

Upper rim 側 4 級硝酸アンモニウム型カリックス[4]アレーンによる

希土類の抽出挙動

大渡啓介・杉山良治・石井啓明・井上勝利

Extraction behavior of Rare Earths with Calix[4]arene Compound Containing Quaternary Ammonium Nitrate on Upper Rim

By

Keisuke OHTO, Ryoji Sugiyama, Hiroaki Ishii, Katsutoshi INOUE

Abstract: Quaternary ammonium nitrate type of calix[4]arene derivative has been prepared to investigate extraction behavior of rare earth metal ions, together with a monomeric analog and a commercial quaternary ammonium compound. The present extractant only extracts rare earths under the condition with high concentration of ammonium nitrate. Commercial and the monomeric extractants show light rare earths selectivity. The calix[4]arene derivative also show light rare earths selectivity, although the size effect (structural effect based on modification at upper rim) was not obviously observed due to poor solubility to organic solvent and insufficient extractability.

Key words: Extraction, light rare earths, selectivity, calix[4]arene, ammonium nitrate

1. はじめに

希土類は電子材料や磁性材料などの機能性材料の原料として広く利用されている。その際、多くの場合で3N (3Nは99.9%)以上といった高純度が要求される。⁽¹⁾しかしながら、希土類元素は化学的性質が酷似しており、高効率の分離精製法が求められている。⁽²⁾様々な分離精製法の中で、大規模処理が可能であるために現在は溶媒抽出法が主流となっている。実用的見地から、溶媒抽出法の中でも様々な因子が考えられるが、抽出pH領域や分離性能は抽出試薬の性質に大きく影響されるため、優れた抽出剤の利用が望ましい。現在用いられている抽出剤はリン酸系であるが、最も分離の優れた2-エチルヘキシル-2-エチルヘキシルホスホン酸でも、その分離性能は十分とは言い難い。従って、省エネや装置の縮小化といった観点から優れた抽出剤の開発が期待されている。

平成17年11月1日受理
理工学部機能物質化学科
©佐賀大学理工学部

従来のリン酸系抽出剤は、希土類の中で原子番号が大きく、イオン半径の僅かに小さな重希土に選択性を示すことが知られている。⁽³⁾一方、4級アンモニウム硝酸塩型抽出剤では原子番号が小さく、イオン半径の僅かに大きな軽希土に選択性を示すことが知られている。^(3c,4) Fig.1 に両抽出による希土類の抽出傾向の相違に関する概略図を示す。

カリックスアレーンは大環状ホスト分子であり、ホスト・ゲスト化学の分野で研究されてきた。当研究室でも様々なカリックスアレーン誘導体を合成し、金属カチオンの抽出挙動、特に相互分離について検討してきた。以前の研究で、カリックス[4]アレーンの環のより開いた upper rim 側にホスホン酸の官能基を導入した抽出剤では、対応するモノマー誘導体よりも希土類に対する分離性能が劣ることが分かった。環のより開いた upper rim 側への官能基の導入は、サイズ効果の観点からはイオン径のより大きな軽希土に有利である。一方、導入した官能基はより小さな重希土に選択性を示すホスホン酸基である。このため、構造効果と官能基の効果が相殺し、すな

わち構造効果が負に働き、官能基の効果のみのモノマー誘導体よりも分離性能が劣ったと考えられる。

本研究では、カリックス[4]アレーン環のより開いた upper rim 側に、軽希土選択性を示す4級硝酸アンモニウム基を導入した抽出剤を合成し、希土類の抽出挙動について検討したので報告する。

