

p-tert-ブチルチアカリックス[n]アレーンの合成法の改良及び
チアカリックスアレーン誘導体を用いた抽出剤の研究

木室 岳

工学資源学研究科生命科学専攻

秋田大学

指導教員：藤原 憲秀

秋田 2017

発表論文

(1) Kimuro, T., Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F.

“One-pot synthesis of *p*-*tert*-butylthiacalix[6/8]arenes”

J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem., 2015, **81**, 245-249

(2) K. U. M. Rao, Kimuro, T., Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F.

“Synthesis, X-ray structure and metal extraction abilities of new diethyl phosphate modified thiacalix[4]arene” *HETEROCYCLES*, 2015, **91**, (5), 989-1000

(3) K. U. M. Rao, Kimuro, T., Yamada, M., Kondo, Y., Hamada, F.

“Solvent extraction ability of new diethyl phosphate-modified thiacalix[6]arene towards PGM solution”

HETEROCYCLES, 2016, **92**, (1), 55-63

p-tert-ブチルチアカリックス[n]アレーンの合成法の改良及び
チアカリックスアレーン誘導体を用いた抽出剤の研究

目次

第 1 章 序論.....	5
1.1 ホストゲスト科学.....	6
1.2 カリックス[n]アレーン.....	7
1.3 チアカリックス[n]アレーン.....	9
1.4 チアカリックス[6/8]アレーン.....	11
1.5 チアカリックス[n]アレーンを用いた金属抽出.....	13
1.6 本研究の目的と概要.....	16
1.7 参考文献.....	17
第 2 章 <i>p</i> -tert-ブチルチアカリックス[6/8]アレーンの one-pot 合成.....	19
2.1 序.....	20
2.2 <i>p</i> -tert-ブチルチアカリックス[6/8]アレーンの one-pot 合成の最適化.....	23
2.2.1. First step におけるオリゴマー合成の最適化.....	23
2.2.2. Second step における環化反応時間の最適化.....	27
2.2.3. 230 °C における TCnA の分解反応の発見.....	29
2.3 まとめ.....	34
2.4 参考文献.....	36
2.5 実験の部.....	37
2.5.1. チアカリックス[n]アレーンの合成.....	37
2.5.2. TCnA の熱分解実験.....	38
第 3 章 レアメタルに対するジエチルリン酸基修飾チアカリックス[4]アレーンの溶媒抽出能の検討.....	39
3.1 序.....	40
3.2 ジエチルリン酸基修飾チアカリックス[4]アレーンの合成とレアメタルに対する溶媒抽出能の検討.....	43
3.2.1 チアカリックス[4]アレーンのジエチルリン酸化体 2a と 2b の合成.....	43
3.2.2 2a , 2b の結晶構造.....	45
3.2.3 ACR 溶液からの液-液抽出.....	53
3.2.4 Pd(II)イオンの液-液抽出.....	54
3.2.4.1 pH の影響.....	54
3.2.4.2 振盪時間の影響.....	55
3.2.4.3 錯形成比の検討.....	56
3.3 まとめ.....	57
3.4 参考文献.....	58
3.5 実験の部.....	60

3. 5. 1 TC4A ジエチルリン酸化体(2a, 2b)の合成.....	60
3. 5. 2 X 線結晶構造解析.....	61
3. 5. 3 ACR 溶液からの Pd(II)イオンの液-液抽出.....	62
3. 5. 3. 1 ACR 溶液の調製.....	62
3. 5. 3. 2 ACR 溶液からの抽出実験.....	62
3. 5. 4 Pd(II)イオンの液-液抽出.....	63
第 4 章 レアメタルに対するジエチルリン酸基修飾チアカリックス[6]アレーンの溶媒抽出能の検討..	64
4.1 序.....	65
4. 2 レアメタルに対するジエチルリン酸基修飾チアカリックス[6]アレーンの溶媒抽出能の検討 ...67	67
4. 2. 1. ジエチルリン酸基修飾チアカリックス[6]アレーン 6 の合成.....	67
4. 2. 2 ACR 溶液からの液-液抽出.....	68
4. 2. 3 モデル溶液からの液-液抽出.....	69
4. 2. 4 Pd(II)イオンの液-液抽出.....	70
4. 2. 4. 1 抽出剤の濃度の影響.....	70
4. 2. 4. 2 錯形成比の検討.....	71
4. 2. 5. Zr(IV)イオンの液-液抽出.....	72
4. 2. 5. 1 塩酸濃度の影響.....	72
4. 2. 5. 2 振盪時間の影響.....	73
4. 2. 5. 3 抽出剤の濃度の影響.....	74
4. 3 まとめ.....	75
4. 4 参考文献.....	76
4. 5 実験の部.....	77
4. 5. 1 TC6A ジエチルリン酸化体(6)の合成.....	77
4. 5. 2 ACR 溶液からの液-液抽出.....	78
4. 5. 2. 1 ACR 溶液の調製.....	78
4. 5. 2. 2 ACR 溶液からの抽出実験.....	78
4. 5. 3 Zr イオンを含まないモデル溶液からの液-液抽出.....	79
4. 5. 3. 1 Zr イオンを含まないモデル溶液の調製.....	79
4. 5. 3. 2 モデル溶液からの抽出実験.....	79
4. 5. 4 Pd(II)イオン及び Zr(IV)イオンの液-液抽出.....	80
第 5 章 結論.....	81
5. 結論.....	82
謝辞.....	85

