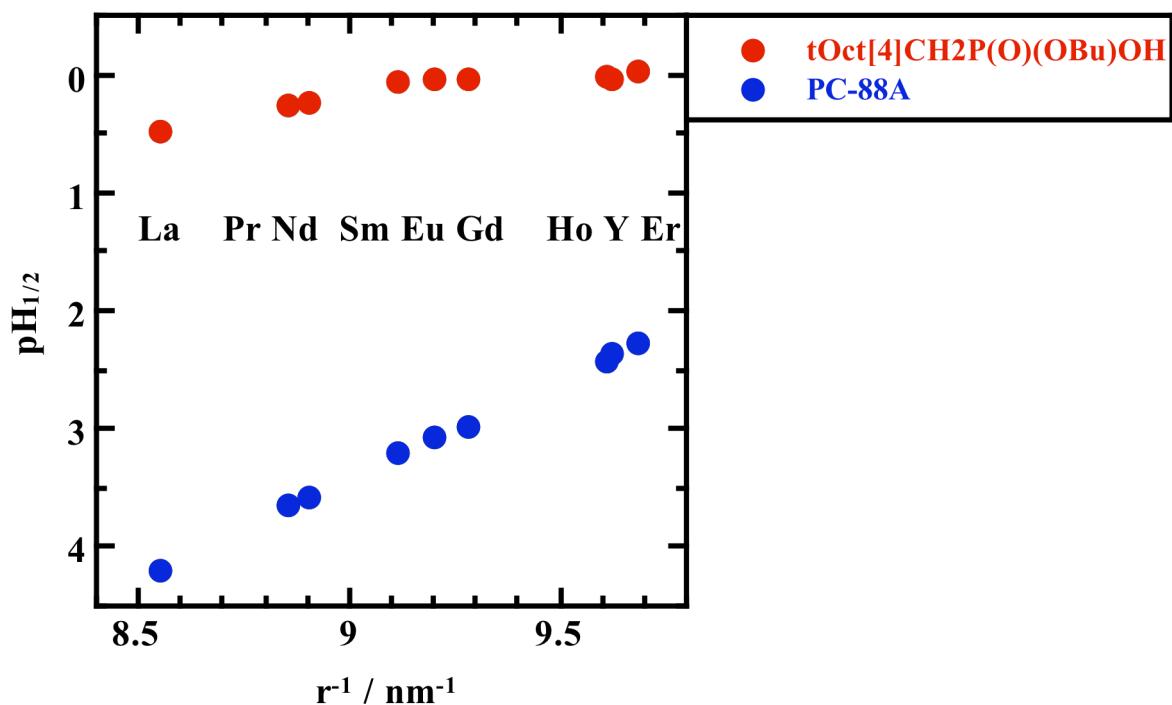


Fig. 3-10 カリックス[4]アレーンホスホン酸誘導体と市販ホスホン酸抽出剤による希土類抽出の半抽出pHとイオン半径の逆数の関係.

Table 3-3 ホスホン酸誘導体に充填された3価希土類の逆抽出率に及ぼす酸濃度の影響.

酸と濃度	逆抽出率		
	La	Sm	Ho
0.1 M HCl	0.0	0.0	0.3
1 M HCl	91.7	44.7	28.1
2 M HCl	95.6	75.9	69.8
4 M HCl	84.2	84.7	82.7
0.1 M HNO ₃	0.0	0.0	0.3
1 M HNO ₃	89.7	52.3	23.3
2 M HNO ₃	95.2	74.6	67.3
4 M HNO ₃	73.8	73.8	76.8

Table 3-4 ホスホン酸誘導体によるユーロピウムの抽出率に及ぼす希釈剤の影響.

希釈剤	誘電率	pH0.88におけるEuの抽出率
Hexane	2.0	100
Toluene	2.3	91
Chloroform	4.8	59
Dichloromethane	9.1	50
Hexanol	13.3	0

3.2.6 アルカリ金属の抽出実験

アルカリ金属は水素を除く第1族元素の総称であり、リチウムからフランシウムまでの6元素からなる金属群である。同群であるために基本的には化学的性質は類似しているが、周期表に基づく周期に伴ってそのイオン半径は大きく異なり、そのため電荷密度が異なり、水和や硬さ・軟らかさといった化学的性質も若干異なる。リチウムはリチウム二次電池に代表されるように先端材料の原料として用いられるレアメタルであるし、ナトリウムやカリウムは生体内や自然界にも多く含まれる重要な元素である。ルビジウムは存在量が少ないレアメタルであり、原子時計などに用いられている。セシウムはもともとは石油採掘時にギ酸セシウムとして用いられてきたレアメタルであるが、大震災後の福島原発からの放射性物質として除去が望まれている。化学的性質は類似しているが、希土類金属群と比較すると、本プロジェクトで目論むサイズ認識に適用できる程度のイオン半径の差がある。アルカリ金属群の個別のイオン認識は、資源確保や汚染物質除去の観点からも重要であるが、サイズ認識の成果そのものがサイズ認識に基づく他の金属群の個別分離に適用できる可能性が高く、その知見を得るために重要である。本項では、ジ酢酸ジプロピル誘導体とトリプロピルモノ酢酸誘導体によるアルカリ金属の抽出について検討し、サイズ認識について議論する。

Fig. 3-11 にジ酢酸-ジプロピル誘導体によるアルカリ金属の抽出率と $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの芳香族ピークシフト率に及ぼす pH の影響を示す。Fig. 3-11(a)-(c) はそれぞれ、リチウム、ナトリウム、カリウム単独系での結果であり、Fig. 3-11(d) はアルカリ金属共存系の結果である。ここで、図の左軸である充填率は以下の式によって計算された。充填率が 100% であることは、一つの抽出試薬分子に 1 つのアルカリ金属イオンが充填していることを示す。

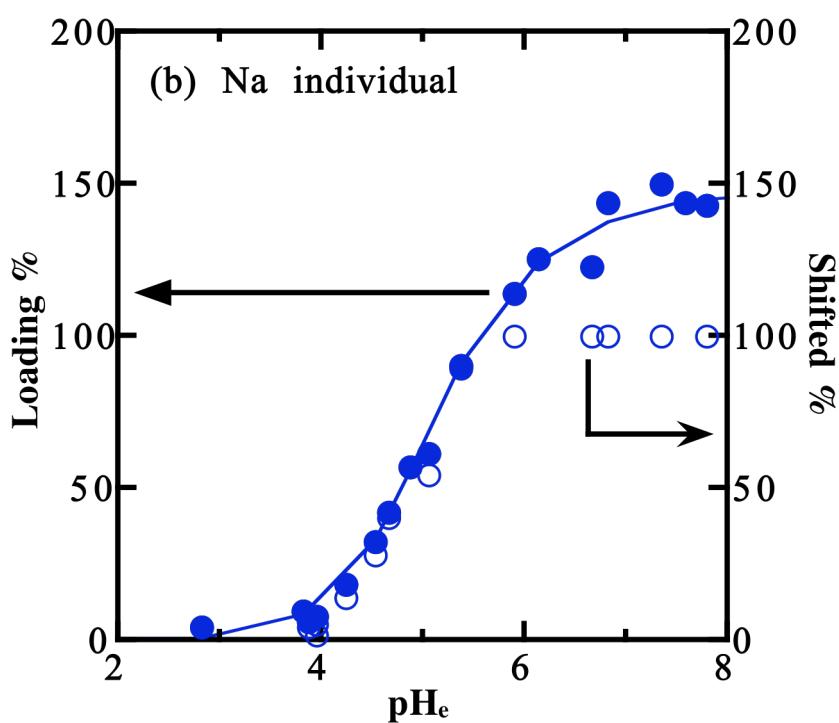
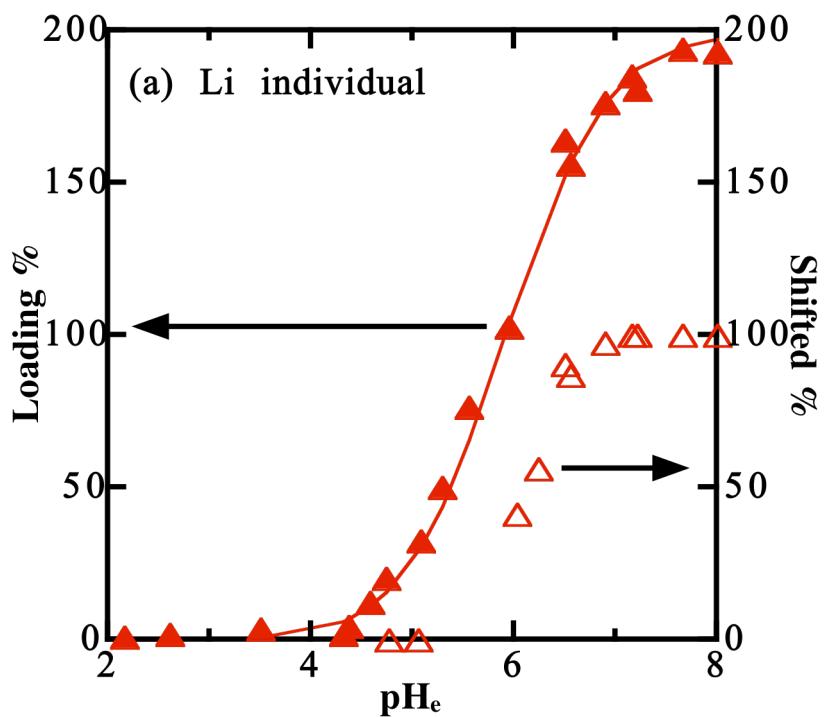
$$\% \text{Loading} = \frac{\text{Extracted amount of Metal}}{\text{Total initial amount of extractant}} \times 100$$

また、図の右軸であるシフト率は以下の式によって計算された。

$$\% \text{Shifted} = \frac{\text{Shifted integral ratio of aryl peaks}}{\text{Total integral ratio of aryl peaks}} \times 100$$

これまでの報告者の研究結果から、単なるイオン交換で抽出が起こった場合には、カリックス[4]アレーンの芳香族のピークは金属の抽出が起こってもシフトは観られず、フェノキシン酸素原子の関与に伴って、キレート形成したときにのみシフトが起こることが明らかとなっている。結果を注意深く観察すると、アルカリ金属単独系では、金属毎に充填率が異なることが分かった。すなわち、リチウムでは 200%、ナトリウムでは 150%、カリウムでは 100%までの充填しか見られなかった。また、金属の充填率に伴う $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのピークシフト率は三つのアルカリ金属イオンとも 100% となった。リチウムイオンの充填率が $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのピークシフト率の常に 2 倍になっていることから、リチウムの抽出はアロステリック効果によって、2 個同時に抽出されていると考えられる。テトラ酢酸誘導体³⁻⁷⁾ と長鎖ジカルボン酸-ジ酢酸誘導体³⁻⁸⁾ を用いた以前の研究では、アロステリック効果に伴って、ナトリウムイオンが 2 個同時に抽出されることが報告されている。ジ酢酸-ジプロピル誘導体は 2 つのイオン交換基を有しているため、上述の抽出試薬と同様にアルカリ金属イオンを 2 つ同時に抽出することは可能である。しかし、リチウムと他の大きな 2 つのアルカリ金属では挙動が異なる。ナトリウムは充填率が 150%、カリウムでは 100%まで一定となっている。これは化学量論が 2 : 3 (抽出試薬 : イオン) と 1 : 1 であることを意味している。また、シフト率はナトリウムでは 100%まで充填率と一緒にあり、カリウムとは完全に一致している。これは、イオンサイズが大きくなることで、リチウムのように 2 : 1 の化学量論で充填することができなくなり、ナトリウムでは 1 : 1 錯体を形成した後に、その錯体 2 つがさらに 3 つ目のナトリウムを抽出するためであると考えられ、実験結果もそれを支持している。この考察は、共存系での 1 つ目のイオンがカリックス[4]アレーンの環形に適合したナトリウムの取り込みであり、2 つ目が小さなリチウムであることからも支持される。ナトリウムのその挙動はアロステリック効果に基づき、第 3 のナトリウムの取り込みが促進されていると考えられる。カリウムはナトリウムよりもさらに大きいために 2 つ目のイオンの取り込みが抑制されていると考えられる。1 つ目の金属イオンがサイズ認識されていることは多くの報告があるが、2 つ目のイオンがサイズ認識されていることはあまり報告されておらず、非常に重要な知見であり、今後の分子設計に活かすべき成果である。

Fig. 3-12(a)-(d) にジ酢酸-ジプロピル誘導体と 3 種のアルカリ金属との単独系における錯形成反応と共存系における錯形成反応について、構造式で示した。Fig. 3-12(a) に示すような 1 段階でのリチウムの取り込みは本実験条件下で観られるものであり、本質的には Fig. 3-12(d) に示すように段階的に取扱い、それぞれの抽出平衡定数を求めるべきである。本プロジェクトでは、金属の分離に主眼を置いており、この結果からは優れた相互分離は示すことができなかつたが、得られた成果は極めて有意義であり、分子設計に大きな概念を与える。また、本来、錯形成に無関係のアルキル基を上手に組み込むことで、金属イオンの相互分離に大きな影響を与えられることも明らかとなつた。



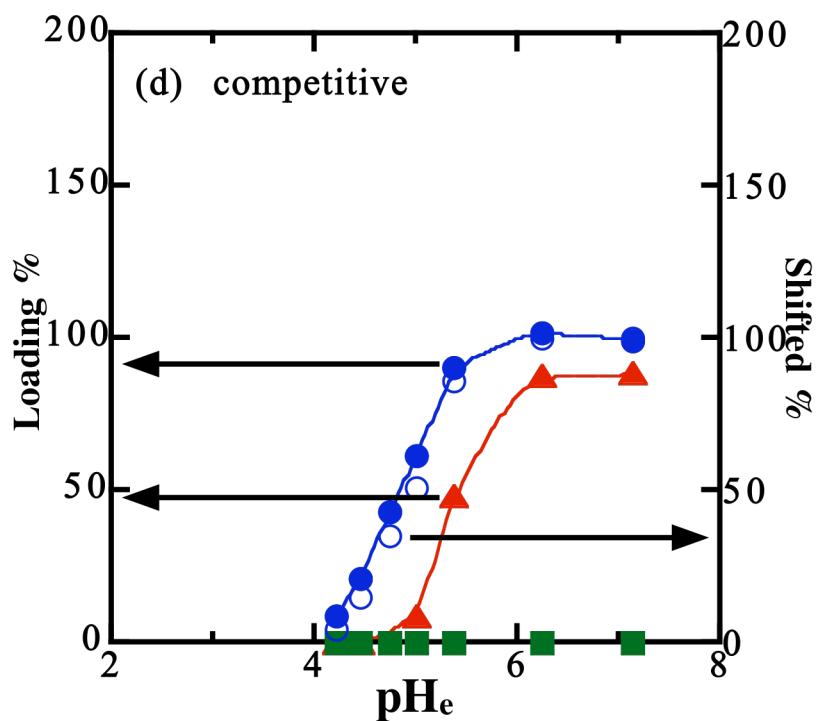
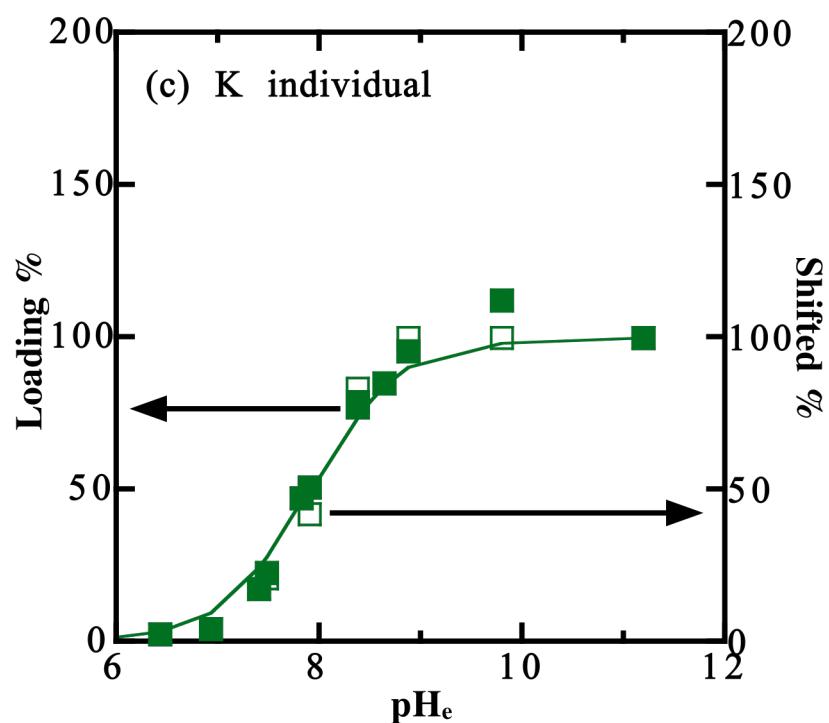
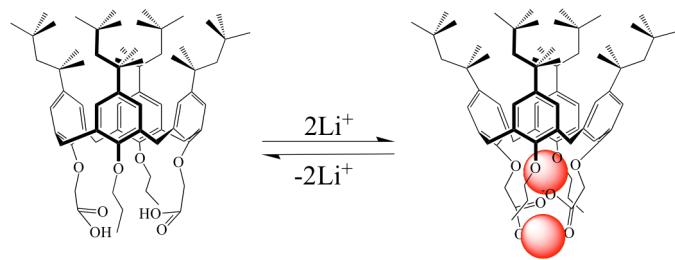
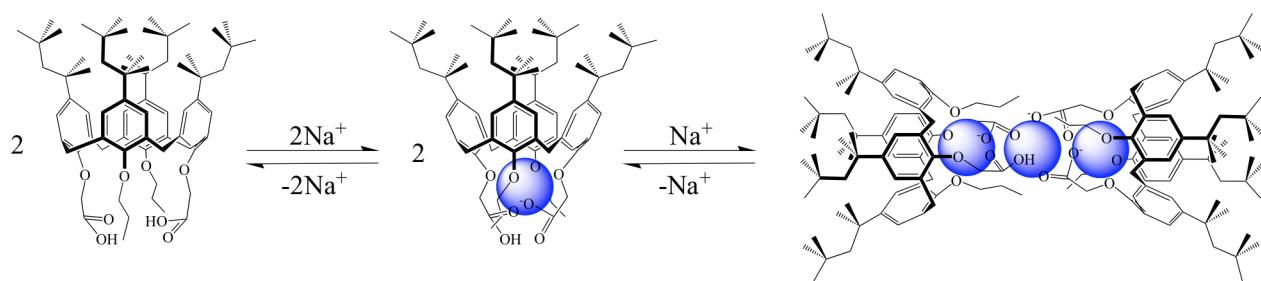


Fig. 3-11 ジ酢酸-ジプロピル誘導体によるアルカリ金属の抽出率と $^1\text{H-NMR}$ スペクトルのシフト率に及ぼすpHの影響. (a) リチウム単独系、(b) ナトリウム単独系、(c) カリウム単独系、(d) アルカリ金属共存系、実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [matal] = 0.1 M, 振盪時間 20 分以上, 振盪温度 30°C.

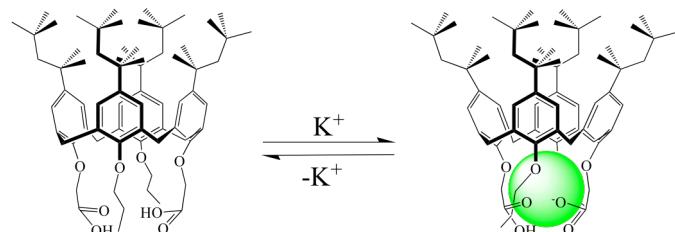


(a) リチウムイオン単独系

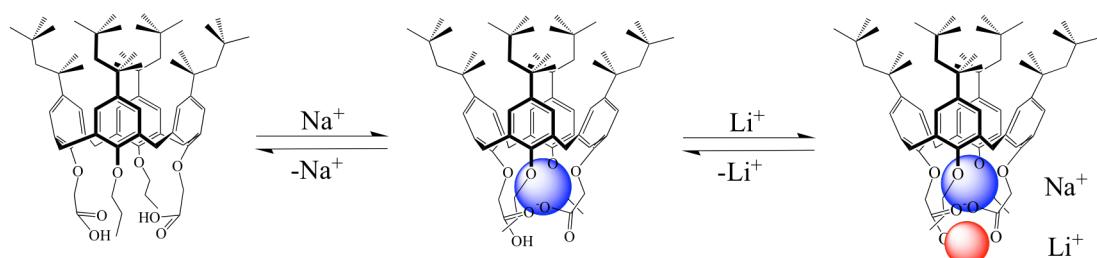
(b)



(b) ナトリウムイオン単独系



(c) カリウムイオン単独系



(d) アルカリ金属イオン共存系

Fig. 3-12 ジ酢酸-ジプロピル誘導体と3種のアルカリ金属との単独系における錯形成反応と
共存系における錯形成反応. (a) リチウム単独系、(b) ナトリウム単独系、(c) カリウム単独系、
(d) アルカリ金属共存系.

