

溶媒抽出および高分子包接膜への応用を指向した新規配位子の創製と希少金属の高度分離

吉田, 航

<https://hdl.handle.net/2324/4060138>

出版情報 : Kyushu University, 2019, 博士 (工学), 課程博士
バージョン :
権利関係 :

博士論文

溶媒抽出および高分子包接膜への応用を指向した
新規配位子の創製と希少金属の高度分離

令和2年1月

九州大学大学院 工学府 化学システム工学専攻

吉田 航

Wataru Yoshida

白紙

目次

第1章 序論.....	1
1-1. 緒言.....	2
1-2. 希少金属.....	3
1-3. 金属の分離技術.....	5
1-3-1. 沈殿法.....	6
1-3-2. イオン交換法(吸着法).....	7
1-3-3. 液膜法.....	8
1-3-4. 溶媒抽出法.....	9
1-4. 抽出剤開発の歴史と工業用抽出剤.....	10
1-4-1. オキシム系抽出剤.....	11
1-4-2. カルボン酸系抽出剤.....	11
1-4-3. リン酸系抽出剤.....	12
1-4-4. β -ジケトン系抽出剤.....	13
1-4-5. アミン系抽出剤.....	14
1-4-6. 中性リン系抽出剤.....	14
1-4-7. その他の抽出剤(貴金属抽出剤).....	15
1-5. 新規抽出剤の開発と近年の溶媒抽出の展開.....	16
1-5-1. 分子認識試薬(大環状ホスト化合物).....	16
1-5-2. 超分子錯体を利用した金属イオン認識.....	18
1-5-3. アミノ酸・アミノリン酸を原料または配位基とした抽出剤開発.....	19
1-5-4. 中性三座配位子型抽出剤.....	20
1-5-5. 酸性三座配位子型抽出剤.....	20
1-5-6. イオン液体.....	23
1-6. 本研究の目的および本論文の構成.....	25
1-7. 参考文献.....	26

第 2 章 ホスホニウムとアミド基を有する新規イオン液体の開発とロジウム抽出への応用 33

2-1. 序	34
2-1-1. 白金族金属(PGMs).....	34
2-1-2. 白金族金属の分離精製	35
2-1-3. 塩化錫(SnCl ₂)の添加によるロジウムの高効率抽出	37
2-1-4. アミド基によるアニオン抽出の強化	38
2-1-5. ホスホニウム型イオン液体の利用	40
2-1-6. Rh(III)の選択的沈殿による分離.....	42
2-1-7. 本研究の目的および戦略	43
2-2. 実験操作と原理	44
2-2-1. 試薬	44
2-2-2. 新規イオン液体の合成	45
2-2-3. イオン液体の各種溶媒への溶解性試験	49
2-2-4. 抽出実験手順.....	49
2-3. 結果と考察	50
2-3-1. 各種溶媒への溶解性	50
2-3-2. 抽出速度(接触時間の影響)	50
2-3-3. 塩酸濃度の影響	52
2-3-4. イオン液体濃度の影響	53
2-4. 小括	55
2-5. 参考文献	56

第 3 章 新規アミド酸型抽出剤の開発と硫酸溶液からのスカンジウムの抽出分離	61
3-1. 序	62
3-1-1. スカンジウム(Sc)	62
3-1-2. スカンジウムの価格	63
3-1-3. スカンジウムの分離精製	63
3-1-4. 本研究の目的および戦略	67
3-2. 実験操作と原理	68
3-2-1. 試薬	68
3-2-2. 新規アミド酸型抽出剤の合成	70
3-2-3. 酸解離定数 pK_a の測定	72
3-2-4. $^1\text{H-NMR}$ による抽出剤の構造解析	72
3-2-5. 抽出実験手順	73
3-3. 結果と考察	74
3-3-1. D2EHAG および D2EHAF の酸解離定数 pK_a の決定	74
3-3-2. $^1\text{H-NMR}$ による D2EHAG および D2EHAF の構造解析	74
3-3-3. アミド酸型抽出剤と工業用抽出剤による Sc(III)の抽出と逆抽出	76
3-3-4. D2EHAG および D2EHAF による Sc(III)の抽出機構の解析	78
3-3-5. D2EHAG および D2EHAF の Sc(III)と他金属イオンへの抽出選択性	81
3-3-6. D2EHAG および D2EHAF による Sc(III)と Fe(III)の抽出・逆抽出速度	82
3-4. 小括	84
3-5. 参考文献	85

第 4 章 高分子包接膜を用いたスカンジウムの選択的回収と膜安定性の向上	89
4-1. 序	90
4-1-1. 高分子包接膜(PIM).....	90
4-1-2. PIM の調製と構成成分	91
4-1-3. PIM を用いたスカンジウムの分離	99
4-1-4. PIM の安定性・再利用性の向上.....	100
4-1-5. 本研究の目的および戦略	101
4-2. 実験操作と原理	102
4-2-1. 試薬.....	102
4-2-2. PIM の調製と特性評価	104
4-2-3. 固相抽出および逆抽出実験	105
4-2-4. 膜透過実験	106
4-3. 結果と考察	108
4-3-1. 調製した PIM を用いた Sc(III)の固相抽出および逆抽出実験	108
4-3-2. PIM の安定性試験.....	112
4-3-3. Sc(III)の膜透過および他の希土類金属イオンからの分離	116
4-3-4. D2EHAF をキャリアとする PIM による Sc(III)と他金属イオンの膜透過	120
4-3-5. 膜厚の影響.....	123
4-4. 小括.....	124
4-5. 参考文献	125
第 5 章 結論.....	131
業績リスト.....	135
謝辞	

序論

1-1. 緒言

私たちの世界は様々な物質で構成されている。また、自然界では多くの化学反応が同時並行で起きており、エントロピーは常に増大へ向かっている。このような中で、人類が持続可能な社会を実現するためには“玉石混交”の混合物から有用物質のみを取り出し、不要物を取り除く操作が不可欠である。物質を分離するプロセスは、物質合成と並ぶ化学の基本プロセスであり、産業において極めて重要な位置を占めている [1]。

今後予想される世界の人口増による金属資源の不足に対処するために、天然鉱物資源からの金属製錬や、都市鉱山からの金属リサイクルの重要性が言われて久しい。また、地球上において高品位の鉱山は減少しており、有害な物質を多く含む低品位鉱山の採掘に着手せざるを得ない状況にあるため、より高精度かつ低エネルギーで目的金属を分離する技術の開発は喫緊の課題である [2]。

金属資源の生産は、対象物の収集、解体、粉砕にはじまり、磁性や比重の差による分離によって有価物を濃縮する物理選別工程を経て、製錬工程による分離精製がなされ、金属または金属化合物に仕上げられる。製錬には、高温での熔融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に目的金属を溶解させる湿式法があり、湿式法としては主に沈殿分離法、イオン交換法、液膜法、溶媒抽出法などが用いられてきた。いずれの方法においても分離効率を決定する大きな要素として、金属イオンを認識する沈殿剤やイオン交換樹脂、抽出剤の性能があげられ、使用する分離剤によって分離回収の効率およびプロセスの成否が決まると言っても過言ではない [3]。

本研究課題は、貴金属や希土類金属、レアメタルなどに特異的な選択性を有する新規親油性配位子の開発を行い、溶媒抽出における抽出剤および高分子包接膜のキャリアとして用いることで、希少金属の高効率分離プロセスの構築を目指すものである。

本章では、初めに本研究のターゲットとなる希少金属について紹介し、次に金属の湿式製錬および本研究の基礎となる溶媒抽出法に関して簡単に述べ、最後に新規抽出剤の開発について、近年の展開を紹介する。

1-2. 希少金属

近年、発展途上国の急速な経済発展を背景にした金属資源の供給不安が広まっている。金属はその絶対使用量から鉄(Fe)とそれ以外の「非鉄金属」に分類される。非鉄金属にはアルミニウム(Al)、マグネシウム(Mg)、チタン(Ti)などの「軽金属」、金(Au)、銀(Ag)、および白金族金属(PGMs)^aからなる「貴金属(precious metal)」、ナトリウム(Na)などの「アルカリ金属」、カルシウム(Ca)などの「アルカリ土類金属」、銅(Cu)、鉛(Pb)、亜鉛(Zn)などの「ベースメタル(base metal)」があり、その残りが「レアメタル(rare metal)^b」に分類される^c。「希土類金属(rare earth metal)」もレアメタルの一種として扱われることが多い。レアメタルと貴金属を一緒に議論する際には、日本国内では「希少金属」という表現が用いられる[4]。

Figure 1-1 に金属の分類の一例を示す。

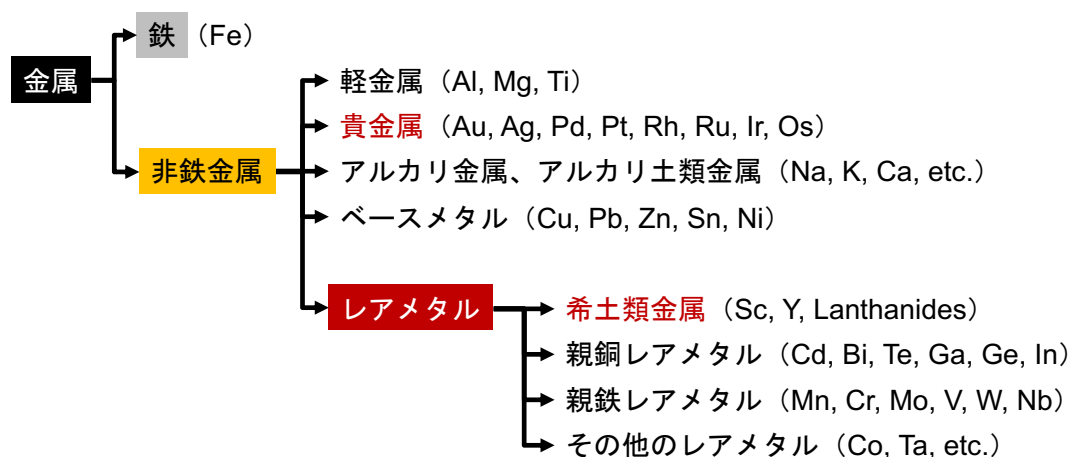


Figure 1-1. 金属の分類の一例.

^a PGMs (Platinum Group Metals)とは、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、ルテニウム(Ru)、イリジウム(Ir)、オスミウム(Os)の6金属の総称である。PGMsのうちPtとPdはレアメタルとして扱われることが多い。また、その他のPGMsに関しても自動車の排ガス浄化触媒への利用等、産業における重要性は増しており、稀少性という観点から見てもレアメタルと同様の位置づけにあると言える。

^b “rare metal”という英語は、アジア圏では多用されているが、欧米ではあまり用いられることがなく、“miner metal”や“critical metal”という表現が使われる。

^c どの元素をレアメタルと呼ぶかについての国際的な取り決めはなく、科学的な定義もない。鉄鋼合金に添加して用いられることの多いレアメタルを「親鉄レアメタル」、電子材料として用いられることが多く、銅精錬でリサイクル可能なレアメタルを「親銅レアメタル」に分類することもある。レアメタルと呼ばれる金属は、①地殻に存在量(埋蔵量)が少ない金属だけではなく、②鉱石への濃縮が少ない金属や、③技術的に分離・回収(製錬)が困難な金属、④鉱物資源が一部の国に著しく偏っている金属などが該当する。

貴金属やレアメタルは、種々の製品中には少量しか含まれないものの、極めて重要な機能を担う部品等として幅広い産業分野で利用されている。電子部品、ロボット産業、自動車・航空機産業、さらには原子力産業から診断装置等のライフサイエンス産業まで、いたるところで使用されており、今や、これらの金属の存在抜きには我々の生活は成り立たないと言っても過言ではない。レアメタルを使わないと製造できない製品が数多く存在するため、レアメタルは「産業のビタミン」とも言われ、その重要性は今後益々増加すると予測される [3,4]。したがって、これらの金属資源をいかに安定して確保するかが、重要な課題となっている。

日本においては希少金属の安定供給を目指して、①未知の鉱床の探索、②計画的な備蓄、③代替材料の開発・使用量の低減、④分離回収法の開発等の方策が行われている [3,4]。代替材料の開発は重要な課題である一方、長期的な取組みが必要である。また、金属資源の備蓄は即効性を有するが、備蓄できる量は限られているため、安定供給を持続可能にするものではない。そのため、金属資源の新規探鉱や、一次資源（天然鉱物資源）および二次資源（都市鉱山等）から、目的金属を高効率に分離回収する技術の確立が、レアメタルの安定確保を考える上で非常に重要であり、日本の元素戦略の中核であるといえる。次節では、金属の分離技術について説明する。

1-3. 金属の分離技術

金属の分離技術（製錬^d）の歴史は古く、成熟した技術分野と見られがちだが、依然として分離が困難な元素ペアが多い。鉱物資源から必要な元素を取り出す際の初期段階では、鉱山が存在する現地で各種の選鉱が行われ、選鉱された鉱石が製錬工程へ持ち込まれる^e [1]。製錬には、高温での熔融や揮発を利用する乾式法と、水溶液系に目的金属を溶解させる湿式法がある。湿式法は、鉱石から酸やアルカリによって金属を浸出させたのち、目的金属のみを分離・回収する方法である。リサイクルの場合は、回収した使用済み製品を分別し、分解、選別を行い、場合によって粉碎、焙焼後に金属を酸などの溶液に溶かし出す。浸出液中の金属イオンの種類や濃度等に応じてより効率的な方法が選択され、通常は、いくつかの方法を組み合わせる（Figure 1-2） [3]。本節では湿式法に着目し、それぞれの分離法について紹介する。

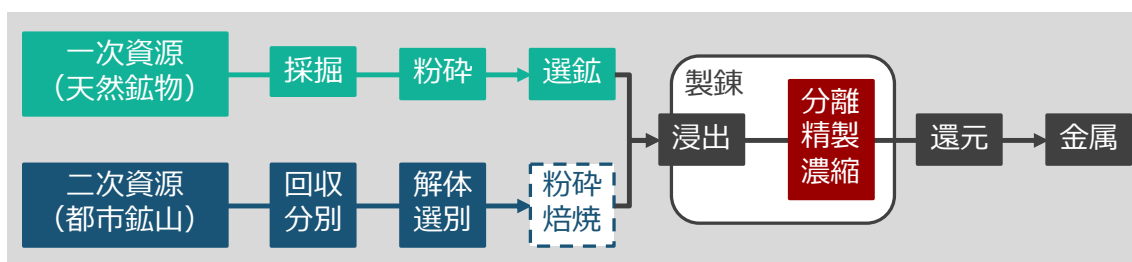


Figure 1-2. 天然鉱物および都市鉱山からの金属の分離回収(湿式製錬).

^d 製錬(Smelting)は鉱石から金属を分離抽出する過程のことである。「精錬(Refining)」という言葉もあるが、こちらはすでに一定程度高い品位の金属を、さらに高めるときに使われることが多い [1]。

^e 例えば銅鉱石には通常 0.5%程度しか黄銅鉱は含まれていないが、これを製錬の前段階で、数十%程度まで濃縮するのが選鉱である。選鉱の手法には、浮遊選鉱や磁気選鉱などがある。浮遊選鉱は、直径 1 μm 程度の鉱石の粉末を入れた水中に油脂や界面活性剤を添加して、気泡を噴出させる。油や界面活性剤と親和性のある粒子のみが泡に捕捉され、上昇し流出する。このプロセスを何度も繰り返すことで、分離対象の金属が濃縮される。磁気選鉱は、鉱物をその磁性の強さの差を利用して分別する方法である。磁氣的吸引力と補助的分離力（摩擦、慣性、遠心力など）を利用して磁性の異なる粒子を分離する。鉱物を磁性により分類すると、磁鉄鉱などの強磁性のもの、赤鉄鉱などの弱磁性のもの、それに非磁性のものの 3 種に分けられる [1]。

1-3-1. 沈殿法

沈殿法は貴金属や希土類金属の分離法として非常に古典的な方法である。後述のイオン交換法や溶媒抽出法が開発されるまでは、これらの金属の分離精製法としてよく用いられていた。沈殿法は金属化合物の溶解度差により分離する方法であり、例えば、貴金属の回収の場合、硫化物や塩化物、水酸化物として沈殿させる方法が用いられる。実際には、1回の操作で目的の純度まで精製することは難しく、溶解と沈殿を繰り返し行う必要があり、工程が複雑になりやすい。また、多量の二次廃棄物が発生してしまうという欠点があるため、実プロセスにおいては使用される場面が限定的ではあるが、貴金属の混合溶液から銀を分離する場合などに威力を発揮する [3]。

沈殿法による金属の回収に関する近年の優れた報告として、ノースウェスタン大学の J.

Fraser Stoddart らは、 α -シクロデキストリン(α -CD)^fを用いることで水溶液中の KAuBr_4 を選択的に沈殿させ回収できることを見出した(Figure 1-3) [5]。この報告では KAuCl_4 を使用した場合や、 β -CD または γ -CD を使用した場合には沈殿は確認されなかった。また、 K_2PdBr_4 や K_2PtBr_4 、 K_2PdCl_4 、 K_2PtCl_4 などの他の平面四配位型の貴金属の錯体が共存していても KAuBr_4 のみが選択的に沈殿した。Stoddart らは論文中で、実験室スケールでの簡便かつ環境負荷の小さい、金の分離プロセスを提案している。

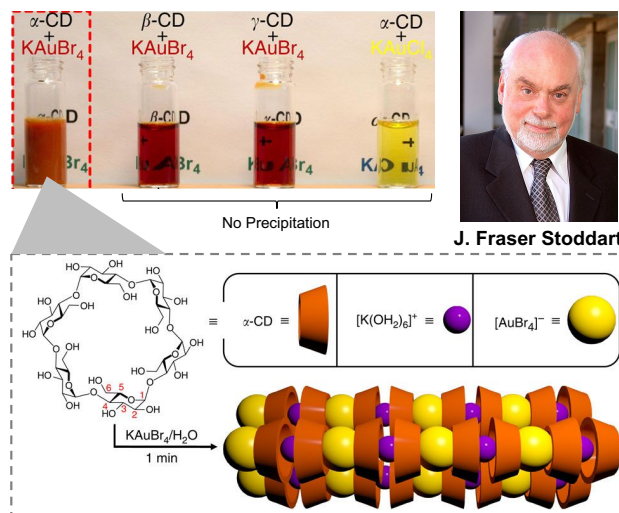


Figure 1-3. α -CD を用いた金の回収.

[Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: *Nat. Commun.*, 4, 1855 (2013) copyright 2013.]

^f 数分子の D-glucose が結合し環状構造をとった環状オリゴ糖の一種。1891 年に A. Villiers により発見され、1903 年に F. Schardinger によって環状オリゴ糖であることが明らかとなった。分子認識試薬としても知られており、ロタキサンなどの超分子の合成や研究に広く用いられる。

1-3-2. イオン交換法（吸着法）

イオン交換とは固相と液相間で可逆的にイオンの交換が起きる現象であり、1840 年代後半のイギリスで最初に発見されたとされる^g。イオン交換法（吸着法）は、イオン交換樹脂^h（吸着剤）を金属溶液に接触させ、金属を吸着させて分離・回収する方法である。分離された金属は、イオン交換樹脂から脱着させて水相中へ回収、または、樹脂を焼却して回収される。実プロセスではイオン交換樹脂を充填したカラムに金属溶液および溶離剤を順に流し、親和性が低い金属を先に流出させて分離を行う [3]。イオン交換法は生産速度が低いなどの欠点がある一方、多成分分離が容易かつ各元素を高純度に精製できるため、溶媒抽出法と組み合わせて使われることが多い。

吸着剤としては合成高分子以外にも、キトサンなどの天然高分子や、微生物などの生物由来材料が吸着剤として検討されている [6,7]。また、近年、多孔性有機金属錯体 (MOF: Metal Organic Framework)ⁱを金属の吸着剤として用いた研究が盛んに行われている [8–13]。スイス連邦工科大学の Wendy L. Queen らは、Fe(III)と 1,3,5-benzenetricarboxylate で構成される MOF と poly(*p*-phenylenediamine)の複合体を用い、廃電子機器の浸出液から Au(III)を選択的に吸着する材料を開発した(**Figure 1-4**) [13]。Au(III)を吸着した後、poly(*p*-phenylenediamine)の-NH₂と=NHとの間で酸化還元が起こり、Au(III)が Au⁰へと還元される。還元後に複合体を焼くことで有機物を除去し、濃塩酸で Fe(III)を除くことで、23.9 K の高純度な金粒子が回収された（純金は 24 K）。

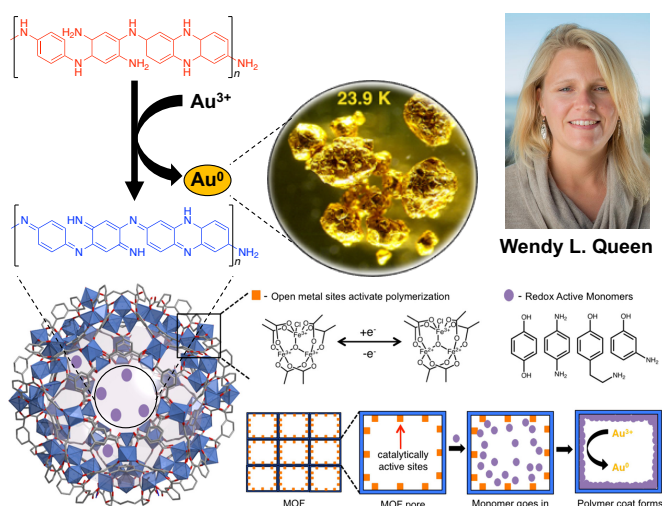


Figure 1-4. MOF/ポリマー複合体を用いた金の回収。
[Reprinted with permission from *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 16697–16703 (2018). Copyright 2018 American Chemical Society.]

^g 1840 年代後半、イギリスの H.S. Thompson と J.T. Way は別々に、土壌による肥料 (NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺, Na⁺) の吸収についての研究を行った[14,15]。これがイオン交換の「研究」の始まりであるというのが定説である。一方、紀元前 1500 年にモーセが苦い水に枯れ木を入れ、飲める水に変えたという旧約聖書中の記述を「イオン交換の始まり」とする研究者もいる [16]。

^h 樹脂とは固体の合成高分子のことであり、イオン交換樹脂(ion-exchange resin)とはイオンを交換できる機能を持った固体の高分子のことを指す。

ⁱ 金属イオンとそれらを連結する架橋性の有機配位子を組み合わせることによって作製される、周期性の高い空間・空隙を持つ結晶性の高分子構造。配位高分子は、プルシアンブルーなど古くから知られ、これを構成する金属や配位子の特性に注目した研究は従来からなされてきたが、1990 年代になり、それらを三次元的に組み上げた構造の内部空間に着目し、多孔性材料として注目されるようになった。多孔性配位高分子 (PCP: Porous Coordination Polymer)とも呼ばれる。

1-3-3. 液膜法

膜を用いた分離は沈殿法や吸着法には無い特徴を有しており、古くから研究が進められている。液膜法は後述の溶媒抽出法を応用した分離法で、供給相と回収相の間をそれらと互いに混じり合わない膜状の相、すなわち液膜相で仕切り、供給相から液膜相への目的物質の“正抽出”と、液膜相から回収相への“逆抽出”とを同時に行う膜分離法である [17]。生体膜に見られる能動輸送あるいは促進輸送現象を人工的に模倣して、低濃度の物質を高選択的に分離濃縮することを可能にしている [18]。1960 年に P.F. Scholander によって行われたヘモグロビンをキャリアとする酸素の促進輸送に関する研究 [19]が始まりとされ、その後、1968 年の N.N. Li による乳化液膜の発見 [20]、1971 年の E.L. Cussler による Na^+ の能動輸送に関する研究 [21]など、一連の研究によって、液膜の工業的利用への関心が高まった。溶媒抽出で分離できる物質は基本的に液膜法でも分離できるため、分離対象は金属イオン [22]、有機酸 [23]、アミノ酸 [24]、タンパク質 [25]など多岐にわたる。よく知られている液膜として、バルク液膜(BLM: Bulk Liquid Membrane)、乳化液膜(ELM: Emulsion Liquid Membrane)、支持液膜(SLM: Supported Liquid Membrane)がある。これらの液膜法の概念図を **Figure 1-5** に示す。

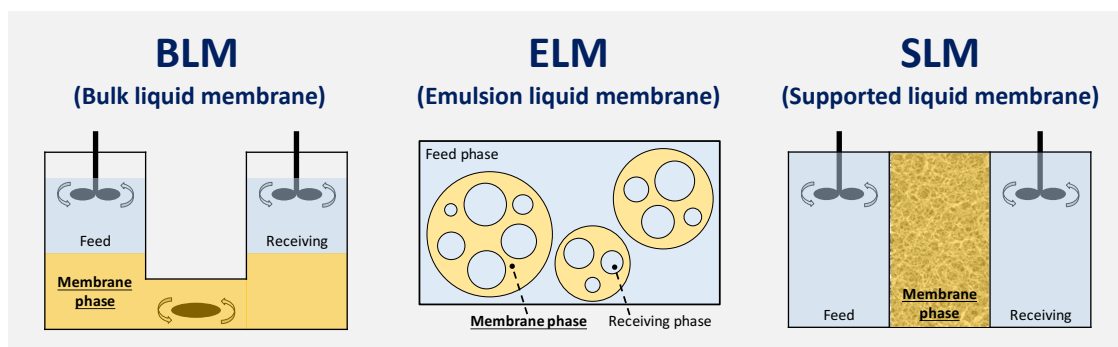


Figure 1-5. 各種液膜法の概念図.

上述の液膜法はそれぞれ、反応効率の悪さ、操作の煩雑さ、膜の安定性といった課題を有している。一方、1990 年代後半から現在においては、SLM に形態および機構の似た新たなタイプの液膜である、高分子包接膜(PIM: Polymer Inclusion Membrane)の研究が盛んとなっている [26–29]。PIM については第 4 章で詳しく述べる。

1-3-4. 溶媒抽出法

溶媒抽出は、溶質が互いに混じりあわない2つの液相間に分配する現象を利用した物質分離のための操作である^j。多くの場合、1相が水溶液、他相が有機溶媒の溶液である。そして、抽出で水相に溶存している化学種を有機物との錯形成など何らかの方法で有機相に移すことが一般的である [30]。水相中の金属の抽出を目的とする場合、有機相に特定の金属に対して高い親和性を有する抽出剤を有機溶媒に薄めたものが使用される。**Figure 1-6** に溶媒抽出法の概念図を示す。

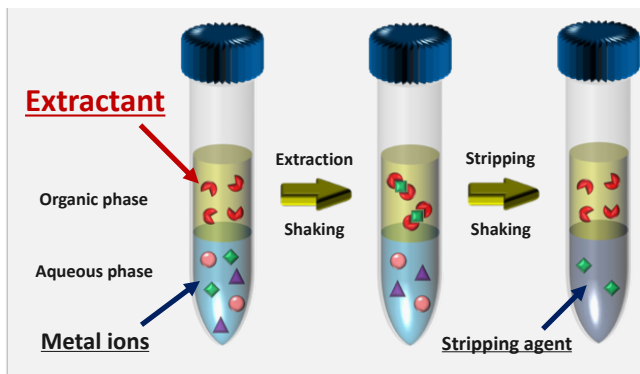


Figure 1-6. 溶媒抽出法の概念図。

溶媒抽出の長所として高抽出容量で濃縮操作が可能、常温での操作が可能であり設備のための材質選定が容易、クローズドシステム化が可能、連続運転が可能、操業規模に対して柔軟に対応可能といった点が挙げられる。一般的に工業的分離には向流多段ミキサーセトラー方式(**Figure 1-7**)が採用されている。この分離法はバッチ方式とは異なり、連続的かつ高濃度の溶液を処理することが可能であるためコストが低く、大量処理に適している。

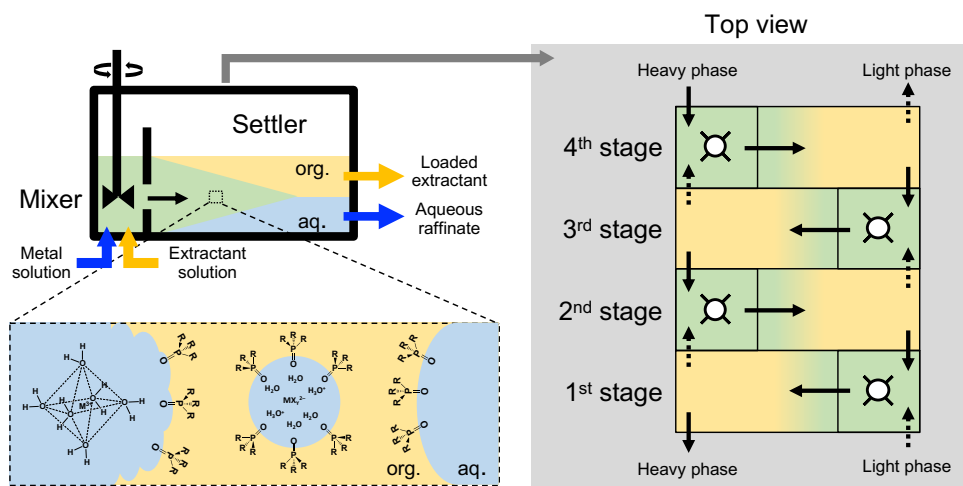


Figure 1-7. ミキサーセトラー装置の概念図。

^j 物質の抽出操作は、有機化合物の分離を目的として古くから用いられてきた。一方、無機化合物の抽出は、1841年、E.M. Peligot がエーテルによってウランが硝酸溶液から抽出されることを発見したのが始まりである [31]。抽出(Extraction)という言葉は 1870 年代以降から使われ出したと言われているが [32]、液液分配の原理に基づく抽出の概念が確立したのは、1890 年代に Nernst によって定義された分配定数の導入によるところが大きい。1900 年には P. Cazeneuve によって有機配位子による金属の抽出が導入され [33]、錯形成反応を伴う抽出の概念が確立した。以後、多くの研究者によって金属錯体の定量分析や抽出平衡理論が研究され、体系付けられてきた。また、抽出が分離操作として工業的に広く用いられるようになったのは、1930 年代の石油精製および 1940 年代のマンハッタン計画によるウラン・プルトニウム精製への抽出の利用からである。

1-4. 抽出剤開発の歴史と工業用抽出剤

20 世紀の工業発展を支えてきた溶媒抽出による金属の分離回収法は、21 世紀においても大きな役割を果たしている。目的金属を高純度かつ高効率に分離回収できる溶媒抽出法は、低品位鉱石からの金属の回収や、都市鉱山からのリサイクルといった問題に対して、幅広く対応できるからである。

抽出を支配する要因はいくつもあるが、特に、鉱物の浸出液などの多種の金属イオンが含まれる系から特定の金属イオンを選択的に抽出する場合は、抽出剤の選択が最も重要であり、分離プロセスの成否にまで関わる [34]。希少金属の都市鉱山からのリサイクルに関しては、従来よりも複雑な組成、例えば数種の不純物金属が 99%を占めながら、1%程度の目的金属しか含まれていない組成中からの分離を想定する必要がある、より選択的な抽出剤の分子設計および開発が求められている。

古くから、抽出剤の開発は数多く行われてきたが [18,30,34]、工業応用可能な抽出剤は以下に示すような多くの要件を満たす必要がある [35,36]。

- 対象金属に対する高い選択性
- 速い抽出速度
- 抽出反応が可逆的であり、逆抽出が容易なこと
- 抽出剤および金属錯体の有機溶剤への高い溶解性(高い抽出容量)
- 化学的に安定であり、長期間の連続使用が可能であること
- 抽出剤のロスを少なくするために、水に難溶性であること
- エマルションを形成せずに分相性が良好なこと
- 毒性がなく、安価なこと
- 揮発性が小さく、引火しにくいこと

これら全てを満たす万能な抽出剤は存在しないが、少しでもこれらの要求を満足するものが実用に耐えうる抽出剤と言える。以下、従来の工業用抽出剤について簡単に紹介していく。

1-4-1. オキシム系抽出剤

溶媒抽出法の大規模な工業的利用は、1960年代から始まる銅(Cu)の湿式製錬において実証された。従来、原子力工業分野のみに利用されてきた溶媒抽出法が銅精錬に利用されるようになり、多くのキレート系抽出剤が開発された [37]。そのため、“目的金属に対して優れた抽出性能を有する新規抽出剤の開発”の歴史は湿式銅製錬の分野に見ることができる。Cu 抽出のために開発された工業用抽出剤が、酸性キレート抽出剤の代表格であるオキシム系抽出剤である。開発された新しい抽出剤によって、より簡便・迅速かつ高効率に銅製錬が行われるようになった (Figure 1-8)。

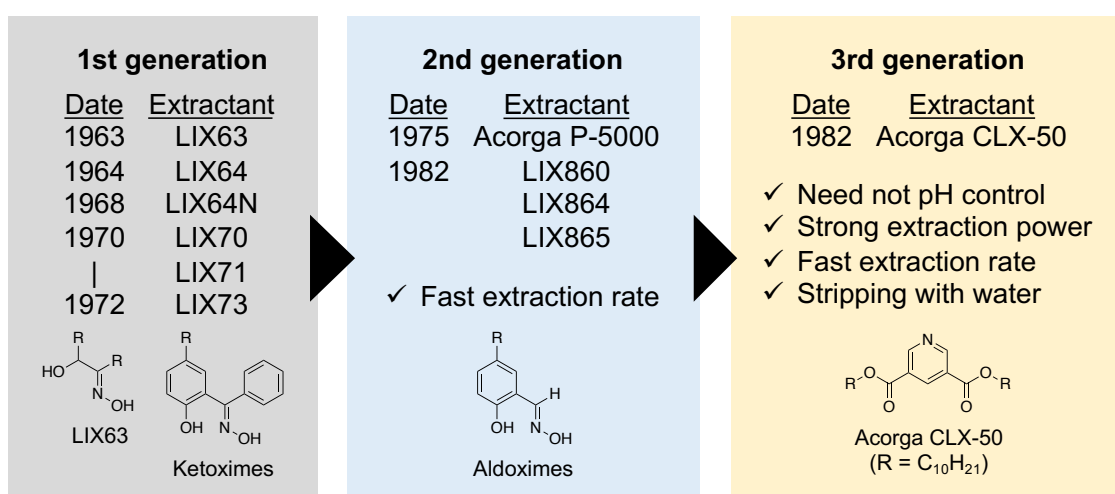
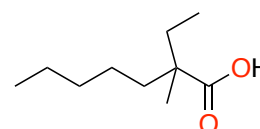


Figure 1-8. 湿式銅製錬で用いられる抽出剤の変遷.

1-4-2. カルボン酸系抽出剤

カルボン酸系の工業用抽出剤の代表例としてモノカルボン酸である Versatic 10 (2-ethyl-2-methylheptanoic acid)が挙げられる。Versatic 10 は Fe(III)、Hg(II)、Tl(III)等への高い選択性が報告されているが [38]、 pK_a が弱酸性から中性領域であり、金属抽出に高い pH を要するため、金属の抽出能が低いという欠点がある。そのため近年では他の抽出剤と協同で用いることで抽出能を向上させる、“協同抽出”に関する研究が行われている。

J.S. Preston らは Versatic 10 と後述の中性リン系抽出剤である trialkylphosphine sulfide の協同効果により、Cd(II)、Zn(II)、Ni(II)の高効率な分離を報告した [39,40]。また、オーストラリア連邦科学産業研究機構の C.Y. Cheng らは Versatic 10 とオキシム系抽出剤の協同効果により Ni(II)を Co(II)から高効率に分離している [41]。



2-ethyl-2-methylheptanoic acid
Versatic10

Figure 1-9. カルボン酸系抽出剤.

1-4-3. リン酸系抽出剤

1940 年代のマンハッタン計画によるウラン・プルトニウム精製に関連して、多くの抽出剤が開発された。高純度のウランを生産するために、多くの金属イオンを含む水溶液からウランだけを選択的に抽出する抽出剤として、1944 年に後述の tributyl phosphate (TBP) が開発された。その後、1958 年には硫酸媒体からウランを抽出するためにリン酸エステルである D2EHPA (di(2-ethylhexyl)phosphoric acid) が開発された。

リン酸系抽出剤は、カルボン酸系の抽出剤と比較して pK_a が低く、工業的にも非常によく用いられている抽出剤群である。上述の D2EHPA の他にも、大八化学工業が開発した日本発の工業用抽出剤であるホスホン酸エステルの PC-88A (2-ethylhexylphosphonic acid mono-2-ethylhexyl ester) や、American Cyanamid 社^kが開発したホスフィン酸の Cyanex 272 (bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid) が広く用いられている。エステルの数により、それぞれ pK_a が異なっており、D2EHPA (pK_a 2.16)、PC-88A (pK_a 3.36)、Cyanex 272 (pK_a 5.32) の順で pK_a が低くなっている [42]。金属選択性に大きな違いはないが、この pK_a の違いにより、抽出 pH が異なるため抽出能が異なっている [42,43]。2013 年には Cytec Industries Inc. から、ホスホン酸とホスフィン酸の混合物である新規抽出剤 Cyanex 572 がリリースされた。

また、軟らかい塩基である硫黄原子(S)を有する、チオリン酸系の Cyanex 301 (pK_a 3.86) やモノチオリン酸系の Cyanex 302 (pK_a 4.32) も Co(II) と Ni(II) の分離や白金族金属の抽出によく用いられる [34]。リン酸系抽出剤の分子構造を **Figure 1-10** に示す。

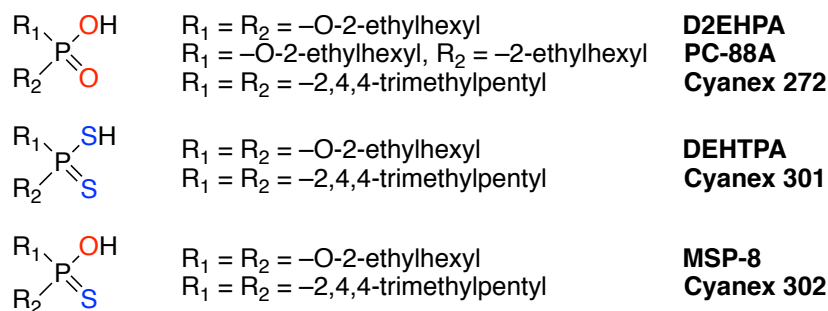


Figure 1-10. リン酸系抽出剤.

近年の興味深い報告として、清華大学の Shengming Xu らは 12 種類の異なるアルキル鎖を有する新規ホスフィン酸(**Figure 1-11(a)**)を合成し、重希土類の抽出挙動を比較している [44]。彼らは 2,3-dimethylbutyl 基を 2 つ有する di-(2,3-dimethylbutyl)phosphinic acid (HYY-2) が良好な抽出挙動を示し、Lu/Yb、Yb/Tm および Lu/Tm の分離係数が市販のホスフィン酸である Cyanex 272 より優れていることを報告した。

^k アメリカの元大手化学・医薬品会社。化学事業は 1993 年に Cytec Industries Inc. として分離。

また PSL 研究大学の Alexandre Chagnes らは、塩酸溶液からの Co(II), Ni(II), Mn(II)の抽出についてリン酸系抽出剤の分子構造が抽出挙動 (pH 依存性) に与える影響を検討した [45]。異なる分岐構造のアルキル鎖に酸素原子を導入し(**Figure 1-11(b)**)、立体障害、疎水性および pK_a を変化させることで抽出能を制御できることが示された。

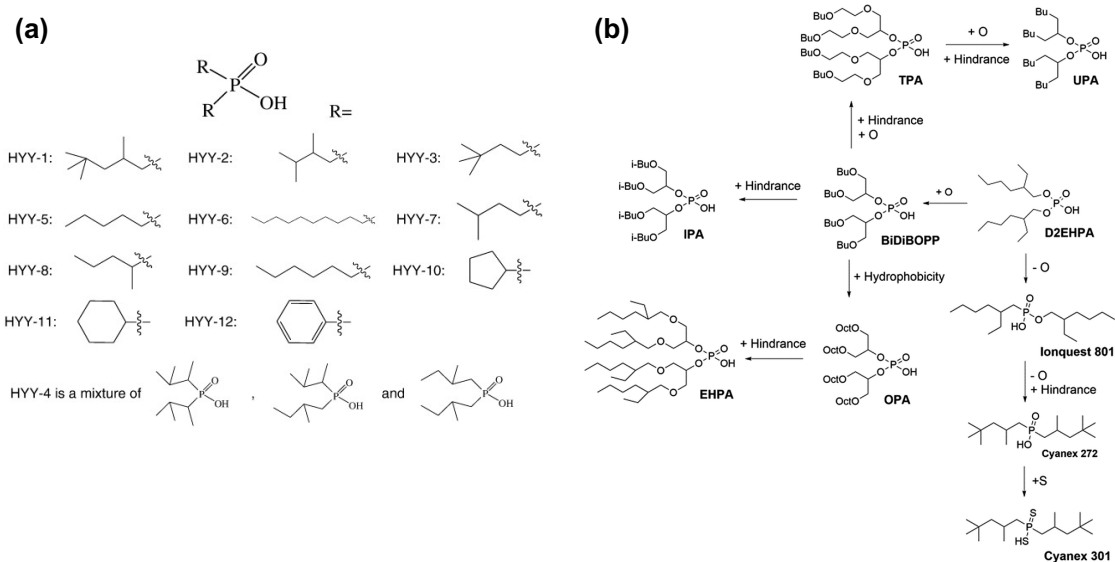


Figure 1-11. 開発されたアルキル鎖の異なる新規リン酸系抽出剤。

(a) [Reprinted from *Hydrometallurgy*, **137**, J. Wang, S. Xu, L. Li, J. Li, 108–114, Copyright (2013), with permission from Elsevier.], (b) [Reproduced from *RSC. Advances*, **7**, 5660–5668 (2017) with permission from The Royal Society of Chemistry.]

1-4-4. β -ジケトン系抽出剤

β -ジケトン系抽出剤は分析試薬として古くから研究されており、その中でも最も広く研究されているのが **Figure 1-12** に示す HTTA (2-thenoyltrifluoroacetone) である [34]。また、リチウム(Li)やスカンジウム(Sc)等の金属の溶媒抽出においては、 β -ジケトン系抽出剤と後述の中性リン系抽出剤との混合抽出剤による協同効果がよく知られており [42]、現在でも盛んに研究されている。HTTA は、上述の通り分析試薬として開発されたため、工業的な製錬プロセスで用いられることは稀である。

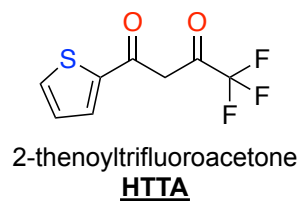


Figure 1-12. β -ジケトン系抽出剤。

1-4-5. アミン系抽出剤

アミン系抽出剤は、工業的にも貴金属の抽出や Co(II)と Ni(II)の分離などに広く用いられている。アミン系抽出剤は中～高 pH 領域では中性配位子として様々な金属へ配位能を示し、低 pH 領域ではプロトン化し、溶液中のアニオン種とイオン対を形成するため、広範囲の金属イオンを抽出することが可能である [6]。特に、アンミン錯体を作りやすい金属はアミン系抽出剤に抽出されやすい。また、Aliquat 336 等の四級アンモニウム塩は中性配位子としての性質は示さないが、アニオン種の抽出においてはプロトン化の必要がないため、抽出性能が安定しており、抽出率も高い [6]。その他、窒素原子(N)を配位基とする抽出剤としては、ピリジンやイミダゾール基を有するものが研究されており、貴金属などに対してユニークな抽出挙動が報告されている [18]。水溶液中では sp^2 窒素原子は sp^3 窒素原子よりもプロトン親和性が低いが、より強い配位子場や π 結合性を有しているため、ピリジンのようなヘテロ環の窒素原子は飽和アミン類の窒素原子と異なり、より“軟らかい”性質を示すことになり、貴金属などの“軟らかい金属”と高い親和性を示す [18]。

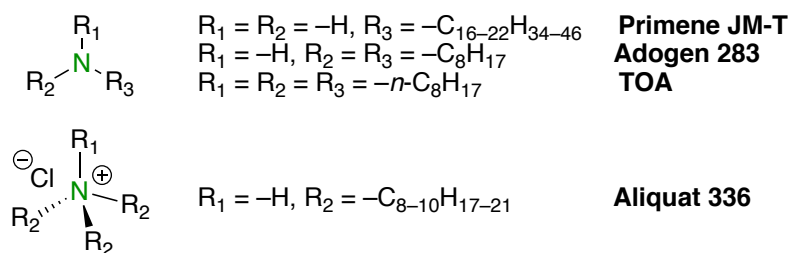


Figure 1-13. アミン系抽出剤.

1-4-6. 中性リン系抽出剤

中性リン酸エステルや酸化ホスフィンなどの中性リン系抽出剤は原子力産業を中心に多くの分野で用いられている。中性リン酸エステルとしては TBP (tributyl phosphate) が非常に有名であり、1940 年代からウランの抽出に用いられている [30]。一方、酸化ホスフィンとしては Cyanex 921, 923, 925 が、硫化ホスフィンとしては Cyanex 471 が Cytec Industries Inc. から市販されており、希土類金属や、インジウム等のレアメタル、貴金属など様々な金属の抽出に用いられている [34]。

アルゴンヌ国立研究所で開発された *n*-octyl(phenyl)-*N,N*-diisobutylcarbamoyl phosphine oxide (CMPO) は二座配位子型の中性リン系抽出剤であり、TRUEX (Trans Uranium Extraction) 法における主力抽出剤である [46]。特に CMPO と TBP の混合溶媒は 5 mol dm^{-3} の高硝酸溶液からさえもマイナーアクチノイドに対する分配比が高く、廃液の希釈や脱酸調整することなくこれらを回収することが出来る。

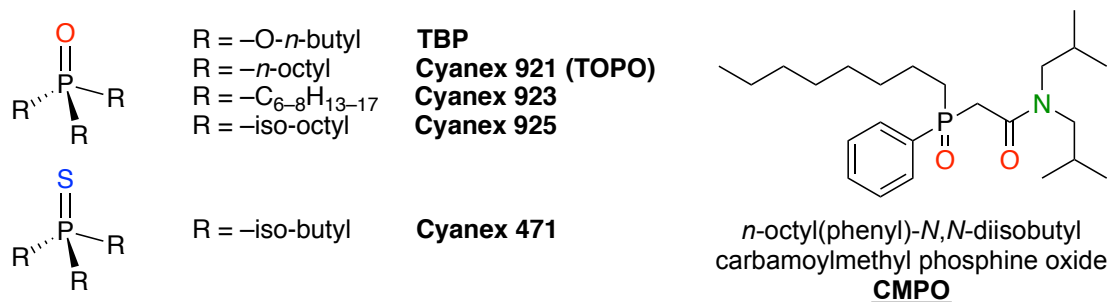


Figure 1-14. 酸化ホスフィン系抽出剤.

1-4-7. その他の抽出剤（貴金属抽出剤）

その他の重要な工業用抽出剤として、Figure 1-15 に示す貴金属抽出剤が挙げられる。酸素(O)を配位原子とする dibutylcarbitol (DBC)と methyl-*iso*-butylketone (MIBK)は金(Au)の抽出剤として非常に有名であり、古くから研究されているが、その優れた性能から現在でも工業的によく用いられている。また、硫黄(S)を配位原子とする di-alkylsulfide (DAS)はパラジウム(Pd)の工業用抽出剤として広く用いられる。国外では Pt(IV)と Pd(II)の分離に di-octylsulfide (DOS)がよく用いられており、日本では di-hexylsulfide (DHS)が利用されている [18,37]。

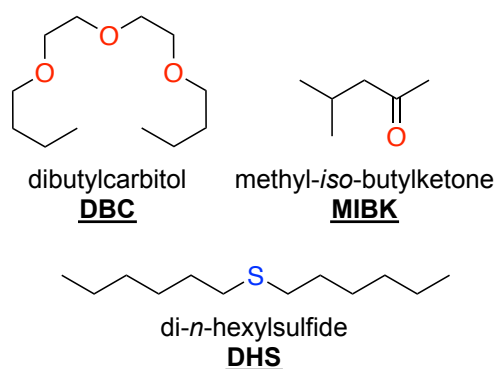


Figure 1-15. 貴金属抽出剤.

1-5. 新規抽出剤の開発と近年の溶媒抽出の展開

前節で紹介したように、天然鉱石からの金属製錬のために、これまでに多くの優れた工業用抽出剤が開発され、実用化されてきた。しかしながら、現在においても難分離系の金属の組み合わせは数多く存在しており、新規抽出剤の開発が盛んに行われている。本節では、新規抽出剤の開発と近年の溶媒抽出の展開について述べる。

1-5-1. 分子認識試薬（大環状ホスト化合物）

分子の世界においても互いに相性のよいものと悪いものが存在し、このような分子同士の選り好み現象を“分子認識(molecular recognition)”と言う。1987年に Donald J. Cram、Jean-Marie Lehn、Charles J. Pedersen の三人がノーベル化学賞を受賞(**Figure 1-16**)してから分子認識¹という言葉は一躍世界中の注目を浴びた。現在も、分子認識を行う精密なホスト分子を人工的に実現するために、クラウンエーテル^mやカリックスアレーンなどといった、いわゆる超分子構造を有する分子認識試薬が積極的に設計・合成されている。

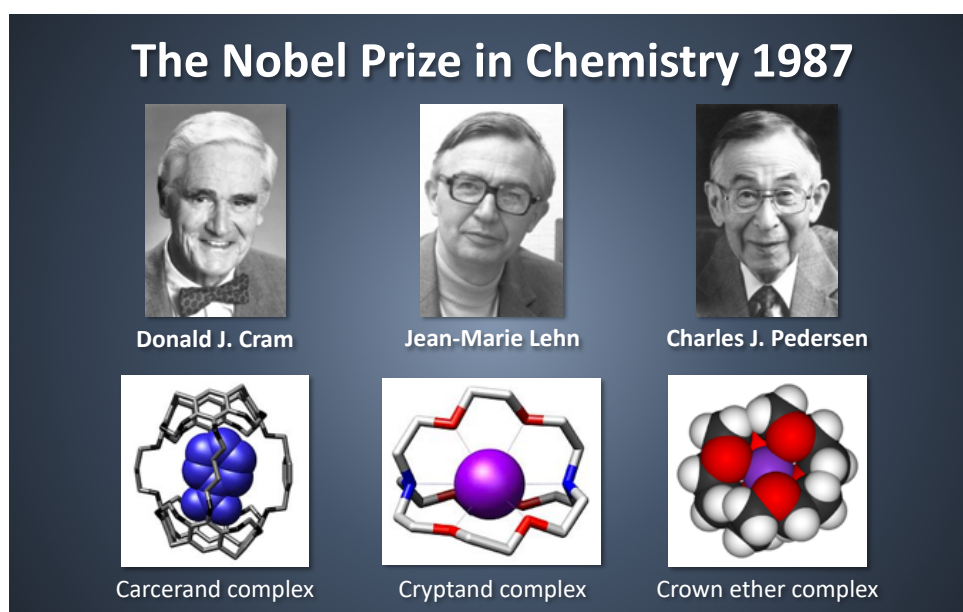


Figure 1-16. 1987年ノーベル化学賞(構造特異的な選択性を有する分子の開発に関する業績).

¹ “分子認識化学”はCramにより提唱された“ホスト-ゲスト化学(host-guest chemistry)”の概念を基盤として発展し、その後Lehnによって“超分子化学(supramolecular chemistry)”へと発展していった。

^m クラウンエーテル(crown ether)は1967年にDuPont社のPedersenによって報告された[47]、一般構造式 $(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ で表される大環状ポリエーテル化合物であり、最も有名な包接化合物の1つであり、ホスト-ゲスト化学や超分子化学の基礎的な化合物である。王冠(crown)に似た分子構造から命名された。

ここではカリックスアレーンⁿについて述べる。1981年、C.D. Gutsche らにより 1 step での大量合成が報告 [48]されて以来、カリックスアレーンによる分子認識の研究は広く行われ、金属イオンの抽出の分野でも盛んに研究がなされてきた [49,50]。カリックスアレーンを用いた金属イオンの溶媒抽出は、1983年に Reed McNeil Izatt らによって初めて行われた [51]。その後、ベルリン自由大学の Rainer Ludwig や九州大学の Seiji Shinkai ら多くの研究者によって、カルボキシ基やリン酸基を導入したカリックスアレーン誘導体の開発が行われていった(Figure 1-17) [52–60]。近年では 2008年に発見された柱状の新規環状分子であるピラーアレーン^o [61]を用いた金属イオンの分離に関する報告が増えており [62]、再び大環状包接化合物による分子認識が注目されている。

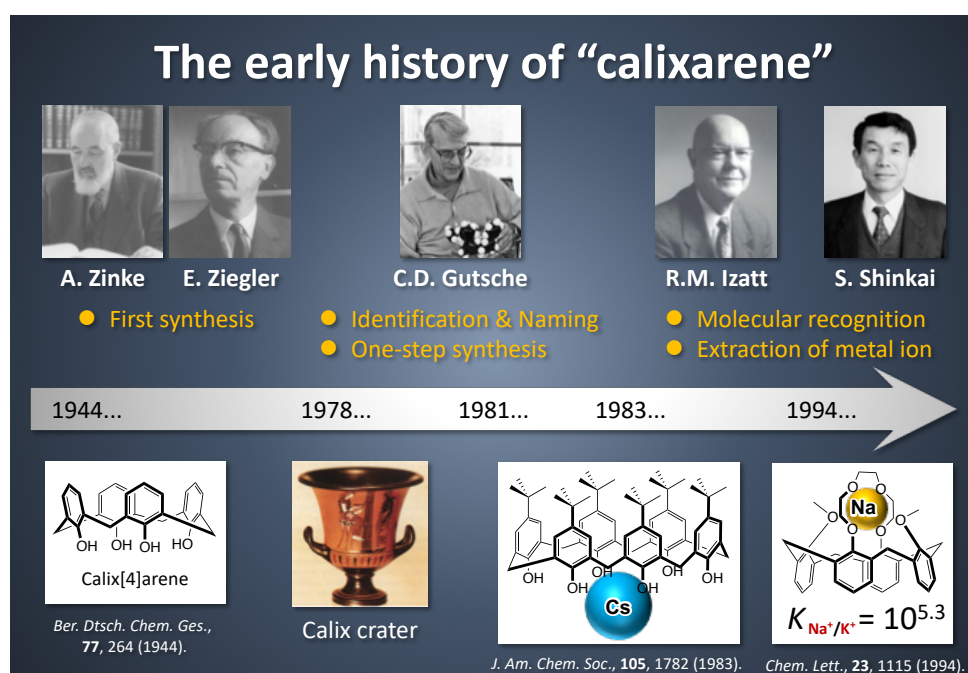
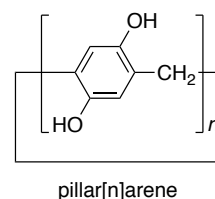


Figure 1-17. カリックスアレーンの初期の歴史.