第 1 章

序論

1. 序論

1.1 ホストゲスト科学

1974年、アメリカの化学者 Cram によってホストゲスト化学と名付けられた新たな分野が誕生した。このホストゲスト化学は、ある大きな分子（ホスト分子）が他の小さい分子（ゲスト分子）を包接して安定な集合体を形成することに着目した化学である。包接の際にホストゲスト分子間に水素結合やファンデルワールス相互作用、疎水性相互作用などの非共有結合（分子間力）が働き、互いの相補的部位を特異的に認識する。この相互作用は安定な錯体を形成するための重要な現象であり、現在でもこの機能を利用した研究が注目を集めている。ホストとゲストが織りなす世界は様々な分野にまで展開し、相補的な部位の認識により発現する代表的な生体作用の一つの酵素反応をはじめ、人工ホスト分子を用いた擬酵素モデル、特定の分子や金属を認識して応答する化学センサー、選択的に金属を捕捉する抽出剤の開発と多岐に渡る研究が世界的規模で行われている¹。ホスト分子には人工的に合成された化合物が多く存在する。クラウンエーテル²は1967年にアメリカの化学者 Pedersen により発見され、環サイズに依存してアルカリ金属イオンなどを選択的に取り込むホスト分子であることが見出された。その後、フランスの化学者 Lehn らはクラウン化合物をもとに双環状化合物のクリプタンドを合成し、単環状化合物のクラウンエーテルよりも金属イオンに対して親和性及び選択性が高いことを見出した(Fig. 1-1)²。これらの彼ら三人の超分子化学の創出および研究業績で1987年にノーベル化学賞が授与されている。そして、2016年には、超分子化学の分子マシンという新たな分野を構築し、「分子でメカニカルな機構を模倣する基礎研究」に対する功績にフランスの化学者 Sauvage 並びにオランダの化学者 Feringa、イギリスの化学者 Stoddart にノーベル化学賞が授与された。Sauvage らは銅イオンを配位させることでカテナン及びロタキサンの画期的な合成法を確立した³。この合成法により、以前から収率の低さが問題となっていたカテナンやロタキサンの合成が、より高効率なものとなった。さらに、この手法を応用することで[3]カテナンや、トレフォイルノット、ソロモン環の合成を可能にした⁴。Stoddart らはロタキサンをもとにした分子シャトルについての研究を行った⁵。この分子シャトルの研究を発展させることで分子エレベーターといった、筋肉（アクチュエーター）を模倣した動きが可能となる分子を設計した⁶。もう一人の受賞者である Feringa らは分子モーターについての研究が取り上げられた⁷。分子モーターは2つ以上のユニットから構成されており、可動部のユニットが光に反応して回転し、他のユニットが可動部の逆回転を阻止することで一方向に回転し続ける。ユニット分子を設計することで様々な形の分子モーターが構築可能であり、「ナノ・カー」などのユニークなものを生み出した⁸。

クラウンエーテルの他にも、環状化合物が存在し、その代表的な化合物として有名なものが、デンプンに酵素を作用させることで合成されるシクロデキストリン⁹である。バケツの底蓋がない構造をしている化合物で、側面から見ると円錐台形をしている。ヒドロキシ基が空孔の外側にあるため空孔内部は疎

水性になっており空孔外部は親水性を示す。このため、水溶液中で疎水相互作用により有機分子を空孔に包接し、有機分子の水への溶解性や安定性を向上することができる。(Fig. 1-1)。

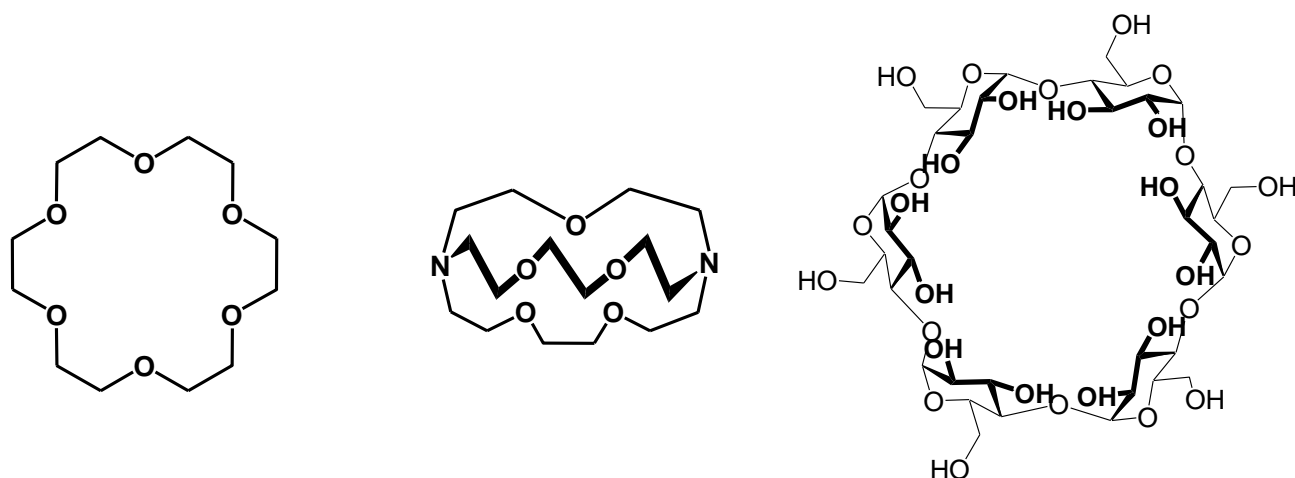


Fig. 1-1. 代表的なホスト分子の構造 (左からクラウンエーテル、クリプタンド、シクロデキストリン)