次にトリプロピル-モノ酢酸誘導体の結果を示す。Fig. 3-13 にトリプロピル-モノ酢酸誘導体によるアルカリ金属の抽出率と $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの芳香族ピークシフト率に及ぼす pH の影響を示す。Fig. 3-13(a) はそれぞれ、リチウム、ナトリウム、カリウム単独系での結果であり、Fig. 3-13(b) はアルカリ金属共存系の結果である。トリプロピル-モノ酢酸誘導体は一塩基性のイオン交換体であるため、アルカリ金属イオンの最大充填率は 100% であった。また、テトラ酢酸誘導体やジ酢酸-ジプロピル誘導体では、アルカリ金属イオンの中でナトリウム選択性を示したが、トリプロピル-モノ酢酸誘導体ではリチウム選択性を示す結果となった。これは、導入した疎水性のプロピル基がより大きなイオンとは立体的にも疎水-親水的にも反発するためであると考えられる。また、配位的に不活性なプロピル基の導入により、トリプロピル-モノ酢酸誘導体の配座はフェノキシ酸素の 4 つと酢酸基の 5 つと考えられ、リチウムやナトリウムの 6 配位を満足することができず、脱水和が不十分であるために、残った水和水とプロピル基が立体および疎水-親水反発していることも考えられる。この効果は、金属の充填率を観るために、アルカリ金属イオン共存系でより強調される。すなわち、より選択性的なリチウムイオンがトリプロピル-モノ酢酸誘導体の配位場を占有するために、リチウムイオンのみが充填されている。カリックス[4]アレンは元々ナトリウムイオンを鋲型に合成されるため、基本的には種々のカリックス[4]アレン誘導体はアルカリ金属イオンの中でナトリウム選択性を示す。しかしながら、本研究で合成したトリプロピル-モノ酢酸型 *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレン誘導体はリチウム選択性を示す特異的なサイズ認識効果を示す結果が得られた。このような特異的なサイズ認識効果は分子設計をする上で非常に重要である。このような結果が得られたため、このトリプロピル-モノ酢酸誘導体はマイクロリアクター系でリチウムの抽出が検討された。

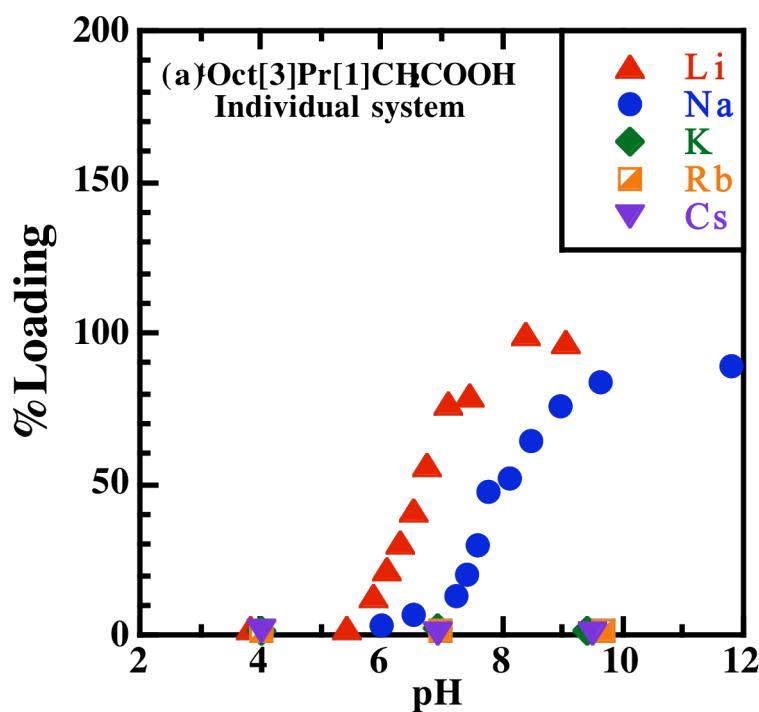


Fig. 3-13 トリプロピル-モノ酢酸誘導体によるアルカリ金属の充填率に及ぼす pH の影響。

(a) アルカリ金属単独系、実験条件：[抽出剤] = 5 mM, [matal] = 0.1 M, 振盪時間 20 分以上, 振盪温度 30°C.

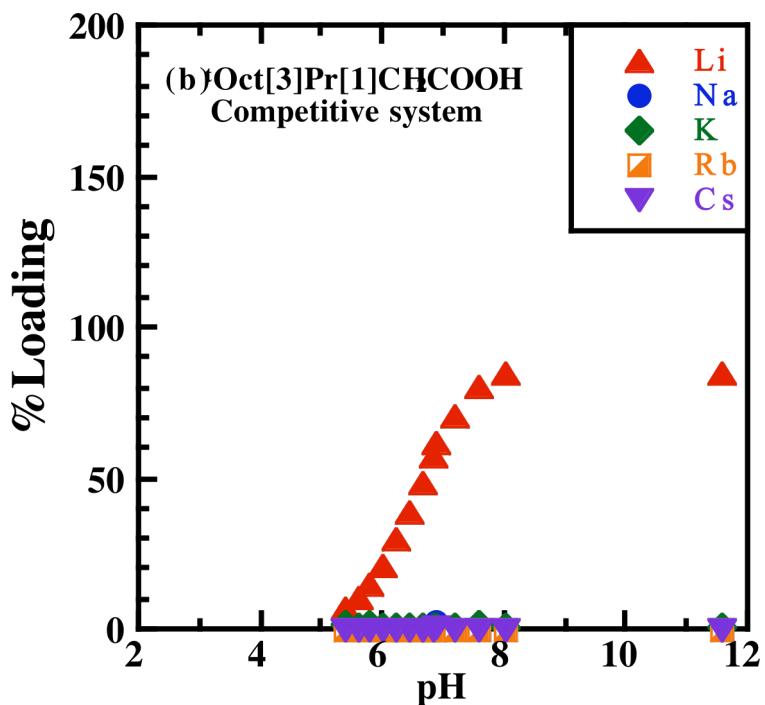


Fig. 3-13 トリプロピルモノ酢酸誘導体によるアルカリ金属の充填率に及ぼす pH の影響.

(b) アルカリ金属共存系、実験条件 : [抽出剤] = 5 mM, [matal] = 0.1 M, 振盪時間 20 分以上, 振盪温度 30°C.

3.2.7 界面張力測定

3.2.1 と 3.2.2 で述べたように、*p*-t-オクチルカリックス[4]アレン誘導体の構造が抽出速度に関与していることが示唆されたため、抽出試薬の有機相-水相の液液界面への吸着挙動について検討した。Fig. 3-14(a) と (b) に 0.1 M および 1 M 硝酸における界面張力に及ぼす 7 種類の *p*-t-オクチルカリックス[4]アレン誘導体の濃度の影響を示す。予備実験として、4 種類の希釈剤のみについての界面張力 Γ についても調査した。その結果、クロロホルムで 0.0139 N m^{-1} 、酢酸エチルで 0.0262 N m^{-1} 、トルエンで 0.0461 N m^{-1} 、ヘキサンで 6.74 N m^{-1} という値が得られた。界面張力の値は溶媒の極性と密度に大きく左右され、これら 4 種の希釈剤の中では比較的極性が高く、高密度であるクロロホルムの界面張力の絶対値が最も低いことが明らかとなった。本研究では全てのカリックス[4]アレン誘導体を 5 mM となるように溶解できるクロロホルムを使用したために、抽出試薬の界面張力はクロロホルムを用いて検討した。一般的な従来の抽出試薬と同様に、抽出試薬濃度の増加と共に界面張力は低下することが分かった。クロロホルムのみの界面張力 0.0139 N m^{-1} と比較すると、高度希釈下の 10^{-8} M ではケトン誘導体やフェニルケトン誘導体について同程度の値が得られたが、2-キノリル誘導体や酢酸誘導体ではかなり低い値が得られ、極めて低い濃度でも界面張力を低下する、すなわち界面に吸着していることが示唆された。全般的には中性分子である 2 種のケトン誘導体と 2 種のアミド誘導体の界面張力が高く、酸性条件でプロトネーションによりイオン化する 2-ピリジル誘導体や 2-キノリル誘導体の界面張力は相対的に低かった。試薬濃度に依存するが、酸性条件では解離せずにイオン化していないと考えられる酢酸誘導体の界面活性は 7 種の抽出試薬の中で最も低いように思われる。硝酸濃度の違いで多少の挙動の相違はあるものの、全体的には Fig. 3-14(a) と (b) は同様の挙動を示すことが分かった。ただし、酢酸誘導体については酸濃度の増加と共に酸解離が抑制されるためか、界面張力の低下も抑制される傾向が観られた。5 mM の抽出試薬濃度では常用

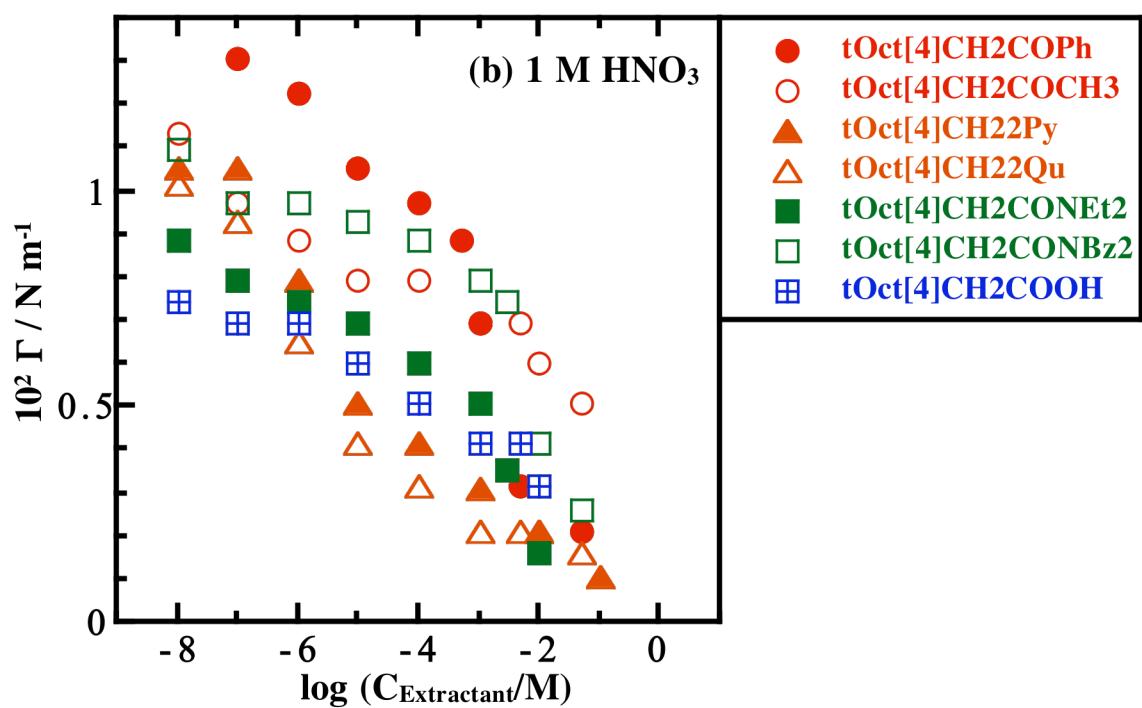
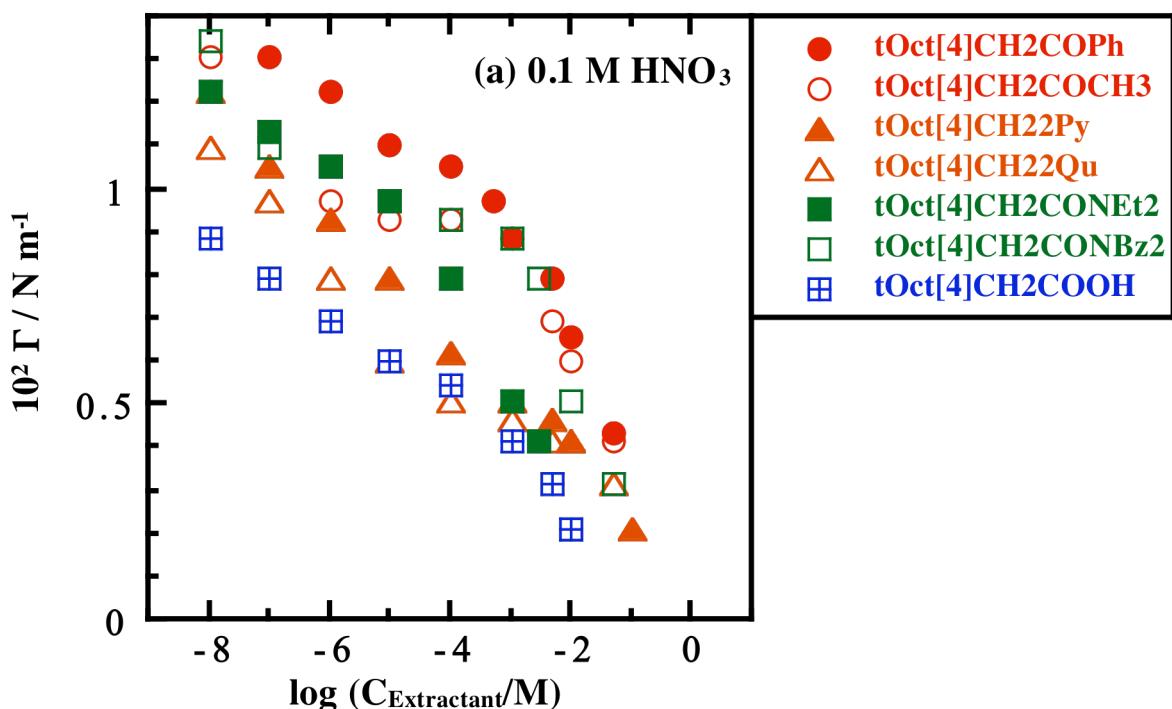


Fig. 3-14 界面張力に及ぼす *p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体濃度の影響.
振盪温度 30°C, (a) 0.1 M 硝酸, (b) 1 M 硝酸.

対数値が-3.3であり、最も高い濃度のプロットから左に4~5番目の間となる。詳細な検討が必要になるが、メチルケトン誘導体とフェニルケトン誘導体は0.1 M 硝酸では界面張力の値は同様であるが、1 M 硝酸では常用対数値の-3.3付近で大きく挙動が異なり始めている。また、その抽出試薬濃度付近におけるメチルケトン誘導体と他の誘導体との界面張力の差は歴然である。以上の結果から、抽出速度の相違は界面張力、すなわち界面への吸着性が大きく寄与し、それは酸濃度などの条件にもよるが、抽出試薬の構造（官能基）の相違に大きく依存することが明らかとなった。

Fig. 3-15に、界面における中性のカリックス[4]アレーン誘導体による銀イオンの溶媒和型抽出の抽出機構を示す。反応機構の解明にはより詳細な検討が必要であるが、抽出速度が遅い原因の一つとして界面への抽出試薬の吸着速度が挙げられる。マイクロリアクターシステムでは界面積の増大させることができ、抽出速度の劇的な改善が期待される。4章以降ではマイクロリアクターの設計・試作、単元素回収、多元素混合系における相互分離・回収について述べる。

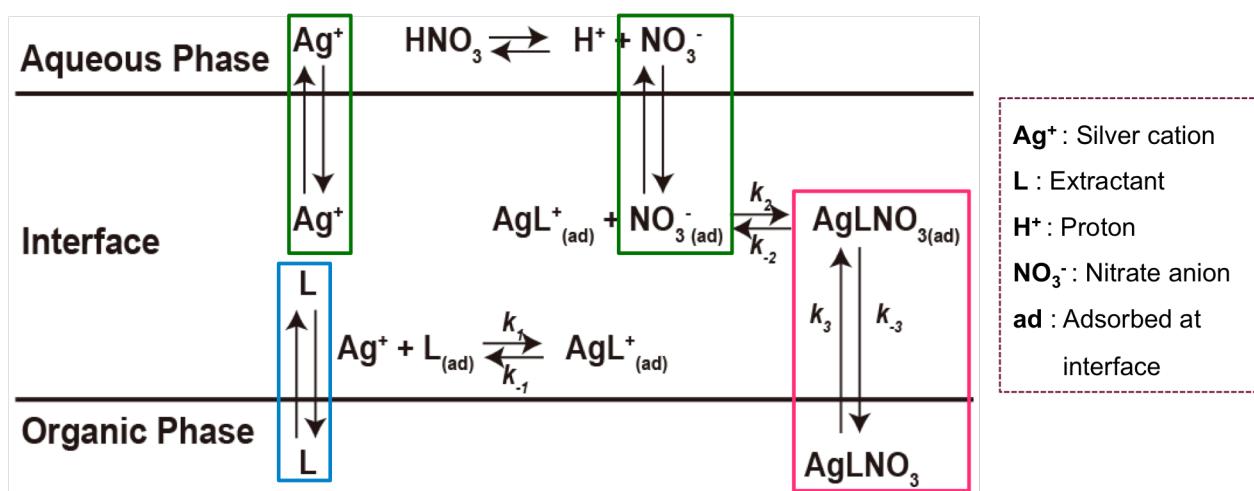


Fig. 3-15 界面における *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による銀の溶媒和型抽出機構。

3.3 結言

3章では、2章で合成した種々のカリックス[4]アレーン誘導体による金属イオンの抽出実験を行った。メチルケトン誘導体、フェニルケトン誘導体、2-ピリジル誘導体、2-キノリル誘導体、*N,N*-ジエチルアミド誘導体の合成、*N,N*-ジベンジルアミド誘導体は貴金属の相互分離のために用いた。塩酸系ではプロトネーションしてアニオンを認識可能な2-ピリジル誘導体と2-キノリル誘導体が有効であったが、全体的に条件の制限が大きく、実用するのが難しいのではないかと思われる。一方、硝酸系ではメチルケトン誘導体が銀に、2-キノリル誘導体が2価パラジウムに、フェニルケトンと2-ピリジル誘導体が4価白金に対して高い選択性を示し、逐次これら元素を回収することで、実廃液からの有価物の回収が実現できると考えられる。ただし、逆抽出の観点からはまだ課題が残されており、さらなる検討が必要である。

また、貴金属の抽出速度実験と各種抽出試薬の界面張力測定の結果から、抽出速度は界面張力、すなわち界面への吸着性が大きく寄与し、*p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体の構造（官能基）の相違に大きく依存することが明らかとなった。いくつかのカリックス[4]アレーン誘導体による金属の抽出速度は極めて遅く、これが抽出試薬の界面吸着の速度に依存している可能性が示唆された。このことから、界面積の増大に繋がるマイクロリアクターの利用は、このような抽出速度の改善に寄与できるのではないかと考えられる。

ホスホン酸誘導体による希土類元素の抽出結果から、合成した抽出試薬は極めて高い抽出能力を示したもののが相互分離性能は乏しいことが明らかとなった。カリックス[4]アレーンの特異な環構造の寄与が低いと考えら、今後の検討が必要である。

ジ酢酸-ジプロピル誘導体によるアルカリ金属の抽出結果から、金属間の相互分離には乏しかったものの、金属間で抽出化学量論に相違が観られた。サイズ認識に基づく結果であったが、第2イオンのサイズ認識と配位に不活性な疎水基の分離への寄与という新たな概念が提案できた。今後の分子設計に有用である。

3.4 参考文献

- 3-1) 関根幸四郎、表面張力測定法、理工文庫、pp. 53 (1957).
- 3-2) K. Ohto, E. Murakami, T. Shinohara, K. Shiratsuchi, K. Inoue, M. Iwasaki, *Anal. Chim. Acta*, **341**(2-3), 275-283 (1997).
- 3-3) K. Ohto, H. Higuchi, K. Inoue, *Solvent Extr. Res. Dev.*, Jpn., **8**, 37-46 (2001).
- 3-4) M. Eigen, *Pure Appl. Chem.*, **6**, 97-115 (1963).
- 3-5) K. Ohto, M. Terada, K. Shiratsuchi, R. Cierpiszewski, K. Inoue, *Solvent Extr. Res. Dev.*, Jpn., **14**, 145-150 (2007).
- 3-6) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533-3539 (1963).
- 3-7) K. Ohto, H. Ishibashi, H. Kawakita, K. Inoue, T. Oshima, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **65**, 111-120 (2009).
- 3-8) T. Yoneyama, H. Sadamatsu, S. Kuwata, H. Kawakita, K. Ohto, *Talanta*, **88**, 121-128 (2012).

