

高効率的金属抽出を指向した 高分子担持型フェナントロリン抽出剤の創製

The development of polymer-assisted phenanthroline extractants
for the efficient metal extraction

助成年度 令和7年度研究助成
助成番号 MZR2025006
研究期間 2025/04/01 ~ 2026/03/31
代表研究者 杉田 翔一 (Shoichi Sugita)
神戸大学 先端膜工学研究センター

キーワード 金属抽出、ランタノイド、フロー法

1. 研究の背景と目的

レアアースおよびレアメタルは現在の工業製品に欠かせない重要な資源であり、それらの安定的な供給は工業的および社会的に重要である。しかし、それらは日本では現状産出されておらず、輸入により供給されているが、国際的な影響でそれらの供給が停止する可能性が考慮される。そのため、電子機器類の廃棄物、いわゆる都市鉱山からレアアースを効率的に回収することができれば、輸入に依存することなくレアアースやレアメタルを安定的に供給することが可能となると考えられる。¹⁾ しかし、現在の金属回収法で主に用いられているミキサセトラ法では、分離係数の小さい金属イオン同士を分離する際に多段の分離槽を必要とするため、設備の設置に広大な土地が必要となる。また、溶媒抽出法で現在利用されている金属抽出剤はイオン半径が類似した金属類の分離係数が小さいことが知られている。これら

の課題から、新たな金属抽出法および金属抽出剤の創製は重要な課題である。

近年、金属抽出剤として1,10-フェナントロリンを母核としてもつ化合物が報告されており、従来の金属抽出剤と比較してランタノイド類に高い分離係数を示すことが報告されている。²⁾ しかし、フェナントロリン系の抽出剤は溶解性が低く、工業的な溶媒抽出法には未だ利用されていない。そこで、フェナントロリン系抽出剤を高分子に担持することで、抽出剤の溶解性に左右されことなく金属抽出が可能であると考えた。さらに、固体抽出剤をカラムに充填し、フロー法による金属抽出が可能となれば、従来の溶媒抽出法から脱却した新たな金属抽出法の創製も可能であると考えた。そこで、固相担持型フェナントロリン系抽出剤の創製および、合成した抽出剤を利用したフロー型金属抽出法の創製を目的とし、研究に着手した。

2. 研究の内容・方法

(1) 固相担持フェナントロリン系抽出剤の合成

1, 10-フェナントロリンを母核としてもつ金属抽出剤を高分子に担持することで固相担持フェナントロリン系抽出剤を合成する。フェナントロリンを固定する固相として、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体を利用し、フェナントロリンの側鎖を共有結合的に担持することを考えた。すなわち、フェナントロリン系抽出剤については、すでに報告されている合成方法を参考に合成し、新たにスチレン部位をもつリンカーを導入する。その後、スチレンおよびジビニルベンゼンとスチレン部位をもつフェナントロリン抽出剤の懸濁重合を行い、フェナントロリン抽出剤が固定化されたビーズ状の高分子を合成する。

(2) フロー型金属抽出法の検討

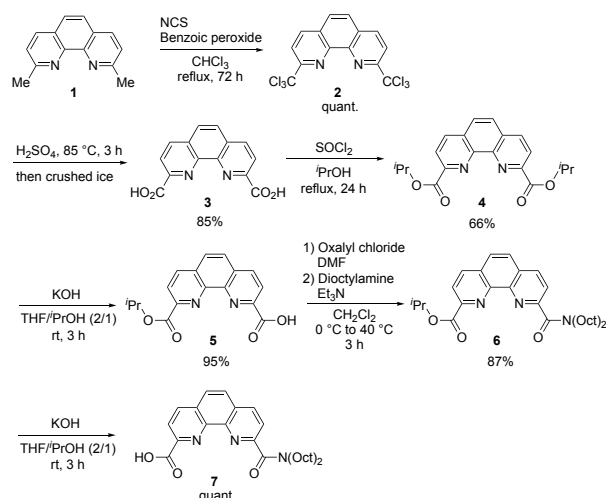
合成した固相担持フェナントロリン系抽出剤をカラムに充填し、ランタノイドを含有した水溶液をカラムに流通させることで、金属を抽出剤に吸着させる。この時、金属吸着の飽和状態を確認するため、溶液を還流させるサーキュレーション法で溶液を流通させ、新たに合成した抽出剤の性能を確認する。