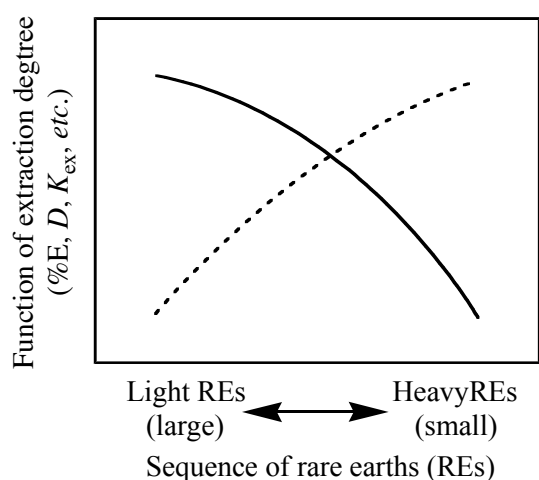


Fig.1 Different tendency for the extraction of rare earths with different extractants.
Broken line : phosphorus extractant,
solid line : quaternary ammonium extractant.

2. 実験

2-1 試薬

本研究では、4級硝酸アンモニウム基を有するカリックス[4]アレーン誘導体、対応するモノマー誘導体、および市販の4級アンモニウム塩型抽出剤を希土類に対する抽出剤として用いた。これら3種の抽出剤の構造と省略記号を Fig.2 に示す。

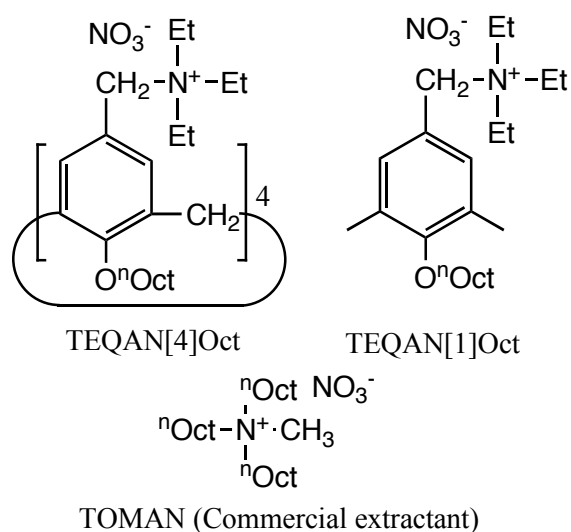


Fig.2 Chemical structures and abbreviations of the present extractants.

5,11,17,23-テトラクロロメチル-25,26,27,28-テトラ-*n*-オクチルカリックス[4]アレーン ($\text{ClCH}_2[4]\text{Oct}$) とそのモノマー誘導体 ($\text{ClCH}_2[1]\text{Oct}$) は以前の研究⁽⁶⁾と同様にして行った。クロロメチル化合物の4級アンモニウム化は長崎らの論文⁽⁶⁾に従って行った。

5,11,17,23-テトラキス(トリエチルアンモニオメチル)-25,26,27,28-テトラ-*n*-オクチルカリックス[4]アレーンテトラクロライド (TEQAC[4]Oct) の合成

5,11,17,23-テトラクロロメチル-25,26,27,28-テトラ-*n*-オクチルカリックス[4]アレーン ($\text{ClCH}_2[4]\text{Oct}$) 0.49 g (mmol)、トリエチルアミン 9.17 g (mmol)、およびアセトン 100 cm^3 を混合し、50°Cで加熱撹拌した。5日後、TLCにより反応の終了を確認した。溶媒を減圧留去した後、目的物をクロロホルムで抽出し、この有機相を1 M ($\text{M} = \text{mol dm}^{-3}$) 塩酸で3回、蒸留水で3回洗浄し、無水硫酸マグネシウムで乾燥した。濾過後、溶媒を減圧留去し、淡黄色結晶 0.28 g (52.0%) を得た。TLC (SiO_2 , $\text{CHCl}_3 : \text{MeOH} = 3 : 1$) $R_f = 0.00$, $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS, 27°C), δ 0.90 (3H, t, CH_3), 1.25 (19H, m, $(\text{CH}_2)_5 + 3 \text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.00 (2H, m, OCH_2CH_2), 3.30 (7H, m, $\text{CH}_2\text{CH}_3 + \text{CH}_2$ (exo)), 3.88 (2H, t, OCH_2CH_2), 4.38 (1H, d, CH_2 (endo)), 4.75 (2H, s, CH_2N), 7.48 (2H, s, ArH).