第4章 マイクロリアクターの設計・試作

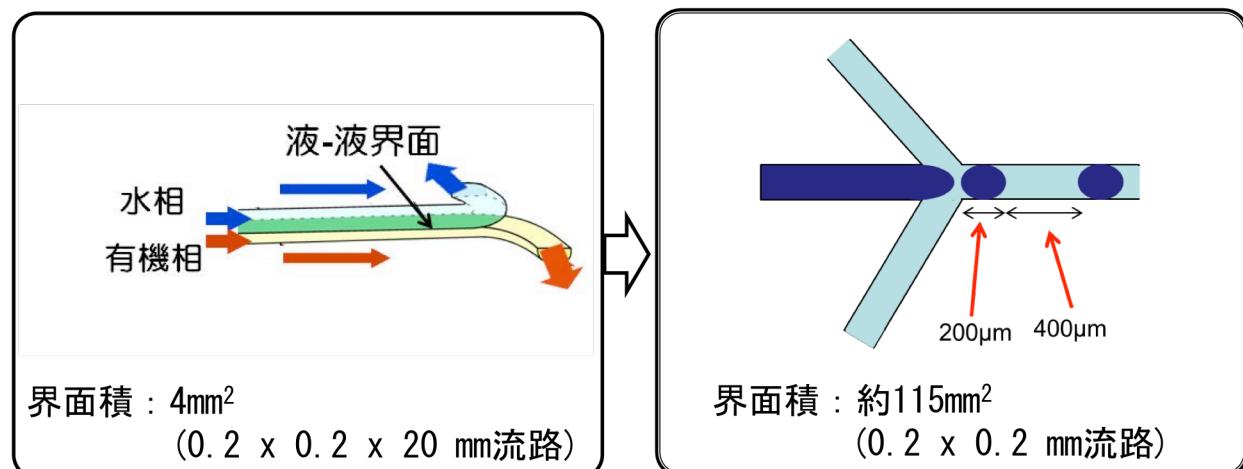
4.1 研究方法

本項目では、設計・作製したマイクロリアクターを用いて、マイクロ化学プロセスが研究目的である抽出の効率化に適しているかを検証した。

初年度は手始めに、単元素回収のためのマイクロリアクターとして、水油2相の並行流を形成し抽出を行うデバイスを用い、マイクロリアクターの特長の一つである界面積の増大が抽出挙動をどの程度改善出来るかを検証することとした。並行流形成デバイスとしては、いくつかの報告がなされているが、2相の分離が課題であるため、今回は以前我々が開発した流路の上下で疎水性・親水性の表面を構築し、2相の並行流の形成・分離が容易であるデバイスを用いることとした。このデバイスは流路表面を上半分とした半分に分けてそれぞれシリコン基板とガラス基板上に作製し、シリコン基板側の流路表面はCr-金を蒸着させたものである。以前の研究で、この金膜上を化学修飾することにより流路内に疎水部分を形成し、水油の分離を容易とする事を検証している。これを初期の技術検証用デバイスとして用いた。

二年目は、昨年度開発した単元素回収のためのマイクロリアクターである水油2相の並行流を形成し抽出を行うデバイスを用いた界面積の増大の抽出挙動の検証結果を踏まえ、界面積の増大による更なる抽出効率化の達成の為のデバイス開発を目指した。2相界面よりも界面積を増やすには、液滴形成が多用されるが、マイクロリアクター中では比較的容易に液滴の連続生成が可能であるため、これを用いることとした。初年度に用いた並行二相流型を基準とし、単純な界面積の比較と実際の抽出挙動を比較した。

最終年度は、初年度と次年度の結果を踏まえて連続抽出に適したデバイスの設計・作製を行った。Fig. 4-1に並行二相流型と連続液滴形成デバイスの相違点を示す。並行二相流型マイクロリアクターと比較して、連続液滴形成型マイクロリアクターは界面積が30倍程度大きく、溶液の処理量も30倍増加することが期待される。また、並行二相流型マイクロリアクターではラプラス流に伴う油水界面の乱れの制御が必要であり、両相の流量の制御を要するが、連続液滴形成型マイクロリアクターではそのような制御を必要しない利点があることが分かった。



- 界面積はおよそ30倍→処理量も30倍？
- 高度な流体制御不要→集積化による量的処理が容易

Fig. 4-1 並行二相流型と連続液滴形成デバイスの相違点.

本項目では、マイクロリアクターが研究目的である抽出の効率化に適しているかについて検証した。まず、単元素回収のためのマイクロリアクターとして、水油2相の並行流を形成し抽出を行うデバイスを用い、マイクロリアクターの特長の一つである界面積の増大が抽出挙動をどの程度改善できるかについて検証することとした。並行流形成デバイスとしては、いくつかの報告がなされているが、2相の分離が課題であるため、今回は以前我々が開発した流路の上下で疎水性・親水性の表面を構築し、2相の並行流の形成・分離が容易であるデバイスを用いることとした。このデバイスは図4-2に示すように、流路表面を上半分とした半分に分けてそれぞれシリコン基板とガラス基板上に作製し、シリコン基板側の流路表面はクロム-金を蒸着させたものである。以前の研究で、この金膜上を化学修飾することにより流路内に疎水部分を形成し、水油の分離を容易とすることを検証している。図4-2に本実験で用いた並行二相流型マイクロリアクターの概念図を示す。抽出区間である流路はわずか2cmであり、各相の幅は $200\text{ }\mu\text{m}$ 、および高さはそれぞれ $100\text{ }\mu\text{m}$ であった。クロロホルムを有機溶媒に用いたために、疎水処理は流路下部に施した。

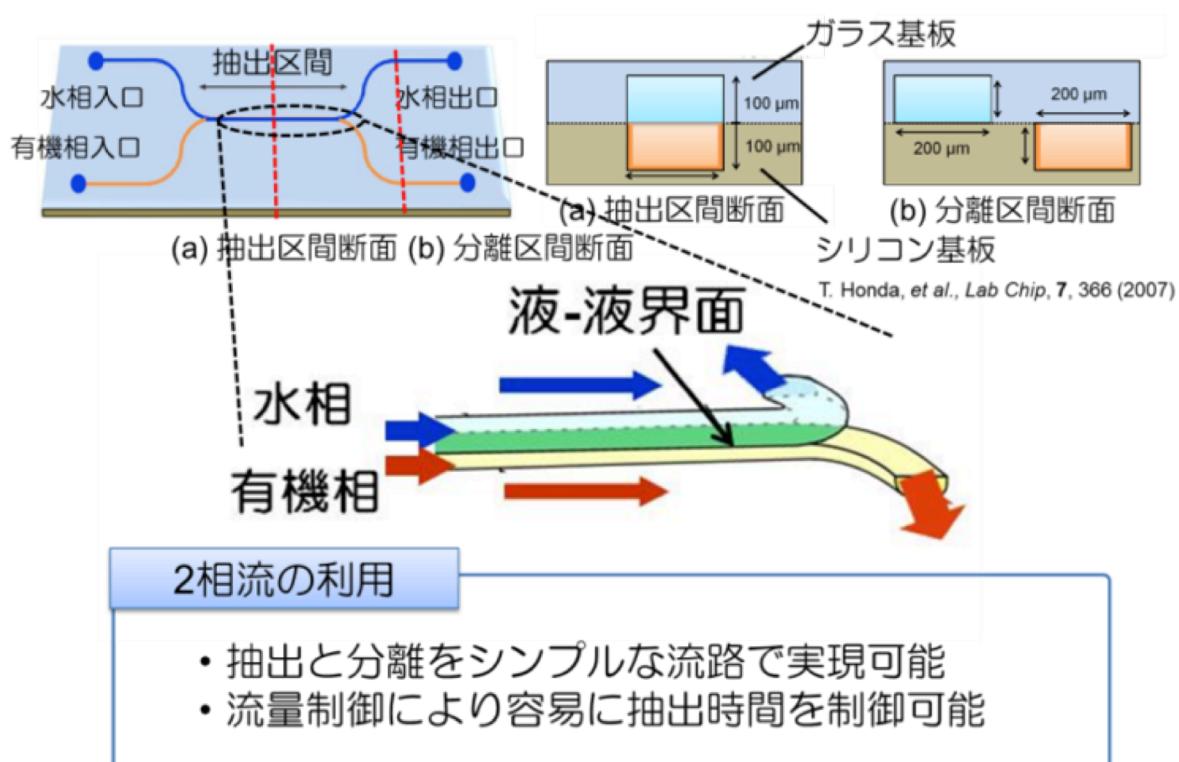


Fig. 4-2 本実験で用いた並行二相流型マイクロリアクターの概念図.

4.2 結果と考察

4.2.1 2相並行流型マイクロリアクターの装置概要と評価

並行二相流形成用デバイスとして、流路の上面と下面をそれぞれ親水面と疎水面としたデバイスを用いることとした。図4-3に並行二相流形成用マイクロリアクターを示す。

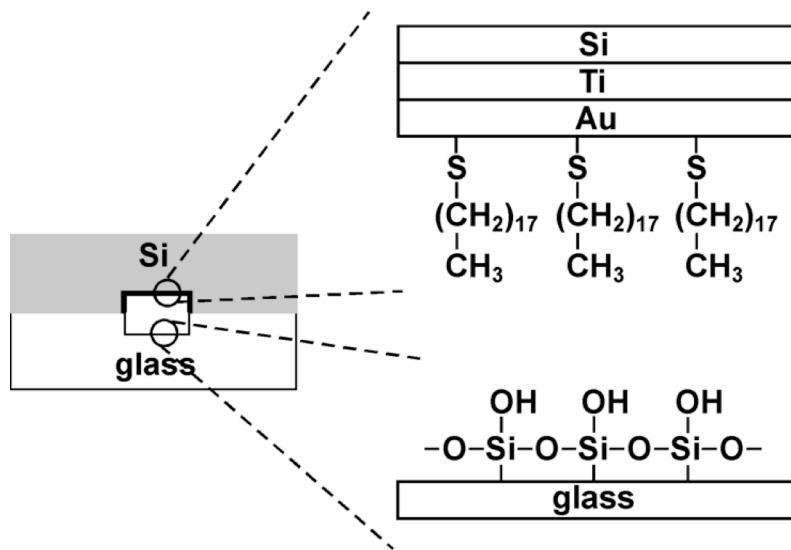


Fig. 4-3 並行二相流形成用マイクロリアクター.

デバイスの作製は、従来通り Fig. 4-4 に示すように、シリコン基板とガラス基板をそれぞれ加工し、これらを張り合わせることにより作製した。流路内を疎水化する側であるシリコン基板側は、市販の 12 inch ウエハから切り出した 7 cm × 3 cm の長方形のシリコン基板をアセトン洗浄して乾燥させた後、スピンドルコーターを用いて光硬化性樹脂を塗布した。この基盤に微細加工機を用いてマイクロドリルによる切削加工で幅 200 μm 、深さ 100 μm の流路を加工したのち、購入したスパッタリング装置を用いて Cr 膜を形成（約 40min, 目視で膜が確認出来るまで）させた。続いて、形成させた Cr 膜上に、電子ビーム蒸着装置により Au 膜を 100 nm 蒸着したのち、アセトンでレジストを除去して流路表面にのみ金が蒸着されたシリコン基板を作製した。

一方、親水化表面として用いるガラス基板側であるが、市販のパイレックスガラス（厚さ 1mm）を 7 cm × 3 cm に切り出し、この基板に微細加工装置（PMT 社製）を用いてマイクロドリルによる切削加工で幅 200 μm 、深さ 100 μm の流路を加工した後、ピラニア溶液（硫酸と過酸化水素水の 1 : 2 溶液）で一時間処理して洗浄した。

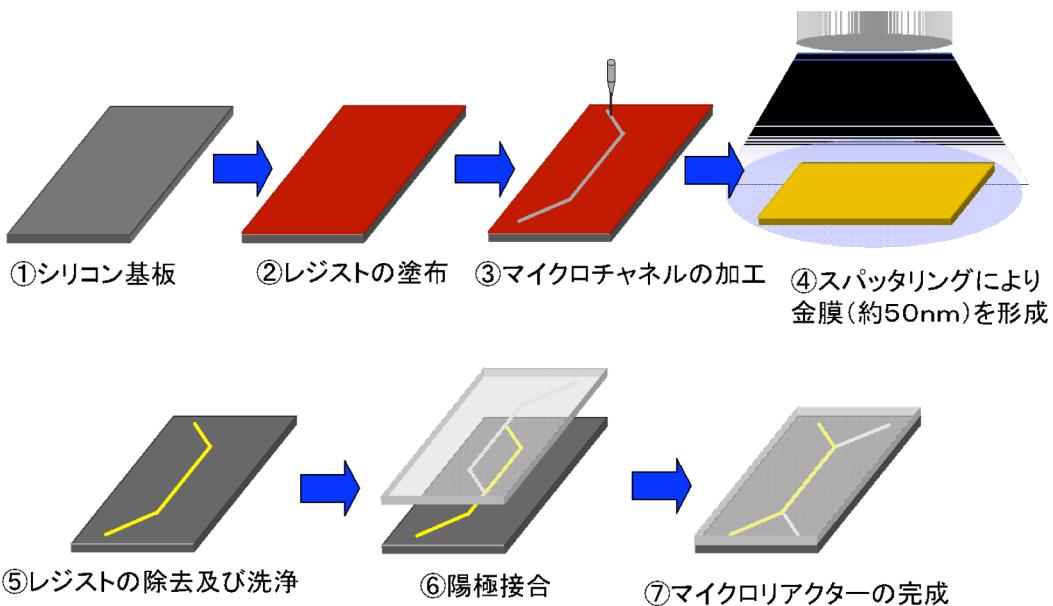


Fig. 4-4 マイクロリアクターの作製.

これらの基板を、顕微鏡下で位置合わせをして重ねあわせ、陽極接合装置（PMT 社製）で 1000 V の電圧を印加しながら 450°C、1 時間張り合わせ、マイクロリアクターを作製した。得られたマイクロリアクターは幅 200 μm 、深さ 200 μm の流路を有し、2 cm 並行 2 相流形成区間（抽出区間）を有する。水相と有機相は各々別の導入孔から流路内に流入し、抽出区間を通った後に、分岐部に到達する。この分岐部でラプラス圧を調整して界面を水平に保っておけば、流路が親水性の部分と疎水性の部分で上下に分割されるため、水油各相がそれぞれ分離し、別の貫通孔より回収される。このデバイスにキャピラリー等を接続して、流路内に 1 mM 1-オクタデカンチオール/エタノール溶液を流量 5 $\mu\text{l}/\text{min}$ で 1 晩流通させることにより、シリコン基板側の流路を部分的に疎水化したマイクロリアクターを作製し、以下の実験に供与した。

4.2.2 連続液滴型マイクロリアクターの装置概要と評価

連続液滴形成デバイスは、様々な液滴形成用流路を持つデバイスを設計し、試験した。また、材質についての検討も行った。

上記と同様にアセトン洗浄した 7cm × 3cm の長方形のシリコン基板に微細加工機を用いてマイクロドリルによる切削加工で幅 200 μm 、深さ 200 μm の流路を加工したのち、ガラス基板を陽極接合させて作製した。なお、液滴形成部については、Flow-focusing 型チップと T-junction 型の両者を作製し、比較した。Fig. 4-5 に Flow-focusing 構造による連続液滴形成を示す。

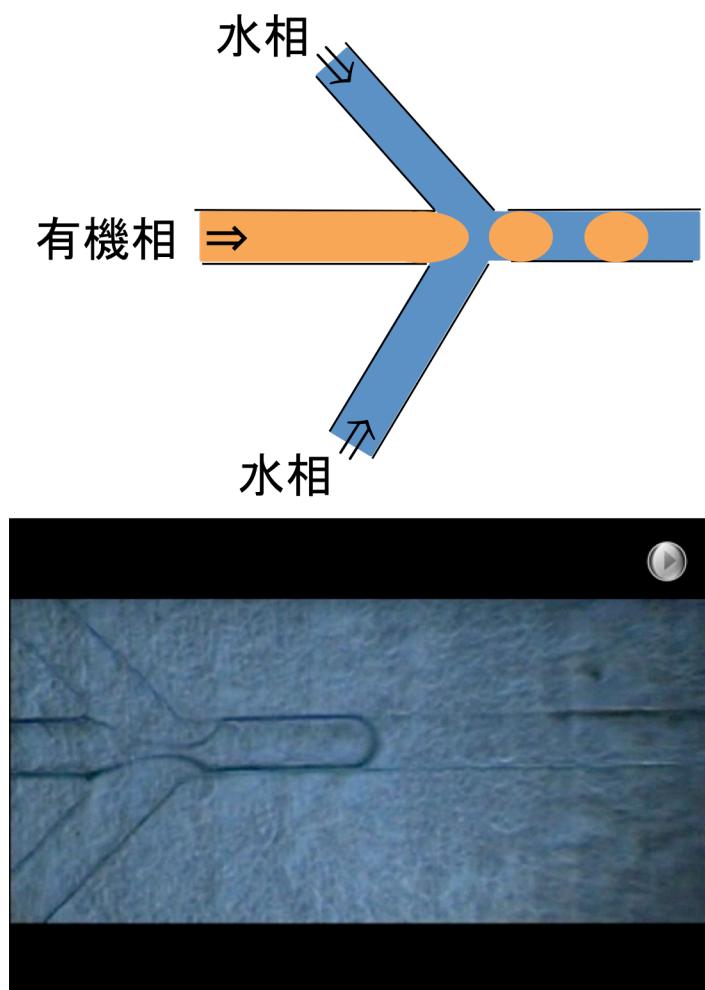


Fig. 4-5 Flow-focusing 構造による連続液滴形成.

液滴形成のモデルとして水とクロロホルムを用いて観察したところ、流路設計や流速の制御などで最適かが可能と思われるが、多くの流速域でFlow-focusing型が安定的に液滴形成できたことから、これを用いることとし、シリコンガラスデバイスとしては最終的にFig. 4-6に示す連続液滴型マイクロリアクターを作製した。

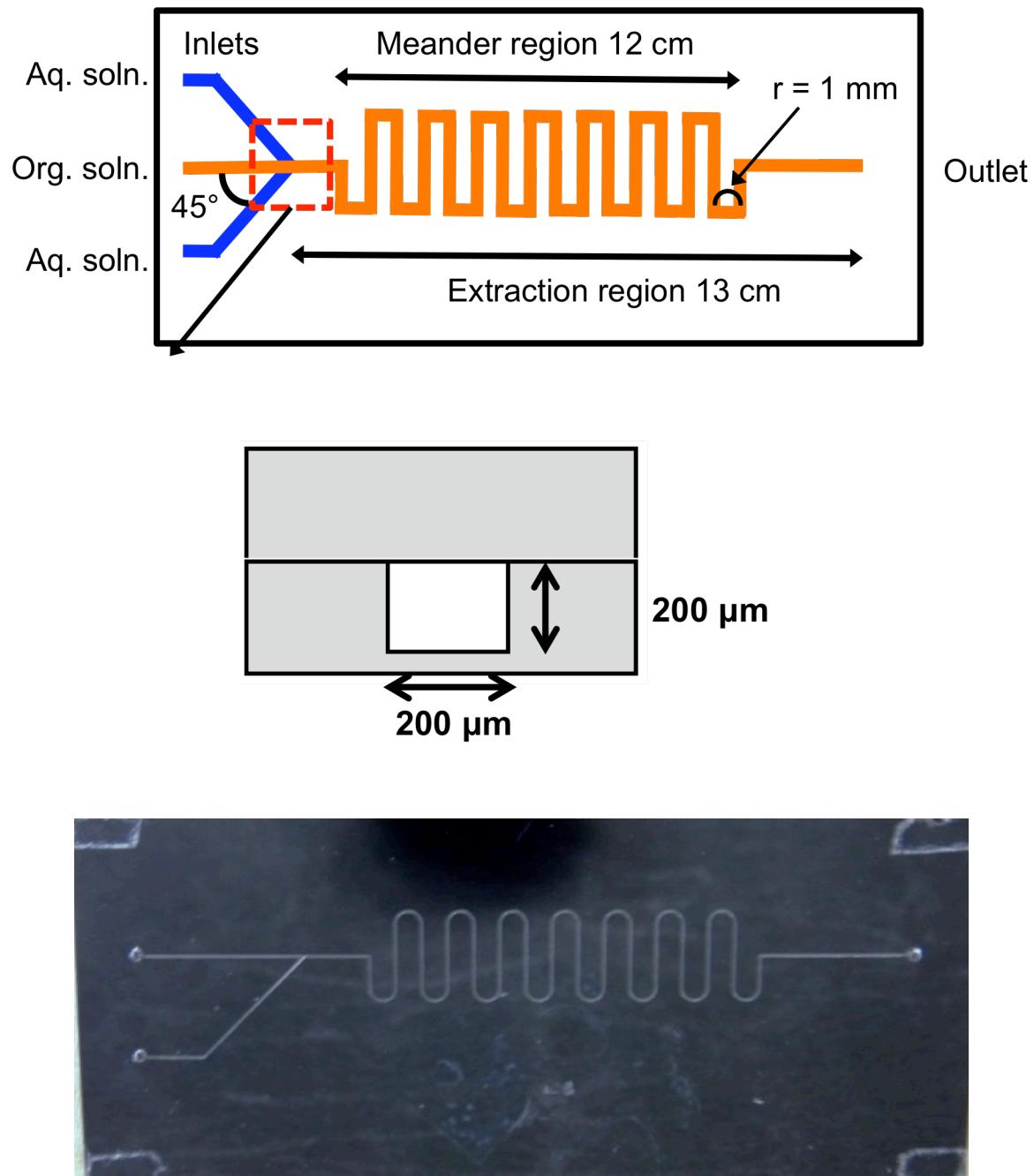


Fig. 4-6 連続液滴型マイクロリアクターの概念図と写真.

