

宮 崎 大 学 大 学 院

博 士 学 位 論 文

アミンを有する有機リン酸系抽出剤による
In(III)および Ga(III)の選択的抽出とその発現機構の解明

2017年3月

宮崎大学大学院農学工学総合研究科

資源環境科学専攻

佐々木 雄史

目次

第一章 序論.....	1
1-1 インジウムおよびガリウムとそれらの回収方法.....	1
1-2 溶媒抽出法.....	5
1-2-1 工業用抽出剤.....	6
1-2-2 金属選択性に関わる因子.....	10
1-3 本論文の目的および構成.....	13
第二章 アミノフェニルホスフィン酸抽出剤による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性.....	15
2-1 緒言.....	15
2-1-1 溶媒抽出法による In(III)および Ga(III)の既存の研究.....	15
2-1-2 抽出剤の分子設計.....	17
2-2 実験操作.....	18
2-2-1 ジ(2-エチルヘキシル)アミノフェニルホスフィン酸(DEAPP)の合成.....	18
2-2-2 DEAPP による金属イオンの抽出特性.....	19
2-2-3 DEAPP による混合溶液からの In(III)および Ga(III)の選択的抽出.....	20
2-2-4 DEAPP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡.....	21
(1) 平衡到達時間の測定.....	21
(2) 分配比に対する硝酸イオン濃度の影響.....	21
(3) 分配比に対する抽出剤濃度の影響.....	22
2-2-5 DEAPP からの In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出.....	22
2-3 結果および考察.....	23
2-3-1 DEAPP による金属イオン抽出選択性.....	23
2-3-2 DEAPP による混合溶液からの In(III)および Ga(III)の選択的抽出.....	24
2-3-3 DEAPP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡.....	25

2-3-4	DEAPP からの In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出.....	30
2-4	結言.....	31
第三章 アミノホスホン酸抽出剤による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性に及ぼす塩基性の影響.....		
3-1	緒言.....	32
3-2	実験操作.....	33
3-2-1	オクチルアニリノベンジルホスホン酸(OABPM)およびドデシルアミノベンジルホスホン酸(DABPM)の合成.....	33
3-2-2	抽出剤の酸解離定数(pKa)の測定.....	35
3-2-3	OABPM および DABPM による金属イオンの抽出特性.....	36
3-2-4	OABPM および DABPM による Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡.....	37
(1)	分配比に対する硝酸イオン濃度の影響.....	37
(2)	分配比に対する抽出剤濃度の影響.....	37
3-2-5	OABPM および DABPM からの In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出.....	37
3-3	結果および考察.....	38
3-3-1	OABPM および DABPM の pKa.....	38
3-3-2	OABPM および DABPM による金属イオン抽出選択性.....	41
3-3-3	OABPM および DABPM による Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡.....	42
3-3-4	OABPM および DABPM からの In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出.....	47
3.4	結言.....	48
第四章 アミノホスホン酸抽出剤による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性に及ぼすアルキル鎖の影響.....		
4-1	緒言.....	50
4-2	実験操作.....	51

4-2-1	2-エチルヘキシルアミノ(<i>tert</i> -ブチル)ベンジルホスホン酸(EATPM)、オクチルアミノ(<i>tert</i> -ブチル)ベンジルアミノホスホン酸(OATPM)およびドデシルアミノオクチルホスホン酸(DAOPM)の合成.....	51
4-2-2	DABPM、EATPM、OATPM および DAOPM による金属イオンの抽出特性.....	55
4-2-3	FT-IR による In(III)、Ga(III)および Zn(II)錯体のスペクトル解析.....	55
4-2-4	¹ H-NMR に及ぼす抽出剤濃度の影響.....	56
4-3	結果および考察.....	56
4-3-1	DABPM、EATPM、OATPM および DAOPM による金属イオン抽出選択性.....	56
4-3-2	In(III)、Ga(III)および Zn(II)抽出に関与する官能基の同定.....	59
4-3-3	¹ H-NMR に及ぼす抽出剤濃度の影響.....	62
4-4	結言.....	65
第五章 総括.....		67
参考文献.....		70
謝辞.....		75

第一章 序論

1-1 インジウムおよびガリウムとそれらの回収方法

近年レアメタルの中でも注目されている金属として In および Ga が挙げられる。In は光沢のある銀白色の軟らかい金属で、摩擦係数が少ないことからベアリング用の合金として使われることが多かった。他方、インジウム酸化物は酸化スズを添加することで極めて高い導電性を示すことから、現在は液晶やタッチパネル用の透明電極 (Indium Tin Oxide : ITO) として様々な製品に用いられている。Ga は常温・常圧では青みがかった金属光沢を有する金属で、融点が 28.87 °C と非常に低く、一方で沸点は 2403 °C と高く、液体として存在する温度範囲が水銀より広い。また多くの金属と合金を作るため、合金元素として利用されることがある。Ga は発光特性、高速動作特性、高周波特性、磁電変換特性等の特性を生かして、主に、窒素、リン、ヒ素などの 15

属の元素との化合物半導体として、発光ダイオード(LED)、赤外センサー、レーザーダイオード、集積回路等に利用されている。1999-2014 年における In および Ga の価格推移を Fig. 1-1 に、また 2005-2014 年における In および

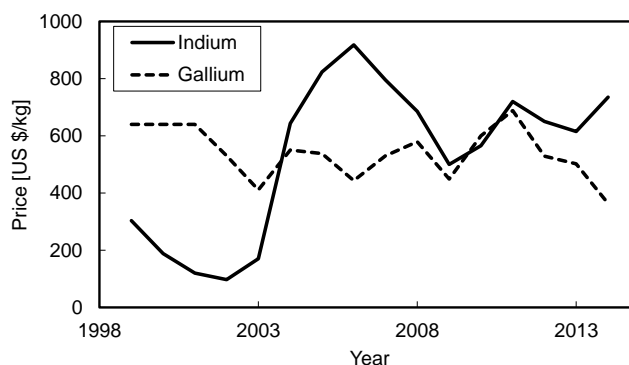


Fig. 1-1 Price charts of indium and gallium.^{1,2}

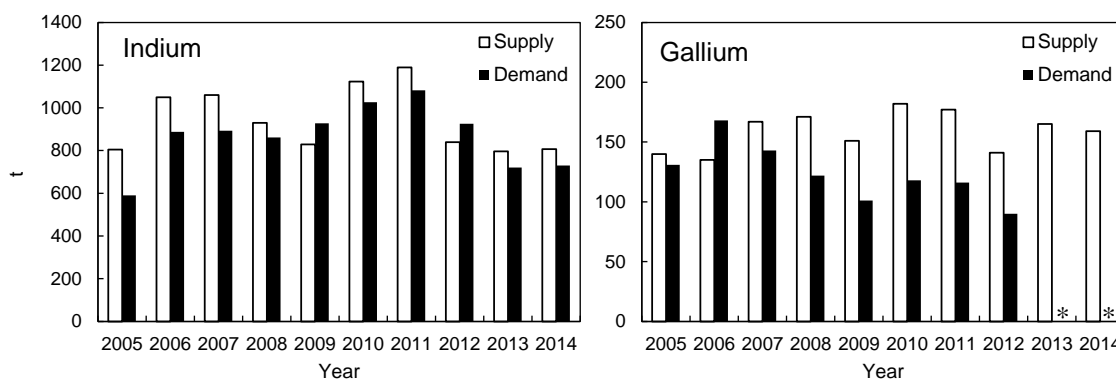


Fig. 1-2 Supply and demand for indium and gallium in 2005-2014.^{3,4} *:No data

Ga の需要と供給を Fig. 1-2 に示す¹⁻⁴。In は最低価格 97 \$/kg、最高価格 918 \$/kg であり、その年により価格が大きく変動しており、需要が供給を上回る年もある。Ga の価格は比較的安定しており、2005 年は需要が供給を上回るものの、近年は安定した供給を実現している。

自然エネルギーへの注目の高まりから、In および Ga を含む CIGS (copper-indium-gallium-selenide) 太陽電池が注目されている。商業化されている太陽電池は、Fig. 1-3 に示すように結晶系および薄膜系に分類される。結晶系にはシリコンがあり、単結晶系は発電効率が最も高いがコストが高い欠点がある。多結晶系は単結晶に比べ発電効率は少し低下するが、省エネルギーかつ低コストで製造できる。しかし、結晶系はどちらも原料を多く使うことが問題である。一方、薄膜系は結晶系に比べ少ない原料で製造できる。しかし、非晶質シリコンは結晶系に比べ発電効率が低いこと、光劣化が起こることが問題として挙げられる。CdTe 化合物は有害金属である Cd を使うことから日本では環境負荷の点からの懸念がある。CIGS(Copper indium gallium selenide)は薄膜系の中でも最も発電効率が高く、製造コストは低く、光劣化はないため近年注目を浴びている太陽電池であり、今後さらに需要の拡大が予想され、それに伴い In および Ga の需要も大きく拡大すると考えられる。特に In は、現在需要の大半を透明電極などに使用される ITO(Indium Tin Oxide)が占めているが、今後は CIGS 太陽電池が占める割合が大きく増加することが予想されている⁵。このように In および Ga はレアメタルの中でも必要な元素と位置付けられ、国内においては経済産業省が定める備蓄対象鉱種⁶ (Ni, Cr, W, Mo, Co, Mn, V, In, Ga)に含まれ、今後も安定した供給が望まれる金属である。

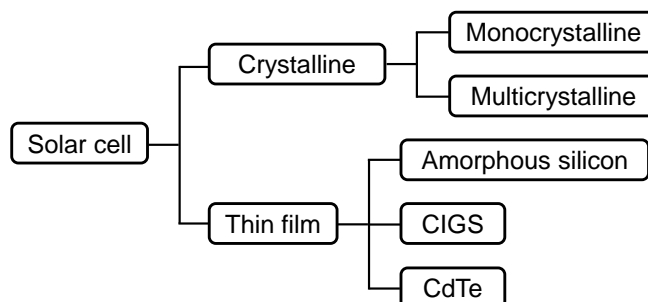


Fig. 1-3 Classification of solar cells .

In および Ga はそれらを主とする鉱石が存在せず、閃亜鉛鉱などに微量元素として存在しており (Table 1-1⁷)、Zn を製錬する際の副生成物として回収される。国内では日本一の Zn 採掘量を誇る豊羽鉱山が 2006 年に閉山し、現在国内で稼働している閃亜鉛鉱山は存在しないが、中国、オーストラリア、ペルーなどで現在も採掘がおこなわれている⁸。閃亜鉛鉱からの回収方法としてはアマルガム法や溶媒抽出法があり、湿式亜鉛製錬により亜鉛浸出残渣から回収される。日本におけ

Table 1-1 LA (laser ablation)-ICP-MS analysis of sphalerite from Drazhnje mine.⁷

Elements	[ppm]
Zn	6.46×10^5
Fe	2.39×10^4
Sn	2.79×10^3
Cu	2.22×10^3
Cd	1.43×10^3
Mn	260
Hg	62
Co	32.3
In	8.4
Ga	4.8
Ag	0.97
S	n.a.

る代表的な In および Ga の回収プロセス⁹を Fig. 1-5 に示す。In および Ga を回収するまでに脱銅や脱鉄など多くの段階を経ている。これは In および Ga に対して抽出分離能力の高い抽出剤がないことが原因として挙げられ、各金属イオンに対して抽出分離能力の高い抽出剤を用いれば、最低限の薬剤投入による pH 調整により各金属イオンを分離することができ、省エネルギーかつ低コストでの分離プロセスが可能となり、より安定した In および Ga の供給が可能となる。

現在実施されている In および Ga のリサイクルは工場内で発生するスクラップを対象として活発に行われている。In は 2007 年に 680 t 程度、Ga は 2008 年に 90 t 程度がリサイクルされており、供給の多くをリサイクル地金が占めており高いリサイクル率を達成している。しか

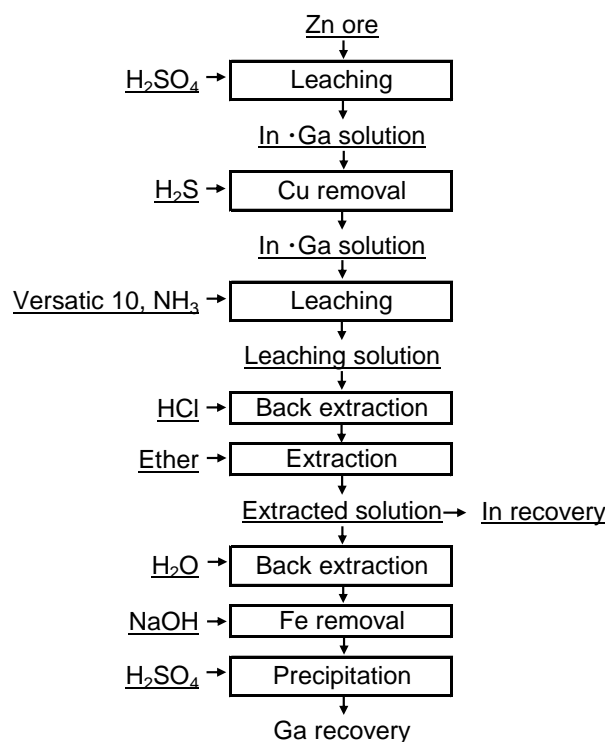


Fig. 1-5 Recovery flowchart of indium and gallium from zinc ore.⁹

し、それは製造工程内でのリサイクルであり、市場に出回っている最終製品からのリサイクルは全く行われていないのが現状である。これは最終製品に多くの元素が含まれることからリサイクル工程が複雑になり、コストがかかり採算が取れないためだと考えられる。そのため、効率的な金属の回収方法が求められている。

現在までに、湿式精錬において様々な方法により金属の回収が試みられてきた。この中には沈殿、吸着、溶媒抽出法等が挙げられる。沈殿法は従来広く用いられている古典的方法であり、現在も用いられている。沈殿法は目的金属を酸もしくはアルカリで溶解した溶液から、沈殿析出することで目的金属を分離、回収、精製する方法である。しかし、選択性が低いことから一回の操作では分離が不十分であり、繰り返し操作が行われることが多い。そのため、純度を高くするには多くの薬剤が必要であり、大量のスラッジが生成する等の問題がある。特に廃棄物からの金属回収では、廃棄物中に含まれる目的金属以外の金属イオンが大量に含まれており、かつ天然資源に比べて組成が一定でない^{9,10}。そのため処理工程は複雑になり多くの時間を要することになる。吸着・イオン交換法は、吸着材やイオン交換樹脂を用いた金属イオン分離法であり、イオン交換樹脂の種類は陽イオン交換型、陰イオン交換型、キレート型に大別できる。イオン交換樹脂によるイオンの捕捉原理は、官能基のイオンと液中の金属イオン間でのクーロン引力である。そのため液中での金属イオンの溶存状態が重要であり、例えば Ga^{3+} は高い塩酸濃度の溶液中では GaCl_4^- をとして存在するため、陽イオン交換樹脂では捕捉できず、陰イオン交換樹脂により捕捉される。そのため、目的金属(GaCl_4^-) 以外に陰イオンが多く存在する場合、陰イオン同士で競合するため目的金属の捕捉効率が低下することが問題として挙げられる。また処理できる量が少ない、イオン交換樹脂の再生等の問題がある。一方、高い選択性および高い処理量を有する溶媒抽出法は、廃棄物からの金属回収に最も適した分離技術であると言える。しかし、高い選択性を得るためには目的金属に対して高い分離能力を有する抽出剤の開発が不可欠である。

そのため次に本論文では溶媒抽出法に着目し、現在工業的に用いられている抽出剤とその問題点について述べる。また In および Ga を含む亜鉛精錬残渣および CIGS 太陽電池廃パネルからの分離回収のため、現在分離が難しいとされる In、Ga および Zn を「相互分離」することを目的とする。ここで「相互分離」とは In、Ga および Zn の三金属を互いに分離することを示す。

1-2 溶媒抽出法

溶媒抽出法は、一つの溶質が二つの液相間に分配する現象を利用した物質移動の手法である¹¹。溶媒抽出法は工業的に金属イオンを分離・濃縮することに広く用いられており、抽出剤を用いることで水中に溶解している金属イオンと錯形成させ、有機溶媒に抽出することで目的の金属イオンの分離および濃縮を行う。溶媒抽出の概略図を Fig. 1-6 に示す。金属イオンは電荷を持ち、水溶液中で水和水を保持しているため、極性の低い有機溶媒中に分配することはできない。そのため金属イオンを有機相中に取り込むには次の二つの条件が必要である。一つ目は金属イオンの電荷を中和し無電荷の化学種にする、二つ目は金属イオンに配位している水和水をできるだけ除去することである。この二つが満たされると、金属イオンは有機相に分配される。金属イオンと錯形成して疎水性を与え、上記二つの条件を寄与するのが抽出剤の役割である。溶

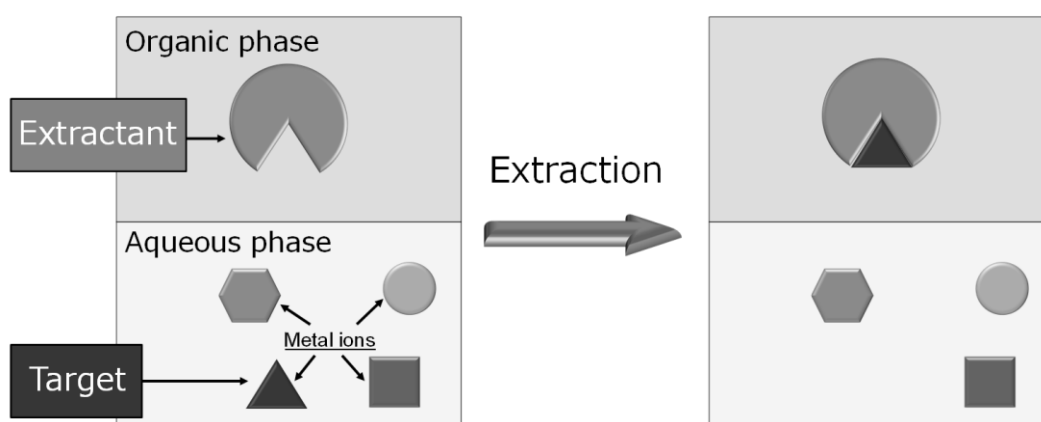


Fig. 1-6 Schematic drawings of solvent extraction

媒抽出法による金属イオンの工業的分離は、キロトンスケールで行われており (Table 1-2)¹²、現在でも世界中で最も用いられている湿式精錬技術である。しかし、これらは鉱山資源からの金属回収であり、より複雑な金属組成を持つ廃棄物からの金属イオンの回収において大きな課題となるのが抽出剤が示す抽出選択性である。

Table 1-2 Separation for metal ion from primary ore using solvent extraction.¹²

Place	Yield	Year
Australia	24000 t Cu/year	2007
Chile	200000 t Cu/year	2006
Mexico	25000 t Zn/year	2010
USA	16000 t Ni/year	2006
New Caledonia	5000 t Co/year	2013

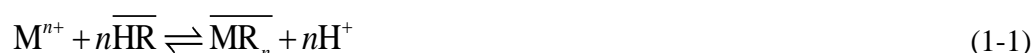
金属イオンに対する選択性発現のため最も重要になるのは、抽出剤の分子設計である。分子設計には金属イオンと抽出剤の親和性が重要になり、その親和性には金属イオンのサイズ、配位数、立体構造、Hard and Soft Acids and Bases Theory (HSAB 則)¹³⁻¹⁶などの要因が大きく関与する。今までにこれらの要因を検討した文献が数多く報告されている。工業用の抽出剤や金属イオン選択性を検討した研究について報告し、抽出剤分子設計の指針について述べる。

1-2-1 工業用抽出剤

現在までに数多くの抽出剤が開発されており、それらは主に酸性抽出剤、塩基性抽出剤、中性抽出剤、キレート抽出剤に分類される。本研究では最も広く研究されている酸性抽出剤および塩基性抽出剤また協同抽出について、現在までに行われてきた研究について述べる。

酸性抽出剤

酸性抽出剤では金属イオン(カチオン)と抽出剤のプロトンとのイオン交換反応で行われ、抽出系の pH をコントロールすることで金属イオンの抽出が行われる。抽出平衡式の例を(1-1)式に示す。そのため、ターゲットとなる金属イオンは抽出操作時の pH 領域においてカチオンとして存在する金属で、ベースメタルからレアメタルまで幅広い金属イオンの抽出が検討されている。



M^{n+} : 水相の金属イオン、 \overline{HR} : 有機相の酸性抽出剤、 \overline{MR}_n : 有機相の金属錯体

酸性抽出剤は、主にリン酸系およびカルボン酸系抽出剤が用いられており、Table 1-3 に示すような抽出剤が工業的に使われている。リン酸系抽出剤では抽出選択性が $Co(II) > Ni(II)$ ^{17,18} であることから、ニッケル水素電池からの $Co(II)$ および $Ni(II)$ の相互分離に関する研究が行なわれている¹⁹。ここで D2EHPA、PC-88A および Cyanex272 の酸解離定数(pKa)を比較すると、D2EHPA (3.42) < PC-88A (4.51) < Cyanex272 (6.37)²⁰

Table 1-3 Structure and name of acidic extractant for metal ion.

Type	Structure	Name	pKa
Organophosphorus acid extractant		D2EHPA [Bis(2-ethylhexyl) phosphate]	3.42
		PC-88A [2-Ethylhexylphosphoric mono-2-ethylhexyl ester]	4.51
		Cyanex 272 [Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid]	6.37
Carboxylic acid extractant		Versatic 10 [2-Ethyl-2-methylheptanoic acid]	5.9
		2-BDA [2-bromodecanoic acid]	2.7

であり、金属イオンの抽出能は一般的に D2EHPA > PC-88A > Cyanex272 となり、pKa が小さいほど金属イオンが低 pH 側から抽出される。これは(1-1)式からも明らかである。しかしながら Co(II)および Ni(II)の相互分離能を比較すると、D2EHPA < PC-88A < Cyanex272 の順に分離能が高くなる^{17,18}。このような現象はカルボン酸系抽出剤においても報告されている。Versatic10(pKa 5.9)²¹では Zn(II) > Cd(II)²²の抽出序列を示すが、2-BDA(pKa 2.7)²³では Cd(II) > Zn(II)²²になる。つまり抽出剤の pKa が変化することで、金属イオンの抽出能が変化するだけでなく、金属イオンの選択性にも影響を与える。

これより pKa は抽出剤の分子設計をする上で重要なパラメータになると考えられる。

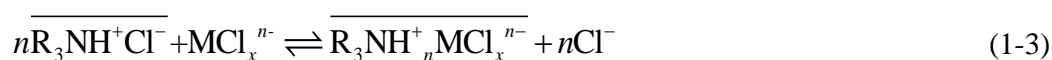
塩基性抽出剤

塩基性抽出剤は塩酸溶液中ではプロトン化し、(1-2)式のように存在する。



$\overline{\text{R}_3\text{N}}$: 有機相の塩基性抽出剤、 $\overline{\text{R}_3\text{NH}^+\text{Cl}^-}$: 塩酸を抽出した塩基性抽出剤

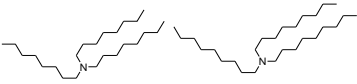
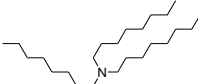
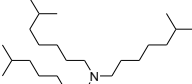
従って、塩基性抽出剤による金属イオンの抽出は(1-3)式に示すように、水溶液中でアニオンとして存在する金属イオンと塩化物イオンとのアニオン交換反応による金属イオン抽出が報告されている。



特に、Au(III)、Pd(II)、Pt(IV)、および Rh(III)などの貴金属を対象とした報告が数多く²⁴⁻²⁷、Table 1-4 に示すような抽出剤が工業的に使われている。Ni(II)や Co(II)も塩酸溶液中で NiCl₄²⁻、CoCl₄²⁻で存在することから、ニッケル・カドミウム電池やニッケル水素電池浸出液からの Alamines シリーズを用いた回収が報告されている²⁸⁻³⁰。その他にも、硫酸浸出液からウランを(R₃NH)₄UO₂(SO₄)₃として抽出することが報告されてい

る³¹。しかし、金属選択性は酸溶液中での金属イオンの化学種に依存するため、目的金属とそれ以外の金属がアニオンで存在する場合、高い分離能力を得られない。そのため多くの金属イオンが存在する溶液から目的金属の分離には、塩基性抽出剤は適していないと考えられる。

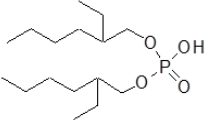
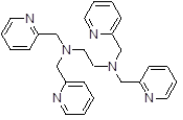
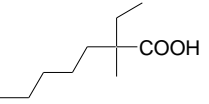
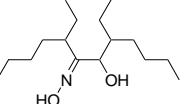
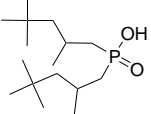
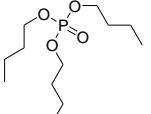
Table 1-4 Structure and name of basic extractant for metal ion.