1.2. カリックス[n]アレーン

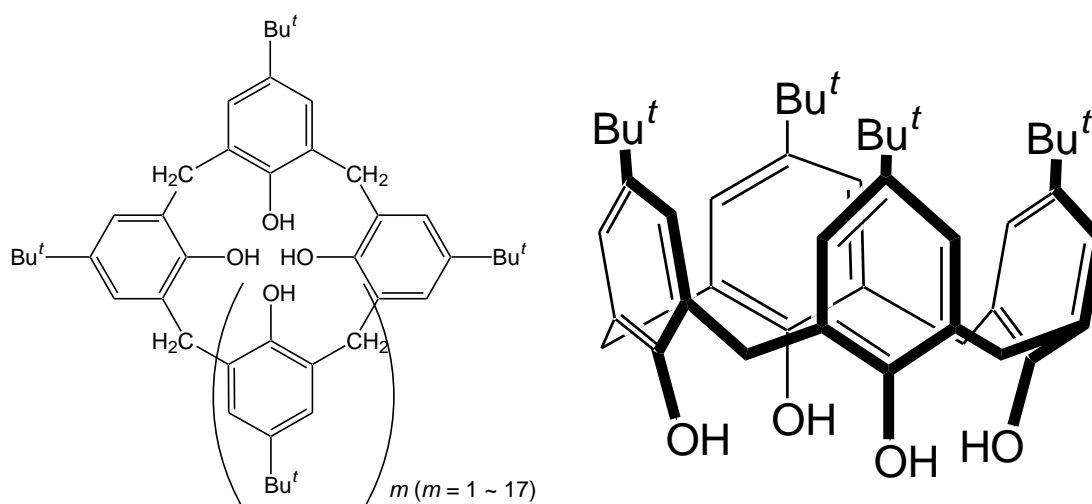


Fig. 1-2. カリックスアレーンの構造

上記のホスト分子以外に、カリックス[n]アレーン(CnA: $n = 4 \sim 20$)と呼ばれる第三の環状ホスト分子が存在する¹⁰。CnAは *p-tert*-ブチルフェノールのオルト位がメチレン基で架橋された環状化合物である (Fig. 1-2)。[n]には4から20の数字が入り、フェノールの数が4つの場合はC4Aと表記される。

CAは1872年にBayerがフェノールとホルムアルデヒドからフェノール樹脂を合成した際に副生成物として得られた¹¹。しかし、その際は単離および構造の同定ができなかった。1940年代初期、Zinkeらにより塩基触媒存在下で *p*-アルキルフェノールとホルムアルデヒドを縮合させると環状化合物が得られることが見出された¹²。そして1970年頃、Gutscheらは4量体(C4A)、6量体(C6A)、8量体(C8A)の3つの環状芳香族化合物の単離並びに同定に成功し、大量合成法を確立した¹³。

C_nA の名前の由来としては、ギリシャ語で「杯」を意味するカリックスと、「芳香族化合物」を意味するアレーンより命名されている。杯状の構造を有していることから、空孔内に無機または有機分子を包接できる。また、CA の *tert*-ブチル基側と水酸基側はそれぞれ Upper rim と Lower rim と呼ばれ、それぞれの側に様々な官能基を修飾することが可能である^{10b}。したがって、修飾する官能基によって多くの異なった化学的特性を付加させることが可能な化合物である。

さらに、 C_nA の特徴的な特性として複数の立体配座異性体を有することが挙げられる¹⁰。 C_4A の場合、四種類の異性体が存在する(Fig. 1-3)。

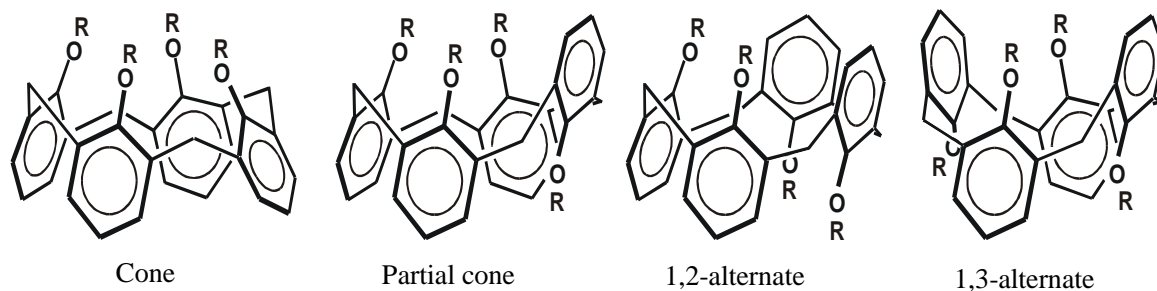
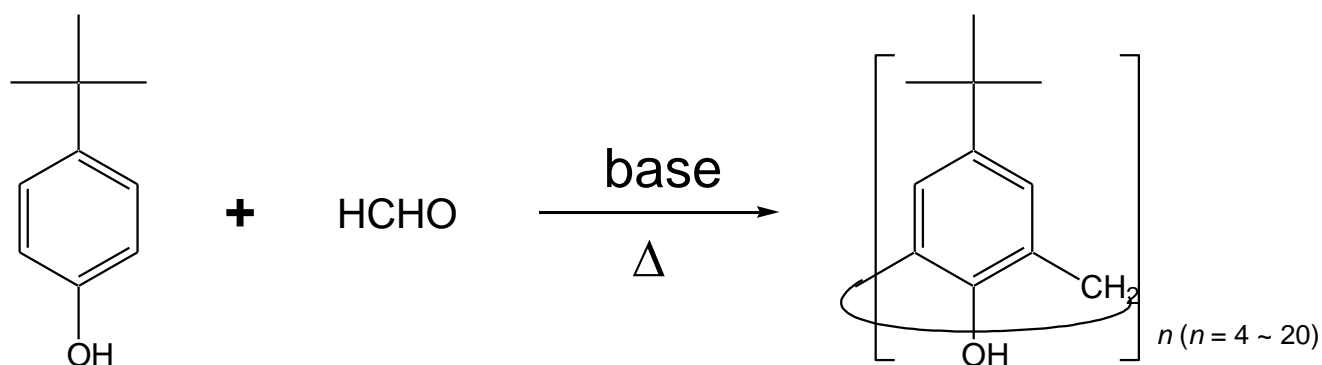