また、抽出試験を行う際にシリコンとガラスの微妙な表面物性の違いを解決するため、ガラスーガラス製のマイクロデバイスの作製技術を確立し、試作も行った。各種ガラス基板を用いて微細機械加工による加工条件、および加熱融着・フッ酸処理・テフロンシート接着などの接着条件を検討し、ホウケイ酸系のテンパックスガラスを用いて微細機械加工した後、650°Cで加圧接着することで所望のリアクターを得る条件を見いだした。

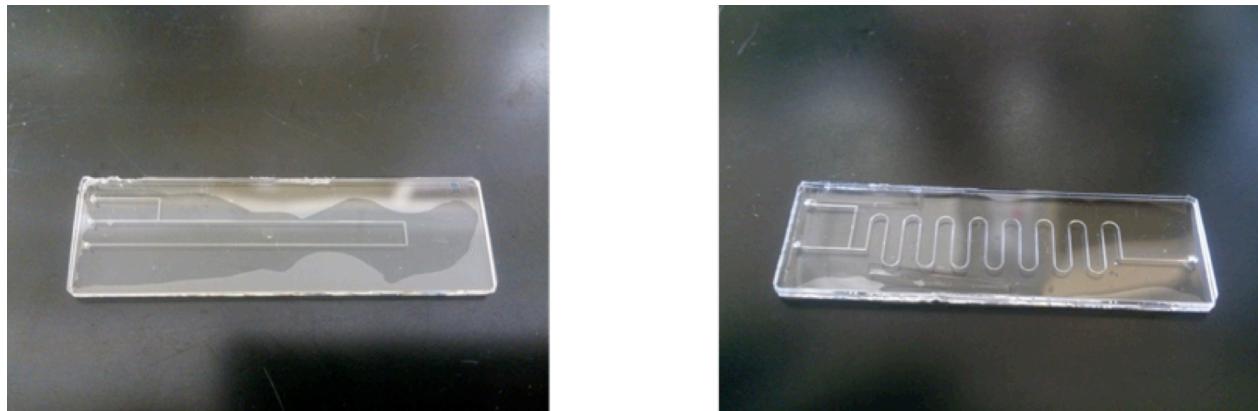


Fig. 4-7 試作したガラスーガラス製マイクロリアクター。

左：550°Cでの融着、右：650°Cでの融着を行ったもの。基盤はどちらもテンパックスガラス。

4.3 結言

本項目では抽出に最適なマイクロリアクターの作製手法の確立を行った。二層並行流および連続液滴抽出いずれのデバイスの設計に成功し、作製技術の確立も行った。また、シリコンーガラスおよびガラスーガラスのいずれの基板の組み合わせでもデバイスを作製することができた。これらのデバイスを用いて、以降の研究を進める事ができた。

第5章 マイクロリアクターを用いた単元素回収

5.1 研究方法

本項目では、上記で得られた化合物およびマイクロリアクターを用いて、単元素の抽出実験を行った。また、逆抽出についても試験的に試みた。以下詳細を説明する。

5.1.1 並行二相流型マイクロリアクターによる単元素抽出操作

マイクロリアクターの単元素回収試験への影響を評価するため、ケトン型 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体を用いて、水相から有機相への銀イオンの抽出を行った。有機相として 5 mM ケトン型カリックス[4]アレーンのクロロホルム溶液を用い、水相として 0.1 mM 硝酸銀の 0.1 M 硝酸溶液を用いた。並行二相流型マイクロリアクターを用いた抽出では、水相と有機相を 10 cm³ のシリジンに充填し、シリジンポンプを用いて送液を行った。ラプラス圧を調整して界面を水平に保つために、水相と油相の流量比は 1 : 3 で行った。水相の金属イオン濃度の測定は、ICP 発光分析分光光度計によって行った。回収した水相は、ICP 発光分析分光光度計により金属イオン濃度の測定し、抽出率を算出した。抽出率の算出はそれぞれの系で使用した液の体積が異なるため以下の式を用い補正した。

$$C_{A0} V_A = C_A V_A + C_B V_B$$

$$\Rightarrow C_A = C_{A0} - C_B (V_B/V_A) \quad \dots \dots \textcircled{1}$$

$$E\% = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}} \right) \times 100 \quad \dots \dots \textcircled{2}$$

①、②から

$$E\% = \frac{C_B V_B}{C_{A0} V_A} \times 100$$

ここで、E% は抽出率 [%]を表し、C_{A0} は抽出前の有機相の Ag⁺濃度、C_A は抽出後の有機相の Ag⁺濃度、C_B は抽出後の水相の Ag⁺濃度、V_A は回収した有機相の体積、V_B は回収した水相の体積をそれぞれ表す。

実験に用いたシステムは Fig. 5-1 に示す通りであり、シリジンポンプを用いた送液をベースとして行った。

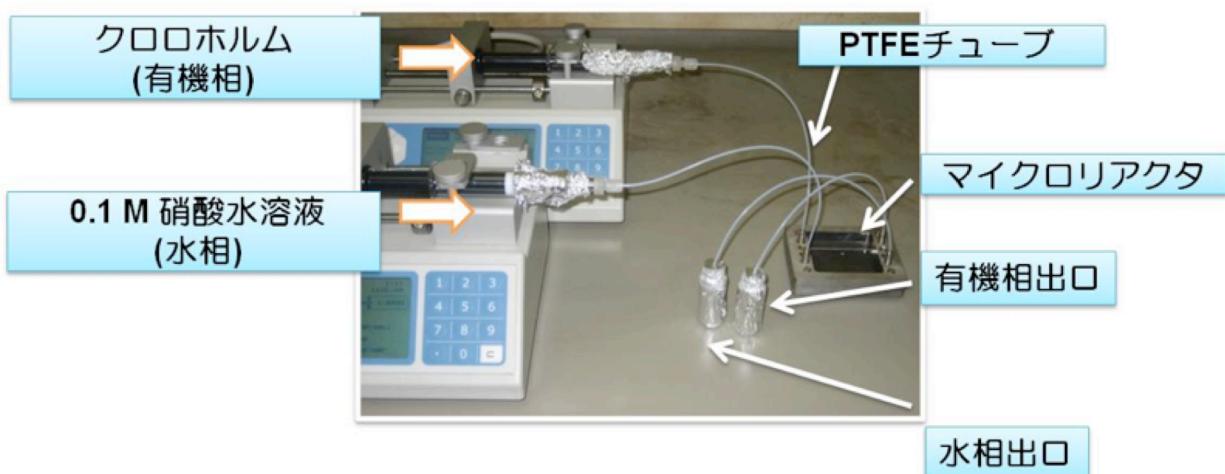


Fig. 5-1 並行二相流型マイクロリアクター装置の概要図。

5.1.2 並行二相流型マイクロリアクターによる単元素逆抽出操作

次に、逆抽出に与えるマイクロフローシステムの影響を検討するため、上記のマイクロリアクターを用いて逆抽出を行った。マイクロリアクターを用いた逆抽出では、水相と有機相（クロロホルム相）を 10 cm^3 のシリンジに充填し、シリンジポンプを用いて送液を行った。抽出時間は、送液量を変化させて調整した。ICP 発光分光分析によって水相中の銀イオン濃度を測定し逆抽出率を算出した。有機相に対して水相が 4 倍量存在しているため、逆抽出率を算出する上で上記と同様に体積比により補正した。

5.1.3 連続液滴型マイクロリアクターによる単元素抽出操作

連続液滴形成マイクロリアクターの単元素回収試験への影響を評価するため、メチルケトン型 *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体を用いて、水相から有機相への銀イオンの抽出を行った。有機相として 5 mM メチルケトン型カリックス[4]アレーンのクロロホルム溶液を用い、水相として 0.1 mM 硝酸銀の 0.1 M 硝酸溶液を用いた。連続液滴形成デバイスでは水相と油相の比を $2 : 1$ で流通させて実験を行った。比較のため行った並行 2 相流型マイクロリアクターを用いた抽出では、水相と有機相を 10 cm^3 のシリンジに充填し、シリンジポンプを用いて送液を行った。装置概要図を Fig. 5-2 に示す。

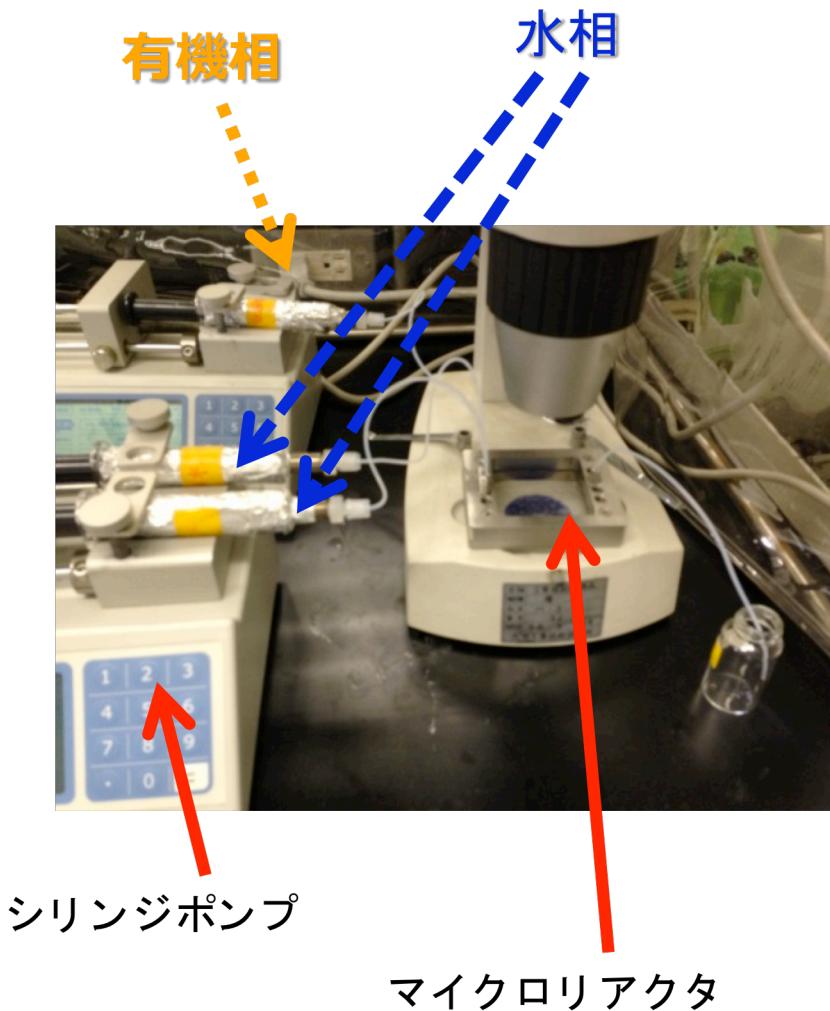


Fig. 5-2 連続液滴型マイクロリアクター装置の概要図.

水相の金属イオン濃度の測定は、ICP 発光分析分光光度計によって行った。並行二相流と同様に、回収した水相は ICP 発光分析分光光度計により金属イオン濃度の測定し、抽出率を算出した。抽出率の算出はそれぞれの系で使用した液の体積が異なるため、上記と同様に、以下の式を用いて補正した。

$$C_{A0} V_A = C_A V_A + C_B V_B$$

$$\Rightarrow C_A = C_{A0} - C_B (V_B/V_A) \quad \cdots \textcircled{1}$$

$$E\% = \left(1 - \frac{C_A}{C_{A0}}\right) \times 100 \quad \cdots \textcircled{2}$$

①、②から

$$E\% = \frac{C_B V_B}{C_{A0} V_A} \times 100$$

ここで、E% は抽出率 [%] を表し、 C_{A0} は抽出前の有機相の Ag^+ 濃度、 C_A は抽出後の有機相の Ag^+ 濃度、 C_B は抽出後の水相の Ag^+ 濃度、 V_A は回収した有機相の体積、 V_B は回収した水相の体積をそれぞれ表す。

5.1.4 連続液滴型マイクロリアクターによる単元素逆抽出操作

次に、逆抽出に与えるマイクロフローシステムの影響を検討するため、上記のマイクロリアクターを用いて逆抽出を行った。マイクロリアクターを用いた逆抽出では、水相と有機相（クロロホルム相）を 10 cm^3 のシリンジに充填し、シリンジポンプを用いて送液を行った。抽出時間は、送液量を変化させて調整した。ICP 発光分光分析によって水相中の銀イオン濃度を測定し逆抽出率を算出した。有機相に対して水相が 4 倍量存在しているため、逆抽出率を算出する上で上記と同様に体積比により補正した。

5.2 結果と考察

5.2.1 並行二相流型マイクロリアクターによる単元素回収結果と考察

本項目では、上記 4 章で得られたデバイスを用いて、マイクロリアクターの希少金属抽出挙動への影響を評価した。まず、単元素回収試験への影響を評価するため、市販の抽出剤であるバーサティック 10 を用いて、水相から有機相への銀イオンの抽出試験を行った。マイクロリアクターでの抽出では、水相と有機相を 10 cm^3 のシリンジに充填し、シリンジポンプを用い送液を行った。ラプラス圧を調整して界面を水平に保つために、水相と油相の流量比は 1 : 3 で行った。

比較するために、従来法であるバッチ式の抽出も並行して行った。まず、 11 cm^3 サンプル管に有機相と水相をそれぞれ 3 cm^3 加え、シェーカーを用いて 30°C で振とう（5 分～2 日）し、抽出を行った。銀イオンの抽出後、 2000 rpm で 5 分間遠心分離することで二相の分離を行った。分離した水相を回収し、pH メーターを用いて pH の測定を行った。水相の金属イオン濃度の測定は、ICP 発光分光装置によって行った。回収した水相は、ICP 発光分析分光装置により金属イオン濃度の測定し、抽出率を算出した。

Fig. 5-3 にバーサティック 10 を用いた水相からの銀イオンの抽出挙動を示す。今回実験で行った最短の抽出時間（4 s）で抽出率 80% に到達し、また抽出時間 8 s で抽出平衡へと達した。抽出平衡に達するまでの時間を基に、バッチとマイクロリアクターでの抽出効率を比較すると、マイクロリアクターを用いること、最大で 450 倍の抽出効率の向上が見られた。これは、マイクロスケール化することによって液-液界面における比界面積の増加と拡散距離の減少の効果が寄与したためだと考えられた。

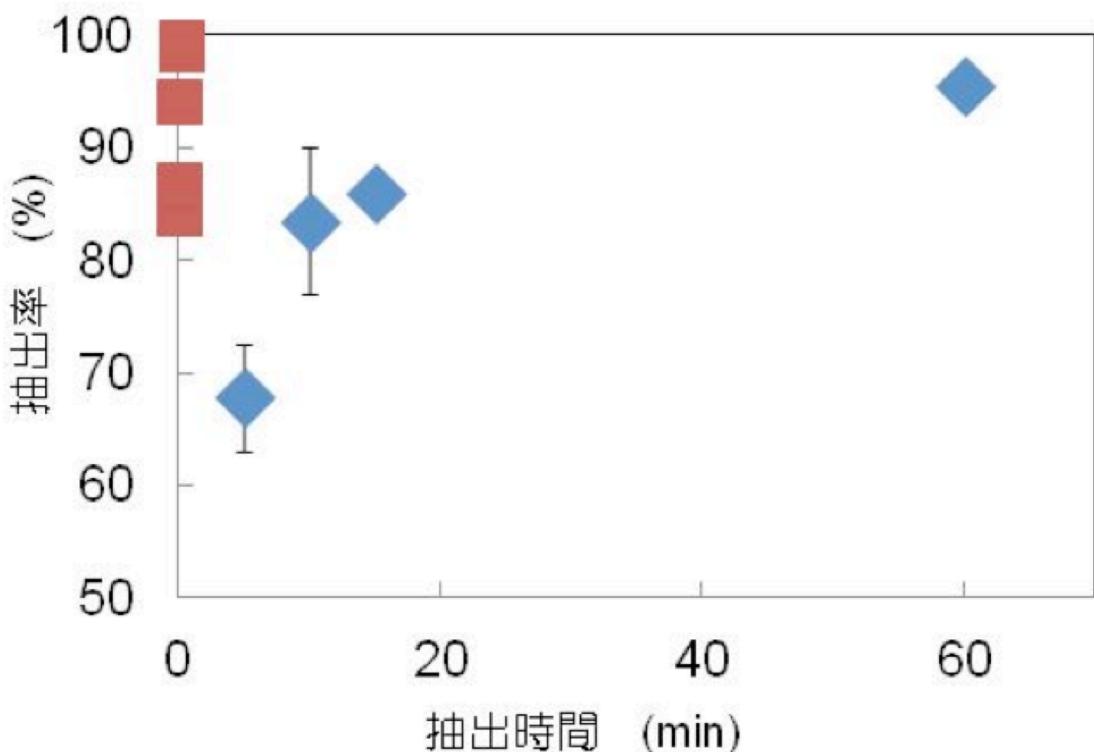


Fig. 5-3 バーサティック 10 を用いた水相からの銀イオンの抽出挙動.
バッチ式抽出 (◆) とマイクロリアクターでの抽出結果 (■) を示す.