Type	Structure	Name
Tertiary amine (R ₃ N)		Alamine 336 [Trioctylamine and tridecylamine mixture]
		Alamine 300 [Trioctylamine]
		Alamine 308 [Triisooctylamine]

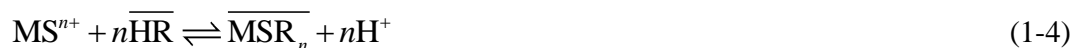
協同抽出

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ことが知られている

Table 1-5 Separation of metal ion based on synergistic extraction.

Extractant	Synergist	Metal	Ref.
 D2EHPA	 TPEN	Cd(II)-Zn(II)	32
 Versatic10	 LIX63	Ni(II)-Mn(II) Co(II)-Mn(II)	33
 Cyanex272	 TBP	Nd(III)-La(III) Pr(III)-La(III)	34

35. 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。抽出平衡式の例を(1-4)式に示す



S: 協同抽出試薬、 \overline{HR} : 有機相の酸性抽出剤、 MS^{n+} : S と錯化した金属イオン
 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に高い選択性を示すことが報告されている。酸性抽出剤に協同抽出試薬として塩基性、中性試薬およびキレート剤を用いた協同抽出について Table 1-5 に示す。協同抽出試薬を用いることで、抽出剤単体では不可能であった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。つまり抽出剤と協同抽出試薬の組み合わせを変えることで、ターゲットとなる金属に対して高い分離能力を示すと考えられる。協同効果が得られる条件として、抽出剤と協同抽出試薬の混合比は重要であり、Table 1-5 に示す Ni(II)-Mn(II) の例を挙げると、0.5 M Versatic 10 および 0.3 M LIX63 を用いた場合に Ni(II)-Mn(II) の分離能力は極大になる。そのためその抽出系を連続稼働させた場合に抽出剤や協同抽出試薬が水中へ損失を考える必要があり、その混合比が変わる場合目的の分離能力が得られなくなる恐れがある。そのため工業的に用いる場合には抽出条件設定の因子が多くなり、抽出系が複雑になり実用的ではない。

以上示したように、一つの抽出剤に酸性、塩基性および中性の官能基など、二つの配位子を同時に有する抽出剤を分子設計し、ワンステップ合成を確立できれば、抽出系が複雑にならずに工業的にも有効だと考えられる。

1-2-2 金属選択性に関わる因子

(1) 立体障害による選択性発現

β -ジケトンには $R-CO-CH_2-CO-R'$ 構造を示し、
 Fig. 1-7 のようにケト-エノール互変異性を

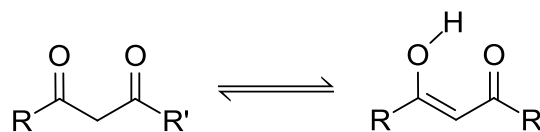


Fig. 1-7 Keto-enol tautomerization of β -diketones.

示す。エノールは弱い酸性を示すため、金属イオンとカチオン交換し、 β 位のケトンが金属イオンに配位しキレートを形成する。そのため様々な金属イオンと安定なキレート錯体を形成することから、錯体化学の分野で広く研究されている。最も単純な構造としてはアセチルアセトンが挙げられ、Fe(III)と安定な赤色のキレート錯体を形成することからFe(III)の比色定量に用いられている。アセチルアセトンは溶媒抽出にも用いられるが、水100g中に17g程度溶けるため工業的利用は難しい。LIX54(1-フェニル-3-イソペンチル-1,3-プロパンジオン)は β -ジケトン型の工業用抽出剤として知られており、アンモニア溶液からのCu(II)に抽出に用いられている。しかしながら、LIX54はアンモニアと反応してケトイミンを生成し、ケトイミンが界面活性剤となるため、有機相に水を抽出しCu(II)の逆抽出速度を低下させることが知られている。そのためWengら³⁶は α 炭素に嵩高いアルキル鎖を導入し、Cu(II)の抽出量をほとんど変化させずにアンモニアの抽出量を大きく低下できることを報告している。また梅谷らはO,O原子間距離を制御し、金属イオン選択性に関する報告をしている³⁷⁻³⁹。Fig. 1-8に β -ジケトン誘導体、アシルピラズロン誘導体および2-トリフルオロアセチルシクロアルカノンを示す。 β -ジケトン誘導体およびアシルピラズロン誘導体では嵩高い置換基を導入し、置換基間の立体的反発によりO,O原子間距離を短くすることができる。これにより従来の β -ジケトンでは不可能であった、In(III)およびAl(III)の相互分離を可能とし、またランタノイドの分離においてもO,O原子間距離が短い方が有利であることを報告している。同様に2-トリフルオロアセチルシクロアルカノンでは環を大きくすることでO,O原子間距離を短くし、金属イオンの分離能の向上を報告している。

このように、嵩高い置換基を導入することによる官能基間距離の制御が、金属イオンの選択性に大きく影響を及ぼすことが明らかになっており、選択性の高い抽出剤を分子設計する上でも重要であると考えられる。

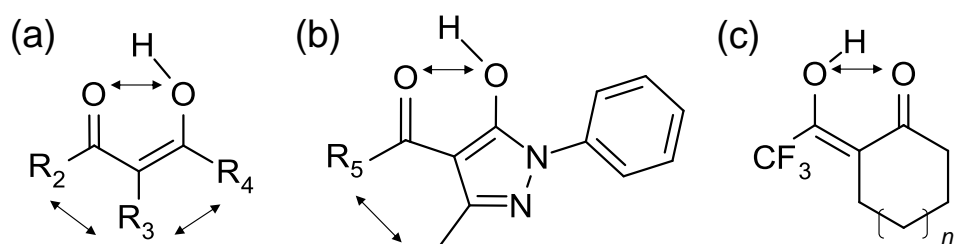


Fig. 1-8 Chemical structures of β -diketones (a), acylpyrazolones (b), and trifluoroacetylcycloalkanones (c).

(2)水素結合による抽出能力の強化

カリックスアレーン⁴⁰やクラウンエーテル⁴¹は環状構造を有しており、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により認識することが知られている。このような分子認識は環状化合物だけに限らない。分子間水素結合により見かけのマクロ環を形成することで、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。例えばサリチルアルドキシム誘導体は平面構造およびマクロ環を有する二量体を形成することが知られており、その二量体構造が $Cu(II)$ に対して平面構造と金属イオンサイズから高い選択性を示す⁴²。また Forgan らは 5-*tert*-ブチル-3-X-サリチルアルドキシム (X = H, Me, *t*Bu, NO_2 , Cl, Br, OMe)を合

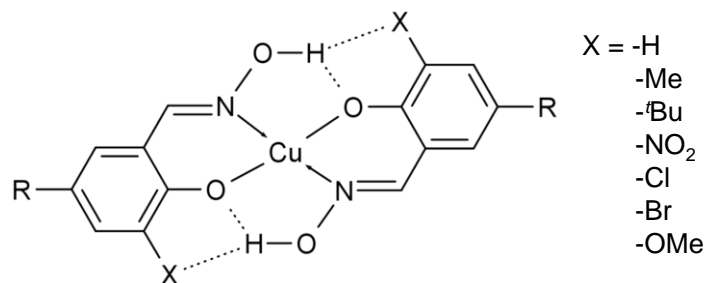


Fig. 1-9 Chemical structure of $Cu(II)$ -phenolic oxime complex.

成し、置換基の違いによる $Cu(II)$ に対する抽出能力を検討している。 $Cu(II)$ の抽出序列は $Br > NO_2 > Cl > OMe > Me > H > tBu$ となり、この序列は Fig. 1-9 に示すように分子間水素結合を形成することのできる置換基(X= NO_2 , Cl, Br, OMe)は $Cu(II)$ に対して高い抽出能力を示す。一方、水素結合を形成しない置換基を有する抽出剤は低い抽出能力を示す。つまり、分子間水素結合が抽出錯体の安定性を強化することで、抽出能力の増大に寄与すると報告している⁴³。この他にも Warr らはアミンを中心に持ち、3つのアミド基を有するアミド系抽出剤による塩化物金属錯体($PtCl_6^{2-}$)の抽出能力につい

て、水素結合形成(N-H \cdots Cl-Pt)が関与することを報告している⁴⁴。

以上のように、金属イオンの抽出において抽出剤の配位子と金属イオンが直接相互作用(化学結合)しない置換基を導入することで、特定の金属イオンに対して選択性を発現する場合がある。これらの研究は溶媒抽出の歴史の中でも比較的新しく、金属イオンの選択性を考える上で非常に重要な要素となりえる。しかしながら、上記に示すような抽出剤は工業用抽出剤に比べて分子構造が複雑である。そのため亜鉛精錬残渣や CIGS 太陽電池からの金属イオンの回収を目的とした場合、複雑な構造を有する抽出剤では抽出剤合成に費用が掛かり、採算が取れない可能性がある。そこで、本研究ではよりシンプルな分子構造およびワンステップで合成でき、高い分離能力を有する抽出剤を合成することを目的とする。抽出剤構造としては1つの配位子では十分な選択性が得られないため、2つの配位子を有する抽出剤に注目して分子設計を行う。

1-3 本論文の目的および構成

本研究では、安定した金属資源の供給を目指し、溶媒抽出法による廃棄物からのレアメタル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。また抽出剤構造と金属イオン選択性の関係を明らかにし、その選択性の発現に関わる因子を分光学的手法により明らかにする。

本章以下、本論文の構成は以下の通りである。

第二章

従来の抽出剤では分離が難しいとされる、In(III)、Ga(III)および Zn(II)の相互分離を目指し、アミンおよびホスフィン酸を有する新規抽出剤ジ(2-エチルヘキシル)アミノフェニルホスフィン酸 (DEAPP) を分子設計して合成し、金属イオンの抽出選択性と

化学構造との関係を明らかにし、抽出平衡について検討を行った。

第三章

二章より In(III)、Ga(III)および Zn(II)の相互分離にはアミンが重要であることが明らかとなり、アミンの塩基性が金属イオン抽出に及ぼす影響の評価を行うため、脂肪族アミンもしくは芳香族アミンおよびホスホン酸を有する抽出剤ドデシルアミノベンジルホスホン酸モノブチルエステル(DABPM)および 4-*n*-オクチルアニリノベンジルホスホン酸モノブチルエステル(OABPM)を新規合成し、抽出選択性-化学構造との関係を明らかにし、抽出平衡および逆抽出について検討した。

第四章

三章より DABPM が In(III)、Ga(III)および Zn(II)に対して今までにない高い選択性を示したことから、その選択性発現の因子を明らかとするため異なるアルキル鎖を有する新規抽出剤を合成し、抽出剤のアルキル鎖の化学構造が金属イオンの抽出選択性に及ぼす影響について検討した。また FT-IR により目的金属イオンに高い選択性を発現する抽出剤の官能基を明らかとし、さらに ¹H-NMR により有機相中での抽出剤の溶存形態について詳細に検討した。

第五章

本研究の結論であり、得られた成果の総括を行った。

第二章 アミンおよびフェニルホスフィン酸を有する新規抽出剤による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性

2-1 緒言

2-1-1 溶媒抽出法による In(III)および Ga(III)の既存の研究

In(III)および Ga(III)の溶媒抽出に関する多くの研究が報告されている。用いられた各抽出剤の構造を Table 2-1 に示す。ホスホン酸系⁴⁵⁻⁴⁹、ホスフィン酸系^{46,49,50}、オキシム系⁵¹、カルボン酸系^{52,53} およびアミン系⁵⁴などの抽出剤の構造が挙げられる。Leeら⁴⁷は D2EHPA による硫酸溶液からの In(III)および Ga(III)の抽出では、溶媒としてケロシンまたはベンゼンを用いた場合、二金属間の分離係数(D_{In}/D_{Ga} [-]: D_{In} および D_{Ga} は In(III)および Ga(III)の分配比を示す)を比較するとケロシンでは分離係数は約 1500 であるのに対してベンゼンでは約 800 を示し、溶媒としてケロシンを用いた方が In(III) および Ga(III)の分離係数が大きくなることを明らかにした。Nishihamaら⁴⁹は D2EHPA、PC-88A および PIA-226 による In(III)および Ga(III)の塩化物イオン水溶液からの抽出では、D2EHPA が最も優れた分離能力を示し、また In(III)および Ga(III)混合溶液からの抽出平衡についても報告している。カルボン酸系抽出剤では、Zhangら⁵²が CA-12、CA-100 および NA の抽出剤で In(III)、Ga(III)および Tl(I, III)の抽出について検討し、CA-12 および CA-100 は NA に比べて In(III)および Ga(III)に対して高い抽出能力を示すことを報告したが、In(III)および Ga(III)の分離係数は低いこと、また CA-100 はエマルジョンを形成することを問題に挙げている。オキシム系抽出剤では、Alguacil⁵¹ が LIX973N による In(III)の抽出における陰イオンの影響について報告しており、In の抽出序列は硝酸イオン >> 塩化物イオン = 硫酸イオンであることを明らかにした。この他にも、協同抽出試薬として一級アミン、3級アミンおよび 3,5-ジクロロフェノールなど⁵⁵⁻⁵⁷を用いた、In(III)および Ga(III)の協同抽出に関する研究が報告されている。Maら⁵⁵は CA-12 に協同抽出試薬として一級アミンを用いた In(III)、Ga(III)および Zn(II)

の抽出において、In(III)および Zn(II)の分離係数は最大 1327 を示したが、Ga(III)および Zn(II)では最大 44 を示し、Ga(III)および Zn(II)の相互分離は難しいことを明らかにした。また、Hirayama ら⁵⁸はトリス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルベンジル)アミンを用い、立体障害により In(III)、Al(III)および Ga(III)から Ga(III)のみを選択的に抽出することを報告している。

これらの研究により In(III)、Ga(III)および Zn(II)の分離において、カルボン酸系抽出剤は In(III)および Ga(III)の相互分離が難しい、エマルジョンを形成しやすい、また有機リン酸系に比べ高い pH で抽出されることが問題として挙げられる。オキシム系抽

Table 2-1 Structure and name of extractant for metal ion.

Type	Structure	Name
Organophosphorus acid extractants		D2EHPA [Bis(2-ethylhexyl) phosphate]
		PC-88A [2-Ethyl hexylphosphoric mono-2-ethylhexyl ester]
		Cyanex 272 [Bis(2,4,4-trimethylpentyl)phosphinic acid]
		PIA-226 [Bis(2-ethylhexyl)phosphinic acid]
Carboxylic acid extractants		CA-12 [Sec-octylphenoxyacetic acid]
		CA-100 [Sec-nonylphenoxyacetic acid]
Other extractants		NA [Naphthenic acid]
		LIX973N [5-dodecyl-salicylaldoxime]
		H ₃ tdmba [Tris(2-hydroxy-3,5-dimethylbenzyl)amine]

出剤は平衡到達時間が遅いこと、抽出剤の加水分解が起りやすいことが問題として挙げられる。

2-1-2 抽出剤の分子設計

抽出剤の分子設計を行うためには、金属イオンと配位子の親和性が非常に重要な因子となってくる。その第一段階として Hard and Soft Acids and Bases Theory (HSAB 則)¹³⁻¹⁶を用いる分子設計は一つの方法であろう。

HSAB 則は 1963 年に Pearson によって提案され、ルイス酸塩基の定義により金属イオンである酸および配位子である塩基を“硬い”および“軟らかい”に分類し、定義したものである。“硬い”に分類される酸は $F > Cl > Br > I$ の順に錯形成定数が増加し、“軟らかい”に分類される酸は $F < Cl < Br < I$ の順に錯形成定数が増加する。つまり、前者に分類される金属イオンは、電荷が高くイオン半径が小さいため分極しにくいため“硬い酸”に定義される。後者の金属イオンは電荷が低く分極しやすいため“軟らかい酸”と定義される。同様に塩基においても、イオンが小さく分極しにくい F は“硬い塩基”であり、イオンが大きく分極しやすい I などは“軟らかい塩基”と定義される。これは定性的に“硬い酸”は“硬い塩基”と結合しやすく、“軟らかい酸”は“軟らかい塩基”と結合しやすいことを意味している。この定義により分類される酸および塩基を Table 2-2 に示す。

Table 2-2 Classification of Lewis Acids and Bases defined by HSAB theory¹⁴.

	Hard	Borderline	Soft
Acids	Be ²⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Mn ²⁺ , Sc ³⁺ , La ³⁺ , Fe ³⁺ , Ga ³⁺ , In ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Th ⁴⁺	Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Pb ²⁺	Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Pt ⁴⁺ , Ag ⁺ , Au ⁺ , Cd ⁺
Bases	NH ₃ , RNH ₂ , N ₂ H ₄ , OH ⁻ , ROH, RO ⁻ , R ₂ O, CH ₃ COO ⁻ , CO ₃ ²⁻ , NO ₃ ⁻ , PO ₄ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , F ⁻	C ₆ H ₅ NH ₂ , C ₅ H ₅ N, N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , Br ⁻	H ⁻ , R ⁻ , CO, SCN ⁻ , R ³ P, R ² S, RSH, RS ⁻ , S ₂ O ₃ ⁻ , I ⁻

ここで In(III)、Ga(III)および Zn(II)を相互分離するために重要なことは、In(III)と Ga(III)の分離は D2EHPA などの従来の工業用抽出剤である有機リン酸系抽出剤で可能であることから、これらの金属と Zn(II)との分離ができる新規抽出剤を開発することである。そこで In(III)および Ga(III)が“硬い酸”であり Zn(II)が“中間の酸”であることに着目し、抽出剤構造として Fig. 2-1 に示すようなホスフィン酸およびアミンを有する抽出剤を合成し、In(III)、Ga(III)および Zn(II)を相互分離できると期待した。

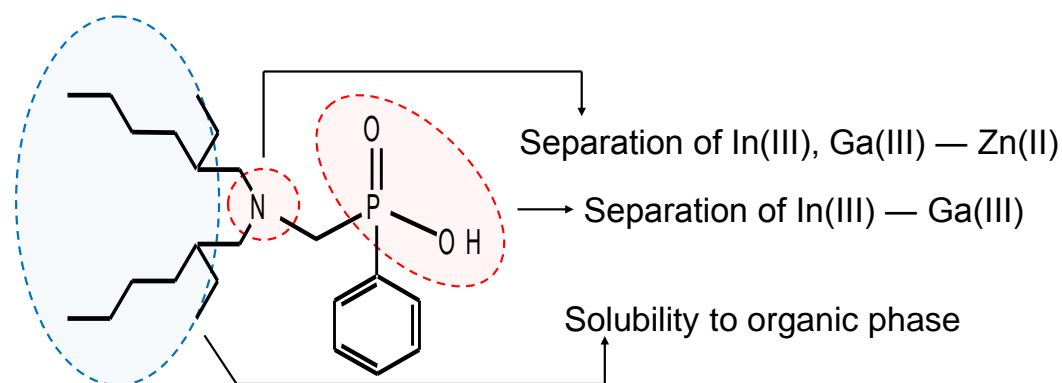


Fig. 2-1 Schematic drawings of extractant with selectivity for In(III), Ga(III), and Zn(II).

そこで、本章ではマンニッヒ反応によりワンステップでアミノフェニルホスフィン酸抽出剤 (DEAPP) を合成し、その選択性について検討を行った。また工業用抽出剤である PC-88A を比較するための抽出剤として用いた。

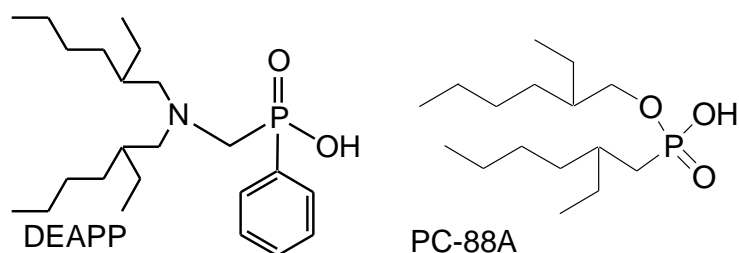


Fig. 2-2 Chemical structures of DEAPP and PC-88A.

2-2 実験操作

2-2-1 ジ(2-エチルヘキシル)アミノフェニルホスフィン酸(DEAPP)の合成

Fig. 2-2 のスキームに示しているように、DEAPP はマンニッヒ反応により合成を行

った。ジ(2-エチルヘキシル)アミン 12.1 g (50.0 mmol) およびフェニルホスフィン酸 12.9 g (90.9 mmol) を 30 cm³ のエタノールに溶解させ、4 M 塩酸 100 cm³ を加え 90 °C で 1 h 攪拌した。その後 30 cm³ のエタノールに溶解させたパラホルムアルデヒド 4.50 g (150 mmol) を滴下ロートにより徐々に滴下し、反応温度を 100 °C とし 24 h 攪拌した。室温まで放冷し、エタノールを減圧留去してクロロホルムに溶解させた。未反応物質を取り除くため蒸留水により洗浄を行い、pH が中性付近になるまで洗浄を繰り返し、硫酸マグネシウムにより有機相を脱水した。溶媒を減圧留去し、黄色粘性液体を得た。生成物の同定は ¹H-NMR (Bruker Co., AV400 M) を用いて行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, 25 °C) δ = 0.86 (m, 12H, C-CH₃), 1.23 (m, 16H, C-CH₂-C), 1.51 (m, 2H, CH-(CH₂)₃), 2.82 (d, 4H, -CH₂-N-(CH₂)₂), 3.12 (s, 2H, CH₂-N-(CH₂)₂), 7.35 (t, 3H, -Ph), 7.82 (d, 2H, -Ph).

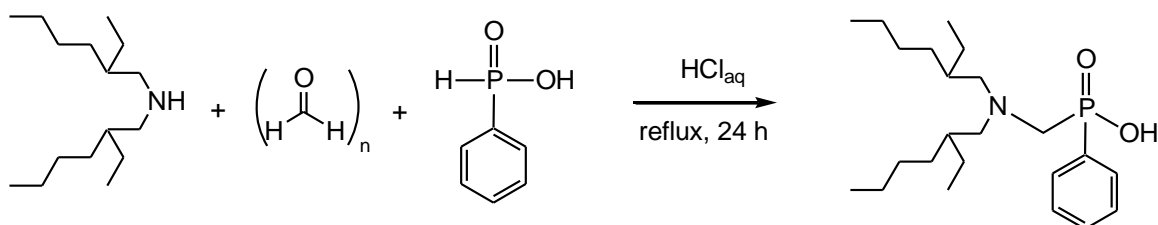


Fig. 2-3 Synthesis scheme of [N,N-di-(2-ethylhexyl)amino]methylphenylphosphinic acid (DEAPP).

2-2-2 DEAPP による金属イオンの抽出特性

抽出実験は全てバッチ法により行った。水相および有機相は、それぞれの条件に調整したものを使用した。各相を 10 cm³ ずつ 50 cm³ 共栓つき三角フラスコに分取し、恒温槽中で 30 °C、24 h で振とうした。その後、平衡後の水相を分取し、水相の初期金属イオン濃度および平衡金属イオン濃度を原子吸光光度計 (Hitachi Co, Z-2310) または ICP 発光分析装置 (Shimadzu Co., ICPS-7000) を用いて測定した。また、有機相中の金属イオン濃度は物質収支により求めた。平衡後の pH は pH メーター (DKK-TOA Co, HM-30S) を用いて測定し、pH = 0.5 以下は電位差滴定装置 (KEM Co., AT-700) を用いて、

中和滴定により算出した。

抽出率 $E(\%)$ および分配比 $D[-]$ は式 (2-1) および (2-2) 式に定義し、これらより金属イオンの抽出特性の評価を行った。

$$E\% = \frac{[M]_{org,eq}}{[M]_{aq,init}} \times 100 = \frac{[M]_{aq,init} - [M]_{aq,eq}}{[M]_{aq,init}} \times 100 \quad (2-1)$$

$$D = \frac{[M]_{org,eq}}{[M]_{aq,eq}} = \frac{[M]_{aq,init} - [M]_{aq,eq}}{[M]_{aq,eq}} \quad (2-2)$$

$[M]_{aq,init}$: 水相における初期金属イオン濃度、 $[M]_{aq,eq}$: 水相における平衡後の金属イオン濃度、 $[M]_{org,eq}$: 有機相における平衡後の金属イオン濃度

実験条件の詳細は Table 2-3 に示す。

Table 2-3 Experimental conditions for effect of pH on the extraction percentage of metal ions.