ⁿ カリックスアレーン(calixarene)とは複数個のフェノールのメタ位をメチレン鎖で結合した環状オリゴマーであり、その発見は 1940 年代にまで遡る。オーストリアの A. Zinke らは、フェノール-ホルムアルデヒド樹脂(バークライト)生成の際に得られる高融点の物質をこの環状四量体(calix[4]arene)と考え、その構造を提案した。1970年代後半から 1980年代前半には C.D. Gutsche らにより一段階合成法が報告され、環状四量体、六量体、八量体の大量合成が可能になる。カリックスアレーンという名前は、その分子構造がギリシャ製の聖杯(calix crater)に似た芳香環の大環状体(arene)であることに由来する。

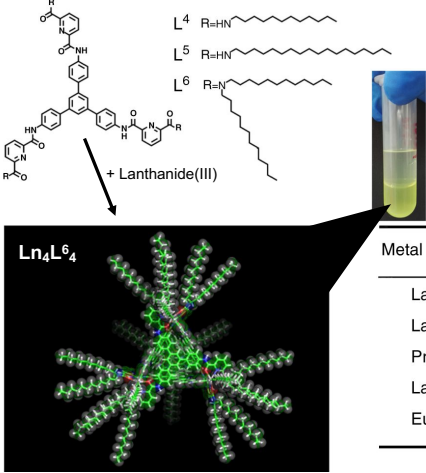
^o ピラーアレーン(pillararene)とは複数個の 1,4-dialkoxybenzene の 2,5 位をメチレン鎖で結合した環状オリゴマーであり、2008年に金沢大学の生越友樹博士(現 京都大学教授)らによって初めて報告された [61]。カリックスアレーンと比較して簡便かつ安価に合成することができる。現在のところ、五角柱の pillar[5]arene と六角柱の pillar[6]arene が安定かつ高収率で得られる。2013年に四川大学の Lihua Yuan らによって初めて金属イオンの分離に用いられた [62]。2014年には東京化成工業株式会社から、試薬として販売が開始された。ピラーアレーンという名前は、その分子構造が柱(pillar)に似た芳香環の大環状体(arene)であることに由来する。




1-5-2. 超分子錯体を利用した金属イオン認識

上述のような大環状ホスト化合物は、その環の大きさを変化させることで環サイズに適した金属イオンをサイズ認識するが、このような分子認識は環状化合物だけに限らない。超分子錯体を利用することで、特定の金属イオンに対して高い選択性を示す抽出剤も報告されている。

中国科学院の Qing-Fu Sun らは、3つの pyridine-2,6-dicarboxamide をトリフェニルベンゼンで連結した配位子(L¹)が二価および三価の金属イオンと形成する超分子錯体に着目し、三脚状の九座配位子型抽出剤を開発した(**Figure 1-18**) [63]。Sun らはまず、L¹がイオン半径の小さいランタノイドイオン(Ln(III))と優先的に錯形成し、Ln(III)の半径差が大きいほど相互分離能が高いことを見出した。そして、L¹の配位モチーフの先端に長鎖アルキル基を2本導入した配位子(L⁶)をクロロホルムに溶解させ、ランタノイド抽出試薬として用い、高効率なランタノイドの相互分離に成功した。



L⁴ R=H
L⁵ R=H
L⁶ R=N



Qing-Fu Sun

Metal combination	S _{Ln(a)/Ln(b)}
La ^{III} /Pr ^{III}	2.1
La ^{III} /Eu ^{III}	8.4
Pr ^{III} /Eu ^{III}	3.6
La ^{III} /Lu ^{III}	87.7
Eu ^{III} /Lu ^{III}	9.4

Figure 1-18. 超分子 4 核錯体の形成と溶媒抽出によるランタノイドイオンの相互分離。
[Reprinted by permission from Macmillan Publishers Ltd: *Nat. Commun.*, **9**, 547 (2018) copyright 2018.]

以上のように、分子サイズを認識するカリックスアレーンやピラーアレーン（およびそれらの誘導体）や、超分子錯体を利用する試みは金属イオンの抽出という分野においても、大きな役割を担っている。しかしながら、これらのような化合物は工業用抽出剤に比べて分子構造が複雑であり、合成コストが既述の工業用抽出剤の数百倍かかってしまうため、天然鉱石や都市鉱山からの金属イオンの回収を目的とした場合、採算が取れない。また、これら化合物は実際のプロセスで希釈剤として使われているような第3石油類への溶解性に乏しく、実用化上の大きな課題となっている。さらに、繰り返しの使用を可能にするためには、原料の水相に溶出せず、高い疎水性を有することが要求される。

そのため、よりシンプルな分子構造および2ステップ以下で合成でき、種々の有機溶媒への優れた溶解性と疎水性、および高い分離性能を有する抽出剤の開発が必要である。

1-5-3. アミノ酸・アミノリン酸を原料または配位基とした抽出剤開発

上述の抽出剤に求められる条件をすべて満たすような抽出剤の合成は容易ではなく、工業用抽出剤とカリックスアレーン等の分子認識試薬による抽出を比較すれば分かるように、特に“分離性能”と“合成の容易さ”を兼ね備えた新規抽出剤の開発は容易ではない。シンプルな化学構造の中で、いかに特異的な金属選択性を発現するかが重要である。

ここでは、アミノ酸やアミノリン酸を原料または配位基とした抽出剤開発について紹介する。アミノ酸は金属への安定度定数が高く、また誘起効果によりカルボキシ基の pK_a が低いため、一般的なカルボン酸と比べて、低 pH 領域でも金属へ配位することが出来る。さらにアミノ酸を配位基とする抽出剤は目的金属や抽出系によって、カチオン抽出剤としてもアニオン抽出剤としても使用できる点など、ユニークな特徴を持つ。アミノ酸を配位基とする抽出剤としては古くからグリシン構造を有する抽出剤が報告されている。南アフリカの Lonrho Refinery 社の貴金属イオンの精製プロセスにおいては、Pd(II)と Pt(IV)がグリシン誘導体を用いて精製されており、従来から用いられていたアミン系の工業用抽出剤が塩酸溶液から抽出した Pd(II)と Pt(IV)の逆抽出効率が悪いのに対し、グリシン誘導体では塩酸による逆抽出が容易であると報告されている [64]。

また、宮崎大学の Yoshinari Baba らは **Figure 1-19** に示すような、アミノ酸やアミノリン酸を原料または配位基とした抽出剤を開発しており、レア金属の Co(II)や In(III)の抽出分離を検討している [65–71]。カルボキシ基やリン酸基の近傍にアミノ基を導入することで、カルボキシ基やリン酸基のみを配位基とする工業用抽出剤 (Versatic 10 および D2EHPA) と比較して、In(III), Ga(III), Zn(II)の相互分離能が向上することが報告されている [66–71]。アミノリン酸系抽出剤 DABPM に関して、Baba らはアミノ基を導入することで抽出剤が有機溶媒中で単量体として存在しており、Zn(II)への抽出選択性が低下することを明らかにした。また、プロリンを原料とした抽出剤 DPCA に関しては和光純薬工業から貴金属・レア金属用抽出剤として市販されている (商品名: クレアスター VM-Ex)。

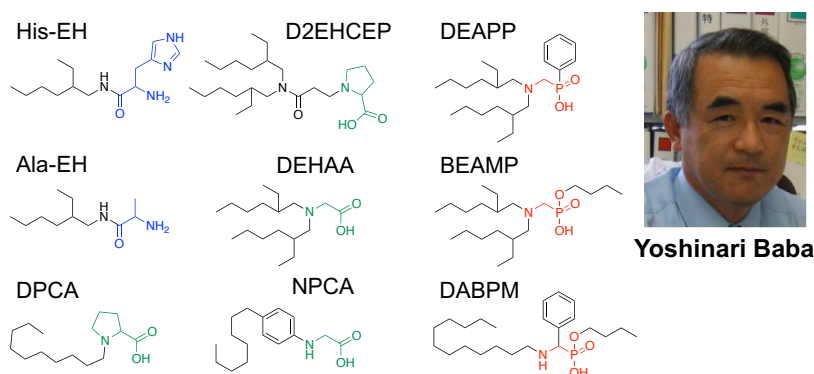


Figure 1-19. アミノ酸・アミノリン酸を原料または配位基として開発された新規抽出剤。

1-5-4. 中性三座配位子型抽出剤

合成の容易さと優れた分離性能を兼ね備えた抽出剤として、1990年代より、三座配位子型の抽出剤、特にジグリコールアミド(DGA)型抽出剤への関心が高まっている。DGA型抽出剤は2つのアミド酸素と中央のエーテル酸素の、計3つの配位基の組み合わせにより、特異的な金属選択性を発現している。また、このDGA

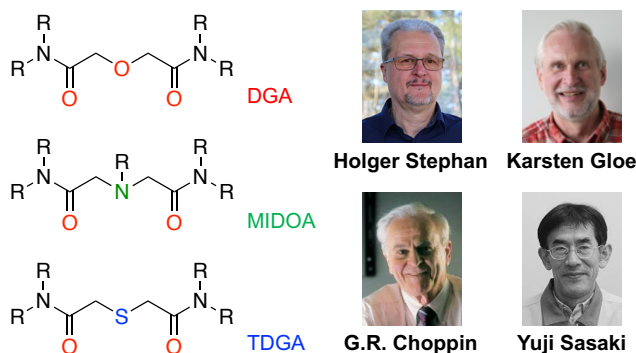


Figure 1-20. 中性三座配位子型抽出剤の開発.

中の空間はサイズ認識能を有するとも言われている。1991年にドイツの Holger Stephan と Karsten Gloe らのグループにより、末端に長鎖アルキル基を有する DGA 化合物を用いて、ストロンチウム(Sr(II))や希土類金属の抽出が報告された [72,73]。その後 DGA 化合物の研究は盛んとなり、フロリダ州立大学の Gregory R. Choppin^pや日本原子力研究機構の Yuji Sasaki らにより、アルキル鎖長の変更により有機溶媒への溶解性や抽出速度に優れた TODGA (*N,N,N',N'*-tetraoctyl diglycolamide) [74–77]や、中央のエーテル酸素を窒素(N)原子に変えることで、過テクネチウム酸イオン(TcO_4^-)や過レニウム酸イオン(ReO_4^-)などのオキソアニオンを高効率に抽出可能な MDOA (methylimino-bis-(*N,N*-dioctylacetamide)) [78,79]等の開発が行われた。また産業技術総合研究所の Kazuhiro Narita と Mikiya Tanaka らのグループは中央のエーテル酸素を硫黄(S)原子に変えた *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-thiadiglycolamide (TOTDGA)^qが Pd(II)の抽出分離に非常に有用であることを見出した [80,81]。

1-5-5. 酸性三座配位子型抽出剤

酸性の三座配位子型抽出剤として、2006年に日本原子力研究機構の Kojiro Shimojo らは、DGA 骨格の一部をカルボキシ基とした構造を有する三座配位子型酸性抽出剤 *N,N*-dioctyldiglycol amic acid (DODGAA) を開発した [83–88]。DODGAA は一段階で合成が可能であり、カルボン酸系抽出剤であるため、pH を変化させることで正抽出と逆抽出のコントロールが容易に可能である。また、カルボン酸系抽出剤であるにも関わらず、pH 2 付近で

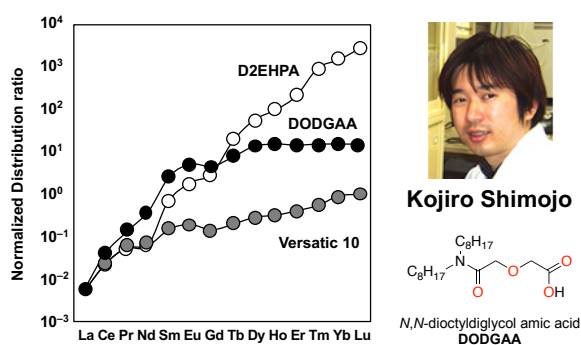


Figure 1-21. DODGAA によるランタノイドの抽出.

^p アメリカの核化学者でメンデレビウム(Md)の発見者の一人 [82]。

^q 和光純薬工業(現 富士フィルム和光純薬)から Pd 用抽出剤(クレアスター-Pd-Ex)として市販されている。

ランタノイドを定量的に抽出可能であり、リン酸系に匹敵する抽出能を有している [84,87,88]。特に軽希土類に関しては従来の抽出剤よりも優れた相互分離能を示した (**Figure 1-21**) [84]。その他、Pb(II)イオンの選択的な抽出 [86]なども報告されている。

一方、近年、九州大学の Masahiro Goto、Fukiko Kubota、Yuzo Baba らのグループは、DODGAA の分子骨格をもとに、中央の配位原子を酸素から窒素に変更した新規アミド酸型抽出剤の開発を行った [89]。開発された新規アミド酸型抽出剤の分子設計指針を **Figure 1-22** に示す。

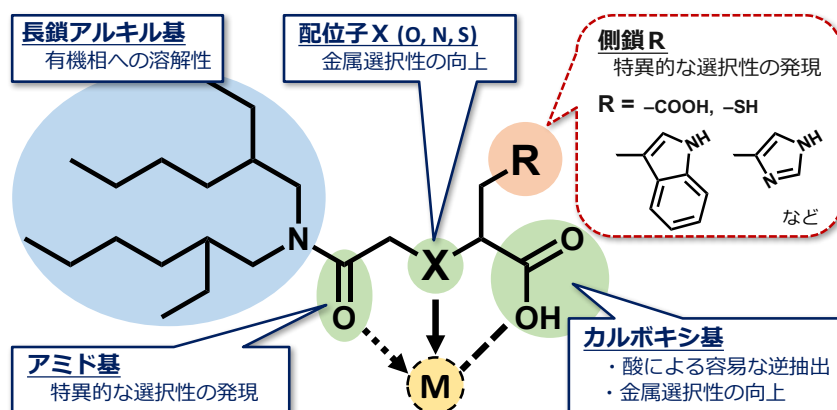


Figure 1-22. 近年開発された新規アミド酸型抽出剤の分子設計概念。

新規アミド酸型抽出剤はアミノ酸を原料として二段階で合成が可能である。また、工業的に好ましい *n*-dodecane 等の飽和脂肪族系溶媒や、第3石油類への溶解性に優れている。Goto らは最も単純な構造のアミノ酸であるグリシンを原料とする新規抽出剤 D2EHAG (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine)を用いて様々な貴金属・レアメタルの抽出挙動を報告している [89–93]。D2EHAG による各種金属イオンの抽出挙動を **Figure 1-23** に示す。D2EHAG は安価な Mn(II)と比較してレアメタルの Co(II)に対して高い抽出能を有しており、Ni(II)–Co(II)間の分離も良好である [89]。また、D2EHAG は希土類金属の混合溶液の中から、スカンジウム(Sc)のみを高選択的に抽出分離できることが報告された [90]。さらに、D2EHAG を用いた In(III)–Ga(III)–Zn(II)の相互分離 [91]や、白金族金属の抽出 [92]、携帯電話浸出液からの Au(III)の抽出分離 [93]も報告されている。

上述の通り、開発された新規アミド酸型抽出剤はアミノ酸を原料として合成されるため、同様の合成法で種々のアミノ酸を導入可能であり、特異的な選択性の発現が期待できる。本研究では、フェニルアラニン为原料および配位基とするアミド酸型抽出剤 D2EHAF (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]phenylalanine)を新たに開発し、溶媒抽出試薬および、高分子包接膜(PIM)のキャリアとして用いた。これらの内容については、第3章および第4章でそれぞれ述べている。

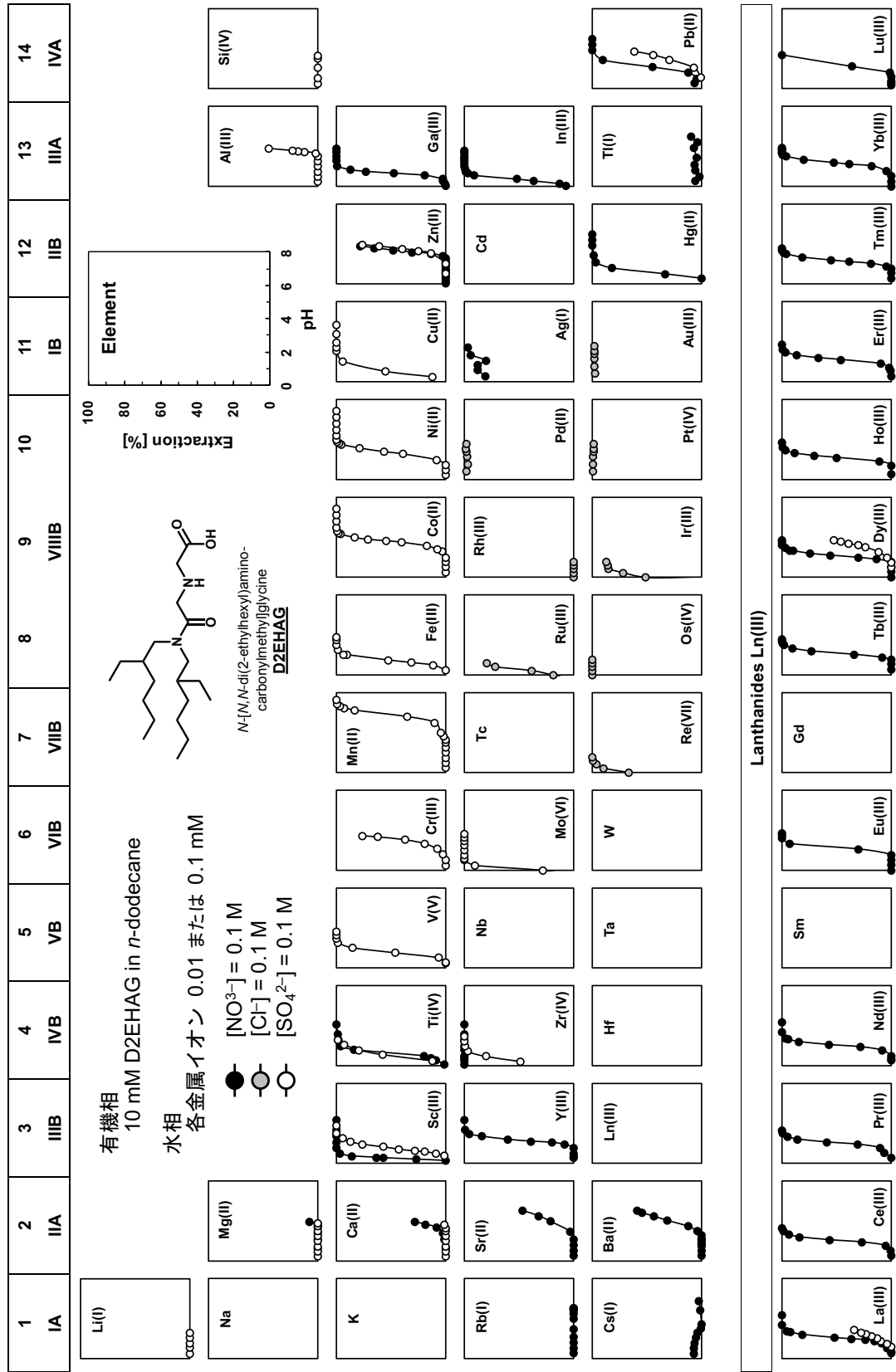


Figure 1-23. 新規アミド酸型抽出剤 D2EHAG による各種金属イオンの抽出挙動.

1-5-6. イオン液体

近年環境への影響や安全性が重要視されるようになり、揮発性の有害な有機溶媒を使うことの多い溶媒抽出が分離技術としてさらに進展するためには、環境に配慮した新しいプロセスを開発することが重要な課題となっている。このような中で、グリーンな溶媒として“イオン液体”が注目を集めており、2000年代から盛んに研究が行われている。

イオン液体とは、常温・常圧で液体の塩(えん)であると定義される。有機カチオンとアニオンから構成されており、通常は 100°C 以下の融点を示す液体状態の塩を指す [94]。塩化ナトリウム(NaCl)に代表されるように、多くの塩はカチオンとアニオンの間の強いイオン結合が存在することで、融点が非常に高く、通常は常温で液体にはならない。しかしながら、**Figure 1-24** に示すような嵩高い分子構造を持つ塩はこのイオン結合が弱く、常温で液体となるものが存在する。イオン液体は不揮発性の溶融塩であるため、環境調和型溶媒としての魅力も兼ね備えており、分子性溶媒とは異なる様々な特徴から、有機溶媒に代わる新たな分離媒体として近年盛んに研究が行われている。

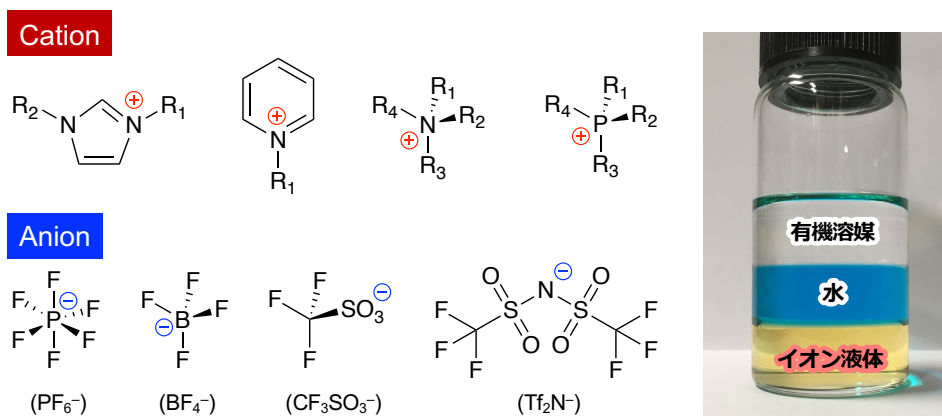


Figure 1-24. 典型的なイオン液体の分子構造および有機溶媒(ヘキサン)、水(着色)、イオン液体(1-octyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide)が三相に分離する様子。

イオン液体は 1999 年に S. Dai らによって初めて金属イオンの抽出に応用され、有機溶媒よりも優れた抽出性能が示された [95]。これ以後、イオン液体は高性能な分離システム構築のための媒体として期待が寄せられている。イオン液体を用いた抽出系は大きく 3 つに分類できる。すなわち、①イオン液体を抽出剤の希釈剤として用いる系、②イオン液体を(有機溶媒で希釈して)抽出剤として用いる系、③イオン液体のみを抽出相として用いる系(無希釈)、である。②③の研究例については第 2 章で紹介し、ここでは①の「イオン

「古くから金属酸化物などからなる高温状態での溶融塩は知られていたが、有機化合物で構成され、空気や水に対して安定で、かつ常温で液体となる現代的なイオン液体は、1992 年の J.S. Wilkes と M.J. Zaworotko によるイミダゾールカチオンを用いた研究を皮切りに大きく発展した [96]。Wilkes らは合成した液体の塩を“ionic liquid”と名付けた。日本では、当初、「イオン性液体」「常温溶融塩」などの訳もあったが、科研費特定領域研究(イオン液体の科学)が実施され始めた平成 17 年度以降は「イオン液体」が定着した [97]。

液体を抽出剤の希釈剤として用いる系」について優れた研究例を紹介する。

2003 年に九州大学の Goto, Kubota, Nakashima らは、希土類金属の抽出分離にイオン液体を初めて利用した [98]。彼らはイミダゾリウム系のイオン液体 [Bmim][PF₆] (1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate) に CMPO を溶かし、ランタノイドイオンの抽出を行なった (Figure 1-25) [99]。イオン液体への抽出は *n*-dodecane への抽出に比べ、抽出効率が格段に上がるのみならず、非常に分離の難しい、ランタノイド元素間の選択性も極めて大きくなった。また、彼らはイオン液体に抽出された金属イオンの逆抽出も世界で初めて報告している。

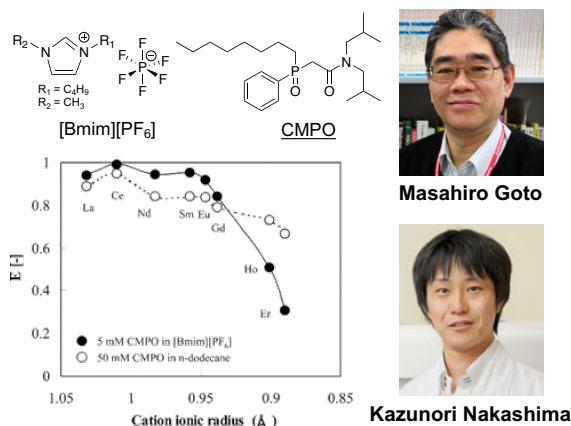


Figure 1-25. [Bmim][PF₆]および *n*-dodecane に溶解した CMPO によるランタノイドイオンの抽出挙動。

[Reprinted with permission from *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4368–4372 (2005). Copyright 2005 American Chemical Society.]

従来の抽出では、高い粘性を持つ IL 相と水相の効果的な攪拌が困難であることが問題になることが多い。IL と水および有機溶媒の混合溶液は、上部臨界溶解温度(UCST)または下部臨界溶解温度(LCST)を持つ。二相に分離した混合溶液でも、UCST 以上または LCST 以下では均一相となり、再び相分離する際は初期温度に戻すことにより可能になる。

ルーヴェン・カトリック大学の Koen Binnemans らはこの性質を利用し、金属イオンの“均一液液抽出”を世界で初めて報告した (Figure 1-26) [100]。この論文では溶媒として betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ([Hbet][Tf₂N])、抽出剤として betaine が用いられている。本手法は均一系の反応となるため反応速度が増加し、激しい攪拌を必要とせず抽出できるという利点がある。また、Binnemans らは互いに混じり合わないイオン液体を開発し、イオン液体/水/イオン液体の 3 相からなる抽出系を構築した [101]。その結果、Sn(II)、Y(III)、Sc(III)の 3 金属を 1 段階で分離することに成功している。

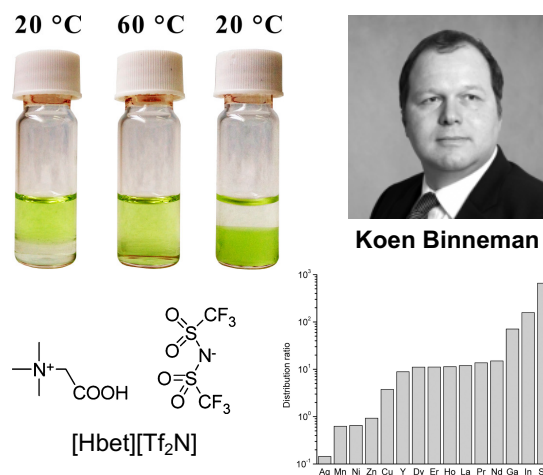


Figure 1-26. UCST を持つイオン液体を用いた金属イオンの均一液液抽出。

[Reprinted with permission from *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 1659–1663 (2013). Copyright 2013 American Chemical Society.]

1-6. 本研究の目的および本論文の構成

本研究では、安定した金属資源の供給を目指し、溶媒抽出法による低品位鉱石や廃棄物からの希少金属の回収を目的としている。そのため従来の工業用抽出剤に比べ、高い金属分離能を有するだけでなくシンプルな構造を有する抽出剤の新規開発を行う。目的の金属に高選択的な新規抽出剤を分子設計することができれば、非常に複雑な組成の中から対象とする目的金属イオンの分離回収が可能となると考えられる。また、溶媒抽出法の環境調和型プロセスへの転換を目的として、開発した新規抽出剤を高分子包接膜(PIM)のキャリアとして用い、希少金属の新規膜分離法を開発する。

本論文の構成は以下のとおりである。

第 1 章は序論であり、本研究のターゲットである希少金属に関する紹介、金属の分離回収技術、および本研究のベースとなる溶媒抽出法に関して、抽出剤開発の歴史と近年の展開について述べた。

第 2 章では、これまで開発されてきた工業用抽出剤と、近年、注目されている三座配位子型の抽出剤、およびホスホニウム型イオン液体の分子設計を参考にし、四級ホスホニウム塩とアミド基を有する一連の新規イオン液体を合成した。合成した新規イオン液体を抽出剤として用い、貴金属の一種であるロジウム(Rh)の抽出へ応用した。

第 3 章では、近年、開発された新規アミド酸型抽出剤 D2EHAG の分子設計を参考にし、フェニルアラニン有する新規抽出剤 D2EHAF を合成した。D2EHAG と合成した D2EHAF を用いて、希土類金属の一種であるスカンジウム(Sc)の抽出と他金属からの分離について検討し、抽出性能を従来の工業用抽出剤と比較した。さらに抽出機構の解析を行った。

第 4 章では、第 3 章で優れた Sc 抽出能を示した新規アミド酸型抽出剤 D2EHAG と D2EHAF をキャリアとする PIM を調製し、Sc と他金属の膜分離を試みた。また、D2EHAG と D2EHAF をキャリアとする PIM について膜安定性を評価し、フェニル基が膜安定性に与える影響を検討した。

第 5 章は結論であり、本論文の総括である。

1-7. 参考文献

- [1] 国立研究開発法人科学技術振興機構 研究開発戦略センター ナノテクノロジー・材料ユニット, 分離工学イノベーション～持続可能な社会を実現する分離の科学技術～ (2016).
 - [2] R.M. Izatt, S.R. Izatt, R.L. Bruening, N.E. Izatt, B.A. Moyer, Challenges to achievement of metal sustainability in our high-tech society, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 2451–2475 (2014).
 - [3] 吉田隆, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成 材料別技術事例・安定供給に向けた取り組み・代替材料開発, NTS (2007).
 - [4] 原田幸明, 河西純一, 動き出したレアメタル代替戦略, 日刊工業新聞社 (2010).
 - [5] Z. Liu, M. Frascioni, J. Lei, Z.J. Brown, Z. Zhu, D. Cao, J. Iehl, G. Liu, A.C. Fahrenbach, Y.Y. Botros, O.K. Farha, J.T. Hupp, C.A. Mirkin, J.F. Stoddart, Selective isolation of gold facilitated by second-sphere coordination with α -cyclodextrin, *Nat. Commun.*, **4**, 1855 (2013).
 - [6] W. Yoshida, T. Oshima, Y. Baba, M. Goto, Cu(II)-imprinted chitosan derivative containing carboxyl groups for the selective removal of Cu(II) from aqueous solution, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **49**, 630–634 (2016).
 - [7] Y. Hosomomi, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Biosorption of rare earth elements by *Escherichia coli*, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **46**, 450–454 (2013).
 - [8] L. Gao, V. Li, K.Y. Chan, Z.N. Chen, Metal–organic framework threaded with aminated polymer formed in situ for fast and reversible ion exchange, *J. Am. Chem. Soc.*, **136**, 7209–7212 (2014).
 - [9] M. Mon, J. Ferrando-Soria, T. Grancha, F.R. Fortea-Pérez, J. Gascon, A. Leyva-Pérez, D. Armentano, E. Pardo, Selective gold recovery and catalysis in a highly flexible methionine-decorated metal–organic framework, *J. Am. Chem. Soc.*, **138**, 7864–7867 (2016).
 - [10] S. Lin, H.K. Reddy, J.K. Bediako, M.H. Song, W. Wei, J.A. Kim, J.A. Yun, Effective adsorption of Pd(II), Pt(IV) and Au(III) by Zr(IV)-based metal–organic frameworks from strongly acidic solutions, *J. Mater. Chem. A*, **5**, 135577–13564 (2017).
 - [11] Y. Peng, H. Huang, Y. Zhang, C. Kang, S. Chen, L. Song, D. Liu, C. Zhong, A versatile MOF-based trap for heavy metal ion capture and dispersion, *Nat. Commun.*, **9**, 187 (2018).
 - [12] D.T. Sun, L. Peng, W.S. Reeder, S.M. Moosavi, D. Tiana, D.K. Britt, E. Oveisi, W.L. Queen, Rapid, selective heavy metal removal from water by a metal–organic framework/polydopamine composite, *ACS Cent. Sci.*, **4**, 349–356 (2018).
 - [13] D.T. Sun, L. Peng, W.S. Reeder, S.M. Moosavi, D. Tiana, D.K. Britt, E. Oveisi, W.L. Queen, Rapid, selective extraction of trace amounts of gold from complex water mixtures with a metal–organic framework (MOF)/polymer composite, *J. Am. Chem. Soc.*, **140**, 16697–16703 (2018).
 - [14] H.S. Thompson, On the absorbent power of soils, *J. Roy. Agr. Soc. Eng.*, **11**, 68–74 (1850).
 - [15] J.T. Way, On the power of soils to absorb manure, *J. Roy. Agr. Soc. Eng.*, **11**, 313–379 (1850).
 - [16] W. Rieman III, H.F. Walton, Ion Exchange in Analytical Chemistry, Pergamon Press (1970).
 - [17] A.X.J. Yang, A.G. Fane, K. Sojdenhoff, Comparison of liquid membrane processes for metal separations: permeability, stability, and selectivity, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **42**, 392–403 (2003).
-

-
- [18] 高橋勝六 編著, 「液液抽出を考える」, 分離技術会 (2009).
- [19] P.F. Scholander, Oxygen transport through hemoglobin solutions, *Science*, **131**, 585–590 (1960).
- [20] N.N. Li, U.S. US3, 410, 794 (1968).
- [21] E.L. Cussler, Membranes which pump, *AIChE J.*, **17**, 1300–1303 (1971).
- [22] W. Yoshida, F. Kubota, R. Kono, M. Goto, Selective separation and recovery of Pt(IV) from Pd(II) through an imidazolium-ionic-liquid-based supported liquid membrane, *Anal. Sci.*, **35**, 343–346 (2019).
- [23] E. Miyako, T. Maruyama, N. Kamiya, M. Goto, A supported liquid membrane encapsulating a surfactant-lipase complex for the selective separation of organic acids, *Chem. Eur. J.*, **11**, 1163–1170 (2005).
- [24] T. Oshima, K. Inoue, S. Furusaki, M. Goto, Liquid membrane transport of amino acids by a calix[6]arene carboxylic acid derivative, *J. Membr. Sci.*, **217**, 87–97 (2003).
- [25] T. Oshima, A. Suetsugu, Y. Baba, Y. Shikaze, K. Ohto, K. Inoue, Liquid membrane transport of cytochrome c using a calix[6]arene carboxylic acid derivative as a carrier, *J. Membr. Sci.*, **307**, 284–291 (2008).
- [26] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.*, **281**, 7–41 (2006).
- [27] M. O'Rourke, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, I.D. Potter, The extraction and transport of organic molecules using polymer inclusion membrane, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **16**, 1–12 (2009).
- [28] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.*, **415/416**, 9–23 (2012).
- [29] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Anal. Chim. Acta*, **987**, 1–14 (2017).
- [30] 田中元治, 赤岩英夫, 「溶媒抽出化学」, 裳華房 (2000).
- [31] E.M. Peligot, Recherches sur l'Uran, *Compt. Rend.*, **13**, 417–426 (1841).
- [32] J. Rydberg, C. Musikas, G.R. Choppin, “Principles and Practices of Solvent Extraction”, Marcel Dekker, (1992).
- [33] P. Cazeneuve, Sur la diphenyl carbazide comme reactif tres sensible des quelques composés metalliques, *Compt. Rend.*, **131**, 346–347 (1900).
- [34] A.M. Wilson, P.J. Bailey, P.A. Tasker, J.R. Turkington, R.A. Grant, J.B. Love, Solvent extraction: The coordination chemistry behind extractive metallurgy, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 123–134 (2014).
- [35] 井上勝利, 中塩文行, 工業的キレート抽出剤 その開発と最近の進歩, *化学工学*, **46**, 164–171 (1982).
- [36] 井上勝利, 中塩文行, 工業用有機リン化合物抽出剤 その開発と最近の進歩, *化学工学*, **46**, 700–706 (1982).
- [37] 芝田隼次, 貴金属の溶媒抽出, *表面技術*, **53**, 641–646 (2002).
-

-
- [38] J.S. Preston, Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, **14**, 171–188 (1985).
- [39] J.S. Preston, The selective solvent extraction of cadmium by mixtures of carboxylic acids and trialkylphosphine sulphides. Part 1. The origin and scope of the synergistic effect, *Hydrometallurgy*, **36**, 61–78 (1994).
- [40] J.S. Preston, J.H. Patrick, G. Steinbach, The selective solvent extraction of cadmium by mixtures of carboxylic acids and trialkylphosphine sulphides. Part 2. Practical applications in the separation of cadmium from zinc and nickel, *Hydrometallurgy*, **36**, 143–160, (1994).
- [41] C.Y. Cheng, K.R. Barnard, W. Zhang, D.J. Robinson, Synergistic solvent extraction of nickel and cobalt: A review of recent developments, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **29**, 719–754 (2011).
- [42] W. Wang, C. Cheng, Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**, 1237–1246 (2011).
- [43] D.S. Flett, Solvent extraction in hydrometallurgy: the role of organophosphorus extractants, *J. Organomet. Chem.*, **690**, 2426–2438 (2005).
- [44] J. Wang, S. Xu, L. Li, J. Li, Synthesis of organic phosphinic acids and studies on the relationship between their structure and extraction–separation performance of heavy rare earths from HNO₃ solutions, *Hydrometallurgy*, **137**, 108–114 (2013).
- [45] K. Omelchuk, P. Szczepański, A. Shrotre, M. Haddada, A. Chagnes, Effects of structural changes of new organophosphorus cationic exchangers on a solvent extraction of cobalt, nickel and manganese from acidic chloride media, *RSC Adv.*, **7**, 5660–5668 (2017).
- [46] E.P. Horwitz, D.G. Kalina, H. Diamond, G.F. Vandegrift, W.W. Schulz, The TRUEX process—a process for the extraction of the tetravalent elements from nitric acid in wastes utilizing modified purex solvent, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **3**, 75–109 (1985).
- [47] C.J. Pedersen, Cyclic polyethers and their complexes with metal salts, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 7017–7036 (1967).
- [48] C.D. Gutsche, B. Dhawan, K.H. No, R. Muthukrishnan, Calixarenes. 4. The synthesis, characterization, and properties of the calixarenes from *p*-*tert*-butylphenol, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782–3792 (1981).
- [49] F. Arnaud-Neu, Solution chemistry of lanthanide macrocyclic complexes, *Chem. Soc. Rev.*, **23**, 235–241 (1994).
- [50] R. Ludwig, Calixarenes in analytical and separation chemistry, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **367**, 103–128 (2000).
- [51] R.M. Izatt, J.D. Lamb, R.T. Hawkins, P.R. Brown, S.R. Izatt, J.J. Christensen, Selective M⁺–H⁺ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1782–1785 (1983).
- [52] S. Shinkai, Y. Shiramama, H. Satoh, O. Manabe, T. Arimura, K. Fujimoto, T. Matsuda, Selective extraction and transport of UO₂²⁺ with calixarene-based uranophiles, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 1167–1171 (1989).
- [53] S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, T. Arimura, O. Manabe, Molecular design of calixarene-based uranophiles which exhibit remarkably high stability and selectivity, *J. Am. Chem. Soc.*, **109**,
-

- 6371–6376 (1987).
- [54] S. Shinkai, H. Koreishi, K. Ueda, O. Manabe, A new hexacarboxylate uranophile derived from calix[6]arene, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 233–234 (1986).
- [55] K. Araki, N. Hahimoto, H. Otsuka, T. Nagasaki, S. Shinkai, Molecular design of a Calix[6]arene-based super-uranophile with C₃ symmetry - High UO₂²⁺ selectivity in solvent extraction, *Chem. Lett.*, 829–832 (1993).
- [56] H. Yamamoto, S. Shinkai, Molecular design of calix[4]arene-based sodium-selective electrodes which show remarkably high 10^{5.0}–10^{5.3} sodium/potassium selectivity, *Chem. Lett.*, **23**, 1115–1118 (1994).
- [57] R. Ludwig, D. Lentz, T.K.D. Nguyen, Trivalent lanthanide and actinide extraction by calixarenes with different ring sizes and different molecular flexibility, *Radiochim. Acta.*, **88**, 335–343 (2000).
- [58] K. Ohto, H. Ota, K. Inoue, Solvent extraction of rare earths with a calix[4]arene compound containing phosphonate groups introduced to the upper rim, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **4**, 167–182 (1997).
- [59] T. Oshima, T. Yamamoto, K. Ohto, M. Goto, F. Nakashio, S. Furusaki, A calixarene-based phosphoric acid extractant for rare earth separation, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **8**, 194–204 (2001).
- [60] K. Ohto, H. Tanaka, H. Ishibashi, K. Inoue, Solubility in organic diluents and extraction behavior of calix[4]arene carboxylates with different alkyl chains, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **17**, 1309–1325 (1999).
- [61] T. Ogoshi, S. Kanai, S. Fujinami, T. Yamagishi, Y. Nakamoto, *para*-Bridged symmetrical pillar[5]arenes: Their lewis acid catalyzed synthesis and host–guest property, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 5022–5023 (2008).
- [62] Y. Fang, L. Wu, J. Liao, L. Chen, Y. Yang, N. Liu, L. He, S. Zou, W. Feng, L. Yuan, Pillar[5]arene-based phosphine oxides: novel ionophores for solvent extraction separation of f-block elements from acidic media, *RSC Adv.*, **3**, 12376–12383 (2013).
- [63] X. Li, L. Zhou, L. Yan, Y. Dong, Z. Bai, X. Sun, J. Diwu, S. Wang, J. Bünzli, Q. Sun, A supramolecular lanthanide separation approach based on multivalent cooperative enhancement of metal ion selectivity, *Nat. Commun.*, **9**, 547 (2018).
- [64] R.I. Edwards, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf., ISEC'77*, **1**, 24 (1979).
- [65] H. Morizono, T. Oshima, Y. Baba, Liquid–liquid extraction of transition metal ions with an alkylhistidine extractant, *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 390–395 (2011).
- [66] S. Kanemaru, T. Oshima, Y. Baba, Extraction equilibria of indium(III) with new alkylated proline derivatives, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **16**, 57–67 (2009).
- [67] Y. Sasaki, M. Uto, T. Oshima, Y. Baba, Synthesis of a carboxylic acid extractant containing an amino group and its selective extraction of In(III) and Ga(III), *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **23**, 1–8 (2016).
- [68] C. Kai, T. Oshima, Y. Baba, Synthesis of new extractants containing a carboxylic acid group and their extraction equilibria for indium(III), gallium(III) and zinc(II), *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*,

-
- 17, 175–185 (2010).
- [69] Y. Sasaki, N. Matsuo, T. Oshima, Y. Baba, Selective extraction of In(III), Ga(III) and Zn(II) using a novel extractant with phenylphosphinic acid, *Chinese J. Chem. Eng.*, **24**, 232–236 (2016).
- [70] A. Koshimoto, T. Oshima, K. Ohto, Y. Baba, Synthesis of phosphonic acid extractants and selective extraction of In(III) and Ga(III) from acidic media containing Zn(II), *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **18**, 137–147 (2011).
- [71] Y. Sasaki, N. Matsuo, T. Oshima, Y. Baba, Mutual separation of indium(III), gallium(III) and zinc(II) with alkylated aminophosphonic acids with different basicities of amine moiety, *Sep. Purif. Technol.*, **173**, 37–43 (2017).
- [72] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muehl, Liquid-liquid extraction of strontium with amido podands, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**, 435–458 (1991).
- [73] H. Stephan, K. Gloe, J. Beger, P. Muehl, Liquid-liquid extraction of metal ions with amido podans, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **9**, 459–469 (1991).
- [74] Y. Sasaki, G.R. Choppin, Solvent Extraction of Eu, Th, U, Np and Am with *N,N'*-Dimethyl-*N,N'*-dihexyl-3-oxapentanediamide and Its Analogous Compounds, *Anal. Sci.*, **12**, 225–230 (1996).
- [75] Z.X. Zhu, Y. Sasaki, H. Suzuki, S. Suzuki, T. Kimura, Cumulative study on solvent extraction of elements by *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) from nitric acid into *n*-dodecane, *Anal. Chim. Acta.*, **527**, 163–168 (2004).
- [76] Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, T. Kimura, Highly selective extraction of TcO_4^- , ReO_4^- , and MoO_4^{2-} by the new ligand, 2,2'-(methylimino)bis(*N,N*-dioctylacetamide) (MIDOA), *Chem. Lett.*, **36**, 1394–1395 (2007).
- [77] Y. Sasaki, Y. Kitatsuji, Y. Sugo, Y. Tsubata, T. Kimura, Y. Morita, Actinides extractability trends for multidentate diamides and phosphine oxides, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **19**, 51–61 (2012).
- [78] Y. Sasaki, M. Ozawa, T. Kimura, K. Ohashi, 2,2'-(methylimino)bis(*N,N*-dioctylacetamide) (MIDOA), a new tridentate extractant for technetium(VII), rhenium(VII), palladium(II), and plutonium(IV), *Solvent Extr. Ion Exch.*, **27**, 378–394 (2009).
- [79] Y. Sasaki, K. Morita, S. Shimazaki, Y. Tsubata, M. Ozawa; Masking effects for Mo, Re, Pd and Ru by S and N-donor reagents through MIDOA and NTAamide extraction, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **23**, 161–174 (2016)
- [80] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku, T. Abe, Rapid separation of palladium(II) from platinum(IV) in hydrochloric acid solution with thiodiglycolamide, *Chem. Lett.*, **33**, 1144–1145 (2004).
- [81] H. Narita, M. Tanaka, K. Morisaku; Palladium extraction with *N,N,N',N'*-tetra-*n*-octyl-thiodiglycolamide, *Min. Eng.*, **21**, 483–488 (2008).
- [82] A. Ghiorso, B.G. Harvey, G.R. Choppin, S.G. Thompson, G.T. Seaborg, New element mendelevium, Atomic number 101, *Phys. Rev.*, **98**, 1518–1519 (1955).
- [83] H. Naganawa, K. Shimojo, H. Mitamura, Y. Sugo, J. Noro, M. Goto, A new "green" extractant of the diglycol amic acid type for lanthanides, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **14**, 151–159 (2007).
- [84] K. Shimojo, H. Naganawa, J. Noro, F. Kubota, M. Goto, Extraction behavior and separation of lanthanides with a diglycol amic acid derivative and a nitrogen-donor ligand, *Anal. Sci.*, **23**,
-

-
- 1427–1430 (2007).
- [85] F. Kubota, Y. Shimobori, Y. Baba, Y. Koyanagi, K. Shimojo, N. Kamiya, M. Goto, Application of ionic liquids to extraction separation of rare earth metals with an effective diglycol amic acid extractant, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **44**, 307–312 (2011).
- [86] K. Shimojo, A. Nakai, H. Okamura, A. Ohashi, H. Naganawa, Extraction behavior and selective separation of lead(II) using *N,N*-dioctyldiglycol amic acid, *Anal. Sci.*, **29**, 147–150 (2013).
- [87] K. Shimojo, N. Aoyagi, T. Saito, H. Okamura, F. Kubota, M. Goto, H. Naganawa, Highly efficient extraction separation of lanthanides using a diglycolamic acid extractant, *Anal. Sci.*, **30**, 263–269 (2014).
- [88] K. Shimojo, A. Nakai, H. Okamura, T. Saito, A. Ohashi, H. Naganawa, Comprehensive extraction study using *N,N*-dioctyldiglycolamic acid, *Anal. Sci.*, **30**, 513–517 (2014).
- [89] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of novel extractants with amino acid structure for efficient separation of nickel and cobalt from manganese ions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 812–818 (2014).
- [90] Y. Baba, A. Fukami, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with amic acid type extractant having alkylamide and glycine moieties, *RSC Adv.*, **4**, 50726–50730 (2014).
- [91] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya and M. Goto, Mutual separation of indium, gallium, and zinc with the amic acid-type extractant D2EHAG containing glycine and amide moieties, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **23**, 9–18 (2016).
- [92] W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction and stripping behavior of platinum group metals using an amic-acid-type extractant, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **50**, 521–526 (2017).
- [93] F. Kubota, R. Kono, W. Yoshida, M. Sharaf, S.D. Kolev, M. Goto, Recovery of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent extraction and polymer inclusion membrane (PIM) based separation using an amic acid extractant. *Sep. Purif. Technol.*, **214**, 156–161 (2019).
- [94] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 123–150 (2008).
- [95] S. Dai, Y.H. Ju, C.E. Barnes, Solvent extraction of strontium nitrate by a crown ether using room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1201–1202 (1999).
- [96] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 965–967 (1992).
- [97] 西川恵子, イオン液体研究の到達点と課題そして展望, 現代化学 2010 年 9 月
- [98] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, Ionic liquids as a novel solvent for lanthanide extraction, *Anal. Sci.*, **19**, 1097–1098 (2003).
- [99] K. Nakashima, F. Kubota, T. Maruyama, M. Goto, Feasibility of ionic liquids as alternative separation media for industrial solvent extraction processes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 4368–4372 (2005).
- [100] T.V. Hoogerstraete, B. Onghena, K. Binnemans, Homogeneous liquid–liquid extraction of metal ions with a functionalized ionic liquid, *J. Phys. Chem. Lett.*, **4**, 1659–1663 (2013).
-

- [101] T.V. Hoogerstraete, J. Blockx, H.D. Coster, K. Binnemans, Selective single-step separation of a mixture of three metal ions by a triphasic ionic-liquid–water–ionic-liquid solvent extraction system, *Chem. Eur. J.*, **21**, 11757–11766 (2015).

第2章 ホスホニウムとアミド基 を有する新規イオン液体の開発と ロジウム抽出への応用

2-1. 序

本章では、これまで開発されてきた工業用抽出剤と、近年、注目されている三座配位子型の抽出剤、およびホスホニウム型イオン液体の分子設計を参考にし、四級ホスホニウム塩とアミド基を有する一連の新規イオン液体を合成した。合成した新規イオン液体を抽出剤として用いて、貴金属の一種であるロジウム(Rh)の抽出へ応用した。

2-1-1. 白金族金属(PGMs)

白金族金属(PGMs: Platinum Group Metals)は、白金(Pt)、パラジウム(Pd)、ロジウム(Rh)、イリジウム(Ir)、ルテニウム(Ru)、オスミウム(Os)の6金属の総称である。希少性があり、美しさ、耐久性の面で優れた特性を持つ金属であり、これらに金(Au)と銀(Ag)を加えた8金属が“貴金属”と呼ばれる。PGMsは、金や銀に比べ用途開発の歴史は浅いが、金や銀よりもはるかに優れた耐久性や耐酸・アルカリ性、触媒性能などの物理・化学的性質が明らかになるにつれて、それらの用途が大きく広がった。そして今なお応用範囲が拡大を続けている [1]。

PGMsの中でも近年Rhの価格変動が激しい。Rhは2003年7月から2008年7月にかけて約20倍値上がりし、半年後の2008年12月には約10分の1にまで下落した。また、RIFINITIV発行のPlatinum Group Metals Survey 2019 [2]によると、2018年のRhの価格は前年比で101%上昇している。2009年以降のPGMsの価格推移をFigure 2-1に示す。RhはPt、Pdと共に、その多くが自動車排ガス用浄化触媒として利用されており、現在、最も高価な貴金属である [2]。また、最近は排ガス規制China VIの施行によってRhの需要が増加した自動車産業からのみならず、化学セクターからも旺盛な需要があり、投資家も価格上昇を見込んでRhを購入している。他方、Impala Platinum社とAnglo American Platinum社の計画的な減産がRh生産量に打撃を与えると予想され、Rhの鉱山供給量は少なくとも向こう2年間は減少するものと思われる [2]。

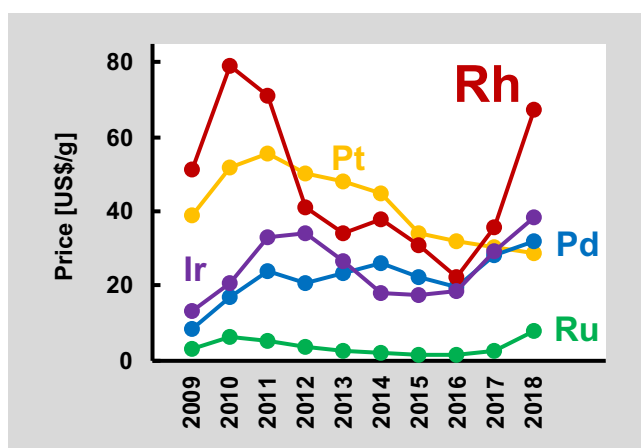


Figure 2-1. 白金族金属の価格の推移.