次に、逆抽出に与えるマイクロフローシステムの影響を検討するため、上記のマイクロリアクターを用いて逆抽出を行った。マイクロリアクターを用いた逆抽出では、水相と有機相を 10 cm^3 のシリジンに充填し、シリジンポンプを用いて送液を行った。抽出時間は、5 s、10 s で実験を行った。ICP 発光分光分析によって水相中の銀イオン濃度を測定し逆抽出率を算出した。

水相に対して有機相が 3 倍量存在しているため、逆抽出率を算出する上で体積比により補正し、以下の式により逆抽出率を定義した。

比較のためのバッチ法による逆抽出実験は、水相の体積に対して、3 倍の体積の有機相を加え、振とう時間を変化させて実験を行った。振とう時間は 1 時間~12 時間の範囲で行った。抽出後、ICP 発光分光分析によって水相中の銀イオン濃度を測定し、逆抽出率を算出した。

バッチ式及びマイクロリアクターでのバーサティック 10 を用いた有機相から水相への銀イオンの逆抽出結果を Fig. 5-4 に示す。バッチ法では、12 時間の逆抽出によって逆抽出率が 13 % であった。同様の反応をマイクロリアクター中で行うことにより、5 秒の時点で逆抽出率は 24 % であり、バッチ法での逆抽出 12 時間以上の逆抽出率を達成した。さらに、マイクロリアクターを用いた逆抽出では 10 秒の時点で 35 % の逆抽出率を達成した。この結果から、バーサティック 10 の逆抽出をマイクロリアクター中で行うことにより逆抽出速度が向上することが示された。5.2.1 での結果を含めて考えると、バーサティック 10 による銀イオンの正抽出および逆抽出をマイクロリアクター中で行うことで、比界面積の向上と、拡散距離減少の効果により、バッチ法を用いた場合と比べて劇的に反応速度が向上した。また、マイクロリアクターは流通型プロセスであるために、今回行った正抽出および逆抽出を 1 サイクルとして、複数のサイクルを組み合わせることによって多種の金属が混在する系から、金属をそれぞれ効率的に分離回収可能なプロセスを構築可能であると考えられる。

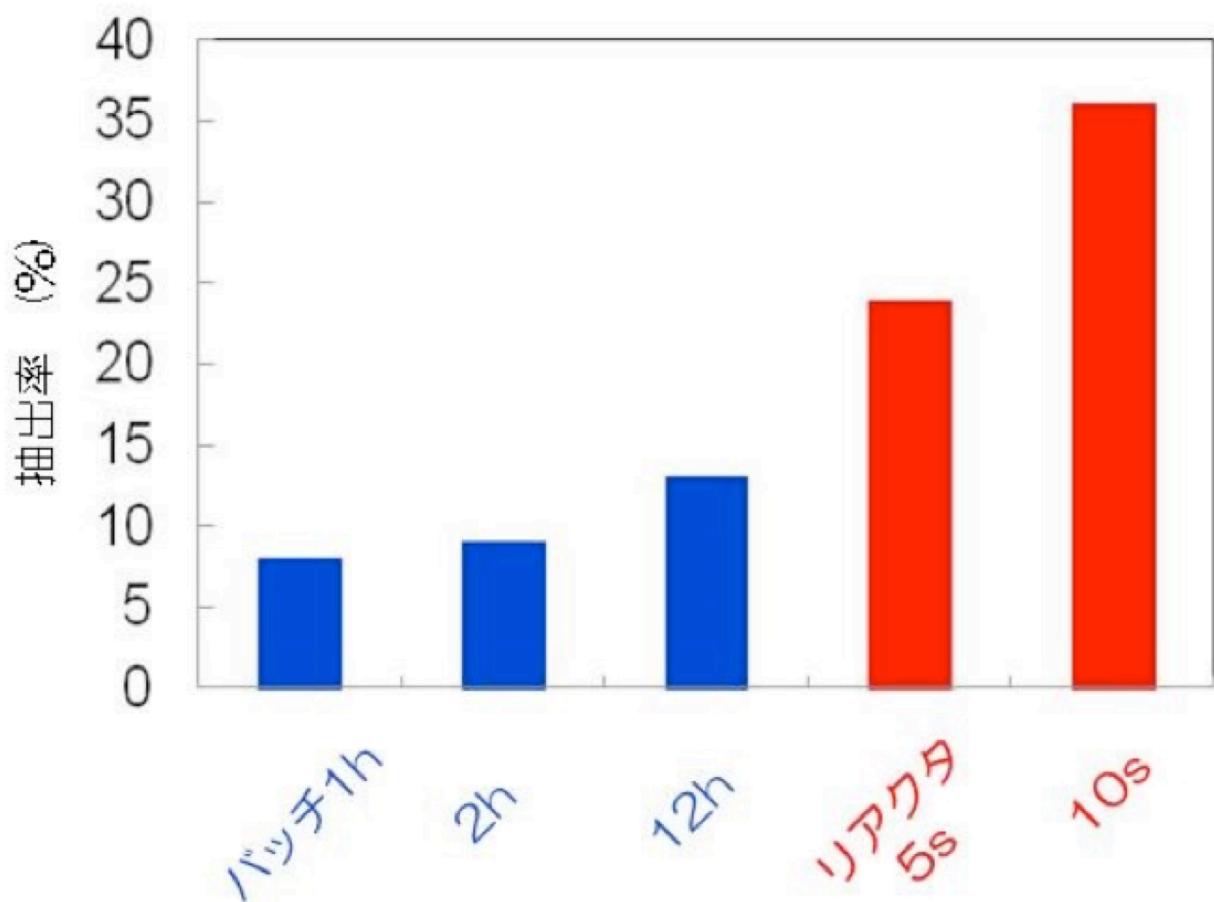


Fig. 5-4 バーサティック 10 を用いた有機相から水相への銀イオンの逆抽出.

次に 2 章の研究により得られた *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による水相からの銀イオンおよびパラジウムイオンの有機相への抽出挙動を解析した。*p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンメチルケトン誘導体による銀イオンの抽出と *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体によるパラジウムイオンの抽出について、マイクロリアクターの影響を評価した。抽出試験はバーサティック 10 の実験と同様に行った。水相と有機相を 10 cm³ のシリンジに充填し、シリンジポンプを用い送液を行った。抽出時間は、4 s～15 s の範囲で行い、ICP 発光分光分析により金属イオン濃度を測定した。抽出率はバーサティック 10 の抽出と同様に以下の式で算出した。

まず、*p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンケトン誘導体による水相から有機相への銀イオンの抽出を行った。Fig. 5-5 に *p*-*t*-オクチルカリックス[4]アレーンメチルケトン誘導体による水相から有機相への銀イオンの抽出挙動を示す。バッチ式の抽出では抽出平衡に達するまでに通常 72 時間かかるが、マイクロリアクターを用いることにより 15 秒で抽出平衡に達することが分かった。これは、マイクロ空間の有する界面積の増大に加えて、拡散長が短くなることが相乗的に影響し、劇的に抽出速度が改善されたと考えられた。したがって、特にこのメチルケトン型抽出試薬はマイクロリアクターを用いる利点があると言える。

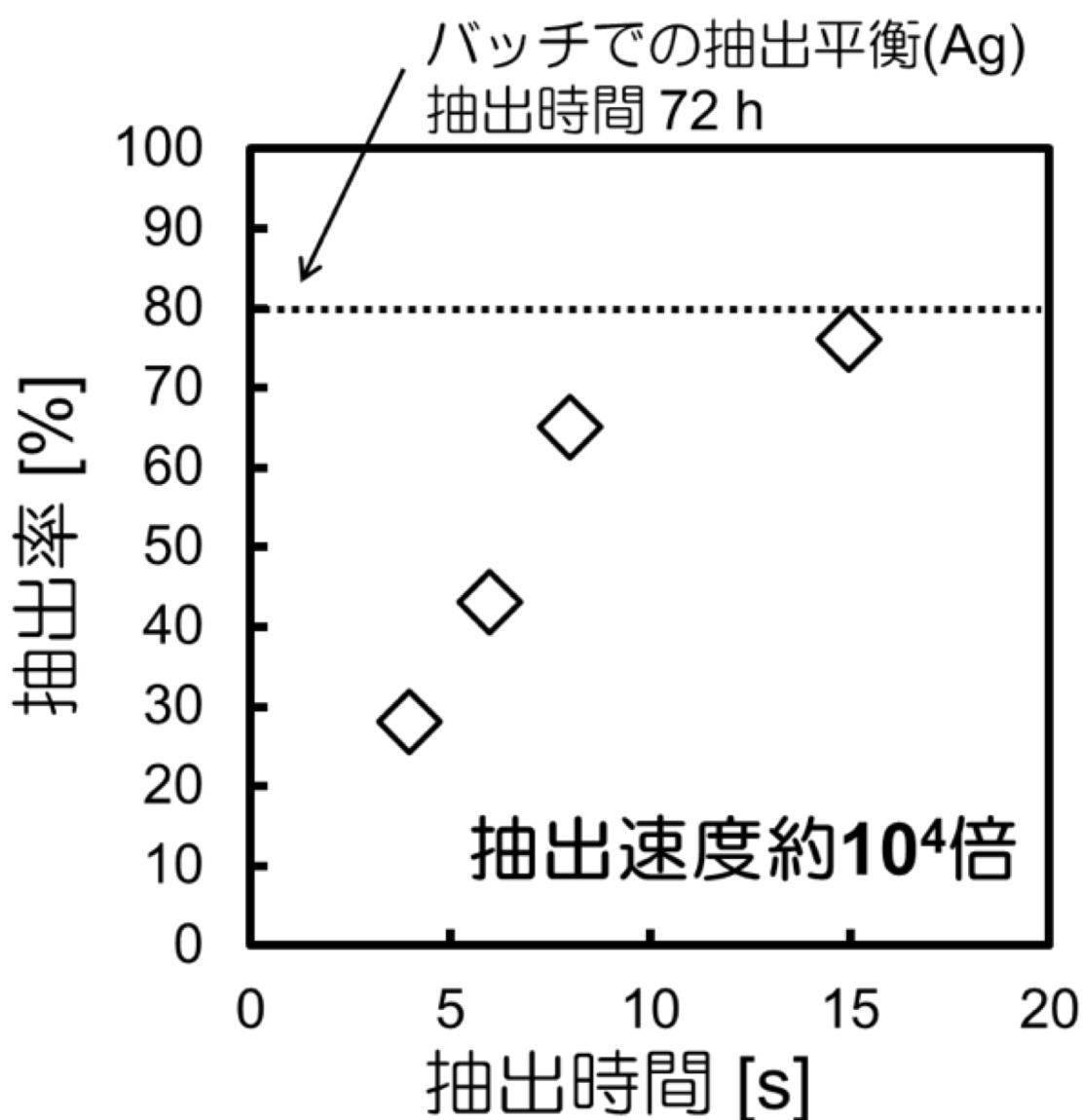


Fig. 5-5 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレーンメチルケトン誘導体による水相から有機相への銀イオンの抽出挙動。

続いて、*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体による2価パラジウムイオンの抽出実験を行った。Fig. 5-6に*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体による水相からの2価パラジウムイオンの抽出挙動を示す。前述の*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーンメチルケトン誘導体の場合と同様、マイクロリアクター中で抽出を行うことにより、バッチ法での場合と比較して抽出速度の向上が見られた。このことも、マイクロ空間の有する界面積の増大に加えて、拡散長が短くなることが相乗的に影響したと考えられる。以上のことから、*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体による2価パラジウムイオンの抽出においても、マイクロリアクターの有効性が示されたと言える。

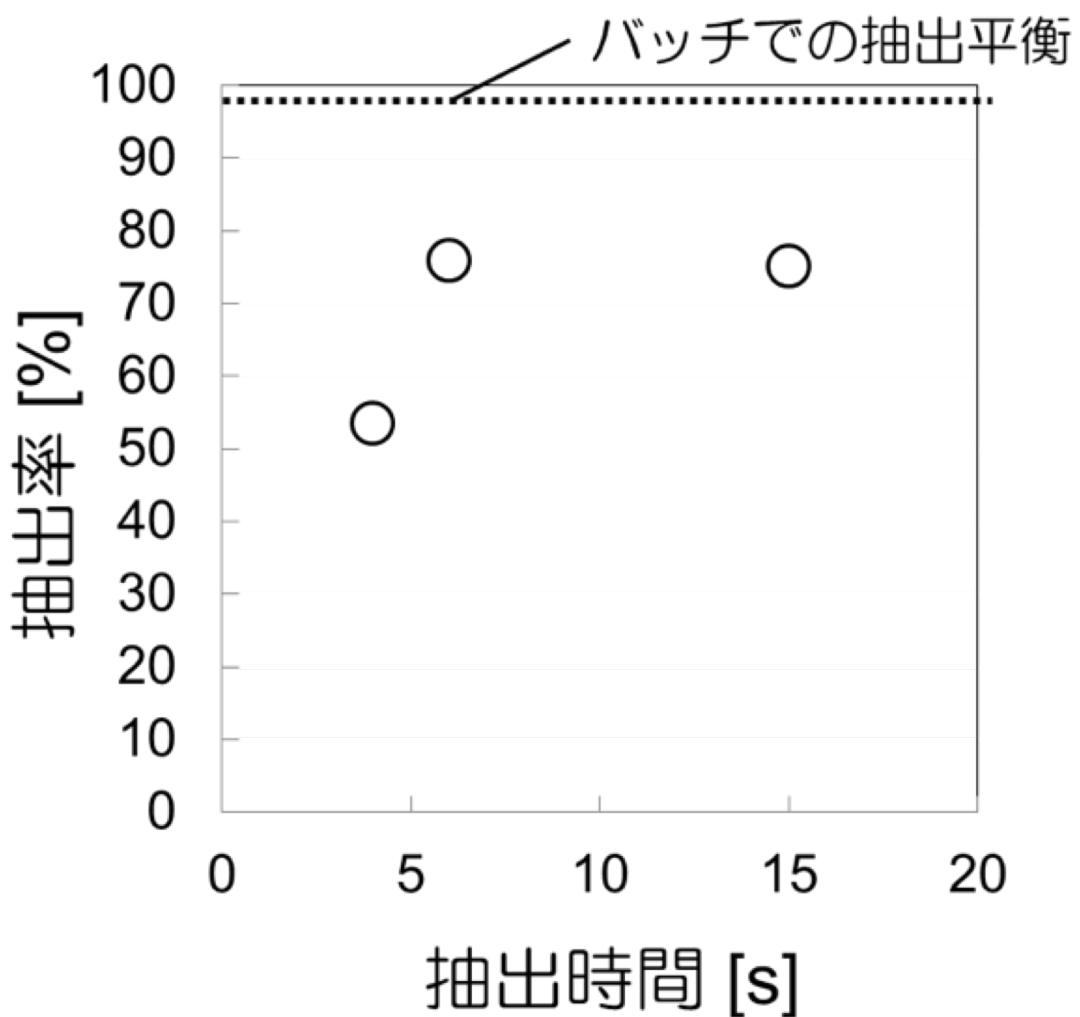


Fig. 5-6 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン-2-ピリジル誘導体による
水相からのパラジウムイオン抽出挙動.

以上のように、本研究により、マイクロリアクターを用いることで、*p*-t-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による希少金属イオンの抽出速度が劇的に改善されることがわかった。また、バーサティック 10 を用いた有機相から水相への逆抽出においても、マイクロリアクターによる抽出挙動の改善の可能性が示された。これらのことから、希少金属の回収にマイクロリアクターは有効なツールとして利用可能と考えられた。しかしながら、本実験で用いたマイクロリアクターの単位時間における処理量は微量で、バーサティック 10 の正抽出においては抽出平衡に達するまでに 8 s を要した。この時の水相の処理量は $0.18 \text{ cm}^3/\text{h}$ となるが、バッチ法でのバーサティック 10 正抽出は 1 時間で抽出平衡に達し、1 度に 3 cm^3 の水相を処理した。実際には、バッチ法における 1 度の処理量はさらに増やせることを考えると、今回の処理量は極微量であるといえる。これをクリアするためには、今回用いた並行 2 相流ではなく、より量的処理が可能となるスラグ流や乳化などのシステムを構築する必要があると考えられた。マイクロリアクターはこのような液滴操作にも優れており、今後さらに効率よく量的処理を可能とする抽出用マイクロリアクターの設計が可能となると考えている。

5.2.2 連続液滴型マイクロリアクターによる単元素回収結果と考察

連続液滴形成マイクロリアクターによる抽出挙動への影響を検討するため、ケトン型 *p-t*-オクチルカリックス[4]アレーン誘導体による水相からの銀イオン抽出試験を行った。比較のためバッチ式での抽出結果と並行2相流型マイクロリアクターでの抽出結果とを比較した。Fig. 5-7に連続液滴形成デバイスを用いた水相からの銀イオンの抽出挙動を示す。今回実験で行った最短の抽出時間(4秒)で抽出平衡へと達し、並行2相流型と比較しても格段に早くなっていることが判明した。これは、連続液滴を用いることによって、液-液界面における比界面積の増加と拡散距離の減少の効果が寄与したためであると考えられた。また、並行二相流のように界面形状を安定させるためにラプラス圧を調整する必要も無く、連続操作が容易であること、また短時間で抽出平衡に達することから、液滴形成部と短い流路があるだけで良いため、集積化による大量処理が可能であると考えられた。

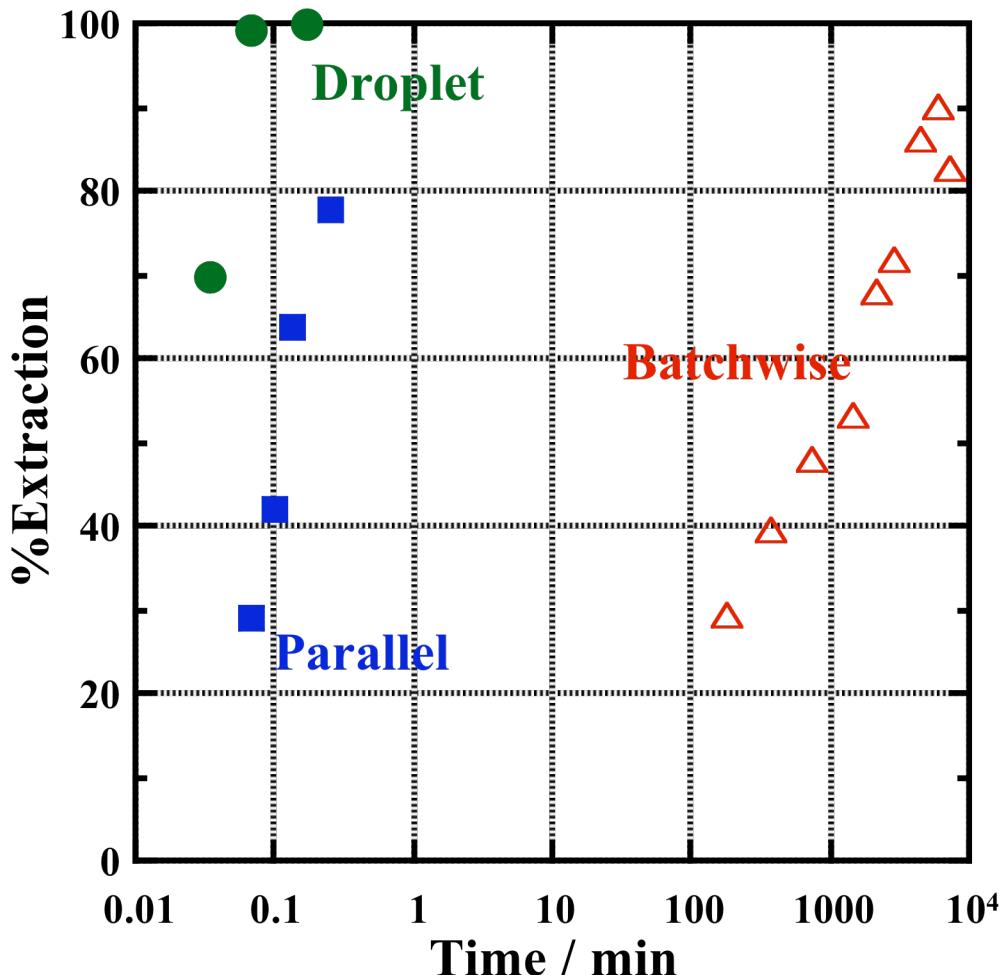


Fig. 5-7 連続液滴形成デバイスを用いた水相からの銀イオンの抽出挙動。
バッチ式抽出 (△)、並行二相流 (■)、連続液滴形成マイクロリアクター (●) .

さらに、有機相と水相の比率を変更して、抽出挙動の解析を行った。Fig. 5-8に連続液滴形成デバイスを用いた銀イオンの抽出率に及ぼす相比回比の影響を示す。その結果、図に示すように両相の相比回比はあまり差異が観られず、影響しないことが分かった。

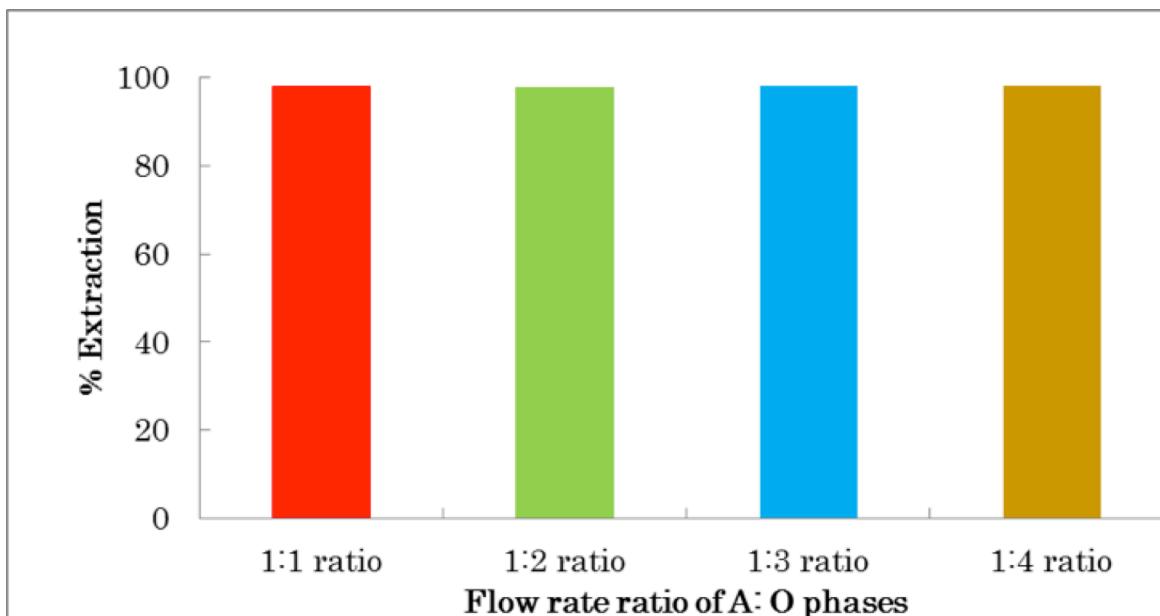


Fig. 5-8 連続液滴形成デバイスを用いた銀イオンの抽出率に及ぼす相比の影響.