Organic phase (10 cm ³)	Extractant : DEAPP or PC-88A 50 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (10 cm ³)	Metal ions : In(III), Ga(III), Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 1.0 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Shaking conditions	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

2-2-3 DEAPP による混合溶液からの In(III) および Ga(III) の選択的抽出

抽出実験は 2-2-2 と同様の操作で行った。金属溶液は Ga(III) および In(III) もしくは Zn(II) および Ga(III) の混合溶液を用いて実験を行った。実験条件の詳細は Table 2-4 に示す。

Table 2-4 Experimental conditions for mutual extraction of In(III), Ga(III) and Zn(II).

Organic phase (10 cm ³)	Extractant : DEAPP 50 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (10 cm ³)	Metal ions : In(III) and Ga(III) or Ga(III) and Zn(II) Metal ion concentration : 1.0 or 1.0-100 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 1.0 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Shaking condition	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

2.2.4 DEAPP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡

(1) 平衡到達時間の測定

抽出実験は 2-2-2 と同様の操作で、抽出時間は 5-240 min で行った。実験条件の詳細は Table 2-5 に示す。

Table 2-5 Experimental conditions to determine the equilibrium time of metal ions.

Organic phase (10 cm ³)	Extractant : DEAPP 50 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (10 cm ³)	Metal ions : In(III) [pH _{ini} 0], Ga(III) [pH _{ini} 1.0], Zn(II) [pH _{ini} 1.0] Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 1.0 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Shaking conditions	Shaking time : 5-240 min Temperature : 30 °C

(2) 分配比に対する硝酸イオン濃度の影響

抽出実験は 2-2-2 と同様の操作で、硝酸ナトリウム濃度を 0-0.9 M に変化させて抽出実験を行った。実験条件の詳細は Table 2-6 に示す。

Table 2-6 Experimental conditions for effect of nitrate ion on the distribution ratio of metal ions.

Organic phase (10 cm ³)	Extractant : DEAPP 50 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (10 cm ³)	Metal ions : In(III) [pH _{ini} 0], Ga(III) [pH _{ini} 1.0], Zn(II) [pH _{ini} 2.0] Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 0.10 M and NaNO ₃ 0-0.9 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Shaking conditions	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

(3) 分配比に対する抽出剤濃度の影響

抽出実験は 2-2-2 と同様の操作で、抽出剤濃度を 10-150 mM に変化させて抽出実験を行った。実験条件の詳細は Table 2-7 に示す。

Table 2-7 Experimental conditions for effect of extractant concentration on the distribution ratio of metal ions.

Organic phase (10 cm ³)	Extractant : DEAPP 10-150 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (10 cm ³)	Metal ions : In(III) [pH _{ini} 0], Ga(III) [pH _{ini} 1.0], Zn(II) [pH _{ini} 2.0] Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 1.0 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Shaking conditions	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

2-2-5 DEAPP からの In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出

抽出実験は全てバッチ法により行った。水相および有機相は、それぞれの条件に調整したものを使用した。各相を 15 cm³ ずつ 50 cm³ 共栓つき三角フラスコに分取し、恒温槽中で 30°C、24 h で振とうした。その後、平衡後の水相を分取し、水相の初期金属イオン濃度および平衡金属イオン濃度は原子吸光光度計を用いて測定を行った。分取した有機相 10 cm³ および各逆抽出試薬の 10 cm³ を 50 cm³ 共栓つき三角フラスコに分取し、恒温槽中で 30 °C、24 h で振とうした。平衡後の金属イオン濃度を原子吸光光度計または ICP 発光分析装置を用いて測定した。有機相中の金属イオン濃度は物質収支により求めた。逆抽出率 $S\%$ は(2-3)式により算出した。

$$S\% = \frac{[M]_{aq,eq}}{[M]_{org,init}} \times 100 \quad (2-3)$$

$[M]_{org,init}$: 有機相に抽出された金属イオン濃度、 $[M]_{aq,eq}$: 逆抽出後の水相の金属イオン濃度

実験条件の詳細を Table 2-8 に示す。

Table 2-8 Extraction and stripping conditions for In(III), Ga(III) and Zn(II).

Extraction	
Organic phase (15 cm ³)	Extractant : DEAPP 50 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (15 cm ³)	Metal ions : In(III) [pH _{ini} 2.0] Ga(III) [pH _{ini} 2.0], Zn(II) [pH _{ini} 5.95] Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 1.0 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Stripping	
Organic phase (10 cm ³)	The organic phase after extraction of metal ion
Aqueous phase (10 cm ³)	Stripping agents : HCl 0.1-5.0 M, HNO ₃ 1.0 and 5.0 M EDTA 0.1 M
Shaking conditions	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

2-3 結果および考察

2-3-1 DEAPP による金属イオン抽出選択性

Figure 2-4 に DEAPP による硝酸アンモニウム溶液からの In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Cd(II)、Co(II)、Cu(II) および Ni(II) の抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。各金属イオンに対する DEAPP の抽出序列は、In(III)>Ga(III)>Zn(II)>Cu(II) ≧ Co(II)=Cd(II)>Ni(II) であった。DEAPP による In(III)、Ga(III) および Zn(II) の相互分離能は工業用抽出剤である PC-88A に比べて高くなることが明らかとなった。これは DEAPP がホスフィン酸およびアミンを有することに起因していると考えられる。まずアミンが導入されることでホスフィン酸の酸解離定数 (pKa) が低下し、各金属イオンの抽出され始める pH が低 pH 側にシフトし、さらにアミンが抽出に関与することで In(III) および Ga(III) の抽出能が増加したためだと考えられる。これより In(III)、Ga(III)、Zn(II) および Cu(II) の相互分離が可能となり、CIGS 太陽電池や亜鉛精錬残渣からの In(III) および Ga(III) の選択的な回収が可能となった。また、Zn(II) と Cd(II) の分離性能が格段に向上し、亜鉛精錬残渣からの Cd(II) の分離も可能であることが見出された。

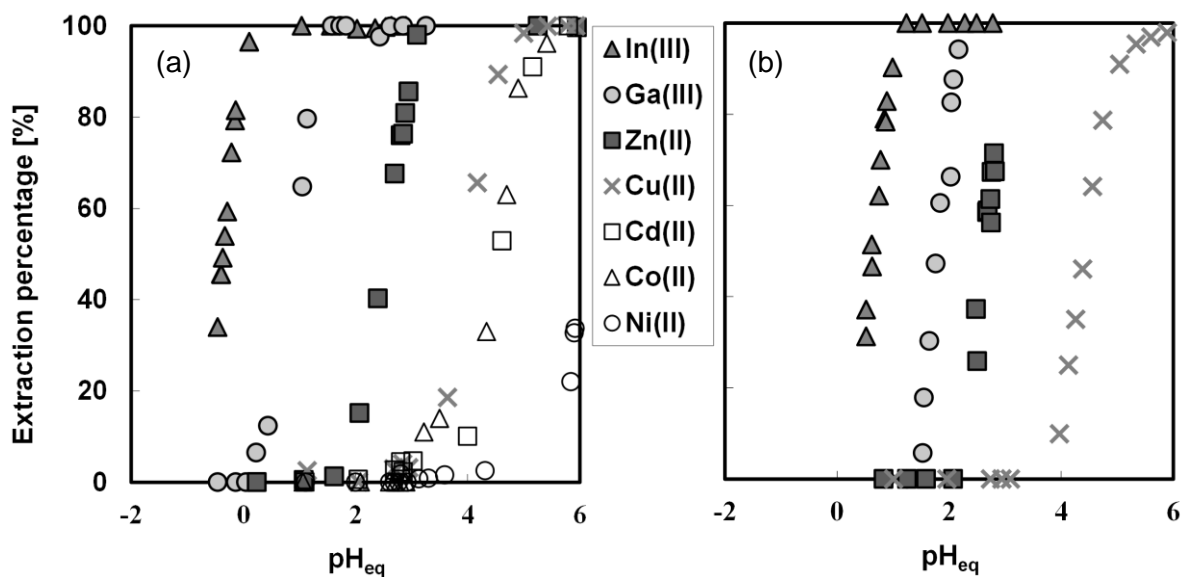


Fig. 2-4 Effect of pH on the extraction percentage of metal ions from 1 M aqueous ammonium nitrate solution with DEAPP (a) and PC-88A (b). $[HR]_{org}=50$ mM, $[metal\ ion]_{init}=1.0$ mM.

2-3-2 DEAPP による混合溶液からの In(III)および Ga(III)の選択的抽出

Figure 2-5 に DEAPP による硝酸アンモニウム溶液からの In(III)、Ga(III)および Zn(II) の混合溶液からの選択性に関する実験結果を示す。In(III)と Ga(III)との分離においては、In(III)に対して Ga(III)が 100 倍存在する条件においても In(III)の抽出率は低下することなく、In(III)および Ga(III)の分離が可能であることが明らかとなった。また Ga(III)と Zn(II)との分離においても、Ga(III)に対して Zn(II)が 130 倍存在する条件で Ga(III)の抽出率は低下することはなかった。従ってこれらの金属イオンの混合溶液からの相互分離が可能であることが明らかになった。工業用抽出剤である D2EHPA および PC-88A では不可能であった In(III)、Ga(III)および Zn(II)の 3 金属を単一の抽出剤によって pH 操作のみで相互分離できることから、DEAPP は工業用抽出剤としての応用が期待される。

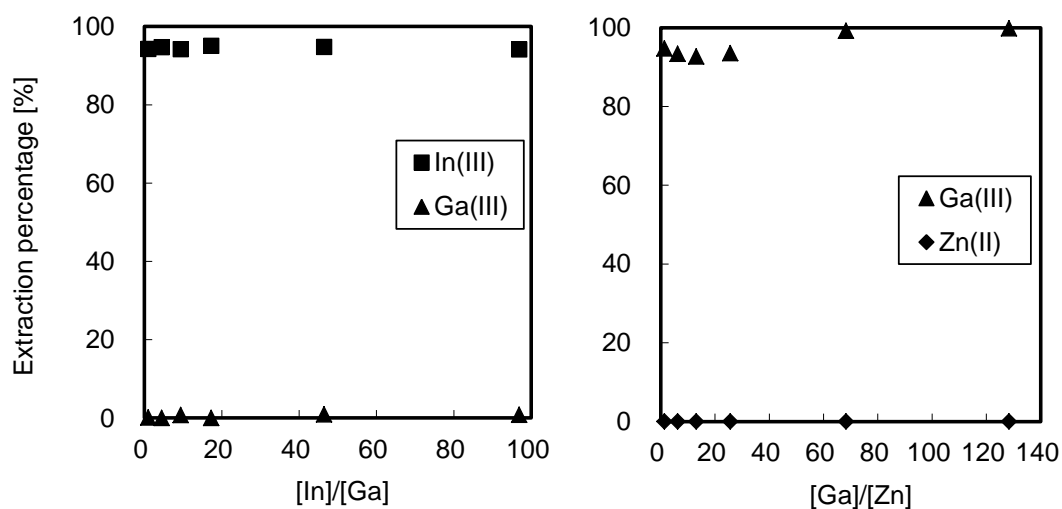


Fig. 2-5 Selective extraction of In(III) and Ga(III) from In(III)/Ga(III) or Ga(III)/Zn(II) mixture solution. $[HR]_{org}=50$ mM, $[In(III)]_{init}=1$ mM, $[Ga(III)]_{init}=1$ or 1-100 mM, $[Zn(II)]_{init}=1-100$ mM, $pH_{init}=1.6$ [In(III)-Ga(III)], $pH_{init}=3.1$ [Ga(III)-Zn(II)].

2-3-3 DEAPP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡

平衡到達時間

Figure 2-6 に DEAPP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出の経時変化を示す。DEAPP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出はそれぞれ 10、60 および 20 分で平衡に達することが明らかとなった。

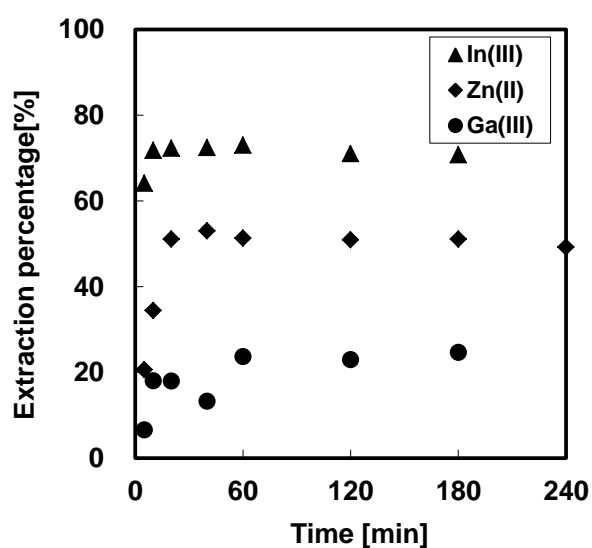


Fig. 2-6 Effect of contact time on the extraction percentage of In(III), Ga(III), and Zn(II). $[HR]_{org}=50$ mM, $[metal\ ion]_{init}=1$ mM, $pH_{init}=0$, 1.0 and 1.0 for In(III), Ga(III) and Zn(II), respectively.

分配比に対する pH の影響

Figure 2-4 の結果に基づいて算出した In(III)、Ga(III)および Zn(II)の分配比 D に及ぼす平衡 pH の影響を Fig. 2-7 に示す。図より、In(III)、Ga(III)および Zn(II)の分配比の対数 $\log D$ の pH に対する傾きはそれぞれ 3, 2 および 2 になった。この傾きは各金属イオンが有機相に抽出される際に放出されるプロトンの数を示している。これらの結果は抽出が陽イオン交換機構で進行していることを示している。3 価の金属イオンなら 3 つのプロトンが酸性抽出剤である DEAPP から放出される必要があるが、Ga(III)の場合には 3 価であるにもかかわらず 2 つのプロトンしか放出していないことを示している。この結果より、Ga(III)の抽出には水相に共存する硝酸イオンを伴う可能性が示唆された。

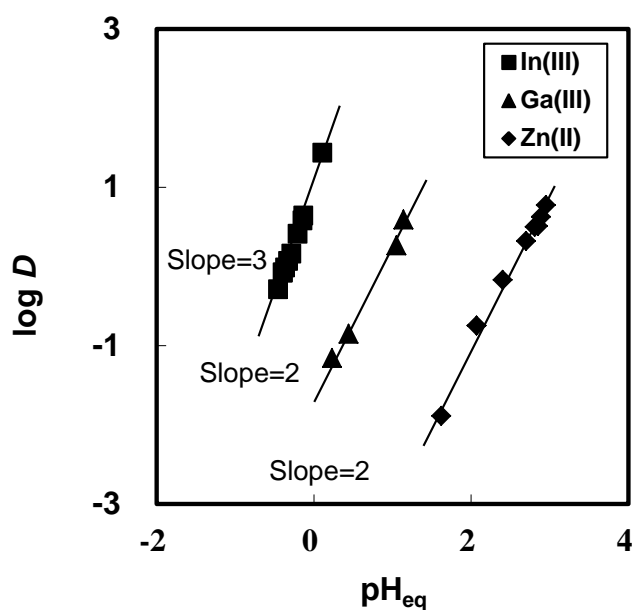


Fig. 2-7 Effect of pH_{eq} on the distribution ratio of In(III), Ga(III), and Zn(II). $[\text{HR}]_{\text{org}}=50 \text{ mM}$, $[\text{metal ion}]_{\text{init}}=1.0 \text{ mM}$.

この結果より、次に硝酸イオンの抽出への関与を確認するため、各金属イオンの分配比に及ぼす硝酸イオンの影響を調べた。

分配比に対する硝酸イオン濃度の影響

Figure 2-8 に各金属の分配比に対する硝酸イオン濃度の影響を示す。縦軸 $\log D-n\text{pH}$ について、 n は Fig. 2-7 で与えられた抽出に伴うプロトンの放出される数を意味している。Figure 2-8 より、In(III)および Zn(II)において分配比は硝酸イオン濃度に依存しないことから、In(III)および Zn(II)の抽出に硝酸イオンは関与していないことが明らかである。一方、Ga(III)の分配比は水相中の硝酸イオンの濃度の増加とともに増大し、 $\log D-2\text{pH}$ の $\log[\text{NO}_3^-]$ に対する傾きが 1 となったことから Ga(III) 1 原子の抽出には硝酸イオンが 1 分子関与することが明らかとなった。この結果は分配比に対する pH の影響の結果を支持する結果となった。

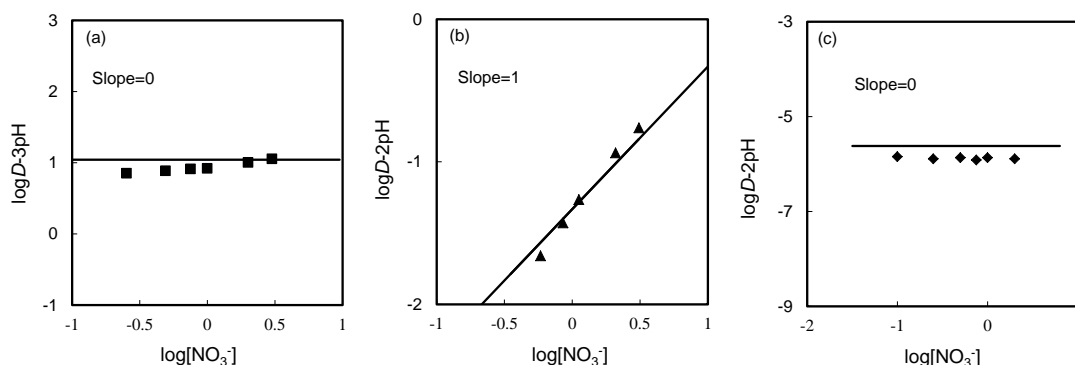


Fig. 2-8 Effect of nitrate ion on the distribution ratio of (a) In(III), (b) Ga(III) and (c) Zn(II). $[\text{HR}]_{\text{org}}=50$ mM, $[\text{metal ion}]_{\text{init}}=1$ mM, $\text{pH}_{\text{eq}}=0, 1$ and 2 for In(III), Ga(III) and Zn(II), respectively.

次に抽出剤濃度の影響を確認するため、各金属イオンの分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を調べた。

分配比に対する抽出剤濃度の影響

Figure 2-9 に各金属の分配比に対する抽出剤濃度の影響を示す。縦軸 $\log D-n\text{pH}$ について、 n は Fig. 2-6 で与えられた抽出に伴うプロトンの放出される数を意味している。ここで、有機リン酸系抽出剤である D2EHPA および PC-88A は比誘電率の低い溶媒中

では二量体として存在することが報告されている^{46,59}。そのためトルエン中では DEAPP においても 2 量体として存在すると仮定した。Figure 2-9 より、In(III)、Ga(III) および Zn(II)の分配比は抽出剤濃度の増加とともに増大し、 $\log D$ - pH の $\log[(\overline{\text{HR}})_2]$ に対する傾きがそれぞれ 2、1.5 および 2 となったことから、各金属 1 原子を抽出するには抽出剤が 4、3 および 4 分子が関与することが明らかとなった。

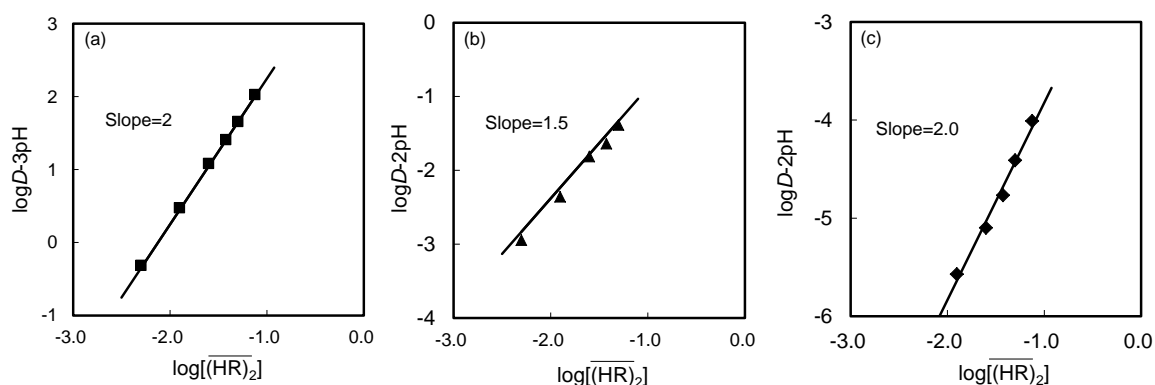


Fig. 2-9 Effect of DEAPP concentration on the distribution ratio of (a) In(III), (b) Ga(III) and (c) Zn(II). $[\text{HR}]_{\text{org}}=10\text{-}150$ mM, $[\text{metal ion}]_{\text{init}}=1$ mM, $\text{pH}_{\text{eq}}=0, 1$ and 2 for In(III), Ga(III) and Zn(II), respectively..

DEAPP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡

以上の結果より、DEAPP による In(III)の抽出について(2-4)式のような抽出平衡式を考えた。



上付き線は有機相中の化学種を示す。抽出平衡定数は(2-5)式を用いて表される。

$$K_{\text{ex, In}} = \frac{[\overline{\text{InR}_3(\text{HR})}][\text{H}^+]^3}{[\text{In}^{3+}][\overline{(\text{HR})}_2]^2} \quad (2-5)$$

また、In(III)の分配比 D は(2-6)式のように定義される。

$$D = \frac{[\overline{\text{InR}_3(\text{HR})}]}{[\text{In}^{3+}]} \quad (2-6)$$

抽出剤の物質収支は(2-7)式で表される。

抽出剤の初濃度に対して抽出された金属イオン濃度は非常に低いため次のように近似できる。

$$[\overline{\text{HR}}]_{\text{init}} = 2[\overline{(\text{HR})}_2] + 4[\overline{\text{InR}_3(\text{HR})}] \approx 2[\overline{(\text{HR})}_2] \quad (2-7)$$

$[\overline{\text{HR}}]_{\text{init}}$ は有機相中の単量体としての初期抽出剤濃度を示す。(2-5)-(2-7)式より(2-8)式を算出した。

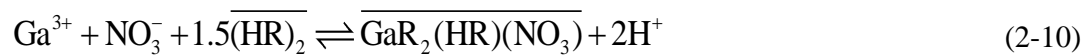
$$\log D = \log \left(\frac{[\overline{(\text{HR})}_2]^2}{[\text{H}^+]^3} \right) + \log K_{ex, \text{In}} \quad (2-8)$$

(2-8)式を整理し次の(2-9)式を得た。

$$\log D - 3\text{pH} = 2 \log [\overline{(\text{HR})}_2] + \log K_{ex, \text{In}} \quad (2-9)$$

Ga(III)および Zn(II)についても In(III)と同様に分配比の各種因子に対する依存性の結果から、以下に示すような平衡式を導出した。

Ga(III)の抽出平衡式を(2-10)式および(2-11)式に示す。



$$\log D - 2\text{pH} = 1.5 \log [\overline{(\text{HR})}_2] + \log [\text{NO}_3^-] + \log K_{ex, \text{Ga}} \quad (2-11)$$

Zn(II)の抽出平衡式を(2-12)式および(2-13)式に示す。



$$\log D - 2\text{pH} = 2 \log [\overline{(\text{HR})}_2] + \log K_{ex, \text{Zn}} \quad (2-13)$$

抽出剤濃度依存性の結果から各金属イオンの抽出平衡式(2-9)、(2-11)および(2-13)に基づいて最小二乗法を用いて平衡定数を算出した。それらの結果を Table 2-9 に示す Ga(III)の抽出平衡に硝酸イオンが関与する要因として、Ga(III)[0.62 Å]のイオン半径が In(III) [0.80 Å]より小さいかつ錯体が 8 面体であるため抽出剤同士の立体反発が生じて、抽出剤のみでは電荷を相殺できなかつたためと考えられる。

Table 2-9 Extraction equilibrium constants of In(III), Ga(III) and Zn(II) with DEAPP.