2-1-2. 白金族金属の分離精製

PGMs は水溶液への溶解性が低く、その溶解には王水等の強酸が使用されるが、工業用プロセスでは塩素ガス/塩酸溶液にて溶解されることが多い [1]。比較的高濃度の塩化物イオンを含む水溶液中で、すべての PGMs が塩化物アニオン錯体として存在することから、これらアニオンの抽出挙動の把握がより優れた抽出系開発に求められる。代表的な PGMs 製錬プロセスとして、Vale 社(Acton)のプロセスが挙げられる(Figure 2-2)。このプロセスは、以前は INCO 法と呼ばれたプロセスであり、国内でもこれをベースにした PGMs 分離精製プロセスは多い。

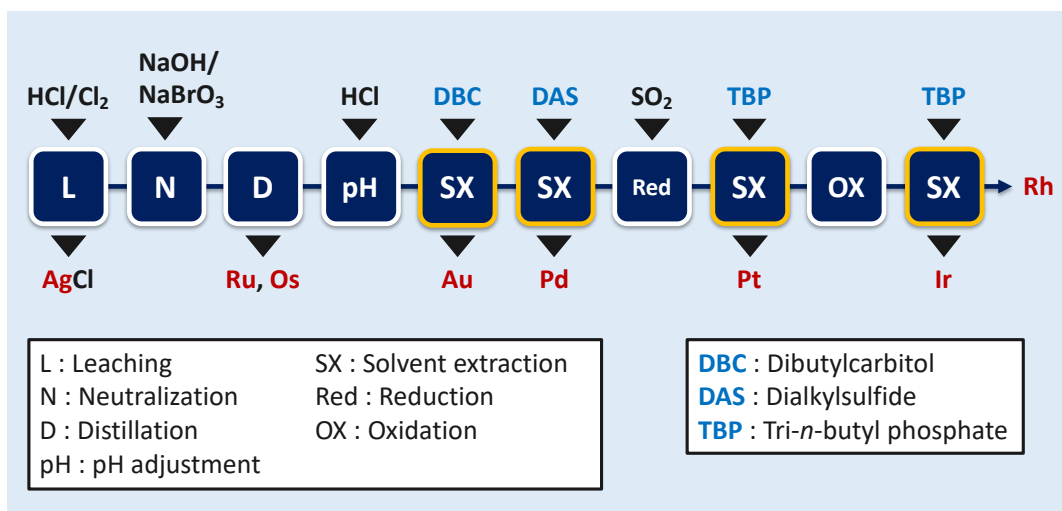


Figure 2-2. Vale (Acton) プロセスによる貴金属の分離精製.

塩酸溶液中において Pd と Pt は、それぞれ 2 価および 4 価のイオンが抽出対象となることが殆どである。また、PGMs 塩化物錯体の主要なアニオン種は MCl_4 と MCl_6 の 2 種類であるが、前者は平面四角形、後者は正八面体構造である。これらの塩化物錯体は、 Cl^- 濃度の低下によりそれぞれ $[MCl_{4-x}(H_2O)_x]$, $[MCl_{6-x}(H_2O)_x]$ といった配位水を含む塩化物錯体へと変化する。金属アニオンの価数も変化するため、特にアニオン交換型抽出では抽出率に大きく影響する。Rh(III)に関しては、比較的高濃度 ($> 1 \text{ mol dm}^{-3}$) の塩酸溶液中においても $[RhCl_4(H_2O)_2]$, $[RhCl_5(H_2O)]^{2-}$ および $[RhCl_6]^{3-}$ が共存する (Figure 2-3) ことが Rh 抽出をより複雑にしている [1,3]。

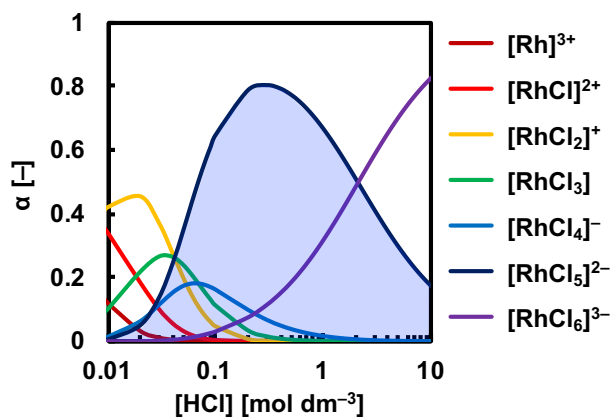


Figure 2-3. 塩酸溶液中での Rh 化学種の存在分率.

また、配位子交換速度の大きさの序列は Pd(II) > Pt(II) > Ru(III) >> Rh(III) > Ir(III) > Os(III) >> Ir(IV), Pt(IV) であり、Rh(III)以降は配位子交換不活性とみなされる [1]。一方、PGMs 塩化物錯体のアニオン交換反応におけるイオン対錯体の生成し易さは、 $[\text{MCl}_6]^{2-} > [\text{MCl}_4]^{2-} >> [\text{MCl}_6]^{3-} > [\text{MCl}_{n-x}(\text{H}_2\text{O})_x]^{m-}$ の順である [1]。これらの特性から、配位子交換反応とイオン対錯体の生成反応が共に起こりにくい Rh(III)は抽出困難であることが推察される。実際、Figure 2-2 に示したように、ほとんどの製錬プロセスにおいて、Rh(III)を原料水相中に残留させることで他の貴金属から分離している。Figure 2-4 に PGMs の需要と各金属の抽出に関する総論文数を示すが、Pd(II)や Pt(IV)と比べて需要が少ないことに加えて、抽出の困難さから、Rh(III)の抽出に関する研究は少なく、今日まで、工業的に有効な Rh(III)抽出剤は開発されていない [1,3]。しかし、上述の通り Rh(III)は最も高価な貴金属であるため、他の PGMs より優先的に回収されることが経済的に好ましく、Rh(III)を高効率に回収できる抽出系の開発が望まれている。次項以降は、Rh(III)抽出に関する重要な先行研究について紹介する。

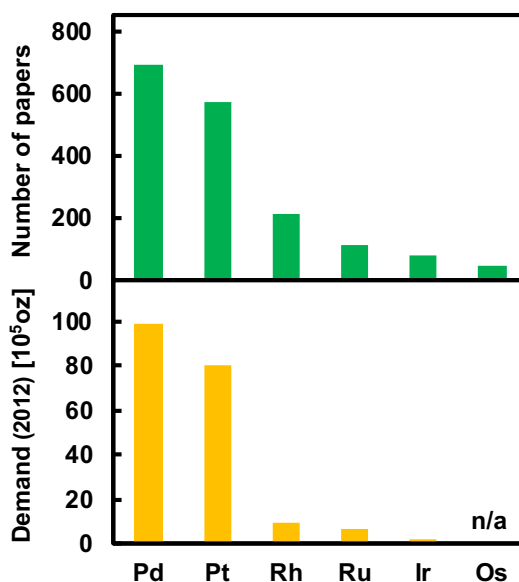


Figure 2-4. PGMs の需要と各金属の抽出に関する総論文数^s.

^s Clarivate Analytics 社が提供する学術データベース Web of Science を利用した。2019年12月13日アクセス

2-1-3. 塩化錫(SnCl_2)の添加によるロジウムの高効率抽出

塩酸溶液からの Rh(III)の定量的な抽出方法として、塩化錫(SnCl_2)の添加が提案されている [4-6]。この方法はマギル大学の George P. Demopoulos と Elyse Benguerel によって開発され、1993年にイギリスのヨークで開催された第13回 国際溶媒抽出会議(ISEC'93)で報告された [4]。塩酸濃度 1 mol dm^{-3} の溶液中では SnCl_2 の添加により、Rh(III)が Rh(I)に還元され (Sn(II)は Sn(IV)に酸化)、Sn(II)と複核錯体を形成した Rh が定量的に抽出される (Figure 2-5)。しかしながら、多量の SnCl_2 を使用することや、逆抽出が困難になること等の問題が挙げられている。

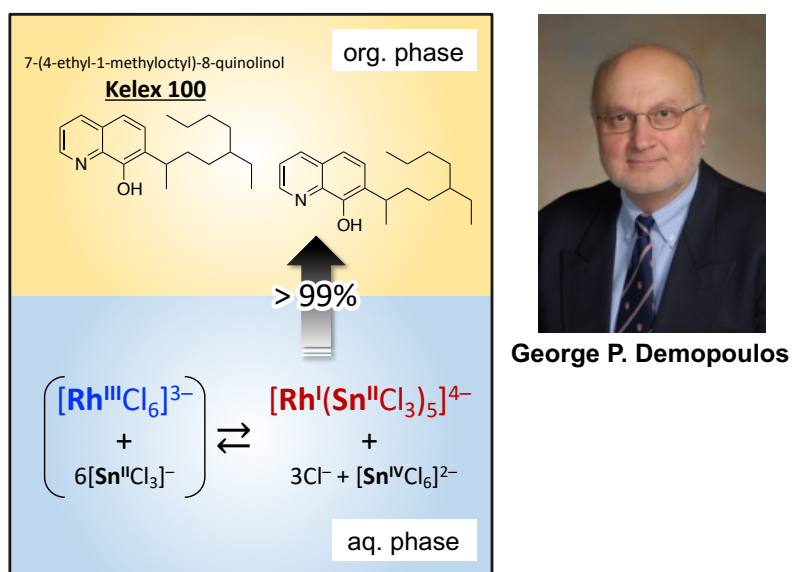


Figure 2-5. 塩化錫の添加による Rh(III)の定量的抽出.

2-1-4. アミド基によるアニオン抽出の強化

上述の配位子交換不活性の性質から、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ や $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ のように配位子交換速度が小さい化学種に関しては、内圏配位型の抽出は困難である。そのため、カチオン性抽出剤を用いたアニオン抽出が有効であると考えられるが、tri-*n*-octylamine (TOA)のような、従来型のシンプルな構造の抽出剤ではRh(III)の高効率な抽出は達成されない [1,3]。一方、アニオン錯体の外圏における抽出剤との相互作用(**Figure 2-6**)を利用して、抽出率や選択性を向上させる研究が報告されている。

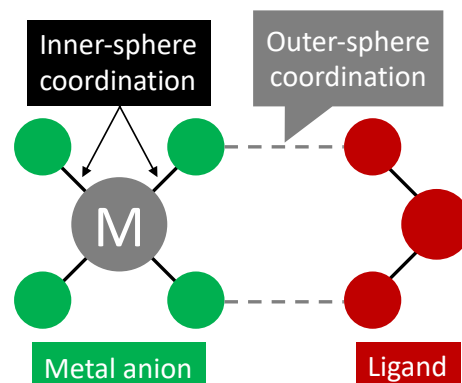


Figure 2-6. 内圏配位と外圏配位.

エディンバラ大学の Peter A. Tasker とノッティンガム大学の Martin Schröder らのグループは、tris-(2-aminoethyl)amine (tren)にアミド基または尿素基を導入した三級アミン型抽出剤が、アミノ基以外にドナー原子を持たない TOA に比べて、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ を非常に高効率に抽出することを見出した(**Figure 2-7**) [7-13]。抽出反応は TOA と変わらないが、 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の正八面体構造の面と辺に最大の電子密度が分布しているという報告に基づいて、それら $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の外圏にある高電子密度のポイントと tren の NH 基の位置が適合することにより抽出率が向上したと推測している。また、単結晶 X 線構造解析および NMR スペクトル解析の結果から、二級アミドまたは尿素基の NH 部位と $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ の Cl との間での水素結合の形成が確認された。Tasker らはアニオンの外圏における複数の水素結合の形成が TOA との抽出能力差の要因であると結論づけている。

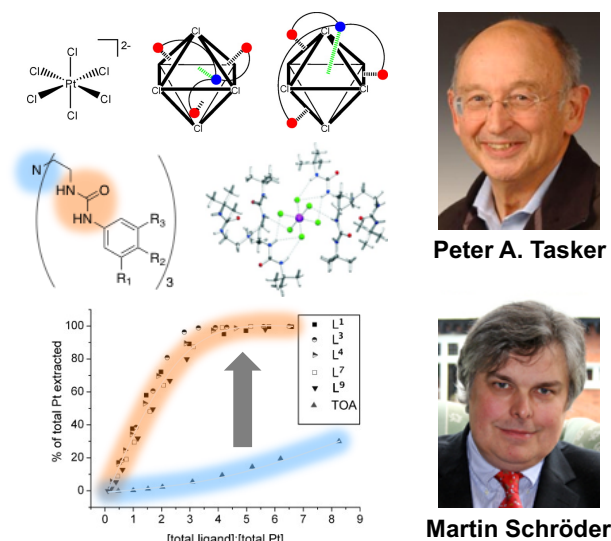


Figure 2-7. アミド及び尿素基による抽出能の強化. [From *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1745–1748 (2008). Copyright © 2008 by John Wiley Sons, Inc. Reprinted by permission of John Wiley & Sons, Inc.]

また、産業技術総合研究所の Hirokazu Narita らは、塩酸溶液中の Rh(III) に対して高い抽出・逆抽出特性を示す一連のアミド含有三級アミン (ACTA) を開発している (Figure 2-8) [14–16]。ここで、アミノ基に結合している *N,N*-二置換アミドの数が増えるに従い Rh(III) の抽出率も増加する。正抽出では Pd(II) と Pt(IV) の抽出率には及ばないものの、いずれの抽出剤も Rh(III) の抽出率が 70–90% であり、TOA よりもかなり高い抽出率を示した。これらの抽出性能の向上について、Narita らはアミド

基との水素結合によるアミンのプロトネーションの安定化や、アニオン金属錯体とアミド基の外圏相互作用、アミド基による抽出剤の界面活性の強化、 $[\text{RhCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ の配位水とアミド基の水素結合などが寄与していると説明している。その他、Narita らは ACTA を用いた Pt(IV) と Fe(III) の高効率分離 [17] や、スルフィド系抽出剤とアミン系抽出剤の協同効果を利用した塩酸溶液からの Rh(III) の高効率抽出 [18] についても報告している。

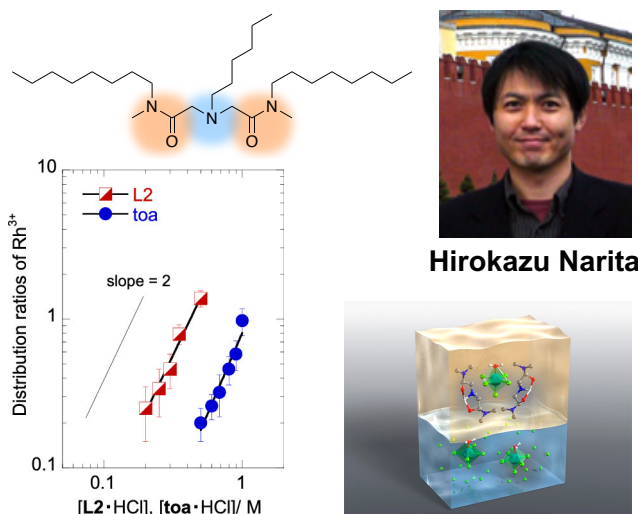


Figure 2-8. アミド含有三級アミンによる Rh(III) の抽出. [Reprinted with permission from *Inorg. Chem.*, **58**, 8720–8734 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

2-1-5. ホスホニウム型イオン液体の利用

近年、複数の研究グループによりイオン液体を用いた Rh(III)の抽出が報告されている [19-33]。イオン液体を用いた抽出系は大きく3つに分類できる。すなわち、①イオン液体を抽出剤の希釈剤として用いる系、②イオン液体を（有機溶媒で希釈して）抽出剤として用いる系、③イオン液体のみを抽出相として用いる系（無希釈）、である。Rh(III)の溶媒抽出については②と③が多く報告されている。

2016年にグルノーブル・アルプ大学の Nicolas Papaiconomou、Isabelle Billard らは市販[†]のホスホニウム型イオン液体である [P₆₆₆₁₄][Cl]、[P₆₆₆₁₄][Br]、[P₆₆₆₁₄][DCA]を無希釈で用い、塩酸溶液からの Rh(III)抽出について報告した [25,33]。また近年、九州大学の Goto、Kubota らは [P₆₆₆₁₄][Cl]と異なるアルキル鎖長を有するホスホニウム型イオン液体 [P₈₈₈₁₂][Cl]を用い、PGMsの抽出に応

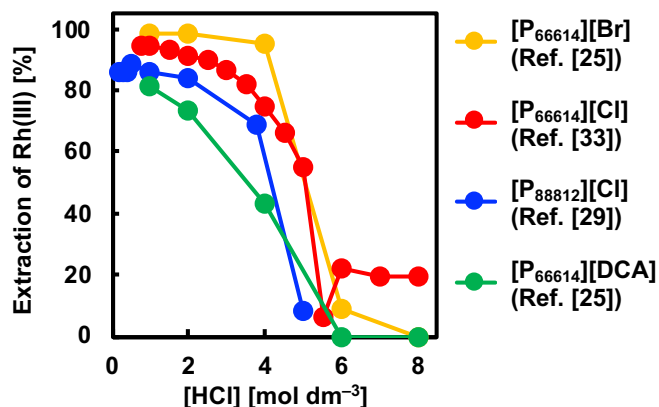


Figure 2-9. 無希釈のホスホニウム型イオン液体による塩酸溶液からの Rh(III)抽出挙動。

用した [29,32]。Figure 2-9 はこれらの文献中の数値より作成した、各ホスホニウム型イオン液体による塩酸溶液からの Rh(III)抽出挙動である。Billard らの報告によると、[P₆₆₆₁₄][Br]を用いた場合に Rh(III)の抽出率が最も高く、1 mol dm⁻³の塩酸溶液から 98.7%の Rh(III)が抽出された [25]。また、Goto らの報告によると、[P₈₈₈₁₂][Cl]は市販品の [P₆₆₆₁₄][Cl]と比較して PGMs の抽出速度が速く、水相への漏出も少ない [29]。さらに、塩化物イオン(Cl⁻)をカウンターアニオンとしているため、逆抽出時に塩酸溶液と接触させることでイオン液体の再生が容易に行えるため、繰り返し使用しても安定した抽出性能を示す [29]。

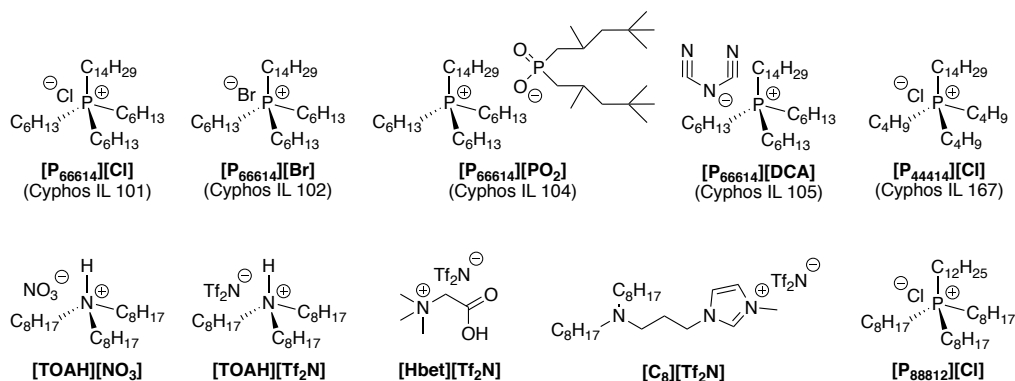
しかしながら、これらの報告では無希釈のイオン液体を用いているため抽出相の粘度が 800 mPa•s 以上と非常に高く [29]、*n*-dodecane のような一般的な希釈剤の粘度が 10 mPa•s 以下であることを考慮すると、実際の製錬プロセスで用いられるミキサーセトラ装置等への適用が困難であると考えられる。一方、粘度を低下させるために、これらのホスホニウム型イオン液体を希釈して用いた場合、Rh(III)の抽出率は大きく低下してしまう [19,22,24,26,28,31]。そのため、Rh(III)の抽出性能を維持しつつ、より低い粘度のイオン液体の開発や、有機溶媒で希釈してもなお高い抽出率を示す新規抽出剤の開発が求められる。イオン液体を用いた塩酸および硝酸溶液からのロジウムの抽出に関する先行研究を Table 2-1 にまとめた。また、Figure 2-10 に用いられたイオン液体の分子構造と略称を示す。

[†] Cytec Industries Inc. から CYPHOS® IL シリーズと呼ばれる、様々なアニオン部位を持つ一連のホスホニウム型イオン液体が販売されている。

Table 2-1 イオン液体を用いた塩酸および硝酸溶液からのロジウムの抽出に関する先行研究.

Year	Authors	Ionic liquid(s)	Diluent	Media	E^* [%]	D^{**} [-]	Ref.
2011	A. Cieszyńska and M. Wisniewski	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	Toluene	0.1 M HCl	8.7	-	[19]
		[P ₆₆₆₁₄][PO ₂]					
2011	S. Katsuta <i>et al.</i>	[TOAH][NO ₃]	[TOAH][Tf ₂ N]	0.1 M HCl	4.6	0.1	[20]
2014	K. Sasaki <i>et al.</i>	[Hbet][Tf ₂ N]	-	0.3 M HNO ₃	68	2.12	[21]
2016	M. Rzelewska <i>et al.</i>	[P ₆₆₆₁₄][Br]	Toluene	0.1 M HCl	46.6	-	[22]
2016	S. Ikeda <i>et al.</i>	[Hbet][Tf ₂ N]	-	0.3 M HNO ₃	91.5	21.6	[23]
2016	V.T. Nguyen <i>et al.</i>	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	Xylene	0.1–4 M HCl	< 1	-	[24]
2016	L. Svecova <i>et al.</i>	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	-	1 M HCl	95.1	73.9	[25]
		[P ₆₆₆₁₄][Br]			98.7	258	
		[P ₆₆₆₁₄][DCA]			81.3	12.9	
2017	M. Rzelewska <i>et al.</i>	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	Toluene	2.5 M HCl	< 30	< 0.35	[26]
		[P ₄₄₄₁₄][Cl]			< 55	< 0.35	
		[P ₆₆₆₁₄][PO ₂]			< 40	< 0.35	
2017	S. Ma <i>et al.</i>	[C ₈][Tf ₂ N]	-	3 M HCl	< 75	-	[27]
2018	M. Rzelewska <i>et al.</i>	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	Toluene	0.1 M HCl	< 60	< 1.25	[28]
		[P ₆₆₆₁₄][PO ₂]			< 60	< 1.25	
2018	M.L. Firmansyah <i>et al.</i>	[P ₈₈₈₁₂][Cl]	-	0.5 M HCl	88	-	[29]
2018	S. Kono <i>et al.</i>	[Hbet][Tf ₂ N]	-	0.3 M HNO ₃	96.5	-	[30]
2019	M. Rzelewska-Piekut and M. Regel-Rosocka	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	Toluene	HCl+NaCl	4.6	-	[31]
		[P ₆₆₆₁₄][Br]		[Cl] = 2.5 M	10.7	-	
		[P ₆₆₆₁₄][PO ₂]			5.3	-	
2019	M.L. Firmansyah <i>et al.</i>	[P ₈₈₈₁₂][Cl]	-	1 M HCl	80	-	[32]
2019	L. Svecova <i>et al.</i>	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	-	0.75 M HCl	94.9	61.8	[33]

*Degree of extraction, **Distribution ratio

**Figure 2-10.** 塩酸および硝酸溶液からのロジウム抽出に用いられたイオン液体の分子構造.

2-1-6. Rh(III)の選択的沈殿による分離

溶媒抽出以外の分離法については、秋田大学の Kazuya Matsumoto らが Rh(III)の選択的沈殿による分離回収について画期的な報告を行っている。Matsumoto らは 4-hexylaniline を沈殿剤として用いることで、高濃度塩酸溶液中に共存する Pt(IV), Pd(II), Rh(III)から Rh(III)のみを沈殿させることに成功した(**Figure 2-11**) [34]。沈殿の組成、単結晶 X 線回折、粉末 X 線回折、熱重量測定(TG)、X 線光電子分光分析(XPS)、元素分析、UV-vis スペクトルなどの分析情報から、結晶成分の量論比が $[\text{RhCl}_6]^{3-}$: anilinium カチオン : 塩化物イオン = 1 : 6 : 3 であることを明らかにし、結晶構造を決定することで分離のメカニズムについて言及している。続報では *p*-phenylene diamine dihydrochloride [35] や *m*-phenylene diamine [36]を用いて、同様の高選択的な Rh(III)の沈殿について報告している。

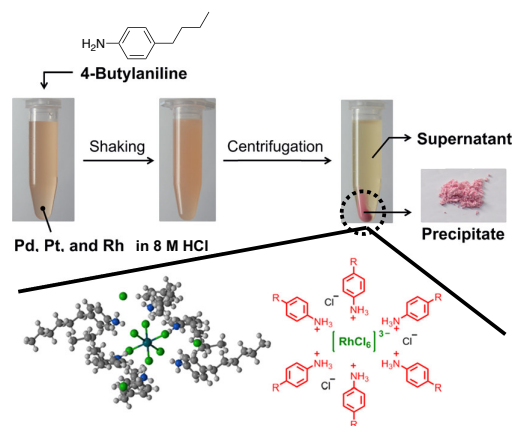


Figure 2-11. 4-Hexylaniline を用いた Rh(III)の選択的沈殿分離.

[Reprinted with permission from ACS Omega., 4, 1868–1873 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

また、ごく最近、産業技術総合研究所の Tomoya Suzuki らは 3,3'-diaminobenzidine (DAB) を用いて、濃塩酸溶液中の Pd(II), Pt(IV), Rh(III)からの Rh(III)の高選択的な固相抽出分離について報告している(**Figure 2-12**) [37]。Suzuki らは X 線吸収微細構造測定 (XAFS)等の結果より、濃塩酸溶液中の Rh と DAB は、①DAB のアミノ基がプロトン化され、DAB の三塩酸塩の沈殿が起こり、②この DAB 三塩酸塩の Cl^- と $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ のアニオン交換の2段階で反応することを明らかにした。7–10 mol dm^{-3} 塩酸溶液中の $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ と $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ に対する DAB 三塩酸塩の親和性が、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ と比較して低いため効果的に分離できたと結論づけている。

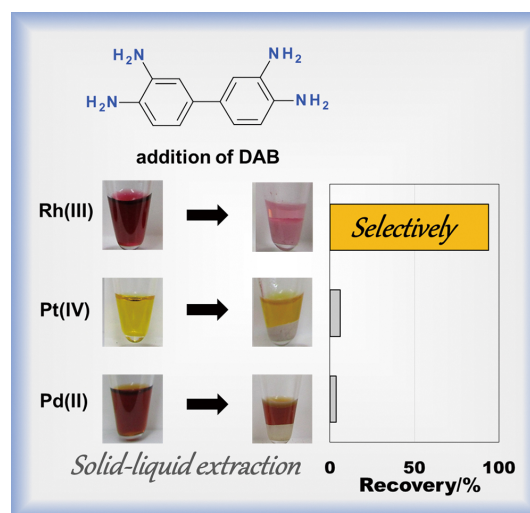


Figure 2-12. 3,3'-Diaminobenzidine を用いた Rh(III)の選択的固相抽出分離.

2-1-7. 本研究の目的および戦略

本研究では上述の先行研究より得られた知見を基に、アミド基および塩化物イオン(Cl⁻)を含有する一連の新規ホスホニウム型イオン液体を合成し、PGMsの中でも特に困難なRh(III)の抽出に応用した。新規イオン液体は工業的な湿式製錬プロセスで用いられる第3石油類への溶解性を考慮して、アミドの側鎖を2-ethylhexyl基とした。一方、カウンターアニオンは逆抽出時のイオン液体の再生を可容易にするため塩化物イオンとした。合成した新規イオン液体による塩酸溶液からのRh(III)抽出特性を、市販のイオン液体である trihexyltetradecylphosphonium chloride ([P₆₆₆₁₄][Cl])と比較し、アミド基の効果を検討した。また、①ホスホニウムに結合しているアルキル鎖の長さ、②アミド基とホスホニウムのリンカー長、③アミド基の級数がRh(III)の抽出に与える影響について検討した。本研究で合成したイオン液体の分子設計を Figure 2-13 に示す。

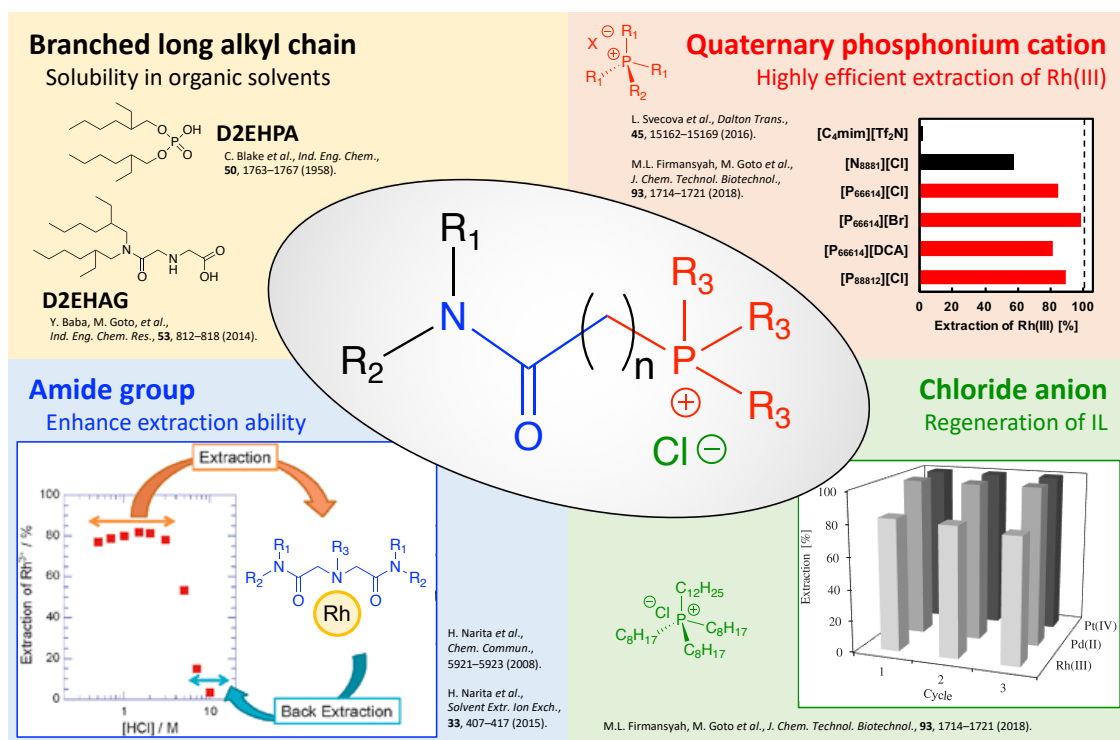


Figure 2-13. 本研究で合成したイオン液体の分子設計。

2-2. 実験操作と原理

2-2-1. 試薬

合成用試薬

- 2-ethylhexylamine (98.0%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- di(2-ethylhexyl)amine (98.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- chloroacetyl chloride (97%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- 3-chloropropionyl chloride (98.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- 4-chlorobutyl chloride (98.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- triethylamine (99%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- dichloromethane (99.5%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- tributylphosphine (>95.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- trihexylphosphine (>90.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- trioctylphosphine (97%, Sigma-Aldrich Co. LLC.)
- 2-propanol (99.7%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- sodium sulfate, anhydrous (99.5%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- chloroform-d, containing TMS (99.7%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

イオン液体

- [P₆₆₆₁₄][Cl] (≥95.0%, Sigma-Aldrich Co. LLC.)
- [2[°]C₁P₄₄₄][Cl] ([2-((2-ethylhexyl)amino)-2-oxoethyl]tributylphosphonium chloride) 合成物
- [2[°]C₂P₄₄₄][Cl] ([3-((2-ethylhexyl)amino)-3-oxopropyl]tributylphosphonium chloride) 合成物
- [3[°]C₁P₄₄₄][Cl] ([2-(di(2-ethylhexyl)amino)-2-oxoethyl]tributylphosphonium chloride) 合成物
- [3[°]C₁P₆₆₆][Cl] ([2-(di(2-ethylhexyl)amino)-2-oxoethyl]trihexylphosphonium chloride) 合成物
- [3[°]C₁P₈₈₈][Cl] ([2-(di(2-ethylhexyl)amino)-2-oxoethyl]trioctylphosphonium chloride) 合成物
- [3[°]C₂P₄₄₄][Cl] ([3-(di(2-ethylhexyl)amino)-3-oxopropyl]tributylphosphonium chloride) 合成物
- [3[°]C₃P₄₄₄][Cl] ([4-(di(2-ethylhexyl)amino)-4-oxobutyl]tributylphosphonium chloride) 合成物

希釈剤

- acetone (99.7%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
 - tetrahydrofuran (99.5%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
 - methanol (99.7%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
 - 1-octanol (98%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
 - *n*-hexane (96%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
 - iso-octane (2,2,4-trimethylpentane) (99.8%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
-

- *n*-dodecane (98%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- toluene (99.5%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- chloroform (99%, Kishida Chemical Co., Ltd.)

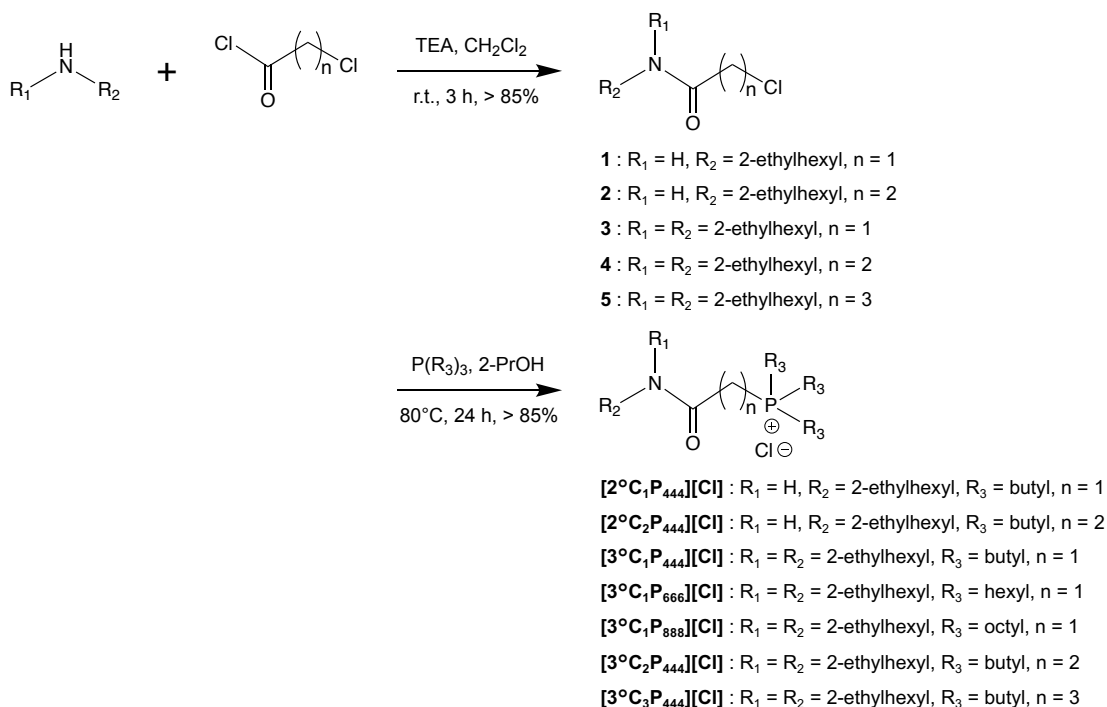
金属溶液調製用

- 1000 mg/L rhodium standard solution (Kanto Chemical Co., Inc.)
- RhCl₃·3H₂O (99.5%, Wako Pure Chemical Industries)
- 10 mol/L hydrochloric acid (Kishida Chemical Co., Ltd.)

全ての水溶液の調製には Merck Millipore の Milli-Q Integral 3 を用いて精製した脱イオン水を使用した。

2-2-2. 新規イオン液体の合成

新規イオン液体は類似化合物の合成法 [38–40]を参考にして二段階の反応で合成した (Scheme 2-1)。各ステップの生成物は ¹H NMR (400 MHz)、³¹P NMR (162 MHz) (ECZ400S, JEOL)およびCHN 元素分析 (Yanaco CHN CORDER MT-5, 柳本製作所)により同定を行った。



Scheme 2-1. アミド含有ホスホニウム型イオン液体の合成。

2-2-2-1. 二級アミドの合成

2-ethylhexylamine、triethylamine を dichloromethane に溶解させ、氷浴下で攪拌しながら acylchloride (1.0 eq)を滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。攪拌終了後、分液漏斗により 0.1 mol dm^{-3} 塩酸で2回、その後 Milli-Q 水で5回洗浄し(各 200 cm^3)、dichloromethane 相を分取した。Sodium sulfate, anhydrous を適量加え、脱水した後、減圧ろ過し、溶媒を減圧除去し液体の化合物 **1**、**2** を得た。

2-chloro-*N*-(2-ethylhexyl)acetamide 1 (Yield: 95%, M.W. 205.73); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.05 (s, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{Cl}$), 3.24 (t, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.51 (t, 1H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.38–1.29 (m, 8H, RCH_2R), 0.90 (t, 6H, CH_3); elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1$: C, 58.38; H, 9.80; N, 6.81; found: C, 58.38; H, 9.83; N, 6.85.

3-chloro-*N*-(2-ethylhexyl)propanamide 2 (Yield: 85%, M.W. 219.75); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.79 (t, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.2 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 2.71 (t, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1.49 (t, 1H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.37–1.28 (m, 8H, RCH_2R), 0.88 (t, 6H, CH_3); elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1$: C, 60.12; H, 10.09; N, 6.37; found: C, 61.18; H, 10.18; N, 6.48.

2-2-2-2. 三級アミドの合成

di(2-ethylhexyl)amine、triethylamine を dichloromethane に溶解させ、氷浴下で攪拌しながら acylchloride (1.1 eq)を滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。攪拌終了後、分液漏斗により 0.1 M HCl で2回、その後 Milli-Q 水で5回洗浄し(各 200 cm^3)、dichloromethane 相を分取した。Sodium sulfate, anhydrous を適量加え、脱水した後、減圧ろ過し、溶媒を減圧除去し液体の化合物 **3**、**4**、**5** を得た。

2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide 3 (Yield: 94%, M.W. 317.94); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 4.08 (s, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{Cl}$), 3.47–3.11 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.65 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.27 (m, 16H, RCH_2R), 0.89 (q, 12H, CH_3); elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1$: C, 68.00; H, 11.41; N, 4.41; found: C, 67.29; H, 11.31; N, 4.34.

3-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)propanamide 4 (Yield: 96%, M.W. 331.97); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 3.84 (t, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.35–3.14 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 2.80 (t, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1.71–1.57 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.34–1.23 (m, 16H, RCH_2R), 0.89 (q, 12H, CH_3); elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{19}\text{H}_{38}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1$: C, 68.74; H, 11.54; N, 4.22; found: C, 69.33; H, 11.62; N, 4.30.

4-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)butanamide 5 (Yield: 97%, M.W. 346.00); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.64 (t, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 3.30–3.16 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 2.51 (t, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 2.13 (quin, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$), 1.70–1.57 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.36–1.23 (m, 16H, RCH_2R), 0.89 (q, 12H, CH_3); elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1$: C, 69.43; H, 11.65; N, 4.05; found: C, 69.33; H, 11.76; N, 4.17.

2-2-2-3. 四級ホスホニウムの合成

対応するアミド化合物を 2 ロフラスコ中で 2-propanol に溶解し、 N_2 ガスを 10 分間パージした。この溶液を攪拌しながら、等モル量の trialkylphosphine をゆっくりと滴下した。滴下終了後、窒素雰囲気下でこの溶液を加熱攪拌(80°C, 300 rpm)し、TLC で反応を追跡した。その後、反応液中の溶媒を減圧留去し、残留物を dichloromethane に溶解させた。この溶液を Milli-Q 水で 5 回洗浄し(各 200 cm^3)、dichloromethane 相を分取した。Sodium sulfate, anhydrous を加え、ろ過した後、溶媒を減圧留去し、粘性の生成物を得た。

[2-((2-ethylhexyl)amino)-2-oxoethyl]tributylphosphonium chloride [2°C₁P₄₄₄][Cl] (Yield: 93%, M.W. 408.05); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 4.02–3.99 (d, 2H, $\text{NC(=O)CH}_2\text{P}$), 3.23–3.12 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 2.32 (t, 6H, $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.67–1.50 (m, 13H, $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ and $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.45–1.28 (m, 8H, RCH_2R), 0.98 (t, 9H, $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.88 (t, 6H, CH_3); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 32.91; elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{22}\text{H}_{47}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1\text{P}_1$: C, 64.76; H, 11.61; N, 3.43; found: C, 64.16; H, 11.51; N, 3.34.

[3-((2-ethylhexyl)amino)-3-oxopropyl]tributylphosphonium chloride [2°C₂P₄₄₄][Cl] (Yield: 85%, M.W. 422.07); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 3.18–3.09 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 3.07–2.98 (m, 2H, $\text{NC(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.65 (quin, 2H, $\text{NC(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{P}$), 2.39 (t, 6H, $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.57–1.51 (m, 13H, $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ and $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.41–1.28 (m, 8H, RCH_2R), 0.97 (t, 9H, $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0.87 (t, 6H, CH_3); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 35.43; elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{23}\text{H}_{49}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1\text{P}_1$: C, 65.45; H, 11.70; N, 3.32; found: C, 65.17; H, 11.68; N, 3.36.

[2-(di(2-ethylhexyl)amino)-2-oxoethyl]tributylphosphonium chloride [3°C₁P₄₄₄][Cl] (Yield: 93%, M.W. 520.26); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 4.47–4.27 (m, 2H, $\text{NC(=O)CH}_2\text{P}$), 3.51–3.19 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 2.49 (t, 6H, $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1.67–1.50 (m, 14H, $\text{PCH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$ and $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.38–1.29 (m, 16H, RCH_2R), 0.98–0.85 (m, 21H, CH_3); ^{31}P NMR (162 MHz, CDCl_3): δ 34.01; elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{30}\text{H}_{63}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1\text{P}_1$: C, 69.26; H, 12.21; N, 2.69; found: C, 68.62; H, 12.23; N, 2.66.

[2-(di(2-ethylhexyl)amino)-2-oxoethyl]trihexylphosphonium chloride [3°C₁P₆₆₆][Cl] (Yield: 95%, M.W. 604.43); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.45–4.35 (m, 2H, NC(=O)CH₂P), 3.47–3.24 (m, 4H, NCH₂CHR^{1R2}), 2.48 (t, 6H, PCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.67–1.46 (m, 14H, PCH₂(CH₂)₂CH₃ and NCH₂CHR^{1R2}), 1.35–1.21 (m, 28H, PCH₂(CH₂)₂CH₃ and RCH₂R), 0.94–0.84 (m, 21H, CH₃); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 33.89; elemental analysis (CHN) calcd. for C₃₆H₇₅Cl₁N₁O₁P₁: C, 71.54; H, 12.51; N, 2.32; found: C, 71.62; H, 12.49; N, 2.15.

[2-(di(2-ethylhexyl)amino)-2-oxoethyl]trioctylphosphonium chloride [3°C₁P₈₈₈][Cl] (Yield: 93%, M.W. 688.59); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 4.30–4.22 (m, 2H, NC(=O)CH₂P), 3.37–3.12 (m, 4H, NCH₂CHR^{1R2}), 2.38 (t, 6H, PCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.48–1.38 (m, 14H, PCH₂(CH₂)₂CH₃ and NCH₂CHR^{1R2}), 1.19 (m, 40H, PCH₂(CH₂)₂CH₃ and RCH₂R), 0.87–0.79 (m, 21H, CH₃); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 33.78; elemental analysis (CHN) calcd. for C₄₂H₈₇Cl₁N₁O₁P₁: C, 73.26; H, 12.74; N, 2.03; found: C, 73.32; H, 12.80; N, 1.98.

[3-(di(2-ethylhexyl)amino)-3-oxopropyl]tributylphosphonium chloride [3°C₂P₄₄₄][Cl] (Yield: 96%, M.W. 534.29); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.33–3.19 (m, 4H, NCH₂CHR^{1R2}), 3.07–3.03 (m, 2H, NC(=O)CH₂CH₂P), 2.69 (t, 2H, NC(=O)CH₂CH₂P), 2.45 (t, 6H, PCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.59–1.47 (m, 14H, PCH₂(CH₂)₂CH₃ and NCH₂CHR^{1R2}), 1.31–1.22 (m, 16H, RCH₂R), 0.97 (t, 9H, PCH₂(CH₂)₂CH₃), 0.92–0.85 (m, 12H, CH₃); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 34.49; elemental analysis (CHN) calcd. for C₃₁H₆₅Cl₁N₁O₁P₁: C, 69.69; H, 12.26; N, 2.62; found: C, 69.26; H, 12.11; N, 2.60.

[4-(di(2-ethylhexyl)amino)-4-oxobutyl]tributylphosphonium chloride [3°C₃P₄₄₄][Cl] (Yield: 94%, M.W. 548.32); ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 3.35–3.13 (m, 4H, NCH₂CHR^{1R2}), 2.86–2.85 (m, 2H, NC(=O)CH₂CH₂CH₂P), 2.58 (t, 2H, NC(=O)CH₂CH₂CH₂P), 2.43 (t, 6H, PCH₂(CH₂)₂CH₃), 1.96–1.80 (m, 2H, NC(=O)CH₂CH₂CH₂P), 1.68–1.50 (m, 14H, PCH₂(CH₂)₂CH₃ and NCH₂CHR^{1R2}), 1.31–1.25 (m, 16H, RCH₂R), 0.97 (t, 9H, PCH₂(CH₂)₂CH₃), 0.92–0.85 (m, 12H, CH₃); ³¹P NMR (162 MHz, CDCl₃): δ 33.90; elemental analysis (CHN) calcd. for C₃₂H₆₇Cl₁N₁O₁P₁: C, 70.10; H, 12.32; N, 2.55; found: C, 69.95; H, 12.30; N, 2.82.

2-2-3. イオン液体の各種溶媒への溶解性試験

合成した新規イオン液体と市販の[P₆₆₆₁₄][Cl]を用いて各種溶媒への溶解性試験を行った。溶媒として acetone、tetrahydrofuran、methanol、1-octanol、*n*-hexane、iso-octane、*n*-dodecane、toluene、dichloromethane、chloroform を用いた。イオン液体を 10 mM となるように各溶媒へ加え、1 時間超音波照射後、恒温水槽を用いて液温を 25°C にし、溶解性を目視で確認した。

2-2-4. 抽出実験手順

合成した新規イオン液体と市販の[P₆₆₆₁₄][Cl]を用いてバッチ法による抽出実験を行った。有機相は各イオン液体を所定濃度で toluene に溶解させて用いた。水相は購入した 1000 mg L⁻¹ のロジウム標準液を所定濃度の塩酸に溶解させて調製し、一日以内に抽出実験を行なった。ガラス製の遠心分離沈殿管に両相を 2.5 mL ずつ加え、30 秒間 vortex mixer で強撹拌後、恒温振盪水槽(NTS-4000BH, EYELA)を用いて 25°C, 160 rpm で所定時間振盪した。振とう後、恒温槽中で静置し、完全に相分離した後、素早く水相を採取した。採取した水相中の Rh および P 濃度を ICP 発光分析装置(ICP-AES, Optima 8300, Perkin-Elmer)で測定した。抽出率 *E* および分配比 *D* は、以下の **Eqs 2-1, 2-2** より算出した。

$$E = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,init}} \times 100 \quad (\text{Eq. 2-1})$$

$$D = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,eq}} \quad (\text{Eq. 2-2})$$

2-3. 結果と考察

2-3-1. 各種溶媒への溶解性

合成したイオン液体と[P₆₆₆₁₄][Cl]を用いて各種溶媒への溶解性試験を行った。結果を**Table 2-2**に示す。acetone、tetrahydrofuran、methanol、1-octanol、toluene、dichloromethane、chloroformには全てのイオン液体が溶解した。一方、*n*-hexane、iso-octane、*n*-dodecaneへの溶解性は各イオン液体で異なった。市販の[P₆₆₆₁₄][Cl]と合成した[2°C₁P₄₄₄][Cl]、[2°C₂P₄₄₄][Cl]、[3°C₂P₄₄₄][Cl]、[3°C₃P₄₄₄][Cl]は工業的な製錬プロセスにおいて好ましい有機溶媒の一つである*n*-dodecaneに難溶であったが、[3°C₁P₄₄₄][Cl]、[3°C₁P₆₆₆][Cl]、[3°C₁P₈₈₈][Cl]は*n*-dodecaneに対しても優れた溶解性を示した。抽出実験では全てのイオン液体が溶解し、[P₆₆₆₁₄][Cl]の研究に広く用いられているtolueneを希釈剤として用いた。

Table 2-2 本研究で用いたイオン液体の各種溶媒への溶解性 (10 mM) (25°C).*

	[P ₆₆₆₁₄][Cl]	[2°C ₁ P ₄₄₄][Cl]	[2°C ₂ P ₄₄₄][Cl]	[3°C ₁ P ₄₄₄][Cl]	[3°C ₁ P ₆₆₆][Cl]	[3°C ₁ P ₈₈₈][Cl]	[3°C ₂ P ₄₄₄][Cl]	[3°C ₃ P ₄₄₄][Cl]
acetone	+	+	+	+	+	+	+	+
tetrahydrofuran	+	+	+	+	+	+	+	+
methanol	+	+	+	+	+	+	+	+
1-octanol	+	+	+	+	+	+	+	+
<i>n</i> -hexane	+	-	-	+	+	+	-	+
iso-octane	+	-	-	+	+	+	-	-
<i>n</i> -dodecane	-	-	-	+	+	+	-	-
toluene	+	+	+	+	+	+	+	+
dichloromethane	+	+	+	+	+	+	+	+
chloroform	+	+	+	+	+	+	+	+

* Soluble (+) or insoluble (-).