4-トリエチルアンモニオメチル-2,6-ジメチル-*n*-オクトキシベンゼンクロライド (TEQAC[1]Oct) の合成

4-クロロメチル-2,6-ジメチルオクトキシベンゼン ($\text{ClCH}_2[1]\text{Oct}$) 10.00 g (35.4 mmol)、トリエチルアミン 35.84 g (93.7 mmol)、およびアセトン 500 cm^3 を混合し、55°Cで加熱撹拌した。96時間後、TLCにより原料の消失を確認した。溶媒を減圧留去した後、真空ポンプで乾燥し、橙色粘性液体 12.40 g (91.2%) を得た。TLC (SiO_2 , hexane: $\text{CHCl}_3 = 2:1$) $R_f = 0.69$, $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz, CDCl_3 , TMS, 27°C), δ 0.90 (3H, t, CH_3), 1.30 (10H, m, $(\text{CH}_2)_5$), 1.48 (9H, t, 3 CH_2CH_3), 1.80 (2H, m, OCH_2CH_2), 2.27 (6H, s, 2 Ar CH_3), 3.42 (6H, m, CH_2CH_3), 3.76 (2H, t, OCH_2CH_2), 4.57 (2H, s, Ar CH_2N), 7.10 (2H, s, ArH).

以上より、2つの化合物が塩化アンモニウム型の化合物であることを確認した。

また、3種の塩化アンモニウム型化合物(市販の化合物 TOMAC はトリオクチルアンモニウムクロライドであり、TOMANの前駆対である。)は以

下のようにして4級硝酸アンモニウム塩型化合物に変換した。

塩化アンモニウム型化合物を所定濃度になるようにクロロホルムまたはトルエンに溶解した。この有機相を2Mの塩酸で2回、蒸留水でpHが5になるまで数回洗浄した。さらに、2Mの硝酸アンモニウム水溶液で2回洗浄後、無水硫酸ナトリウムで乾燥した。濾過後、溶媒を減圧留去し、再度、所定濃度になるように残渣にクロロホルムまたはトルエンを加えて、有機相とした。この溶液を取り、硝酸銀の水溶液と接触させたが、塩化銀の沈殿を生じなかったため、塩化物型化合物から目的物である硝酸塩型化合物に変換したと判断した。典型例として、TEQAN[4]Octの合成スキームをFig.3に示す。

5.11.17.23- テトラキス (トリエチルアンモニオメチル) -25.26.27.28- テトラ-*n*- オクチルカリックス[4]アレーン テトラニトレイト (TEQAN[4]Oct)

TEQAN[4]Octの分析結果を以下に示す。

TLC (SiO₂, CHCl₃ : MeOH = 3 : 1) R_f = 0.00,
¹H-NMR (270 MHz, CDCl₃, TMS, 27°C), δ 0.89 (3H, t, CH₃), 1.32 (19H, m, 3 CH₂CH₃ + (CH₂)₅), 1.98 (2H, t, 3 CH₂CH₃), 3.18 (6H, m, 3 CH₂CH), 3.32 (2H, d, exo CH₂), 3.89 (2H, t, OCH₂CH₂), 4.40 (1H, d, endo CH₂), 4.49 (2H, s, ArCH₂N), 7.18 (2H, s, ArH).