Extraction equilibrium constants $K_{\text{ex, M}}$		
In(III)	Ga(III)	Zn(II)
$1.70 \times 10^4 [\text{dm}^3 \text{mol}^{-1}]$	$4.17 [(\text{dm}^3 \text{mol}^{-1})^{0.5}]$	$1.55 \times 10^{-4} [-]$

2-3-4 DEAPP からの In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出

DEAPP は In(III)、Ga(III)および Zn(II)に対して高い相互分離能力を示した。このことは DEAPP の工業用抽出剤としての利用が期待されるが、それには選択的に抽出された金属イオンの有機相からの逆抽出が重要となる。そのため逆抽出剤および逆抽出条件の検討を行った。Table 2-10 に塩酸、硝酸およびエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出の結果を示す。

In(III)は0.5 M 硝酸を持いた場合、およそ 80 %逆抽出された。一方、塩酸および EDTA を用いた場合は低い逆抽出率を示した。EDTA は DEAPP より錯形成能が低いためだと考えられる。塩酸を用いた場合、In(III)は塩化物イオンと錯形成することでアニオン InCl_4^- として存在し、それが抽出剤のプロトン化したアミノ基と静電的相互作用により有機相中でイオン対を形成するために逆抽出率が低いと推測される。

Ga(III)はいずれの逆抽出試薬を用いても高い逆抽出率を示さなかつた。塩酸および EDTA は In(III)の場合と同様に考えられる。一方、硝酸の場合は硝酸イオンと錯形成しないため、硝酸濃度が高くなるにつれ逆抽出率が高くなると考えられるが、逆の結果となった。これは Ga(III)の抽出平衡から硝酸イオンに依存しているためだと考えら

れる。Zn(II)は塩酸および EDTA を用いたとき高い逆抽出率を示し、逆抽出が可能であることが明らかとなった。

Table 2-10 Stripping percentage of In(III), Ga(III), and Zn(II).

Stripping agents	Stripping [%]		
	In(III)	Ga(III)	Zn(II)
0.10 mol dm ⁻³ HCl	14.3	51.0	98.7
1.0 mol dm ⁻³ HCl	17.9	38.0	96.2
5.0 mol dm ⁻³ HCl	54.5	51.4	83.8
1.0 mol dm ⁻³ HNO ₃	9.4	53.2	5.3
5.0 mol dm ⁻³ HNO ₃	80.3	0.0	18.1
0.10 mol dm ⁻³ EDTA	64.8	50.2	100.0

2-4 結言

本章ではアミンおよびホスフィン酸構造を有する DEAPP をマンニッヒ反応によりワンステップで合成した。DEAPP は市販抽出剤である D2EHPA および PC-88A では分離することができなかつた In(III)、Ga(III)および Zn(II)に対して高い相互分離能を示した。この分離能の発現はアミンが重要な役割を果たしており、ホスホン酸の pKa を低下させること、またアミンが抽出に関与することに起因していると考えられる。また In(III)および Ga(III)もしくは Ga(III)および Zn(II)の混合溶液から選択的に In(III)および Ga(III)を分離できることが明らかとなった。

DEAPP による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡式を導出した。各金属 1 つの抽出には抽出剤が 4、3 および 4 分子関与することが明らかとなり、Ga(III)の場合のみ一個の硝酸イオンが抽出に関与することが明らかとなった。

逆抽出では In(III)は 5 M の硝酸を用いた場合 80 %以上が逆抽出され、Zn(II)は 0.1 および 1.0 M の塩酸または EDTA を用いることで逆抽出できることが明らかとなった。Ga(III)は 1 M の硝酸を用いた場合 50 %以上が逆抽出された。

第三章 新規アミノホスホン酸による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性におよぼす塩基性の影響

3-1 緒言

第二章では、アミノホスフィン酸による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出分離において、アミンが重要な役割を果たしていることを明らかにした。ここで、ホスフィン酸に導入したアミンが金属イオンの抽出選択性にどのように関与しているかを明らかにすることは、今後、新しく開発する抽出剤の分子設計の基礎的指針としても重要であり、学術的にも非常に重要な知見となる。

そこで、本章ではアミンの塩基性を変化させその抽出挙動に及ぼす影響を検討した。第二章ではアミノホスフィン酸である DEAPP を用いたが、本章ではアミノホスホン酸構造を有する抽出剤により評価を行った。オクチルアニリノベンジルホスホン酸 (OABPM) およびドデシルアミノベンジルホスホン酸 (DABPM) を Fig. 3-1 に示す。OABPM および DABPM はそれぞれ芳香族アミンおよび脂肪族アミンを有しており、アミノの塩基性 (DABPM > OABPM) が異なる。ホスホン酸基はいずれの抽出剤も同じであるため、アミンの塩基性の違いによる金属イオン選択性を評価することが可能となる。OABPM および DABPM による In(III)、Ga(III) および Zn(II) に対する抽出選択性の評価を行い、アミンの塩基性が及ぼす影響について明らかにした。

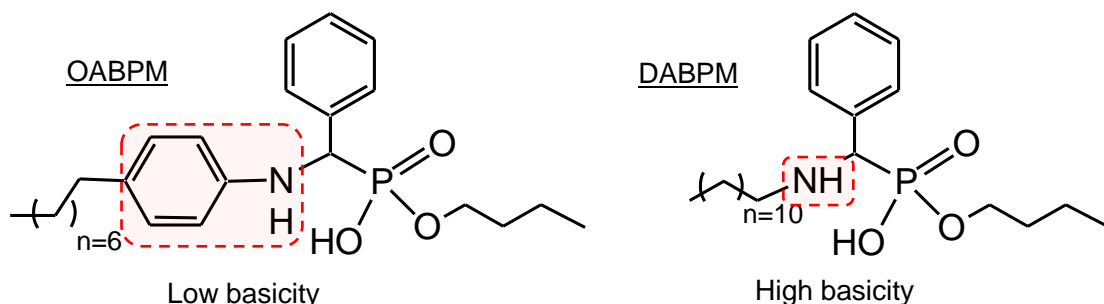


Fig. 3-1 Chemical structures of OABPM and DABPM.

3-2-1 オクチルアニリノベンジルホスホン酸(OABPM)およびドデシルアニロベンジルホスホン酸(DABPM)の合成

OABPM の合成

OABPM はマンニッヒ反応により合成した(Fig. 3-2)。4-*n*-オクチルアニリン 24.6 g (120 mmol)、亜リン酸ジブチル 24.3 g (125 mmol)およびエタノール 100 cm³をナスフラスコに加え、ベンズアルデヒド 14.9 g (140 mmol)を徐々に加えた後、塩化鉄(III)1.95 g (12.0 mmol)を加え、室温で 24 h 攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をクロロホルムに溶解させた。塩化鉄(III)を取り除くため、飽和食塩水で数回洗浄を行い、蒸留水で洗浄した後、硫酸ナトリウムを用いて有機相を脱水し、ろ過をした。その後溶媒を減圧留去し、生成物を中間生成物として中圧分取液体クロマトグラフ(YAMAZEN Co, AI-580)により、移動相ヘキサン：酢酸エチル=8：2 (v/v)の条件で精製を行い中間生成物を得た。その後中間生成物 24.4 g (50.0 mmol)、水酸化カリウム 22.4 g (400 mmol)をエタノール/蒸留水 (9：1) 混合溶液 500 cm³に溶解させ、反応温度 60 °Cで 48 h 反応させた。その後 5.0 M 塩酸を用いて中和し、エタノールを減圧留去した後、残渣をクロロホルムに溶解させ、塩酸、水酸化ナトリウムおよび蒸留水により洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて有機相し、ろ過をした。その後溶媒を減圧留去し褐色の固体を得た。同定は ¹H-NMR (Bruker Co., AV400 M)、ESI-MS (Thermo Fisher Scientific Inc., Q-Exactive)および FT-IR(JASCO Co., FT/IR-4200)を用いて行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, *r.t.*): δ= 8.83 (br, 1H, POH), 7.45 (d, 2H, H_{Ar}), 7.20 (m, 3H, H_{Ar}), 6.77 (m, 4H, H_{Ar}), 4.66 (d, 1H, NHCH), 3.66 (m, 2H, POCH₂), 2.39 (t, 2H, PhCH₂), 1.46 (m, 2H, POCH₂CH₂), 1.37 (m, 2H, PhCH₂CH₂), 1.26-1.18 (m, 12H, CH₂), 0.86 (t, 3H, CH₃), 0.79 (t, 3H, CH₃); FT-IR (KBr disc): ν(N-H) 3387 cm⁻¹, ν(P=O) 1198 cm⁻¹; ESI-MS : m/z calcd for C₂₅H₃₈NO₃P=431.26, [M+H⁺]; found: 432.26.

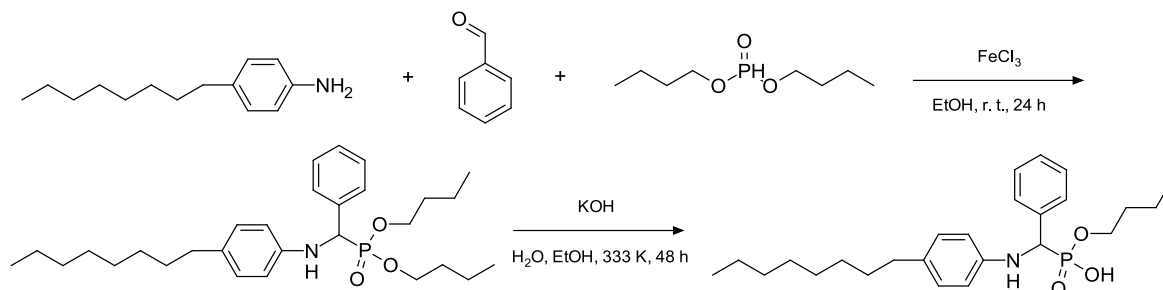


Fig. 3-2 Synthesis scheme of α -(4-n-octylanilino)benzylphosphonic acid monobutyl ester (OABPM).

DABPM の合成

DABPM は Fig. 3-3 のスキームに示したマンニッヒ反応により合成した。ドデシルアミン 37.1 g (200 mmol)、亜リン酸ジブチル 40.8 g (210 mmol) およびエタノール 100 cm³ をナスフラスコに加え、ベンズアルデヒド 26.5 g (250 mmol) を徐々に加えた後、塩化鉄(III) 3.24 g (20.0 mmol) を加え、室温で 24 h 撹拌した。その後 60 °C に加熱し、さらに 24 h 加熱撹拌した。その後 OABPM と同様の精製操作を行い中間体を得た。中間体 23.4 g (50.0 mmol) および水酸化カリウム 22.4 g (400 mmol) をエタノールと蒸留水との 9 : 1 の混合溶液 500 cm³ に溶解させ、60 °C で 48 h 加熱撹拌した。その後 OABPM と同様の操作で精製した。得られた黄色粉末を酢酸エチルを用いて 3 回以上再結晶し、最終生成物として白色粉末を得た。同定は ¹H-NMR、ESI-MS および FT-IR を用いて行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.): δ = 10.7 (br, 1H, POH), 7.74 (br, 2H, *H*_{Ar}), 7.37 (br, 3H, *H*_{Ar}), 4.23 (br, 1H, NHCH), 3.43 (br, 2H, POCH₂), 2.62 (br, 2H, NHCH₂), 1.92 (br, 2H, POCH₂CH₂), 1.35-1.11 (m, 20H, CH₂), 0.82 (t, 6H, CH₃); FT-IR (KBr disc): ν (N-H) 1088 cm⁻¹, ν (P=O) 1217 cm⁻¹; ESI-MS : m/z calcd for C₂₃H₄₃NO₃P=411.29 [M+H⁺]; found: 412.30.

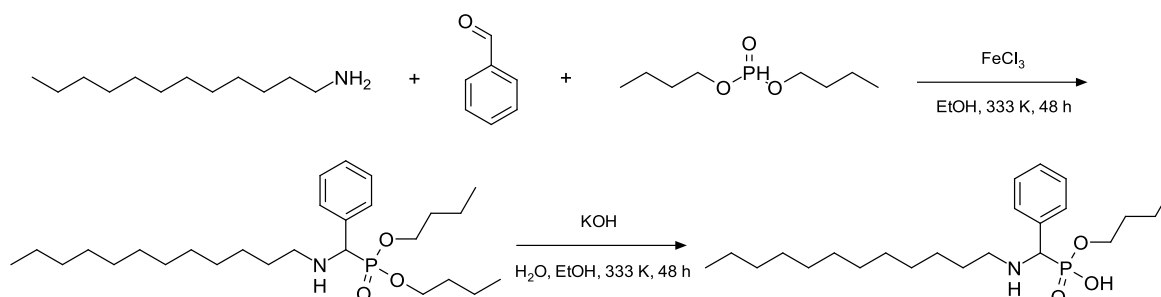


Fig. 3-3 Synthesis scheme of α -dodecylaminobenzylphosphonic acid monobutyl ester (DABPM).

3-2-2 抽出剤の酸解離定数(pKa)の測定

本実験に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。下記に示す溶液を調製し、エタノール：蒸留水=7：3および8：2も同様の組成で調製した。

(A)支持電解質溶液 (200 cm³) : 0.1 M NaCl, H₂O-EtOH (6.5:3.5, v/v)

(B)滴定溶液 (500 cm³) : 0.08 M NaCl, 0.02 M NaOH, H₂O-EtOH (6.5:3.5, v/v)

(C)校正用溶液 (50 cm³) : 0.08 M NaCl, 0.02 M HCl, H₂O-EtOH (6.5:3.5, v/v)

(D)試料溶液 (25 cm³) : 0.05 M NaCl, 0.05 M HCl, 5 mM OABPM or DABPM,
H₂O-EtOH (6.5:3.5, v/v)

Gran plot⁶⁰

(A)を 10 cm³および(C)を 4.0 cm³ を 100 cm³ のジャケット付ビーカーに加え、攪拌子を入れ静かに回転させた。その溶液に電極を入れ、電位が安定するまで待ち、電位差滴定装置(KEM Co., AT-700)を用いて(B)を 8 cm³ 滴下した。滴下中の温度は 25 °C一定とした。

pKa の測定

Gran plot 終了後の溶液に(D)を 4 cm³ 加え、電位差測定装置を用いて(B)を 12 cm³ 滴下し、pKa を測定した。

以上の操作をエタノール：蒸留水=7：3 および 8：2 の場合についても同様に行った。その結果から、水中(EtOH [v/v%] = 0)での見かけの pKa を外挿により求めた。

3-2-3 OABPM および DABPM による金属イオンの抽出特性

抽出実験は第二章と同様に全てバッチ法により行った。水相および有機相は、それぞれの条件に調整したものを使用した。各相を 2.5 cm³ ずつ 10 cm³ 共栓つき試験管に分取し、恒温槽中で 30°C、24 h で振とうした。その後、平衡後の水相を分取し、水相の初期金属イオン濃度および平衡金属イオン濃度を原子吸光光度計(Hitachi Co., Z-2310)または ICP 発光分析装置(Shimazu Co., ICPS-7000)を用いて測定した。また、有機相中の金属イオン濃度は物質収支により求めた。平衡後の pH は pH メーター(DKK-TOA Co., HM-30S)を用いて測定し、pH = 0.5 以下は電位差滴定装置(KEM Co., AT-700)を用いて、中和滴定により算出した。

抽出率 $E(\%)$ および分配比 $D[-]$ は式 (3-1) および (3-2) 式に定義し、これらより金属イオンの抽出特性の評価を行った。

$$E\% = \frac{[M]_{org,eq}}{[M]_{aq,init}} \times 100 = \frac{[M]_{aq,init} - [M]_{aq,eq}}{[M]_{aq,init}} \times 100 \quad (3-1)$$

$$D = \frac{[M]_{org,eq}}{[M]_{aq,eq}} = \frac{[M]_{aq,init} - [M]_{aq,eq}}{[M]_{aq,eq}} \quad (3-2)$$

$[M]_{aq,init}$: 水相における初期金属イオン濃度、 $[M]_{aq,eq}$: 水相における平衡後の金属イオン濃度、 $[M]_{org,eq}$: 有機相における平衡後の金属イオン濃度

抽出実験条件は Table 3-1 に示す。

Table 3-1 Experimental conditions for effect of pH on the extraction percentage of metal ions.

Organic phase (2.5 cm ³)	Extractant : OABPM or DABPM 50 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (2.5 cm ³)	Metal ions : In(III), Ga(III), Zn(II), Cu(II), Se(IV), Se(VI) Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 1.0 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Shaking conditions	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

3-2-4 OABPM および DABPM による Ga(III) および Zn(II) の抽出平衡

(1) 分配比に対する硝酸イオン濃度の影響

抽出実験は 3-2-3 と同様の操作で、硝酸ナトリウム濃度を 0-0.9 M に変化させて抽出実験を行った。抽出実験条件は Table 3-2 に示す。

Table 3-2 Experimental conditions for effect of nitrate ion on the distribution ratio of metal ions.

Organic phase (2.5 cm ³)	Extractant : OABPM or DABPM 50 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (2.5 cm ³)	Metal ions : OABPM Ga(III) [pH _{ini} 0.75], Zn(II) [pH _{ini} 1.5] DABPM Ga(III) [pH _{ini} 1.7], Zn(II) [pH _{ini} 6.8] Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 0.1 M and NaNO ₃ 0-0.9 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Shaking conditions	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

(2) 分配比に対する抽出剤濃度の影響

抽出実験は 3-2-3 と同様の操作で、抽出剤濃度を 25-100 mM に変化させて抽出実験を行った。抽出実験条件は Table 3-3 に示す。

Table 3-3 Experimental conditions for effect of extractant concentration on the distribution ratio of metal ions.

Organic phase (2.5 cm ³)	Extractant : OABPM or DABPM 25-100 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (2.5 cm ³)	Metal ions : OABPM Ga(III) [pH _{ini} 0.75], Zn(II) [pH _{ini} 1.5] DABPM Ga(III) [pH _{ini} 1.4], Zn(II) [pH _{ini} 6.2] Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 1.0 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Shaking conditions	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

3-2-5 OABPM および DABPM からの In(III)、Ga(III) および Zn(II) の逆抽出

抽出実験は全てバッチ法により行った。水相および有機相は、それぞれの条件に調整したものを使用した。各相を 50 cm³ ずつ 200 cm³ 共栓つき三角フラスコに分取し、

恒温槽中で 30℃、24 h で振とうした。その後、平衡後の水相を分取し、水相の初期金属イオン濃度および平衡金属イオン濃度は原子吸光光度計を用いて測定した。その後、分取した有機相 2.5 cm³ および各逆抽出試薬を 2.5 cm³ を 10 cm³ 共栓付試験管に分取し、恒温槽中で 30℃、24 h で振とうした。平衡後の水相の金属イオン濃度は有機相中の金属イオン濃度は物質収支により求めた。逆抽出率 S % は(3-3)式により算出した。実験条件を Table 3-4 に示す。

$$S \% = \frac{[M]_{aq,eq}}{[M]_{org,init}} \times 100 \quad (3-3)$$

$[M]_{org,init}$: 有機相に抽出された金属イオン濃度、 $[M]_{aq,eq}$: 逆抽出後の水相の金属イオン濃度

実験条件の詳細を Table 3-4 に示す。

Table 3-4 Extraction and stripping conditions for In(III), Ga(III) and Zn(II).

Extraction	
Organic phase (50 cm ³)	Extractant : OABPM or DABPM 50 mM Solvent : Toluene
Aqueous phase (50 cm ³)	Metal ions : In(III) [pH _{ini} 1.0] Ga(III) [pH _{ini} 3.2], Zn(II) [pH _{ini} 7.2] Metal ion concentration : 1.0 mM Buffer solution : NH ₄ NO ₃ 1.0 M pH adjusting agent : HNO ₃ 1.0 M, Ammonia solution 1.0 M
Stripping	
Organic phase (2.5 cm ³)	The organic phase after extraction of metal ion
Aqueous phase (2.5 cm ³)	Stripping agents : HCl 1.0 and 8.0 M, HNO ₃ 1.0 and 8.0 M H ₂ SO ₄ 0.05-4.0 M
Shaking conditions	Shaking time : 24 h Temperature : 30 °C

3-3 結果および考察

3-3-1 OABPM および DABPM の pKa

OABPM および DABPM の塩基性の強さを比較するため pKa を用いた。pKa は金属イオンと配位子が錯形成する際に塩基性の強さの指標として重要なパラメーターで

ある。

OABPM および DABPM は水に殆ど溶解しないため、直接水中での pKa を測定することはできない。そのため、本実験ではエタノール/蒸留水の混合溶液中で pKa を測定し、エタノール/蒸留水の比率を変えることによって水 100 % における見かけの pKa を外挿法により算出した。エタノール/蒸留水のような混合溶媒中では通常の 2 点校正法などによる電極の校正はできない。そのためここでは Gran plot により電極の校正を行った。ガラス電極の起電力は 25 °C では Nernst 式⁶¹より(3-4)式で表される。

$$E = E_0 - 59.16 \log[\text{H}^+] \quad (3-4)$$

E_0 は標準電極電位で、電極固有の値である。そのためエタノール/蒸留水のような混合溶媒中での E_0 を決定すれば E より $[\text{H}^+]$ を求めることができる。Gran plot の実験方法を以下に示す。

濃度 C_{HCl} が既知の塩酸 V_0 をビーカーに入れ、そこに濃度 C_{NaOH} が未知の水酸化ナトリウム溶液（滴定剤）を加える。滴定剤を $x \text{ cm}^3$ 加えたとき、溶液中の水素イオン濃度は

$$[\text{H}^+] = (C_{\text{HCl}}V_0 - C_{\text{NaOH}}x) / (V_0 + x) \quad (3-5)$$

$[\text{H}^+]$: 水素イオン濃度、 C_{HCl} : 塩酸の濃度、 C_{NaOH} : 水酸化ナトリウム水溶液の濃度、 x : 滴定剤の滴下量 [cm^3]、 V_0 : 塩酸の体積 [cm^3]

である。ガラス電極の電位 E は

$$E = E_0 + 59.16 \log \frac{(C_{\text{HCl}}V_0 - C_{\text{NaOH}}x)}{(V_0 + x)} \quad (3-6)$$

これを变形すると、

$$(V_0 + x)10^{E/59.16} = -(10^{E_0/59.16} C_{\text{NaOH}})x + 10^{E_0/59.16} C_{\text{HCl}} V_0 \quad (3-7)$$

$(V_0 + x)10^{E/59.16}$ を x に対してプロットすると直線が得られる。得られた直線の傾きおよび切片から、 E_0 および C_{NaOH} を算出した。

各エタノール/蒸留水の比における E_0 および C_{NaOH} を Table 3-5 に示す。

Table 3-5 The values of E_0 and C_{NaOH}

	EtOH/H ₂ O=80/20		EtOH/H ₂ O=70/30		EtOH/H ₂ O=65/35	
	E_0 [mV]	C_{NaOH} [M]	E_0 [mV]	C_{NaOH} [M]	E_0 [mV]	C_{NaOH} [M]
OABPM	391.3	0.02008	391.0	0.02010	392.9	0.02017
DABPM	394.5	0.02013	389.1	0.02010	389.8	0.02020

得られた E_0 から電位差滴定装置が算出した pK_a である電位 E を、(3-4)式を用いて $\text{pH}(pK_a)$ に変換し、各 pK_a におけるエタノール/蒸留水の比を Fig. 3-4 に示す。ホスホン酸およびアミンの pK_a をそれぞれ pK_{a1} および pK_{a2} と定義した。Fig. 3-4 より見かけの pK_a (EtOH [v/v%] = 0) は、OABPM : $pK_{a1}=2.57$ 、DAPMP : $pK_{a1}=2.48$ 、 $pK_{a2}=7.13$ であった。OABPM はアミンの塩基性が弱いため pK_{a2} が観察されなかった。ホスホン酸の解離定数を示す pK_{a1} はどちらのほぼ同じであり、 pK_{a2} は OABPM \gg DABPM であることがわかった。これらの結果より、塩基性が異なる 2 つの抽出剤を用いて金属イオンに対する抽出選択性の評価を行った。

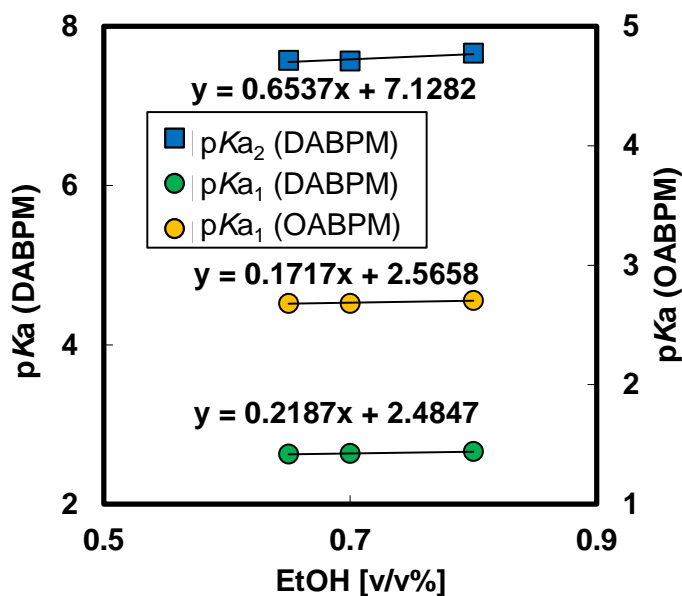


Fig. 3-4 pK_a values versus the volume ratio in ethanol-water mixtures for OABPM and DABPM.