2-3-2. 抽出速度（接触時間の影響）

塩酸溶液からのRh(III)の抽出における実験条件を決定するために、接触時間の影響を検討した。結果を**Figure 2-14**に示す。各イオン液体によるRh(III)の抽出速度は遅く、平衡到達には5日から3週間必要であった。また、新規イオンだけでなくアミド基を有さない市販の[P₆₆₆₁₄][Cl]も同様に抽出速度が遅かった。[2°C₂P₄₄₄][Cl]以外のイオン液体に関しては24時間程度で抽出が平衡に到達したような挙動を示したが、さらに長時間接触させると、Rh(III)の抽出率が増加した。[2°C₂P₄₄₄][Cl]に関しては抽出初期から4日後まで抽出率が増加し続け、7日で平衡に到達した。[3°C₂P₄₄₄][Cl]と[3°C₃P₄₄₄][Cl]は平衡到達に3週間かかるが、平衡後のRh(III)の抽出率は最も高かった。このような塩酸溶液からのRh(III)の遅い抽

出速度は報告が少ない。イオン液体が有する塩化物イオンと塩酸溶液中の Rh(III) のアニオンクロ錯体との、シンプルなアニオン交換反応だけでなく、内圏への配位等が起きている可能性がある。以降の実験では、振とう時間を3週間として実験を行った。

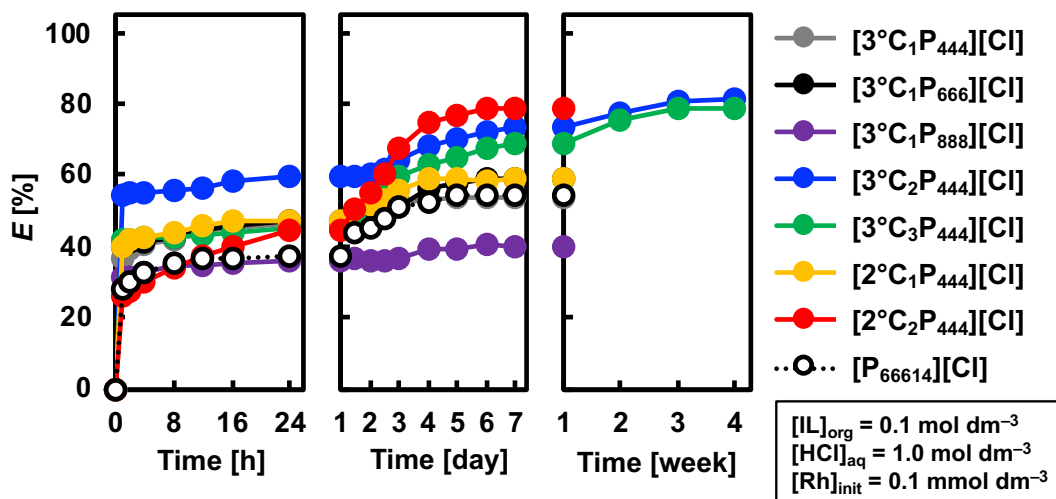


Figure 2-14. 各イオン液体の toluene 溶液を用いた Rh(III)抽出における接触時間の影響。

各イオン液体による平衡後の Rh(III) の抽出率 E と分配比 D を **Table 2-3** にまとめた。アミド基を導入した新規ホスホニウム型イオン液体は、 $[3^\circ\text{C}_1\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ と $[3^\circ\text{C}_1\text{P}_{444}][\text{Cl}]$ を除いて、アミド基を有さない $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ よりも高い抽出率を示した。ホスホニウムとアミド基のリンカー長に着目すると、リンカー長が C_1 のイオン液体よりも C_2 もしくは C_3 のイオン液体がより高い抽出率を示した。リンカー長を伸ばすことで Rh(III) のアニオン錯体に対してホスホニウムとアミド基がより適した配置になったと考えられる。新規イオン液体のホスホニウム周りのアルキル鎖長に着目すると、アルキル鎖が長く、疎水性が高いことが予想される $[3^\circ\text{C}_1\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ を用いた場合に最も Rh(III) の抽出率が低かった。一方、アミド基の級数は Rh(III) の抽出速度に影響を与えたが、抽出率への寄与は少なかった。

Table 2-3 各イオン液体の toluene 溶液を用いた Rh(III) の抽出率 E と分配比 D .*

Ionic Liquid	E [%]	D [-]
$[3^\circ\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$	81	4.4
$[3^\circ\text{C}_3\text{P}_{444}][\text{Cl}]$	79	3.8
$[2^\circ\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$	79	3.8
$[3^\circ\text{C}_1\text{P}_{666}][\text{Cl}]$	59	1.5
$[2^\circ\text{C}_1\text{P}_{444}][\text{Cl}]$	59	1.5
$[3^\circ\text{C}_1\text{P}_{444}][\text{Cl}]$	54	1.2
$[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$	54	1.2
$[3^\circ\text{C}_1\text{P}_{888}][\text{Cl}]$	40	0.7

* $[\text{IL}]_{\text{org}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{HCl}]_{\text{aq}} = 1.0 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{Rh}]_{\text{init}} = 0.1 \text{ mmol dm}^{-3}$, Temperature: 25°C , $\text{O/A} = 1$.

2-3-3. 塩酸濃度の影響

前項において、最も高い Rh(III)の抽出率を示した $[3^\circ\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$ と最も低い抽出率を示した $[3^\circ\text{C}_1\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ 、および市販の $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ を用いて水相の塩酸濃度が Rh(III)の抽出に与える影響を検討した。ここでイオン液体濃度は 0.5 mol dm^{-3} とした。結果を **Figure 2-15** に示す。いずれのイオン液体を用いた場合においても、水相中の塩酸濃度の増加とともに Rh(III)の抽出率は減少する傾向にあった。これは塩酸溶液からの貴金属イオンの抽出における典型的な挙動である。塩酸濃度が高くなるにつれて水相中の塩化物イオン(Cl^-)濃度が増加し、この Cl^- が優先的に抽出されるため、水相中の Rh(III)の塩化物アニオン錯体の抽出が阻害されたと考えられる。また上述の通り、Rh(III)はこのような塩酸濃度領域において、 $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ 、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ 、 $[\text{RhCl}_6]^{3-}$ 等の化学種が共存しているため、抽出率の低下は Rh(III)の塩化物錯体の形態の変化に起因する可能性もある。結果より、 $0.2 \sim 3.0 \text{ mol dm}^{-3}$ の塩酸濃度領域での抽出序列は、 $[3^\circ\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}] > [\text{P}_{66614}][\text{Cl}] > [3^\circ\text{C}_1\text{P}_{888}][\text{Cl}]$ の順であった。 $[3^\circ\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$ を用いた場合、 1.0 mol dm^{-3} 塩酸中からの抽出率が最も高く、Rh(III)の抽出率は98%、分配比は44であった。これは希釈剤を用いた抽出系による塩酸溶液からの Rh(III)抽出としては、現在、世界最高の値である^u。また、水相中の塩酸濃度の増加とともに抽出率が減少したため、高濃度の塩酸溶液と接触させることで抽出した Rh(III)の逆抽出が可能であると考えられる。

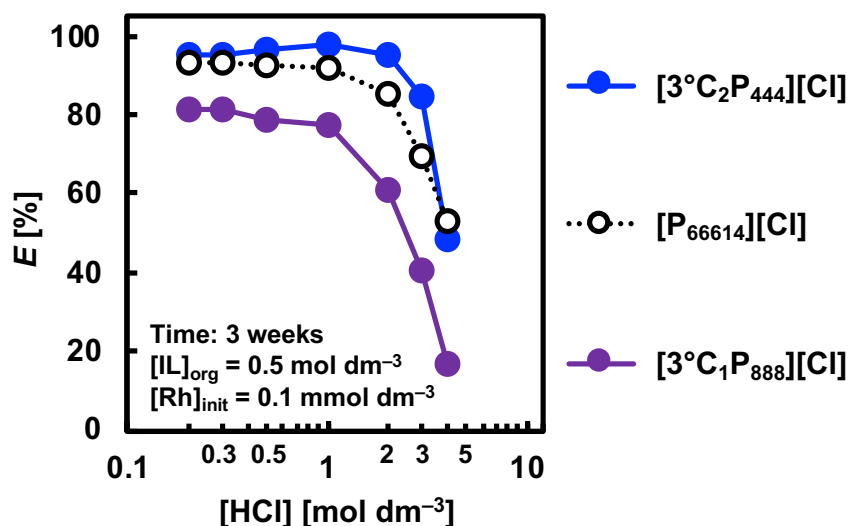


Figure 2-15. 各イオン液体の toluene 溶液を用いた Rh(III)抽出における水相の塩酸濃度の影響.

^u 塩化錫(SnCl_2)の添加による Rh 抽出を除く。

2-3-4. イオン液体濃度の影響

新規イオン液体 $[3^{\circ}\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$ と市販の $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ を用い、有機相中のイオン液体濃度がRh(III)の抽出に与える影響を検討した。ここで水相中の塩酸濃度は 1.0 mol dm^{-3} とした。結果を **Figure 2-16(a)**に示す。どちらのイオン液体を用いた場合においても、有機相中のイオン液体濃度の増加とともにRh(III)の抽出率が増加した。検討した $0.01 \sim 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ の濃度領域において、アミド基を導入した新規ホスホニウム型イオン液体 $[3^{\circ}\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$ は、市販の $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ よりも高いRh(III)抽出率を示した。 $[3^{\circ}\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$ を用いた場合、 0.2 mol dm^{-3} でもRh(III)の抽出率は90%を超えていた。

得られた分配比の対数值($\log D$)を縦軸に、イオン液体濃度の対数值($\log [\text{IL}]$)を横軸にとったグラフを **Figure 2-16(b)**に示す。結果より、 $\log D - \log [\text{IL}]$ のプロットの直線の傾きは、それぞれ1.51 ($[3^{\circ}\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$)と1.43 ($[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$)であった。これはRh(III)との錯形成にイオン液体1.5分子が関与していることを示している。つまり、Rh(III)と各イオン液体の化学量論比が1:1の錯体と1:2の錯体が存在していると考えられ、 $[3^{\circ}\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$ および $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ を用いたRh(III)の抽出平衡式は **Eq 2-3** と **Eq 2-4** の2式であると推定できる。ここで上線は有機相中の化学種を示す。Rh(III)の塩化物錯体中の水分子は省略した。

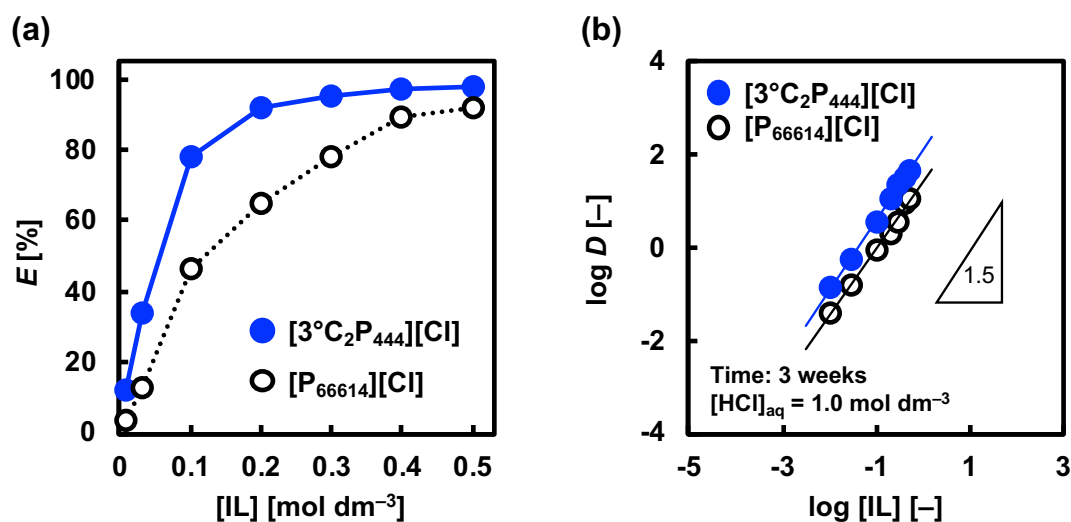
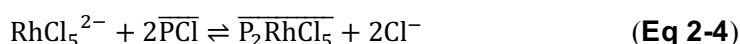
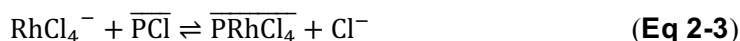
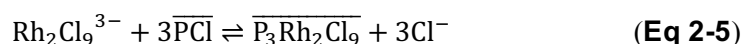


Figure 2-16. 各イオン液体の toluene 溶液を用いた Rh(III)抽出におけるイオン液体濃度の影響.

一方、ワシントン州立大学の Aurora E. Clark らは、DFT 計算の結果から 1.0 mol dm^{-3} 以上の塩酸溶液中に複核錯体の $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ が存在すると予測しており [41]、また、イスラエル工科大学の Galit Levitin と Gabriella Schmuckler は、3級アミン系抽出剤を toluene で希釈し

て用いた場合、 $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ が抽出され、その後ゆっくりと $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ に変換されることを示した [42]。さらに、ロシア科学アカデミーの N.G. Afzaletdinova らは、アミド含有アミン誘導体を用いて塩酸溶液から Rh(III)抽出を行なった場合、元素分析、IR および NMR 測定の結果から、 $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ が抽出されると結論づけている [43]。そのため、本研究で用いた $[\text{P}^{3^\circ}\text{C}_2\text{P}_{444}][\text{Cl}]$ および $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ についても $[\text{Rh}_2\text{Cl}_9]^{3-}$ を抽出している可能性を考慮する必要がある。ここで、Rh(III)と各イオン液体分子が 2 : 3 の抽出錯体を形成した場合においても $\log D - \log [\text{IL}]$ のプロットの直線の傾きは 1.5 になると考えられ、本研究の結果と一致する。その場合の抽出平衡式は **Eq 2-5** で表される。



しかしながら、イオン液体濃度依存性の結果のみで抽出機構を明らかにすることは難しく、提案された抽出平衡式の正当性を確認するためには、水相中の H^+ や Cl^- 濃度および Rh(III)の初期濃度の影響についての検討に加え、UV-vis や FT-IR、NMR、MS、EXAFS 等を用いた詳細な解析が必要である。

2-4. 小括

以下に本章の要約を述べる。

本章では、これまで開発されてきたアミド含有抽出剤、およびホスホニウム型イオン液体の分子設計を参考にし、アミド基および塩化物イオンを含有する一連の新規ホスホニウム型イオン液体を合成し、非常に困難な Rh(III)の抽出に応用した。合成した新規イオン液体による塩酸溶液からの Rh(III)抽出特性を、市販のイオン液体である [P₆₆₆₁₄][Cl]と比較し、アミド基の効果を検討した。アミド基を導入した新規ホスホニウム型イオン液体は、[3^oC₁P₈₈₈][Cl]と[3^oC₁P₄₄₄][Cl]を除いて、アミド基を有さない[P₆₆₆₁₄][Cl]よりも高い抽出率を示した。特にホスホニウムと3級アミドをエチレン基で繋いでいる[3^oC₂P₄₄₄][Cl]が最も高い抽出率を示した。1.0 mol dm⁻³ 塩酸溶液からの Rh(III)の抽出率は、0.2 mol dm⁻³ の[3^oC₂P₄₄₄][Cl]を用いた場合、90%以上である。また、0.5 mol dm⁻³ の[3^oC₂P₄₄₄][Cl]を用いることで、ほぼ定量的な Rh(III)の抽出に成功した（抽出率 98%、分配比 44）。[3^oC₂P₄₄₄][Cl]による Rh(III)の抽出率は水相中の塩酸濃度の増加とともに減少する傾向にあり、高濃度の塩酸溶液と接触させることで抽出した Rh(III)の逆抽出が可能であると考えられる。また、スロープ解析の結果、イオン液体濃度依存性のプロットの直線の傾きは約 1.5 であり、Rh(III) 1 分子あたりの抽出に 1.5 分子の[3^oC₂P₄₄₄][Cl]が関与していることが示唆された。

2-5. 参考文献

- [1] F.L. Bernardis, R.A. Grant, D.C. Sherrington, A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes, *React. Funct. Polym.*, **65**, 205–217 (2005).
- [2] C. Alexander, S. Litosh, B. Always, J. Wiebe, S. Li, N. Scott-Gray, F. Gay, D. Saha, Platinum Group Metals Survey 2019, RIFINITIV (2019).
- [3] E. Benguerel, G.P. Demopoulos, G.B. Harris, Speciation and separation of rhodium(III) from chloride solutions: A critical review, *Hydrometallurgy*, **40**, 135–152 (1996).
- [4] E. Benguerel, G.P. Demopoulos, A novel solvent extraction system for rhodium, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, **13**, 376–383 (1993).
- [5] E. Benguerel, G. Demopoulos, G. Cote, D. Bauer, A. Lautié, Characterization of extracted complexes in liquid–liquid extraction of rhodium with Kelex 100 in the presence of SnCl₂, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **62**, 380–384 (1995).
- [6] E. Benguerel, G.P. Demopoulos, Formation and extraction of Rh-Sn-Cl complexes with an alkylated 8-hydroxyquinoline, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **72**, 183–189 (1998).
- [7] K.J. Bell, A.N. Westra, R.J. Warr, J. Chartres, R. Ellis, C.C. Tong, A.J. Blake, P.A. Tasker, M. Schröder, Outer-sphere coordination chemistry: Selective extraction and transport of the [PtCl₆]²⁻ anion, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **47**, 1745–1748 (2008).
- [8] R.J. Warr, A.N. Westra, K.J. Bell, J. Chartres, R. Ellis, C. Tong, T.G. Simmance, A. Gadzhieva, A.J. Blake, P.A. Tasker, M. Schröder, Selective extraction and transport of the [PtCl₆]²⁻ anion through outer-sphere coordination chemistry, *Chem. Eur. J.*, **15**, 4836–4850 (2009).
- [9] J.R. Turkington, V. Cocalia, K. Kendall, C.A. Morrison, P. Richardson, T. Sassi, P.A. Tasker, P.J. Bailey, K.C. Sole, Outer-sphere coordination chemistry: Amido-ammonium ligands as highly selective tetrachloridozinc(II)ate extractants, *Inorg. Chem.*, **51**, 12805–12819 (2012).
- [10] J.R. Turkington, P.J. Bailey, J.B. Love, A.M. Wilson, P.A. Tasker, Exploiting outer-sphere interactions to enhance metal recovery by solvent extraction, *Chem. Commun.*, **49**, 1891–1899 (2013).
- [11] A.M. Wilson, P.J. Bailey, P.A. Tasker, J.R. Turkington, R.A. Grant, J.B. Love, Solvent extraction: The coordination chemistry behind extractive metallurgy, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 123–134 (2014).
- [12] I. Carson, K.J. MacRuary, E.D. Doidge, R.J. Ellis, R.A. Grant, R.J. Gordon, J.B. Love, C.A. Morrison, G.S. Nichol, P.A. Tasker, A.M. Wilson, Anion receptor design: Exploiting outer-sphere coordination chemistry to obtain high selectivity for chloridometalates over chloride, *Inorg. Chem.*, **54**, 8685–8692 (2015).
- [13] R.J. Warr, K.J. Bell, A. Gadzhieva, R. Cabot, R.J. Ellis, J. Chartres, D.K. Henderson, E. Lykourina, A.M. Wilson, J.B. Love, P.A. Tasker, M. Schröder, A comparison of the selectivity of extraction of [PtCl₆]²⁻ by mono-, bi-, and tripodal receptors that address its outer coordination sphere, *Inorg. Chem.*, **55**, 6247–6260 (2016).
- [14] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, The first effective extractant for trivalent rhodium in hydrochloric acid solution, *Chem. Commun.*, **45**, 5921–5923 (2008).
-

-
- [15] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, Highly efficient extraction of rhodium(III) from hydrochloric acid solution with amide-containing tertiary amine compounds, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **33**, 407–417 (2015).
- [16] H. Narita, R.M. Nicolson, R. Motokawa, F. Ito, K. Morisaku, M. Goto, M. Tanaka, W.T. Heller, H. Shiwaku, T. Yaita, R.J. Gordon, J.B. Love, P.A. Tasker, E.R. Schofield, M.R. Antonio, C.A. Morrison, Proton chelating ligands drive improved chemical separations for rhodium, *Inorg. Chem.*, **58**, 8720–8734 (2019).
- [17] M. Maeda, H. Narita, C. Tokoro, M. Tanaka, R. Motokawa, H. Shiwaku, T. Yaita, Selective extraction of Pt(IV) over Fe(III) from HCl with an amide-containing tertiary amine compound, *Sep. Purif. Technol.*, **177**, 176–181 (2017).
- [18] H. Narita, K. Morisaku, M. Tanaka, Synergistic extraction of rhodium(III) from hydrochloric acid solution with tri-*n*-octylamine and sulfide-type extractants, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **33**, 462–471 (2015).
- [19] A. Cieszyńska, M. Wiśniewski, Selective extraction of palladium(II) from hydrochloric acid solutions with phosphonium extractants, *Sep. Purif. Technol.*, **80**, 385–389 (2011).
- [20] S. Katsuta, Y. Yoshimoto, M. Okai, Y. Takeda, K. Bessho, Selective extraction of palladium and platinum from hydrochloric acid solutions by trioctylammonium-based mixed ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**, 12735–12740 (2011).
- [21] K. Sasaki, K. Takao, T. Suzuki, T. Mori, T. Arai, Y. Ikeda, Extraction of Pd(II), Rh(III) and Ru(III) from HNO₃ aqueous solution to betainium bis-(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquid, *Dalton Trans.*, **43**, 5648–5651 (2014).
- [22] M. Rzelewska, M. Baczyńska, M. Regel-Rosocka, M. Wiśniewski, Trihexyl(tetradecyl)phosphonium bromide as extractant for Rh(III), Ru(III) and Pt(IV) from chloride solutions, *Chem. Pap.*, **70**, 454–460 (2016).
- [23] S. Ikeda, T. Mori, Y. Ikeda, K. Takao, Microwave-assisted solvent extraction of inert platinum group metals from HNO₃(aq) to betainium-based thermomorphic ionic liquid, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **4**, 2459–2463 (2016).
- [24] V. T. Nguyen, J. C Lee, A. Chagnes, M. S. Kim, J. Jeong, G. Cote, Highly selective separation of individual platinum group metals (Pd, Pt, Rh) from acidic chloride media using phosphonium-based ionic liquid in aromatic diluent, *RSC Adv.*, **6**, 62727–62728 (2016).
- [25] L. Svecova, N. Papaiconomou, I Billard, Quantitative extraction of Rh(III) using ionic liquids and its simple separation from Pd(II), *Dalton Trans.*, **45**, 15162–15169 (2016).
- [26] M. Rzelewska, M. Baczyńska, M. Wiśniewski, M. Regel-Rosocka, Phosphonium ionic liquids as extractants for recovery of ruthenium(III) from acidic aqueous solutions, *Chem. Pap.*, **71**, 1065–1072 (2017).
- [27] S. Ma, K. Funaki, A. Miyazaki, A. Muramatsu, K. Kanie, Ionic liquids with amino moieties: Selective and reversible extraction/back-extraction for platinum group metal ions from aqueous solutions, *Chem. Lett.*, **46**, 1422–1425 (2017).
- [28] M. Rzelewska, M. Wiśniewski, M. Regel-Rosocka, Effect of composition and ageing of chloride solutions on extraction of Rh(III) and Ru(III) with phosphonium ionic liquids Cyphos IL 101 and IL 104, *Sep. Sci. Technol.*, **53**, 1249–1260 (2018).
-

-
- [29] M.L. Firmansyah, F. Kubota, M. Goto, Solvent extraction of Pt(IV), Pd(II), and Rh(III) with the ionic liquid trioctyl(dodecyl)phosphonium chloride, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **93**, 1714–1721 (2018).
- [30] S. Kono, H. Kazama, T. Mori, T. Arai, K. Takao, Significant acceleration of PGMs extraction with UCST-type thermomorphic ionic liquid at elevated temperature, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **6**, 1555–1559 (2018).
- [31] M. Rzelewska-Piekut, M. Regel-Rosocka, Separation of Pt(IV), Pd(II), Ru(III) and Rh(III) from model chloride solutions by liquid-liquid extraction with phosphonium ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.*, **212**, 791–801 (2019).
- [32] M.L. Firmansyah, F. Kubota, W. Yoshida, M. Goto, Application of a novel phosphonium-based ionic liquid to the separation of platinum group metals from automobile catalyst leach liquor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 3845–3852 (2019).
- [33] L. Svecova, N. Papaiconomou, I. Billard, Rh(III) aqueous speciation with chloride as a driver for its extraction by phosphonium based ionic liquids, *Molecules*, **24**, 1–10 (2019).
- [34] K. Matsumoto, S. Yamakawa, Y. Sezaki, H. Katagiri, M. Jikei, Preferential precipitation and selective separation of Rh(III) from Pd(II) and Pt(IV) using 4-alkylanilines as precipitants, *ACS Omega*, **4**, 1868–1873 (2019).
- [35] K. Matsumoto, Y. Hata, Y. Sezaki, H. Katagiri, M. Jikei, Highly selective Rh(III) recovery from HCl solutions using aromatic primary diamines via formation of three-dimensional ionic crystals, *ACS Omega*, **4**, 14613–14620 (2019).
- [36] K. Matsumoto, S. Yamakawa, K. Haga, K. Ishibashi, M. Jikei, A. Shibayama, Selective and preferential separation of rhodium(III) from palladium(II) and platinum(IV) using a *m*-phenylene diamine-containing precipitant, *Sci. Rep.*, **9**, 12414 (2019).
- [37] T. Suzuki, T. Ogata, M. Tanaka, T. Kobayashi, H. Shiwaku, T. Yaita, H. Narita, Unique anion-exchange properties of 3,3'-diaminobenzidine resulting in high selectivity for rhodium(III) over palladium(II) and platinum(IV) in a concentrated hydrochloric acid solution, *Anal. Sci.*, **35**, 1353–1360 (2019).
- [38] A.M. Vasiliou, I. Cervenka, P. Gaertner, M. Weil, C. Schröder, K. Bica, Amino alcohol-derived chiral ionic liquids: structural investigations toward chiral recognition, *Tetrahedron: Asymmetry*, **26**, 1069–1082 (2015).
- [39] B. Naveen, A. Mudiraj, G. Khamushavalli, P.P. Babu, R. Nagarajan, Concise total synthesis of water soluble metatacarboline A, C, D, E and F and its anticancer activity, *Eur. J. Med. Chem.*, **113**, 167–178 (2016).
- [40] S. Dewilde, W. Dehaen, K. Binnemans, Ionic liquids as solvents for PPTA oligomers, *Green Chem.*, **18**, 1639–1652 (2016).
- [41] A.C. Samuels, C.A. Boele, K.T. Bennett, S.B. Clark, N.A. Wall, A.E. Clark, Integrated computational and experimental protocol for understanding Rh(III) speciation in hydrochloric and nitric acid solutions, *Inorg. Chem.*, **53**, 12315–12322 (2014).
- [42] G. Levitin, G. Schmuckler, Solvent extraction of rhodium chloride from aqueous solutions and its separation from palladium and platinum, *React. Funct. Polym.*, **54**, 149–154 (2003).
- [43] N.G. Afzaletdinova, R.A. Khisamutdinov, S.O. Bondareva, Y.I. Murinov, Rhodium(III) extraction
-

from aged hydrochloric acid solutions with triacylated pentaethylenhexamine trihydrochloride, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **60**, 1583–1587 (2015).

白紙

第3章 新規アミド酸型抽出剤の 開発と硫酸溶液からの スカンジウムの抽出分離

3-1. 序

本章では、近年、開発された新規アミド酸型抽出剤 D2EHAG の分子設計を参考にし、フェニルアラニンを有する新規抽出剤 D2EHAF を合成した。D2EHAG と合成した D2EHAF を用いて、希土類金属の一種であるスカンジウム(Sc)の抽出と他金属からの分離について検討し、抽出性能を従来の工業用抽出剤と比較した。さらに抽出機構の解析を行った。

3-1-1. スカンジウム(Sc)

スカンジウム(Scandium, Sc)^vは原子番号 21 番の元素であり、イットリウム、ランタノイドと共に希土類金属（レアアース）に分類される。希土類金属は最外殻の電子配置が同型 (s^2p^6)であることや、ランタノイド収縮によってイオン半径の差が僅かであることなど、化学的性質が極めて類似している [1]。その中でも Sc は、他の希土類金属と比較してイオン半径が最も小さく、電気陰性度は大きいといったような特異な位置を占める(**Figure 3-1**)。近年、Sc が大きな注目を集めており、さまざまなアプリケーションに対する需要が増え続けている [2-4]。Sc は飛行機の機体や高反発性バット、自転車のフレーム等の軽量・超耐久性スポーツ用品、半導体、メタルハライドランプの材料として用いられる“超高耐久性 Al-Sc 合金”の製造に使用されている^w [5]。また、発電効率に優れた次世代型燃料電池である固体酸化物型燃料電池のアノード電極の添加剤として研究が進んでおり [6,7]、Sc の需要は今後も増加し続けることが予想されている。

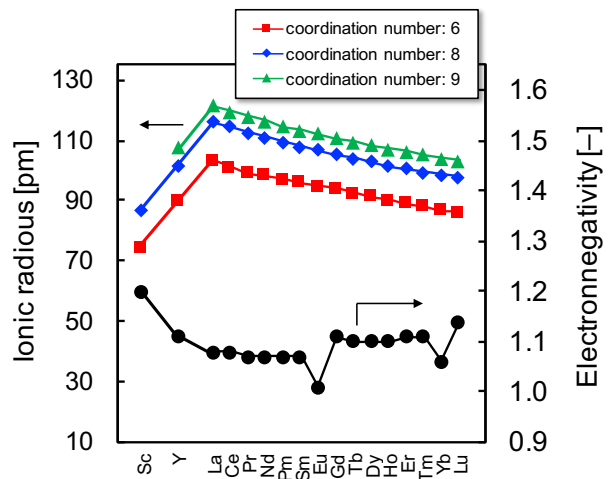


Figure 3-1. 希土類金属のイオン半径と電気陰性度.

^v Sc は 1869 年に周期表で有名な Dmitrii I. Mendeleev によって存在が予見された。Mendeleev はカルシウムとチタンの間に原子量約 44 の金属が入るはずだと推測し、この未発見元素を「エカホウ素」と呼んだ。「エカ(eka)」とはサンスクリット語で「1」を意味し、周期表で同族の既知元素の 1 つ下に入るべき未発見元素の仮名の接頭語として使われていた語である。Mendeleev の予見から 10 年後の 1879 年、ウプサラ大学の農芸化学者 Lars Fredrik Nilson が Sc を発見し、鉱物の産地である Scandinavia にちなんで Scandium と命名した [3]。

^w アルミニウム(Al)合金に少量 (0.1-0.5%程度) の Sc を添加するだけで、軽量という利点を維持しながら強度を著しく高めることができ、また、合金化によって融点が 800°C も上昇するため、通常の Al では困難な溶接が可能になる。ロシアでは、ジェット戦闘機の複数の部品にこの合金が使われており、軍事目的で長く Sc が備蓄されてきた。一方、アメリカでは、野球のバットや自転車のフレームといったスポーツ用品に Sc 合金が広く使われている。クリケットのバットにも、Al-Sc 合金が使われたことがあったが「スポーツマンシップに反する」とみなされ、即座に禁止された [3]。

3-1-2. スカンジウムの価格

Sc は資源的に希少な元素ではないが^x、地殻中に広く分散して存在しており、商業利用できる高品位な鉱床が見つかっていない [8,9]。比較的品位の高い Sc 鉱石として、ノルウェーやマダガスカル、モザンビークなどで産出するトルトベイト石(Thortveitite)や、アメリカのユタ州で産出するコルベック石(Kolbeckite)があるが、いずれも産出量が少ないため、商業的な製錬対象にはなっていない [2]。そのため、現在 Sc は、ウラン鉱石、アルミニウム鉱石、希土鉱石、ジルコン鉱石、ニッケル酸化鉱石などの副産物として複雑な過程を経て僅かに分離・回収されており、生産量が極めて少なく、非常に高価な金属となっている [8,10-12]。Figure 3-2 に過去 10 年間の Sc の価格推移を示す。貴金属である金(Au)、白金(Pt)、パラジウム(Pd)の価格推移も併記しているが、現時点での金属 Sc (つまりインゴット) の価格は貴金属よりも 3 倍ほど高い^y [12]。

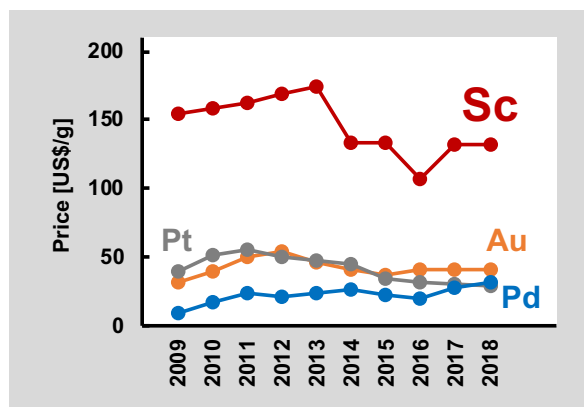


Figure 3-2. スカンジウムと貴金属の価格の推移.

3-1-3. スカンジウムの分離精製

Sc の供給量を増やし、高まる需要に対応するためには、新たな資源の開発と共に、効率的な分離技術を開発することが重要である。しかし、Sc は従来、需要の小さい金属であったため、他の希土類金属と比較して分離精製の研究があまりなされておらず、効率的な Sc の分離精製技術の確立が渴望されている。上述の通り、Sc はウランや、希土類、アルミニウム、ニッケルなどの製造における浸出液から副産物として回収されるが [2,8]、多くの場合、浸出液中には他の金属が Sc と共に大量に溶解しており [2,13]、分離・回収には複数のステップを要する [2,8]。

希土類金属の分離・回収には溶媒抽出法が広く用いられている [8]。しかし、リン酸系 (D2EHPA)、カルボン酸系 (Versatic 10)、中性有機リン系 (TOPO) などの従来の工業用抽出剤を用いて Sc の抽出を行うと、それぞれ、Sc への親和性が高すぎるために逆抽出が困難 [14]、Sc(III)の抽出能力が低く抽出効率が不十分 [15]、Sc(III)への選択性が低い [16] といった問題が発生する。したがって、Sc に対して高い親和性と選択性を有し、かつ、容易に逆抽出可能な新規抽出系の開発が必要であり、近年、盛んに研究が行われている [17-34]。

^x クラーク数によれば地殻中には Sc が平均 22 ppm 程度含まれ (全元素中 31 位)、上述の貴金属の 1,000 倍以上の賦存量があり、また、鉛(Pb)や錫(Sn)といったベースメタルよりも多く存在する [2]。

^y 2018 年、純度 99.99% の Sc₂O₃ の価格は US\$ 4.60 g⁻¹ であり、金属 Sc は US\$ 132 g⁻¹ である [12]。

Figure 3-3 に 1955 年以降の各年における“scandium”と“extraction”に関連した論文数の変化を示す。1955 年から 2013 年の期間、論文数は年間 15 報以下で推移していたが、2014 年以降、急激に増加しており、直近の 2018 年には 60 報の論文が発表されている。

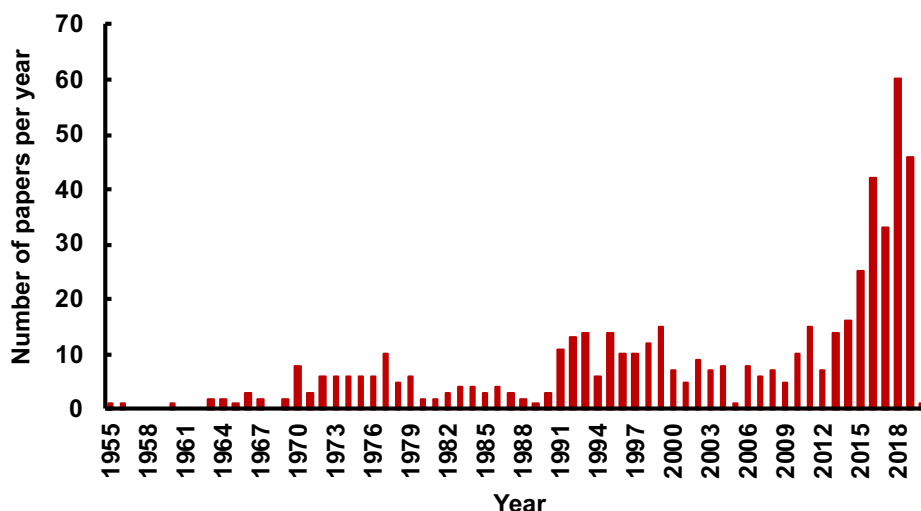


Figure 3-3. 1955 年以降の“scandium”と“extraction”に関連した論文数の推移^z.

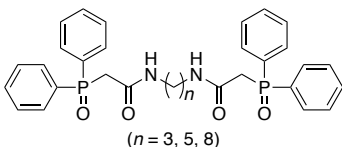
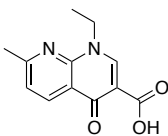
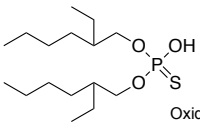
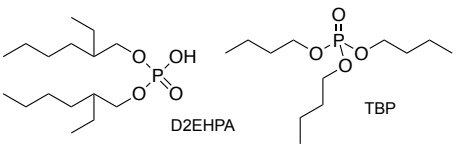
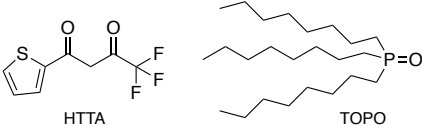
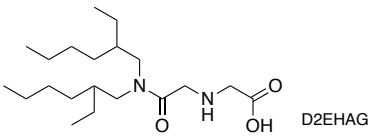
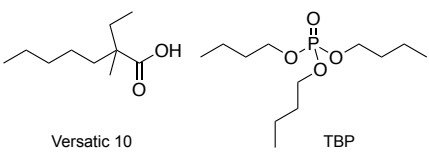
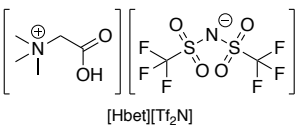
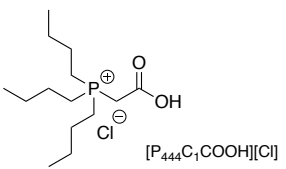
溶媒抽出による Sc の分離精製、特に工業用抽出剤を用いた研究に関しては、オーストラリア連邦科学産業研究機構の Chu Yong Cheng らが 2011 年に発表した総説 [8]が詳しい。ここでは、2011 年以降の新規抽出剤および協同抽出系^{aa}を用いた Sc の抽出分離に関する研究を Table 3-1 にまとめた。

^z Clarivate Analytics 社が提供する学術データベース Web of Science を利用した。2019 年 12 月 13 日現在、キーワードを“scandium”と“extraction”で検索すると、該当する article や review 等の文献数の合計は 546 件であった。この中から国別に文献数を調べると、1 位は中国の 97 件、2 位はロシアの 80 件、3 位は日本の 58 件であり、国家規模で希土類金属の生産に力を入れている中国や、軍事目的で Sc を備蓄していたロシアからの報告が多い。

^{aa} 溶媒抽出において、2 種類以上の抽出剤を混合して使用した場合、それぞれを単独で用いた場合よりも大幅に抽出能が向上する場合がある。これを「協同効果」と呼び、これによる金属抽出を「協同抽出」と呼ぶ。また、この協同抽出により、抽出剤単体では分離が難しいとされている金属イオン間の分離能力が高くなることが報告されている。協同効果は 1957 年に C.A. Blake らがジアルキルリン酸に TBP を添加することによってウラン(IV)の抽出率が驚異的に増大したことにより見出された。協同効果は当初、特定のリン含有抽出剤の混合物を用いたウラン(VI)抽出でのみ発現すると考えられていたが、1959 年に Irving が協同効果は一般的な現象であると予想し、 β -diketone 型抽出剤の HTTA と、TBP または TBPO の混合物によるウラン(VI)抽出においても非常に大きな協同効果が得られることを報告した [35]。その後、様々な抽出剤の組み合わせが研究され、特に酸性抽出剤と中性抽出剤の組み合わせが多く報告されている。協同効果が発現するメカニズムは様々であるが、例えば以下のようなメカニズムが多く報告されている。抽出剤により金属イオンの電荷を相殺し錯体を形成した場合でも、金属イオンの配位座を完全に満たしていない場合は、残りの配位座には水分子が占めている。そのため錯体の疎水性が十分でなく、金属イオンの抽出率はそれほど高くない。この場合、無電荷の配位子を加えることで抽出率が飛躍的に増加する。

第 3 章

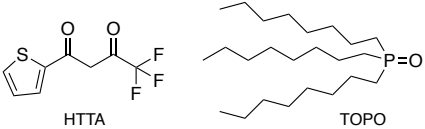
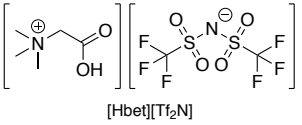
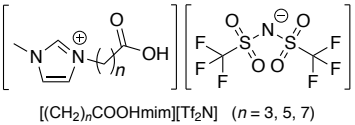
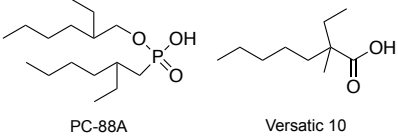
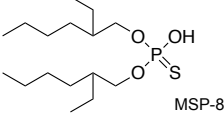
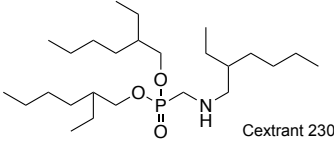
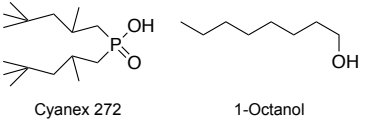
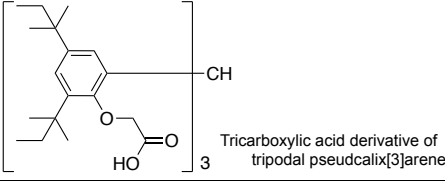
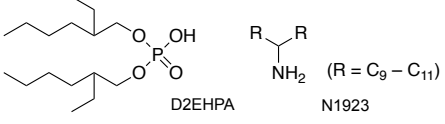
Table 3-1 新規抽出剤および協同抽出系を用いたスカンジウムの抽出分離に関する先行研究.

Year	Authors	Extractant(s)	Metal(s)	Ref.
2011	A.N. Turanov <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">(n = 3, 5, 8) Bis(diphenylphosphorylmethylcarbamoyl)alkane</p>	Sc, Y, 14 lanthanides	[17]
2012	Y.A. Abbasi <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">Nialidixic acid (HNA)</p>	Sc, Mg, Ba, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sb, Hg, Pb, Y, Nd, Eu, Lu	[18]
2013	K. Fujinaga <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">Oxidized Phoslex DT-8</p>	Sc, Zr, Ti, Y, Fe, Al,	[19]
2013	W. Wang <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">D2EHPA TBP</p>	Sc, Fe, Ti, Zr, Ga, Al, Ca, V, Cr	[20]
2014	Z. Zhao <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">HTTA TOPO</p>	Sc, Y, La, Nd, Eu, Dy	[21]
2014	Y. Baba <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">D2EHAG</p>	Sc, Y, La, Nd, Eu, Dy	[22]
2015	C. Isogawa <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">Versatic 10 TBP</p>	Sc, Zr, Ti	[23]
2015	B. Onghena and K. Binnemans	 <p style="text-align: center;">[Hbet][Tf₂N]</p>	Sc, Y, La, Ce, Nd, Dy, Al, Fe, Ca, Ti, Na	[24]
2015	D. Depuydt <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">[P₄₄₄C₁COOH][Cl]</p>	Sc	[25]

(continued on next page)

第 3 章

Table 3-1 (continued)

Year	Authors	Extractant(s)	Metal(s)	Ref.
2016	Z. Zhao <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">HTTA TOPO</p>	Sc, Fe, Co, Ni, Zn, Al, Mn	[26]
2017	B. Onghena <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">[Hbet][Tf₂N]</p>	Sc, Y, La, Ce, Nd, Dy, Al, Fe, Ca, Ti, Na	[27]
2017	Y. Chen <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">[(CH₂)_nCOOHmim][Tf₂N] (n = 3, 5, 7)</p>	Sc, Y, La, Sm, Lu	[28]
2018	M. Sharaf <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">PC-88A Versatic 10</p>	Sc, Y, La, Nd, Eu, Dy	[29]
2018	K. Fujinaga <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">MSP-8</p>	Sc, Zr, Fe, Al, Ti, Y, Yb	[30]
2018	W. Le <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">Cextrant 230</p>	Sc, Al, Ti, Cu, Fe, Mg, REO	[31]
2019	J. Moon <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">Cyanex 272 1-Octanol</p>	Sc, Y	[32]
2019	K. Ohto <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">Tricarboxylic acid derivative of tripodal pseudocalix[3]arene</p>	Sc, Y, 11 lanthanides	[33]
2019	L. Gao <i>et al.</i>	 <p style="text-align: center;">D2EHPA N1923</p>	Sc, Ti, Fe, Al	[34]

2013年に金沢工業大学の K. Fujinaga、Y. Komatsu、メルボルン大学の G.W. Stevens らは、チオリン酸系抽出剤の Phoslex DT-8 (di(2-ethylhexyl)dithiophosphate) のチオール基を酸化することで新規抽出剤 BOHTP (*O,O*-bis(2-ethylhexyl)hydrogenthiophosphate) を合成し、Sc(III) を ZrO^{2+} から分離できることを示した [19]。

また、2014年に九州大学の M. Goto、F. Kubota、Y. Baba らは、アミドとグリシンを配位基とする新規アミド酸型抽出剤 *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG) を新たに開発し、Sc(III) の抽出に応用した [22]。Goto らの報告によると、D2EHAG を用いることで、硝酸溶液中の希土類金属から Sc(III) のみを選択的かつ高効率に抽出分離することが可能である (Figure 3-4)。また、D2EHAG は低 pH 領域で Sc(III) を抽出することが可能であり、抽出された Sc(III) の逆抽出も容易であるなど、従来の工業用抽出剤を用いた場合には困難であった課題を解決できる大変画期的な抽出剤である。試薬メーカーによる kg スケールでの大量合成もすでに行われており、1970年代に大八化学工業によって開発された PC-88A 以降、ほとんど無かった日本発の工業用抽出剤の実用化に向けた研究が、着実に発展してきている。

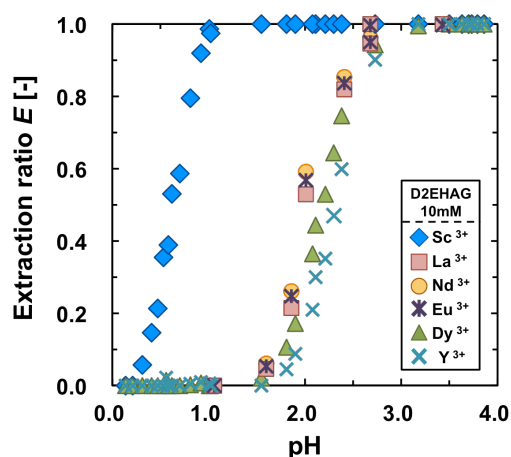


Figure 3-4. D2EHAG による希土類の抽出。 [Reproduced from *RSC. Advances*, 4, 50726–50730 (2014) with permission from The Royal Society of Chemistry.]

3-1-4. 本研究の目的および戦略

本研究は、実鉱石からの Sc の回収を想定し、他の遷移金属やアルカリ土類金属 (Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)) を含む硫酸溶液からの Sc(III) の選択的抽出分離および回収を目的とする。

ここでは D2EHAG の分子骨格を基に、より低 pH 領域での Sc(III) の抽出や、立体障害による特異的な選択性の発現を期待して、フェニルアラニンを導入した新規抽出剤 *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]phenylalanine (D2EHAF) を開発した。D2EHAF はカルボキシ基の近傍に電子求引性のフェニル基を有するため、誘起効果により D2EHAG と比較して酸解離定数 pK_a が低下し、低 pH 領域での Sc(III) の抽出性能が向上すると考えられる。本研究では、従来の工業用抽出剤と種々のアミド酸型抽出剤による Sc(III) 抽出性能を比較し、Sc(III) の工業用抽出剤としてのアミド酸型抽出剤の可能性を検討した。

3-2. 実験操作と原理

3-2-1. 試薬

合成用試薬

- di(2-ethylhexyl)amine (98.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- chloroacetyl chloride (97%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- triethylamine (99%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- dichloromethane (99.5%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- L(-)-phenylalanine (99.0%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- sodium hydroxide, granular (98%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- methanol (99.7%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- sodium sulfate, anhydrous (99.5%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- chloroform-d, containing TMS (99.7%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

滴定用試薬

- ethanol (99.5%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- 1.0 mol/L lithium chloride, ethanol solution (Kyoto Electronics Manufacturing Co., Ltd.)
- 1.0 mol/L hydrochloric acid for volumetric analysis (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- 1.0 mol/L sodium hydroxide for volumetric analysis (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- sodium chloride (99.5%, Kishida Chemical Co., Ltd.)

希釈剤

- *n*-dodecane (98%, Kishida Chemical Co., Ltd.)

抽出剤

- D2EHPA (>95.0%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- Versatic 10 (Japan Epoxy Resin (currently Mitsubishi Chemical Corporation))
- TOPO (>92.0%, Kanto Chemical Co., Inc.)
- D2EHAG (>95%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- D2EHAS (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]sarcosine) 合成物
- D2EHAF (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]phenylalanine) 合成物

用いた各抽出剤の構造式を **Figure 3-5** に示す。

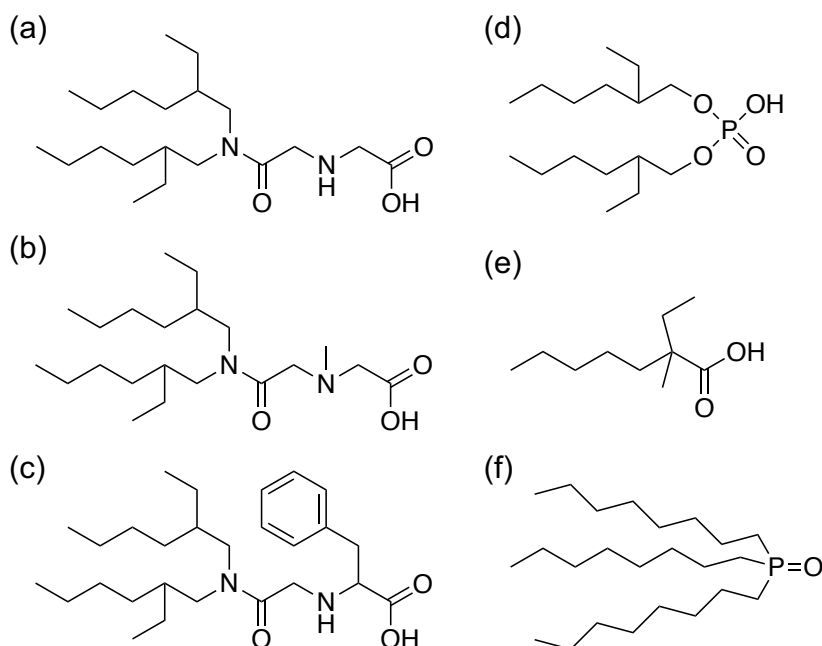


Figure 3-5. 用いた抽出剤の構造式. (a) D2EHAG, (b) D2EHAS, (c) D2EHAF, (d) D2EHPA, (e) Versatic 10, (f) TOPO.

[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

pH 調整用試薬

- 5 mol/L sulfuric acid (Kishida Chemical Co., Ltd.)
- ammonium sulfate (99.5%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- pH 4.01 standard solution (Kishida Chemical Co., Ltd.)
- pH 6.86 standard solution (Kishida Chemical Co., Ltd.)
- pH 9.18 standard solution (Kishida Chemical Co., Ltd.)

金属塩

- $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Mitsuwa Chemicals Co., Ltd.)
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Wako Pure Chemical Industries)
- $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (>85%, Wako Pure Chemical Industries)
- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{Cr}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- CaSO_4 (99%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- MgSO_4 (98.0%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

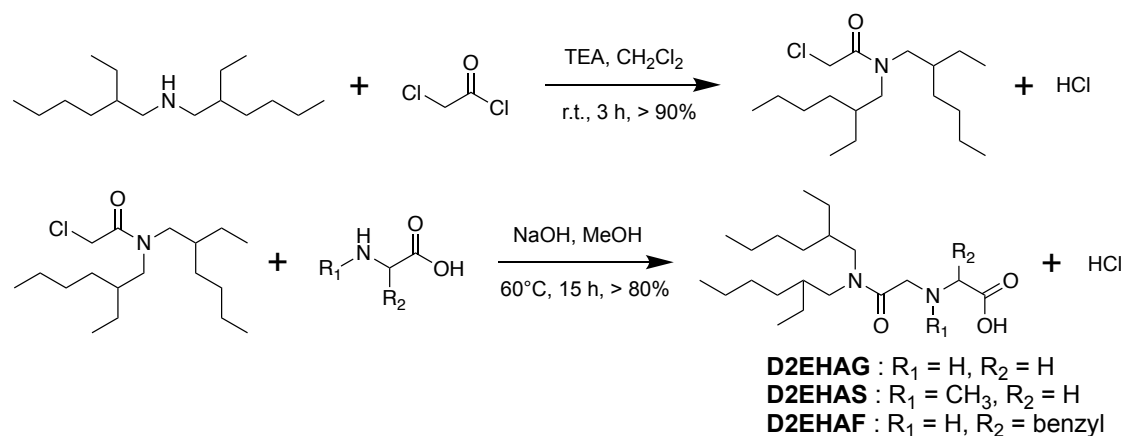
金属標準液

- 1000 mg/L scandium standard solution (Kanto Chemical Co., Inc.)
- 1000 mg/L iron standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L nickel standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L aluminium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L cobalt standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L manganese standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L chromium(III) standard solution (Kanto Chemical Co., Inc.)
- 1000 mg/L calcium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L magnesium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)

全ての水溶液の調製には Merck Millipore の Milli-Q Integral 3 を用いて精製した脱イオン水を使用した。

3-2-2. 新規アミド酸型抽出剤の合成

アミド酸型抽出剤は二段階の反応で合成される(**Scheme 3-1**)。各ステップの生成物は ^1H NMR (300 MHz), ^{13}C NMR (75.5 MHz) (AVANCE II 300, Bruker)および CHN 元素分析 (Yanaco CHN CORDER MT-5, 柳本製作所)により同定を行った。



Scheme 3-1. アミド酸型抽出剤の合成.

3-2-2-1. 三級アミドの合成

di-2-ethylhexyl amine 0.2 mol (48.81 g)、triethylamine 0.2 mol (20.38 g)を dichloromethane に溶解させ、氷浴下で攪拌しながら、chloroacetyl chloride 0.22 mol (24.88 g)をゆっくりと(2, 3秒に1滴のペースで)、滴下した。滴下終了後、室温で3時間攪拌した。攪拌終了後、分液漏斗により 0.1 M HCl で2回、その後 Milli-Q 水で5回洗浄し(各 200 cm³)、dichloromethane

相を分取した。Sodium sulfate, anhydrous を適量加え、脱水した後、減圧ろ過し、溶媒を減圧除去し黒色液体の化合物 **3** を得た (収量 60.15 g)。

2-chloro-*N,N*-di(2-ethylhexyl)acetamide 3 (Yield: 94%, M.W. 317.94); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ 4.08 (s, 2H, $\text{C(=O)CH}_2\text{Cl}$), 3.47–3.11 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.65 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.27 (m, 16H, RCH_2R), 0.89 (q, 12H, CH_3); elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{Cl}_1\text{N}_1\text{O}_1$: C, 68.00; H, 11.41; N, 4.41; found: C, 67.29; H, 11.31; N, 4.34.