3. 研究の成果

(1) 固相担持フェナントロリン系抽出剤の合成

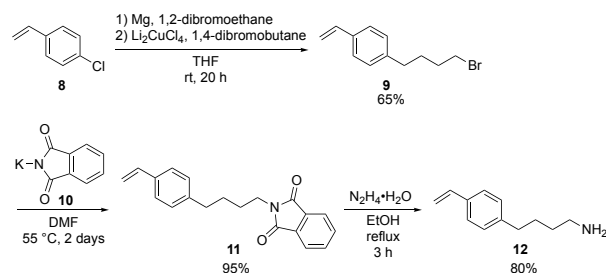
フェナントロリン系抽出剤の合成のため、文献既知の方法³⁾に従い2, 9-ジメチル1, 10-フェナントロリン1のメチル基をトリクロロメチル基へと変換し、続いて硫酸で処理することで1, 10-フェナントロリン2, 9-ジカルボン酸3へと変換した。次に、ジカルボン酸3をジイソプロピルエステル4へと変換し、片側のエステルのみを加水分解し、モノカルボン酸5へと変換した。得られたカルボン酸を酸クロリドへと誘導し、第二級アミンを作用させることで、アミド6へと変換した。次に、

もう一つのエステル部位を加水分解することで、分子内にアミドとカルボン酸をもつフェナントロリン7を合成した。



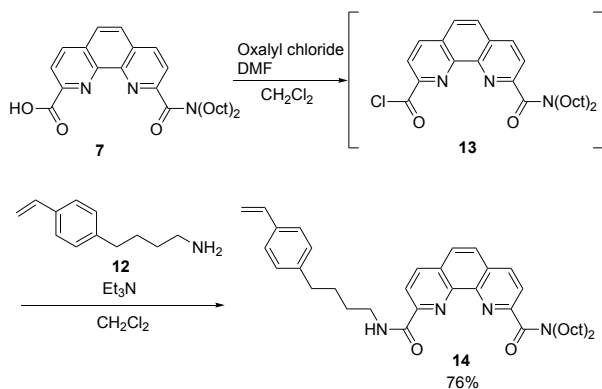
式1 フェナントロリンユニットの合成

次に、スチレン部位をもつリンカーを導入するため、スチレンを導入したアミンの合成を行った。まず、文献既知の方法に従い、4-クロロスチレン8をGrignard反応剤へと変換し、銅触媒存在下1, 4-ジブromobutanとのS_N2反応を行うことで、4位にブromobutyl基をもつスチレン9を合成した。⁴⁾ 次に、ブromobutyl部分にフタルイミドカリウム10を作用させ、次いでヒドラジンでフタルイミドを分解するGabrielアミン合成により、4-(4-アミノブチル)スチレン12を合成した。⁵⁾



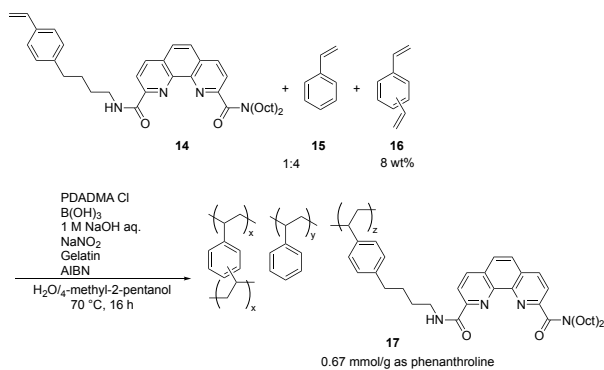
式2 スチレンに結合したリンカーの合成

続いて、合成したフェナントロリン7とスチレン部位をもつアミン12を、前述と同様の方法でアミド化し、スチレン部位をもつフェナントロリン14の合成を達成した。



式3 スチレン部位と結合したフェナントロリンの合成

スチレン部位をもつフェナントロリン 14 と、スチレン (15) およびジビニルベンゼン (16) を用いて、水および 4-メチルペンタン-2-オール (17) の混合溶液中で、凝集剤として PDADMA Cl、粒子の安定化剤としてゼラチン、液性の安定化のためホウ酸および水酸化ナトリウムを添加して、AIBN を用いてラジカル的な懸濁重合を行った。³⁾ 続いて、得られた共重合体の組成について元素分析を用いて確認した。その結果、1 g の共重合体 17 に対して、フェナントロリン部位を 0.67 mmol の割合で導入することに成功した。



式4 固相担持フェナントロリン抽出剤の合成

(2) フロー型金属抽出法の検討

前項で合成した固相担持フェナントロリン抽出剤 17 を 0.5 g および間隙の充填材としてセライトをカラムに充填し、モデル実験として、軽希土類である硝酸ランタン 0.05 mmol/10 mL の濃度になるように調整し、溶液を循環させるサーキュ

レーション法にてカラムに流通させ、固相担持フェナントロリンの金属吸着能力および吸着する金属種の選択性を調査した。50 mL の溶液を用いて流速 1.0 mL/min で溶液を流通させ、1 時間稼働させたのちに、溶液中の金属種について滴定 NMR 法にて溶液中の金属量を検討した。しかし、基準として用いた流通前の溶液の NMR の結果と比較して、固相担持抽出剤に流通させた溶液の NMR の結果はほとんど変化がなく、固相抽出剤への金属の配位は起こっていないことが考えられる。