3-3-2 OABPM および DABPM による金属イオン抽出選択性

亜鉛精錬残渣および CIGS 太陽電池からの In(III)および Ga(III)の選択的抽出を目的と In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Cu(II)、Se(IV)および Se(VI)を対象金属とした。Figure 3-5 に OABPM および DABPM による金属イオンの抽出率に及ぼす平衡 pH の影響を示す。この結果から明らかなように、DABPM は In(III)および Ga(III)に高い選択性を示し、Se(IV)および Se(VI)を殆ど抽出しないため亜鉛精錬残渣の In(III)、Ga(III)および Zn(II) 相互分離、さらに太陽光廃パネルからの In(III)、Ga(III)、Zn(II)、Cu(II)、Se(IV)および Se(VI)の相互分離を、一つの抽出剤によって pH 操作のみで行えることがわかった。また両抽出剤は Cu(II)および Zn(II)の抽出挙動が大きく異なり、OABPM では Cu(II)、Zn(II)ともに pH 3 付近からほぼ定量的に抽出できるのに対して、DABPM では pH 6 以上でなければ定量的に抽出されない。これは各抽出剤のアミンが選択性の発現に大きく寄与しているからと考えられる。HSAB 則から、アニリンのような芳香族アミンは中間の塩基に分類され、脂肪族アミンは硬い塩基に分類される。一方 Zn(II)および Cu(II)は中間の酸に分類される。従って、HSAB 則に従ってアミンの親和性がより高い OABPM が Zn(II)および Cu(II)に対して高い抽出能力を示したと考えられる。また OABPM および DABPM の抽出序列は、OABPM では In(III) > Ga(III) > Zn(II) > Cu(II) であり、DABPM では In(III) > Ga(III) > Cu(II) > Zn(II)となった。OABPM の抽出序列はリン酸の特徴を示しており、工業抽出剤である D2EHPA や、第二章で報告した DEAPP と同様であることが分かった。一方、DABPM では Zn(II)と Cu(II)の序列が逆転しており、さらに D2EHPA および PC-88A に比べ、Zn(II)がより高い pH 側で抽出された。一般的に pKa が小さい抽出剤の方が金属イオンに対する抽出能は高い。しかし、DABPM の pKa は 2.48 であるのに対して、PC-88A および D2EHPA の pKa はそれぞれ 4.51²⁰ および 3.24²⁰ である。そのため、DABPM による Zn(II)の抽出能は非常に特徴的であり、これには抽出剤のアミンが大きく関与していると考えられる。また一方では、第二章で報告した DEAPP では、DABPM と同様なアミンを有するにも関わらず、DABPM の

ように Zn(II)の抽出能は低下していない。このことから、DABPM が有するフェニル基および直鎖アルキル基が抽出能に関わっていることが考えられる。

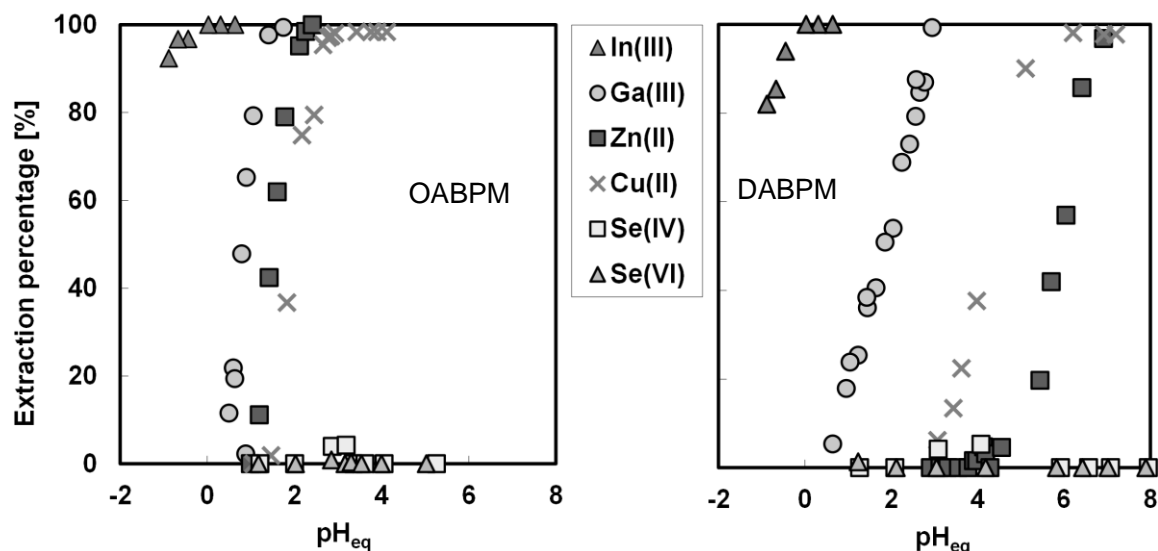


Fig. 3-5 Effect of pH on the extraction percentage of metal ions from 1 M aqueous ammonium nitrate solution with OABPM and DABPM. $[HR]_{org}=50$ mM, $[metal\ ion]_{init}=1$ mM.

3-3-3 OABPM および DABPM による Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡

分配比に対する pH の影響

Figure 3-5 の結果にもとづいて、Figure 3-6 に OABPM および DABPM による Ga(III) および Zn(II)の分配比に及ぼす平衡 pH の影響を示す。Figure 3-6 より、OABPM による Ga(III)および Zn(II)の傾きはそれぞれ 3 および 2 となり、抽出種の価数と一致することからプロトン交換反応により各金属イオンが抽出されていると思われる。一方、DABPM の場合 pH に対する傾きは 1 および 1.5 となり、抽出種の価数より反応に関わるプロトンの数が少ないことがわかった。従って、DABPM による Ga(III)および Zn(II)の抽出には対イオンとして硝酸イオンが関与することが示唆された。

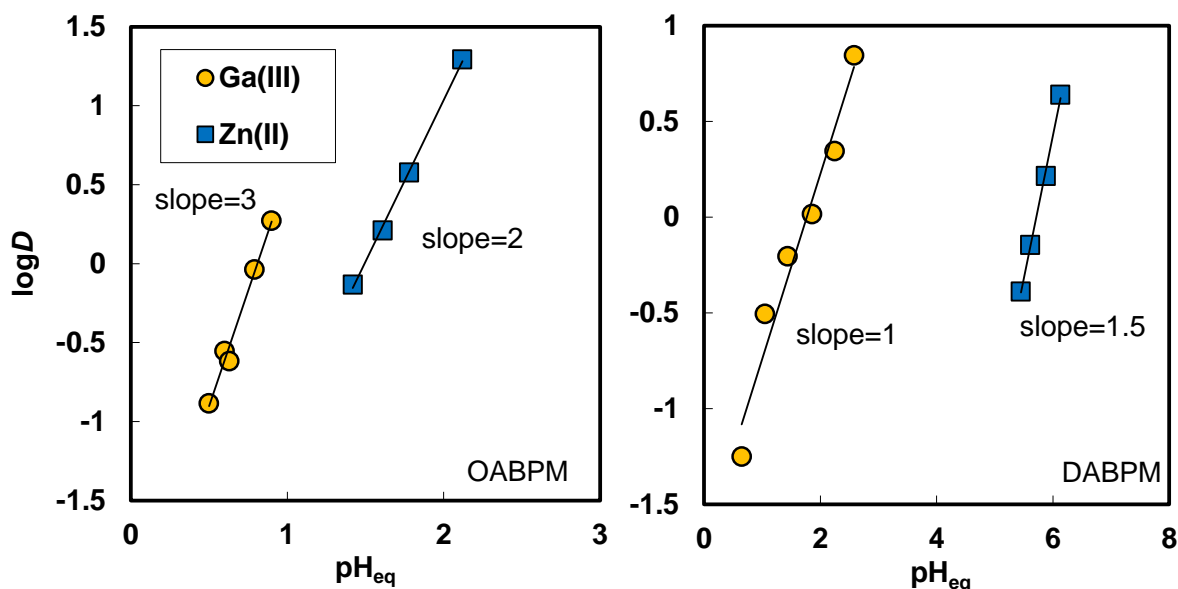


Fig. 3-6 Effect of equilibrium pH on $\log D$ in the extraction of Ga(III) and Zn(II) using OABPM and DABPM, respectively. [metal ion]=1.0 mM, $[HR]_{org}=50$ mM.

次に pH 依存性の結果を踏まえ、硝酸イオンの関与を確認するため、OABPM および DABPM による Ga(III) および Zn(II) 抽出の分配比に及ぼす硝酸イオンの影響を調べた。

分配比に対する硝酸イオン濃度の影響

Figure 3-7 に各金属の分配比に対する硝酸イオン濃度の影響を示す。縦軸 $\log D - npH$ について、 n は Fig. 3-6 で与えられた抽出に伴うプロトンの放出される数を意味している。Figure 3-7 より OABPM において、Ga(III) および Zn(II) の分配比は硝酸イオン濃度に依存せず、Ga(III) および Zn(II) の抽出には硝酸イオンは関与しないことが明らかとなった。一方、DABPM による Ga(III) および Zn(II) の分配比は水相中の硝酸イオン濃度の増加とともに増大し、 $\log D - npH$ の $\log[NO_3^-]$ に対する傾きがそれぞれ 1.5 および 0.5 となったことから、Ga(III) および Zn(II) の抽出には硝酸イオンがそれぞれ 1.5 および 0.5 つ関与することが明らかとなった。DABPM による Ga(III) の抽出の場合、電荷

を相殺できていないため、 $\text{Ga}(\text{OH})^{2+}$ を抽出していると示唆された。

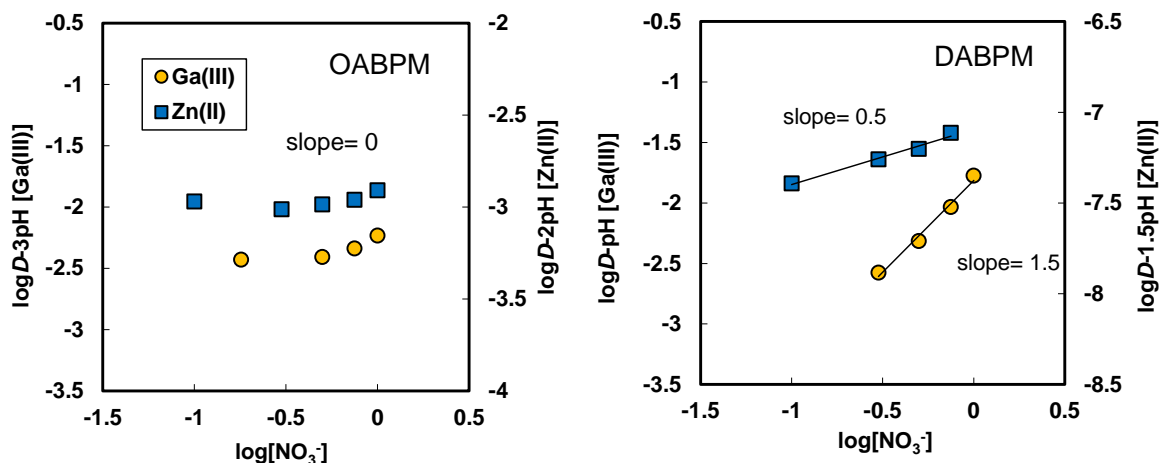


Fig. 3-7 Effect of nitrate ion concentration on $\log D$ for the extraction of Ga(III) and Zn(II) using OABPM and DABPM. [metal ion]=1.0 mM, $[\text{HR}]_{\text{org}}=50$ mM, $[\text{NaNO}_3]_{\text{ini}}=\text{arbitrary concentration}$, $\text{pH}_{\text{ini, Ga}}=0.75$ (OABPM), 1.7 (DABPM), $\text{pH}_{\text{ini, Zn}}=1.5$ (OABPM), 6.8 (DABPM).

次に抽出剤濃度の影響を確認するため、各種金属イオンの分配比に及ぼす抽出剤濃度の影響を調べた。

分配比に対する抽出剤濃度の影響

Figure 3-8 に $\log D\text{-npH}$ に及ぼす抽出剤濃度 ($\log[(\overline{\text{HR}})_2]$) の影響を示す。ここで D2EHPA および PC-88A は比誘電率の低い溶媒中では二量体として存在することが報告されている^{46,59}。そのためトルエン中では OABPM および DABPM においても 2 量体として存在すると考えられる。OABPM は Ga(III) および Zn(II) の傾きがそれぞれ 1.5 および 1 となったため、各金属イオン 1 原子に対して抽出剤がそれぞれ 3 および 2 分子関与していることが明らかとなった。DABPM は Ga(III) および Zn(II) の傾きがそれぞれ 1.25 および 1 となったため、各金属イオン 1 原子に対して抽出剤がそれぞれ 2.5 および 2 分子関与していることが明らかとなった。

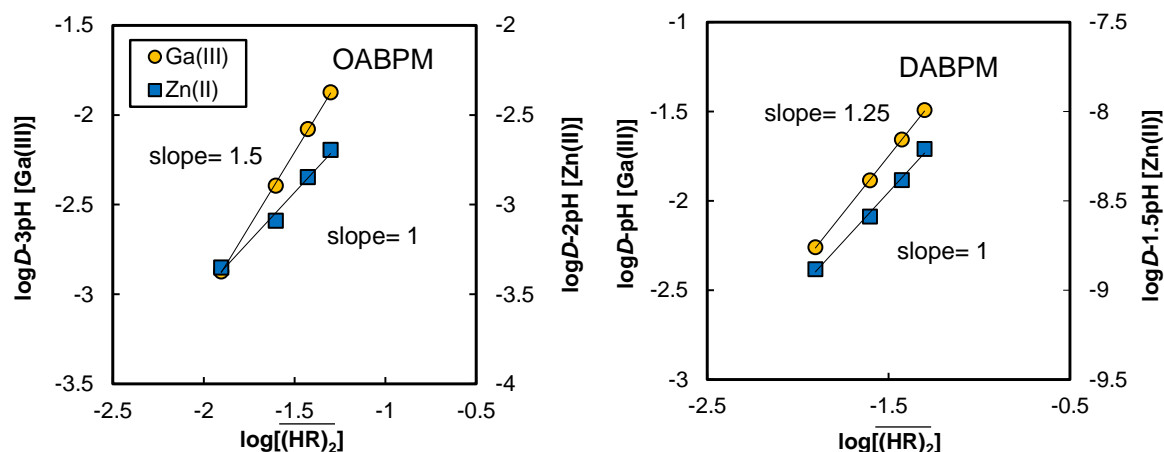
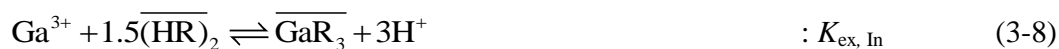


Fig. 3-8 Effect of extractant concentration on $\log D$ in the extraction of Ga(III) and Zn(II) with OABPM and DABPM. $[M]=1.0$ mM, $[\text{HR}]_{\text{org}}=25\text{-}100$ mM, $\text{pH}_{\text{ini, Ga}}=0.75$ (OABPM), 1.5 (DABPM), $\text{pH}_{\text{ini, Zn}}=1.4$ (OABPM), 6.2 (DABPM).

OABPM による Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡式の導出

以上の結果より OABPM による Ga(III)の抽出平衡は以下のような式が成り立つ。



上バーは有機相中の化学種を示す。 $K_{\text{ex, In}}$ は以下の(3-9)式を用いて表される。

$$K_{\text{ex, Ga}} = \frac{[\overline{\text{GaR}_3}][\text{H}^+]^3}{[\text{Ga}^{3+}][\overline{(\text{HR})}_2]^{1.5}} \quad (3-9)$$

また、Ga(III)の分配比 D は次の(3-10)式のように定義される。

$$D = \frac{[\overline{\text{GaR}_3}]}{[\text{Ga}^{3+}]} \quad (3-10)$$

抽出剤の物質収支は(3-11)式で表される。

抽出剤の初濃度に対して抽出された金属イオン濃度は非常に低いため次のように近似できる。

$$[\overline{\text{HR}}]_{\text{init}} = 2[\overline{(\text{HR})}_2] + 3[\overline{\text{GaR}_3}] \approx 2[\overline{(\text{HR})}_2] \quad (3-11)$$

$[\overline{\text{HR}}]_{\text{init}}$ は有機相中の単量体としての初期抽出剤濃度を示す。(3-9)–(3-11)式より以下の

式を算出した。

$$\log D = \log \left(\frac{K_{ex,Ga} [\overline{(\text{HR})}_2]^{1.5}}{[\text{H}^+]^3} \right) \quad (3-12)$$

Zn(II)の場合も Ga(III)と同様の方法を用いて平衡式を算出した。

Zn(II)の抽出平衡を以下に示す。



(3-13)式より以下の式を導出した。

$$\log D = \log \left(\frac{K_{ex,Zn} [\overline{(\text{HR})}_2]}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (3-14)$$

抽出剤濃度依存性の結果から各金属イオンの抽出平衡式(3-12)および(3-14)から最小二乗法を用いて平衡定数を算出し、結果を Table 3-2 に示す。

DABPM よる Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡式の導出

実験結果に基づいて Ga(III)の抽出平衡を以下のように考えた。



(3-15)および(3-16)式より以下の式を算出した。

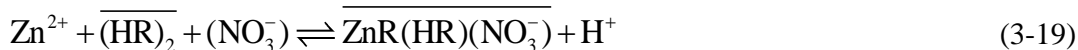
$$\log D = \log \left(\frac{[\overline{(\text{HR})}_2][\text{NO}_3^-](K_{ex1,Ga}\alpha_0[\text{NO}_3^-] + K_{ex2,Ga}\alpha_1[\overline{(\text{HR})}_2]^{0.5})}{[\text{H}^+]} \right) \quad (3-17)$$

ここで、 α_0 および α_1 は以下に示す。

$$\alpha_0 = \frac{1}{(1 + \beta_1(\text{OH}) + \beta_2(\text{OH})^2 + \beta_3(\text{OH})^3)} \quad , \quad \alpha_1 = \frac{\beta_1(\text{OH})}{(1 + \beta_1(\text{OH}) + \beta_2(\text{OH})^2 + \beta_3(\text{OH})^3)}$$

($\beta_1 = 10.9, \beta_2 = 21.5, \beta_3 = 30.9$)⁵⁸.

Zn(III)の抽出平衡を以下に示す。



(3-18)および(3-19)式より以下の式を算出した。

$$\log D = \log \left(\frac{K_{ex1, \text{Zn}} \overline{[(\text{HR})_2]} + K_{ex2, \text{Zn}} [\text{H}^+] \overline{[(\text{HR})_2]} [\text{NO}_3^-]}{[\text{H}^+]^2} \right) \quad (3-20)$$

Figure 3-8 に示した抽出剤濃度依存性の結果より各金属イオンの抽出平衡式(3-17)および(3-20)から最小二乗法を用いて平衡定数を算出し、結果を Table 3-6 に示す。

Table 3-6 Extraction equilibrium constants of Ga(III) and Zn(II) with OABPM and DABPM, respectively.

Extraction equilibrium constants $K_{ex, M}$			
OABPM		DABPM	
Ga(III)	Zn(II)	Ga(III)	Zn(II)
		7.16×10^{-4}	6.42×10^{-11}
		$[(\text{mol dm}^{-3})^{-2}]$	$[\text{mol dm}^{-3}]$
$1.08 [(\text{mol dm}^{-3})^{1.5}]$	$3.40 \times 10^{-2} [\text{mol dm}^{-2}]$	$2.63 [(\text{mol dm}^{-3})^{-1.5}]$	4.11×10^{-5}
			$[(\text{mol dm}^{-3})^{-1}]$

3-3-4 OABPM および DABPM からの In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出

Table 3-7 に塩酸、硝酸および硫酸による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の逆抽出率を示す。Ga(III)および Zn(II)の逆抽出は、いずれの抽出剤においても適切な濃度の酸を用いることで、ほぼ定量的に逆抽出できることがわかった。ただし、8 M の塩酸を用いた場合は Ga(III)の逆抽出率が 0 %であった。これは Ga(III)が塩化物イオンと錯形成し、陰イオンとして存在するため、プロトン化したアミンと静電的相互作用により有機相中でイオン対として存在していたためだと考えられる。In(III)は 8 M の塩酸により、

いずれの抽出剤においても 90 % 近い逆抽出率を示した。しかし DABPM では有機相がゲル化してしまい、逆抽出試薬としては不適切であることがわかった。硫酸を用いた場合 2 つの抽出剤間で逆抽出率に大きな違いが見られた。OABPM では硫酸濃度が高くなるにつれ逆抽出率が上がるのに対して、DABPM はその逆の挙動を示した。DABPM において硫酸濃度の低い領域で高い逆抽出率を示したのは、DABPM のアミンの pK_a が OABPM に比べ高いことから、2 分子の DABPM が 1 分子の硫酸を抽出することで In(III) の抽出を妨げたためだと考えられる。

Table 3-7 Stripping percentage of In(III), Ga(III), and Zn(II).

Stripping agents	Stripping [%]					
	OABPM			DABPM		
	In(III)	Ga(III)	Zn(II)	In(III)	Ga(III)	Zn(II)
1 M HCl	48.4	100.0	95.9	9.2	96.4	40.9
8 M HCl	88.1	0.0	98.8	89.2	0.0	95.2
1 M HNO ₃	0.2	98.9	99.4	0.2	94.8	95.8
8 M HNO ₃	31.4	81.2	97.1	18.1	77.9	94.5
0.05 M H ₂ SO ₄	0.0	-	-	80.8	-	-
0.15 M H ₂ SO ₄	0.0	-	-	88.1	-	-
0.25 M H ₂ SO ₄	0.0	-	-	72.8	-	-
0.5 M H ₂ SO ₄	1.7	100.0	98.0	77.7	96.2	94.1
1.5 M H ₂ SO ₄	33.7	-	-	65.5	-	-
4 M H ₂ SO ₄	43.2	86.2	96.0	33.9	85.9	94.0

- : not analyzed

3-4 結言

本章では塩基性の異なるアミノホスホン酸型抽出剤、OABPM および DABPM を新たに合成し、In(III)、Ga(III) および Zn(II) の抽出選択性を検討した。 pK_a は OABPM : $pK_{a1}=2.57$ 、DABPM : $pK_{a1}=2.48$ 、 $pK_{a2}=7.13$ であり、OABPM は塩基性が弱く pK_{a2} が観測されなかったため、塩基性の序列は DABPM \gg OABPM であると考えられる。2 つの抽出剤による金属イオンの選択性を比較すると、塩基性の高い DABPM の方が

In(III)、Ga(III)および Zn(II)に対して高い相互分離能を示した。これは Zn(II)の抽出が高 pH 側にシフトしたことから発現した抽出特性であり、従来のアミノホスホン酸抽出剤とは異なる非常に特徴的な挙動を示した。これは単にアミンが抽出に関与しているだけでなく、フェニル基が Zn(II)の抽出能力に関与していることを示唆している。

OABPM および DABPM による Ga(III)および Zn(II)の抽出平衡式を明らかにした結果、DABPM の場合のみ硝酸イオンが関与することが明らかとなった。これは DABPM が OABPM に比べ塩基性の強いアミンを有することから、アミンとリン酸との強い分子間または分子内相互作用により、金属イオンの抽出を阻害することが示唆された。

OABPM および DABPM により抽出された Ga(III)および Zn(II)は、適切な酸濃度の塩酸、硝酸および硫酸により定量的に逆抽出が可能であることが示された。また In(III)については、OABPM では 8 M の塩酸、DABPM は 0.15 M 程度の希硫酸を用いることによって高い逆抽出率を得ることができた。

第四章 アミノホスホン酸抽出剤による In(III)、Ga(III)および Zn(II)の抽出選択性に及ぼすアルキル鎖の影響

4-1 緒言

本論文では第二章で DEAPP は In(III)および Ga(III)の抽出能力を高め、Zn(II)の抽出能力は変わらないことで In(III)、Ga(III)および Zn(II)の 3 金属を相互分離できることを示した。第三章で DABPM は Zn(II)の抽出能力を低下させることで 3 金属の相互分離を示した。第三章のように目的金属以外の抽出能を低下させる性能は発現しておらず、この結果は非常に興味深い現象である。DEAPP は金属間の相互分離能は高いものの、目的金属との抽出平衡定数が高すぎると逆抽出が難しくなる可能性がある。しかし、DABPM のように目的金属以外の抽出能力を低下させる抽出剤を設計することができれば逆抽出も容易に行え、より実用的な工業用抽出剤の開発につながる。また目的金属以外の抽出能力を下げる要因を明らかにできれば新たな「抽出剤の分子設計指針」として提案でき、新規抽出剤の開発に大きな意義があると考えられる。

そこで第四章ではアミノホスホン酸系抽出剤のアルキル鎖を変化させ、抽出剤の立体障害を変化させることで金属イオンの分離能を比較する。対象金属として、第二章および第三章と同様に In(III)、Ga(III)および Zn(II)を選択し、また OABPM および DABPM による Zn(II)および Cu(II)の抽出序列が逆転したことから、Cu(II)を含めた 4 金属に対する抽出選択性評価する。本章で用いる抽出剤 DABPM、2-エチルヘキシルアミノ(2-エチルヘキシルアミノ(*tert*-ブチル)ベンジルホスホン酸(EATPM)、オクチルアミノ(*tert*-ブチル)ベンジルアミノホスホン酸(OATPM)およびドデシルアミノオクチルホスホン酸(DAOPM)の構造式を Fig. 4-1 に示す。抽出剤の化学構造は DABPM を基本骨格とし、OATPM はフェニル基に *tert*-ブチル基を持ち、EATPM はフェニル基に *tert*-ブチル基およびアミンの側鎖に枝分かれ構造を持ち、DAOPM はフェニル基を持たない。これらの抽出剤によりアミンのアルキル鎖、*tert*-ブチル基の有無、フェニル基の

有無の3つの違いから、金属抽出に及ぼす影響について検討した。また、抽出実験で用いる有機溶媒にプロトン性溶媒である1-オクタノールを添加することで、水素結合が及ぼす金属選択性についても検討した。さらに¹H-NMRによる抽出剤の構造解析によって分子間もしくは分子内の相互作用についての知見を得て、抽出における金属選択性の発現に関わる要因について考察した。

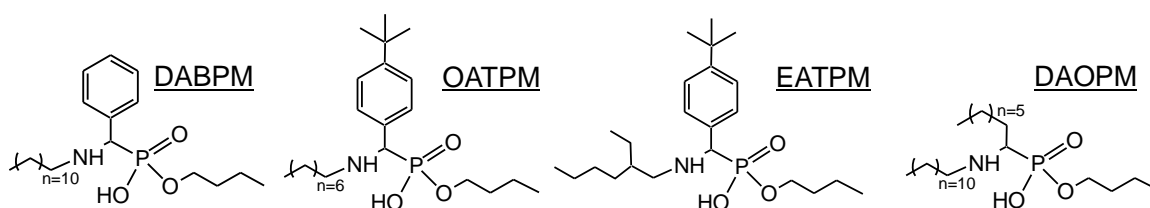


Fig. 4-1 Chemical structures of DABPM, OATPM, EATPM and DAOPM.