3-2-2-2. アミド酸の合成

D2EHAG については当研究室で確立された合成法を元に、東京化成工業 (株) に kg スケールで大量合成して頂いたものを使用した。D2EHAS については当研究室で馬場雄三氏^{bb}が合成したもの [36]を提供して頂いた。新規抽出剤 D2EHAF は以下の手順で筆者が合成した。

Sodium hydroxide 0.15 mol (6.0 g)をナスフラスコ中で methanol に溶解後、phenylalanine 0.15 mol (24.8 g)を加え溶解させた。この溶液を室温で攪拌しながら合成した化合物 **3** 0.05 mol (15.9 g)をゆっくりと滴下した。滴下終了後、この溶液を加熱攪拌(60°C, 300 rpm)し、TLC で反応を追跡した。15 時間後、反応液中の溶媒を減圧除去し、残留物を dichloromethane に溶解させた。この溶液を 1.0 mol dm^{-3} H_2SO_4 で洗浄し酸性にした後、Milli-Q 水で 5 回洗浄し (各 200 cm^3)、dichloromethane 相を分取した。Sodium sulfate, anhydrous を加え、ろ過した後、溶媒を除去し、茶色粘性体の D2EHAF を得た (収量 21.4 g)。

***N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine D2EHAG** (Yield: 87%, M.W. 356.55); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 8.83 (br, 1H, COOH), 4.04 (s, 2H, NHCH_2COOH), 3.74–2.80 (m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$ and $\text{NC(=O)CH}_2\text{NH}$), 1.60 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.25 (m, 16H, RCH_2R), 0.88 (m, 12H, CH_3); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ 170.4, 165.9, 50.1, 48.2, 47.6, 37.7, 36.6, 30.5, 28.8, 23.8, 23.4, 14.1, 11.0, 10.9; elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$: C, 66.70; H, 11.31; N, 7.78; found: C, 66.71; H, 11.30; N, 7.49.

***N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]phenylalanine D2EHAS** (Yield: 83%, M.W. 370.58); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 9.53 (br, 1H, COOH), 4.03 (s, 2H, $\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{COOH}$), 3.70 (d, 2H, $\text{NC(=O)CH}_2\text{NCH}_3$), 3.46–3.01 (m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 2.84 (d, 3H, $\text{CH}_2\text{N(CH}_3\text{)-CH}_2$), 1.59 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.25 (m, 16H, RCH_2R), 0.87 (m, 12H, CH_3); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ 170.5, 167.4, 58.6, 56.9, 50.5, 48.4, 42.3, 37.9, 36.7, 30.5, 28.8, 23.8, 23.0, 14.1, 11.0, 10.6; elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{21}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot 0.2\text{H}_2\text{O}$: C, 67.41; H, 11.42; N, 7.49; found:

^{bb} 当時、大学院生。2015 年 3 月学位取得。2017 年 2 月逝去

C, 67.71; H, 11.37; N, 7.31.

***N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]phenylalanine D2EHAF** (Yield: 96%, M.W. 446.68); ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.95 (br, 1H, COOH), 7.43–7.18 (m, 5H, Ph-*H*), 4.15 (t, 1H, NHCHCOOH), 3.76–2.70 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$, $\text{NC(=O)CH}_2\text{NH}$ and PhCH_2), 1.58 (m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CHR}^1\text{R}^2$), 1.25 (m, 16H, RCH_2R), 0.88 (m, 12H, CH_3); ^{13}C NMR (75.5 MHz, CDCl_3): δ 172.1, 166.6, 137.7, 129.3, 128.6, 126.7, 64.3, 60.0, 50.1, 48.7, 47.3, 37.7, 36.6, 30.3, 28.7, 23.4, 22.9, 14.0, 10.7; elemental analysis (CHN) calcd. for $\text{C}_{27}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3$: C, 72.60; H, 10.38; N, 6.27; found: C, 72.53; H, 10.57; N, 6.04.

3-2-3. 酸解離定数 pK_a の測定

新規抽出剤の D2EHAG と D2EHAF の酸解離定数 pK_a は G. Völgyi ら、R.J. Warr らおよび Y. Sasaki らの方法を参考にし、電位差滴定法により決定した [37–39]。新規抽出剤は水に難溶のため、エタノールと水の混合溶液(90:10, 80:20, 70:30; v/v)での共溶媒解離定数 p_sK_a を測定し、水 100 vol%での見かけの pK_a を外挿により求めた。本実験で用いた蒸留水およびエタノールは、窒素バブリングした後、脱気処理を行い使用した。すべての測定は窒素雰囲気下^{cc}で 25°C の恒温水槽(NTT-2200, EYELA)を用いて行った。電極には非水滴定用複合ガラス電極(C-173, Kyoto Electronics Manufacturing)を使用し、電極の内部液には 1 mol L⁻¹ LiCl エタノール溶液を用いた。滴定剤として 0.02 M NaOH – 0.08 M NaCl 溶液を調製した。0.01 M の D2EHAG もしくは D2EHAF の 0.05 M HCl – 0.05 M NaCl 溶液 10 cm³ を支持電解質溶液 (0.1 M NaCl 溶液) 45 cm³ に溶解し、自動電位差滴定装置(AT-710S, Kyoto Electronics Manufacturing)を用いて滴定を行った。各試料の p_sK_a を 3 回測定し、平均値を算出した。

3-2-4. ^1H -NMR による抽出剤の構造解析

^1H -NMR を用いて新規抽出剤の D2EHAG と D2EHAF の有機溶媒中での構造解析を行った。抽出剤濃度 25, 50, 100 mM の CDCl_3 溶液を調製し、有機相とした。0.1 mol dm⁻³ 硫酸、および 0.1 mol dm⁻³ 硫酸アンモニウムを混合し、pH を 3.36 に調整した溶液を水相とした。ガラス製のサンプル管に両相を 5 cm³ ずつ加え、30 秒間 vortex mixer で強攪拌後、恒温振盪水槽(NTS-4000BH, EYELA)を用いて 25°C, 160 rpm で所定時間振盪した。相分離後、有機相を採取し、 ^1H NMR (400 MHz, ECZ400S, JEOL)で各サンプルを測定した。

^{cc} 先端に 5 mL 用のチップを取り付けた窒素供給ノズルを試料溶液中に差し込み、窒素バブリングを行いながら測定を行なった。

3-2-5. 抽出実験手順

バッチ法による抽出実験を行った。有機相は各抽出剤を所定濃度で *n*-dodecane に溶解させて用いた。水相は各金属の硫酸塩を 0.1 mol dm^{-3} 硫酸、および 0.1 mol dm^{-3} 硫酸アンモニウム溶液に溶解させることにより調製した。これら2つの金属溶液を混合することにより pH 調整を行った。低 pH 領域の水相に関しては 5 M 硫酸を極少量添加することにより調製した。また、抽出機構の解析を行うため、各種スロープ解析 (pH 依存性、抽出剤濃度依存性、硫酸イオン濃度依存性)、ローディング試験および連続変化法(Job's plot)^{dd} [40,41]による解析を行った。硫酸イオン濃度依存性の場合、Sc(III)の硫酸塩を 0.1 mol dm^{-3} 硫酸および 0.1 mol dm^{-3} 過塩素酸に溶解させ、これら2つの金属溶液を混合することにより硫酸イオン濃度を調整した。ローディング試験では 10 mmol dm^{-3} の D2EHAG もしくは D2EHAF を含む有機相と、Sc(III)濃度を变化させた pH 一定の水相を用いた。連続変化法(Job's plot)では Sc(III)と D2EHAG もしくは D2EHAF の合計濃度が 50 mmol dm^{-3} になるように溶液を調製し、Sc(III)と抽出剤のモル比を变化させて抽出平衡を測定した。ガラス製の遠沈管に有機相と水相を等体積ずつ加え、30 秒間 vortex mixer で強撹拌後、恒温振盪水槽(NTS-4000BH, EYELA)を用いて 25°C , 160 rpm で3時間振盪した。振とう後、遠心分離(25°C , 3000 rpm)し、完全に相分離した後、素早く両相を採取した。金属が抽出された有機相と所定濃度の硫酸水溶液をガラス製の遠沈管に等体積ずつ加え、正抽出と同様の手順で逆抽出実験を行った。採取した水相の pH を pH メーター(HM-30R, DKK-TOA)で測定し、水相中の金属イオン濃度を ICP 発光分析装置(ICP-AES, Optima 8300, Perkin-Elmer)で測定した。抽出の解析に用いる抽出率 E 、分配比 D 、分離係数 β 、逆抽出率 S は、以下の Eqs 3-1 ~ 3-3 より算出した。

$$E = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,init}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3-1})$$

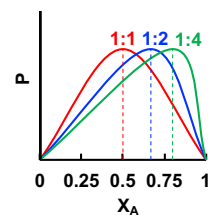
$$D = \frac{C_{M,org,eq}}{C_{M,aq,eq}} = \frac{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}}{C_{M,aq,eq}} \quad (\text{Eq. 3-2})$$

$$S = \frac{C_{M,aq,strip}}{C_{M,aq,init} - C_{M,aq,eq}} \times 100 \quad (\text{Eq. 3-3})$$

ここで C_M は各状態での金属イオン濃度 [mol m^{-3}] を、下付き文字 *org*, *aq*, *init*, *eq*, *strip* はそれぞれ有機相、水相、初期状態、平衡状態、逆抽出相を表す。

^{dd} 連続変化法 (Job's plot) は、2つの反応成分の和を常に一定に保ちつつ变化させた場合、生成した化合物の濃度が最大になった時の初濃度の比が錯体の比に等しくなるとして抽出種の推定を行う手法である。MCV (method of continuous variations) とも呼ばれる。

1928年に Paul Job は $[\text{Tl}(\text{NO}_3) + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{H}_3\text{N}-\text{Tl}(\text{NO}_3)]$ の反応において、 $\text{Tl}(\text{NO}_3) / \text{NH}_3$ 混合物中の $\text{Tl}(\text{NO}_3)$ のモル分率 X_A を UV 吸収に対してプロットすると、 $X_A = 0.5$ で最大値を示すプロットが得られ、会合比が 1 : 1 であることを示した [40]。



3-3. 結果と考察

3-3-1. D2EHAG および D2EHAF の酸解離定数 pK_a の決定

アミド酸型抽出剤 D2EHAG および D2EHAF を含有するエタノールと水の混合物の体積比に対する共溶媒解離定数 p_sK_a の値を **Figure 3-6** に示す。抽出剤のカルボキシ基およびアミノ基の pK_a をそれぞれ pK_{a1} および pK_{a2} と定義した。水溶液中の見かけの pK_a 値は、対応する近似直線の切片から決定した。D2EHAG と D2EHAF の pK_{a1} はそれぞれ 2.89 および 2.74 であった。D2EHAF はカルボキシ基の近傍に電子求引性のフェニル基を有するため、誘起効果により D2EHAG と比較して酸解離定数 pK_a が低下したと考えられる。また D2EHAG と D2EHAF の pK_{a2} はそれぞれ 8.25 および 7.86 であった。したがって、これらのアミド酸型抽出剤は pH 2.8 – 8 付近の水溶液中で双性イオンとして存在していると考えられる。

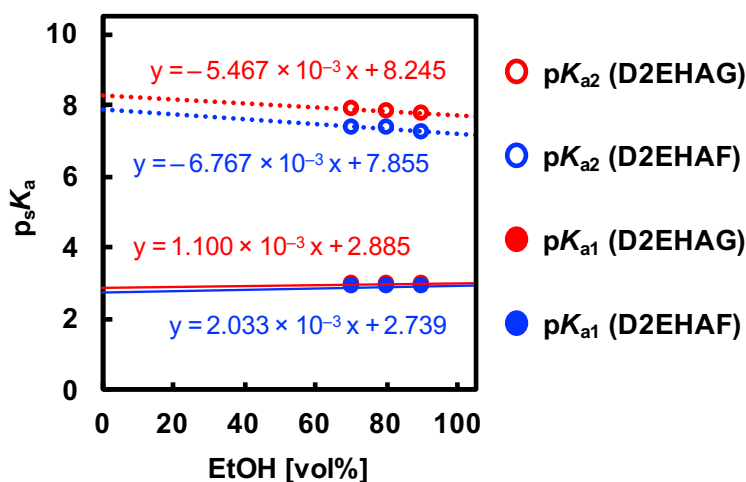


Figure 3-6. D2EHAG と D2EHAF の共溶媒解離定数 (p_sK_a) に対するエタノール/水の体積比の影響. 両抽出剤に対して 3 回ずつ測定した平均値を示す.

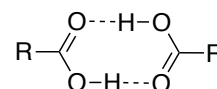
[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

3-3-2. $^1\text{H-NMR}$ による D2EHAG および D2EHAF の構造解析

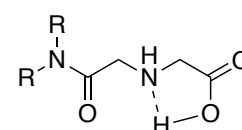
Versatic 10 のようなモノカルボン酸型抽出剤は、無極性溶媒中において分子間水素結合を形成し、二量体として存在することが知られている [42,43]。しかし、本研究で用いるアミド酸型抽出剤は分子内にアミノ基やアミド基を有しているため、カルボキシ基が分子内で水素結合している可能性も考えられる。そのため、D2EHAG と D2EHAF の有機溶媒中での形態に関する情報を得るため、 $^1\text{H-NMR}$ による構造解析を行った。

一般的に、 β -diketone の様な分子内水素結合を形成する官能

Intermolecular dimerization



Intramolecular H-bonding



基由来のプロトンの $^1\text{H-NMR}$ スペクトルは濃度によって変化しない。一方、カルボン酸やリン酸が分子間で水素結合を形成して二量体を形成すると、それらの濃度の増加とともに、 $^1\text{H-NMR}$ スペクトル中のカルボン酸やリン酸由来のプロトンのピークは低磁場側にシフトする [44]。アミド酸型抽出剤 D2EHAG および D2EHAF の各抽出剤濃度における $^1\text{H-NMR}$ スペクトルを **Figure 3-7** に示す。結果より、どちらの抽出剤においてもカルボキシ基の-OH由来のピークは、抽出剤濃度の増加とともに低磁場側にシフトし、無極性溶媒中で分子間水素結合により二量体を形成することが示唆された。

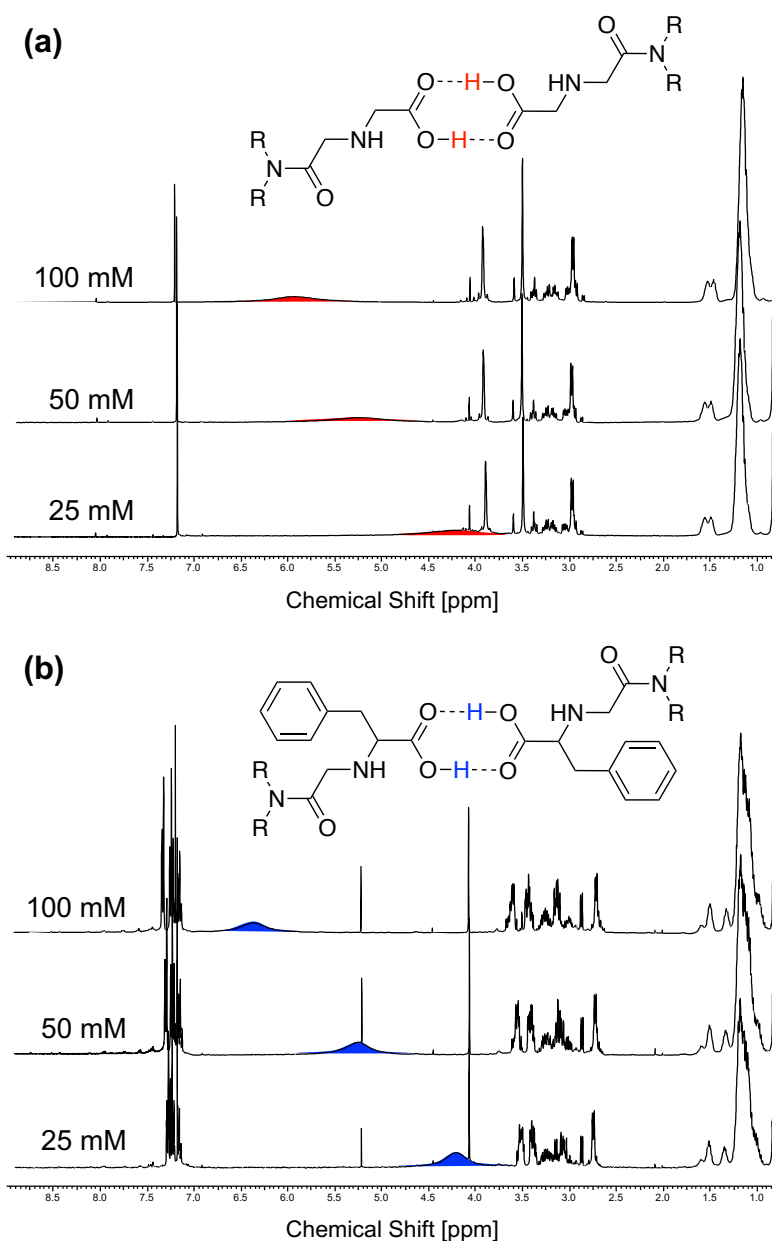


Figure 3-7. $^1\text{H-NMR}$ スペクトルに与える抽出剤濃度の影響 (溶媒: CDCl_3).

3-3-3. アミド酸型抽出剤と工業用抽出剤による Sc(III)の抽出と逆抽出

3つのアミド酸型抽出剤 (D2EHAG, D2EHAS, D2EHAF)、リン酸型抽出剤 (D2EHPA)、カルボン酸型抽出剤 (Versatic 10)、溶媒和型抽出剤 (TOPO)を用いて、Sc(III)の抽出実験を行った。Sc(III)の抽出に対する水相の pH の影響を **Figure 3-8** に示す。D2EHAG による Sc(III)の抽出は pH の上昇により促進され、pH 2 付近で定量的に抽出した。ここで D2EHAG による Sc(III)の抽出は、先行研究における硝酸-硝酸アンモニウム溶液からの抽出 [22]と比較して、高 pH にシフトしている。このような現象（硫酸塩溶液からの低い抽出効率）は様々な金属と抽出剤や吸着剤の組み合わせでも報告されているが [1]、溶液中のアニオン種と金属イオンの抽出率の関係は Hofmeister 系列^{ee}に従い、 $\text{SO}_4^{2-} \ll \text{Cl}^- < \text{NO}_3^- < \text{ClO}_4^-$ となることが多い。フェニル基を導入した D2EHAF を用いた場合、D2EHAG と同様の抽出挙動が観察されたが、D2EHAG よりも Sc(III)の抽出率が向上しており、より低 pH 側で抽出されている。上述の酸解離定数 $\text{p}K_a$ の測定結果より、D2EHAG と D2EHAF のカルボキシ基の $\text{p}K_a$ はそれぞれ 2.89 と 2.74 である。フェニル基の電子求引性により、カルボキシ基の $\text{p}K_a$ が低下し、結果として Sc(III)の抽出能が向上したと考えられる。

一方、D2EHAS を用いた場合、pH 3 以下では Sc(III)の定量的抽出は達成されなかった。D2EHAG と比較して D2EHAS を用いた場合の抽出率が低下する同様の現象は、In(III)と Ga(III)の抽出においても観察されている [43]。これらの結果より、本研究で用いたアミド酸型抽出剤が有するアミノ基は金属イオンの抽出に関与しており、D2EHAG と D2EHAF の有する二級アミンは、D2EHAS の有する三級アミンよりも Sc(III)への反応性が高いことが示唆された。一方、D2EHPA は pH 0.5 以下の非常に高い酸性条件下でも Sc(III)を定量的に抽出しており、Sc(III)の逆抽出が困難であると予想される。また、Versatic 10 および TOPO は pH 3 以下では抽出能が低く、抽出率は 6~23%であった。

次に $0.5\text{--}5 \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸溶液を用いて D2EHAG、D2EHAF、D2EHPA に抽出された Sc(III)の逆抽出を行なった。**Figure 3-9** に Sc(III)の逆抽出における硫酸濃度の影響を示す。結果より、D2EHAG と D2EHAF を含む有機相中に抽出された Sc(III)は 0.5 mol dm^{-3} 硫酸を用いることで 90%以上が逆抽出された。一方、D2EHPA に抽出された Sc(III)の逆抽出は、 $0.5\text{--}5 \text{ mol dm}^{-3}$ の硫酸溶液では困難であった。以上の結果より、D2EHAG および D2EHAF は、従来の工業用抽出剤よりも Sc(III)の回収に適していると結論付けることが出来る。

^{ee} Hofmeister 系列は水溶液から卵白蛋白質を沈殿させる能力によって幾つかの塩を序列化したもので、1888年にドイツの Franz Hofmeister によって初めて解明された [45]。Hofmeister 系列の仕組みは完全には明らかになっておらず、金属の抽出においても Hofmeister 系列と正反対の挙動を示すもの (*anti*-Hofmeister)や、Hofmeister 系列に全く当てはまらないこと (*non*-Hofmeister)もある。

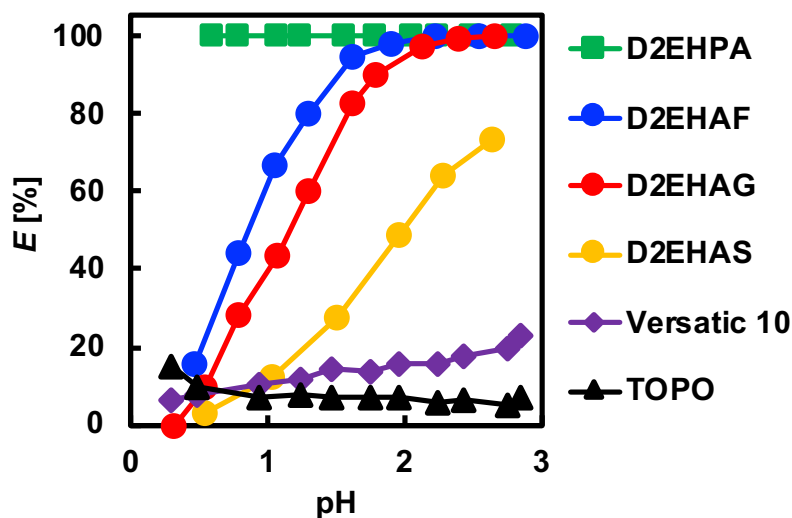


Figure 3-8. 各抽出剤による Sc(III)の抽出に対する水相の pH の影響. 100 mmol dm⁻³ Versatic 10 および 50 mmol dm⁻³ D2EHPA, D2EHAG, D2EHAS, D2EHAF, TOPO の *n*-dodecane 溶液を使用.

[Reprinted with permission from *ACS Omega*, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

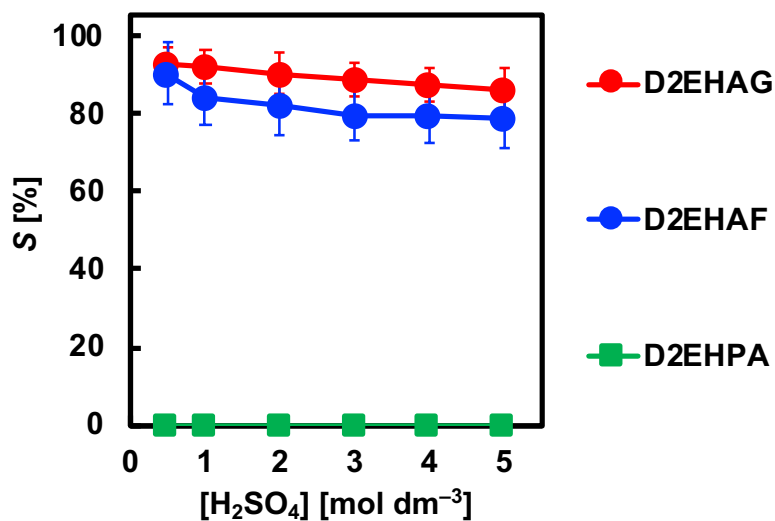


Figure 3-9. Sc(III)の逆抽出における硫酸濃度の影響. エラーバーは標準偏差(±SD)を示す.

[Reprinted with permission from *ACS Omega*, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

3-3-4. D2EHAG および D2EHAF による Sc(III)の抽出機構の解析

アミド酸型抽出剤 D2EHAG および D2EHAF による Sc(III)の抽出機構を明らかにするため、各種スロープ解析 (pH 依存性、抽出剤濃度依存性、硫酸イオン濃度依存性) を行った。

Figure 3-10(a)は 10 mmol dm^{-3} の D2EHAG または D2EHAF を用いた場合の Sc(III)の分配比に対する平衡 pH の影響を示す。結果より、 $\log D - \text{pH}$ のプロットの直線の傾きは、それぞれ 0.98 (D2EHAG)と 1.04 (D2EHAF)であり、Sc(III)と抽出剤の錯形成および有機相への分配中に、1つのプロトンが水相に放出されたことを示す。**Figure 3-10(b)**は pH 2.15 での Sc(III)の分配比に対する抽出剤濃度の影響を示す。ここで、3-3-2.で述べたように、D2EHAG および D2EHAF は無極性溶媒中で二量体を形成していると考えられるため、グラフの横軸には二量体濃度 $[(\text{HR})_2]$ の対数値をとっている。結果より、 $\log D - \log [(\text{HR})_2]$ のプロットの直線の傾きは、それぞれ 1.36 (D2EHAG)と 1.39 (D2EHAF)であり、Sc(III)と抽出剤の錯形成に二量体が 1.5 分子 (つまり抽出剤 3 分子) が関与していることを示す。

Figure 3-10(c)は Sc(III)の分配比に対する硫酸イオン濃度の影響を示す。結果より、 $[\text{SO}_4^{2-}] > 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の時、 $\log D - \log [\text{SO}_4^{2-}]$ のプロットの直線の傾きとして-0.91 (D2EHAG)と-1.03 (D2EHAF)が得られた。既報の安定度定数 [46]を用いて計算した、硫酸塩水溶液中の Sc(III)- SO_4 錯イオンの存在分率 (**Figure 3-10(d)**)によると、 $[\text{SO}_4^{2-}] > 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の時、Sc(III)は主にアニオンの硫酸塩錯体 $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ を形成している。よって、 $[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2]^-$ と抽出剤の錯形成および有機相への分配中に、1つの硫酸アニオンが水相に放出される必要がある。

また、抽出平衡における Sc(III)と抽出剤の化学量論比を確認するため、ローディング試験および連続変化法 (Job's plot) による解析を行なった。**Figure 3-10(e)**はローディング試験の結果であり、Sc(III)の初期濃度に対する抽出剤の初期濃度と有機相中に抽出された Sc(III)濃度の比をプロットしている。どちらの抽出剤を用いた場合も、Sc(III)の初期濃度が増加するにつれてプロットは減少し、およそ 3 で一定値を示した。この結果は、1つの Sc(III)が抽出剤 3 分子 (二量体 1.5 分子) と錯体を形成し、有機相中に抽出されるという上述の仮説を支持する。また、**Figure 3-10(f)**に示す Job's plot の結果より、抽出された Sc(III)濃度は、Sc(III)と抽出剤の合計濃度に対する抽出剤濃度のモル比が約 0.75 のときに最大に達しており、Sc(III)と D2EHAG または D2EHAF の化学量論比が 1 : 3 であることが確認された。

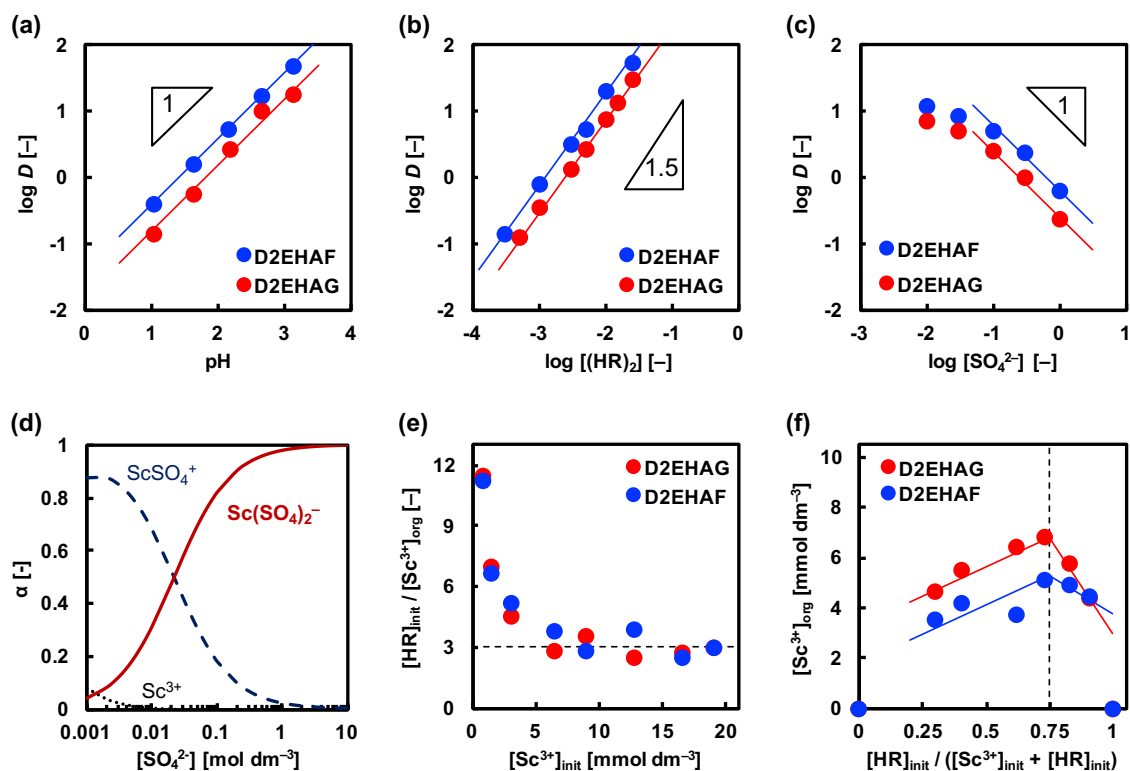
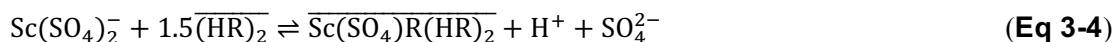


Figure 3-10. アミド酸型抽出剤による Sc(III)の抽出機構の解析. (a) pH 依存性 ($[\text{HR}]_{\text{init}} = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{init}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$). (b) 抽出剤濃度依存性 ($\text{pH}_{\text{eq}} = 2.15$, $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{init}} = 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$). (c) 硫酸イオン濃度依存性 ($\text{pH}_{\text{eq}} = 2.15$, $[\text{HR}]_{\text{init}} = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$). (d) 硫酸塩溶液中の Sc(III)- SO_4 錯イオンの存在分率. (e) Sc(III)のローディング試験 ($[\text{HR}]_{\text{init}} = 10 \text{ mmol dm}^{-3}$). (f) 連続変化法 (Job's plot)による化学量論比の決定.

[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

上記の結果より、 $[\text{SO}_4^{2-}] > 0.1 \text{ mol dm}^{-3}$ の時、D2EHAG および D2EHAF を用いた Sc(III) の抽出平衡式は **Eq 3-4** のようになると推定された。ここで上線は有機相中の化学種を示す。



推定した抽出平衡式の整合性を検討するために、抽出平衡定数 K_{ex} を算出し、最小二乗法による近似を行った。ここで、抽出剤の水相への溶解は無視できるものとした。抽出平衡定数 K_{ex} は **Eq 3-5** で表される。

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\overline{\text{Sc}(\text{SO}_4)\text{R}(\text{HR})_2}][\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-][\overline{(\text{HR})_2}]^{1.5}} \quad (\text{Eq. 3-5})$$

また Sc(III)の分配比 D は **Eq 3-6** で表される。

$$D = \frac{[\overline{\text{Sc}(\text{SO}_4)\text{R}(\text{HR})}_2]}{[\text{Sc}(\text{III})]} = \frac{[\overline{\text{Sc}(\text{SO}_4)\text{R}(\text{HR})}_2]}{[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-]} \times \alpha_2 \quad (\text{Eq. 3-6})$$

Eq 3-6 中の α_2 は $\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-$ の存在分率であり、**Eq 3-7** で示される。

$$\alpha_2 = \frac{\beta_2 [\text{SO}_4^{2-}]^2}{1 + \sum_{i=1}^2 \beta_i [\text{SO}_4^{2-}]^i} \quad (i = 1-2) \quad (\text{Eq. 3-7})$$

ここで、 $\text{Sc}(\text{III})$ と SO_4^{2-} の錯体の安定度定数 β はそれぞれ $\beta_1 = 10^{4.04} (\text{mol dm}^{-3})^{-1}$, $\beta_2 = 10^{5.70} (\text{mol dm}^{-3})^{-2}$ を用いた [46]。また本実験条件下では、 $\text{Sc}(\text{III})$ に対して HSO_4^- 、 SO_4^{2-} および抽出剤が大過剰に存在するので、抽出剤と硫酸イオンの物質収支は以下の様に近似できる。

$$[(\text{HR})_2]_0 = [(\text{HR})_2] + \frac{3}{2} [\overline{\text{Sc}(\text{SO}_4)\text{R}(\text{HR})}_2] \approx [(\text{HR})_2] \quad (\text{Eq. 3-8})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_0 = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{Sc}(\text{SO}_4)^+] + 2[\text{Sc}(\text{SO}_4)_2^-] + [\overline{\text{Sc}(\text{SO}_4)\text{R}(\text{HR})}_2] \quad (\text{Eq. 3-9})$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] \approx \frac{K_a [\text{SO}_4^{2-}]_0}{(K_a + [\text{H}^+])} \quad (\text{Eq. 3-10})$$

ここで、 $K_a = [\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]/[\text{HSO}_4^-] = 1.02 \times 10^{-2} [\text{mol dm}^{-3}]$ であり [47]、下付き文字 0 は初期濃度を表す。

Eqs 3-5 ~ 3-10 より、**Eq 3-11** が得られる。

$$\log D = \log \left(\frac{[(\text{HR})_2]_0^{1.5} \alpha_2 (K_a + [\text{H}^+])}{K_a [\text{H}^+] [\text{SO}_4^{2-}]_0} \right) + \log K_{ex} \quad (\text{Eq. 3-11})$$

Figure 3-11 に **Eq 3-11** に基づいた実験値のプロットと理論線を示す。プロットの近似直線の傾きはそれぞれ 0.95 (D2EHAG) と 1.02 (D2EHAF) であり、これは両抽出剤による $\text{Sc}(\text{III})$ の抽出平衡が **Eq 3-11** によって説明できることを示している。また、プロットの近似直線の切片から D2EHAG および D2EHAF の $\text{Sc}(\text{III})$ の抽出平衡定数 K_{ex} を決定し、それぞれ 4.87 $[(\text{mol dm}^{-3})^{0.5}]$ 、9.99 $[(\text{mol dm}^{-3})^{0.5}]$ であった。これらの値を用いて理論線を引くと実験値と良好な一致を示した。

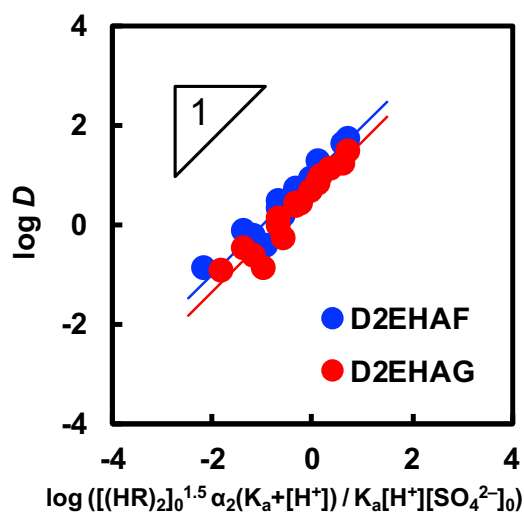


Figure 3-11. D2EHAG および D2EHAF を用いた場合の $\log([(HR)_2]_0^{1.5}\alpha_2(K_a+[H^+])/K_a[H^+][SO_4^{2-}]_0)$ に対する Sc(III)の分配比の対数プロット. 図中の実線は理論線を示す.
[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

3-3-5. D2EHAG および D2EHAF の Sc(III)と他金属イオンへの抽出選択性

D2EHAG と D2EHAF を用いて Sc(III)と他金属イオンの分離性能について評価した。検討した他金属イオンは Fe(III)、Ni(II)、Al(III)、Co(II)、Mn(II)、Cr(III)、Ca(II)、Mg(II)の8種類であり、これらはニッケル酸化鉱石の様な Sc(III)を比較的多く含む鉱物中に共存しているため Sc(III)との分離が求められている。**Figure 3-12** は 50 mmol dm^{-3} の D2EHAG または D2EHAF の *n*-dodecane 溶液を用いた、 0.1 mol dm^{-3} $H_2SO_4/(NH_4)_2SO_4$ 溶液からの上記金属イオンの抽出挙動と pH の影響を示す。D2EHAG を用いた場合の抽出序列は $Sc(III) \approx Fe(III) > Ni(II) > Cr(III) > Co(II) > Al(III) \gg Mn(II) \approx Ca(II) \approx Mg(II)$ の順であり、D2EHAF を用いた場合の抽出序列は $Sc(III) \approx Fe(III) > Ni(II) > Co(II) > Al(III) \gg Cr(III) \approx Mn(II) \approx Ca(II) \approx Mg(II)$ の順であった。両抽出剤について平衡 pH = 2 の時、Sc(III)は定量的に抽出されたが、Al(III)、Co(II)、Mn(II)、Cr(III)、Ca(II)、Mg(II)の抽出率は 10%以下であった。また、平衡 pH = 1.5 の時、Sc(III)は 80%以上の抽出率を示したが、Ni(II)の抽出率は 10%以下であり、これらの金属からの Sc(III)の選択的な分離が可能であることが明らかとなった。しかしながら、様々な鉱石中に豊富に含まれる Fe(III)は、Sc(III)と極めて近い抽出挙動を示しており、Sc(III)と Fe(III)の分離は困難であった。Sc(III)と Fe(III)は同じ電荷を持ち、かつ水和エンタルピーの値も近い ($\Delta H_{\text{hyd,Sc(III)}}^0 = -3897 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta H_{\text{hyd,Fe(III)}}^0 = -4430 \text{ kJ mol}^{-1}$) [48,49]ため、Sc(III)と Fe(III)の分離が困難であることは多くの研究者により報告されている [13,24,27,31,49]。また、Fe(III)の共抽出を阻害するため、オルトリン酸塩でマスクングする方法 [50]や、Fe(II)に還元する方法 [13,27]などが試みられている。Fe(II)は Fe(III)よりも電荷密度が低いため、酸性抽出剤を用いることで Sc(III)から容易に分離することが出来る [13,27]。しかしながら、マスクング剤や還元剤などの添加物は、それらの反応後に回収することが困難であるため

水相を汚染してしまうという難点があり、また、分離精製プロセスのコストをより高価にする [51]。

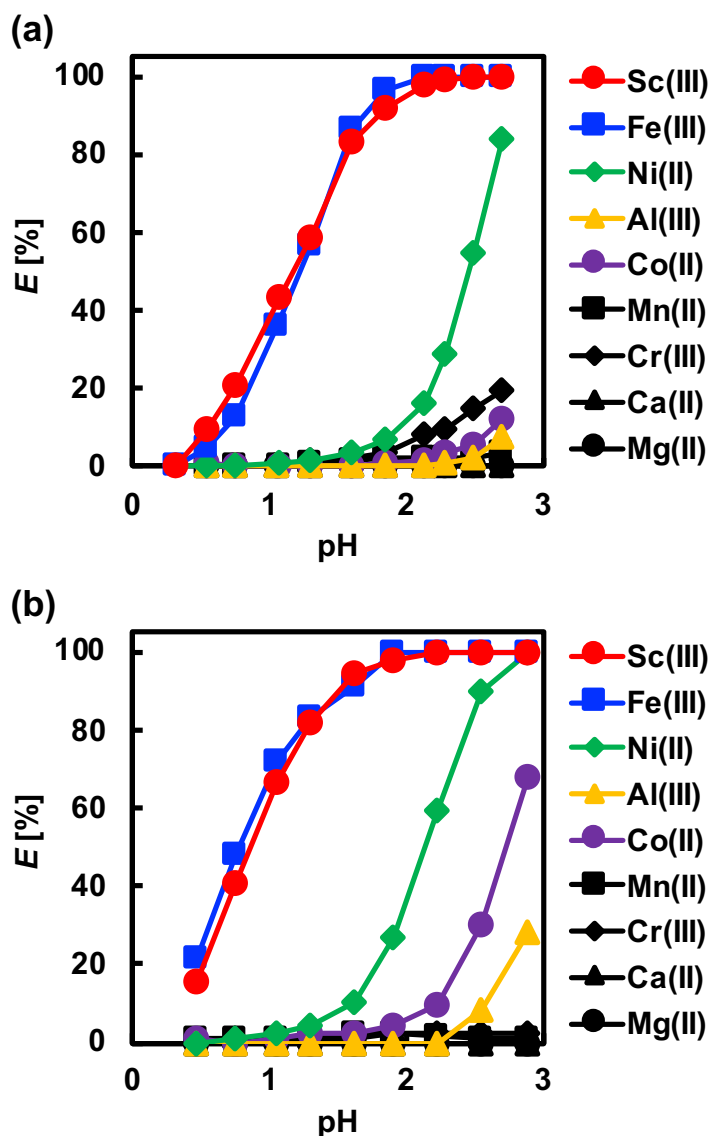


Figure 3-12. 50 mmol dm⁻³ (a) D2EHAG および (b) D2EHAF の *n*-dodecane 溶液を用いた Sc(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II) の抽出挙動と pH の影響.
[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

3-3-6. D2EHAG および D2EHAF による Sc(III) と Fe(III) の抽出・逆抽出速度

上述の抽出選択性の結果より、D2EHAG および D2EHAF を用いて Sc(III) と Fe(III) を分離することは熱力学的に困難であった。しかしながら、D2EHAG と D2EHAF を用いて Sc(III) と Fe(III) の抽出および逆抽出に与える接触時間の影響を検討した結果、D2EHAF を用いた場合にのみ Fe(III) の抽出および逆抽出速度が Sc(III) と比較して遅いことが分かった (**Figure 3-13**)。何故、D2EHAF を用いた場合にのみこのような挙動を示すのかは明らかに

なっていないが、フェニル基の立体障害により Fe(III)との錯形成がやや阻害されている可能性がある。また、Sc(III)と Fe(III)の水溶液中での配位子交換反応速度の違いにも起因すると考えられる。配位水の交換を例に挙げると、Fe(III)の水交換反応速度 k_{ex} が $1.6 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ であるのに対し、Sc(III)は $5.0 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ であり、Sc(III)の方が 30 万倍速い（どちらも 25 °C の時の値） [52]。実際、これまでに複数の研究者が Fe(III)の遅い抽出速度について報告しており [53,54]、抽出速度差を利用したイットリウム(Y(III))と Fe(III)の分離についても検討されている [55]。更に次章で詳しく説明する高分子包接膜(polymer inclusion membrane: PIM)を用いたウラン(UO_2^{2+})と Fe(III)の膜透過速度差分分離も報告されている [56]。これらの先行研究より、D2EHAF を金属キャリアとする PIM を用いることで、Sc(III)と Fe(III)を速度差分分離できると着想した。次章では PIM を用いた Sc(III)の選択的分離について検討する。

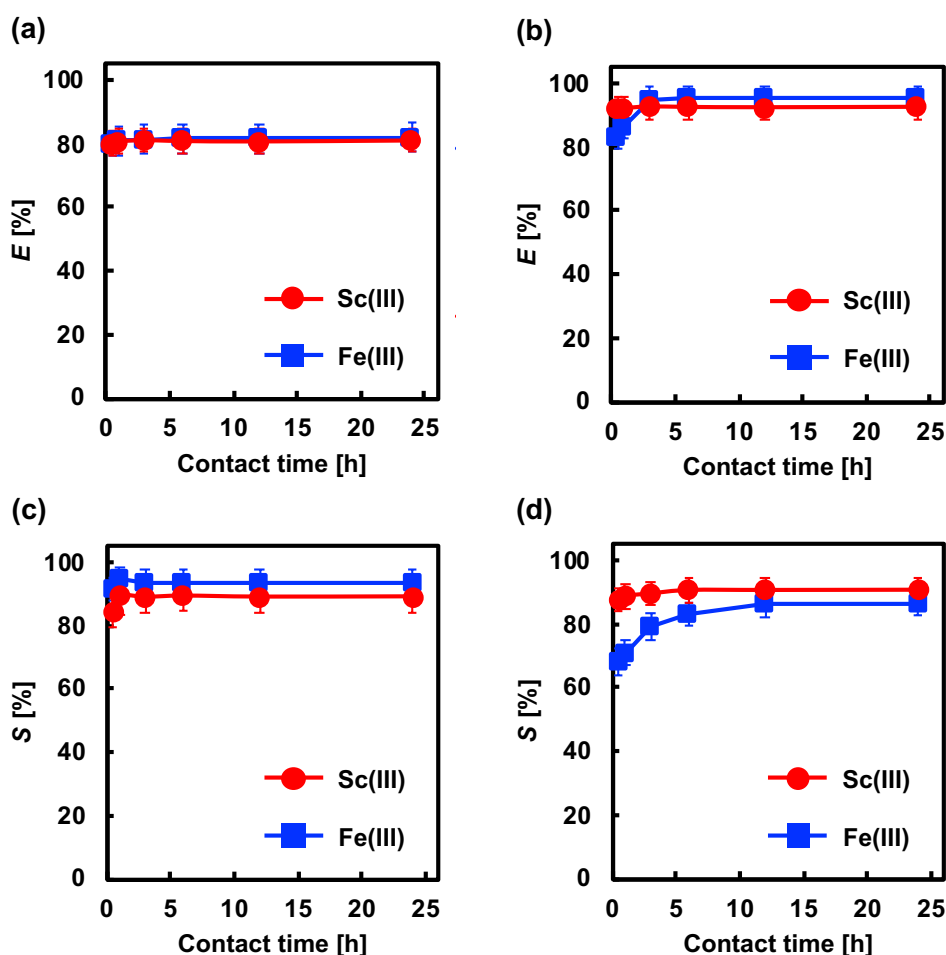


Figure 3-13. 50 mmol dm^{-3} (a,c) D2EHAG および(b,d) D2EHAF の *n*-dodecane 溶液を用いた Sc(III)と Fe(III)の(a,b)抽出 ($\text{pH}_{\text{eq}} = 1.5$)および、(c,d)逆抽出 ($0.5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 使用)の時間依存性。エラーバーは標準偏差($\pm\text{SD}$)を示す。

[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

3-4. 小括

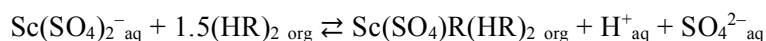
本章の大部は、以下の2つの論文に掲載されている。

W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction and stripping behavior of platinum group metals using an amic-acid-type extractant, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **50**, 521–526 (2017).

W. Yoshida, F. Kubota, Y. Baba, S.D. Kolev, M. Goto, Separation and recovery of scandium from sulfate media by solvent extraction and polymer inclusion membrane with amic acid extractant/carrier, *ACS Omega*, **4**, 21122–21130 (2019).