リチウムイオンの抽出は、連続液滴形成型マイクロリアクターを作製して行った。リチウムイオンについては、銀やパラジウムと異なり、塩基性の HEPES バッファー (pH9.1) を用いて抽出を行った。抽出剤はトリプロピル-モノ酢酸型 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレン誘導体を用いた。Fig. 5-9 に連続液滴形成デバイス系でのトリプロピル-モノ酢酸誘導体によるリチウムイオンの抽出率に及ぼす抽出時間の影響を示す。その結果、図に示すように 2 秒程度の短時間でも 90%以上の高い回収率でリチウムイオンを抽出可能であることが示された。

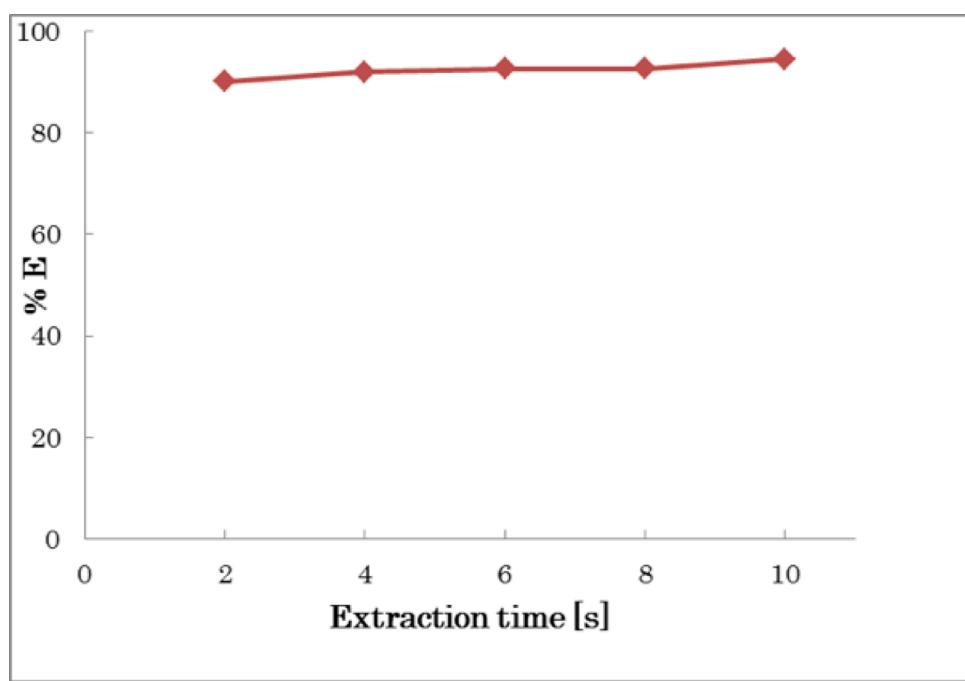


Fig. 5-9 連続液滴形成デバイス系でのトリプロピル-モノ酢酸誘導体による
リチウムイオンの抽出率に及ぼす抽出時間の影響.

リチウムイオン抽出についても、有機相と水相の比率を変化させて抽出挙動を解析した。Fig. 5–10 に連続液滴形成デバイス系でのリチウムイオンの抽出率に及ぼす相比の影響を示す。その結果、わずかではあるが、抽出挙動に変化が見られた。このことから、最適な流量比が存在すると考えられた。

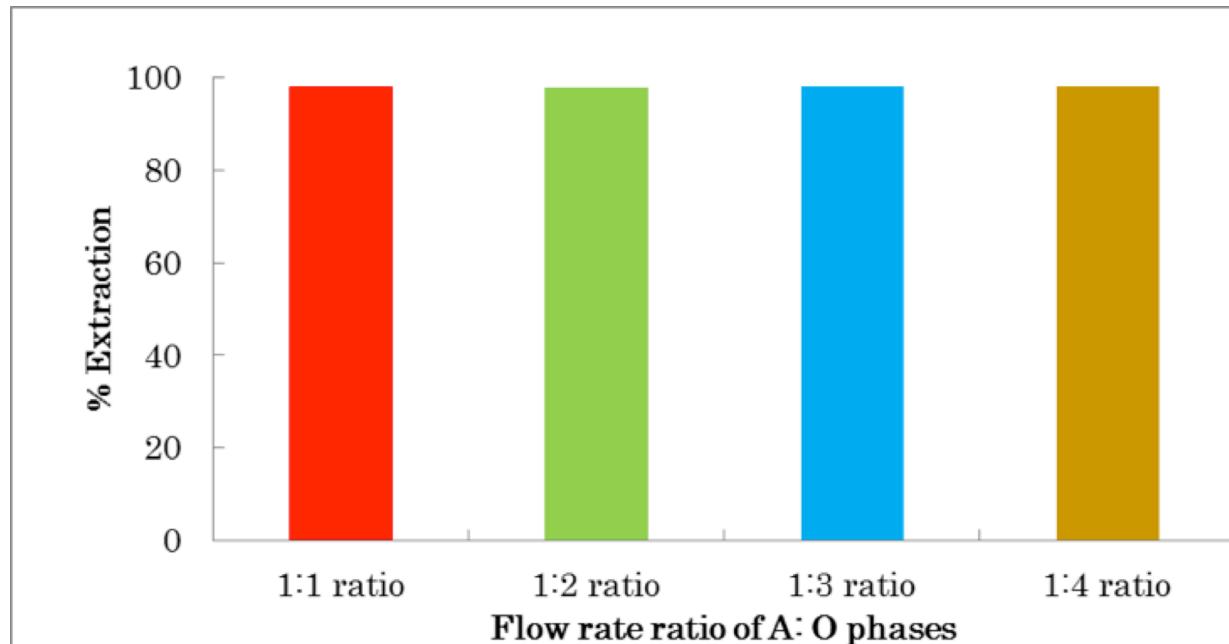


Fig. 5–10 連続液滴形成デバイス系でのリチウムイオンの抽出率に及ぼす相比の影響。

次に、今回開発した連続液滴形成マイクロリアクターの逆抽出への影響を検討した。水相と有機相をそれぞれマイクロリアクターにシリングポンプを用いて送液し、実験を行った。ICP 発光分光分析によって水相中の銀イオン濃度を測定し、逆抽出率を算出した。Fig. 5–11 に連続液滴形成マイクロリアクターを用いた有機相から水相への銀イオンの逆抽出の結果を示す。バッチ法では、12 時間の逆抽出操作による逆抽出率が 13% であった。一方、同様の反応をマイクロリアクター中で行うことにより、80 秒の時点で逆抽出率は 14% に到達し、バッチ法での逆抽出よりも高い逆抽出率を達成した。この結果から、メチルケトン型 *p*-t-オクチルカリックス[4]アレン誘導体の逆抽出をマイクロリアクター中で行うことにより、逆抽出の効率そのものに加え、逆抽出速度が向上することが示された。この結果は初年度に行った並行二相流でバーサティック 10 を用いた結果と同様の傾向であり、マイクロリアクターによる逆抽出は銀イオンの正抽出および逆抽出において、比界面積の向上と、拡散距離減少の効果により、バッチ法を用いた場合と比べて劇的に反応速度が向上すると考えられた。

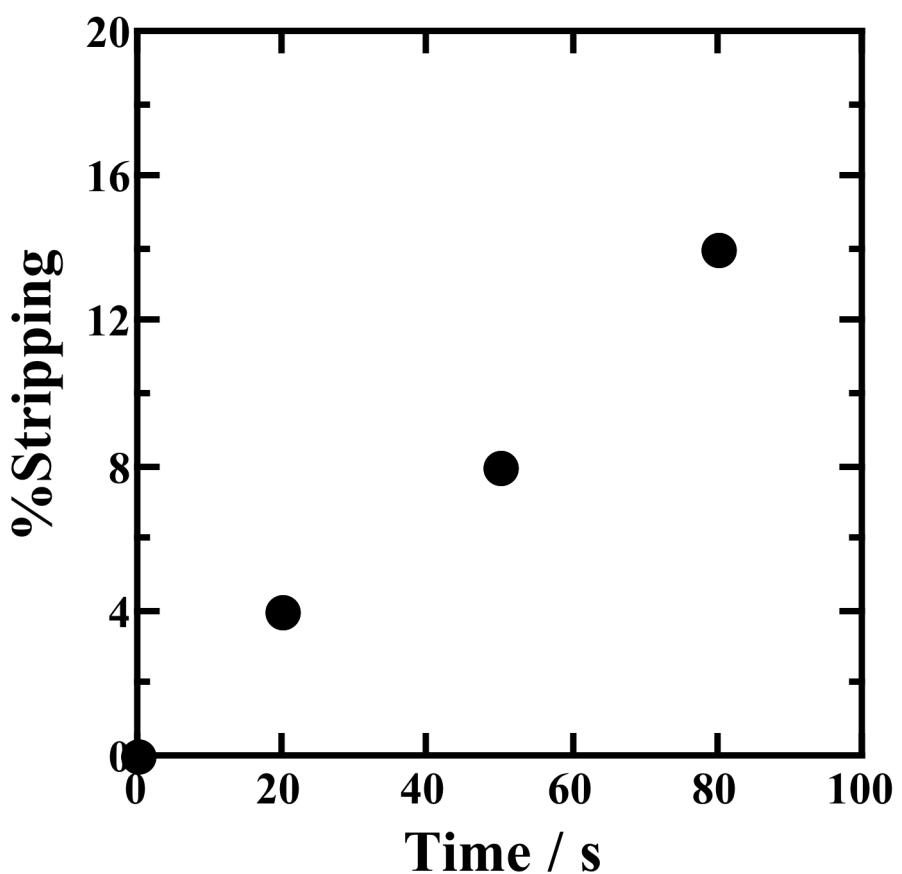


Fig. 5-11 連続液滴形成マイクロリアクターを用いた有機相から水相への銀イオンの逆抽出.

さらに、逆抽出条件について詳細に検討した。Fig. 5-12 に連続液滴形成マイクロリアクター系での 1 M チオシアノ酸アンモニウム水溶液による銀イオンの逆抽出実験の結果を示す。この結果から、1 M のチオシアノ酸アンモニウム水溶液を用いることで 50% 以上の銀イオンを有機溶媒中から回収することができる事が明らかとなった。

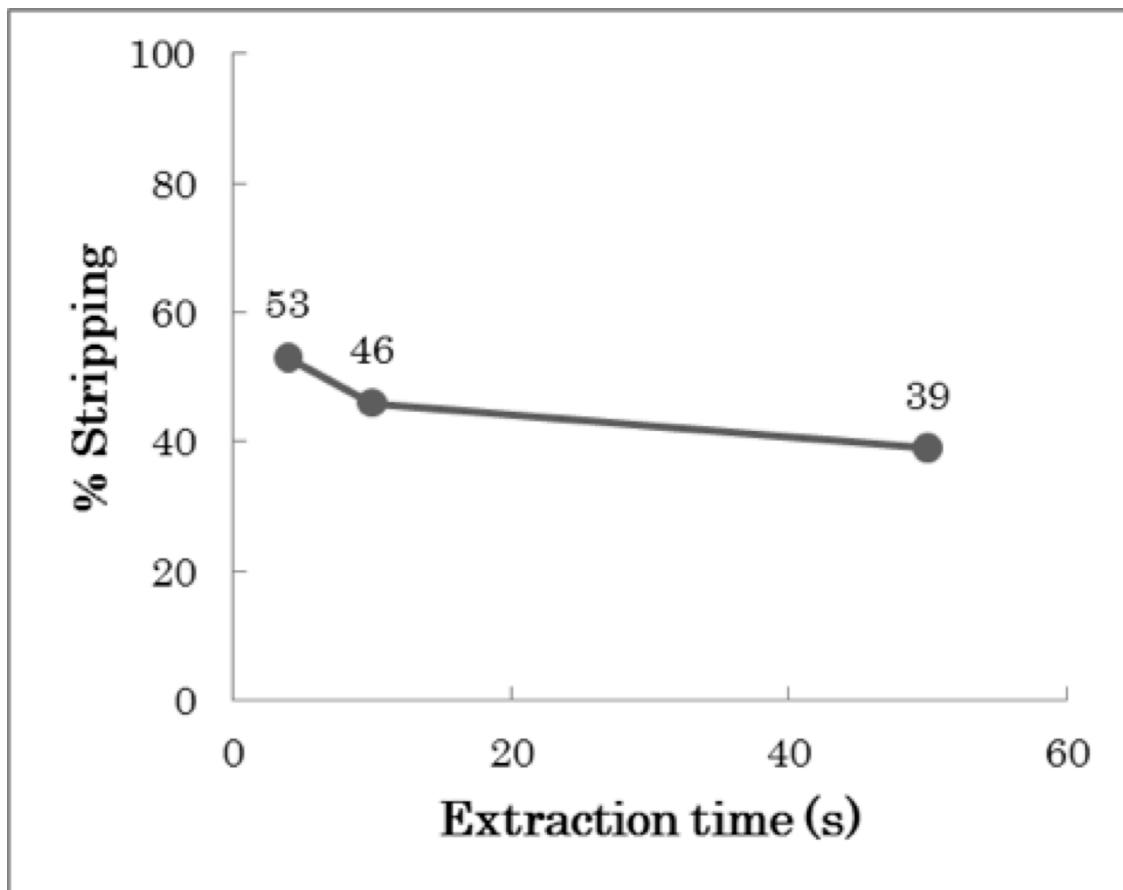


Fig. 5-12 連続液滴形成マイクロリアクター系での 1 M チオシアン酸アンモニウム水溶液による銀イオンの逆抽出.

5.3 結言

本研究より、単元素抽出におけるマイクロリアクターの有用性が示された。特に連続液滴生成デバイスを用いることにより、短時間で効率よく抽出が行えることが示された。また、逆抽出もマイクロリアクターを用いることで効率化できる可能性が示された。今後、今回検討した誘導体のみならず、合成する抽出試薬を含めて液一液界面での吸着挙動などを検討し、バッチ法とマイクロリアクター系の両方の抽出結果と比較することにより、より抽出挙動に明らかとされることが期待できる。

また、マイクロリアクターは流通型プロセスであり、特に連続液滴形成型のマイクロリアクターは操作及び設備が簡便であるために、今回行った正抽出および逆抽出を 1 サイクルとして、複数のサイクルを 1 プロセス中に組み合わせることによって多種の金属イオンが混在する系から、金属イオンをそれぞれ効率的に分離回収可能なプロセスを構築可能であり、また大量処理用のデバイスの設計も可能であると考えられる。

第6章 連続液滴型マイクロリアクターを用いた多元素混合系における相互分離・回収

6.1 研究方法

第5章では、単元素の回収にマイクロリアクターの有効性を示した。このマイクロリアクターの一般的な特徴として、連続フロー式のプロセス設計の容易さがある。そこで本章では、連続液滴型マイクロリアクターを用いた多元素混合系における相互分離・回収について検討した。Fig. 6-1に多元素混合系における貴金属の逐次回収のための連続液滴形成型マイクロリアクターの装置概要図を示す。検討には、多元素の貴金属を逐次回収できるように、図に示すような連続フロー式のプロセスを設計・試作してこれを用いた。

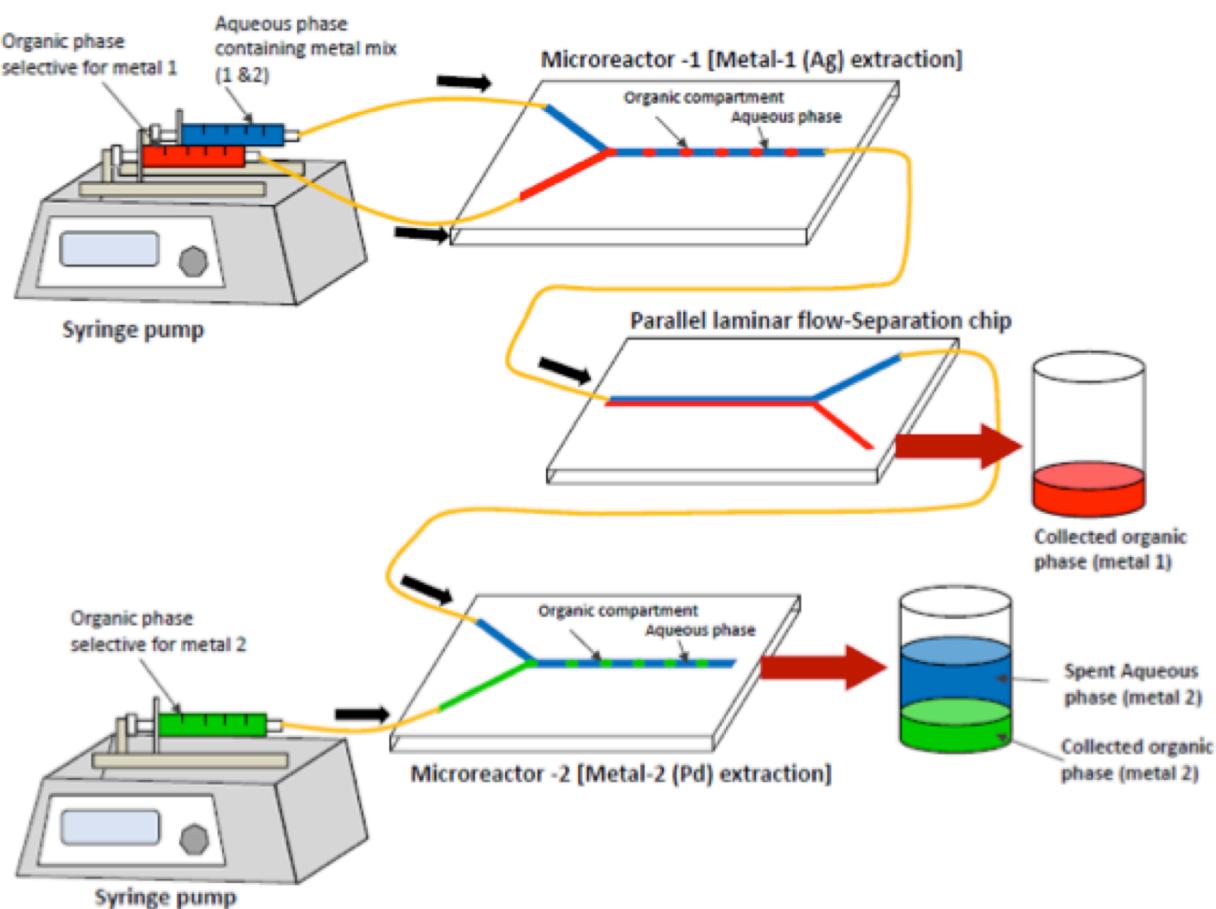


Fig. 6-1 多元素混合系における貴金属の逐次回収のための連続液滴形成型マイクロリアクターの装置概要図.