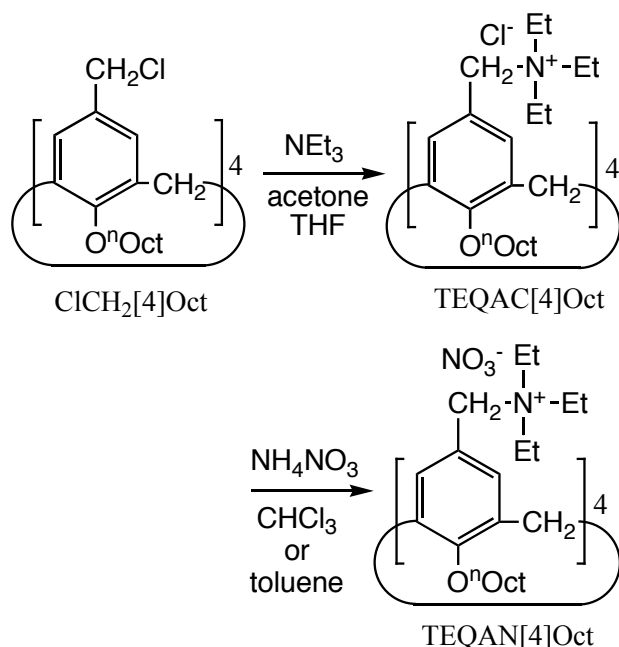


Fig.3 Synthetic scheme of quaternary ammonium type of calix[4]arene.

抽出実験に用いた希土類塩や緩衝剤などの試薬類や希釈剤として用いた溶媒は特級品を購入し、脱水処理や精製をせずにそのまま用いた。

2-2 モノマー誘導体の水相への溶出に関する定性試験

抽出実験に先駆けて、モノマー誘導体 TEQAN[1]Oct の水相への溶出について、¹H-NMR による定性試験を行った。

TEQAN[1]Oct 97.6 mg を重クロロホルム 2 cm³ に溶解し、重水 2 cm³ と混合し、振盪した。水相に TMS を加えた後、¹H-NMR によりモノマー誘導体のピークについて測定を行った。

2-3 希土類の抽出実験

水相は各希土類の硝酸塩を 0.1 mM になるように適宜を混合して、所定濃度の硝酸や硝酸アンモニウムに溶解して調製した。2. 1に示したように所定濃度に調製された有機相と水相を、等量(5 cm³)混合し、30°Cで8時間以上振盪して、分相した。水溶液中の希土類濃度を ICP-AES (Shimadzu, ICPS-7500) により定量した。

3. 結果と考察

3-1 モノマー誘導体の水相への溶出に関する定性試験

¹H-NMR を用いた定性試験では、重水中に抽出剤のピークは検出されなかった。定性実験ではあるが、この結果から抽出剤の水相への溶出は少なくとも数%以下であると考えられる。4級アンモニウム塩カリックス[4]アレーン誘導体とモノマー誘導体の分子量と電荷数はほぼ比例する。モノマー誘導体で水相への溶出が起こらないことから、カリックス[4]アレーン誘導体でも水相への溶出は起こらないと考えられる。

3-2 市販抽出剤 TOMAN によるランタン抽出率に及ぼす様々な因子の検討

本研究で合成した4級硝酸アンモニウム塩型化合物による抽出実験に先駆けて、市販抽出剤である TOMAN による La(III)イオンの抽出率に及ぼす様々な因子について検討を行った。Fig.4 に様々な実験条件下での TOMAN により3価ランタンイオンの抽出率を示す。また、Fig.1 に示した実験番号と実験条件の関係を Table 1 に示す。

実験①から③までの比較で、抽出剤濃度が高くなるほどランタンの抽出率が高いことが分かった。また、実験④、⑤、および②の比較から、硝酸アンモニウム濃度が高くなるほど、抽出率が高いことが分かった。また、実験⑥と⑦で硝酸アンモニウムの代わりに十分に高い濃度の硝酸を用いたが、ほとんど

抽出は起こらなかった。これら硝酸アンモニウム濃度依存性と硝酸アニオン濃度依存性の2つの実験から、硝酸アンモニウムはアニオンとして希土類の抽出に関与するが、それよりもむしろ塩析剤としての作用が大きく影響することが考えられる。また、実験④と⑧に比較から、硝酸アンモニウム濃度を高めても、溶媒にクロロホルムを用いると、全く抽出しないことが分かった。イオン対型の抽出では、極性溶媒は両イオンと相互作用するために抽出を阻害することが知られており、クロロホルム溶媒では抽出が起こらなかったと考えられる。