以下に本章の要約を述べる。

本研究では、近年優れた抽出特性が報告されたアミド酸型抽出剤 D2EHAG の分子骨格を基に、フェニル基を導入した新規アミド酸型抽出剤 D2EHAF の合成を行った。開発した D2EHAF はカルボキシ基の近傍に電子求引性のフェニル基を有するため、D2EHAG と比較して酸解離定数 pK_a が低下した。また D2EHAG と D2EHAF が無極性溶媒中で二量体を形成することを、 $^1\text{H-NMR}$ 測定により明らかにした。開発した D2EHAF と従来のアミド酸型抽出剤 D2EHAG、D2EHAS の Sc(III) に対する抽出・逆抽出性能を工業用抽出剤の D2EHPA、Versatic 10、TOPO と比較した。Sc(III) は D2EHAG または D2EHAF の *n*-dodecane 溶液を使用して 0.1 mol dm^{-3} 硫酸塩溶液 ($\text{pH} > 2$) から定量的に抽出され、 0.5 mol dm^{-3} 硫酸溶液を使用して抽出相から容易に逆抽出された。また、D2EHAG および D2EHAF による Sc(III) の抽出機構を明らかにするため、各種スロープ解析、ローディング試験および Job's 法による解析を行った。結果より、どちらの抽出剤を用いた場合も、Sc(III) と抽出剤(HR) が以下に示す抽出平衡式で 1 : 3 の抽出錯体を形成していることを明らかにした。



ここで、抽出平衡定数 K_{ex} は、D2EHAG および D2EHAF についてそれぞれ $4.87 [(\text{mol dm}^{-3})^{0.5}]$ 、 $9.99 [(\text{mol dm}^{-3})^{0.5}]$ と決定された。また、実鉱石からの Sc の回収を想定し、他の遷移金属やアルカリ土類金属 (Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)) を含む硫酸溶液からの Sc(III) の選択的抽出分離を検討した。D2EHAG および D2EHAF は高酸性条件下 ($0 < \text{pH} \leq 3$) で Ni(II)、Al(III)、Co(II)、Mn(II)、Cr(III)、Ca(II)、Mg(II) と比較して Sc(III) を優先的に抽出し、効率的に Sc(III) を分離可能であった。また、どちらの抽出剤を用いた場合も Sc(III) と Fe(III) の抽出挙動が同様であり、それらの抽出分離は困難であったが、D2EHAF を用いた場合、Fe(III) の抽出および逆抽出速度が Sc(III) と比較して遅く、これらの金属の速度差による分離の可能性が示唆された。

3-5. 参考文献

- [1] T. Ogata, H. Narita, M. Tanaka, Adsorption behavior of rare earth elements on silica gel modified with diglycol amic acid, *Hydrometallurgy*, **152**, 178–182 (2015).
 - [2] W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng, Metallurgical processes for scandium recovery from various resources: A review, *Hydrometallurgy*, **108**, 100–108 (2011).
 - [3] J. Emsley, Unsporting scandium, *Nat. Chem.*, **6**, 1025–1025 (2014).
 - [4] S. Li, S. Kim, C. Kang, Recovery of scandium from KOH sub-molten salt leaching cake of fergusonite, *Miner. Eng.*, **137**, 200–206 (2019).
 - [5] J. Røyset, N. Ryum, Scandium in aluminium alloys, *Int. Mater. Rev.*, **50**, 19–44 (2005).
 - [6] M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani, Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties, *Solid State Ion.*, **158**, 215–223 (2003).
 - [7] H. Gu, R. Ran, W. Zhou, Z. Shao, Anode-supported ScSZ-electrolyte SOFC with whole cell materials from combined EDTA–citrate complexing synthesis process, *J. Power Sources*, **172**, 704–712 (2007).
 - [8] W. Wang, C. Cheng, Separation and purification of scandium by solvent extraction and related technologies: a review, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **86**, 1237–1246 (2011).
 - [9] Z. Liu, H. Li, Metallurgical process for valuable elements recovery from red mud—A review, *Hydrometallurgy*, **155**, 29–43 (2015).
 - [10] Mineral Commodity Summaries 2014, pp.140–141, U. S. Geological Survey, Virginia (2014).
 - [11] Mineral Commodity Summaries 2017, pp.146–147, U. S. Geological Survey, Virginia (2017).
 - [12] Mineral Commodity Summaries 2019, pp.144–145, U. S. Geological Survey, Virginia (2019).
 - [13] Z. Zhao, Y. Baba, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Development of novel adsorbent bearing aminocarbonylmethylglycine and its application to scandium separation, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **91**, 2779–2784 (2016).
 - [14] S. Das, S.S. Behera, B.M. Murmu, R.K. Mohapatra, D. Mandal, R. Samantray, P.K. Parhi, G. Senanayake, Extraction of scandium(III) from acidic solutions using organo-phosphoric acid reagents: A comparative study, *Sep. Purif. Technol.*, **202**, 248–258 (2018).
 - [15] M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, A novel binary-extractant-impregnated resin for selective recovery of scandium, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**, 49–55 (2019).
 - [16] D. Li, C. Wang, Solvent extraction of scandium(III) by Cyanex 923 and Cyanex 925, *Hydrometallurgy*, **48**, 301–312 (1998).
 - [17] A.N. Turanov, V.K. Karandashev, E.V. Sharova, O.I. Artyushin, I.L. Odinets, Extraction of scandium(III) by bis(diphenylphosphorylmethylcarbamoyl)alkanes, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **56**, 467–472 (2011).
 - [18] Y.A. Abbasi, A. Ali, M.H. Khan, M.M. Saeed, K. Naeem, Liquid–liquid extraction of scandium with nalidixic acid in dichloromethane, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **292**, 277–283 (2012).
-

-
- [19] K. Fujinaga, M. Yoshimori, Y. Nakajima, S. Oshima, Y. Watanabe, G.W. Stevens, Y. Komatsu, Separation of Sc(III) from ZrO(II) by solvent extraction using oxidized Phoslex DT-8, *Hydrometallurgy*, **133**, 33–36 (2013).
- [20] W. Wang, Y. Pranolo, C.Y. Cheng, Recovery of scandium from synthetic red mud leach solutions by solvent extraction with D2HEPA, *Sep. Purif. Technol.*, **108**, 96–102 (2013).
- [21] Z. Zhao, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Synergistic extraction of rare-earth metals and separation of scandium using 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-*n*-octylphosphine oxide in an ionic liquid system, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **47**, 656–662 (2014).
- [22] Y. Baba, A. Fukami, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction of scandium from yttrium and lanthanides with amic acid type extractant having alkylamide and glycine moieties, *RSC Adv.*, **4**, 50726–50730 (2014).
- [23] C. Isogawa, N. Murayama, J. Shibata, Solvent extraction of scandium with mixed extractant of Versatic acid 10+TBP, *J. Eng. Sci. Technol. Proc.*, **10**, 78–85 (2015).
- [24] B. Onghena, K. Binnemans, Recovery of scandium(III) from aqueous solution by solvent extraction with the functionalized ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 1887–1898 (2015).
- [25] D. Depuydt, W. Dehaen, K. Binnemans, Solvent extraction of scandium(III) by an aqueous biphasic system with a nonfluorinated functionalized ionic liquid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **54**, 8988–8996 (2015).
- [26] Z. Zhao, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Selective extraction of scandium from transition metals by synergistic extraction with 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-*n*-octylphosphine oxide, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, **23**, 137–143 (2016).
- [27] B. Onghena, C.R. Borra, T.V. Gerven, K. Binnemans, Recovery of scandium from sulfation-roasted leachates of bauxite residue by solvent extraction with the ionic liquid betainium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *Sep. Purif. Technol.*, **176**, 208–219 (2017).
- [28] Y. Chen, H. Wang, Y. Pei, J. Wang, Selective separation of scandium (III) from rare earth metals by carboxyl-functionalized ionic liquids, *Sep. Purif. Technol.*, **178**, 261–268 (2017).
- [29] M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Selective extraction of scandium by a long alkyl chain carboxylic acid/organophosphonic ester binary extractant, *Solvent Extr. Ion Exch.*, **36**, 647–657 (2018).
- [30] K. Fujinaga, Y. Nakai, Y. Nakajima, S. Oshima, Y. Watanabe, Y. Komatsu, The extraction separation of Sc(III) from a simulated solution of waste water by using *O,O*-bis(2-ethylhexyl) hydrogen thiophosphate, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, **25**, 1–10 (2018).
- [31] W. Le, S. Kuang, Z. Zhang, G. Wu, Y. Li, C. Liao, W. Liao, Selective extraction and recovery of scandium from sulfate medium by Cextrant 230, *Hydrometallurgy*, **178**, 54–59 (2018).
- [32] J. Moon, E. Yamada, S. Nishihama, K. Yoshizuka, Separation of scandium from yttrium in aqueous chloride media by solvent extraction with an acidic phosphinate extractant. *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, **26**, 99–104 (2019).
- [33] K. Ohto, N. Fuchiwaki, T. Yoshihara, A.B. Chetry, S. Morisada, H. Kawakita, Extraction of scandium and other rare earth elements with a tricarboxylic acid derivative of tripodal pseudcalix[3]arene prepared from a new phenolic tripodal framework, *Sep. Purif. Technol.*, **226**,
-

-
- 259–266 (2019).
- [34] L. Gao, B. Rao, H. Dai, Z. Hong, H. Xie, Separation and extraction of scandium and titanium from a refractory anatase lixivium by solvent extraction with D2EHPA and primary amine N1923, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **52**, 822–828 (2019).
- [35] H. Irving, Synergic effects in solvent extraction, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **4**, 95–96 (1965).
- [36] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of novel extractants with amino acid structure for efficient separation of nickel and cobalt from manganese ions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 812–818 (2014).
- [37] G. Völgyi, R. Ruiz, K. Box, J. Comer, E. Bosch, K. Takács-Novák, Potentiometric and spectrophotometric pKa determination of water-insoluble compounds: Validation study in a new cosolvent system, *Anal. Chim. Acta*, **583**, 418–428 (2007).
- [38] R.J. Warr, A.N. Westra, K.J. Bell, J. Chartres, R. Ellis, C. Tong, T.G. Simmance, A. Gadzhieva, A.J. Blake, P.A. Tasker, M. Schröder, Selective extraction and transport of the $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ anion through outer-sphere coordination chemistry, *Chem. Eur. J.*, **15**, 4836–4850 (2009).
- [39] Y. Sasaki, T. Oshima, Y. Baba, Mutual separation of indium(III), gallium(III) and zinc(II) with alkylated aminophosphonic acids with different basicities of amine moiety, *Sep. Purif. Technol.*, **173**, 37–43 (2017).
- [40] P. Job, *Ann. Chim.*, **9**, 113–203 (1928).
- [41] J.S. Renny, L.L. Tomasevich, E.H. Tallmadge, D.B. Collum, Method of continuous variations: Applications of Job plots to the study of molecular associations in organometallic chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 11998–12013 (2013).
- [42] J.S. Preston, Solvent extraction of metals by carboxylic acids, *Hydrometallurgy*, **14**, 171–188 (1985).
- [43] Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya and M. Goto, Mutual separation of indium, gallium, and zinc with the amic acid-type extractant D2EHAG containing glycine and amide moieties, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **23**, 9–18 (2016).
- [44] Y. Sasaki, T. Oshima, Y. Baba, Synthesis of aminophosphonic acid extractants and the effect of the alkyl chain on their extraction selectivities for indium(III), gallium(III), and zinc(II), *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **25**, 11–21 (2018).
- [45] F. Hofmeister, Zur lehre von der wirkung der salze - Zweite mittheilung, *Naunyn-Schmiedeberg's Arch. Pharmacol.*, **24**, 247–260 (1888).
- [46] S.A. Wood, I.M. Samson, The aqueous geochemistry of gallium, germanium, indium and scandium, *Ore Geol. Rev.*, **28**, 57–102 (2006).
- [47] J. Bjerrum, G. Schwarzenbach, L.G. Sillén, Stability constants. Part 2, Inorganic ligands; Chemical Society: London (1958).
- [48] D.W. Smith, Ionic hydration enthalpies, *J. Chem. Educ.*, **54**, 540–542 (1977).
- [49] J. Roosen, S.V. Roosendael, C.R. Borra, T.V. Gerven, S. Mullens, K. Binnemans, Recovery of scandium from leachates of Greek bauxite residue by adsorption on functionalized chitosan–silica hybrid materials, *Green Chem.*, **18**, 2005–2013 (2016).
-

- [50] S.D. Kolev, Y. Baba, R.W. Catrall, T. Tasaki, N. Pereira, J.M. Perera, G.W. Stevens, Solid phase extraction of zinc(II) using a PVC-based polymer inclusion membrane with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (D2EHPA) as the carrier, *Talanta*, **78**, 795–799 (2009).
- [51] D. Avdibegović, W. Zhang, J. Xu, M. Regadío, R. Koivula, K. Binnemans, Selective ion-exchange separation of scandium(III) over iron(III) by crystalline α -zirconium phosphate platelets under acidic conditions, *Sep. Purif. Technol.*, **215**, 81–90 (2019).
- [52] S. Funahashi, Dynamic characterization of metal ions and their complexation rates (Review), *BUNSEKI KAGAKU*, **48**, 3–20 (1999).
- [53] J.W. Roddy, C.F. Coleman, S. Arai, Mechanism of the slow extraction of iron(III) from acid perchlorate solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in *n*-octane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1099–1118 (1971).
- [54] H. Matsuyama, Y. Miyake, Y. Izumo, M. Teramoto, Kinetics and mechanism of metal extraction with acidic organophosphorus extractants (II): Extraction mechanism of Fe(III) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, **24**, 37–51 (1990).
- [55] M. Nakase, Y. Matsuzawa, K. Takeshita, Unique separation based on extraction kinetics using a liquid-liquid countercurrent centrifugal contactor with Taylor vortices, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, **21**, 187–193 (2017).
- [56] A.M. St John, R.W. Catrall, S.D. Kolev, Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Memb. Sci.*, **409/410**, 242–250 (2012).

第4章 高分子包接膜を用いた スカンジウムを選択的回収と 膜安定性の向上

4-1. 序

溶媒抽出法はプロセスが成熟しており、また、目的の金属イオンを迅速かつ大量に分離濃縮できるため、湿式精錬プロセスにおいて最も一般的かつ重要な技術である。しかし、揮発性、可燃性および毒性のある有機溶媒を大量に使用してしまうため、環境負荷の面においての課題が残されており、環境調和型プロセスへの変換が求められている。また、循環型社会構築のために、所謂 SDGs^{ff}の観点からも、環境に配慮した分離プロセスの構築が望まれている。そこで、溶媒抽出法をベースとした膜分離プロセスである液膜分離法が注目され、これまで研究が続けられてきたが、液膜の安定性の問題などから実用化は限定的であった。そうした中、近年では、従来の液膜より高い安定性を有する“高分子包接膜”の研究が盛んとなっている。

4-1-1. 高分子包接膜(PIM)

高分子包接膜はベースポリマー／キャリア（抽出剤）／可塑剤（または改質剤）の三成分から構成され、キャリアと可塑剤が膜基材のポリマー鎖の間に固定される [1-4]。このような高分子膜にキャリアを混合するという試みは、1967年にヴァイツマン科学研究所の Rene Blochらがウラン濃縮のために poly(vinyl chloride) (PVC)に TBPを混合したのが最初とされている [1,5,6]。当初、このタイプの複合膜は英語名では“Solvent Polymeric Membrane”、“Gelled Supported Liquid Membrane”、“Fixed Sites Membrane”、“Plasticized Polymeric Membrane”など様々な名称で呼ばれていた。1996年にブリガムヤング大学の John D. Lamb^{ss}らが“Polymer Inclusion Membrane”という名称を提案し [7]、2006年にメルボルン大学の Spas D. Kolev らの最初の総説 [1]が発表されて以降は“Polymer Inclusion Membrane (PIM)”でほぼ統一されている^{hh}。本論文でもこれ以降は PIM と表記する。

1960年代後半に最初の報告があった PIM ではあるが、盛んに研究されるようになったのは 2000年代に入ってからである。Figure 4-1 に 1996年以降の各年における“Polymer Inclusion Membrane(s)”に関連した論文数の変化を示す。1996年から 2005年の期間、論文数は年間 10報以下で推移していたが、2006年以降は増加傾向にあり、直近の 2018年には 60報の論文が発表されている。

^{ff} 持続可能な開発目標 (Sustainable Development Goals: SDGs) は、持続可能で多様性と包摂性のある社会の実現のため、2030年までを期限とする 17 の国際開発目標のこと。2001年に策定されたミレニアム開発目標 (Millennium Development Goals: MDGs) の後継として、2015年9月の国連サミットで採択された。MDGs が開発途上国のための目標であったのに対し、SDGs は格差の問題、持続可能な消費や生産、気候変動対策など、先進国が自らの国内で取り組まなければならない課題を含む、全ての国に適用される普遍的な目標である。

^{ss} Lamb は大環状化合物の研究で著名な Reed McNeil Izatt と共に、Calixarene を初めて金属イオンの抽出（液膜輸送）に用いた研究者でもある [8]。

^{hh} 日本語名では“高分子包接膜”、“高分子包含膜”、“高分子溶媒膜”などと呼ばれ、名称が定まっていない。本論文では“高分子包接膜”と表記する。

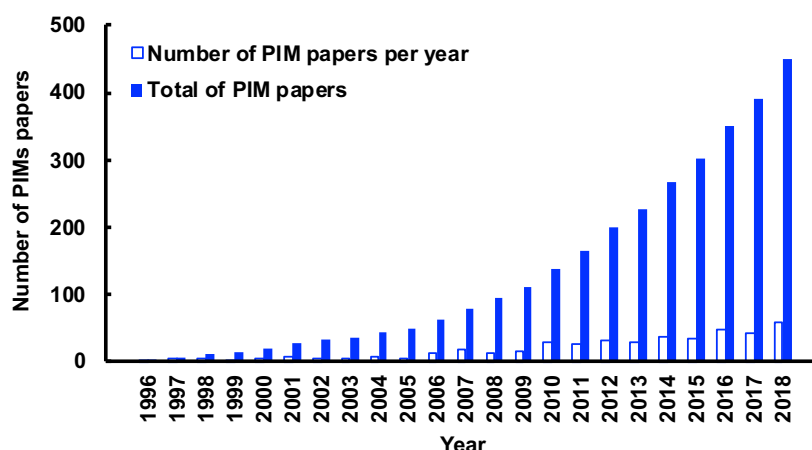


Figure 4-1. 1996年以降の“Polymer Inclusion Membrane(s)”に関連した論文数の推移ⁱⁱ.

4-1-2. PIMの調製と構成成分

PIMの調製は簡単である。ベースポリマー、キャリア、可塑剤を適当な溶媒に溶かし、その溶液をガラス板上のガラスリングやペトリ皿などに注ぎ、緩く蓋をして半日から数日かけて溶媒を揮発させることで得られる(Figure 4-2)。

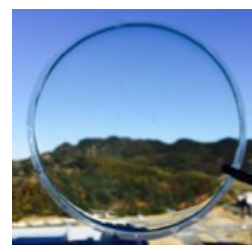


Figure 4-2. PIMの外観。

4-1-2-1. ベースポリマー

ベースポリマーとしてはPVCとcellulose triacetate (CTA)が広く用いられており、また近年はpoly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP)をベースポリマーとして使用した研究が増えている [9,10]。PVCとCTAは安価で取り扱い易いが、高濃度の酸との接触により加水分解してしまうという欠点がある。一方、PVDF-HFPはやや高価であるが、優れた耐酸性を示し、膜透過性能も優れている [10]。よく用いられるベースポリマーの分子構造をFigure 4-3に示す。

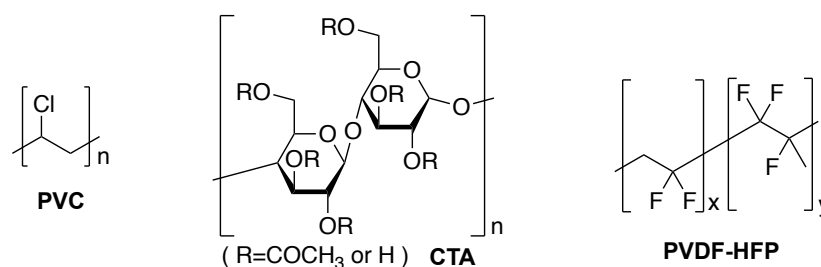


Figure 4-3. PIMの構成成分としてよく用いられるベースポリマーの分子構造。

ⁱⁱ Clarivate Analytics社が提供する学術データベース Web of Science を利用した。2019年12月13日現在、キーワードを“polymer inclusion membrane\$”で検索すると、該当する article や review 等の文献数の合計は480件であった。この中から研究グループ別に文献数を調べると、1位はメルボルン大学の S.D. Kolev と R.W. Cattrall らの58件、2位はジローナ大学の C. Fontàs らの25件、3位はブリガムヤング大学の J.D. Lamb らとチェンストコバ工科大学の M. Ulewicz らの21件であった。

その他のポリマーについてはほとんど研究されていない。これは、膜を機械的に支持し、膜の安定性を増強し、同時に、目的の金属イオンの輸送を促進し、他金属イオンの輸送を抑えるという、ベースポリマーの役割に関する情報が欠如しているためであると思われる。

4-1-2-2. 可塑剤

可塑剤の添加はポリマーの結晶性を低下させ、また、キャリアとポリマーの相溶性を向上させる。更に、その嵩高い分子構造からポリマー間の隙間に入り込み、ポリマーの分子間の距離を広げ、分子間力を弱くすることで、キャリアや物質の移動の自由度を向上させる効果がある(**Figure 4-4**)。そのため、多くの場合、可塑剤の添加により物質の抽出や輸送速度は向上する [1-4,9,10]。これまでに 2-nitrophenyl octyl ether (2NPOE)や dioctylphthalate (DOP)などが PIM の可塑剤として用いられてきた。PIM における金属イオンの透過速度を支配する重要なパラメータとして可塑剤の粘度と誘電率が挙げられるが、粘度が低く、誘電率の高い 2NPOE は、他の可塑剤と比較して優れた透過流束を与えるため、PIM の研究に広く用いられる [1]。

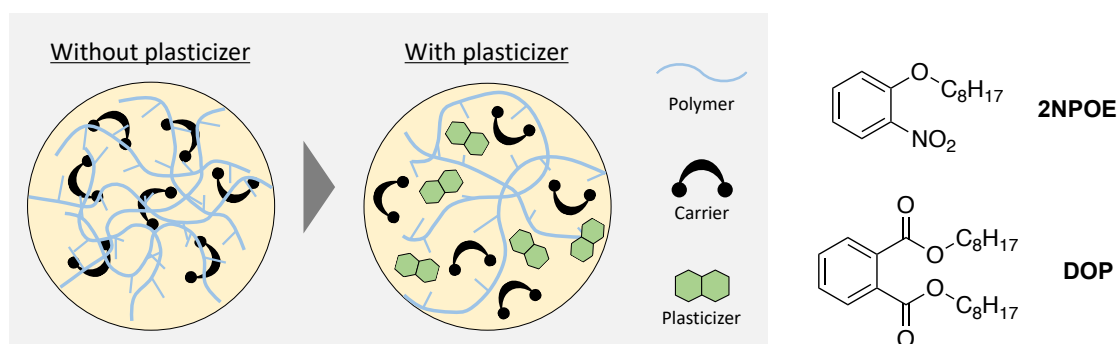


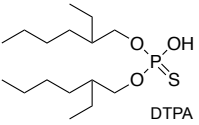
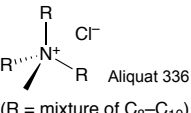
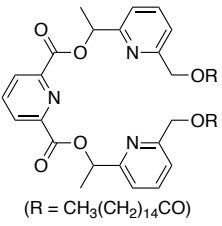
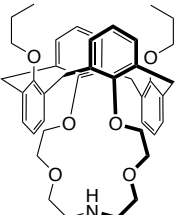
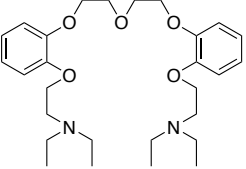
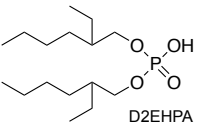
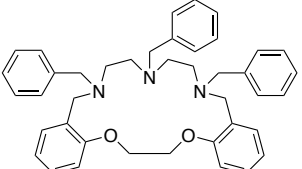
Figure 4-4. 可塑剤の添加によるポリマーの分子間隙の広がりによく用いられる可塑剤の分子構造。

4-1-2-3. キャリア

近年、盛んに研究されている PIM であるが、これまでの研究において、ベースポリマーと可塑剤はほぼ同じ試薬が使用されている。一方で、キャリアに関しては目的金属の種類に応じて、様々な物質が検討されている。PIM への成分抽出は、キャリアによるイオン交換反応や錯形成反応に基づくため、溶媒抽出における抽出剤の性能と同様に、用いるキャリアの性能が PIM による金属の分離効率に大きく影響する。また、PIM を用いた金属イオンの抽出や輸送、分離・回収に関して、これまでに 400 件以上の報告がなされているが、レアメタル、特に貴金属と希土類金属の分離に関する報告例はそれほど多くない。次ページ以降に PIM を用いた貴金属の分離に関する報告(**Table 4-1**)と、希土類金属の分離に関する報告(**Table 4-2**)をまとめた。

第 4 章

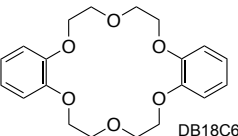
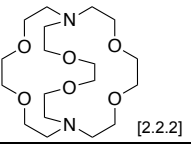

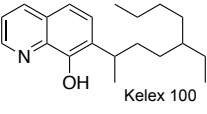
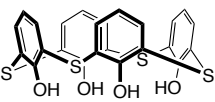
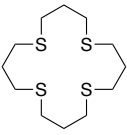
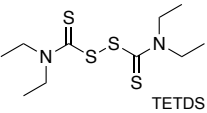
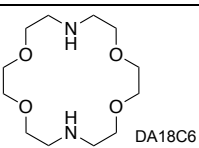
Table 4-1 PIM を用いた貴金属の分離に関する研究.

Year	Authors	Target	Carrier	Base polymer / Plasticizer	Ref.
1992	L. Bromberg <i>et al.</i>	Ag(I)	 DTPA	PVC / 2NPOE	[11]
1997	S.D. Kolev <i>et al.</i>	Au(III)	 Aliquat 336 (R = mixture of C ₈ -C ₁₀)	PVC / None	[12]
1998	G. Argiropoulos <i>et al.</i>	Au(III)	Aliquat 336	PVC / None	[13]
1998	J.D. Lamb <i>et al.</i>	Ag(I)	 (R = CH ₃ (CH ₂) ₁₄ CO)	CTA / 2NPOE	[14]
2000	S.D. Kolev <i>et al.</i>	Pd(II)	Aliquat 336	PVC / None	[15]
2001	J.S. Kim <i>et al.</i>	Ag(I)		CTA / 2NPOE, TBEP	[16]
2001	J.S. Kim <i>et al.</i>	Ag(I)		CTA / 2NPOE, TBEP	[17]
2001	Y. Baba <i>et al.</i>	Pd(II)	 D2EHPA	PVC / DOP	[18]
2002	J. Kim <i>et al.</i>	Ag(I)		CTA / 2NPOE, TBEP	[19]

(continued on next page)

第 4 章

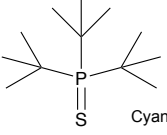
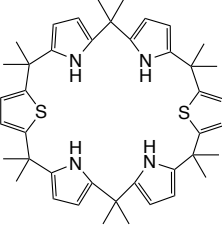
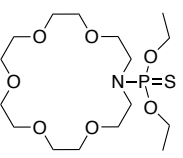
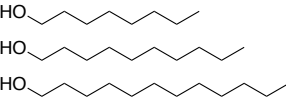
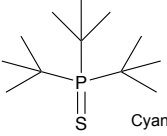
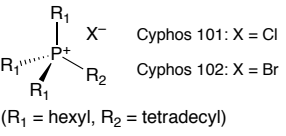
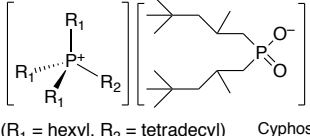
Table 4-1 (continued)

Year	Authors	Target	Carrier	Base polymer / Plasticizer	Ref.
2004	A. Gherrou <i>et al.</i>	Ag(I)	 DB18C6	CTA / 2NPOE	[20]
2004	O. Arous <i>et al.</i>	Ag(I)	 [2.2.2]	CTA / 2NPOE	[21]
2005	C. Fontàs <i>et al.</i>	Pt(IV)	Aliquat 336	CTA / 2NPOE	[22]
2006	M.E. Núñez <i>et al.</i>	Au(III)	 ω-thiocaprolactam	CTA / 2NPOE	[23]
2007	E. Rodríguez de San Miguel <i>et al.</i>	Au(III)	 Kelex 100	CTA / 2NPOE	[24]
2007	C. Fontàs <i>et al.</i>	Pd(II)		CTA / 2NPOE	[25]
2007	C. Fontàs <i>et al.</i>	Pt(IV)	Aliquat 336	CTA / 2NPOE	[26]
2008	A. Nezhadali and M. Akbarpour	Ag(I)		CTA / 2NPOE	[27]
2010	S.K.A. Kumar and S. Manjusha	Ag(I)	 TETDS	CTA / 2NPOE	[28]
2010	Y.Y.N. Bonggotgetsakul <i>et al.</i>	Au(III)	Aliquat 336	PVC / 1° alcohols (C ₆ -C ₁₄)	[29]
2010	O. Arous <i>et al.</i>	Ag(I)	 DA18C6	CTA / 2NPOE	[30]

(continued on next page)

第 4 章

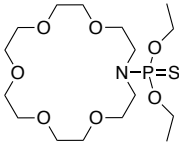
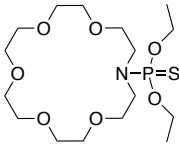
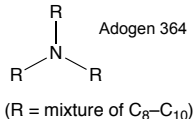
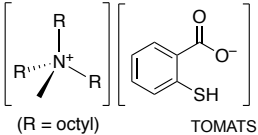
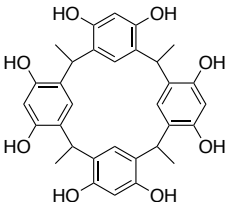
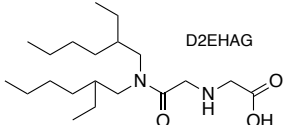
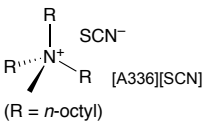
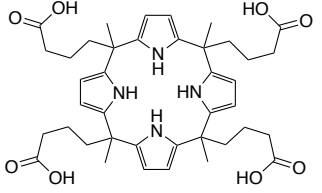
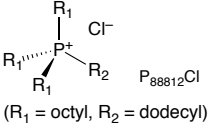
Table 4-1 (continued)

Year	Authors	Target	Carrier	Base polymer / Plasticizer	Ref.
2012	B. Pośpiech	Ag(I)	 Cyanex 471X	CTA / 2NPOE, 2NPPE	[31]
2012	A. Nowik-Zajac <i>et al.</i>	Ag(I)		CTA / 2NPOE	[32]
2014	M. Kolodziejska <i>et al.</i>	Ag(I)		CTA / 2NPOE	[33]
2014	M.E.N. Gaytán <i>et al.</i>	Au(III)		CTA / 2NPOE	[34]
2015	B. Pośpiech	Pd(II)	 Cyanex 471X	CTA / 2NPOE	[35]
2015	M. Regel-Rosocka <i>et al.</i>	Pd(II)	 (R ₁ = hexyl, R ₂ = tetradecyl) Cyphos 101: X = Cl Cyphos 102: X = Br	CTA / 2NPOE	[36]
2015	Y.Y.N. Bonggotgetsakul <i>et al.</i>	Au(III)	 (R ₁ = hexyl, R ₂ = tetradecyl) Cyphos 104	PVC / 1-dodecanol	[37]
2016	I.I. Nasser <i>et al.</i>	Ag(I)	Aliquat 336	CTA / 2NPOE, DOP, BEHS	[38]
2016	Y.Y.N. Bonggotgetsakul <i>et al.</i>	Au(III)	Cyphos 104	PVDF-HFP / None	[39]

(continued on next page)

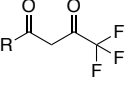
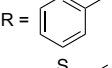
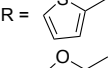
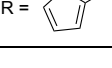
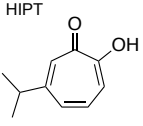
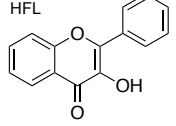
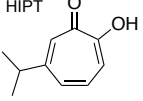
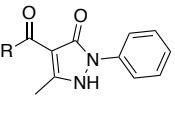
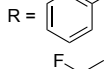
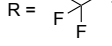
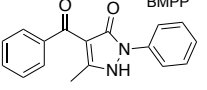
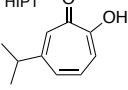
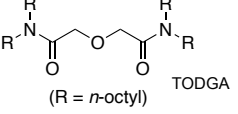
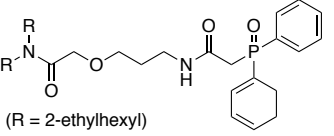
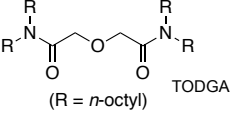
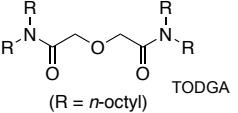
第 4 章

Table 4-1 (continued)

Year	Authors	Target	Carrier	Base polymer / Plasticizer	Ref.
2016	I. Zawierucha <i>et al.</i>	Au(III)		CTA / 2NPOE	[40]
2017	M. Kolodziejska <i>et al.</i>	Ag(I)		CTA / 2NPOE	[41]
2017	L. Mora-Tamez <i>et al.</i>	Au(III)	 Adogen 364 (R = mixture of C ₈ -C ₁₀)	CTA / 2NPOE	[42]
2018	B. Pośpiech	Pd(II)	 (R = octyl) TOMATS	CTA / 2NPOE	[43]
2018	C. Kozłowski <i>et al.</i>	Au(III)		CTA / 2NPOE	[44]
2019	F. Kubota <i>et al.</i>	Au(III)	 D2EHAG	PVC / 2NPOE	[45]
2019	Z. Wang <i>et al.</i>	Au(I)	 (R = n-octyl) [A336][SCN]	PVDF / 2NPOE	[46]
2019	A. Nowik-Zajac <i>et al.</i>	Ag(I)		CTA / 2NPPE	[47]
2019	A.T.N. Fajar <i>et al.</i>	Pd(II)	 (R ₁ = octyl, R ₂ = dodecyl) P ₈₈₈₁₂ Cl	PVDF-HFP / 2NPOE	[48]

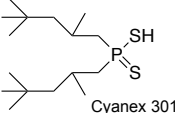
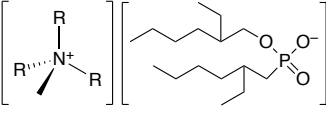
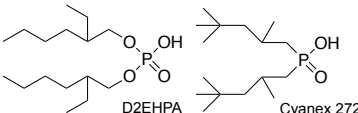
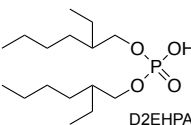
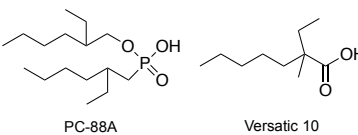
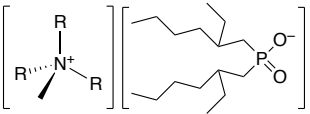
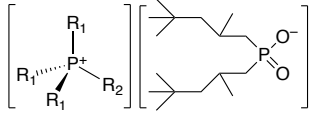
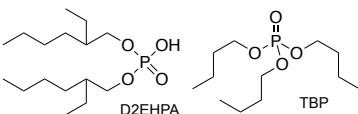
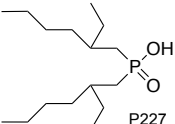
第 4 章

Table 4-2 PIM を用いた希土類金属の分離に関する研究.

Year	Authors	Target	Carrier	Base polymer / Plasticizer	Ref.
1989	M. Sugiura <i>et al.</i>	Sc, Y, La, Pr, Sm, Tb, Er, Lu	 R =  HBTA R =  HTTA R =  HFTA	CTA / 2NPOE, TBEP	[49]
1990	M. Sugiura	14 lanthanides	HIPT  HFL 	CTA / 2NPOE, TBEP	[50]
1992	M. Sugiura	14 lanthanides	HIPT 	CTA / 2NPOE, POEs	[51]
1993	M. Sugiura	14 lanthanides	 R =  BMPP R =  TMPP	CTA / 2NPOE, QABr	[52]
1993	M. Sugiura and H. Hirata	14 lanthanides	 BMPP HIPT 	CTA / 2NPOE and phospholipids	[53]
2004	S.P. Kusumocahyo <i>et al.</i>	Ce	 (R = <i>n</i> -octyl) TODGA	CTA / 2NPOE	[54]
2005	K. Hiratani <i>et al.</i>	Ce	 (R = 2-ethylhexyl)	CTA / 2NPOE	[55]
2006	S.P. Kusumocahyo <i>et al.</i>	Ce	 (R = <i>n</i> -octyl) TODGA	CTA / 2NPOE [56] [57]	
2010	S.A. Ansari <i>et al.</i>	La, Eu, Lu	 (R = <i>n</i> -octyl) TODGA	CTA / 2NPOE	[58]

(continued on next page)

Table 4-2 (continued)

Year	Authors	Target	Carrier	Base polymer / Plasticizer	Ref.
2011	A. Bhattacharyya <i>et al.</i>	Eu	 Cyanex 301	CTA / 2NPOE, TBP	[59]
2016	L. Chen and J. Chen	Yb, Lu	 (R = mixture of C ₈ -C ₁₀) [A336][P507]	PVDF / None	[60]
2017	P. Zaheri and H. Ghassabzadeh	Eu	 D2EHPA Cyanex 272	PVC / POE	[61]
2018	C.F. Croft <i>et al.</i>	La, Gd, Yb	 D2EHPA	PVC / None	[62]
2018	M. Sharaf <i>et al.</i>	Sc, Y, La, Nd, Eu, Dy	 PC-88A Versatic 10	CTA / 2NPOE, DOP	[63]
2018	L. Chen <i>et al.</i>	Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu	 (R = mixture of C ₈ -C ₁₀) [A336][P227]	PVDF / None	[64]
2019	A. Makowka and B. Pospiech	La, Ce	 (R ₁ = hexyl, R ₂ = tetradecyl) Cyphos 104	CTA / 2NPOE	[65]
2019	A. Makowka and B. Pospiech	La, Ce	 D2EHPA TBP	CTA / 2NPOE	[66]
2020	S. Huang <i>et al.</i>	Lu	 P227	PVDF / None	[67]

ここで、貴金属の分離に用いられたキャリアは主に以下のように大別できる。すなわち、①大環状ホスト化合物、②ソフトな塩基(S, N 原子)を有する化合物、③疎水性イオン液体、の3種類である。①の大環状ホスト化合物は、特異的なホスト-ゲスト複合体形成により、優れた分離選択性を示すため、広く研究されている。②のソフトな塩基を含有するキャリアは、貴金属の溶媒抽出における一般的な抽出試薬であり、多くの湿式精錬プロセスにおいても工業レベルで使用されている。③の疎水性イオン液体は比較的新しいタイプのキャリアである。初期の研究においては四級アンモニウム塩のみが用いられていたが、最近には様々なタイプのイオン液体がPIMのキャリアとして応用され、優れた分離性能を示している。一方、希土類金属の分離に用いられたキャリアは、そのほとんどがハードな塩基(O 原子)を配位基とする化合物であり、 β -diketone 系の分析試薬やリン酸系の工業用抽出剤、原子力分野でよく用いられるジアミド系の三座配位子型抽出剤、およびそれらを構成成分とする疎水性イオン液体が適用されている。

4-1-3. PIM を用いたスカンジウムとランタノイドの分離

このように近年、盛んに研究されているPIMであるが、Scに対する適切なキャリアがないため、PIMを用いたScの膜透過および他金属との分離に関する研究例は非常に少ない [49,63]。1989年に工業技術院化学技術研究所(現 産業技術総合研究所)のMasaaki Sugiuraらは、キャリアとして一連の β -diketoneを組み込んだPIMを用い、Sc(III)の抽出と膜透過を世界で初めて報告した(Figure 4-5) [49]。しかしながら、Sc(III)とランタノイドイオンとの分離効率は低かった。

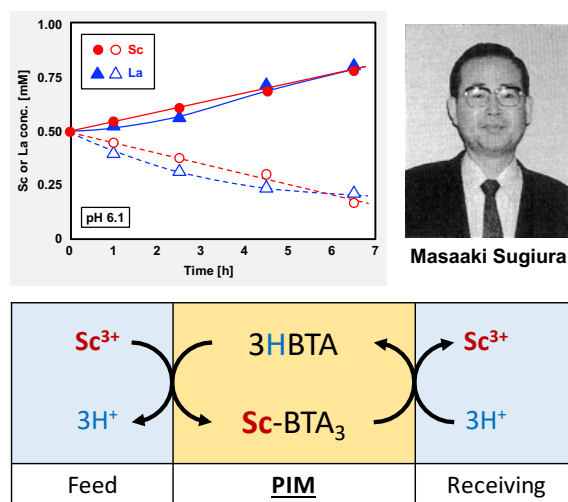


Figure 4-5. PIMによるSc(III)とLa(III)の膜輸送。

最近、九州大学のMasahiro GotoらはPC-88AとVersatic 10の混合物をキャリアとしたPIMを用い、Sc(III)を他の希土類金属から選択的に分離できることを報告した [63]。この結果は非常に有望であるが、PIMベースの分離プロセスを溶媒抽出の代替法とするためには、Sc(III)の流束と膜安定性をさらに改善する必要がある。また、紹介した2つの研究はいずれもSc(III)と他の希土類金属との分離に焦点を当てており、鉄(Fe)やニッケル(Ni)などの他の遷移金属との分離に関する報告は未だ無い。本章では、前章でScに対して特異的な抽出挙動を示した新規抽出剤のD2EHAGとD2EHAFを用いてPIMを調製し、Sc(III)と他の希土類金属、アルカリ土類金属、および遷移金属との高効率膜分離システムの構築を試みた。

4-1-4. PIMの安定性・再利用性の向上

上述の通り、PIMはSLMなどの他の液膜と比較して高い安定性を有しているが、PIMの性能は通常数回程度の繰り返し使用により、膜透過性がいくらか低下することが指摘されている。近年、Duo Wangらは、FT-IRおよびGC-MS分析により、膜性能の劣化がキャリアと金属の錯体および可塑剤（または改質剤）の水相への浸出に起因することを明確に示した [10]。

PIMの安定性向上について最も先駆的な研究を行なっているのが、メルボルン大学のSpas D. Kolev研究室である。2011年にKolevとRobert W. CattrallらはPVCベースのPIMに添加された改質剤（長鎖アルコール）の効果を研究し、水溶性の低い改質剤がより高い膜安定性を提供することを示した [68]。また、2012年にKolevと富山大学のShigehiro Kagayaらは、Aliquat 336をキャリアとしたpoly(vinyl chloride) (PVC)ベースのPIMの安定性が、水相に用いる緩衝液、特に共通アニオンの種類と濃度に大きく影響されることを明らかにした [69]。この報告によると、キャリアと可塑剤（または改質剤）の漏出は水相中の陰イオンの濃度を上げることで最小限に抑えることができる。2016年にはCyphos IL 104をキャリアとしたPVDF-HFPベースのPIMが王水中でさえも高い安定性を示し、繰り返し利用できることが報告された [39]。さらに最近Kolevらは、PVDF-HFPとpoly(ethylene-glycol)dimethacrylate (PEG-DMA)の架橋ポリマーネットワークを含む新しいタイプのPIMを開発した(Figure 4-6) [70]。開発されたPIMは優れた膜安定性を示し、thiocyanateの輸送実験を5回繰り返しても、輸送性能がほとんど変化しないことが示された。

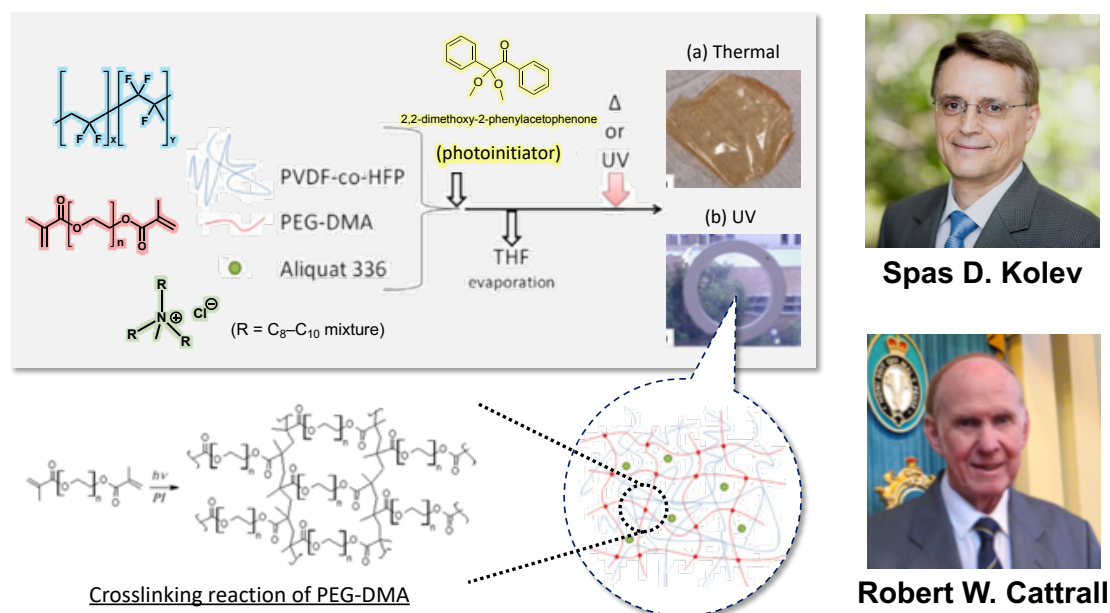


Figure 4-6. PVDF-HFPとPEG-DMAの架橋ポリマーネットワークを含む新しいタイプのPIM.
[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, Y. O'Bryan, Y.B. Truong, R.W. Cattrall, I.L. Kyratzis, S.D. Kolev, 55–62, Copyright (2017), with permission from Elsevier.]

一方、これらの研究は主に、PIM と接触する水溶液の組成や、ベースポリマー、可塑剤、改質剤の特性に焦点を当てており、キャリアの分子構造が PIM の安定性に与える影響を検討した報告はほとんど無い。

4-1-5. 本研究の目的および戦略

本研究では、前章で優れた Sc 抽出能を示した新規アミド酸型抽出剤 D2EHAG およびポリマー鎖と親和性のある疎水性のフェニル基を導入した新規アミド酸型抽出剤 D2EHAF をキャリアとして組み込んだ PIM を調製し、Sc(III)の膜分離について検討した。また、アミド酸型抽出剤のキャリアとしての性能を、Sc(III)の PIM 抽出の先行研究 [49,63]で使用されたキャリアである HTTA および PC-88A と比較した。また、D2EHAG と D2EHAF をキャリアとする PIM について膜安定性を評価し、フェニル基が膜安定性に与える影響を検討した。本研究の概念図を Figure 4-7 に示す。

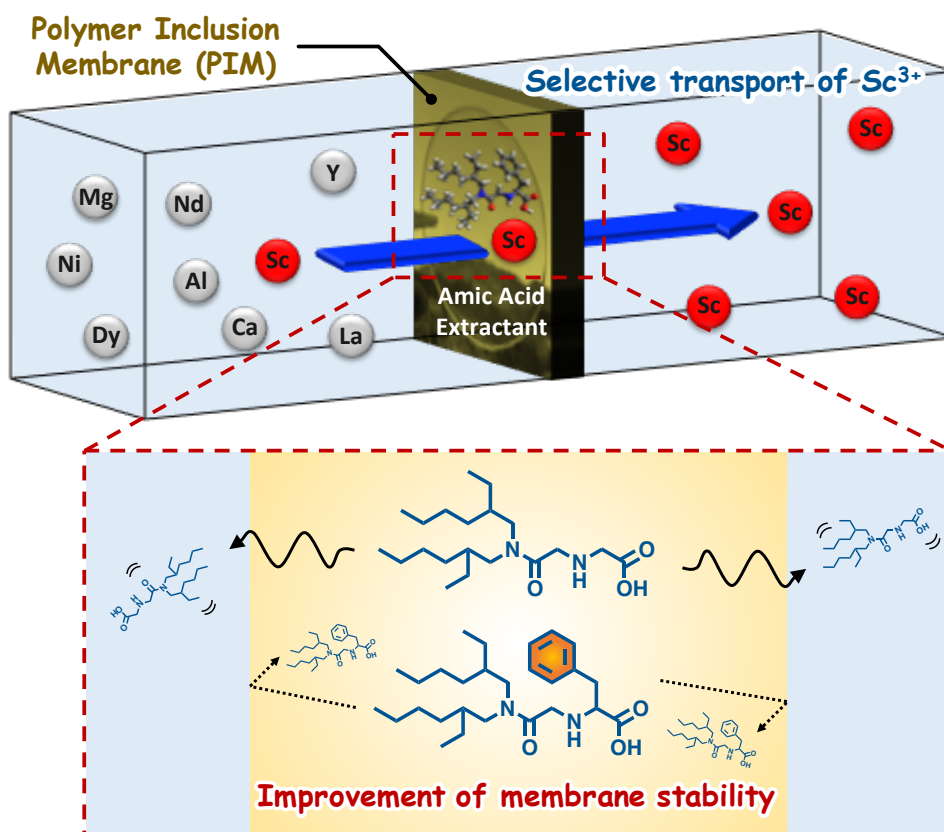


Figure 4-7. 本研究の概念図.

4-2. 実験操作と原理

4-2-1. 試薬

PIM 調製用試薬

- dichloromethane (99.5%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- cellulose triacetate, selectophore(R) (Sigma-Aldrich Co. LLC.)
- dioctylphthalate (99.5%, Sigma-Aldrich Co. LLC.)
- 2-nitrophenyloctyl ether (99.0%, Dojindo Laboratories)
- HTTA (Japan Epoxy Resin (currently Mitsubishi Chemical Corporation))
- PC-88A (Daihachi Chemical Industries, Co., Ltd.)
- Versatic 10 (Japan Epoxy Resin (currently Mitsubishi Chemical Corporation))
- D2EHAG (>95%, Tokyo Chemical Industry Co., Ltd.)
- D2EHAF (*N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]phenylalanine) 合成物 (第3章)

キャリアとして用いた各抽出剤の構造式を **Figure 4-8** に示す。

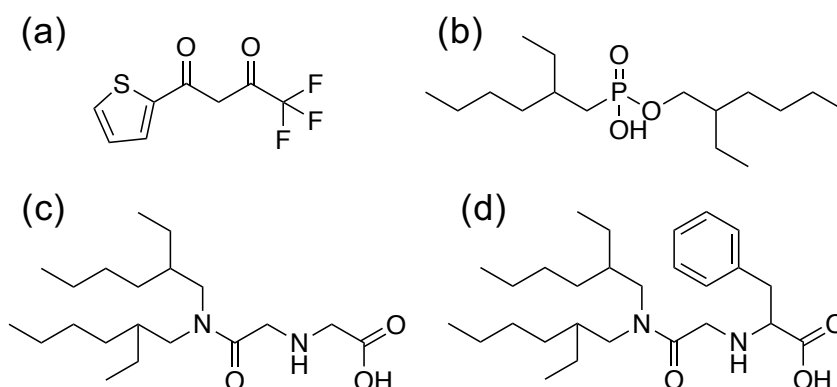


Figure 4-8. 本研究で用いたキャリアの化学構造. (a) HTTA, (b) PC-88A, (c) D2EHAG, and (d) D2EHAF

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

pH 調整用試薬

- 5 mol/L sulfuric acid (Kishida Chemical Co., Ltd.)
- ammonium sulfate (99.5%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- pH 4.01 standard solution (Kishida Chemical Co., Ltd.)
- pH 6.86 standard solution (Kishida Chemical Co., Ltd.)
- pH 9.18 standard solution (Kishida Chemical Co., Ltd.)

金属塩

- $\text{Sc}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Mitsuwa Chemicals Co., Ltd.)
- $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.9%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (99.5%, Wako Pure Chemical Industries)
- $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ (>85%, Wako Pure Chemical Industries)
- $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (99.0%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- $\text{Cr}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (98.0%, Kishida Chemical Co., Ltd.)
- CaSO_4 (99%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)
- MgSO_4 (98.0%, Wako Pure Chemical Industries, Ltd.)

金属標準液

- 1000 mg/L scandium standard solution (Kanto Chemical Co., Inc.)
- 1000 mg/L yttrium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L lanthanum standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L neodymium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L dysprosium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L iron standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L nickel standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L aluminium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L cobalt standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L manganese standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L chromium(III) standard solution (Kanto Chemical Co., Inc.)
- 1000 mg/L calcium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)
- 1000 mg/L magnesium standard solution (Wako Pure Chemical Industries)

全ての水溶液の調製には Merck Millipore の Milli-Q Integral 3 を用いて精製した脱イオン水を使用した。

4-2-2. PIM の調製と特性評価

本研究で用いた PIM は、溶媒キャスト法により調製した。PIM の調製法を **Figure 4-9** に示す。4-2-1 に示すベースポリマー、抽出剤、可塑剤を任意の割合で混合し、総重量を 200, 300, 400 mg とした。これらの原料を 10 cm³ の dichloromethane に完全に溶解させ、この溶液を平らなガラスプレート上に置かれた直径 7.5 cm のガラスリングに注ぎ、濾紙と時計皿で覆った。室温で 24 時間以上ゆっくり乾燥させ、溶媒を完全に蒸発させた。dichloromethane の蒸発後、PIM をガラスプレートから慎重に剥がし取った。得られた PIM は光学的に透明で、柔軟かつ機械的に強く、滑らかな表面を有していた。調製した PIM の任意の 10 点の厚さをデジタルマイクロメーター(MDC-25MX, Mitutoyo)で測定し、その平均値を膜厚とした。得られた PIM の膜厚は 23 ± 5~78 ± 5 μm であった。調製した PIM の接触角^{jj}は θ/2 法^{kk} [9]により測定した。ピペットマン(Nichipet EX II, Nichiryō)を用いて、調製した PIM の表面に脱イオン水 3 μL を滴下し、液滴とした。室温下で、接触角計(Smart Contact Mobile Entry 2, Excimer)を用いて PIM の 5 つの異なる位置の接触角を測定し、その平均値を算出した。

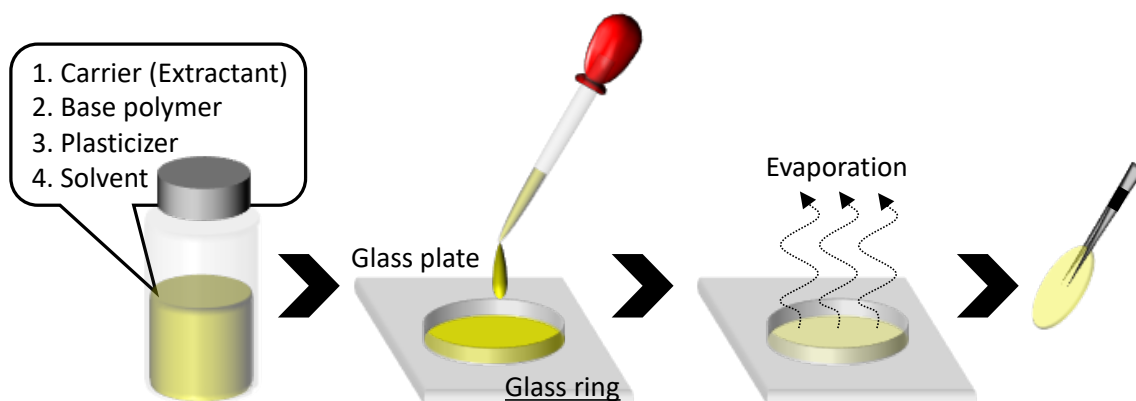
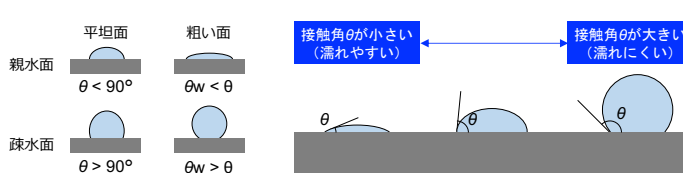


Figure 4-9. 高分子包接膜(PIM)の調製スキーム。

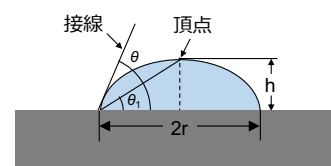
^{jj} 接触角は固体表面の水滴の接線と固体表面が作る角度で表され、親水性の表面ほど 0°に近くなり、180°に近いほど疎水性の表面となる。水の接触角は簡便に測定できるため、PIM 表面の親水・疎水性や粗さを示す指標としてよく用いられる。



^{kk} θ/2 法は一般的に用いられる接触角の測定法である。液滴の半径 r と高さ h を求め、下式に代入して接触角を算出する。

$$\theta = 2 \tan^{-1}(h/r)$$

θ/2 法は液滴の左右端点と頂点を結ぶ直線の固体表面に対する角度を求め、これを 2 倍することでも接触角を求められる。θ/2 法は液滴が球の一部であることを前提としているため、重力の影響を無視できる液滴量で測定する。



4-2-3. 固相抽出および逆抽出実験

膜の性能評価および膜透過実験の前検討として、調製した PIM を用いて、バッチ法による Sc(III)の固相抽出実験を行った。調製した PIM をカッターで切り取り、 0.1 ± 0.01 g の切片とした。水相は Sc(III)の硫酸塩を 0.1 mol L^{-1} 硫酸および 0.1 mol L^{-1} 硫酸アンモニウム溶液に溶解させて 0.1 mmol L^{-1} の Sc(III)溶液を調製し、これら 2 つの溶液を混合することで pH 調整を行った。ガラス瓶に PIM 切片と水相を 50 cm^3 加え、恒温振盪水槽(NTS-4000BH, EYELA)を用いて $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 60 rpm で振盪した。所定時間毎に水相の pH を pH メーター(HM-30R, DKK-TOA)で測定し、水相を 1 cm^3 採取し、等量の初期溶液を加えた。採取した水相中の金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分析装置(ICP-AES, Optima 8300, Perkin-Elmer)で測定した。

PIM による金属イオン抽出の解析は、以下の積分形一次速度式(Eq. 4-1)により行った。

$$\ln\left(\frac{C_{M,t}^f}{C_{M,t=0}^f}\right) = -k_{\text{ex}}t \quad (\text{Eq. 4-1})$$

ここで、 t は時間(h)、 $C_{M,t=0}^f$ と $C_{M,t}^f$ は $t=0$ および $t>0$ における供給相の金属イオン濃度(mol m^{-3})、 k_{ex} は抽出速度定数(h^{-1})をそれぞれ表す。また、抽出速度定数 k_{ex} は時間 t に対する $\ln(C_{M,t}^f/C_{M,t=0}^f)$ の傾きとして決定した。

次いで、Sc(III)の逆抽出実験を行った。ガラス瓶に固相抽出実験後の乾燥させた PIM 切片と、逆抽出相として 0.5 mol dm^{-3} 硫酸を 50 cm^3 加えた。恒温振盪水槽を用いて $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$, 60 rpm で 24 時間振盪した。所定時間毎に水相を 1 cm^3 採取し、等量の初期溶液を加えた。採取した水相中の金属イオン濃度を ICP-AES で測定した。

金属イオンの逆抽出率 S (%)および逆抽出速度定数 $k_{\text{b-ex}}$ (h^{-1})は、Eqs 4-2, 4-3 により計算した。

$$S = \frac{C_{M,t}^r}{C_{M,\text{PIM}}} \times 100 \quad (\text{Eq. 4-2})$$

$$\ln\left(1 - \frac{C_{M,t}^r}{C_{M,\text{PIM}}}\right) = -k_{\text{b-ex}}t \quad (\text{Eq. 4-3})$$

ここで、 $C_{M,t}^r$ は $t>0$ における逆抽出相の金属イオン濃度(mol m^{-3})、 $C_{M,\text{PIM}}$ は固相抽出実験において供給相から PIM 内に抽出された金属イオン濃度(mol m^{-3})を表す。

PIM の安定性試験においては、抽出および逆抽出実験後の PIM 切片を室温で 24 時間以上乾燥させてから秤量し、次の実験に用いた。PIM の重量は電子天秤(CPA224S, Sartorius)を用いて測定し、PIM の重量変化を追跡した。

4-2-4. 膜透過実験

金属イオンの膜透過実験は、取り出し可能な二つのジャケット付きガラスセルで構成される膜透過実験装置(PERMCELL KH-55P, Vidrex)を用いて行った(**Figure 4-10**)。調製したPIMをカッターで直径45 mmの円形に切り取り、2つのガラスセルの間に挟みクリップで固定した。ここで供給相と回収相の容積は各50 cm³、溶液に接するPIMの直径は25.0 mm、有効表面積は4.9×10⁻⁴ m²である。供給相はSc(III), Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)の金属塩を0.1 mol L⁻¹ 硫酸および0.1 mol L⁻¹ 硫酸アンモニウム溶液に溶解させて、各金属イオン濃度が0.1 mmol L⁻¹の溶液を調製し、これら2つの溶液を混合して初期pHを3.0に調整した。回収相には0.5 mol L⁻¹ 硫酸を用いた。マグネチックスターラー(RO 15, IKA)と攪拌子(ダブルクロスヘッド型, 直径10 mm, 高さ8 mm, AS ONE)を用いて各相を1200 rpmで攪拌した。実験中、両相の溶液の温度は低温恒温水槽(NCB-1200, EYELA)を用いて25.0 ± 0.5°Cに調整した。所定時間毎に供給相と回収相を1 cm³採取し、等量の初期溶液を加えた。採取した供給相のpHをpHメーターで測定し、金属イオン濃度をICP-AESで測定した。

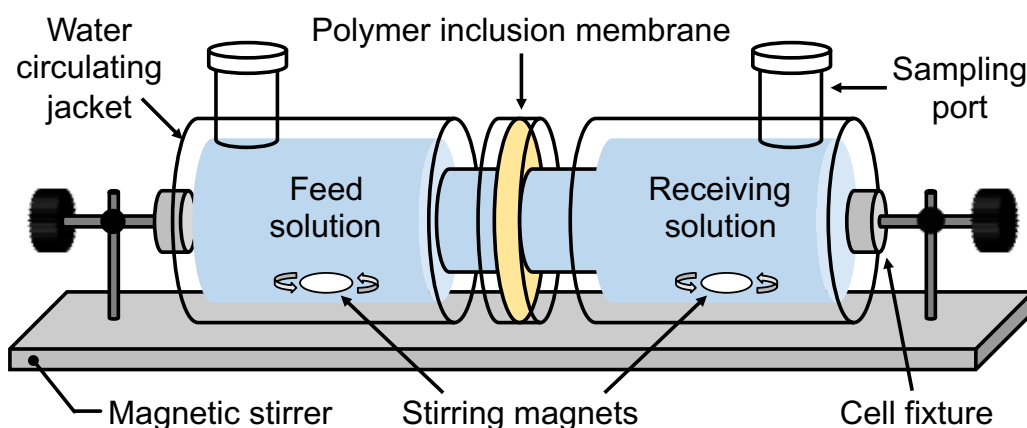


Figure 4-10. 膜透過実験装置の概略図.