6.1.1 銀・パラジウム2元素混合系における分離回収操作

モデルの2元素混合系溶液として、0.1 mM AgNO₃, 0.1 mM Pd(NO₃)₂ in 0.1 M HNO₃ 溶液を用いて抽出試験を行った。Fig. 6.1 に示す連続フロー式のマイクロデバイスを作製し、各ステップの抽出率・回収率を ICP 発光分析法で評価した。実際に用いたデバイスの写真を Fig. 6-2 に示す。

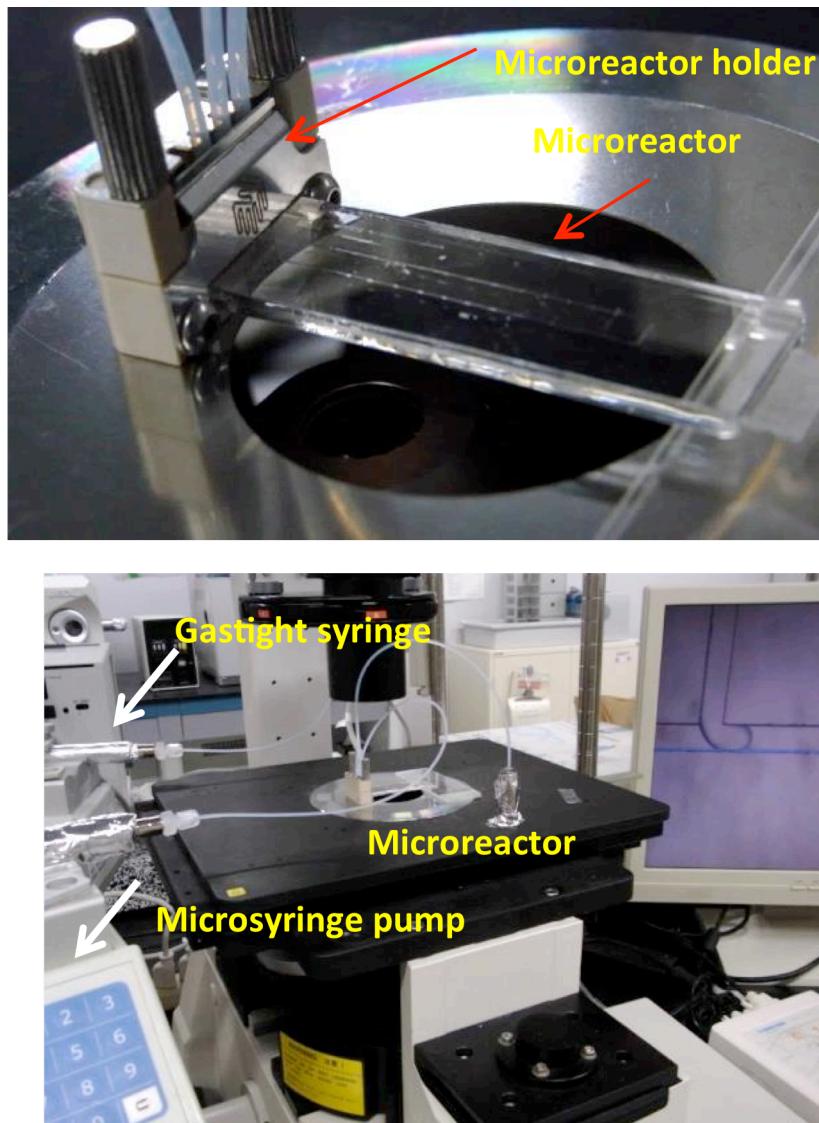


Fig. 6-2 多元素混合系における貴金属の逐次回収のための連続液滴形成型マイクロリアクターデバイスの写真。

6.1.2 マイクロリアクターを用いる実廃液からの貴金属分離回収操作

企業より提供いただいた歯科医院からの金属廃液をモデルとして用い、開発したシステムによる多元素分離回収を試みた。銀→パラジウム→白金の順での回収をそれぞれ ^tOct[4]CH₂COCH₃ 型、^tOct[4]CH₂²Qu 型、^tOct[4]CH₂COPh もしくは ^tOct[4]CH₂²Py 型のカリックスアレーンを用いて試みた。抽出された金属の水相への回収はチオ尿素もしくはチオシアン酸アンモニウム水溶液を用いて行った。操作は滞留時間を4秒に統一して行った。回収率は ICP 発光分析を用いて算出した。比較として、マクロスケールでの抽出試験も行った。

6.2 結果と考察

6.2.1 銀・パラジウム2元素混合系における分離回収結果と考察

まず、マイクロリアクターを用いた銀及びパラジウムの抽出試験を行った。滞留時間を変化させて抽出挙動の解析を行った結果をFig. 6-3に示す。

図に示すように銀の抽出挙動がこれまでの結果よりかなり悪かった。これはロットの違うカリクスアレーンを用いたためと考えられた。また、パラジウムの抽出挙動についても、取り切れなかった銀イオンの影響で抽出率が悪かったと考えられた。このことから、ロットを変えた抽出剤を用いて再度試験する必要があると考えられた。

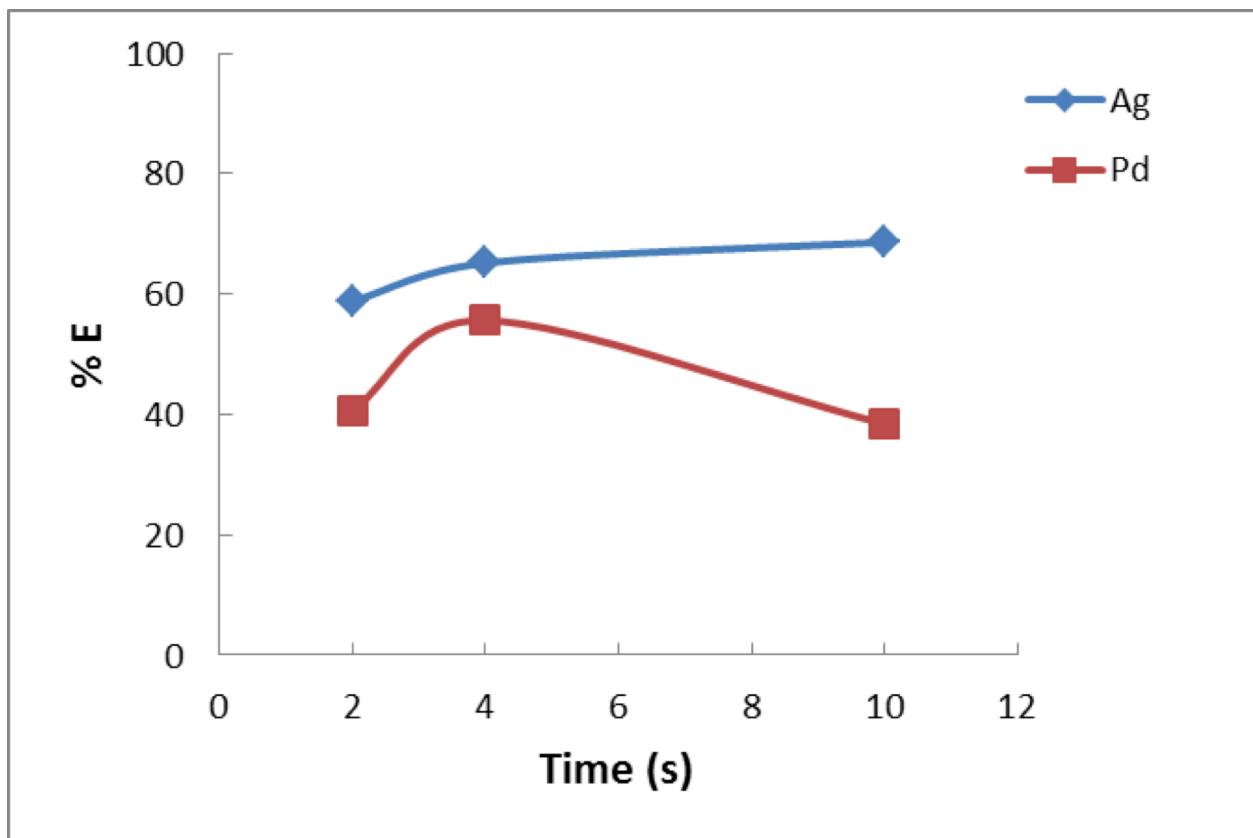


Fig. 6-3 マイクロリアクターを用いた2元素混合系における分離挙動.

次に、抽出後の有機相から水相への逆抽出による回収試験を試みた。逆抽出剤として、チオ尿素を用いた。滞留時間は4秒に合わせて行った。その結果をFig. 6-4に示す。

いずれの元素も、逆抽出できたが、満足のいく回収率ではなかった。このことは、チオ尿素での逆抽出が今ひとつ良くない可能性が考えられた。今後、イソチオシアニ酸アンモニウム等、他の抽出剤の仕様も検討するべきと考えられた。

以上、試薬のロットによる抽出能の差は見られたものの、連続操作による銀・パラジウム2元素混合系の分離がマイクロリアクターで可能である事が示された。

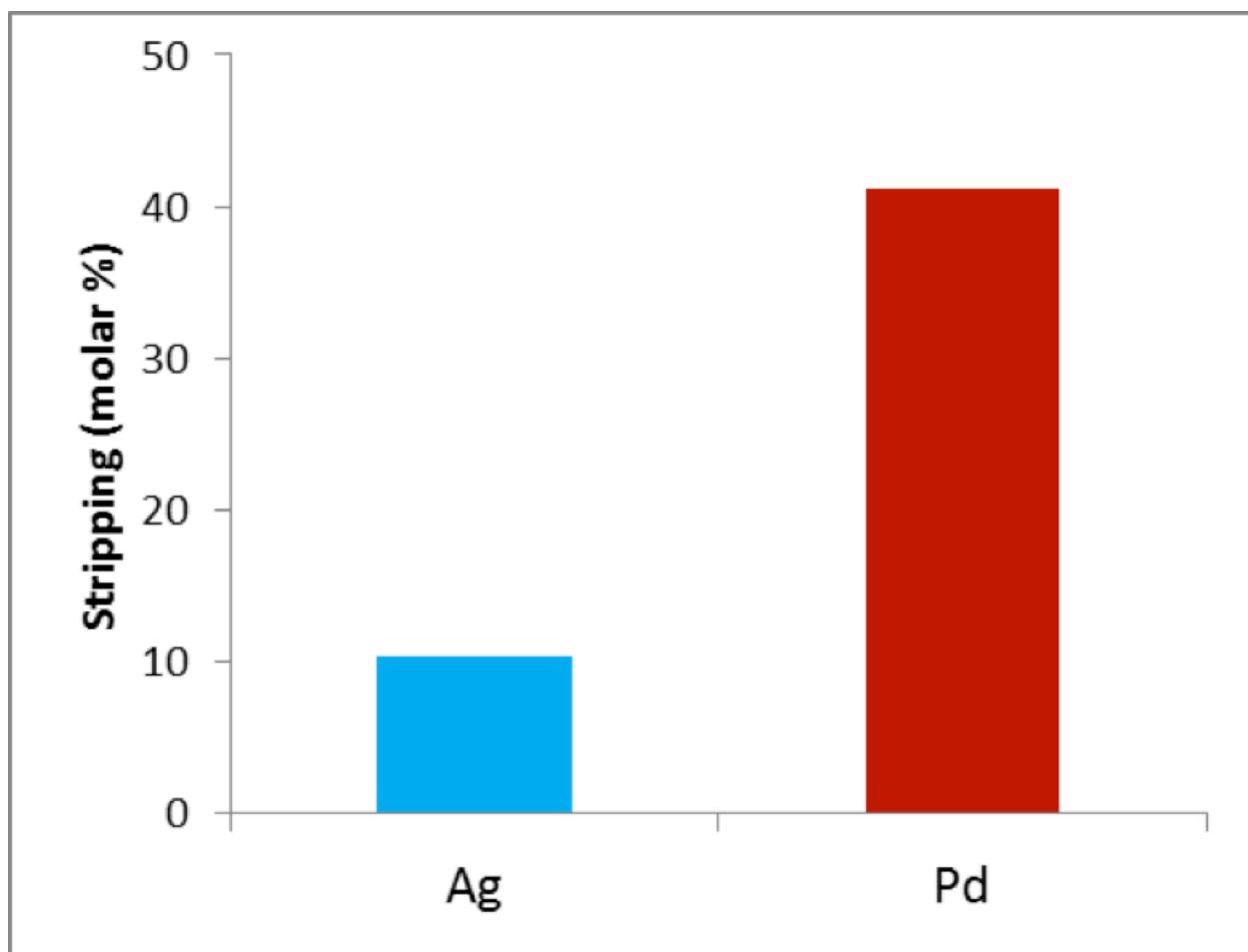


Fig. 6-4 マイクロリアクターを用いた逆抽出試験.

6.2.2 マイクロリアクターを用いる実廃液からの貴金属分離回収操作の結果と考察

Fig. 3-8 に示すように、マクロスケールでの分離では、銀の抽出では1回目は62%であったが、同様の操作を二回繰り返すことにより、97%を抽出できた。しかしながら、抽出した銀の回収操作では7.5%と極端に低い回収率であった。2段目のパラジウムの抽出では、1回目・2回目ともに95%程度で抽出率が変わらず、1回目の操作で抽出が完了していると考えられた。また、チオ尿素を用いた回収操作でも95%の高い回収率を得た。3段目の白金の抽出では91%と高い抽出率であった。一方で、抽出した白金のチオ尿素による回収は12%と課題の残るものであった。

これに対して、開発したマイクロリアクターでの分離を試みた。滞留時間は4秒で統一して操作を行った。まず、一段の操作でどの程度回収できるかを検証するために連続して操作を行った。その結果を Fig. 6-5 に示す。まず、銀の抽出では9.9%予想外に低い抽出量であった。これは6.1で行った2元素混合系同様に試薬のロットによる違いが考えられた。しかしながら、抽出した銀の回収操作では31%とマクロスケールよりも高い回収率であった。従来よりマイクロリアクターでの逆抽出はマクロスケールよりも高効率であったことから、この結果は想定内であった。

2段目にパラジウムの抽出を行った。銀の抽出後の検体を用いて抽出を行った。その結果、34%程度の低い抽出率であった。また、チオ尿素を用いた回収操作では92%の高い回収率を得た。

3段目に白金の抽出を行った。白金の抽出は1.7%と極めて低い抽出率であった。このことから、各段階の操作は4秒では時間が不足していることが予想された。また、白金の抽出率が極端に低いのは、残存する銀の影響と考えられた。

しかしながら、以上の結果から、実検体を用いた多段の連続抽出・回収操作が可能である事が示された。

Commercial metal waste for metal ion extractions

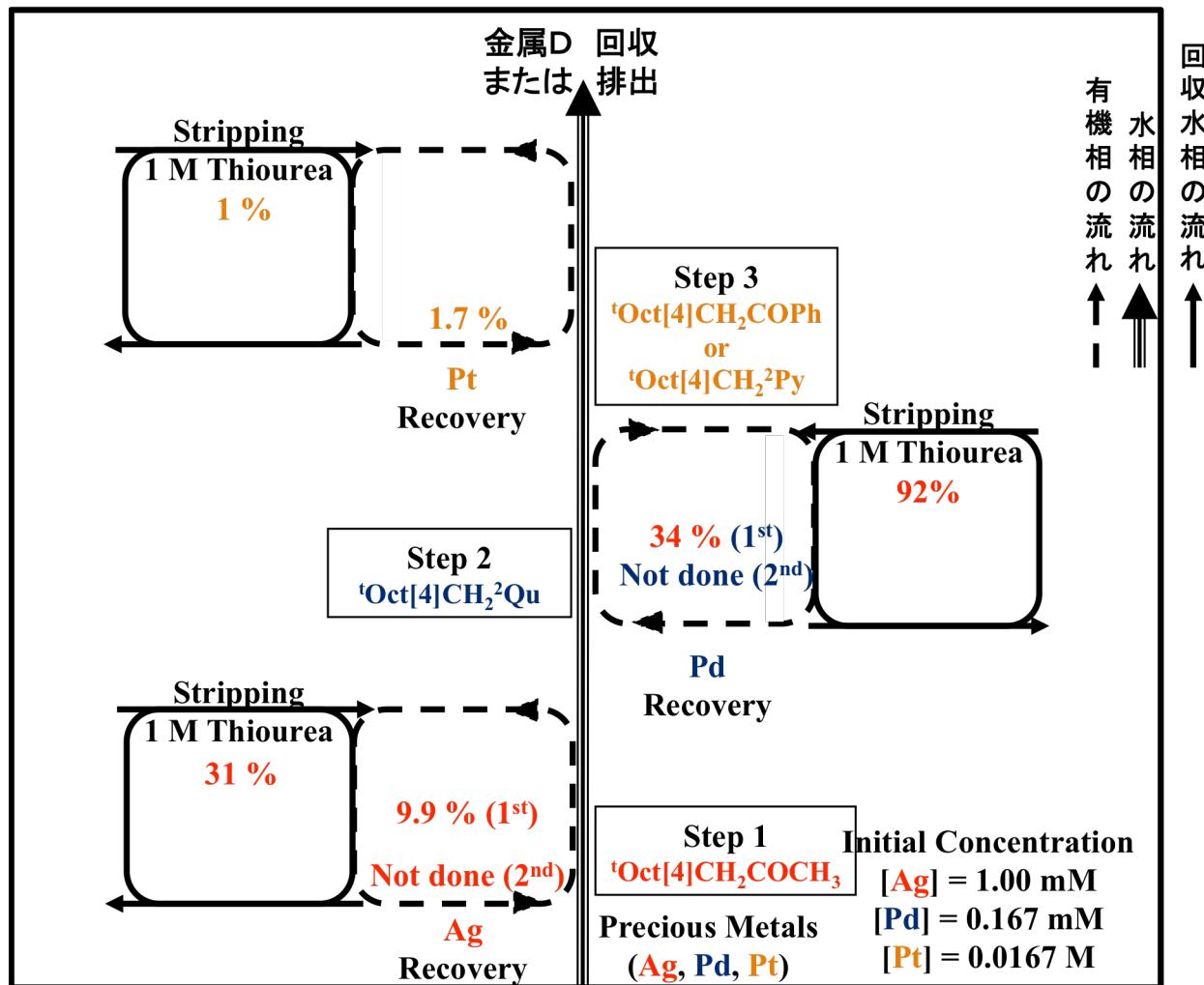


Fig. 6-5 マイクロリアクターを用いた連続抽出・分離操作。

そこで、銀の抽出操作を三回繰り返して、同様の操作を行った。その結果をFig. 6-6に示す。銀の抽出はわずかに改善されたが、3割くらいが依然残ることとなった。このことが続くパラジウム(41%)、白金(7.4%)の低い抽出率をもたらしていると考えられた。一方で、水相への回収は、測定できなかった白金を除き、比較的高い回収率が得られた。このことから抽出剤のロット問題が改善されれば、連続での高効率抽出が可能になると考えられた。また、白金については最終のチオ

尿素による逆抽出で、ICPによる測定値が想定濃度を上回る結果となった。現在、原因が特定できていないが、正抽出の値も低いことから何らかの共存元素の干渉があると考えられる。この点で、さらに白金に対する高選択的な抽出試薬の開発も望まれる。

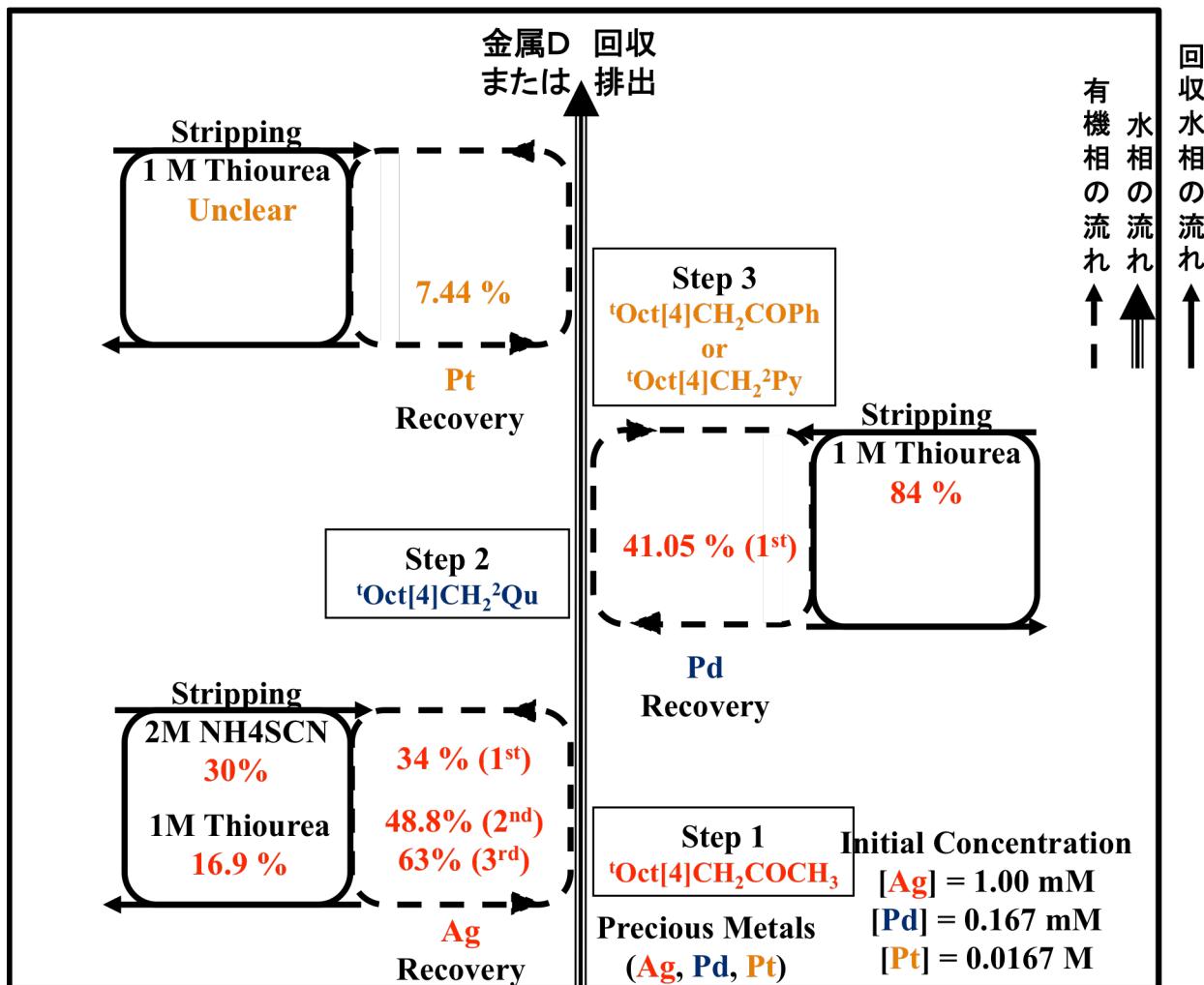


Fig. 6-6 マイクロリアクターを用いた連続抽出・分離操作.