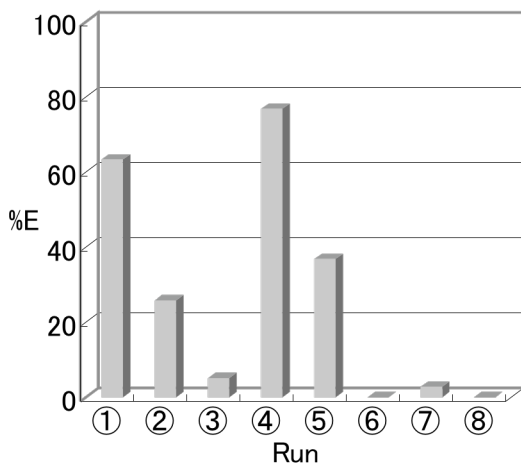


Fig.4 Extraction % of La(III) with TOMAN under various extraction conditions.

Table 1 Experimental number and various experimental conditions.

	有機相と濃度		水相と濃度	
	①	トルエン	500 [mM]	NH ₄ NO ₃
②	トルエン	100 [mM]	NH ₄ NO ₃	2 [M]
③	トルエン	20 [mM]	NH ₄ NO ₃	2 [M]
④	トルエン	100 [mM]	NH ₄ NO ₃	6 [M]
⑤	トルエン	100 [mM]	NH ₄ NO ₃	3 [M]
⑥	トルエン	100 [mM]	HNO ₃	7.3 [M]
⑦	トルエン	100 [mM]	HNO ₃	1 [M]
⑧	クロロホルム	100 [mM]	NH ₄ NO ₃	8 [M]

3-3 3種の抽出剤による希土類抽出に対する選択性

3. 2の実験結果、また分析機器など様々な条件を元に決定した最適実験条件は、抽出剤濃度：カリックス[4]アレーン誘導体 5 mM、モノマー誘導体と TOMAN 50 mM、溶媒：トルエン、硝酸アンモニウム濃度：10 M、金属イオン濃度：各 0.3

mM、振盪温度：30℃、振盪時間：24時間であった。

Fig.5 に3種の4級硝酸アンモニウム型抽出剤による希土類の抽出率を示す。3種の抽出剤共に右肩下りのプロットとなり、Fig.1 に示したような軽希土選択性を示すことが分かった。しかしながら、カリックス[4]アレーン誘導体ではトルエンへの低溶解度のために抽出率が低く、モノマー誘導体との十分な比較ができなかった。従って、希土類の選択性に及ぼすカリックス[4]アレーンの環構造の効果にまで言及するには至らなかった。

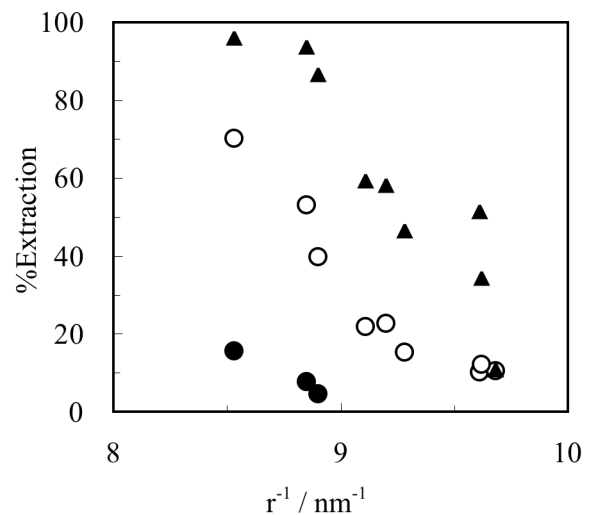


Fig.5 Relation between Extraction % and ionic radii of rare earths with 3 kinds of quaternary extractants. (from left, La Pr Nd Sm Eu Gd Ho Er Y) Filled circle : TEQAN[4]Oct, open circle : TEQAN[1]Oct, filled triangle : TOMAN.