[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

PIMによる各金属イオン輸送の解析は、固相抽出実験と同様に積分形一次速度式(Eq. 4-1)により行った。膜透過係数 P (m h⁻¹)、初期流束 J_0 (mol m⁻² s⁻¹)、透過した金属イオンの回収率 RF (%)は以下の **Eqs 4-4 ~ 4-6** を用いて計算した。

$$P = \left(\frac{V}{A}\right) k \quad (\text{Eq. 4-4})$$

$$J_0 = PC_{M,t=0}^f \quad (\text{Eq. 4-5})$$

$$RF = \frac{C_{M,t}^r}{C_{M,t=0}^f} \times 100 \quad (\text{Eq. 4-6})$$

ここで V (m³)は供給相の体積、 A (m²)は有効膜面積である。

PIM 中の金属-キャリア錯体の有効拡散係数 D_{eff} (m² s⁻¹)はタイムラグ法 [56,71]を採用し、**Eq. 4-7** により算出した。

$$D_{\text{eff}} = \frac{L^2}{6t_{\text{lag}}} \quad (\text{Eq. 4-7})$$

ここで L は PIM の膜厚、 t_{lag} は透過測定における拡散遅れ時間である。

4-3. 結果と考察

4-3-1. 調製した PIM を用いた Sc(III)の固相抽出および逆抽出実験

調製した CTA ベースの PIM を用いて Sc(III)の固相抽出実験を行い、PIM の性能を評価した。本研究で PIM のキャリアとして用いた HTTA、PC-88A、D2EHAG、D2EHAF の pK_a 値を **Table 4-3** に示す。

Table 4-3 本研究で用いたキャリアの pK_a 値.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Carrier	pK_{a1}	pK_{a2}	Ref.
HTTA	6.23	–	[72]
PC-88A	3.36	–	[73]
D2EHAG	2.89 ± 0.01	8.25 ± 0.05	本論文 第3章
D2EHAF	2.74 ± 0.02	7.86 ± 0.04	本論文 第3章

固相抽出実験には、40 wt% の HTTA、D2EHAG、D2EHAF、または 30 wt% の PC-88A を含む PIM を用いた（詳細な PIM 組成は **Table 4-4** に記載）。PC-88A を 40 wt%含有する PIM は相分離を起こし、表面が白濁していたため以降の実験では用いなかった。D2EHAG ベースの PIM 組成は、Baba らの Co(II)の分離に関する以前の研究で最適化された [74]。

各 PIM による Sc(III)の抽出挙動と供給相の pH の影響を **Figure 4-11** に、pH 3.0 での供給相中の Sc(III)濃度の変化を **Figure 4-12(a)**に示す。ここで、Sc(III)の水酸化物錯体の形成による沈殿が懸念されるため、pH 3.0 以上での実験は行わなかった。D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM は Sc(III)の抽出挙動が供給相の pH に大きく依存した。pH の増加に伴い、抽出率および抽出速度の増加が見られ、pH 3.0 の場合、24 時間後に供給相中の Sc(III)の 80%以上が PIM 中に抽出された。一方、キャリアとして HTTA を導入した PIM は Sc(III)をほとんど抽出しなかった。これは酸性官能基の pK_a 値が高いためであると考えられる。また PC-88A を導入した PIM は pH 1.0 – 3.0 の領域で Sc(III)を迅速かつ定量的に抽出した。各 PIM による Sc(III)抽出の Kinetic plots (**Figure 4-12(b)**)の直線の傾きより、得られた速度定数 k_{ex} を **Table 4-4** にまとめた。

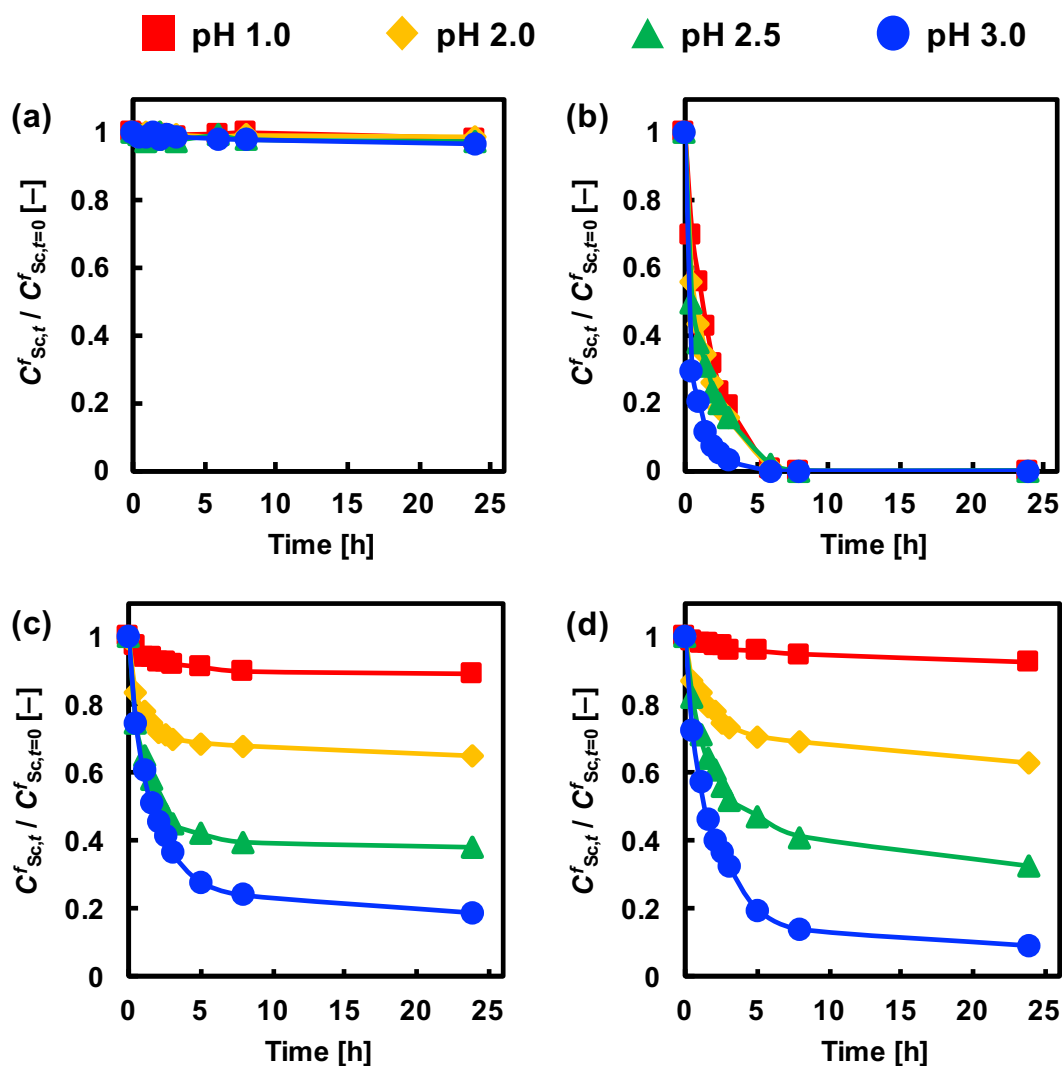


Figure 4-11. (a) HTTA, (b) PC-88A, (c) D2EHAG, (d) D2EHAF を包接する PIM による Sc(III)の抽出に対する供給相の pH の影響. 実験条件: PIM の組成 – (a) 40 wt% HTTA: 30 wt% CTA: 30 wt% DOP, (b) 30 wt% PC-88A: 40 wt% CTA: 30 wt% DOP, (c) 40 wt% D2EHAG: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE, (d) 40 wt% D2EHAF: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE; PIM の質量 – 0.10 ± 0.01 g; 初期 Sc(III)濃度 – 0.1 mmol L^{-1} ; 供給相の体積 – 50 mL.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

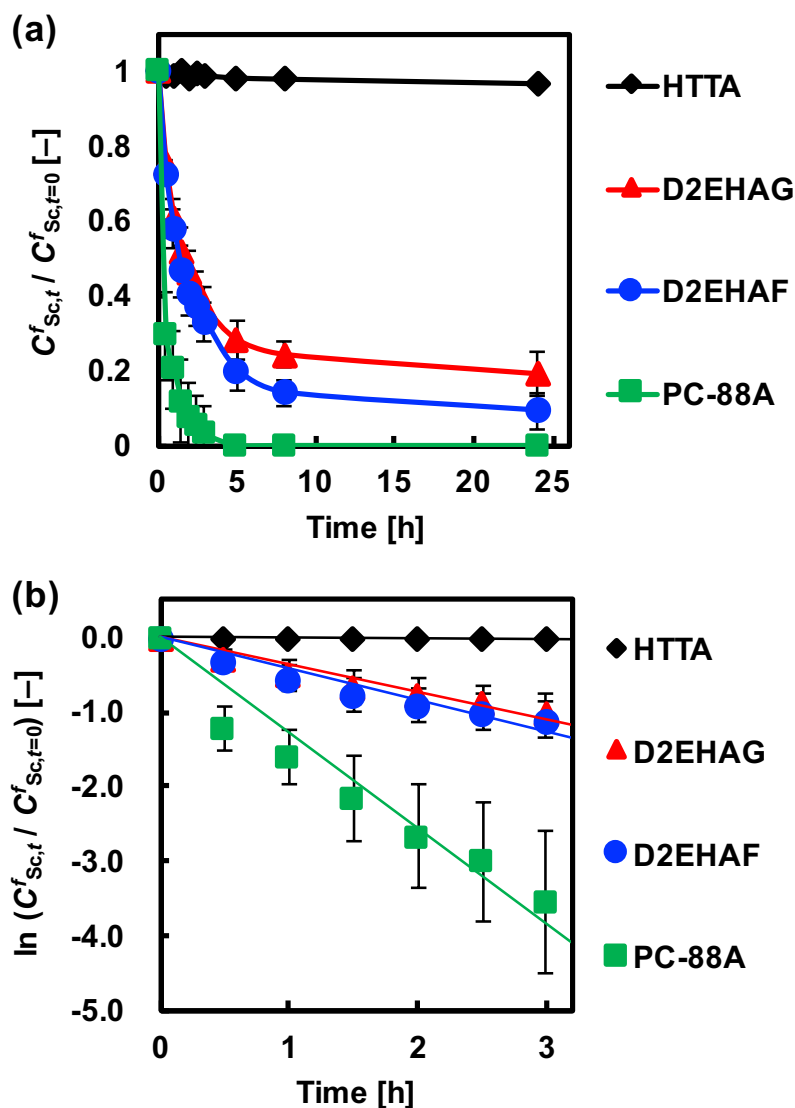


Figure 4-12. (a) 各 PIM を用いた固相抽出実験間の Sc(III)濃度の経時変化. (b) 各 PIM による Sc(III)抽出の Kinetic plots. 実験条件: PIM の組成 – 40 wt% HTTA: 30 wt% CTA: 30 wt% DOP, 30 wt% PC-88A: 40 wt% CTA: 30 wt% DOP, 40 wt% D2EHAG: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE, 40 wt% D2EHAF: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE; PIM の質量 – 0.10 ± 0.01 g; 初期 Sc(III)濃度 – 0.1 mmol L^{-1} ; 供給相の体積と初期 pH – 50 mL, 3.0. エラーバーは標準偏差(\pm SD)を示す.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Table 4-4 異なる組成の PIM を用いた Sc(III)抽出の一次速度定数.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

PIM composition	L [μm]	k_{ex} [h^{-1}]
HTTA 40wt%: CTA 30 wt%: DOP 30 wt%	47 ± 7	0.005
PC-88A 30wt%: CTA 40 wt%: DOP 30 wt%	78 ± 5	1.27
D2EHAG 40wt%: CTA 30 wt%: DOP 30 wt%	63 ± 6	–
D2EHAG 40wt%: CTA 30 wt%: 2NPOE 30 wt%	55 ± 5	0.37
D2EHAF 40wt%: CTA 30 wt%: DOP 30 wt%	62 ± 8	–
D2EHAF 40wt%: CTA 30 wt%: 2NPOE 30 wt%	54 ± 4	0.42

固相抽出実験後の PIM を用いて Sc(III)の逆抽出実験を行った。逆抽出相として 0.5 mol L^{-1} 硫酸を用いた。この濃度は Sc(III)の定量的回収に十分な濃度であると同時に、CTAの加水分解を引き起こすほどには高すぎないと考えられる。結果を **Figure 4-13** に示す。 0.5 mol L^{-1} 硫酸を用いることで D2EHAG および D2EHAF を含む PIM に抽出された Sc(III)の定量的な逆抽出が可能であった。一方、PC-88A を導入した PIM は Sc(III)への親和性が非常に高く、 0.5 mol L^{-1} 硫酸を用いても逆抽出が困難であった。PIM を用いて物質を輸送するためには、目的物質を容易に供給相から PIM 中に抽出できるだけでなく、適切な回収相に容易に逆抽出できる必要がある。そのため、中程度の酸性条件下で Sc(III)の抽出と逆抽出を高効率に達成できる D2EHAG と D2EHAF は、Sc(III)に対する PIM のキャリアとして適切であると言える。

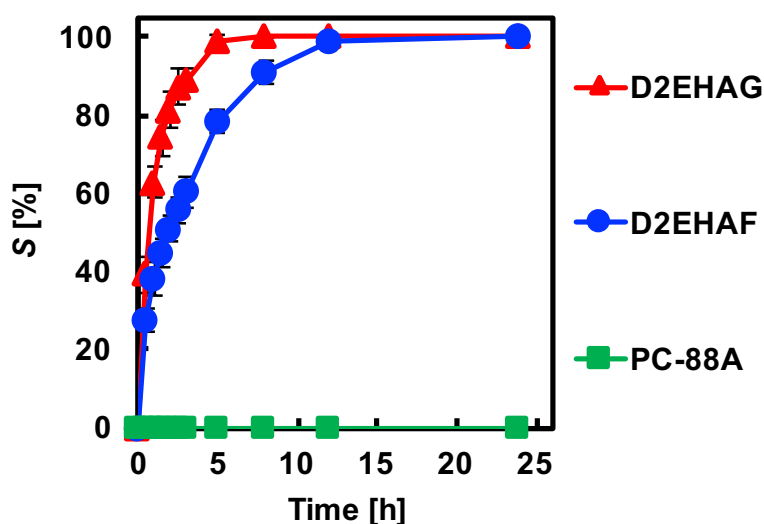


Figure 4-13. PIM に抽出された Sc(III)の逆抽出. 実験条件: 逆抽出液の体積と組成 – 50 mL, $0.5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$; PIM の質量 – $0.10 \pm 0.01 \text{ g}$. エラーバーは標準偏差($\pm\text{SD}$)を示す.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

4-3-2. PIM の安定性試験

分析操作、および工業プロセスにおける PIM の適合性を決定する重要な要素の 1 つは、膜の安定性、すなわち再利用性である [3,39]。前述のように、PIM の安定性を改善するために様々な検討がなされてきたが、キャリアの分子構造が PIM の安定性に与える影響を調べた報告は無い。そこで本研究では、キャリアの分子構造内のフェニル基の有無が膜の安定性・再利用性に与える影響を検討するため、D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM の安定性を評価した。膜の安定性試験について、Y.Y.N. Bonggotgetsakul らは膜性能の低下が不安定性の指標であると仮定し、抽出 / 逆抽出の操作を 5 回繰り返す、その性能を追跡することで実施した [39]。本研究でも同様のアプローチを採用した。

D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM を用いた安定性試験の結果を **Figure 4-14** に示す。**Figure 4-14(a)**より、D2EHAG を導入した PIM を用いた場合、抽出操作を繰り返すにつれて抽出性能の著しい劣化が確認された。一方、D2EHAF を導入した PIM を用いた場合、5 回の抽出サイクルにおいて性能の変化はほとんどなく、全体的に安定した抽出性能を示した(**Figure 4-14(b)**)。同様に、**Figure 4-14(c)**より、逆抽出サイクルについても D2EHAG を導入した PIM を用いた場合、2 サイクル目以降に逆抽出効率が大幅に低下したが、D2EHAF を導入した PIM を用いた場合、逆抽出効率がわずかに低下するものの全体的に安定した結果が得られ、高い再利用性を示した(**Figure 4-14(d)**)。結果として、フェニル基を有する D2EHAF を含む PIM は、フェニル基を含まない D2EHAG を組み込んだ PIM と比較して、はるかに高い安定性を示した。**Table 4-5** にリストされている一次抽出速度定数 k_{ex} および 1 次逆抽出速度定数 k_{b-ex} の値は、 $\ln(C_{M,t}^f/C_{M,t=0}^f)$ および $\ln(1-C_{M,t}^r/C_{M,PIM})$ を時間に対してプロットして得た。

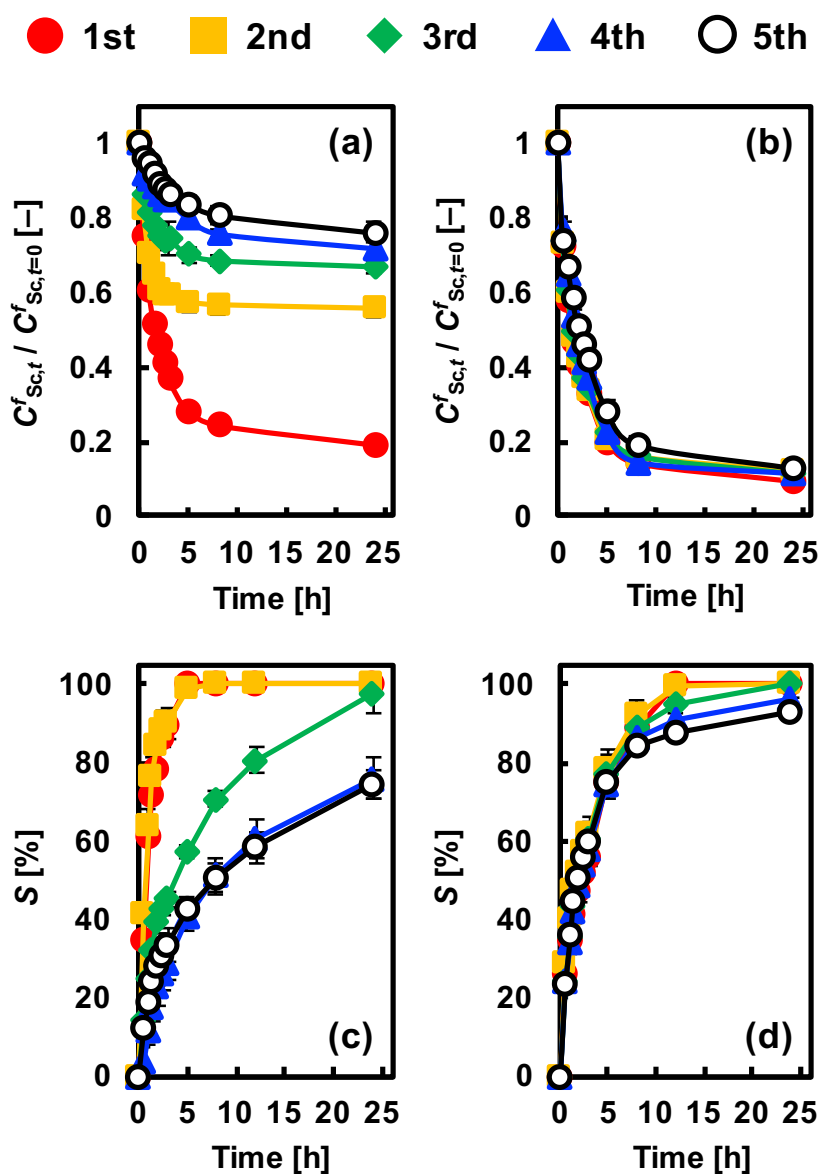


Figure 4-14. D2EHAG (a,c)または D2EHAF (b,d)をキャリアとした PIM による Sc(III)の抽出-逆抽出サイクル. 実験条件: 供給相の体積と初期 pH – 50 mL, 3.0; 供給相の組成 – 0.1 mmol L⁻¹ Sc(III)の 0.1 mol L⁻¹ 硫酸/硫酸アンモニウム溶液; 逆抽出溶液の体積と組成 – 50 mL, 0.5 mol L⁻¹ H₂SO₄; PIM の質量 – 0.10 ± 0.01 g; PIM の組成 – 40 wt% D2EHAG: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE, 40 wt% D2EHAF: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE. エラーバーは標準偏差(±SD)を示す.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Table 4-5 D2EHAG または D2EHAF をキャリアとした PIM による Sc(III)の抽出-逆抽出サイクルにおける抽出および逆抽出の一次速度定数.[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Carrier	Run	k_{ex} [h^{-1}]	k_{b-ex} [h^{-1}]
D2EHAG	1 st	0.37	0.82
	2 nd	0.22	0.87
	3 rd	0.13	0.23
	4 th	0.07	0.12
	5 th	0.05	0.15
D2EHAF	1 st	0.42	0.34
	2 nd	0.41	0.36
	3 rd	0.40	0.34
	4 th	0.37	0.32
	5 th	0.32	0.34

各抽出および逆抽出実験後の PIM の重量変化を **Figure 4-15** に示す。ここで相対質量は、各実験操作後の PIM の重量(m)と PIM の初期重量(m_0)の比として定義した。**Figure 4-15**には先行研究 [63]で開発され、Sc(III)の効率的な膜透過および他の希土類金属との膜分離挙動を示した、4 wt% PC-88A、36 wt% Versatic 10、20 wt% CTA、40 wt% DOP から構成される PIM の重量変化も示す。結果より、D2EHAG および PC-88A と Versatic 10 の混合系を用いた場合、1 回目の抽出操作後から PIM の重量比の大幅な減少が確認された。PC-88A と Versatic 10 を含む PIM は、D2EHAG の PIM と同様に、2 回目のサイクル後に抽出性能の低下を示した(**Figure 4-16**)。これらの質量損失はポリマー鎖間から水相へのキャリアおよび可塑剤の漏出によるものと考えられる [10,39]。一方、D2EHAF を用いた場合、同様に重量の減少が確認されたものの、その重量変化は D2EHAG または PC-88A と Versatic 10 の混合系を含む PIM と比較して非常に小さく、5 回目の逆抽出操作後でも PIM の重量比は 90 % 以上を維持していた。結果より、キャリアの分子構造中に導入したフェニル基の疎水性と立体効果により、ベースポリマーや可塑剤との親和性や相溶性が増し、キャリアの漏出が抑制され、膜安定性が大きく向上したと考えられる。

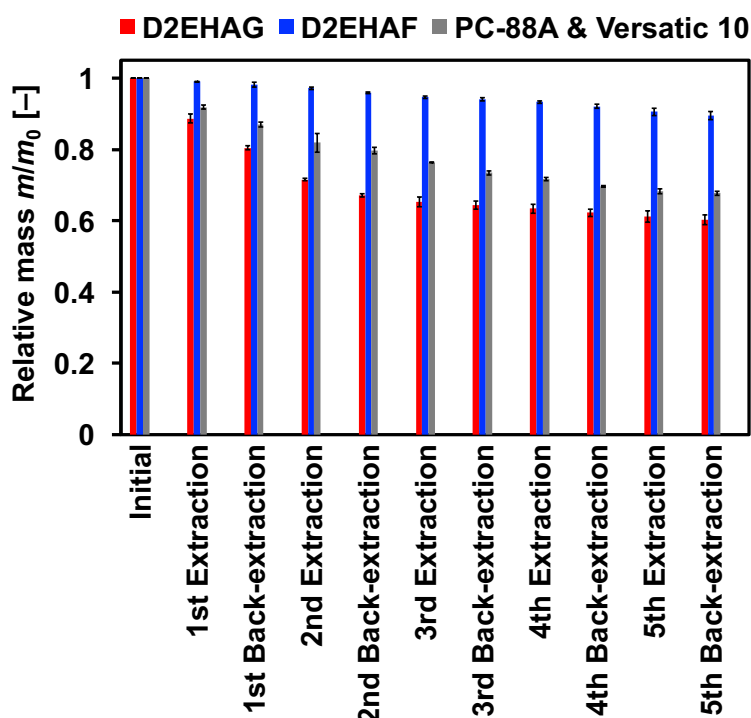


Figure 4-15. D2EHAG, D2EHAF, PC-88A と Versatic 10 の混合系をキャリアとした PIM による Sc(III)の抽出-逆抽出サイクルにおける各 PIM の重量変化. m : 抽出または逆抽出後の PIM の重量; m_0 : PIM の初期重量. エラーバーは標準偏差(\pm SD)を示す.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

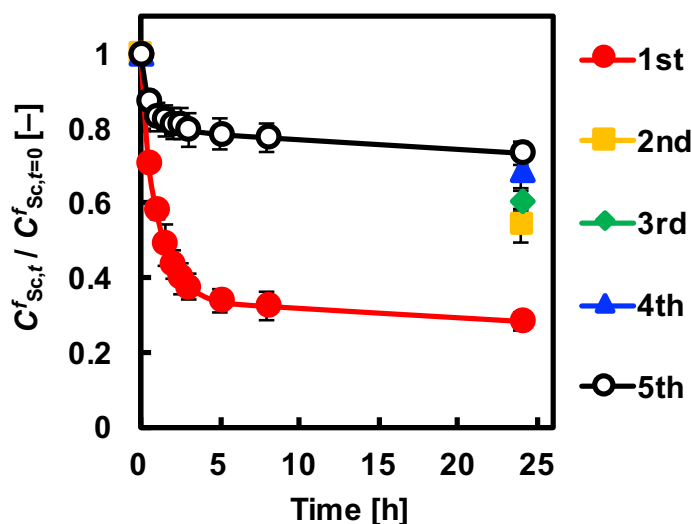


Figure 4-16. PC-88A と Versatic 10 をキャリアとした PIM による Sc(III)の抽出-逆抽出サイクル. 実験条件: 供給相の体積と初期 pH – 50 mL, 3.0; 供給相の組成 – 0.1 mol L^{-1} Sc(III) の 0.1 mol L^{-1} 硫酸/硫酸アンモニウム溶液; 逆抽出溶液の体積と組成 – 50 mL, 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 ; PIM の質量 – $0.10 \pm 0.01 \text{ g}$; PIM の組成 – 4 wt% PC-88A: 36 wt% Versatic 10: 20 wt% CTA: 40 wt% DOP. エラーバーは標準偏差(\pm SD)を示す.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

本研究で使用した PIM 表面の疎水性を調べるために、ポリマーのみの PIM (CTA 100 wt%)、ポリマーと可塑剤の PIM (CTA 70 wt%: 2NPOE 30 wt%)、キャリアを含む PIM (D2EHAG または D2EHAF 40 wt%: CTA 30 wt%: 2NPOE 30 wt%)を用いて、各 PIM 表面の接触角を測定した(**Figure 4-17**)。接触角はそれぞれ 59.5°、65.7°、32.6°、50.2°であり、キャリアの添加は PIM の疎水性を低下させた。結果より、D2EHAF を含む PIM は、D2EHAG を含む PIM よりも疎水性が高く、疎水性の増加が PIM の安定性を改善した一因であると考えられる [75]。

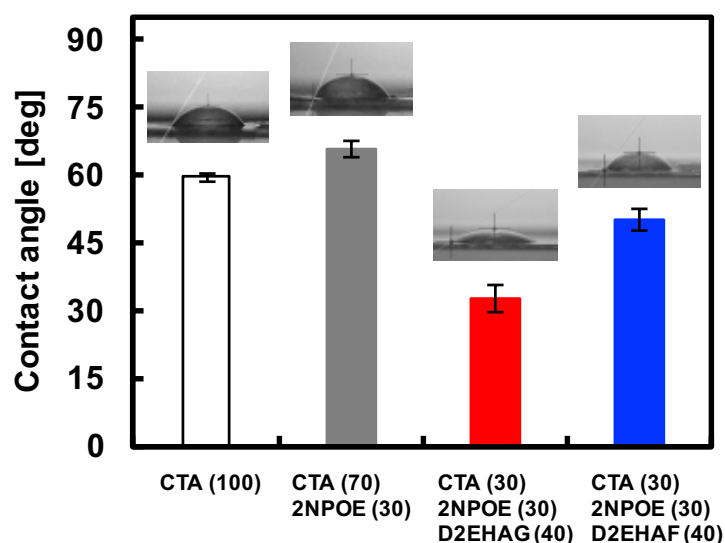


Figure 4-17. 各 PIM の接触角と対応する液滴像. 各 PIM に対して異なる位置で 5 回ずつ測定して平均値を得た. エラーバーは標準偏差(±SD)を示す.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

4-3-3. Sc(III)の膜透過および他の希土類金属イオンからの分離

D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM を用いて Sc(III)、Y(III)、La(III)、Nd(III)、Dy(III)の膜透過実験を行った。結果を **Figure 4-18** に示す。どちらの PIM を用いた場合も、膜透過実験開始後に供給相中の Sc(III)濃度が時間とともに減少し、一方、D2EHAG の場合は 1.6 時間後(**Figure 4-18(a)**)、D2EHAF の場合は 5.7 時間後(**Figure 4-18(b)**)に回収相中で Sc(III)濃度が増加し始めた。また、どちらの PIM を用いた場合も Sc(III)は濃度勾配に逆らって供給相から回収相に輸送され、特に D2EHAF を導入した PIM は Sc(III)をほぼ定量的に輸送した。一方、D2EHAF を導入した PIM を用いた場合、Sc(III)の透過速度は D2EHAG を導入した PIM を用いた場合と比較して遅かった。Sc(III)の回収率 RF は D2EHAG を導入した PIM を用いた場合、72 時間後に 83%、D2EHAF を導入した PIM を用いた場合、96 時間後に 97% であった。さらに、どちらの PIM を用いた場合も他の希土類金属の回収率 RF は 1%以下であり、Sc(III)の高選択な膜分離に成功した。

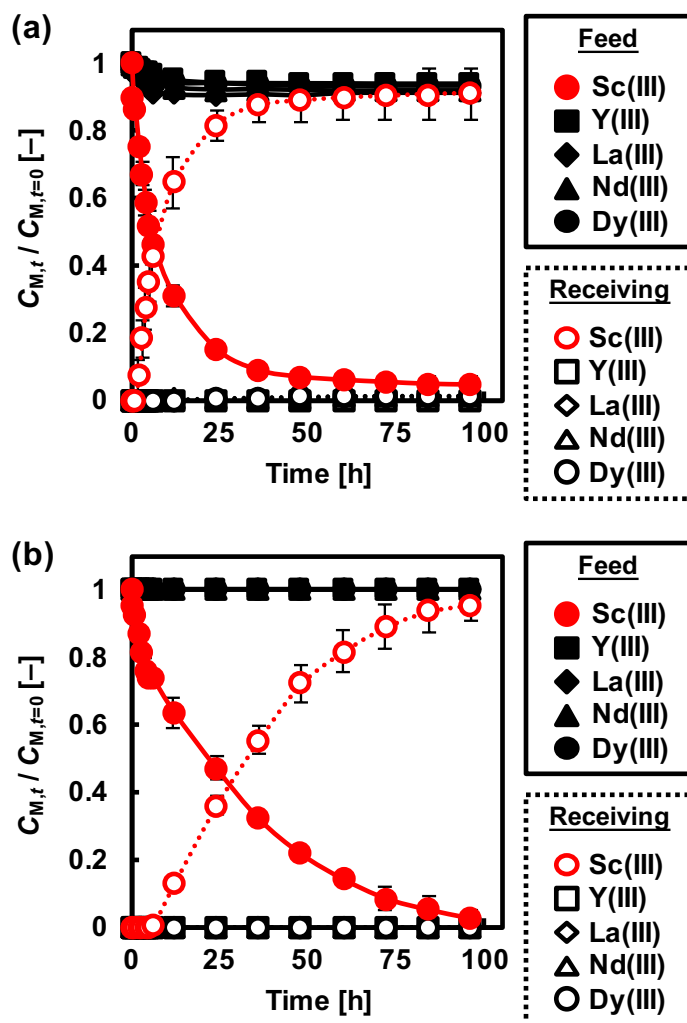


Figure 4-18. D2EHAG または D2EHAF をキャリアとした PIM による希土類金属イオンの膜透過挙動。実験条件: 供給相の体積と初期 pH – 50 mL, 3.0; 供給相の組成 – 各 0.1 mmol L^{-1} Sc(III), Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III) の 0.1 mol L^{-1} 硫酸/硫酸アンモニウム溶液; 回収相の体積と組成 – 50 mL, 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 ; PIM の組成 – (a) 40 wt% D2EHAG: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE, (b) 40 wt% D2EHAF: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE. エラーバーは標準偏差(\pm SD)を示す。

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM を用いた Sc(III) の透過の Kinetic plots を **Figure 4-19** に示す。供給相の $\ln(C_{M,t}^f / C_{M,t=0}^f)$ に対する時間のプロットの直線の傾きより得られた Sc(III) と La(III) の初期透過流束 J_0 と各金属イオンの J_0 の比を **Table 4-6** にまとめた。D2EHAF をキャリアとして導入した PIM を用いた場合、Sc(III) と La(III) の初期透過流束 J_0 の比は、 β -diketone または PC-88A と Versatic 10 の混合系を用いた場合より 2~23 倍高い値が得られた。結果より、D2EHAF をキャリアとして導入した PIM が、他の希土類金属イオンを含む水溶液から Sc(III) を選択的に分離するのに適していることを示す。

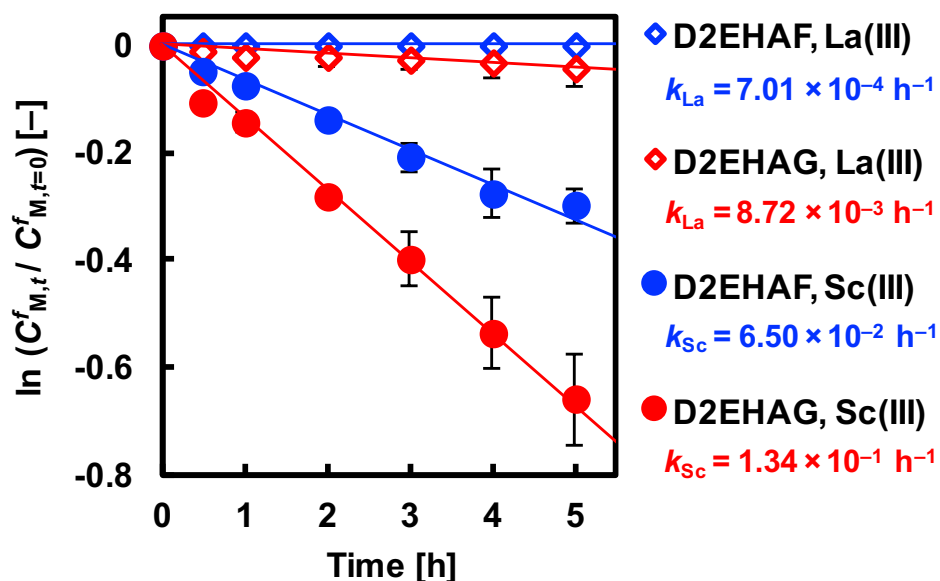


Figure 4-19. D2EHAGまたはD2EHAFをキャリアとしたPIMによるSc(III)とLa(III)の膜透過のKinetic plots. 実験条件は Figure 4-18 に示す通り。エラーバーは標準偏差(±SD)を示す。

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Table 4-6 各 PIM を透過する Sc(III)とLa(III)の初期流束の値とその比率。

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Carrier	Metal	feed solution	pH	J_0 [mol m ⁻² s ⁻¹]	$J_{0,Sc}/J_{0,La}$	Ref.
HBTA *	Sc(III)	0.1 M	6.1	6.9×10^{-7}	1.0	[49]
	La(III)	sodium acetate buffer		6.9×10^{-7}		
HTTA *	Sc(III)	0.1 M	6.1	6.1×10^{-7}	1.7	[49]
	La(III)	sodium acetate buffer		3.6×10^{-7}		
HFTA *	Sc(III)	0.1 M	6.1	5.6×10^{-7}	4.0	[49]
	La(III)	sodium acetate buffer		1.4×10^{-7}		
PC-88A & Versatic 10 **	Sc(III)	0.1 M	4.0	1.9×10^{-7}	41.3	[63]
	La(III)	HNO ₃ /NH ₄ NO ₃		4.6×10^{-9}		
D2EHAG	Sc(III)	0.1 M	3.0	3.8×10^{-7}	15.4	this study
	La(III)	H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄		2.5×10^{-8}		
D2EHAF	Sc(III)	0.1 M	3.0	1.8×10^{-7}	92.7	this study
	La(III)	H ₂ SO ₄ /(NH ₄) ₂ SO ₄		2.0×10^{-9}		

* PIM の組成: β-diketone (HBTA – benzoyltrifluoroacetone, HTTA – 2-thenoyltrifluoroacetone, HFTA – 2-furoyltrifluoroacetone) 1.5 wt%; CTA 22.9 wt%; 2NPOE 57.2 wt%; tris(2-butoxyethyl) phosphate 18.4 wt%

** PIM の組成: PC-88A 4 wt%; Versatic 10 36 wt%; CTA 20 wt%; DOP 40 wt%

さらに、供給相から回収相への Sc(III)の透過における拡散遅れ時間 t_{lag} を **Figure 4-20** の直線の x 切片から求め、**Eq. 7** を使用して Sc(III)-D2EHAG および Sc(III)-D2EHAF 錯体の膜内拡散係数 D_{eff} を算出した。結果を **Table 4-7** に示す。Sc(III)-D2EHAG 錯体の D_{eff} は Sc(III)-D2EHAF 錯体のそれよりも高く、この違いは Wilke-Chang 方程式 [74]より、キャリアの分子量の違いに起因していると考えられる。

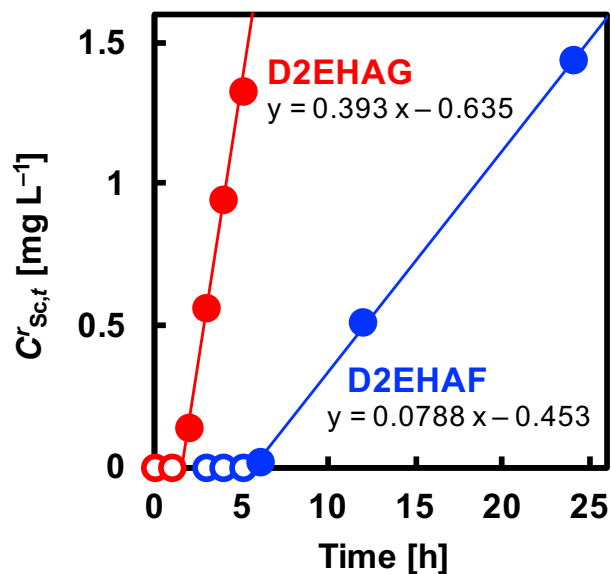


Figure 4-20. D2EHAG または D2EHAF をキャリアとした PIM による Sc(III)の膜透過における回収相の Sc(III)濃度と時間のプロット。実験条件は Figure 4-18 に示す通り。

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Table 4-7 D2EHAG または D2EHAF をキャリアとした PIM による Sc(III)の膜透過におけるラグタイムと各 PIM 中におけるキャリアと Sc(III)の錯体の有効拡散係数。

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Carrier	t_{lag} [h]	D_{eff} [m ² s ⁻¹]
D2EHAG	1.62	8.67×10^{-14}
D2EHAF	5.74	2.35×10^{-14}

4-3-4. D2EHAF をキャリアとする PIM による Sc(III)と他金属イオンの膜透過

第3章における抽出選択性の結果より、本研究で用いたアミド酸型抽出剤を用いて Sc(III)と Fe(III)を熱力学的に分離することは困難である。しかしながら、D2EHAF を使用した Sc(III)と Fe(III)の抽出および逆抽出の速度は大きく異なっていた(Figure 3-12)。複数の研究者が、Fe(III)の遅い抽出速度 [77,78]と、抽出速度の差に基づく Fe(III)と Y(III)(Sc(III)と類似の性質を持つ)の分離について報告している [79]。また、PIM を用い、 UO_2^{2+} と Fe(III)の膜透過速度の差を利用した分離についても報告されている [80]。そのため、D2EHAF を含む PIM を用いることで Fe(III)と Sc(III)を速度差分離できる可能性がある。ここでは D2EHAF を含む PIM を用いて Sc(III)と他の金属イオン(Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II))の膜輸送実験を行った。

Figure 4-21(a)は、40 wt% D2EHAF、30 wt% CTA、30 wt% 2NPOE で構成される PIM を用いて上記の金属イオンの膜透過実験の結果を示す。結果より、Sc(III)はこれらの金属の中で最も選択的かつ定量的に輸送された。Sc(III)と同様の抽出挙動を示した Fe(III)は透過速度が非常に遅く、速度差を利用した分離が可能であった。また、Sc(III)と Fe(III)以外の金属イオンはほとんど膜透過しなかった。実験開始から 96 時間後の Sc(III)と Fe(III)の回収率はそれぞれ 94%および 32%であった。各金属の透過速度定数 k は供給相の $\ln(C_{M,t}^f/C_{M,t=0}^f)$ に対する時間のプロットの直線の傾きより得た(Figure 4-21(b))。D2EHAG および D2EHAF を導入した PIM を用いた Sc(III)の透過の速度定数 k 、初期流束 J_0 および、Sc(III)と他の金属イオンの初期流束 J_0 の比、および回収率を Table 4-8 にまとめた。結果より、D2EHAF をキャリアとして導入した PIM が、他の遷移金属やアルカリ土類金属を含む水溶液から Sc(III)を選択的に分離するのに適していることを示す。

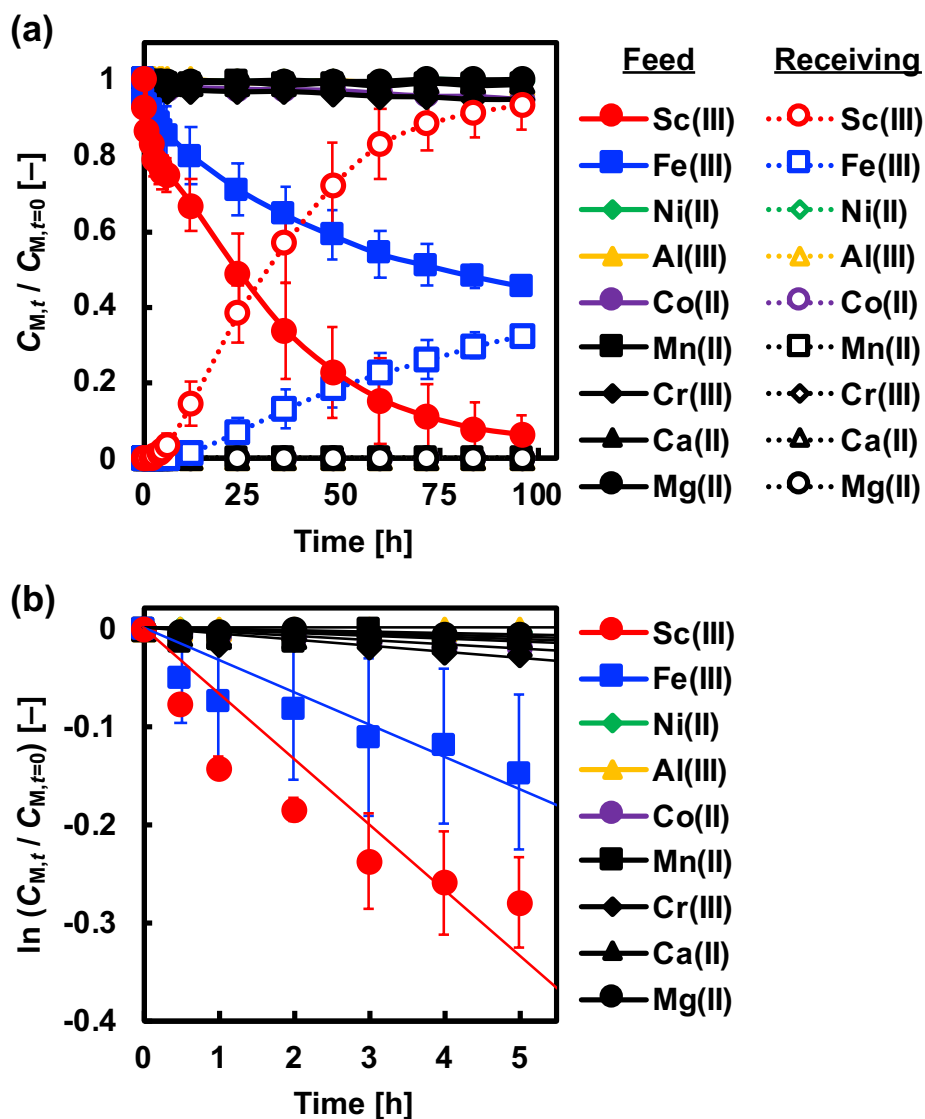


Figure 4-21. D2EHAF をキャリアとした PIM による Sc(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)の膜透過挙動. (a) 供給相と回収相中の各金属イオン濃度の変化. (b) 各金属イオンの膜透過の Kinetic plots. 実験条件: 供給相の体積と初期 pH – 50 mL, 3.0; 供給相の組成 – 各 0.1 mmol L^{-1} Sc(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)の 0.1 mol L^{-1} 硫酸/硫酸アンモニウム溶液; 回収相の体積と組成 – 50 mL, 0.5 mol L^{-1} H_2SO_4 ; PIM の組成 – 40 wt% D2EHAF: 30 wt% CTA: 30 wt% 2NPOE; PIM の膜厚 – $54 \pm 4 \text{ }\mu\text{m}$. エラーバーは標準偏差(\pm SD)を示す.

[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

Table 4-8 D2EHAF をキャリアとする PIM を透過する Sc(III)と他の金属イオンの速度定数、初期流速の値とその比率、および 96 時間後の回収率.

[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

Metal	k [h^{-1}]	J_0 [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]	$J_{0,\text{Sc}}/J_{0,\text{M}}$	RF^* [%]
Sc(III)	6.67×10^{-2}	1.9×10^{-7}	–	94
Fe(III)	3.27×10^{-2}	9.3×10^{-8}	2.04	32
Ni(II)	1.70×10^{-3}	4.8×10^{-9}	39.3	< 0.1
Al(III)	9.01×10^{-4}	2.6×10^{-9}	74.1	< 0.1
Co(II)	4.15×10^{-3}	1.2×10^{-8}	16.1	< 0.1
Mn(II)	2.90×10^{-3}	8.2×10^{-9}	23.0	< 0.1
Cr(III)	5.98×10^{-3}	1.7×10^{-8}	11.2	< 0.1
Ca(II)	2.00×10^{-3}	5.7×10^{-9}	33.3	< 0.1
Mg(II)	1.30×10^{-3}	3.7×10^{-9}	51.2	< 0.1

* Recovery factors after 96 h of transport.

複数の PIM の研究において、同じ抽出剤を PIM のキャリアとして用いた場合、溶媒抽出における抽出機構と PIM における輸送メカニズムが類似すると報告されている [54,81]。第 3 章にて決定した抽出平衡式が、対応する PIM / 溶液界面での Sc(III)の抽出と逆抽出を十分に説明できると仮定すると、D2EHAF をキャリアとして含む PIM による Sc(III)の輸送機構は **Figure 4-22** のように示される。

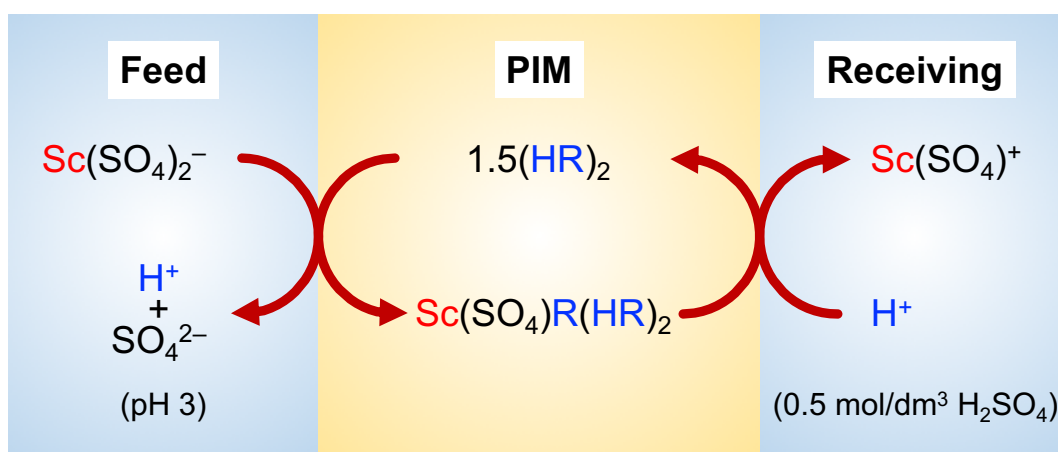


Figure 4-22. D2EHAF を含む PIM を介した Sc(III)の輸送の提案された膜透過メカニズム.