Fig. 1-3. カリックス[4]アレーンの立体配座異性体

架橋部のメチレン基を軸としてベンゼン環部位が回転できるため、フェノール性水酸基が同方向を向いた cone 型、1つのベンゼンが反転した partial cone 型、隣り合うベンゼンが反転した 1,2-alternate 型、向かい合ったベンゼンが反転した 1,3-alternate 型の各立体配座異性体が存在する。

Gutsche により簡易的な合成法(Scheme 1-1)が確立されて以降、 C_nA に関する研究は盛んに行われている¹⁴。これらの特性を利用して C_nA は化学センサー¹⁵、ガス吸蔵¹⁶、分子カプセル¹⁷などに応用されている。



Scheme 1-1. *p*-*tert*-ブチルカリックスアレーンの合成法

1.3. チアカリックス[n]アレーン

CnA には類縁体として、架橋部位のメチレン基が硫黄原子に置き換わったチアカリックス[n]アレーン (TCnA: $n = 4, 6, 8$) が存在する (Fig. 1-4)。

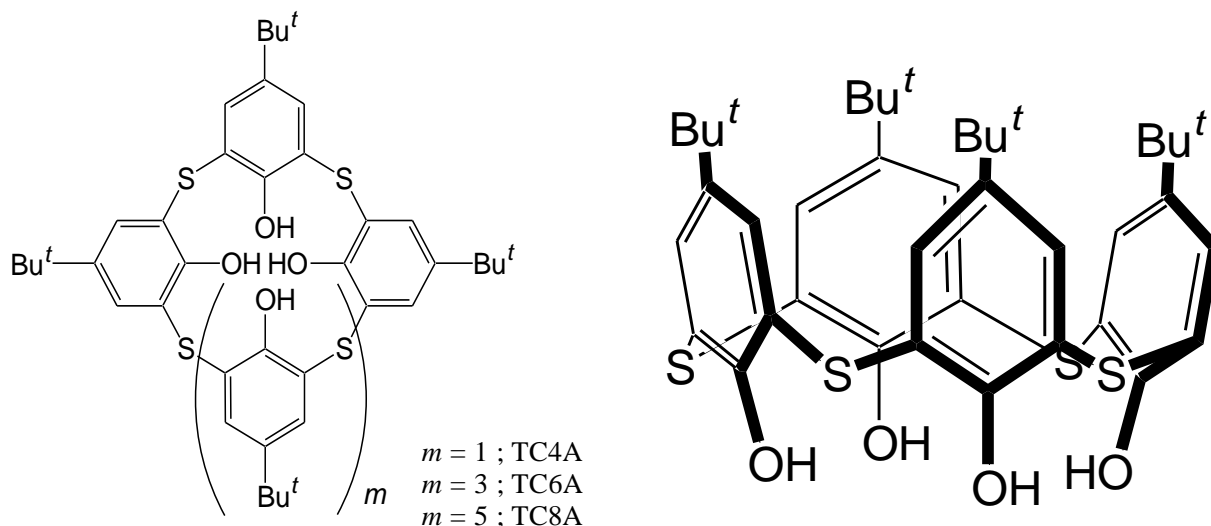
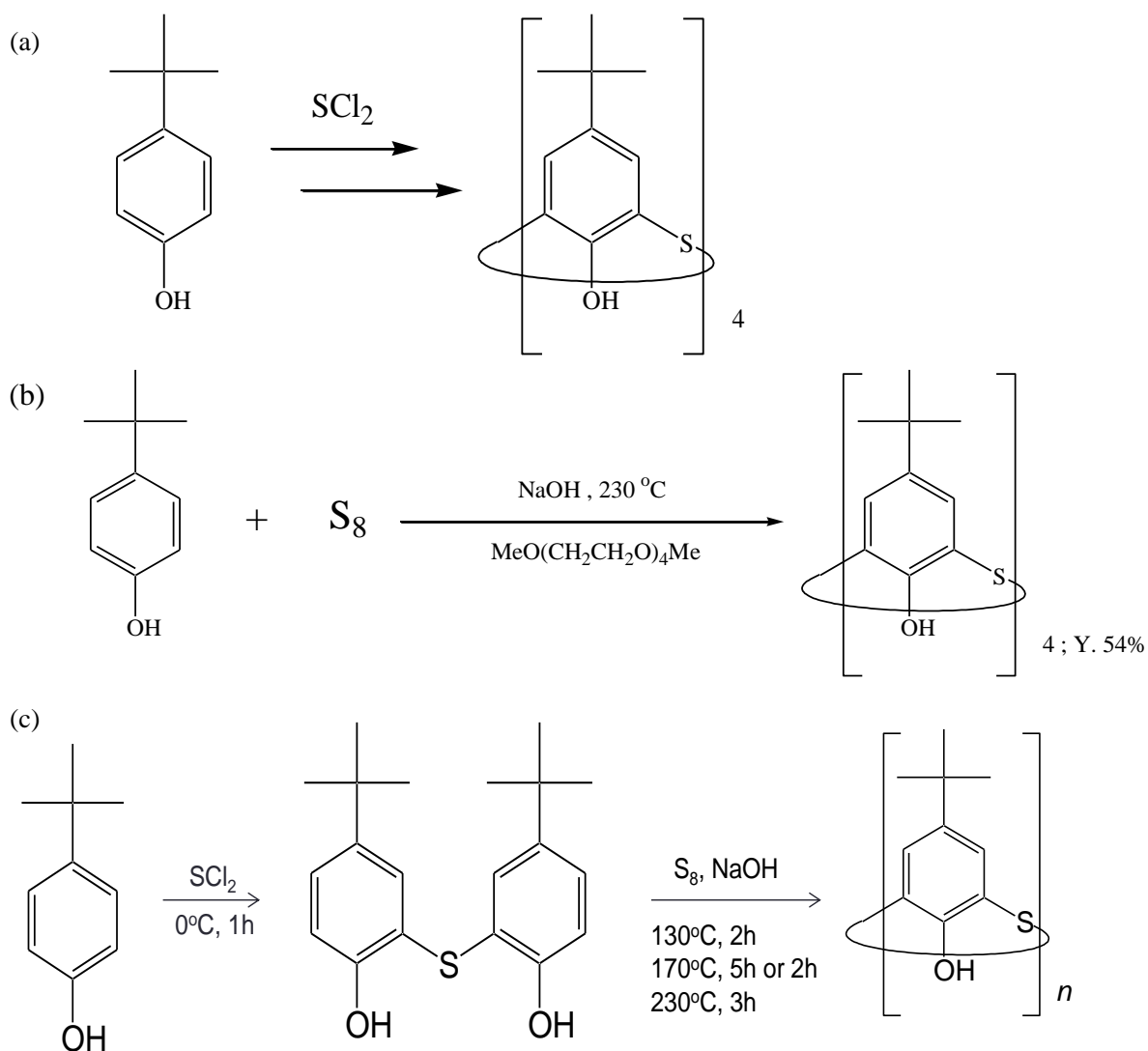