4-2 実験操作

4-2-1 2-エチルヘキシルアミノ(*tert*-ブチル)ベンジルホスホン酸(EATPM)、オクチルアミノ(*tert*-ブチル)ベンジルアミノホスホン酸(OATPM)およびドデシルアミノオクチルホスホン酸(DAOPM)の合成

EATPMの合成

合成スキームを Fig. 4-2 に示す。2-エチルヘキシルアミン 15.5 g (120 mmol)、亜リン酸ジブチル 19.4 g (100 mmol)およびエタノール 50 cm³をナスフラスコに加え、4-*tert*-ブチルベンズアルデヒド 16.2 g (100 mol)を徐々に加えた後、塩化鉄(III)1.95 g (12.0 mmol)を加え、室温で 24 h 攪拌させた。その後 60 °Cに加熱し、さらに 24 h 攪拌した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をクロロホルムに溶解させた。塩酸、水酸化ナトリウムおよび蒸留水により洗浄を行い、硫酸ナトリウムにより有機相を脱水した。その後、溶媒を留去し、生成物を中圧分取液体クロマトグラフ(YAMAZEN Co, AI-580)により、移動相ヘキサン：酢酸エチル=8：2 (v/v)の条件で精製を行い2-エチルヘキシルアミノ(*tert*-ブチル)ベンジルホスホン酸ジブチルエステル(中間体)を得た。水酸化カ

リウム 22.4 g (400 mmol)をエタノール/蒸留水 (9 : 1) 混合溶液 500 cm³に溶解させ、中間生成物 23.4 g (50.0 mmol)を溶解させ、60 °Cで 48 h 攪拌した。その後 5 M 塩酸を用いて中和させ、エタノールを減圧留去し、得られた残渣をクロロホルムに溶解させ、塩酸、水酸化ナトリウムおよび蒸留水により洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて有機相を脱水した。その後溶媒を減圧留去し、得られた黄色粉末を酢酸エチルを用いて 3 回以上再結晶し、最終生成物として白色粉末を得た。同定は ¹H-NMR (Bruker Co., AV400 M)、ESI-MS (Thermo Fisher Scientific Inc., Q-Exactive)および FT-IR (JASCO Co., FT/IR-4200)を用いて行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.): δ = 10.7 (br, 1H, POH), 7.68 (d, 2H, H_{Ar}), 7.36 (d, 2H, H_{Ar}), 4.23 (dd, 1H, NHCH), 3.42 (m, 2H, POCH₂), 2.70 (m, 2H, NHCH₂), 1.79 (m, 1H, NCH₂CH₁), 1.32 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.22-1.00 (m, 14H, CH₂), 0.79-0.59 (m, 9H, CH₃); FT-IR (liquid cell): ν(P=O) 1244 cm⁻¹; ESI-MS : m/z calcd for C₂₃H₄₂NO₃P=411.29, [M+H⁺]; found: 412.29.

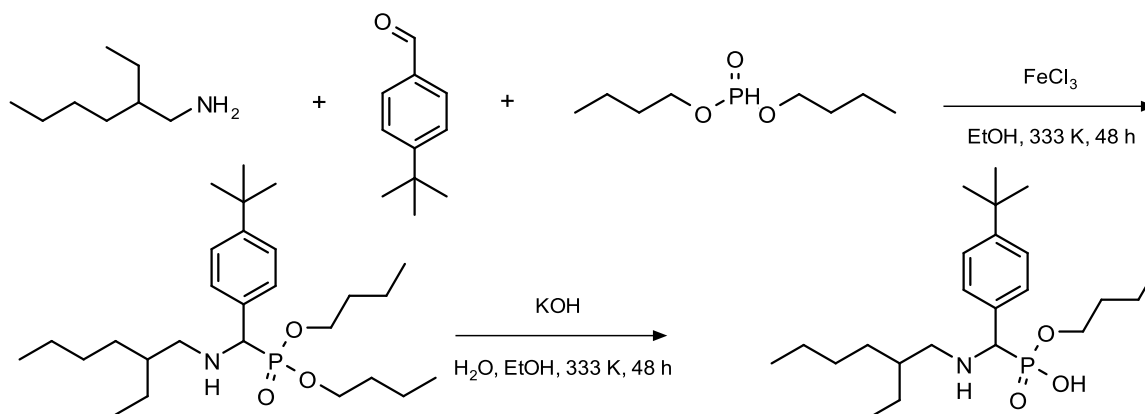


Fig. 4-2 Synthesis scheme of α-(2-ethylhexylamino)-4-tert-butylbenzylphosphonic acid monobutyl ester (EATPM).

OATPM の合成

合成スキームを Fig. 4-3 に示す。オクチルアミン 15.5 g (120 mmol)、亜リン酸ジブチル 19.4 g (100 mmol) およびエタノール 50 cm³ をナスフラスコに加え、4-tert-ブチルベンズアルデヒド 16.2 g (100 mmol) を徐々に加えた後、塩化鉄(III) 1.95 g (12.0 mmol) を加え、反応温度 60 °C で 24 h 反応させた。その後 60 °C に加熱し、さらに 24 h 撹拌した。後処理は EATPM と同様の精製操作を行いオクチルアミノ(tert-ブチル)ベンジルアミノホスホン酸ジブチルエステル(中間体)を得た。水酸化カリウム 22.4 g (400 mmol) をエタノール/蒸留水 (9 : 1) 混合溶液 500 cm³ に溶解させ、中間生成物 23.4 g (50.0 mmol) を溶解させ、反応温度 60 °C で 48 h 撹拌した。後処理は EATPM と同様の精製操作を行い、目的合成物を得た。同定は ¹H-NMR、ESI-MS および FT-IR を用いて行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.): δ = 10.7 (br, 1H, POH), 7.69 (br, 2H, H_{Ar}), 7.37 (br, 2H, H_{Ar}), 4.23 (br, 1H, NHCH), 3.55 (br, 2H, POCH₂), 2.62 (br, 2H, NHCH₂), 1.91 (br, 2H, POCH₂CH₂), 1.34 (s, 9H, C(CH₃)₃), 1.11 (m, 14H, CH₂), 0.77 (t, 6H, CH₃); FT-IR (liquid cell): ν(P=O) 1242 cm⁻¹; ESI-MS : m/z calcd for C₂₃H₄₂NO₃P=411.29, [M+H⁺]; found: 412.29

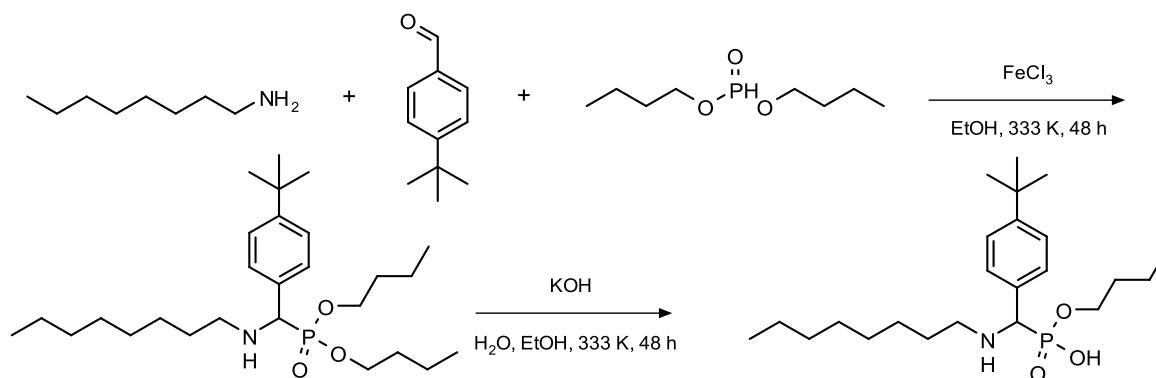


Fig. 4-3 Synthesis scheme of α -(octylamino)-4-tert-butylbenzylphosphonic acid monobutyl ester (OATPM)

DAOPM の合成

合成スキームを Fig. 4-4 に示す。ドデシルアミン 24.1 g (130 mmol)、オクタナール

16.7 g (130 mmol)およびトルエン 500 cm³を 1000 cm³ のナスフラスコに加え、ディーン・スターク・トラップを用い 130 °Cで 2 h 還流撹拌した。放冷後、トルエンを減圧留去し、*N*-ドデシルオクタニイミンを得た。得られた *N*-ドデシルオクタニイミン 35.5 g (120 mmol)、亜リン酸ジブチル 23.3 g (120 mol)およびトリエチルアミン 12.2 g (120 mmol)をエタノール 50 cm³に分散させ、80 °Cで 24 h 撹拌した。後処理は EATPM と同様の精製操作を行いドデシルアミノオクタニルホスホン酸ジブチルエステル (中間体)を得た。水酸化カリウム 22.4 g (400 mmol)をエタノールと蒸留水との 9 : 1 の 500 cm³に溶解させ、中間生成物 22.0 g (45.0 mmol)を加え、60 °Cで 48 h 撹拌した。放冷後 5 M 塩酸を用いて中和させ、エタノールを減圧留去し、得られた残渣をクロロホルムに溶解させた。塩酸、水酸化ナトリウムおよび蒸留水により洗浄を行い、硫酸ナトリウムを用いて有機相を脱水した。その後溶媒を減圧留去し、得られた残渣をアセトンに少量のエタノールを加えた溶液を用いて再結晶し、最終精製物を得た。同定は ¹H-NMR、ESI-MS および FT-IR を用いて行った。

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃, r.t.): δ = 10.2 (br, 1H, POH), 3.92-3.78 (m, 2H, POCH₂), 2.94 (br, 1H, NHCH), 2.62 (br, 2H, NHCH₂), 1.85 (br, 4H, PCH₂CH₂, NHCH₂), 1.58 (m, 2H, POCH₂CH₂), 1.40-1.24 (m, 30H, CH₂), 0.90 (t, 9H, CH₃); FT-IR (liquid cell): ν(P=O) 1227 cm⁻¹; ESI-MS : m/z calcd for C₂₄H₅₂NO₃P=433.37 [M+H⁺]; found: 434.37

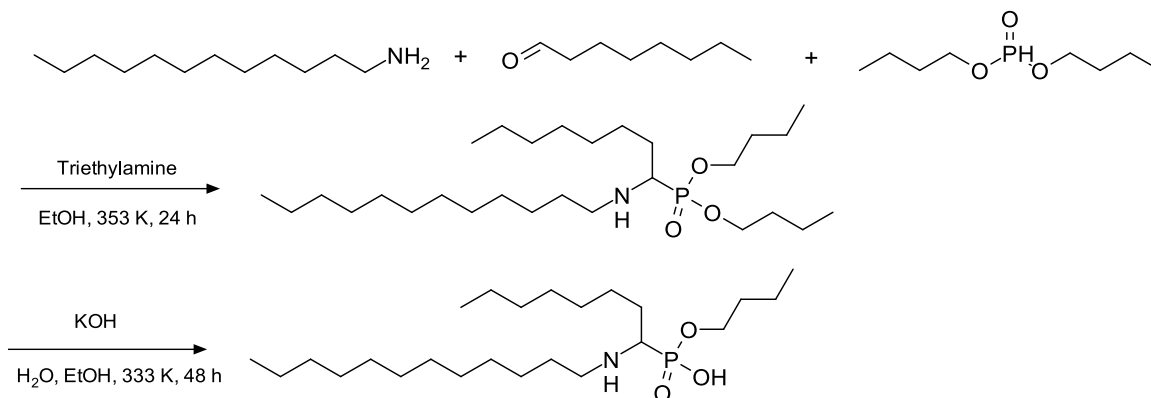


Fig. 4-4 Synthesis scheme of α -1-(dodecylamino)octylphosphonic acid monobutyl ester (DAOPM).

4-2-2 DABPM、EATPM、OATPM および DAOPM による金属イオンの抽出特性

抽出実験は第二章と同様に全てバッチ法により行った。1.0 mM 金属イオンを含む 1.0 M 硝酸アンモニウム水溶液を水相とし、抽出剤 50 mM のトルエンもしくは 50 vol% 1-オクタノール/トルエン溶液を調製し有機相とした。各相を 20 cm³ サンプル管にそれぞれ 2 cm³ ずつ採取し、30 °C の恒温槽で 24 h 振とうした。その後、平衡後の水相を分取し、水相の初期金属イオン濃度および平衡金属イオン濃度は原子吸光光度計 (Hitachi Co, Z-2310) を用いて測定した。また、有機相中の金属イオン濃度は物質収支により求めた。平衡後水相を採取した後、pH メーター (DKK-TOA Co, HM-30S) を用いて測定し、pH = 0.5 以下は電位差滴定装置 (KEM Co., AT-700) を用いて、中和滴定により算出した。

抽出率 $E(\%)$ は式 (4-1) 式に定義し、これにより金属イオンの抽出特性の評価を行った。

$$E\% = \frac{[M]_{org,eq}}{[M]_{aq,init}} \times 100 = \frac{[M]_{aq,init} - [M]_{aq,eq}}{[M]_{aq,init}} \times 100 \quad (4-1)$$

$[M]_{aq,init}$ は水相の初期金属イオン濃度を示し、 $[M]_{aq,eq}$ および $[M]_{org,eq}$ は平衡後の水相および有機相の金属イオン濃度を示す。

4-2-3 FT-IR による In(III)、Ga(III) および Zn(II) 錯体のスペクトル解析

1 -25 mM の In(III)、Ga(III) または Zn(II) を含む 1.0 M 硝酸アンモニウム水溶液をそれぞれ調製し水相とした。抽出剤 100 mM の四塩化炭素もしくは 50 vol% 1-オクタノール/四塩化炭素溶液を調製し有機相とした。20 cm³ のサンプル管に有機相 1 cm³ および水相 3 cm³ または 4 cm³ 計り取り、30 °C の恒温槽で 24 h 振とうした。また対照試料と

して金属イオンを含まないブランク溶液についても同様の操作を行った。水相を採取した後、pHメーター(DKK-TOA Co, HM-30S)を用いて pH を測定し、金属イオン濃度は原子吸光光度計(Hitachi Co, Z-2310)を用いて測定した。その後有機相を FT-IR(JASCO Co., FT/IR-4200)を用いて IR スペクトル測定を行った。有機相を KBr 板に挟み(膜厚: 25 μm)、4000-400 cm^{-1} の範囲で測定を行った(分解能: 2 cm^{-1})。抽出された金属イオン濃度に対する抽出剤濃度を $[\text{HR}]_{\text{init}}/[\text{M}]_{\text{org,eq}}$ により示す。 $[\text{HR}]_{\text{init}}$ は有機相中の抽出剤濃度、 $[\text{M}]_{\text{org,eq}}$ は有機相中の金属イオン濃度を示す。

4-2-4 $^1\text{H-NMR}$ による抽出剤の構造解析

抽出剤 1, 5, 10, 25, 50 および 100 mM を含む重クロロホルム溶液を調製し有機相とした。1.0 M 硝酸を用いて pH 1 に調整した 1.0 M の硝酸アンモニウム溶液を水相とした。20 cm^3 サンプル管に水相 5 cm^3 および有機相 1 cm^3 それぞれ加え、30 $^\circ\text{C}$ の恒温槽で 24 h 振とうした。その後有機相を分取し、 $^1\text{H-NMR}$ (Bruker Co., AV400 M)により測定した。

4-3 結果および考察

4-3-1 DABPM、EATPM、OATPM および DAOPM による金属イオン選択性

Figure 4-5 に各抽出剤による In(III)、Ga(III)、Zn(II)および Cu(II)の硝酸アンモニア水溶液からの抽出挙動を示す。DABPM および OATPM はほぼ同じ抽出挙動を示し、*tert*-ブチル基の有無は抽出挙動にほぼ影響がないことが示された。EATPM および DAOPM では DABPM および OATPM に比べて Zn(II)が低 pH 側から抽出された。これはフェニル基および枝分かれしたアルキル鎖の影響が大きいためだと考えられる。しかし DAOPM では他の抽出剤と異なりフェニル基を有していないため、最も立体障害が小さいと考えられるのに対して、EATPM ではアルキル鎖が枝分かれしていることで、アミンに対する立体障害が大きくなる。そのためどちらの抽出剤においても抽出能力が上がったことに対して矛盾が生じる。そのため、アルキル鎖の違いによる立体障害の違いだけでは抽出挙動の違いを説明することはできないと考えられる。また、

PC-88A や D2EHPA のような有機リン酸系抽出剤⁶²と同様に DAOPM のみ抽出序列が Zn(II) > Cu(II) であることが明らかとなった。さらに第二章で報告したアミノホスフィン酸(DEAPP)における抽出挙動は、DAOPM とほぼ同じ挙動を示す。これより DAOPM の金属抽出は DEAPP と同様と考えられる。また四金属の分離においては DABPM および OATPM が高い分離能力を示すことが明らかとなった。

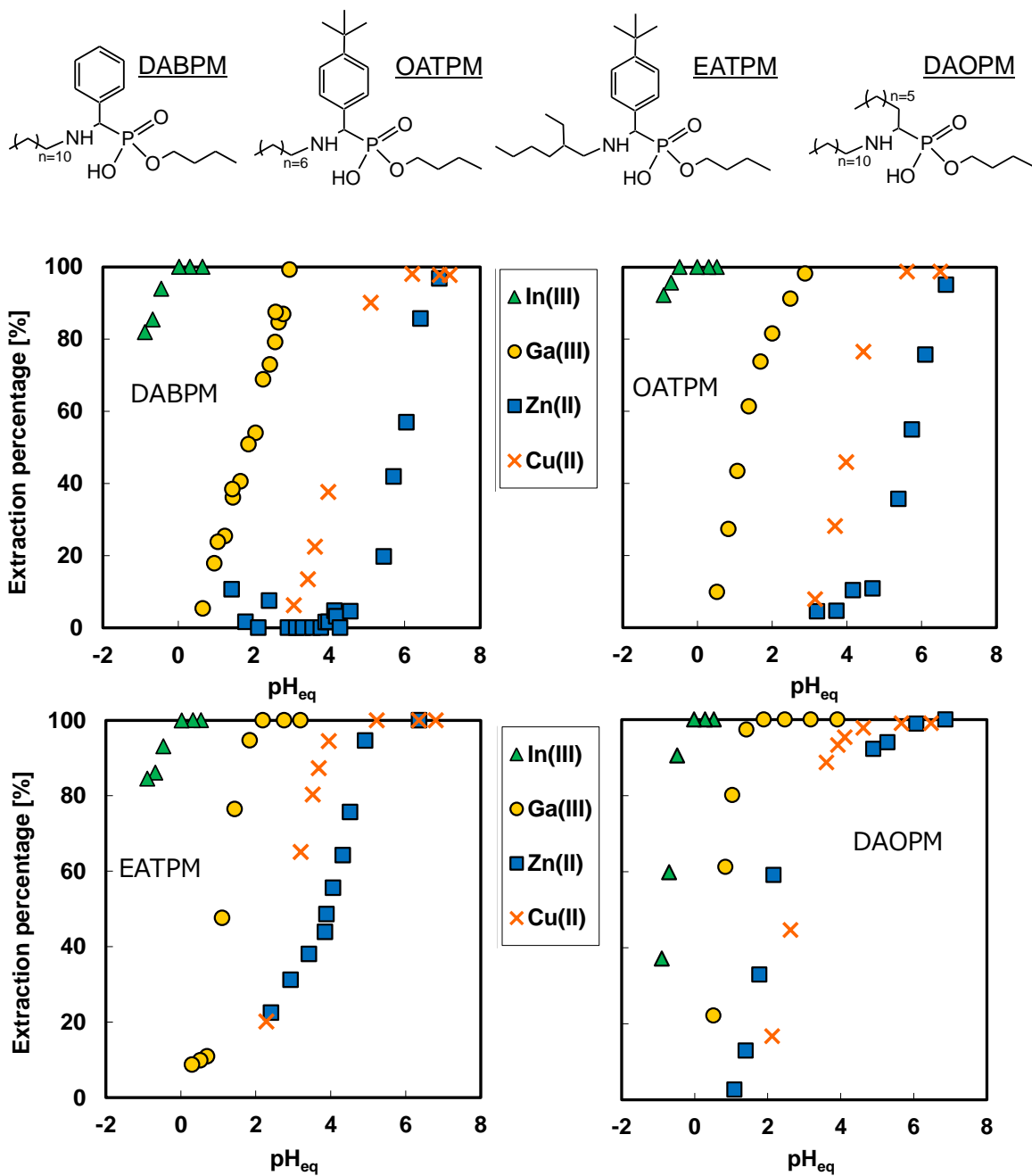
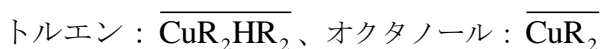


Fig. 4-5 Effect of pH on extraction percentage of metal ions from aqueous ammonium nitrate solution with DABPM, OATPM, EATPM and DAOPM.