[Reprinted with permission from ACS Omega, 4, 21122–21130 (2019). Copyright 2019 American Chemical Society.]

4-3-5. 膜厚の影響

D2EHAF を導入した PIM (D2EHAF 40 wt%: CTA 30 wt%: 2NPOE 30 wt%) を用いた Sc(III) の膜透過における膜厚の影響を検討した。本研究では PIM 調製時の原料の仕込み量を 200、300、400 mg と変化させることで、膜厚 23 ± 5 、 38 ± 6 、 $54 \pm 4 \mu\text{m}$ の PIM を得た。Figure 4-23(a) に膜厚の異なる PIM を用いた Sc(III) 透過の Kinetic plots を示す。Kinetic plots の直線の傾きより得られた速度定数 k 、膜透過係数 P 、および初期流速 $J_{0,\text{Sc}}$ を Table 4-9 にまとめた。膜厚と初期流速 $J_{0,\text{Sc}}$ の逆数の関係を Figure 4-23(b) に示す。膜厚に対する Sc(III) の初期流速 $J_{0,\text{Sc}}$ の逆数のプロットは、原点を通る直線と良好な一致を示した。これは、一般的な SLM によく見られる現象であり [54]、D2EHAF を導入した PIM による Sc(III) の膜透過の律速段階は、供給相側界面での D2EHAF と Sc(III) の錯形成反応や回収相側界面での脱離反応ではなく、PIM 内での Sc(III) 錯体の拡散であることを示唆している。

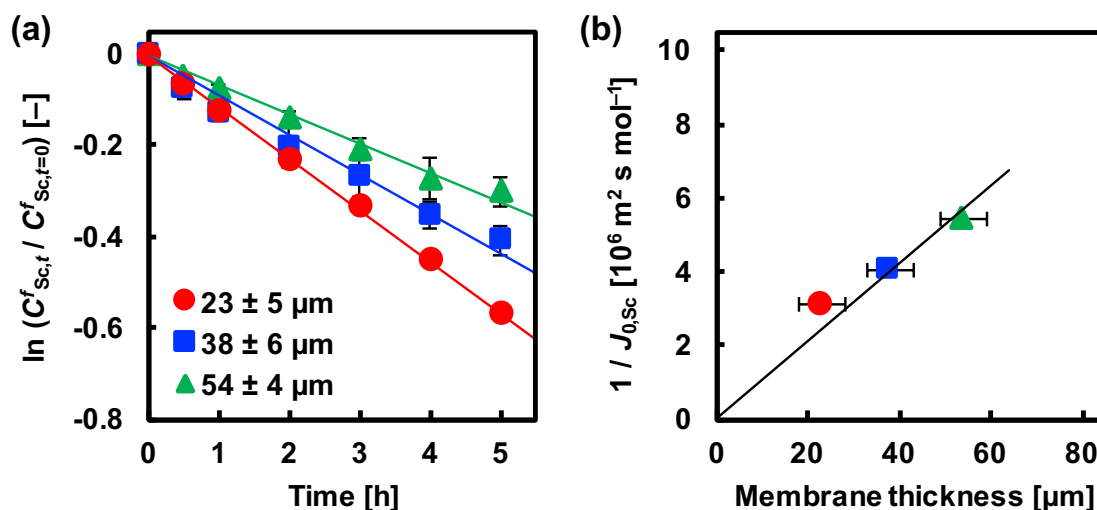


Figure 4-23. D2EHAF をキャリアとした PIM による Sc(III) の膜透過における膜厚の影響. (a) Kinetic plots. (b) 膜厚と初期流速 $J_{0,\text{Sc}}$ の逆数の関係. 実験条件は Figure 4-18 に示す通り. エラーは標準偏差 (\pm SD) を示す.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

Table 4-9 D2EHAF を含む異なる膜厚の PIM による Sc(III) の膜透過の一次速度定数 k 、膜透過係数 P 、初期流速 $J_{0,\text{Sc}}$.

[Reprinted from *Journal of Membrane Science*, **572**, W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, 291–299, Copyright (2019), with permission from Elsevier.]

L [μm]	k [h^{-1}]	P [m h^{-1}]	$J_{0,\text{Sc}}$ [$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$]
54 ± 4	0.065	6.6×10^{-3}	1.8×10^{-7}
38 ± 6	0.088	9.0×10^{-3}	2.5×10^{-7}
23 ± 5	0.113	11.5×10^{-3}	3.2×10^{-7}

4-4. 小括

本章の大部は、以下の2つの論文に掲載されている。

W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Selective membrane transport of scandium(III) across and improving stability of polymer inclusion membranes containing an amic acid-extractant carrier with improved stability, *Journal of Membrane Science*, **572**, 291–299 (2019).

W. Yoshida, F. Kubota, Y. Baba, S.D. Kolev, M. Goto, Separation and recovery of scandium from sulfate media by solvent extraction and polymer inclusion membrane with amic acid extractant/carrier, *ACS Omega*, **4**, 21122–21130 (2019).

以下に本章の要約を述べる。

Sc(III)を他金属イオンから選択的に分離するための高分子包接膜(PIM)を開発した。硫酸/硫酸アンモニウム緩衝液から Sc(III)を抽出する PIM のキャリアとして HTTA、PC-88A、D2EHAG、D2EHAF を用い、CTA ベースの PIM の性能を比較した。D2EHAG および D2EHAF をキャリアとした PIM は、HTTA または PC-88A を含む PIM と比較して、優れた Sc(III)の抽出-逆抽出挙動を示した。D2EHAF を含む PIM は、Sc(III)の5回の抽出-逆抽出サイクルで使用した場合、優れた安定性を示した。各サイクル後にわずかな膜質量損失のみが観察された。D2EHAG を含む PIM と比較して、D2EHAF の PIM の優れた安定性は、キャリアの分子構造が膜の安定性に強い影響を与え、疎水性のフェニル基をキャリア分子に導入すると安定性が大幅に向上することを示す。さらに、40% D2EHAF、30% CTA、30% 2NPOE で構成される PIM を用いて Sc(III)と他金属 (Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)) の膜透過実験を行った。その結果、pH 3 の供給相から 0.5 mol dm^{-3} 硫酸を含む回収相へ Sc(III)を定量的かつ選択的に輸送できた。Sc(III)と同様の抽出挙動を示した Fe(III)は透過速度が非常に遅く、速度差を利用した分離が可能であった。ここで、Sc(III)の初期流束($J_{0,\text{Sc}} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)は Fe(III)の初期流束($J_{0,\text{Fe}} = 9.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)より約2倍大きかった。さらに、膜透過における律速段階は膜中拡散であると示唆された。

4-5. 参考文献

- [1] L.D. Nghiem, P. Mornane, I.D. Potter, J.M. Perera, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.*, **281**, 7–41 (2006).
 - [2] M. O'Rourke, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, I.D. Potter, The extraction and transport of organic molecules using polymer inclusion membrane, *Solvent Extr. Res. Dev., Jpn.*, **16**, 1–12 (2009).
 - [3] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs), *J. Membr. Sci.*, **415/416**, 9–23 (2012).
 - [4] M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Polymer inclusion membranes (PIMs) in chemical analysis - A review, *Anal. Chim. Acta*, **987**, 1–14 (2017).
 - [5] R. Bloch, A. Finkelstein, O. Kedem, D. Vofsi, Metal-ion separation by dialysis through solvent membranes, *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **6**, 231–237 (1967).
 - [6] 松本道明, 近藤和生, 高分子溶媒膜による乳酸の分離, *ケミカルエンジニアリング*, **41**, 617–620 (1996).
 - [7] A.J. Schow, R.T. Peterson, J.D. Lamb, Polymer inclusion membranes containing macrocyclic carriers for use in cation separations, *J. Membr. Sci.*, **111**, 291–295 (1996).
 - [8] R.M. Izatt, J.D. Lamb, R.T. Hawkins, P.R. Brown, S.R. Izatt, J.J. Christensen, Selective M⁺-H⁺ coupled transport of cations through a liquid membrane by macrocyclic calixarene ligands, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1782–1785 (1983).
 - [9] L. Guo, J. Zhang, D. Zhang, Y. Liu, Y. Deng, J. Chen, Preparation of poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene)-based polymer inclusion membrane using bifunctional ionic liquid extractant for Cr(VI) transport, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 2714–2722 (2012).
 - [10] D. Wang, R.W. Cattrall, J. Li, M.I.G.S. Almeida, G.W. Stevens, S.D. Kolev, A poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVDF-HFP)-based polymer inclusion membrane (PIM) containing LIX84I for the extraction and transport of Cu(II) from its ammonium sulfate/ammonia solutions, *J. Membr. Sci.*, **542**, 272–279 (2017).
 - [11] L. Bromberg, G. Levin, O. Kedem, Transport of metals through gelled supported liquid membranes containing carrier, *J. Membr. Sci.*, **71**, 41–50 (1992).
 - [12] S.D. Kolev, G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, R. Paimin, Mathematical modelling of membrane extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.*, **137**, 261–269 (1997).
 - [13] G. Argiropoulos, R.W. Cattrall, I.C. Hamilton, S.D. Kolev, R. Paimin, The study of a membrane for extracting gold(III) from hydrochloric acid solutions, *J. Membr. Sci.*, **138**, 279–285 (1998).
 - [14] J.D. Lamb, A.Y. Nazarenko, J. Uenishi, H. Tsukube, Silver(I) ion-selective transport across polymer inclusion membranes containing new pyridino- and bipyridino-podands, *Anal. Chim. Acta*, **373**, 167–173 (1998).
 - [15] S.D. Kolev, Y. Sakai, R.W. Cattrall, R. Paimin, I.D. Potter, Theoretical and experimental study of palladium(II) extraction from hydrochloric acid solutions into Aliquat 336/PVC membranes, *Anal. Chim. Acta*, **413**, 241–246 (2000).
-

-
- [16] J.S. Kim, S.H. Yu, M.H. Cho, O.J. Shon, J.A. Rim, S.H. Yang, J.K. Lee, S.J. Lee, Calix[4]azacrown ethers in polymeric CTA membrane, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 519–522 (2001).
- [17] J.S. Kim, S.K. Kim, M.H. Cho, S.H. Lee, J.Y. Kim, S.G. Kwon, E.H. Lee, Permeation of silver ion through polymeric CTA membrane containing acyclic polyether bearing amide and amine end-group, *Bull. Korean Chem. Soc.*, **22**, 1076–1080 (2001).
- [18] Y. Baba, K. Hoaki, J.M. Perera, G.W. Stevens, T.J. Cardwell, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Separation of palladium(II) from copper(II) acidic solutions using PVC membranes containing D2EHPA, *Chim. Anal.*, **54**, 69–72 (2001).
- [19] J. Kim, T.-H. Ahn, M. Lee, A.J. Leong, L.F. Lindoy, B.R. Rumbel, B.W. Skelton, T. Strixner, G. Wei, A.H. White, Metal ion recognition. The interaction of cobalt(ii), nickel(ii), copper(ii), zinc(ii), cadmium(ii), silver(i) and lead(ii) with N-benzylated macrocycles incorporating O₂N₂-, O₃N₂- and O₂N₃-donor sets, *Dalton Trans.*, 3993–3998 (2002).
- [20] A. Gherrou, H. Kerdjoudj, R. Molinari, P. Seta, E. Drioli, Fixed sites plasticized cellulose triacetate membranes containing crown ethers for silver(I), copper(II) and gold(III) ions transport, *J. Memb. Sci.*, **228**, 149–157 (2004).
- [21] O. Arous, H. Kerdjoudj, P. Seta, Comparison of carrier-facilitated silver (i) and copper (ii) ions transport mechanisms in a supported liquid membrane and in a plasticized cellulose triacetate membrane, *J. Memb. Sci.*, **241**, 177–185 (2004).
- [22] C. Fontàs, R. Tayeb, S. Tingry, M. Hidalgo, P. Seta, Transport of platinum(IV) through supported liquid membrane (SLM) and polymeric plasticized membrane (PPM), *J. Memb. Sci.*, **263**, 96–102 (2005).
- [23] M.E. Núñez, E.R. de San Miguel, F. Mercader-Trejo, J.C. Aguilar, J. de Gyves, Gold(III) transport through polymer inclusion membranes: Efficiency factors and pertraction mechanism using Kelex 100 as carrier, *Sep. Purif. Technol.*, **51**, 57–63 (2006).
- [24] E.R. de San Miguel, A.V. Garduño-García, J.C. Aguilar, J. de Gyves, Gold(III) transport through polymer inclusion membranes: Efficiency factors and pertraction mechanism using Kelex 100 as carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 2861–2869 (2007).
- [25] C. Fontàs, E. Anticó, F. Vocanson, R. Lamartine, P. Seta, Efficient thiacalix[4]arenes for the extraction and separation of Au(III), Pd(II) and Pt(IV) metal ions from acidic media incorporated in membranes and solid phases, *Sep. Purif. Technol.*, **54**, 322–328 (2007).
- [26] C. Fontàs, R. Tayeb, M. Dhahbi, E. Gaudichet, F. ThomINETTE, P. Roy, K. Steenkeste, M. Fontaine-Aupart, S. Tingry, E. Tronel-Peyroz, P. Seta, Polymer inclusion membranes: The concept of fixed sites membrane revised, *J. Memb. Sci.*, **290**, 62–72 (2007).
- [27] A. Nezhadali, M. Akbarpour, Selective transport of silver(I) ion through polymer membranes containing thioether donor macrocycles as carriers, *E-Journal Chem.*, **5**, 271–274 (2008).
- [28] S.K.A. Kumar, S. Manjusha, Dual behavior of thiuram sulphide: Highly selective transport and ion-selective electrode for Ag(I) ions under two different conditions, *J. Memb. Sci.*, **350**, 161–171 (2010).
- [29] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, M. Ashokkumar, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, The use of sonication to increase extraction rate in polymer inclusion membranes. An application to the extraction of gold(III), *J. Memb. Sci.*, **365**, 242–247 (2010).
-

-
- [30] O. Arous, M. Amara, H. Kerdjoudj, Selective transport of metal ions using polymer inclusion membranes containing crown ethers and cryptands, *Arabian J. Sci. Eng. Sect. B: Eng.*, **35**, 79–93 (2010).
- [31] B. Pospiech, Separation of silver(I) and copper(II) from aqueous solutions by transport through polymer inclusion membranes with Cyanex 471X, *Sep. Sci. Technol.*, **47**, 1413–1419 (2012).
- [32] A. Nowik-Zajac, C. Kozłowski, A. Trochimczuk, Selective transport of Ag^+ and Cu^{2+} across plasticized membranes with calix[4]pyrrole[2]thiophene, *Desalination*, **294**, 25–29 (2012).
- [33] M. Kolodziejska, C. Kozłowski, J. Kozłowska, M. Ulewicz, Selective removal of Ag(I) and Cu(II) by plasticizer membranes with *N*-(diethylthiophosphoryl)-aza[18]crown-6 as a carrier, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, **50**, 237–247 (2014).
- [34] M.E.N. Gaytán, E.R. de San Miguel Guerrero, J. de Gyves Marciniak, Polymer inclusion membranes composed of long alkyl chain alcohols for clean gold (III) recovery, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **89**, 825–834 (2014).
- [35] B. Pospiech, Highly efficient facilitated membrane transport of palladium(II) ions from hydrochloric acid solutions through plasticizer membranes with Cyanex 471X, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, **51**, 281–291 (2015).
- [36] M. Regel-Rosocka, M. Rzelewska, M. Baczynska, M. Janus, M. Wisniewski, Removal of palladium(II) from aqueous chloride solutions with Cyphos phosphonium ionic liquids as metal ion carriers for liquid-liquid extraction and transport across polymer inclusion membranes, *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, **51**, 621–631 (2015).
- [37] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions with a PVC-based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos[®] IL 104, *Membranes*, **5**, 903–914 (2015).
- [38] I.I. Nasser, F.I.E.H. Amor, L. Donato, C. Algieri, A. Garofalo, E. Drioli, C. Ahmed, Removal and recovery of $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ from synthetic electroplating baths by polymer inclusion membrane containing Aliquat 336 as a carrier, *Chem. Eng. J.*, **295**, 207–217 (2016).
- [39] Y.Y.N. Bonggotgetsakul, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Recovery of gold from aqua regia digested electronic scrap using a poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) (PVDF-HFP) based polymer inclusion membrane (PIM) containing Cyphos[®] IL 104, *J. Memb. Sci.*, **514**, 274–281 (2016).
- [40] I. Zawierucha, M. Kolodziejska, J. Kozłowska, C. Kozłowski, Removal of gold(III) from hydrochloric acid solutions using *N*-(diethylthiophosphoryl)-aza[18]crown-6 immobilized into membranes and Amberlite XAD-4 resin, *Sep. Sci. Technol.*, **51**, 2657–2666 (2016).
- [41] M. Kołodziejska, J. Kozłowska, C. Kozłowski, Separation of silver(I) and copper(II) by polymer inclusion membranes with aza [18] crown-6 derivatives as ion carriers, *Desalin. Water Treat.*, **64**, 432–436 (2017).
- [42] L. Mora-Tamez, V. Esquivel-Peña, A.L. Ocampo, E. Rodríguez de San Miguel, D. Grande, J. de Gyves, Simultaneous Au(III) extraction and in-situ formation of polymeric membrane-supported gold nanoparticles: a sustainable process with application in catalysis, *ChemSusChem*, **10**, 1482–1493 (2017).
- [43] B. Pospiech, Facilitated transport of palladium(II) across polymer inclusion membrane with ammonium ionic liquid as effective carrier, *Chem. Pap.*, **72**, 301–308 (2018).
-

-
- [44] C. Kozłowski, J. Kozłowska, M. Kolodziejka, I. Zawierucha, Effective and selective Au(III) transport across plasticized membrane with resorcinarene derivatives, *Desalin. Water Treat.*, **128**, 39–44 (2018).
- [45] F. Kubota, R. Kono, W. Yoshida, M. Sharaf, S.D. Kolev, M. Goto, Recovery of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent extraction and polymer inclusion membrane (PIM) based separation using an amic acid extractant, *Sep. Purif. Technol.*, **214**, 156–161 (2019).
- [46] Z. Wang, Y. Sun, N. Tang, C. Miao, Y. Wang, L. Tang, S. Wang, X. Yang, Simultaneous extraction and recovery of gold(I) from alkaline solutions using an environmentally benign polymer inclusion membrane with ionic liquid as the carrier, *Sep. Sci. Technol.*, **222**, 136–144 (2019).
- [47] A. Nowik-Zajac, I. Zawierucha, C. Kozłowski, Selective removal of silver(I) using polymer inclusion membranes containing calixpyrroles, *RSC Adv.*, **9**, 31122–31132 (2019).
- [48] A.T.N. Fajar, F. Kubota, M.L. Firmansyah, M. Goto, Separation of palladium(II) and rhodium(III) using a polymer inclusion membrane containing a phosphonium-based ionic liquid carrier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **58**, 22334–22342 (2020).
- [49] M. Sugiura, M. Kikkawa, S. Urita, Carrier-mediated transport of rare earth ions through cellulose triacetate membranes, *J. Membr. Sci.*, **42**, 47–55 (1989).
- [50] M. Sugiura, Transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes containing hinokitiol and flavonol as carriers, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1189–1199 (1990).
- [51] M. Sugiura, Effect of polyoxyethylene *n*-alkyl ethers on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 269–276 (1992).
- [52] M. Sugiura, Effect of quaternary ammonium salts on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 1453–1463 (1993).
- [53] M. Sugiura, H. Hirata, Effect of phospholipids on carrier-mediated transport of lanthanide ions through cellulose triacetate membranes, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 1933–1937 (1993).
- [54] S.P. Kusumocahyo, T. Kanamori, K. Sumaru, S. Aomatsu, H. Matsuyama, M. Teramoto, T. Shinbo, Development of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate: carrier-mediated transport of cerium(III), *J. Membr. Sci.*, **244**, 251–257 (2004).
- [55] K. Hiratani, S.P. Kusumocahyo, N. Kameta, K. Sugaya, T. Shinbo, T. Kanamori, Synthesis of noncyclic carriers for cerium ion transport through polymer inclusion membrane, *Chem. Lett.*, **34**, 1636–1637 (2005).
- [56] S.P. Kusumocahyo, K. Sumaru, T. Iwatsubo, T. Shinbo, T. Kanamori, H. Matsuyama, M. Teramoto, Quantitative analysis of transport process of cerium(III) ion through polymer inclusion membrane containing *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as carrier, *J. Membr. Sci.*, **280**, 73–81 (2006).
- [57] S.P. Kusumocahyo, T. Kanamori, T. Iwatsubo, K. Sumaru, T. Shinbo, H. Matsuyama, M. Teramoto, Modification of preparation method for polymer inclusion membrane (PIM) to produce hollow fiber PIM, *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 4372–4377 (2006).
- [58] S.A. Ansari, P.K. Mohapatra, V.K. Manchanda, Cation transport across plasticized polymeric membranes containing *N,N,N',N'*-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) as the carrier, *Desalination*, **262**, 196–201 (2010).
-

-
- [59] A. Bhattacharyya, P.K. Mohapatra, P.A. Hassan, V.K. Manchanda, Studies on the selective Am³⁺ transport, irradiation stability and surface morphology of polymer inclusion membranes containing Cyanex-301 as carrier extractant, *J. Hazard. Mater.*, **192**, 116–123 (2011).
- [60] L. Chen, J. Chen, Asymmetric membrane containing ionic liquid [A336][P507] for the preconcentration and separation of heavy rare earth lutetium, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 2644–2650 (2016).
- [61] P. Zaheri, H. Ghassabzadeh, Preparation of polymer inclusion membrane including mixture of D2EHPA and Cyanex272 for the extraction of Eu from nitrate media, *Chem. Pap.*, **71**, 1623–1631 (2017).
- [62] C.F. Croft, M.I.G.S. Almeida, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Separation of lanthanum(III), gadolinium(III) and ytterbium(III) from sulfuric acid solutions by using a polymer inclusion membrane, *J. Membr. Sci.*, **545**, 259–265 (2018).
- [63] M. Sharaf, W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, A polymer inclusion membrane composed of the binary carrier PC-88A and Versatic 10 for the selective separation and recovery of Sc, *RSC Adv.*, **8**, 8631–8637 (2018).
- [64] L. Chen, J. Chen, H. Li, M. Yang, D. Zou, Y. Deng, Y. Liu, Applying basic research on a dialkylphosphoric acid based task-specific ionic liquid for the solvent extraction and membrane separation of yttrium, *Sep. Purif. Technol.*, **207**, 179–186 (2018).
- [65] A. Makowka, B. Pospiech, Studies on extraction and permeation of lanthanum(III) and cerium(III) using cyphos IL 104 as extractant and ion carrier, *Sep. Sci. Technol.*, (2019). DOI: 10.1080/01496395.2019.1584635
- [66] A. Makowka, B. Pospiech, Synthesis of polymer inclusion membranes based on cellulose triacetate for recovery of lanthanum(III) from aqueous solutions, *AUTEX Res. J.*, **19**, 288–292 (2019).
- [67] L. Chen, J. Chen, H. Li, M. Yang, D. Zou, Y. Deng, Y. Liu, A polymer inclusion membrane functionalized by di(2-ethylhexyl) phosphinic acid with hierarchically ordered porous structure for lutetium(III) transport, *J. Membr. Sci.*, **593**, 117458 (2020).
- [68] Y. Cho, C. Xu, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, A polymer inclusion membrane for extracting thiocyanate from weakly alkaline solutions, *J. Membr. Sci.*, **367**, 85–90 (2011).
- [69] S. Kagaya, Y. Ryokan, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Stability studies of poly(vinyl chloride)-based polymer inclusion membranes containing Aliquat 336 as a carrier, *Sep. Purif. Technol.*, **101**, 69–75 (2012).
- [70] Y. O'Bryan, Y.B. Truong, R.W. Cattrall, I.L. Kyratzis, S.D. Kolev, A new generation of highly stable and permeable polymer inclusion membranes (PIMs) with their carrier immobilized in a crosslinked semi-interpenetrating polymer network. Application to the transport of thiocyanate, *J. Membr. Sci.*, **529**, 55–62 (2017).
- [71] G.R. Garbarini, R.F. Eaton, T.K. Kwei, A.V. Tobolsb, Diffusion and reverse osmosis through polymer membranes, *J. Chem. Educ.*, **48**, 226–230 (1971).
- [72] M. Atanassova, I. Billard, Determination of pK_{aIL} values of three chelating extractants in ILs: consequences for the extraction of 4f elements, *J. Solution Chem.*, **44**, 606–620 (2015).
- [73] X. Shan, W. Qin, Z. Zhou, Y. Dai, Prediction of pK_a values of extractant using novel quantitative
-

-
- structure–property relationship models, *J. Chem. Eng. Data*, **53**, 331–334 (2008).
- [74] Y. Baba, F. Kubota, M. Goto, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Separation of cobalt(II) from manganese(II) using a polymer inclusion membrane with *N*-[*N,N*-di(2-ethylhexyl)aminocarbonylmethyl]glycine (D2EHAG) as the extractant/carrier, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **91**, 1320–1326 (2016).
- [75] A. Kaya, C. Onac, H.K. Alpoğuz, S. Agarwal, V.K. Gupta, N. Atar, A. Yilmaz, Reduced graphene oxide based a novel polymer inclusion membrane: Transport studies of Cr(VI), *J. Mol. Liq.*, **219**, 1124–1130 (2016).
- [76] C.R. Wilke, P. Chang, Correlation of diffusion coefficients in dilute solutions, *AIChE J.*, **1**, 264–270 (1955).
- [77] J.W. Roddy, C.F. Coleman, S. Arai, Mechanism of the slow extraction of iron(III) from acid perchlorate solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in *n*-octane, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 1099–1118 (1971).
- [78] H. Matsuyama, Y. Miyake, Y. Izumo, M. Teramoto, Kinetics and mechanism of metal extraction with acidic organophosphorus extractants (II): Extraction mechanism of Fe(III) with di(2-ethylhexyl) phosphoric acid. *Hydrometallurgy*, **24**, 37–51 (1990).
- [79] M. Nakase, Y. Matsuzawa, K. Takeshita, Unique separation based on extraction kinetics using a liquid-liquid countercurrent centrifugal contactor with Taylor vortices, *Proc. Int. Solvent Extr. Conf.*, **21**, 187–193 (2017).
- [80] A.M. St John, R.W. Cattrall, S.D. Kolev, Transport and separation of uranium(VI) by a polymer inclusion membrane based on di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid, *J. Memb. Sci.*, **409–410**, 242–250 (2012).
- [81] T. Tasaki, T. Oshima, Y. Baba, Extraction equilibrium and membrane transport of copper(II) with new *N*-6-(*t*-dodecylamido)-2-pyridinecarboxylic acid in polymer inclusion membrane, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 5715–5722 (2007).
-

第5章 結論

混合物の中から目的物質を分離する技術は、社会的・産業的要請が高く、古くから数多くの研究がなされている。溶媒抽出法や膜分離法は代表的な分離技術の1つであり、その汎用性と比較的容易な操作性から工業的にも幅広く利用されている。本研究では、希少金属の安定確保に向けて重要な溶媒抽出法における、特異的な選択性を有する新規抽出剤の開発とその抽出能・金属選択性の評価を行った。工業用抽出剤やイオン液体、新規開発中の三座配位子型抽出剤など、性質の異なる複数の抽出剤を用いて、希少金属と不純物金属を高効率に分離する新たなシステムの開発について検討した。本章では、これまでの各章において得られた知見をまとめ、総括する。

第1章では、本研究のターゲットである希少金属について紹介し、金属の分離回収技術、本研究の基礎となる溶媒抽出法、および抽出剤開発の歴史と近年の展開について述べた。

第2章では、これまで開発されてきたアミド含有抽出剤、およびホスホニウム型イオン液体の分子設計を参考にし、アミド基および塩化物イオンを含有する一連の新規ホスホニウム型イオン液体を合成し、非常に困難な Rh(III)の抽出に応用した。合成した新規イオン液体による塩酸溶液からの Rh(III)抽出特性を、市販のイオン液体である $[P_{66614}][Cl]$ と比較し、アミド基の効果を検討した。アミド基を導入した新規ホスホニウム型イオン液体は、 $[3^{\circ}C_1P_{888}][Cl]$ と $[3^{\circ}C_1P_{444}][Cl]$ を除いて、アミド基を有さない $[P_{66614}][Cl]$ よりも高い抽出率を示した。特にホスホニウムと3級アミドをエチレン基で繋いでいる $[3^{\circ}C_2P_{444}][Cl]$ が最も高い抽出率を示した。1.0 mol dm⁻³ 塩酸溶液からの Rh(III)の抽出率は、0.2 mol dm⁻³ の $[3^{\circ}C_2P_{444}][Cl]$ を用いた場合、90%以上である。また、0.5 mol dm⁻³ の $[3^{\circ}C_2P_{444}][Cl]$ を用いることで、ほぼ定量的な Rh(III)の抽出に成功した（抽出率 98%、分配比 44）。 $[3^{\circ}C_2P_{444}][Cl]$ による Rh(III)の抽出率は水相中の塩酸濃度の増加とともに減少する傾向にあり、高濃度の塩酸溶液と接触させることで抽出した Rh(III)の逆抽出が可能であると考えられる。また、スロー解析の結果、イオン液体濃度依存性のプロットの直線の傾きは約 1.5 であり、Rh(III) 1分子あたりの抽出に 1.5 分子の $[3^{\circ}C_2P_{444}][Cl]$ が関与していることが示唆された。

第3章では、近年優れた抽出特性が報告されたアミド酸型抽出剤 D2EHAG の分子骨格を基に、フェニル基を導入した新規アミド酸型抽出剤 D2EHAF の合成を行った。開発した D2EHAF はカルボキシ基の近傍に電子求引性のフェニル基を有するため、D2EHAG と比較して酸解離定数 pK_a が低下した。また D2EHAG と D2EHAF が無極性溶媒中で二量体を形成することを、¹H-NMR 測定により明らかにした。開発した D2EHAF と従来のアミド酸型抽出剤 D2EHAG、D2EHAS の Sc(III)に対する抽出・逆抽出性能を工業用抽出剤の D2EHFA、Versatic 10、TOPO と比較した。Sc(III)は D2EHAG または D2EHAF の *n*-dodecane 溶液を使用して 0.1 mol dm⁻³ 硫酸塩溶液(pH > 2)から定量的に抽出され、0.5 mol dm⁻³ 硫酸溶液を使用して抽出相から容易に逆抽出された。また、D2EHAG および D2EHAF による Sc(III)の抽

出機構を明らかにするため、各種スロープ解析、ローディング試験および Job's 法による解析を行った。結果より、どちらの抽出剤を用いた場合も、Sc(III)と抽出剤(HR)が以下に示す抽出平衡式で 1:3 の抽出錯体を形成していることを明らかにした。また、実鉱石からの Sc の回収を想定し、他の遷移金属やアルカリ土類金属 (Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)) を含む硫酸溶液からの Sc(III)の選択的抽出分離を検討した。D2EHAG および D2EHAF は高酸性条件下($0 < \text{pH} \leq 3$)で Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)と比較して Sc(III)を優先的に抽出し、効率的に Sc(III)を分離可能であった。また、どちらの抽出剤を用いた場合も Sc(III)と Fe(III)の抽出挙動が同様であり、それらの抽出分離は困難であったが、D2EHAF を用いた場合、Fe(III)の抽出および逆抽出速度が Sc(III)と比較して遅く、これらの金属の速度差による分離の可能性が示唆された。

第4章では、Sc(III)を他金属イオンから選択的に分離するための高分子包接膜(PIM)を開発した。硫酸/硫酸アンモニウム緩衝液から Sc(III)を抽出する PIM のキャリアとして HTTA、PC-88A、D2EHAG、D2EHAF を使い、CTA ベースの PIM の性能を比較した。D2EHAG および D2EHAF をキャリアとした PIM は、HTTA または PC-88A を含む PIM と比較して、優れた Sc(III)の抽出-逆抽出挙動を示した。D2EHAF を含む PIM は、Sc(III)の 5 回の抽出-逆抽出サイクルで使用した場合、優れた安定性を示した。各サイクル後にわずかな膜質量損失のみが観察された。D2EHAG を含む PIM と比較して、D2EHAF の PIM の優れた安定性は、キャリアの分子構造が膜の安定性に強い影響を与え、疎水性のフェニル基をキャリア分子に導入すると安定性が大幅に向上することを示す。さらに、40% D2EHAF、30% CTA、30% 2NPOE で構成される PIM を用いて Sc(III)と他金属 (Y(III), La(III), Nd(III), Dy(III), Fe(III), Ni(II), Al(III), Co(II), Mn(II), Cr(III), Ca(II), Mg(II)) の膜透過実験を行った。その結果、pH 3 の供給相から 0.5 mol dm^{-3} 硫酸を含む回収相へ Sc(III)を定量的かつ選択的に輸送できた。Sc(III)と同様の抽出挙動を示した Fe(III)は透過速度が非常に遅く、速度差を利用した分離が可能であった。ここで、Sc(III)の初期流束($J_{0,\text{Sc}} = 1.9 \times 10^{-7} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)は Fe(III)の初期流束($J_{0,\text{Fe}} = 9.3 \times 10^{-8} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$)より約 2 倍大きかった。さらに、膜透過における律速段階は膜中拡散であると示唆された。

金属の分離に関する研究の分野は歴史が古いとはいえ、これまで困難とされ先送りにされてきた課題や未解明の科学が旧態依然として多く残っている。今後の世界人口は 100 億人を超えるとも予測されており、このような人口爆発も踏まえると、金属の分離技術が重要であり続けることは間違いない。長年知見が深まり、蓄積された溶媒抽出の研究とそれらを活かして行った本研究や、現在世界中で行なわれている研究が、資源環境問題が叫ばれる現代および次世代において、問題の解決の一端を担うことを願って、本論文の結びとする。

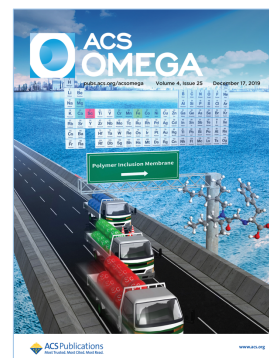
白紙

業績リスト

筆者が九州大学大学院 博士課程在籍中(2015年4月～2020年1月)にあげた主要な業績は以下の通りである。

< 学術雑誌等に発表した論文または著書(全て査読あり) >

1. **W. Yoshida**, T. Oshima, Y. Baba, M. Goto, Cu(II)-imprinted chitosan derivative containing carboxyl groups for the selective removal of Cu(II) from aqueous solution, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **49**, 630–634 (2016).
2. Z. Zhao, Y. Baba, **W. Yoshida**, F. Kubota, M. Goto, Development of novel adsorbent bearing aminocarbonylmethylglycine and its application to scandium separation, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **91**, 2779–2784 (2016).
3. F. Kubota, E. Shigyo, **W. Yoshida**, M. Goto, Extraction and separation of Pt and Pd by an imidazolium-based ionic liquid combined with phosphonium chloride, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, **24**, 97–104 (2017).
4. **W. Yoshida**, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction and stripping behavior of platinum group metals using an amic-acid-type extractant, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **50**, 521–526 (2017).
5. M. Sharaf, **W. Yoshida**, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, A polymer inclusion membrane composed of the binary carrier PC-88A and Versatic 10 for the selective separation and recovery of Sc, *RSC Advances*, **8**, 8631–8637 (2018).
6. M. Sharaf, **W. Yoshida**, F. Kubota, M. Goto, Selective extraction of scandium by a long alkyl chain carboxylic acid/organophosphonic ester binary extractant, *Solvent Extraction and Ion Exchange*, **36**, 647–657 (2018).
7. F. Kubota, R. Kono, **W. Yoshida**, M. Sharaf, S.D. Kolev, M. Goto, Recovery of gold ions from discarded mobile phone leachate by solvent extraction and polymer inclusion membrane (PIM) based separation using an amic acid extractant, *Separation and Purification Technology*, **214**, 156–161 (2019).
8. M. Sharaf, **W. Yoshida**, F. Kubota, M. Goto, A novel binary-extractant-impregnated resin for selective recovery of scandium, *Journal of Chemical Engineering of Japan*, **52**, 49–55 (2019).
9. **W. Yoshida**, F. Kubota, R. Kono, M. Goto, Selective separation and recovery of Pt(IV) from Pd(II) through a imidazolium-ionic-liquid-based supported liquid membrane, *Analytical Sciences*, **35**, 343–346 (2019).
10. **W. Yoshida**, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Selective transport of scandium(III) across polymer inclusion membranes with improved stability which contain an amic acid carrier, *Journal of Membrane Science*, **572**, 291–299 (2019).
11. M.L. Firmansyah, F. Kubota, **W. Yoshida**, M. Goto, Application of a novel phosphonium-based ionic liquid to the separation of platinum group metals from automobile catalyst leach liquor, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **58**, 3845–3852 (2019).
12. **W. Yoshida**, F. Kubota, Y. Baba, S.D. Kolev, M. Goto, Separation and recovery of scandium from sulfate media by solvent extraction and polymer inclusion membranes with amic acid extractants, *ACS Omega*, **4**, 21122–21130 (2019).
(Cover 採用 (右図))



< 学術雑誌等または商業誌における解説、総説 >

1. 後藤雅宏, **吉田航**, 久保田富生子, 海底資源からのレアメタル回収のための新規抽出剤の開発, *日本海水学会誌*, **70**, 358–363 (2016).
2. 後藤雅宏, **吉田航**, レアメタルの高度分離技術, *化学工業*, **68**, 346–351 (2017).

-
3. 後藤雅宏, 吉田航, レアメタルリサイクルのための最新溶媒抽出技術の開発～アカデミアの立場から～, *化学工学*, **82**, 424–427 (2018).
 4. 吉田航, 花田隆文, 後藤雅宏, 高分子包含膜(PIM)を用いた貴金属の高効率分離技術の開発, *分離技術*, **49**, 154–162 (2019).
 5. M.L. Firmansyah, W. Yoshida, T. Hanada, M. Goto, Application of ionic liquids in solvent extraction of platinum group metals, *Solvent Extraction Research and Development, Japan*, in press.

<国際学会発表等(筆頭演者のみ)>

1. W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction of precious metals using novel amic acid-type extractant, 3rd International Symposium on Host Compounds for Separation and Functionality in Saga, P-07, Saga, Japan, July 2015, poster presentation. (Poster Award)
 2. W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Extraction performance of novel amino acid derivative extractant for precious metal ions, 2015 Taiwan/Korea/Japan Joint Meeting on Chemical Engineering, P1-030, Kaohsiung, Taiwan, November 2015, poster presentation.
 3. W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of new extractant applicable to industrial solvent extraction for the recovery of precious metals, The 28th International Symposium on Chemical Engineering, OF-03, Jeju, Korea, December 2015, oral presentation.
 4. W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, N. Kamiya, M. Goto, Development of polymer inclusion membranes containing an amid acid-type carrier for platinum group metal separation, The 29th International Symposium on Chemical Engineering, PF17, Miyazaki, Japan, December 2016, poster presentation.
 5. W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Selective membrane transport of rare earth ions by a polymer inclusion membrane, The 17th Congress of the Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering, SEP1-O II-4, Hong Kong, China, August 2017, oral presentation.
 6. W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Separation of scandium(III) from lanthanides using a polymer inclusion membrane containing an amic acid-extractant carrier, The 21st International Solvent Extraction Conference, P106, Miyazaki, Japan, November 2017, poster presentation. (Best Poster Award)
 7. W. Yoshida, Y. Baba, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Membrane transport of critical metal ions and stability studies of polymer inclusion membranes, The 30th International Symposium on Chemical Engineering, SEP-O08, Daejeon, Korea, December 2017, oral presentation.
 8. W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Extraction equilibria of scandium(III) with the amic acid-type extractants and application to a polymer inclusion membrane, 7th International Conference on Ion Exchange, SE-6P, Yogyakarta, Indonesia, September 2018, poster presentation. (First Winner of Poster Competition)
 9. W. Yoshida, F. Kubota, S.D. Kolev, M. Goto, Separation of critical metal ions from iron(III) using a polymer inclusion membrane containing an amic acid carrier and quinone, The 31th International Symposium on Chemical Engineering, PF03, Chiang Mai, Thailand, December 2018, poster presentation.
 10. W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Development of membrane separation system for platinum group metals based on conventional and novel ionic liquids, The 12th conference of the Aseanian Membrane Society, P1-106, Jeju, Korea, July 2019, poster presentation.
 11. W. Yoshida, F. Kubota, M. Goto, Extraction of rhodium(III) from hydrochloric acid solution with novel monoamide-containing phosphonium-based ionic liquid, The 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress, PJ385, Sapporo, Japan, September 2019, poster presentation.
-

<国内学会発表等(筆頭演者のみ)>

1. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, 新規アミド酸型抽出剤を用いた貴金属抽出能の評価, 第26回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会, 23, 佐賀, 2015年7月, ポスター発表.
 2. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, 新規アミド酸型抽出剤による貴金属の抽出特性, 化学工学会第47回秋季大会, ZC2P11, 北海道, 2015年9月, ポスター発表.
 3. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, グリシンを官能基に導入したアミド酸型抽出剤による白金族の抽出および逆抽出挙動, 2015年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, SP-16, 石川, 2015年10月, ポスター発表. (優秀ポスター賞)
 4. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, アミノ酸とアルキルアミドを有する新規抽出剤の開発と白金族金属の分離回収への応用, 分離技術会年会 2016, S4-P10, 千葉, 2016年5月, ポスター発表.
 5. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, レアメタル高選択的抽出系を包含した高分子膜の開発とその分離回収への応用, 化学工学会第48回秋季大会, IP253, 徳島, 2016年9月, ポスター発表.
 6. **吉田航**, 執行英子, 久保田富生子, 後藤雅宏, 松岡いつみ, 小林宙, 浅野聡, 協同抽出系を利用したスカンジウムの選択的抽出分離, 第35回溶媒抽出討論会, SP-09, 茨城, 2016年11月, ポスター発表.
 7. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, 神谷典穂, 後藤雅宏, アミド酸型抽出剤を用いた硝酸溶液からの白金族の抽出特性と高分子包接膜への応用, 化学工学会第82回年会, PD367, 東京, 2017年3月, ポスター発表.
 8. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, 高分子包接膜を用いたレアメタルイオンの膜透過と膜安定性の向上, 化学工学会東京大会 2017, A106, 東京, 2017年8月, 口頭発表. (学生特別賞)
 9. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, スカンジウム高選択的抽出系を包含した高分子膜の開発と膜安定性の評価, 化学工学会第49回秋季大会, BE215, 愛知, 2017年9月, 口頭発表.
 10. **吉田航**, 馬場雄三, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, 膜安定性の向上を指向した新規キャリアの合成とスカンジウムの選択的膜透過, 膜シンポジウム 2017, 205, 富山, 2017年11月, 口頭発表.
 11. **吉田航**, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, アミド酸型キャリア包接高分子膜によるスカンジウムの膜分離と膜透過機構の解析, 化学工学会第83回年会, J320, 大阪, 2018年3月, 口頭発表.
 12. **吉田航**, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, 高分子包接膜によるレアメタルイオンの膜透過および輸送メカニズムの解析, 日本膜学会第40年会, P-32S, 東京, 2018年5月, ポスター発表. (学生賞)
 13. **吉田航**, 河野里穂, 久保田富生子, 後藤雅宏, イミダゾリウム型イオン液体を含浸させた支持液膜による白金の選択的膜透過分離, 分離技術会年会 2018, S7-2, 千葉, 2018年5月, 口頭発表.
 14. **吉田航**, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, レアメタルの高度分離のための反応界面設計と新規膜分離プロセスへの展開, 第29回九州地区若手ケミカルエンジニアリング討論会, 83, 熊本, 2018年7月, ポスター発表. (優秀賞)
 15. **吉田航**, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, 種々のアミド酸誘導体によるスカンジウムの溶媒抽出平衡と膜分離システムへの応用, 化学工学会第50回秋季大会, CB216, 鹿児島, 2018年9月, 口頭発表.
 16. **吉田航**, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, レアメタルの高度分離のための反応界面設計と新規膜分離プロセスへの展開, 第5回九州地区大学一高専若手研究者研究・教育セミナー, 7, 佐賀, 2018年10月, 口頭発表.
 17. **吉田航**, 久保田富生子, Kolev S. D, 後藤雅宏, アミド酸型抽出剤とキノン誘導体を包接した高分子膜によるスカンジウムと鉄の分離, 第37回溶媒抽出討論会, P-29, 京都, 2018年11月, ポスター発表.
 18. **吉田航**, 久保田富生子, 後藤雅宏, モノアミド含有四級ホスホニウム系イオン液体による塩酸溶液から
-

業績リスト

のロジウム抽出特性, 分離技術会年会 2019, S4-3, 愛知, 2019 年 5 月, 口頭発表.

19. 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, ロジウム(III)抽出のための新規ホスホニウム型イオン液体の開発, 第 34 回日本イオン交換研究発表会, IP-24, 山形, 2019 年 10 月, ポスター発表.
20. 吉田航, 久保田富生子, 後藤雅宏, 四級ホスホニウムとアミド基を有する新規イオン液体の開発と白金族金属抽出への応用, 第 38 回溶媒抽出討論会, P-16, 佐賀, 2019 年 11 月, ポスター発表. (優秀ポスター賞)

<その他(受賞、エッセイ等)>

1. Poster Award, 3rd International Symposium on Host Compounds for Separation and Functionality in Saga, Saga, Japan, July 2015, poster presentation.
2. 優秀ポスター賞, 日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 石川, 2015 年 10 月, ポスター発表.
3. 日本学術振興会 特別研究員(DC1)採用, 特別研究員奨励費 採択, 採択課題名「レアメタルの高度分離のための反応界面設計と新規膜分離プロセスへの展開」, 研究期間 2017 年 4 月–2020 年 3 月.
4. 学生特別賞, 化学工学会東京大会 2017, 東京, 2017 年 8 月, 口頭発表.
5. 優秀発表賞, 第 14 回 拠点(九州大学)工学系博士交流セミナー, 福岡, 2017 年 8 月, ポスター発表.
6. Best Poster Award, The 21st International Solvent Extraction Conference, Miyazaki, Japan, November 2017, poster presentation.
7. 吉田航, 化学工学会会誌, 「学生会員の声: 研究を通して得た私の財産」, *化学工学*, **82**, 107 (2018).
8. 化学工学会 九州支部若手の会 学生幹事代表, 期間 2018 年 4 月–2019 年 3 月.
9. 学生賞, 日本膜学会第 40 年会, 東京, 2018 年 5 月, ポスター発表.
10. 日本膜学会会誌, 「日本膜学会第 40 年会学生賞受賞者紹介」, *膜*, **43**, 4 (2018).
11. 優秀賞, 第 29 回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会, 熊本, 2018 年 7 月, ポスター発表.
12. ベストプレゼンター賞, 九州大学大学院工学府応用化学部門 平成 30 年度前期 大学院セミナー(博士の部), 福岡, 2018 年 8 月, 口頭発表(英語).
13. First Winner of Poster Competition, 7th International Conference on Ion Exchange, Yogyakarta, Indonesia, September 2018, poster presentation.
14. 吉田航, 石油学会会誌, 「JPIJS だより: 第 29 回九州地区若手ケミカルエンジニア討論会 実施報告」, *ペトロテック*, **41**, 923 (2018).
15. 優秀ポスター賞, 第 38 回溶媒抽出討論会, 佐賀, 2019 年 11 月, ポスター発表.

謝辞

本論文は、筆者が九州大学大学院工学府 化学システム工学専攻において、修士および博士課程在籍中（2015年4月～2020年1月）に行った研究の成果をまとめたものである。

本研究を進めるにあたり、終始激励と温情をもって、温かく御指導、御鞭撻を頂き、また、自由な発想を奨励し、的確なアドバイスによって研究をより良い方向へと導いて下さいました九州大学大学院工学府 後藤雅宏 教授に深く感謝の意を表します。

本研究を遂行するにあたり、幅広い分野の知識および化学・化学工学に携わる研究者としての心構え・生き方など多くの御教示を賜りました、九州大学大学院工学府 神谷典穂 教授に深くお礼申し上げます。

本論文をまとめるにあたり、副査として有益な御助言と御高閲を賜りました九州大学大学院工学府 岸田昌浩 教授に深くお礼申し上げます。

本研究の遂行から本論文の作成まで、本研究の全てにおいて絶えず手厚く御指導を頂き、有益な御助言と御高閲を賜りました九州大学大学院工学府 久保田富生子 助教には、日々大変お世話になりました。ここに心から御礼を申し上げます。

日々の研究活動におきましては、いつも変わらぬ御支援を賜りました九州大学大学院工学府 若林里衣 助教、田原義朗 特任助教（当時。現 同志社大学准教授）、南畑孝介 特任助教に厚く御礼申し上げます。

学部3年次編入後の2年間を過ごした宮崎大学工学部 旧 物質環境化学科の皆様には感謝いたします。特に、学部の卒業研究の際に御指導を賜り、温かい御言葉で私を啓発して下さいました馬場由成 特任教授（当時。現 宮崎大学名誉教授）、大島達也 准教授（当時。現 宮崎大学教授）、大柴薫 助教（当時。現 宮崎大学准教授）、稲田飛鳥 博士（現 神戸大学 博士研究員）、佐々木雄史 博士（現 神戸大学 博士研究員）および馬場・大島研究室の皆様には深く感謝いたします。

修士課程1年時および博士課程1,2年時の研究留学の際、研究室への滞在を受け入れて下さった、オーストラリア・メルボルン大学理学部化学科 Spas D. Kolev 教授をはじめとした Kolev 研究室の皆様には厚く御礼申し上げます。

本論文で扱った新規抽出剤 D2EHAF の合成および、高分子包接膜(PIM)の調製については、後藤・神谷研究室 抽出分離班の先輩でもあります、徳島大学大学院理工学研究部 馬場雄三 助教（当時。2017年2月逝去）による多大な御支援、並びに実験に関する御指導と御助言を基礎として遂行しました。馬場雄三 助教には、メルボルン大学での研究留学の際にも大変お世話になりました。深く感謝申し上げます。

各種化合物の物性等の同定・評価等で御指導を賜りました、九州大学中央分析センター 渡辺美登里 助教をはじめ、分析センタースタッフの方々に感謝申し上げます。

研究遂行にあたり、様々な便宜を図って頂きました山田照美 補佐員、中嶋恭子 補佐員に深く感謝いたします。

趙志鋼 博士（現 中国科学院）、Siti Norulhuda Hashim 博士、JiA Lili 博士（現 西北農林科技大学）、高原茉莉 博士（現 北九州高専 助教）、細縦侑貴穂 博士（現 カネカ）をはじめとする後藤・神谷研究室の先輩諸氏には、研究生活を通して、数々の御協力と的確な御助言を賜りました。厚く御礼申し上げます。

筆者と共に少ない人数ながらも、互いに議論しながら金属分離の研究に尽力されてきた抽出分離班の先輩後輩諸氏に心より感謝申し上げます。

研究室生活におきまして、日々の研究生活において多大なご支援、ご協力、安らぎと力を与えて頂きました後輩諸氏ならびに関係者の皆様に心から感謝の意を表します。

九州大学大学院工学府 応用化学 分子コースの皆様には、本研究の礎となる化学的知識および教養を御指導していただきました。ここに深く感謝いたします。

共に切磋琢磨し、公私共々多くの素晴らしい思い出を共有した後藤・神谷研究室同期の荒木祥太 氏、金子和弘 氏、川嶋宏希 氏、孔慶リョウ 氏、桜木優人 氏、内藤翔乃 氏、橋本龍一朗 氏、藤本直樹 氏、また、馬場・大島研究室同期の岩尾征志郎 氏、大上泰志 氏、杉本匡弥 氏、三浦梨恵子 女史、山下創史 氏に深く感謝いたします。

本研究の一部は、環境省の環境研究総合推進費、日本学術振興会の二国間交流事業（オープンパートナーシップ共同研究）および特別研究員制度の助成・支援を受けて実施されました。ここに記して謝意を表します。

最後に、先見となる研究を開拓された応化分子教室の諸先輩方に敬意を示すと共に、博士課程修了までの27年間、温かく見守り育ててくださった両親、兄二人に心から感謝致します。

2020年（令和2年）1月 著者