Fig. 1-4. チアカリックスアレーンの構造

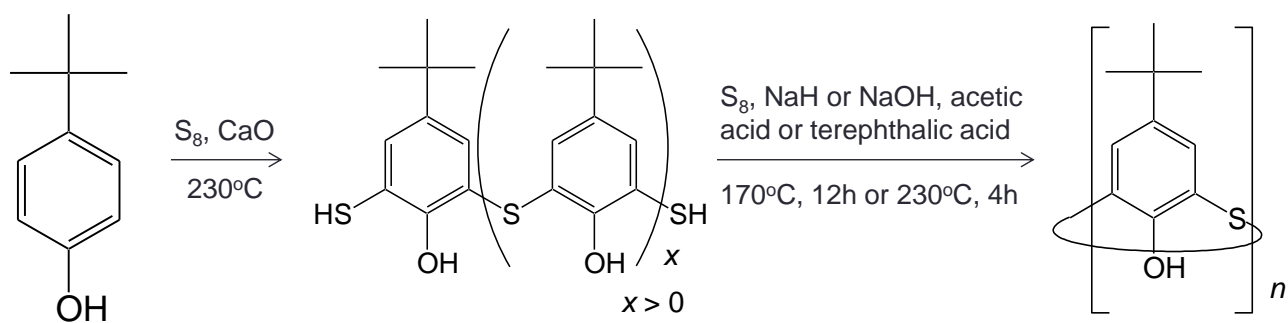
TCnA は大場らによって 1997 年に最初に合成された¹⁸。この合成法では、 SCl_2 と *p*-tert-ブチルフェノールを原料として多段階の反応で低収率ながら TCnA が得られた (Scheme 1-2a)。その後、東北大学の宮野らとコスモ石油株式会社の共同研究では *p*-tert-ブチルフェノールと硫黄を NaOH 存在下で反応させることで TC4A を 54% の収率で得ることに成功した (Scheme 1-2b)¹⁹。さらに、宮野らは硫黄原子で架橋された *p*-tert-ブチルフェノールの 2 量体を環化させることで TC4A の収率を向上できることを報告している (Scheme 1-2c)²⁰。

濱田らはより環のサイズが拡大した TC6/8A について、非環状のオリゴマーから反応温度と塩基触媒を工夫し、さらにテンプレート効果を利用した改良合成法を報告している (Scheme 1-3)²¹。今日まで、TCnA は 4, 6, 8 量体が主に研究されている。また、TCnA は架橋部に硫黄原子が介在するため、その孤立電子対および空の d 軌道によって電子的特性が CnA と異なる。したがって、官能基の修飾を施さなくても TCnA はアルカリ金属イオンや遷移金属イオンに対して高い親和性を示す²²。TCA も CA と同様にフェノール部位の水酸基側 (Lower rim) とパラ位側 (Upper rim) に官能基の修飾が可能である。Lower rim の修飾はエーテル化反応によって、Upper rim は芳香族求電子置換反応によって修飾できる²³。加えて、架橋部分の硫黄はスルホキッドやスルホンに酸化できるため、CA と同じ官能基を修飾しても異なった性質を示すことがある²⁴。TCnA のこれらの特性を利用して、ガス吸蔵²⁵や金属抽出²⁴などの研究が進