各抽出剤を比較すると Zn(II)の抽出挙動が最も変化が大きいいため、Zn(II)について各抽出剤による比較を行った。また有機相にオクタノール：トルエン=1：1 を用いた Zn(II)の抽出結果についても比較を行った。

Figure 4-6 にトルエンまたはオクタノール：トルエン混合溶媒を用いた各抽出剤における Zn(II)の抽出実験結果を示す。有機相にトルエンを用いた場合、抽出序列は DAOPM > EATPM > DABPM = OATPM となるのに対して、オクタノール混合溶媒を用いた場合、すべての抽出剤においてほぼ同じ pH 依存性を示した。DABPM および OATPM は Zn(II)の抽出がトルエンに比べてわずかに高 pH にシフトした。一方 EATPM および DAOPM では大きく高 pH 側にシフトした。溶媒にオクタノールを用いた D2EHPA や PC-88A による金属抽出に関する論文はいくつか報告されている⁶³⁻⁶⁵。溶媒にトルエンまたはオクタノールを用いた場合の、D2EHPA(=R)による Cu(II)の抽出錯体はそれぞれ次のように報告されている⁶³。



トルエンでは Cu(II)1 原子に対して抽出剤が 4 分子、オクタノールでは Cu(II)1 原子

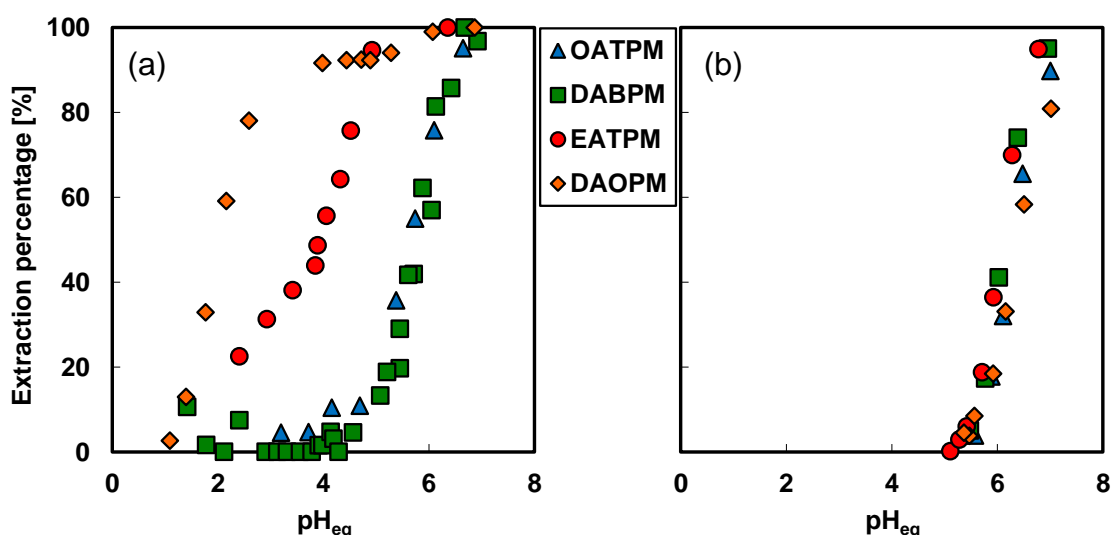


Fig. 4-6 Effect of pH on extraction percentage of Zn(II) from aqueous ammonium nitrate solution with DABPM, OATPM, EATPM and DAOPM using toluene (a) or 50 vol% 1-octanol/toluene (b) as a diluent .

に対して抽出剤が 2 分子関与し、Cu(II)の抽出能力についてはオクタノールを用いた場合の方が高い。これはオクタノールのようなプロトン性溶媒中では D2EHPA が二量体を形成せず、単量体の抽出剤濃度が増えるためと報告されている⁶³。また、PC-88A による Ni(II)の抽出では、オクタノールを溶媒として用いた場合 Ni(II)の水和水をオクタノールが安定化することで抽出能力が増加することが報告されている⁶⁴。一方で、PC-88A による Ga(III)の抽出では二量体の活量が減少することで、抽出能が減少することが報告されている⁶⁵。このように溶媒にアルコールを用いることで、抽出能が上がることもあれば下がることもあり、金属イオンの種類（配位数や立体構造）に影響を受けるため一様には説明することができない。本研究の Zn(II)の抽出結果は、抽出剤の二量体の活量が減少したために抽出能力が減少したと考えられる。

さらに、本抽出剤にはホスホン酸およびアミンが含まれているため、アミンが抽出に関与している可能性が考えられる。そのため、金属抽出後の抽出剤を FT-IR を用いて測定した。

4-3-2 In(III)、Ga(III)および Zn(II)抽出に関与する官能基の同定

In(III)または Zn(II)抽出後の各有機相の IR スペクトルを Fig. 4-7 に示す。Ga(III)は全サンプルにおいて錯体が析出したため測定が不可能であった。Fig. 4-7 よりすべての抽出剤において 1240 cm^{-1} 付近に P=O 由来のピーク⁶⁶⁻⁶⁸、 1090 cm^{-1} 付近に C-N 由来のピーク⁶⁹が確認された。DABPM では In(III)の抽出量が増加するに従い、P=O 由来のピーク強度が減少した。配位子が金属イオンに配位することで、配位子の電子が金属イオンに流れ、配位子の共有結合性が低下し、ピーク強度の減少することが報告されている⁷⁰。そのため P=O は金属イオンに配位結合していることが明らかとなった。また 1355 cm^{-1} に新たなピークが出現した。これは N=O 由来の硝酸イオンのピーク⁷¹だと考えられ、In(III)のローディング量が大きくなるにつれ、 1377 cm^{-1} へとシフトした。これは In(III)の硝酸イオンが In(III)の抽出量が増加するに従い、硝酸イオンおよび N-H

間で水素結合を形成し、高波数側にシフトしたためと考えられる。同じような現象が、リン酸トリブチルによる硝酸の抽出で報告されている⁷²。DABPMによるZn(II)の抽出ではP=OおよびC-Nのピーク強度の減少および硝酸イオンのピークが確認され、P=O、アミンおよび硝酸イオンが金属イオン抽出に関与することが明らかとなった。同様に他の抽出剤においても、ピーク強度の減少およびピークシフトが確認された。

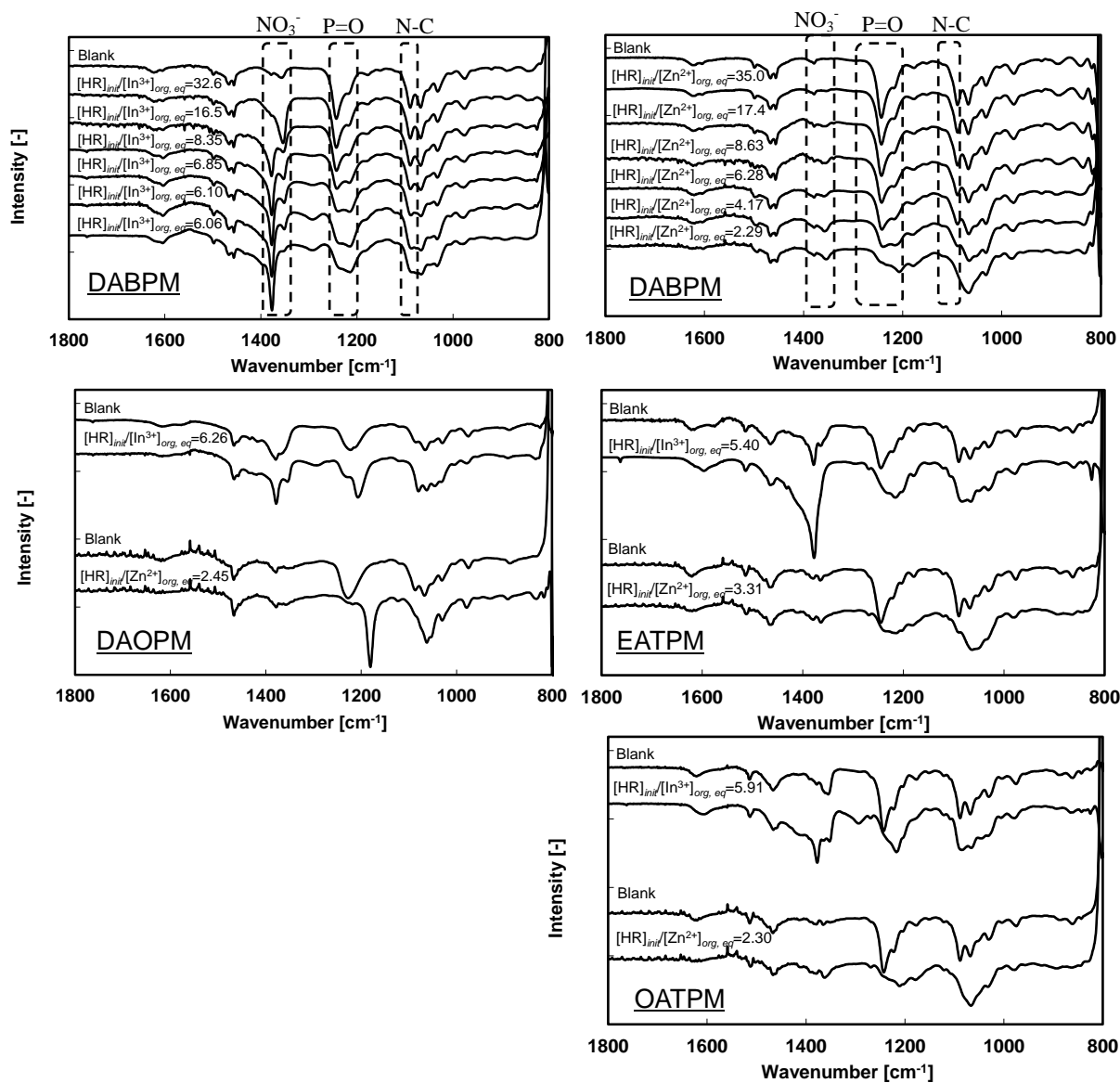


Fig. 4-7 FT-IR spectra of DABPM, OATPM, EATPM and DAOPM at different concentrations of In(III) and Zn(II) using toluene as a diluent.

これらの結果を Table 4-1 にまとめて示す。Table 4-1 より、In(III)の抽出ではいずれの抽出剤を用いた場合でも、P=O、アミンおよび硝酸イオンが抽出に関与することが明らかとなった。また Zn(II)の抽出では、いずれの抽出剤を用いた場合でも P=O およびアミンは抽出に関与するが、DABPM および OATPM の場合のみ硝酸イオンが関与することが明らかとなった。従って、Figure 4-6 で Zn(II)の抽出挙動が大きく異なる一つの因子として、硝酸イオンの関与が示唆された。

Table 4-1 Participation of functional groups for extraction of metal ions on each extractant.

Functional groups	DABPM		OATPM		EATPM		DAOPM	
	In(III)	Zn(II)	In(III)	Zn(II)	In(III)	Zn(II)	In(III)	Zn(II)
P=O	○	○	○	○	○	○	○	○
Amine	×	○	×	○	×	○	×	○
NO ₃ ⁻	○	○	○	○	○	×	○	×

○: Participation of functional groups for metal complexation.

×: No participation of functional groups for metal complexation.

また溶媒にオクタノール：四塩化炭素混合溶媒を用いた場合に、各抽出剤を用いて Zn(II)を抽出した有機相の FT-IR による測定結果を Fig. 4-8 に示す。DABPM、OATPM および DAOPM において P=O および C-N 由来のピークのシフトが確認されなかったため、混合溶媒系では P-OH のみが各金属の抽出に関与していると考えられる。この

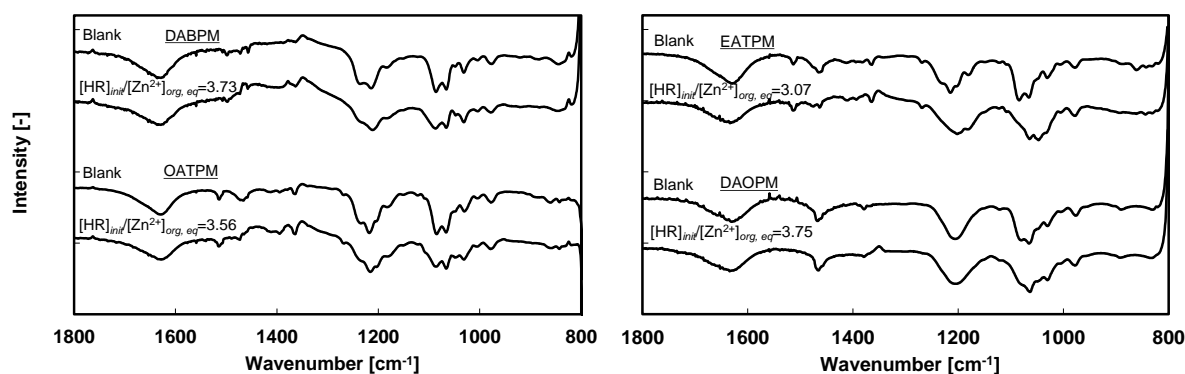


Fig. 4-8 FT-IR spectra of DABPM, OATPM, EATPM and DAOPM at increasing concentration of Zn(II) using 50 vol% 1-octanol/carbon tetrachloride as a diluent.

結果は Fig. 4-6 の結果と対応しており、混合溶媒中で Zn(II)の抽出挙動がほぼ同じとなったことが説明できる。

以上の結果より、Zn(II)の抽出では四塩化炭素溶媒およびオクタノール混合溶媒によって関与する官能基に違いが生じた。これは **4-3-1** でも示したように、水素結合により抽出剤が有機相溶媒中で二量体を形成するかしないかが重要であると考えられる。そのため各抽出剤を $^1\text{H-NMR}$ により構造解析し、有機相中での存在状態についてさらに考察した。

4-3-3 $^1\text{H-NMR}$ におよぼす抽出剤濃度の影響

各抽出剤の各抽出剤濃度における $^1\text{H-NMR}$ の結果を Fig. 4-9 に示す。DABPM、OATPM および DAOPM は-OH および-NH 由来のプロトンがそれぞれ約 $\delta=9.9$ 、 9.8 および 9.3 で確認された。一般的に脂肪族アミン由来のプロトンは $\delta=0.3-2.2$ ⁷³ で観察されるが、水素結合することで低磁場側にシフトする⁷⁴。そのため DABPM、OATPM および DAOPM は $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{P}$ 水素結合を形成していると考えられる。DABPM および OATPM は抽出剤の濃度が変化してもピークシフトしないことから、分子内水素結合を形成していることが明らかとなった。DAOPM では P-OH 由来のピークは抽出剤濃度が高くなるにつれてより低磁場側にシフトしており、分子間での相互作用が示唆された。一方で N-H 由来のピークシフトは観察されなかった。DAOPM では分子内水素結合($\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{P}$)も形成するが、PC-88A や D2EHPA と同様に分子間水素結合により二量体も形成することを意味している。これは DAOPM が DABPM および OATPM と異なりフェニル基を有しておらず、抽出剤構造が DABPM および OATPM に比べ分子間立体障害が少ないためと考えられる。EATPM では P-OH 由来のピークのみ観察されて、N-H は分子内で水素結合を形成しないことが示唆された。これは EATPM の枝分かれしたアルキル鎖が水素結合の形成を阻害するためと推測される。また抽出剤濃度が高くなるにつれ、より低磁場側にシフトしており分子間での相互作用が示唆され、

EATPM も PC-88A や D2EHPA と同様に二量体を形成することが示された。

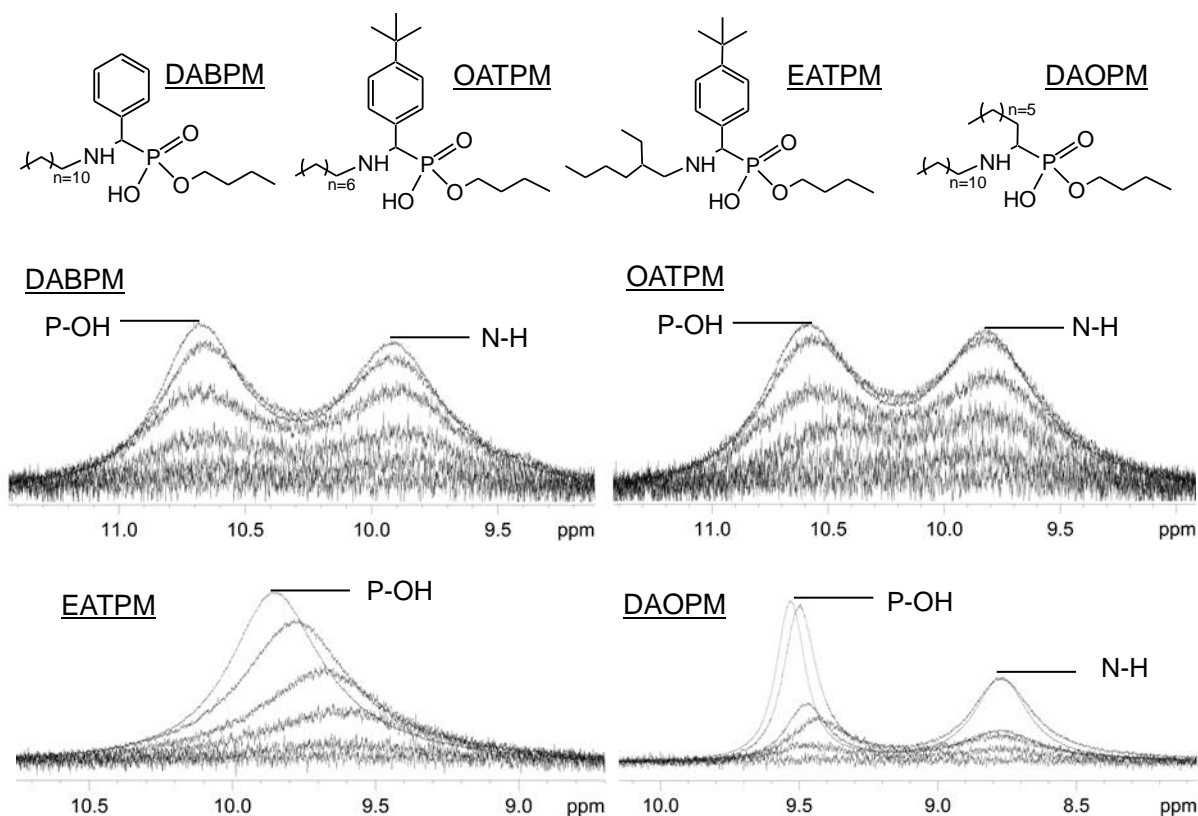


Fig. 4-9 Effect of extractant concentration on ^1H -NMR spectra in CDCl_3 . $[\text{HR}] = 1, 5, 10, 25, 50, 100\text{mM}$.

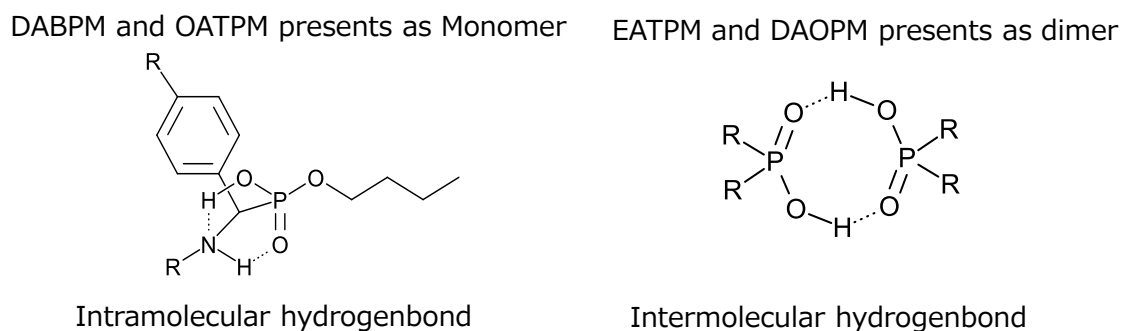


Fig. 4-10 Expected molecular structure of DABPM, OATPM, EATPM, and DAOPM

これらの結果をまとめると、各抽出剤による $\text{Zn}(\text{II})$ の抽出には、いずれの抽出剤においてもアミンおよび $\text{P}=\text{O}$ が関与しており、また DABPM および OATPM は単量体として存在し、EATPM および DAOPM は二量体として存在することが明らかとなった(Fig. 4-10)。市販抽出剤である PC-88A の $\text{Zn}(\text{II})$ と $\text{Cu}(\text{II})$ の抽出序列は $\text{Zn}(\text{II}) > \text{Cu}(\text{II})$ であり、

この抽出序列はアーヴィング・ウィリアムス系列⁷⁵に従っていない。アーヴィング・ウィリアムス系列は 2 価の金属イオンが配位子と錯体を形成する際、ほぼ例外なく $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$ 順の安定度定数を示す。金属イオンの半径(Å)は Mn^{2+} 0.80、 Fe^{2+} 0.74、 Co^{2+} 0.72、 Ni^{2+} 0.69、 Cu^{2+} 0.72、 Zn^{2+} 0.74 となり、 Cu^{2+} を除き安定度定数とイオン半径は反比例の関係にある。PC-88A などの有機リン酸系抽出剤がアーヴィング・ウィリアムス系列に従わない原因として、二量体を形成することが報告されている⁶²。有機リン酸系抽出剤は Fig. 4-11 に示すような二量体を形成し、八員環を有する。この八員環により金属イオンと錯形成した際、配位子-金属-配位子 (O-M-O)の結合角は 90° 以上になる。ここで Zn(II)および Cu(II)の錯体構造は Fig. 4-11 に示すように、四面体およびは平面四角構造を持つ。そのため、四面体形構造を持つ Zn(II)は錯形成する際、O-M-O 結合角は 90° 以上になり、Cu(II)は平面四角構造を持つことから Zn(II)の結合角より小さくなる。Zn(II)がとる構造と抽出剤が形成する八員環の結合角が合致することから、有機リン酸系抽出剤は Zn(II) > Cu(II) の抽出序列を示す。Fig. 4-6 の Zn(II)の抽出結果と比較すると、二量体を形成する DAOPM は抽出序

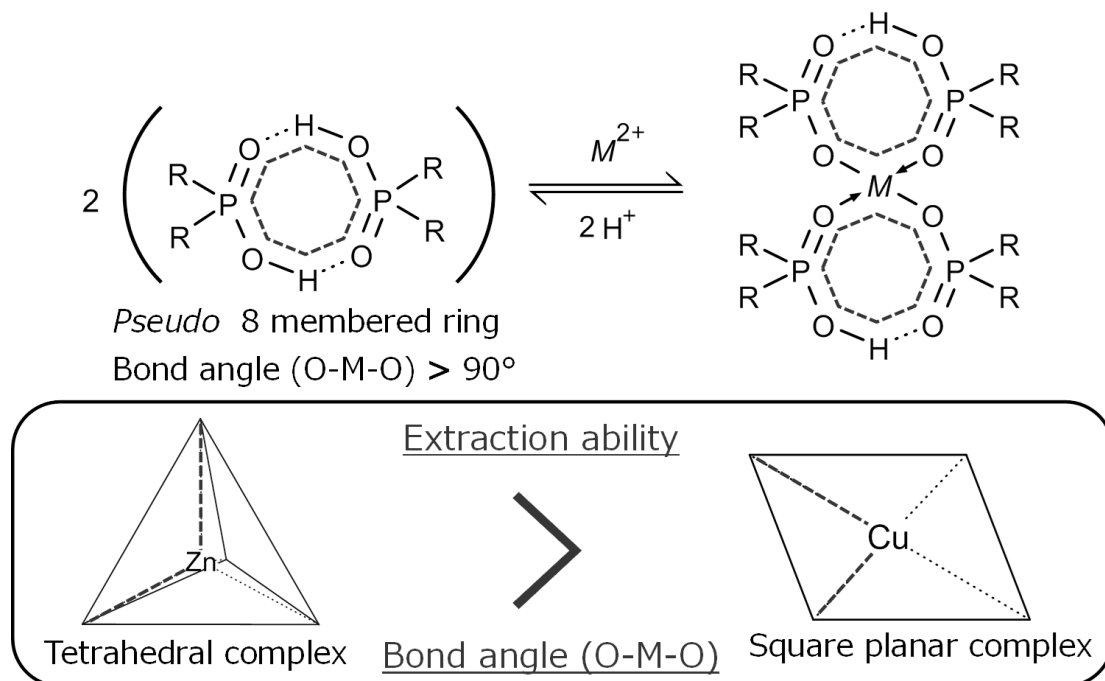


Fig. 4-11 Concept of selectivity expression for metal ion with an extractant present as dimer.