4. まとめ

カリックス[4]アレーン環のより開いた upper rim 側に、軽希土選択性を示す4級硝酸アンモニウム基を導入した抽出剤を合成し、3種の希土類金属イオンに関する抽出挙動について検討した。また、比較対照物として、対応する4級アンモニウム型モノマー誘導体と市販の4級アンモニウム塩抽出剤を用いて実験を行った。その結果、本研究で合成した2種の4級硝酸アンモニウム型抽出剤は、市販の抽出剤と同様に、導入した官能基に由来して、全て軽希土選択性を示すことが明らかとなった。本研究で合成したカリックス[4]アレーン誘導体は有機溶媒への低溶解度の問題により実験条件が制限され、希土類の抽出率が低かった。したがって、希土類の選択性に及ぼすカリックスアレーン環の構造効果については言及することはできなかった。高脂溶性の抽出剤を合成するか、極低濃度の希土類を分析できるシンチレーションカウンターなどでの測定が望まれる。

参考文献

- (1) 例えば、野口照夫、”高純度メタル”、*工業材料*, **40(12)**, 46-50 (1992).
- (2) 例えば、(a) N. E. Topp 著、塩川二郎、足立吟也共訳、”希土類元素の化学第10版”、化学同人 (1993). (b) 大角泰章、”利用拡大する希土類元素—その機能性と応用”、*化学経済*, **(5)**, 32-45 (1985). (c) 稲村三千男、*エレクトロニクスセラミクス*, **(1)**, 65 (1988). (d) 足立吟也、平嶋克享、”レア・アースの分離・精製技術はどうか”、*化学技術誌 MOL*, **(2)**, 21-29 (1990). (e) 瀬戸英昭、”高純度かをめざす二つの分離・精製技術”、*化学技術誌 MOL*, **(2)**, 30-38 (1990). (f) 森孝夫、瀬戸英明、小林純太郎、”溶媒抽出による希土類元素の分離と精製”、*資源処理技術*, **37**, 59-67 (1990).
- (3) 例えば、(a) T. B. Pierce, P. F. Peck, “The Extraction of the Lanthanide Elements from Perchloric Acid by Di-(2-ethylhexyl) Hydrogen Phosphate”, *Analyst*, **88**, 217 (1963). (b) Z. Kolarik, H. Pankova, “Acidic Organophosphorus Extractant-I, Extraction of Lanthanides by Means of Dialkyl Phosphoric Acids—Effect of Structure and Size of Alkyl Group”, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2325-2333 (1966). (c) J. S. Preston, A. C. Du Preez, “Solvent-extraction processes for the separation of the rare-earth metals”, *Process Metall. 1992*, **7A** (Solvent Extr. 1990, Pt. A), 883-894 (1992).
- (4) 例えば、(a) A. K. Pyartman, A. A. Kopyrin, E. A. Puzikov, K. B. Bogatov, “Extraction of erbium, thulium, ytterbium, and lutetium nitrates by mixtures of tri-n-butyl phosphate and tri-alkylmethylammonium nitrate from water-salt solutions”, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **41**, 663-666 (1996). (b) I. Komasa, K. Hisada, M. Kiyamura, “Extraction and separation of rare-earth elements by tri-n-octylmethylammonium nitrate”, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, 308-315 (1990).
- (5) K. Ohto, H. Ota, and K. Inoue, “Solvent Extraction of Rare Earths with a Calix[4]arene Compound Containing Phosphonate Groups Introduced onto Upper Rim”, *Solv. Extr. Res. Dev. Jpn.*, **4**, 167-182 (1997).
- (6) T. Nagasaki, K. Sisido, T. Arimura, S. Shinkai, “Novel conformational isomerism of water-soluble calix[4]arenes”, *Tetrahedron*, **48**, 797-804 (1992).