められている。



Scheme 1-2. TCnA の合成法



Scheme 1-3. テンプレート効果による TCnA の合成法

1.4. チアカリックス[6/8]アレーン

C_nA が立体配座異性体を有しているように、 TC_nA にも立体配座異性体が存在する。しかし、4量体は、6量体や8量体と比べて環のサイズが小さいためベンゼン環の反転が起こり難く、配座が変化しにくい。一方、環のサイズが拡大した6/8量体はベンゼン環の反転が容易であり、配座に柔軟性がある。6/8量体がホストとして働く際は、この柔軟性から、ゲスト分子に合わせて配座を変化させることができる。すなわち、1種類の誘導体でも複数種のゲスト分子を包接できる。その例を Fig. 1-5 に示す。Fig. 1-5a に示す結晶構造は cone 型の $TC6A$ の銅錯体である²⁶。二分子の $TC6A$ が水酸基を向かい合わせて配置しており、銅イオンが水酸基の酸素原子と架橋部位の硫黄原子と相互作用している。Fig. 1-5b の結晶構造は 1,2,3-alternate 型の $TC6A$ のカリウム錯体である²⁷。この結晶は一分子の $TC6A$ の硫黄原子と酸素原子がカリウムイオンと相互作用している。さらに、外側の2つのカリウムイオンは別の $TC6A$ の硫黄原子と酸素原子とも相互作用して、巨大な空孔を伴う分子シートを形成する。このようなゲスト分子に合わせて配座を変化させ得る6/8量体の柔軟性は興味深い。

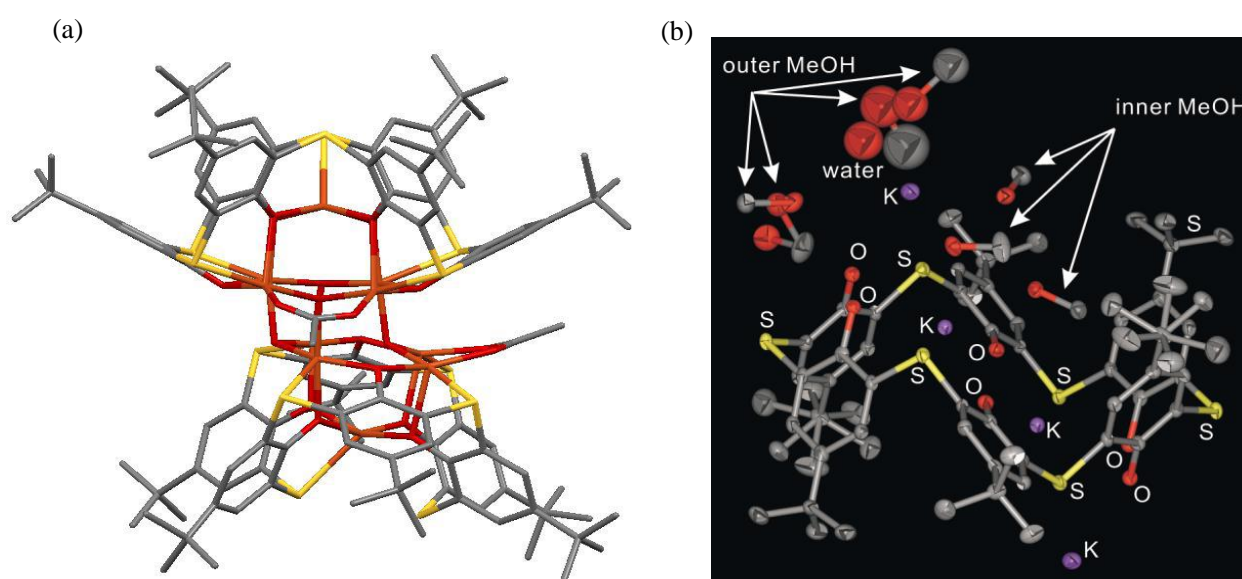
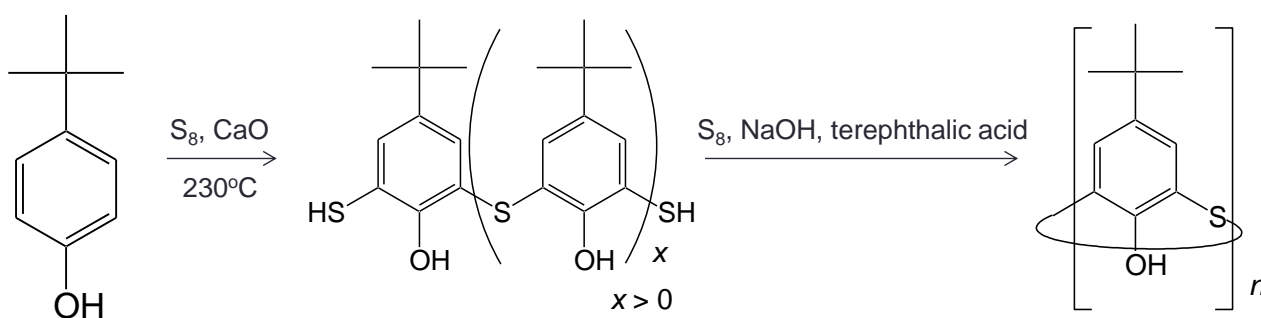


Fig. 1-5. cone 型の $TC6A$ 銅錯体(a)と 1, 2, 3-alternate 型の $TC6A$ カリウム錯体(b)

今日までに知られている $TC6/8A$ の合成例(Scheme 1-2c, Scheme 1-3)ではオリゴマーや二量体といった前駆体の合成を必要とし、大環状になるほど合成が困難になる短所を持つ。この短所を改善した $TC8A$ の有効な合成法は 2005 年に濱田らによって発見された(Scheme 1-4)²⁸。