列は $\text{Zn(II)} > \text{Cu(II)}$ であるのに対して、二量体を形成しない DABPM および OATPM の抽出序列は $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ である。EATPM は二量体を形成するにも関わらず $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)}$ であるが、 Zn(II) の抽出されはじめる pH は DABPM および OATPM に比べて低いため、二量体形成が Zn(II) の抽出能力に大きく寄与していると考えられる。つまり二量体を形成することによって Zn(II) の抽出能力は大きく増大することが示された。

第三章において DABPM による Zn(II) の抽出は、二量体を形成した DABPM により抽出が行われることを示した。一方、 $^1\text{H-NMR}$ より DABPM は単量体として存在することが示され、矛盾が生じる。しかし Fig. 4-6 の結果より、トルエン溶媒にオクタノールを添加すると Zn(II) の抽出挙動が僅かに高 pH にシフトしたことから、僅かに二量体が存在することが示される。つまり DABPM および OATPM は有機溶媒中で殆どが単量体として存在しているが、僅かに存在する二量体により Zn(II) が抽出しされていることが明らかとなった。

以上の結果より、 In(III) 、 Ga(III) および Zn(II) の相互分離において、リン酸部分が二量体を形成しないことで Zn(II) の抽出能を低下させ、これにより In(III) 、 Ga(III) および Zn(II) の高い相互分離につながることを明らかとなった。

4-4 結言

本章ではフェニル基の有無を含むアルキル鎖長の異なるアミノホスホン酸抽出剤である、DABPM、EATPM、OATPM および DAOPM を用いて、 In(III) 、 Ga(III) および Zn(II) の抽出選択性を検討した。DABPM および OATPM は In(III) 、 Ga(III) 、 Cu(II) および Zn(II) に対して高い相互分離能を示すことが明らかとなった。これは有機溶媒中での抽出剤の溶存状態に起因しており、 $^1\text{H-NMR}$ により DABPM および OATPM は分子内水素結合により単量体として存在し、EATPM および DAOPM は分子間水素結合により二量体を形成することが明らかとなり、このことが Zn(II) の抽出能力に大きく影響することを明らかにした。工業用抽出剤である PC-88A や D2EHPA は Zn(II) に対し

て、高い抽出能力を示す。これはこれらの抽出剤が二量体を形成することに起因しており、DABPM および OATPM は単量体として存在しているため、Zn(II)の抽出能力が低くなったと考えられる。

以上述べたように DABPM および OATPM が In(III)、Ga(III)および Zn(II)に対して高い相互分離能を発現する要因を明らかにすることができた。

五章 総括

本研究では、従来の工業用抽出剤では分離が困難である In(III)、Ga(III)および Zn(II)の相互分離を目的としてアミノリン酸系抽出剤の開発を行い、抽出選択性の発現に関わる因子を、配位子 (N, =O, OH)、アルキル鎖 (直鎖、分岐) から構成される化学構造やそれに伴う物性 (pKa、立体特性) の観点から詳細に検討し、目的金属イオンに高選択性を示す抽出剤の分子設計指針の重要なポイントを明らかにした。

第二章ではアミンおよびホスフィン酸構造を有する抽出剤 DEAPP をマンニッヒ反応によりワンステップで合成を行った。DEAPP は工業用抽出剤である PC-88A では分離することができなかつた In(III)、Ga(III)および Zn(II)に対して高い相互分離能を示した。この結果を詳細に検討した結果、In(III)、Ga(III)および Zn(II)の相互分離にはアミンが重要な役割を果たしていることがわかった。また DEAPP は、In(III)および Ga(III)もしくは Ga(III)および Zn(II)の混合溶液から In(III)および Ga(III)を選択的に分離できることを見出した。

第三章では塩基性の異なるアミノホスホン酸型抽出剤 OABPM および DABPM を新たに合成し、In(III)、Ga(III)および Zn(II)の相互分離に及ぼすアミンの塩基性の影響について検討を行った。その結果、塩基性の強い DABPM が In(III)、Ga(III)および Zn(II)に対して高い相互分離能を示したが、Zn(II)の抽出挙動が PC-88A や第二章で合成した DEAPP と比べて高 pH 側で抽出される結果となった。このように、回収対象金属イオン (In, Ga) 以外の金属イオン (Zn) の抽出能を低下させることによって In, Ga, Zn の相互分離能を増大させる結果は、今までに報告のない非常に興味深い現象である。これは工業プロセスにおいても有効な手段であると考えられる。第二章で開発した DEAPP では金属間の相互分離能は高いものの、目的金属の抽出能力が高すぎるために逆抽出が非常に難しくなるという問題点があったが、本章で開発した DABPM のように目的金属イオン以外の抽出能を低下させる働きをもつ抽出剤を分子設計することができれば逆抽出も容易に行え、より実用的な工業用抽出剤の開発に大きく貢献する

ことが期待される。

第四章では第三章で明らかとなった選択性を明らかとするため、アルキル鎖の異なるアミノホスホン酸抽出剤である DABPM、EATPM、OATPM および DAOPM を新たに合成し、これらを用いて In(III)、Ga(III) および Zn(II) の抽出選択性の検討を行った。その結果、選択性の発現には抽出剤の有機溶媒中での溶存状態に大きく依存することが明らかとなり、これらの抽出剤の $^1\text{H-NMR}$ により、DABPM および OATPM は分子内水素結合により単量体として存在し、EATPM および DAOPM は分子間水素結合により二量体が形成されることを見出した。この溶存状態の違いが Zn(II) の抽出能力に大きく影響を与え、In(III)、Ga(III) および Zn(II) の相互分離能を最大限に発現するためには、抽出剤が単量体として存在することが重要な因子であることを明らかにした。

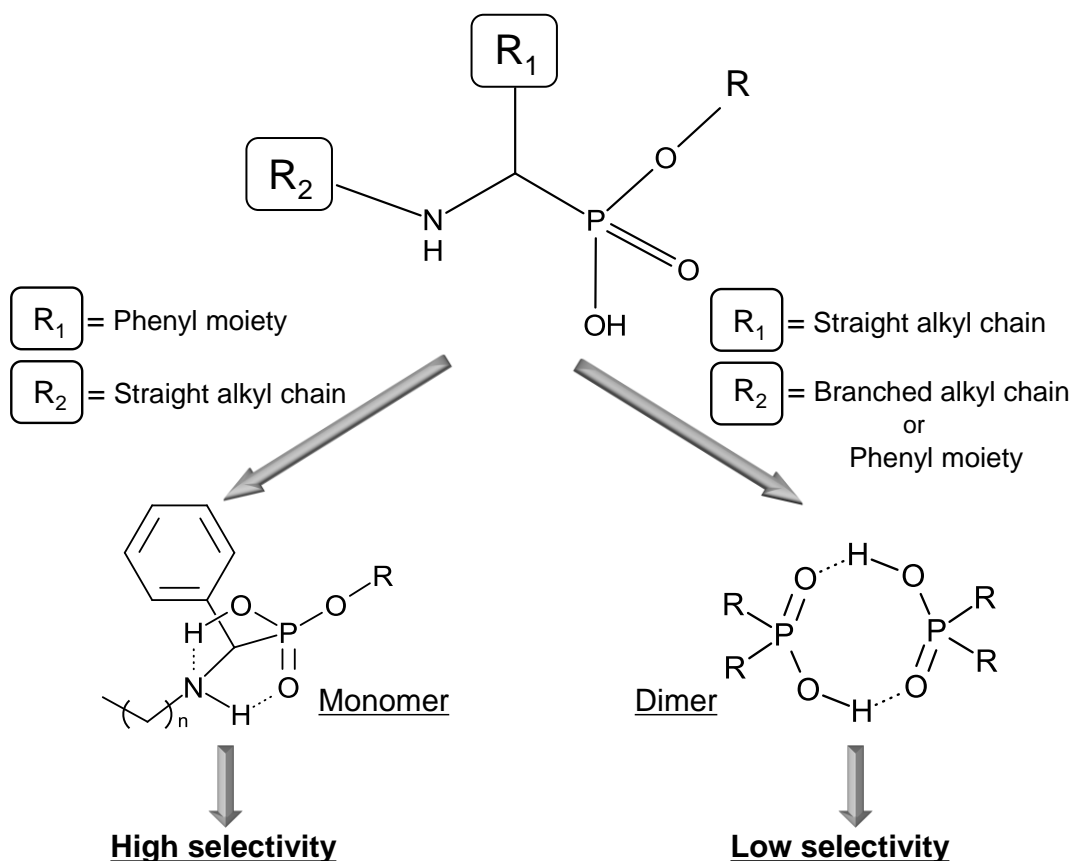


Fig. 5-1 Chemical structures of extractants with highly mutual separation ability for In(III), Ga(III) and Zn(II).

以上述べたように、本研究ではアミノ有機リン酸系抽出剤により In(III) 、 Ga(III) および Zn(II) を相互分離するためにはアミンが一つの重要な配位子として挙動しており、抽出剤の化学構造によっては、そのアミンとリン酸との強い分子内相互作用により単量体として溶存していることを明らかにし、今までにない選択性が発現できることがわかった。 In(III) 、 Ga(III) および Zn(II) に対して高い分離能力を発現する抽出剤の化学構造について Fig. 5-1 に示す。これらの結果が、これから求められる金属イオン間の分離において「分子設計の指針」の一つの知見となれば幸いである。

参考文献

1. Tolcin, A. C. Mineral Commodities Summary 2016: Indium. *U. S. Geol. Surv.* 80–81 (2016).
2. Tolcin, A. C. Mineral Commodity Summary 2016: Gallium. *U. S. Geol. Surv.* 64–66 (2016).
3. JOGMEC. 鉱物資源マテリアルフロー インジウム. (2015).
4. JOGMEC. 鉱物資源マテリアルフロー ガリウム. (2015).
5. Choi, C. H., Cao, J. & Zhao, F. System Dynamics Modeling of Indium Material Flows under Wide Deployment of Clean Energy Technologies. *Resour. Conserv. Recycl.* **114**, 59–71 (2016).
6. 大島健志. 立法と調査. 43–50 (2010).
7. Kołodziejczyk, J., Pršek, J., Voudouris, P., Melfos, V. & Asllani, B. Sn-bearing minerals and associated sphalerite from lead-zinc deposits, Kosovo: An electron microprobe and LA-ICP-MS study. *Minerals* **6**, (2016).
8. 小杉安由美, 杏菜畝井, 野尻冴子. 亜鉛の需給動向等. 丸善. (2014).
9. 足立吟也. レアメタル便覧. (2011).
10. 原田幸明, 中村崇. レアメタルの代替材料とリサイクル. シーエムシー出版. (2008).
11. 田中元治, 赤岩英夫. 溶媒抽出化学. 裳華房. (2000).
12. Regel-Rosocka, M. & Alguacil, F. J. Recent trends in metals extraction. *Rev. Metal.* **49**, 292–316 (2013).
13. Parr, R. G. & Pearson, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7512–7516 (1983).
14. Pearson, R. G. Hard and soft acids and bases, HSAB, part 1: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* **45**, 581 (1968).
15. Pearson, R. G. HSAB, part 2: Fundamental principles. *J. Chem. Educ.* **45**, 643–648 (1968).
16. Pearson, R. G. Chemical hardness and density functional theory. *J. Chem. Sci.* **117**, 369–377 (2005).
17. Devi, N., Nathsarma, K. & Chakravorty, V. Separation and recovery of cobalt(II) and nickel(II) from sulphate solutions using sodium salts of D2EHPA, PC 88A and Cyanex 272. *Hydrometallurgy* **49**, 47–61 (1998).
18. Sarangi, K., Reddy, B. R. & Das, R. P. Extraction studies of cobalt (II) and nickel (II) from chloride solutions using Na-Cyanex 272. Separation of Co(II)/Ni(II) by the sodium salts of D2EHPA, PC88A and Cyanex 272 and their mixtures. *Hydrometallurgy* **52**, 253–265 (1999).
19. Nishiki, T., Hisatsune, M., Kawabata, M. & Nakamura, H. Recovery of Metal Values from

- Spent Nickel-Metal Hydride Secondary Batteries. *Resour. Process.* **48**, 85–88 (2001).
20. Wang, X., Li, W., Meng, S. & Li, D. The extraction of rare earths using mixtures of acidic phosphorus-based reagents or their thio-analogues. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **81**, 761–766 (2006).
 21. Preston, J. S. 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).
 22. Preston, J. S. Solvent extraction of metals by carboxylic acids. *Hydrometallurgy* **14**, 171–188 (1985).
 23. Baba, Y. & Inoue, K. Solvent extraction equilibria of copper(II) by carboxylic acids with high acid dissociation constants. *Hydrometallurgy* **21**, 203–212 (1988).
 24. Lee, J. Y., Rajesh Kumar, J., Kim, J. S., Park, H. K. & Yoon, H. S. Liquid-liquid extraction/separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solutions using tri-iso-octylamine. *J. Hazard. Mater.* **168**, 424–429 (2009).
 25. Reddy, B. R., Raju, B., Lee, J. Y. & Park, H. K. Process for the separation and recovery of palladium and platinum from spent automobile catalyst leach liquor using LIX 84I and Alamine 336. *J. Hazard. Mater.* **180**, 253–258 (2010).
 26. Bernardis, F. L., Grant, R. A. & Sherrington, D. C. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes. *React. Funct. Polym.* **65**, 205–217 (2005).
 27. Swain, B., Jeong, J., Kim, S. K. & Lee, J. C. Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300. *Hydrometallurgy* **104**, 1–7 (2010).
 28. Fernandes, A., Afonso, J. C. & Bourdot Dutra, A. J. Hydrometallurgical route to recover nickel, cobalt and cadmium from spent Ni-Cd batteries. *J. Power Sources* **220**, 286–291 (2012).
 29. Fernandes, A., Afonso, J. C. & Dutra, A. J. B. Separation of nickel(II), cobalt(II) and lanthanides from spent Ni-MH batteries by hydrochloric acid leaching, solvent extraction and precipitation. *Hydrometallurgy* **133**, 37–43 (2013).
 30. Sayar, N. A., Filiz, M. & Sayar, A. A. Extraction of Co(II) and Ni(II) from concentrated HCl solutions using Alamine 336. *Hydrometallurgy* **96**, 148–153 (2009).
 31. Ramadevi, G., Sreenivas, T., Navale, A. S. & Padmanabhan, N. P. H. Solvent extraction of uranium from lean grade acidic sulfate leach liquor with alamine 336 reagent. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **294**, 13–18 (2012).
 32. Takeshita, K., Watanabe, K., Nakano, Y. & Watanabe, M. Solvent extraction separation of Cd(II) and Zn(II) with the organophosphorus extractant D2EHPA and the aqueous nitrogen-donor ligand TPEN. *Hydrometallurgy* **70**, 63–71 (2003).

33. Cheng, C. Y. Solvent extraction of nickel and cobalt with synergistic systems consisting of carboxylic acid and aliphatic hydroxyoxime. *Hydrometallurgy* **84**, 109–117 (2006).
34. Banda, R., Jeon, H. & Lee, M. Solvent extraction separation of Pr and Nd from chloride solution containing Ia using Cyanex 272 and its mixture with other extractants. *Sep. Purif. Technol.* **98**, 481–487 (2012).
35. 姫野貞之, 市村彰男. 溶液内イオン平衡に基づく分析化学. 化学同人. (2009).
36. Fu, W., Chen, Q., Hu, H., Niu, C. & Zhu, Q. Solvent extraction of copper from ammoniacal chloride solutions by sterically hindered β -diketone extractants. *Sep. Purif. Technol.* **80**, 52–58 (2011).
37. Umetani, S., Kawase, Y., Le, Q. T. H. & Matsui, M. Role of the intramolecular hydrogen bond and ligand rigidity in the complexation of trifluoroacetylcycloalkanones with lanthanides - novel strategy for the design of organic ligands of high selectivity. *Inorganica Chim. Acta* **267**, 201–207 (1998).
38. Umetani, S., Kawase, Y., Le, Q. T. H. & Matsui, M. Acylpyrazolone derivatives of high selectivity for lanthanide metal ions: effect of the distance between the two donating oxygens. *J. Chem. Soc. Dalt. Trans.* **15**, 2787–2791 (2000).
39. Umetani, S., Le, Q. T. H. & Matsui, M. Molecular Design of Highly Selective Ligands for Group 13 Metals. *Anal. Sci.* **13**, 103–106 (1997).
40. Ikeda, A. & Shinkai, S. Novel Cavity Design Using Calix[n]arene Skeletons: Toward Molecular Recognition and Metal Binding. *Chem. Rev.* **97**, 1713–1734 (1997).
41. Ouchi, M., Inoue, Y., Kanzaki, T. & Hakushi, T. Molecular design of crown ethers. 1. Effects of methylene chain length: 15- to 17-crown-5 and 18- to 22-crown-6. *J. Org. Chem.* **49**, 1408–1412 (1984).
42. Smith, A. G., Tasker, P. A. & White, D. J. The structures of phenolic oximes and their complexes. *Coord. Chem. Rev.* **241**, 61–85 (2003).
43. Forgan, R. S., Roach, B. D., Wood, P. A., White, F. J., Campbell, J., Henderson, D. K., Kamenetzky, E., Mcallister, F. E., Parsons, S., Pidcock, E., Richardson, P., Swart, R. M. & Tasker, P. A. Using the outer coordination sphere to tune the strength of metal extractants. *Inorg. Chem.* **50**, 4515–4522 (2011).
44. Warr, R. J., Westra, A. N., Bell, K. J., Chartres, J., Ellis, R., Tong, C., Simmance, T. G., Gadzhieva, A., Blake, A. J., Tasker, P. A. & Schroder, M. Selective extraction and transport of the $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ anion through Outer-Sphere coordination chemistry. *Chem. - A Eur. J.* **15**, 4836–4850 (2009).
45. Inoue, K., Baba, Y. & Yoshizuka, K. Solvent Extraction Equilibria of Gallium (III) with Acidic Organophosphorus Compounds from Aqueous Nitrate Media. *Solvent Extr. Ion Exch.* **6**, 381–392 (1988).
46. Inoue, K., Baba, Y. & Yoshizuka, K. Equilibria in the solvent extraction of indium (III)

- from nitric acid with acidic organophosphorus compounds. *Hydrometallurgy* **19**, 393–399 (1988).
47. Lee, M. S., Ahn, J. G. & Lee, E. C. Solvent extraction separation of indium and gallium from sulphate solutions using D2EHPA. *Hydrometallurgy* **63**, 269–276 (2002).
 48. Tsai, H.-S. & Tsai, T.-H. Extraction equilibrium of indium(III) from nitric acid solutions by di(2-ethylhexyl)phosphoric acid dissolved in kerosene. *Molecules* **17**, 408–19 (2012).
 49. Nishihama, S., Hino, A., Hirai, T. & Komasaawa, I. Extraction and Separation of Gallium and Indium from Aqueous Chloride Solution Using Several Organophosphorus Compounds as Extractants. *J. Chem. Eng. Jpn* **31**, 818–827 (1998).
 50. Jayachandran, J. & Dhadke, P. Solvent extraction separation of gallium(III) with 2-ethylhexyl phosphonic acid mono 2-ethylhexyl ester (PC-88A). *Hydrometallurgy* **50**, 117–124 (1998).
 51. Alguacil, F. J. Solvent extraction of indium (III) by LIX 973N. *Hydrometallurgy* **51**, 97–102 (1999).
 52. Zhang, X., Yin, G. & Hu, Z. Extraction and separation of gallium, indium and thallium with several carboxylic acids from chloride media. *Talanta* **59**, 905–912 (2003).
 53. Zhang, X. & Yin, G. Liquid–Liquid Extraction of Gallium(III) from Chloride Media WITH Carboxylic Acids in Kerosene. *Solvent Extr. Ion Exch.* **20**, 115–125 (2002).
 54. El-Yamani, I. S. & Shabana, E. I. Studies on extraction of indium(III) chloride complexes by long-chain amines. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.* **88**, 217–223 (1985).
 55. Ma, H., Lei, Y., Jia, Q., Liao, W. & Lin, L. An extraction study of gallium, indium, and zinc with mixtures of sec-octylphenoxyacetic acid and primary amine N1923. *Sep. Purif. Technol.* **80**, 351–355 (2011).
 56. Fan, S., Jia, Q., Song, N., Su, R. & Liao, W. Synergistic extraction study of indium from chloride medium by mixtures of sec-nonylphenoxy acetic acid and trialkyl amine. *Sep. Purif. Technol.* **75**, 76–80 (2010).
 57. Choi, S. Y. & Ohashi, K. Large Synergism of 3,5-Dichlorophenol in the Extraction of Gallium(III) with 2-Methyl-8-quinolinol Derivatives. *Anal. Sci.* **16**, 169–176 (2000).
 58. Hirayama, N. *et al.* Selective extraction of gallium from aluminum and indium using tripod phenolic ligands. *Talanta* **53**, 857–62 (2001).
 59. Tao, W. & Nagaosa, Y. Solvent Extraction of Copper (II) with Di - 2 - Methylnonylphosphoric Acid in Some Organic Diluents. *Solvent Extr. Ion Exch.* **21**, 273–290 (2003).
 60. Gran, G. Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. *Analyst* **77**, 661 (1952).
 61. 横山晴彦, 田端正明. 錯体の溶液化学. 三共出版. (2012).
 62. Wilson, A. M., Bailey, P. J., Tasker, P. A., Turkington, J. R., Grant, R. A. & Love, J. B.

- Solvent extraction: the coordination chemistry behind extractive metallurgy. *Chem. Soc. Rev.* **43**, 123–134 (2014).
63. Ghebghoub, F. & Barkat, D. The effect of diluents on extraction of copper(II) with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid. *J. Coord. Chem.* **62**, 1449–1456 (2009).
 64. Komasaawa, I., Otake, T. & Ogawa, Y. The effect of diluent in the liquid-liquid extraction of cobalt and nickel using acidic organophosphorus compounds. *J. Chem. Eng. Jpn* **17**, 410–417 (1984).
 65. Kondo, K., Matsumoto, M. & Okubo, T. Recent Research Development in Solvent Extraction. Equilibrium Study of Synergistic Extraction of Gallium with Acidic Organophosphorus Compound and Oxine Derivative. *Kagaku Kogaku Ronbunshu* **26**, 535–541 (2000).
 66. Morais, B. S. & Mansur, M. B. Characterisation of the reactive test system ZnSO₄/D2EHPA in n-heptane. *Hydrometallurgy* **74**, 11–18 (2004).
 67. Staszak, K. & Prochaska, K. Investigation of the interaction in binary mixed extraction systems by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). *Hydrometallurgy* **90**, 75–84 (2008).
 68. Liu, Y. & Lee, M. S. Analysis of the Interaction between Organophosphorus Acid and Tertiary Amine Extractants in the Binary Mixtures by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR). *Solvent Extr. Ion Exch.* **34**, 74–85 (2016).
 69. Coates, J. Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Encycl. Anal. Chem.* 10815–10837 (2000).
 70. 上野景平. 入門キレート化学. 南江堂. (1988).
 71. 日本化学会. 化学便覧: 基礎編2. 丸善. (2004).
 72. Ferraro, J., Borkowski, M., Chiarizia, R. & McAlister, D. FT-IR Spectroscopy of Nitric Acid in TBP/Octane Solution. *Solvent Extr. Ion Exch.* **19**, 981–992 (2001).
 73. Liu, W. J. H. *Traditional Herbal Medicine Research Methods: Identification, Analysis, Bioassay, and Pharmaceutical and Clinical Studies*. Wiley. (2011).
 74. Becker, E. D. *High Resolution NMR: Theory and Chemical Applications*. Elsevier Science. (1999).
 75. Irving, H. & Williams, R. J. P. 637. The stability of transition-metal complexes. *J. Chem. Soc.* 3192 (1953).

謝辞

本研究の学位論文をまとめるにあたり、多くの御助言、御指導を賜りました宮崎大学工学部応用環境化学科 大島達也准教授に深く感謝致します。大島先生には私の突然の進学希望を快くお引き受けいただき、本当に有難うございました。研究では時に応じて厳しくまた優しく御指導いただいたことを通して、私自身の未熟さを実感することができ、この経験が今後の人生の糧になると確信しております。

本論文の審査を快諾して頂き、適切な御助言、御指摘を賜りました、宮崎大学工学部環境応用化学科 松下洋一教授、宮崎大学工学部環境ロボティクス学科 酒井剛教授、宮崎大学農学部応用生物科学科 佐伯雄一教授、宮崎大学工学部環境応用化学科 塩盛弘一郎准教授および馬場由成名誉教授に御礼申し上げます。馬場先生には研究室に配属されてから7年間のご指導、心より感謝致します。博士課程では、私の研究成果がなかなか出なかったにもかかわらず、温かく見守っていただき、私が研究者として成長するための貴重な機会を多く頂きました。このご恩は一生忘れません。

本研究を遂行する上で、優しく親身に御助言を賜りました宮崎大学工学部環境応用化学科 大柴薫助教および都城工業高等専門学校物質工学科 岩熊美奈子准教授に深く感謝致します。

$^1\text{H-NMR}$ の測定におきまして、多くの御支援とご指導をいただきました、宮崎大学産学・地域連携センター機器分析部門 松本朋子助教に深く感謝致します。

最後に、これまで温かく見守りそして辛抱強く支援して下さった両親に対して心より感謝し、本稿を結ばせて頂きます。