以上、銀・パラジウム2元素混合系同様に試薬のロットの問題はあるものの、抽出条件の十分な最適化がなされれば、マイクロリアクターシステムを用いた連続抽出・分離操作が実検体でも可能であることが示された。

6.3 結言

以上、本章では銀・パラジウム2元素混合系および実廃液からの貴金属分離回収を試みた。試薬のロットによる抽出率の低下があったが、連続抽出・分離操作が可能である事が示された。今後更なるデバイスの最適化とロット間のばらつきがなくなれば、高効率の連続抽出・分離操作を可能とするマイクロリアクターシステムの構築が可能である。

第7章 結論

p-t-オクチルカリックス[4]アレンを基体とするコーンコンフォメーション型の8つの誘導体を成功裏に合成した。バッチ試験の結果から、各誘導体の貴金属に対する選択性が明らかとなり、この情報に基づいて、実廃液からの逐次的貴金属の回収が行われた。逆抽出に課題が残されたが、用いた抽出試薬は特定元素に選択性があり、逐次回収処理の可能性を引き出すことができた。

抽出速度実験と界面張力測定から、抽出速度は界面張力、すなわち界面への吸着性が大きく寄与し、これは *p-t*-オクチルカリックス[4]アレン誘導体の構造（官能基）の相違に大きく依存することが明らかとなった。

単元素回収のための高効率マイクロリアクターとして、連続液滴形成型マイクロリアクターを設計・作製し、カリックスアレン誘導体による銀の抽出を検討し、バッチ実験はおろか初期の並行2相流型マイクロリアクターよりも抽出速度が加速されることを明らかとした。また、当該マイクロリアクターを用いた逆抽出試験でもほとんど進行しない抽出反応がマイクロリアクターでは加速できる可能性が示された。また、マイクロリアクターを用いた実廃液からの逐次的貴金属の回収が行われた。依然、改善の余地があり最適化は必要であるが、基礎実験として、マイクロリアクターを用いた実廃液からの逐次的貴金属の回収が可能であることが示された。

第8章 研究発表

8.1 論文発表（英文概要の後ろに別刷り添付）

1. M. Maeki, Y. Hatanaka, M. Miyazaki and K. Ohto, “Effective solvent extraction of metal ions with calixarene derivatives by using multiphase parallel flow”, Proceedings of Microfluidics 2012, mFLU12-63 (2012).
2. Y. Hatanaka, M. Maeki, K. Yamashita, M. Miyazaki and K. Ohto, “Effective solvent extraction of silver and palladium ions with calixarene derivatives by using parallel multiphase microflows”, Proceedings of the 25th International Symposium on Chemical Engineering, PC-08 (2012) .
3. 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).
4. M. Maeki, Y. Hatanaka, K. Yamashita, M. Miyazaki, K. Ohto, “Solvent Extraction Behavior of Metal Ions with Calixarene Derivatives by Using a Microreactor”, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **21(1)**, 77-82 (2014).
5. K. Ohto, J.-Y. Kim, S. Morisada, M. Maeki, K. Yamashita, M. Miyazaki, “Microreactor Extraction System with Macrocyclic Host Compounds for Rare Metal Recovery”, *Int. J. Soc. Mat. Eng. Res.* , **20(1)**, 92-96 (2014).
6. J.-Y. Kim, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, “Effect of Interfacial Activity on Silver Extraction Rate with Calix[4]arene Derivatives in Nitrate Media”, *J. Ion Exch.*, **25(4)**, 136-140.
7. H. Sadamatsu, T. Yoneyama, H. Kawakita, K. Ohto, “Allosteric coextraction of sodium and metal ions with calix[4]arene derivatives 3, Role of disubstituted coordinatevely-inert propyl groups in size-discriminating extraction of alkali metal ions with propyl-acetic acid crossed derivative of calix[4]arene”, *Solvent Extr. Ion Exch.*, on line, DOI:10.1080/07366299.2015.1008282.
8. M. Maeki, J.-Y. Kim, M. Miyazaki, K. Ohto, “Application of Microreactor System in Solvent Extraction of Metal Ion with Calixarene Derivatives”, Proc. ISEC, 711-715 (2014).
9. J.-Y. Kim, S. Morisada, H. Kawakita, K. Ohto, Y. Kim, Relationship between chemical structure and extraction efficiency toward palladium with ketonic derivatives of p-tert-octylcalix[4]arene in nitric acid media, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, on line (2015). DOI: 10.1007/s10847-014-0467-6

8.2 学会等発表

1. 化学工学会第43回秋季大会、2012.9.21、東北大学川内北キャンパス、畠中 雄太、真栄城 正寿、山下 健一、宮崎 真佐也、大渡 啓介、I306 マイクロリアクタでの大環状ホスト化合物による金属イオン抽出挙動の解析
2. 2012年日本化学会西日本大会、2012.11.09、佐賀大学、畠中雄太、真栄城正寿、山下 健一、宮崎真佐也、 大渡啓介、マイクロリアクタを利用したカリックスアレーン誘導体による高効率希少金属分離
3. 第30回溶媒抽出討論会、2012.11.16、石川県文教会館、大渡啓介、宮崎真佐也、山下健一、畠中雄太、真栄城 正寿、B-02 マイクロリアクターを用いたカリックスアレーン誘導体による金属イオンの抽出
4. 3rd European Conference on Microfluidics (microfluidics 2012), 2012.12.04, European Laboratory of Molecular Biology (EMBL) in Heidelberg, M. Maeki, Y. Hatanaka, M. Miyazaki and K. Ohto, “[63] Effective solvent extraction of metal ions with calixarene derivatives

- by using multiphase parallel flow”.
- 5. 第25回化学工学に関する国際シンポジウム、2012.12.15、畠中雄太、真城栄正寿、山下 健一、宮崎真佐也、大渡啓介、Effective solvent extraction of silver and palladium ions with calixarene derivatives by using parallel multiphase microflows
 - 6. 2nd International conference on methods and materials for separation processes SEPARATION SCIENCE - THEORY AND PRACTICE 2013 、2013.6.10、K.Ohto, J.-Y. Kim, S.Morisada, M.Miyazaki, K.Yamashita, Y.Hatanaka, M.Maeki、AVAILABILITY OF MICROREACTOR EXTRACTION SYSTEM INCORPORATING CALIXARENE DERIVATIVES FOR RARE METAL SEPARATION
 - 7. 2nd International conference on methods and materials for separation processes SEPARATION SCIENCE - THEORY AND PRACTICE 2013 、2013.6.10、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
 - 8. 12th International Conference on Calixarenes (Calix 2013) 、2013.7.15、K.Ohto, J.-Y. Kim, Y.Hatanaka, M.Maeki, K.Yamashita, M.Miyazaki 、Metal Extraction with Calix[4]arene Derivatives by Using Microreactor System
 - 9. 2013 Joint of Japan/Taiwan/Korea Chemical Engineering Conference、2013.11.9、熊本市民会館崇城大学ホール、Keisuke Ohto, JeeYoung Kim, Masatoshi Maeki, Kenichi Yamashita, Masaya Miyazaki、OA-4、Application of Microreactor System for Precious Metal Extraction with Calix[4]arene derivatives
 - 10. ICMR 2013(7th International Conference on Materials Engineering for Resources) 、2013.11.21、秋田ビューホテル、K.Ohto, JeeYoung Kim, Shintaro Morisada, Masatoshi Maeki, Kenichi Yamashita, Masaya Miyazaki、B5-2 Microreactor extraction system with macrocyclic host compounds for rare metal recovery (招待講演)
 - 11. Seminar at Universitas Gadjah Mada、2013.12.20、ガジャマダ大学（インドネシア・ジョグジャカルタ）、K.Ohto、Topic 2 Extractive Recovery of Rare Metals by Using Microreactor System with Macrocyclic Host Compounds (招待講演)
 - 12. The 4th Saga University-Liaoning University Joint Seminar、2014.3.6、Saga University、Jee Young Kim, Shintaro Morisada, Keisuke Ohto、P-11 Extractive separation of precious metals with calix[4]arene derivatives and interfacial activity in liquid-liquid extraction system
 - 13. 化学工学会 第79年会、2014.3.19、岐阜大学、大渡啓介、キム ジーヨン、森貞真太郎、真栄城正寿、宮崎真佐也、H313 カリックス[4]アレーン誘導体をマイクロリアクター系に適用した金属抽出
 - 14. 13th International Conference on Microreaction Technology (IMRET13). 2014.06.24, Budapest, Hungary, M. Maeki, J.Y. Kim, M. Miyazaki, K. Ohto Effective recovery of metal ion with calixarene derivatives by using microreactor system.
 - 15. The 6th ISNSC (International Symposium on Nano & Supramolecular Chemistry、2014.8.12、Udayana University、Bali、K.Ohto, JeeYoung Kim, S. Morisada, H. Kawakita, M. Maeki, S. R. Rao, M. Miyazaki、Microreactor System for Selective Extraction of Rare Metals by Using Calix[4]arene Derivatives
 - 16. RSC Tokyo International Conference, 2014.09.04, 幕張メッセ, R. Rao Sathuluri, M. Maeki, J-Y Kim, Y. Ueda, K. Ohto, M. Miyazaki, An efficient and continuous extraction of metal ions by using droplet-based microreactor
 - 17. 17. ISEC2014 (20th International Solvent Extraction Conference 2014) 2014.9.10 、Conference Center Würzburg (CCW), Germany, M. Maeki, J.-Y. Kim, M. Miyazaki, K. Ohto, Application of Microreactor System in Solvent Extraction of Metal Ion with Calixarene Derivatives

18. ISEC2014 (20th International Solvent Extraction Conference 2014) 2014. 9. 10、Conference Center Würzburg (CCW) · Germany Keisuke Ohto, Hirotoshi Sadamatsu, Shintaro Morisada, Hidetaka Kawakita、Lithium Discriminating Extraction with Tripropyl-Monoacetic Acid Derivative of Calix[4]arene
19. 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・ビプロブ・クマール、森貞真太郎、川喜田英孝、P122 トリアルキルー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
20. 化学工学会第 46 回秋季大会、2014. 9. 19、九大伊都キャンパス、真栄城 正寿、金 芝瑛、上田 祐生、大渡 啓介、宮崎 真佐也、H305 微小液滴を用いたカリックスアレーン誘導体による金属抽出システムの構築
21. 化学とマイクロ・ナノシステム学会第30回研究会、2014. 10. 02、北海道大学, Sathuluri. R. Rao、真栄城正寿、JeeYoung Kim 、上田祐生、大渡啓介、渡慶次学、宮崎真佐也、マイクロリアクタを用いたカリックスアレーン誘導体による希少金属分離プロセスの最適化
22. ICIE 2014 (International Conference of Ion Exchange)、2014. 11. 9-12、沖縄コンベンションセンター、Keisuke Ohto, JeeYoung Kim, Shintaro Morisada, Hidetaka Kawakita, Masatoshi Meki, and Masaya Miyazaki, Precious Metal Extraction with calix[4]arene derivatives by Using Microreactors
23. ICIE 2014 (International Conference of Ion Exchange)、2014. 11. 9-12、沖縄コンベンションセンター、JeeYoung Kim, Shintaro Morisada, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, Effect of Interfacial Activity on Silver Extraction Rate with Calix[4]arene Derivatives in Nitrate Media
24. The 27th International Symposium on Chemical Engineering (ISChE 2014), 2014. 12. 6, Putra World Trade Center, Kuala Lumpur, Malaysia, Jee Young Kim, Shintaro Morisada, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, OH-15, Investigation of the Correlationship between Ag(I) Extraction Rate and Interfacial Activity with Various Types of Calix[4]arene Derivatives in Nitric Acid Media"
25. 第33回溶媒抽出討論会、2014. 12. 11-12、ホテルプラザ神戸、大渡啓介、定松浩俊、ビスワス・ビプロブ・クマール、森貞真太郎、川喜田英孝、B-03、トリアルキルー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

8.3 「国民との科学・技術対話」の実施

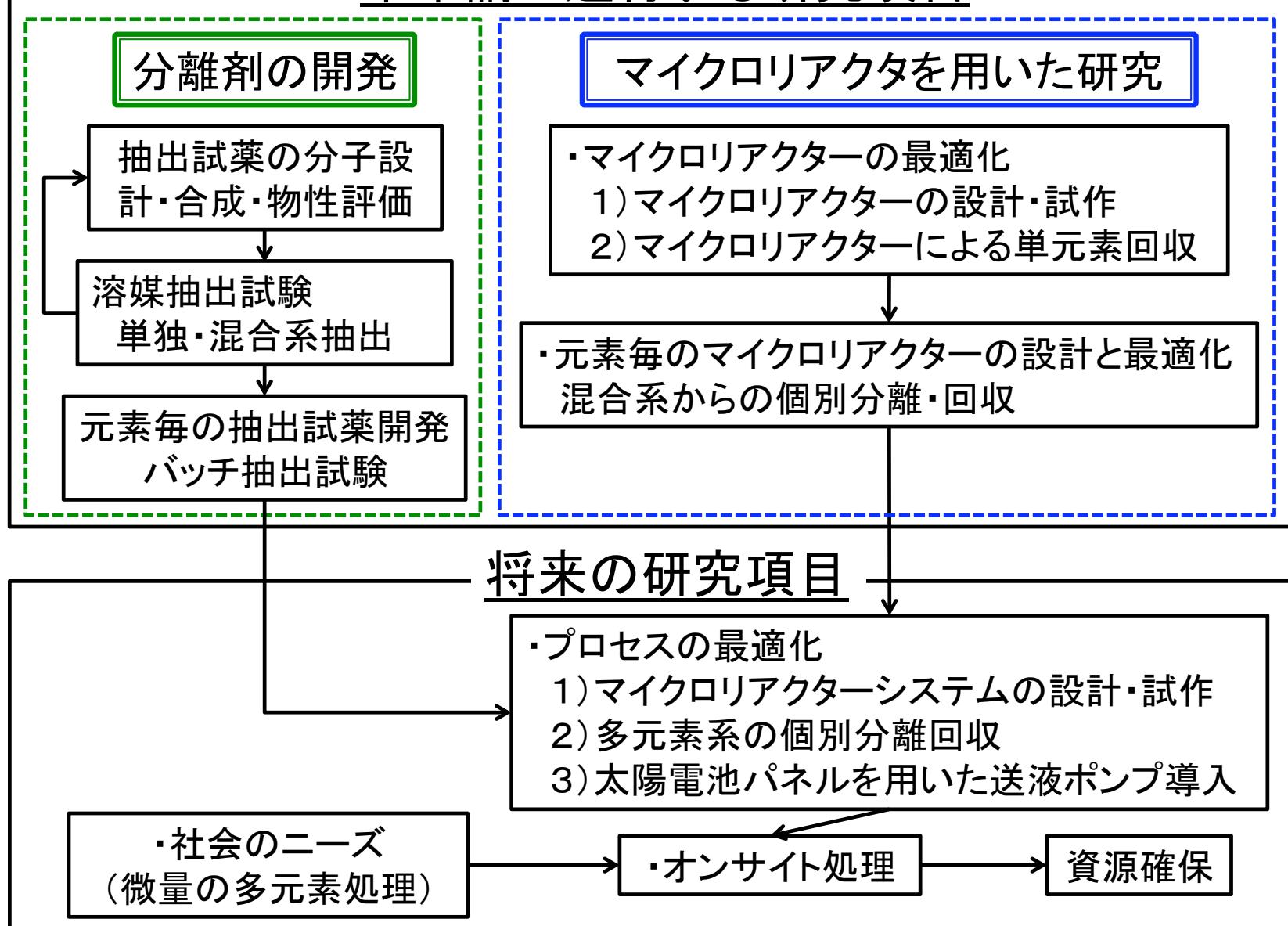
1. 国際シンポジウム” 2nd International Symposium on Host Compounds for Separation and Functionality in Saga” (主催：佐賀大学、2013年7月12日、佐賀大学理工学部6号館2F多目的ホール、参加者47名) にて、主催、司会、講演、ポスター発表
2. 佐賀県高等学校理科教育研究大会「テーラーメイド型金属分離剤の機能と理解、その応用」について」(2013年11月14日、佐賀県立伊万里高等学校、佐賀県理科教員20名) にて特別講演講師
3. 国立大学54工学系学部ホームページ「環境への取り組み」、「資源循環型社会構築のためのレーザル分離剤開発」について寄稿・公開 (2015年1月15日、佐賀大学理工学部として)
URL : <http://www.mirai-kougaku.jp/eco/pages/150115.php>

8.4 受賞（英文概要の後ろに賞状の写し添付）

1. 学術論文5について、日本素材物性学会論文賞（山崎賞）受賞
K. Ohto, J.-Y. Kim, S. Morisada, M. Maeki, K. Yamashita, M. Miyazaki, “Microreactor Extraction System with Macrocyclic Host Compounds for Rare Metal Recovery”, Int. J. Soc. Mat. Eng. Res. ”, 20(1), 92-96 (2014).

8.5 知財取得 なし

本申請で遂行する研究項目



第10章 英文概要

Research project title : Development of Micro Reaction System for On-site Separation of Rare Metals with Host Compounds

Metal recycle from spent small home appliance products is important to reserve metal resources with increased demand for advanced materials. However, since they contain a variety of different elements in trace or slight amounts, individual separation is very difficult. Solvent extraction technique is one of the most effective processes. The role of solvent extraction reagents is predominant to improve extraction and separation efficiencies. Although various kinds of the extraction reagents have been prepared and examined, only a few extraction reagents have been found that satisfies the complete mutual separation of such elements. Nobel reagents, *e.g.* three-dimensionally designed extraction reagents with high discriminating property for certain target elements have been required for this purpose.

Calixarenes are macrocyclic oligomers that provide three-dimensional coordination sites. The discriminating ability for a certain metal ion is one of the remarkable features. Although calixarene derivatives are suitable to be based on such reagents, they have some serious drawbacks as solvent extraction reagents for commercial applications, such as poor solubility in organic diluents, slow kinetics, and high price.

Microreactor liquid-liquid extraction system was focused on to accomplish the complete mutual separation. It would contribute to many advantages, such as micro system for reduced amounts of extraction reagent and solvent employed, save energy and space to set up, extremely larger interfacial area for fast extraction rate. Most of them can improve the drawbacks observed when the calixarene derivatives employed for the metal extraction.

In this project, eight derivatives of cone conformational *p*-t-octylcalix[4]arene were successfully prepared. From the results of batch-wise extraction of precious metals with derivatives, it was found that each derivative exhibits its own selectivity for precious metals in nitric acid media as follows;

Methyl ketonic derivative (¹Oct[4]CH₂COCH₃) : Ag > Pd(II)

Phenyl ketonic derivative (¹Oct[4]CH₂COPh) : Pd(II) > Pt(IV) > Ag (Ag > Pt(IV) at high nitric acid conc.)

2-Pyridyl derivative (¹Oct[4]CH₂²Py) : Pd(II) > Ag ≈ Pt(IV)

2-Quinolyl derivative (¹Oct[4]CH₂²Qu) : Pd(II) > Ag

Diethylamido derivative (¹Oct[4]CH₂CONEt₂) : Ag > Pd(II)

Dibenzylamido derivative (¹Oct[4]CH₂CONBz₂) : Ag > Pd(II).

Based on this result together with that of stripping, stepwise recovery of precious metals from the real waste solution by batch-wise method were investigated. Although a problem on stripping still remained, selected extractants exhibited high selectivity for a certain precious metal.

Phosphonic derivative of cone conformational *p*-t-octylcalix[4]arene exhibited extremely high extraction ability but just poor selectivity. Dipropyl-diacetic acid derivative exhibited specific stoichiometry for alkali metal ions based on size-discriminating property, although it showed poor selectivity.

From the relationship between the results for extraction rate and interfacial activity of the extractants, the extraction rate is significantly affected by interfacial tension, that is, the adsorption rate of the extractants on the interface. The interfacial tension is related to the structures of the extractants, that is, polar functional groups.

Two types of microreactor systems, that is parallel two phase flow type and slag flow type of microreactor system, have been designed and prepared for precious metal recovery. The silver extraction with methyl ketonic derivative was drastically improved from 72 h by batch-wise method to 15 s and 4 s by two microreactor systems. Such drastic improvement of extraction rate was contributed by the increase of interfacial area using microreactor sysmtes. The microreactor system also accelerated the stripping rate of the loaded silver. Finally, stepwise recovery of precious metals from the real waste solution by microreactor system were investigated. Although there are some problem to be optimized, selected extractants exhibited high selectivity for a certain precious metal. It was found that microreactor systems can contribute to the stepwise recovery of precious metals from the real waste solution.

By preparation of adequate extraction reagents and finding the most optimal stripping reagents, the stepwise recovery not only for precious metals but also other valuable and toxic metals will be successfully carried out by using microreactor systems with the reduced amounts of the reagents and diluents, together with the reduced energy and space.