Scheme 1-4. 濱田らが見出した TC8A の合成法

p-*tert*-ブチルフェノールを原料として、 CaO 存在下で硫黄と反応させ、前駆体である直鎖のオリゴマーを合成した後、このオリゴマーに $NaOH$ を添加し、テレフタル酸のテンプレート効果を利用して TC8A を合成する方法である。その後、この方法の改良として塩基触媒を $NaOH$ から NaH に変えることで TC8A の収率の向上に成功した²¹。また、TC6A においても、同様の方法において酢酸のテンプレート効果を利用することで、より良い収率で合成を達成した。しかし、原料からの TC6/8A の総収率を計算するとそれぞれ 5.3%, 3.9% と高くはない。前駆体を介して大環状 TC*n*A の合成を行う方法では複数の単離段階で生成物の損失があるため、収率が低下したと推定される。大環状 TC*n*A の研究はそれらの合成の困難さから TC4A に比べると進捗が遅い。したがって、大環状 TC*n*A の高効率な合成法を確立すれば、この分野の今後の研究の進展に大いに役立つと期待される。

1.5. チアカリックス[n]アレーンを用いた金属抽出

近年、レアメタルの需要が徐々に高まっている。レアメタルは、合金などの強度増加や防錆を目的とした添加材、永久磁石や磁気記録素子などの電子・磁石材料、光触媒やニューガラスなどの機能性材料として用途は多岐に渡り、現代社会では非常に重要な金属元素と言える。レアメタルという用語は学術的に定義されていないが、経済産業省が定義した「地球上の存在が稀であるか、もしくは技術的・経済的な理由で抽出困難な金属」を指した用語である。レアメタルの多くは一次資源である鉱石中に含まれる量が極端に少なく、鉱石1トンあたりから数グラムしか得られない。また、製錬するコストが他の金属に比べ非常に高いため、需要があるにもかかわらず流通量が少ない。さらに、レアメタルの主な産出地域が南アフリカやカナダ、ロシア、中国などに偏ることも流通上の課題である。レアメタルに該当する金属に Pd, Pt がある。これらは白金族金属(Platinum group metals : PGM)と呼ばれる金属種であり、Pd, Pt の他に Rh, Ir, Os, Ru が属している。これらは、鉱石中の存在量が特に少なく、物理的・化学的性質が似ていて分離が難しいため、採掘、製錬に莫大なエネルギーを必要とする。そのため、他の金属と比べてとても高価であり、生産量も少ない。さらに、大量の鉱石を採掘することから、産出国の環境保護も問題となっている。そのため、PGM が持つ経済的・環境的な課題に対する解決策として、現在では、PGM を廃棄製品などの二次資源からリサイクルする動きが活発になっている。我が国には、これまで国内に蓄積されたりサイクルの対象となる二次資源が大量に存在している。二次資源には鉱石に比べ高濃度のレアメタルが大量に含まれており、これらは鉱山に例えて「都市鉱山」と呼ばれる²⁹。わが国のレアメタルの蓄積量は世界の埋蔵量の一割を超えるものが多数ある³⁰。レアメタルが多く使われている代表的な二次資源には、パソコンや携帯電話などの電化製品、自動車の排ガス処理触媒(マフラー)などが含まれる。特に自動車のマフラーには PGM に該当するパラジウム(Pd)、白金(Pt)、ロジウム(Rh)が使用されている³¹。マフラーに使用されている Pd, Pt, Rh に注目すると、これらは全世界で製品として使用される割合のうち、それぞれ 58%、40%、83%がマフラーに使われており、それらはマフラー1個当たり平均 1-2 g が含まれている。したがって、非常に希少で高価な PGM が含まれる自動車の排ガス処理触媒を再利用することは経済面、環境面において非常に重要な課題となる。

レアメタルの回収法には高温を利用する乾式法と水溶液を利用する湿式法がある。自動車の排ガス処理触媒から PGM を回収する方法として、乾式法を行った後に湿式法を行うローズ法が知られている(Fig. 1-6)³²。