固相担持フェナントロリン抽出剤
+セライト

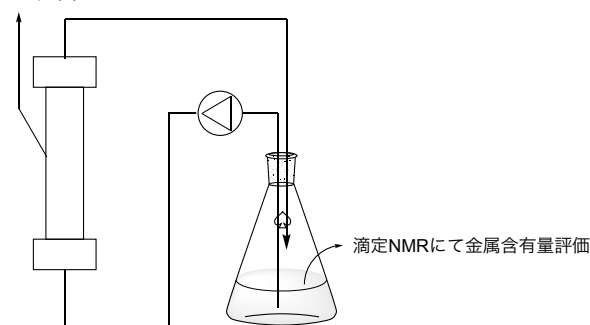
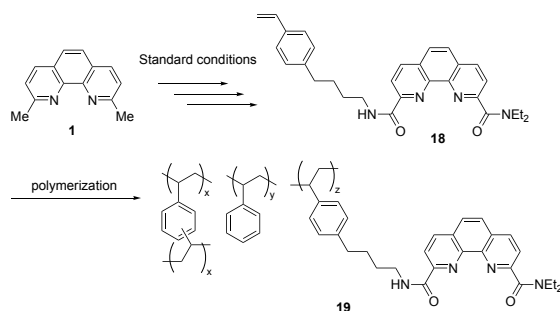


図1 フロー型金属抽出法の検討

そこで、アミドの側鎖について、これまでオクチル基を用いて合成していた固相抽出剤について、エチル基に変更して合成を行った場合でも、同様の手法で固相抽出剤 19 の合成に成功した。



式5 アミドの側鎖を変更した

固相担持フェナントロリン抽出剤の合成

得られた固相抽出剤を用いて、同様に金属の抽出能力を検討したが、オクチル基の場合と同様に

金属の吸着は確認できなかった。以上の結果から、フェナントロリン抽出剤のアミド側鎖を変更しても、金属の吸着は確認できなかった。これは、フェナントロリンを担持するために用いたスチレンおよびジビニルベンゼンの共重合体の疎水性が高く、金属含有の水溶液を流通させた際に固相抽出剤が湿潤できず、金属の回収が出来なかったと考えている。

4. 結び

今回の研究では、フェナントロリン系抽出剤を固相に担持した固相担持フェナントロリンの創製に成功した。さらに、創製した抽出剤を利用したフロー型金属抽出法についても検討し、金属抽出能力を検証した。しかし、フェナントロリンのアミド部位の側鎖を調節しただけでは金属の抽出ができなかった。この結果から、ポリマーの基材に問題があり、スチレン-ジビニルベンゼン系では疎水性が高く、水溶液を流通させても湿潤しないことが考えられる。

5. 今後の研究方向性・課題

今回の検討で担持体の疎水性が高い場合には金属含有の水溶液が抽出剤部分まで湿潤することができない知見を得た。そのため、今後の研究では固体表面の親水性を向上させるためにヒドロキシ基などの親水性官能基をもつ共重合体を共存させ、ポリマーが湿潤可能な構造をデザインする。一方で、ポリマーの基材をスチレン-ジビニルベンゼン系から、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル系のような親水性の高い基材へと変更することも親水性を向上させるために有効な手段であると考えられる。一方で、基材を変更することでゲル化することも考えられるため、スチレン-ジビニルベンゼンとアクリル酸エステル-メタクリル酸エステルを混合し、それぞれの特徴を併せ持つポリマーへの抽出剤の担持についても計画する。また、金属選択性の発現の

ため、フェナントロリン抽出剤のアミド部位の側鎖を変更し、側鎖の構造による金属吸着の選択性を検討する。また、固相への担持について、今回はアミド部位からリンカーを用いて結合したが、フェナントロリンに直接リンカーを結合してアミド部位の自由度を向上させることで、金属に対する親和性や選択性の変化がみられるか検討する。また、今回提案した手法では金属吸着が飽和した場合、それ以上の金属を吸着することができず、連続的な金属抽出を行うには課題が残る。そのため、金属を解離するための溶液をスイッチングして流し、金属の吸着と解離を断続的に行うなどの工夫をして、連続的な金属抽出法への展開を検討する。

6. 参考文献

- 1) Izatt, R. M.; Izatt, S. R.; Bruening, R. L.; Izatt, N. E.; Moyer, B. A. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2451-2475.
- 2) Simonnet, M.; Kobayashi, T.; Shimojo, K.; Yokoyama, K.; Yaita, T. *Inorg. Chem.* **2021**, *60*, 13409-13418.
- 3) Wang, S.; Yang, X.; Xu, L.; miao, Y.; Yang, X.; Xiao, C. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62*, 15613-15624.
- 4) Yu, Z.; Ishitani, H.; Kobayashi, S. *Chem. Asian J.* **2025**, *20*, e00980.
- 5) Alfei, S.; Piatti, G.; Caviglia, D.; Schito, A. M. *Polymers* **2021**, *13*, 1140.

7. 論文・発表

該当なし

8. その他

本研究に助成を賜った一般財団法人向科学技術振興財団の関係各位に厚く御礼申し上げます。