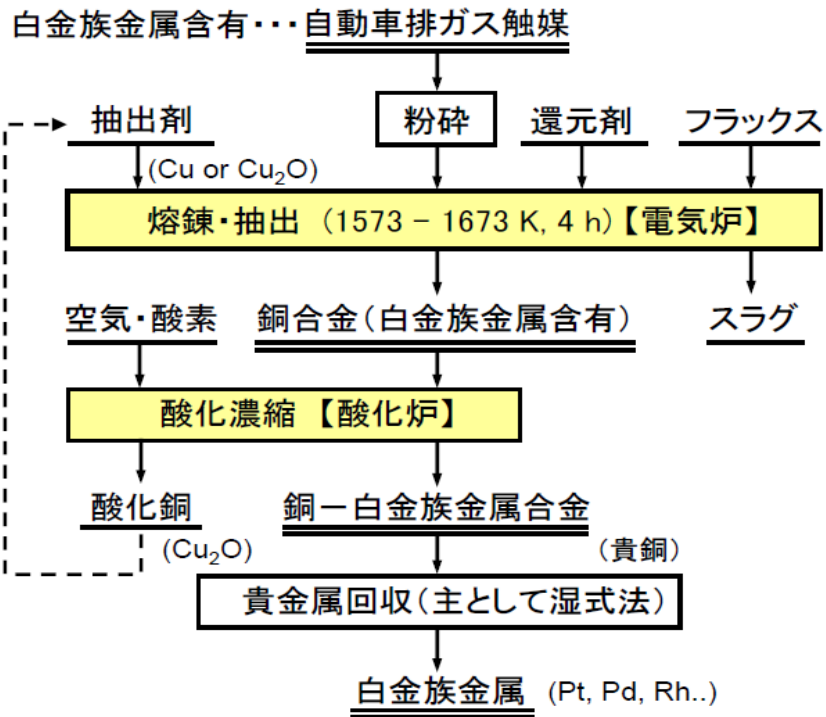


Fig. 1-6. ローズ法による白金族金属の回収プロセス³²

また、湿式法の一つである溶媒抽出法を用いたレアメタル回収法が Vale refinery in Acton 社で開発された (Fig. 1-7)³³。

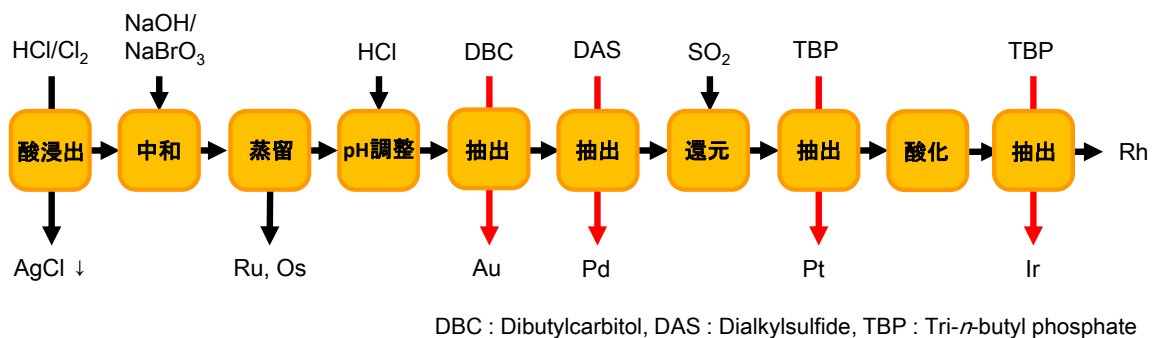


Fig. 1-7. Vale refinery in Acton 社の開発した白金族金属回収プロセス

Vale refinery in Acton 社の貴金属の精製方法では、原料を酸性水溶液に溶解させて金属を浸出させ、抽出剤を含有する有機溶媒による抽出を繰り返して各金属を単離する (溶媒抽出法)。特定の金属イオンと親和力のある抽出剤を有機溶媒に溶解させ、これを浸出した金属イオンを含む酸性水溶液と接触させ、目的の金属を液-液抽出法で単離する。この抽出剤には、トリ-*n*-オクチルアミン、ジ-*n*-ヘキシルスルフ

イド、リン酸トリブチルなどが使われている(Fig. 1-8)。しかし、これらの抽出剤は、長時間使用すると酸化などの変質が起きて抽出能力が著しく低下する他、抽出速度が遅く選択性に乏しいため抽出効率があまり高くはないことが知られている。さらに、このプロセスでは Rh や Pt といった比較的高価な金属の回収が後半の工程になり、回収工程を経るほどコスト高になることから、これらの金属の回収には経済的な課題が残る。したがって、経済および工業的価値の高いレアメタルを素早く低コストで回収できる抽出剤の開発が求められている。

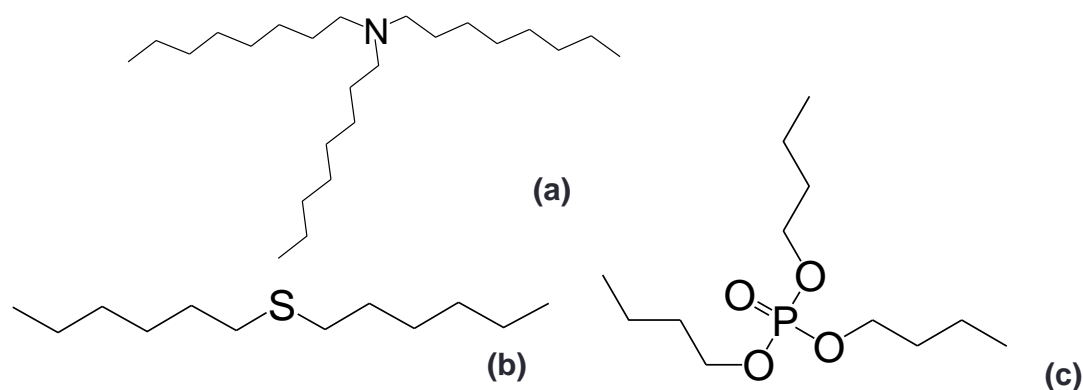


Fig. 1-8. 代表的な抽出剤：(a)トリ-*n*-オクチルアミン、(b)ジ-*n*-ヘキシルスルフィド、(c)リン酸トリブチル

チアカリックス[n]アレーンは、架橋部位にソフトな配位子として機能する硫黄原子を持つことから、カリックス[n]アレーンよりも金属に対して親和性を持っている²²。この特性を利用して TCnA を金属抽出剤として応用する研究が盛んに行われている。実際に、TCnA は金属に対して親和性のある官能基を修飾せずとも、それ自身が金属抽出能を有している。*p-tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーンの金属抽出能の検討では、僅かながら金属イオンの抽出が見られた。環のサイズが拡大した TC6A では抽出できる金属の種類に選択性が見られ、抽出された金属イオンの抽出率も増加した。

さらに、TCnA に置換基を修飾すると抽出能力を調節することができる。TC6A にカルボキシメチル基を導入した抽出剤では選択性、抽出率ともに向上した³⁴。また、1,3 alternate 型 TC4A の Lower rim にクラウンエーテルとレセプターとしてピリジニル基を導入した TC4A 誘導体では、Ag⁺と K⁺を選択的に抽出した³⁵。TC4/6A の Lower rim にジメチルチオカルバモイルを導入した抽出剤では、Pd(II)を選択的に抽出できることが見出された³⁶。このように、TCnA に適切な官能基を修飾することでより効率的に金属抽出ができる。これを発展させ、特定の金属にのみ親和性のある官能基を修飾できれば、例えば PGM のような金属のより高選択的抽出も可能となると期待される。

1. 6. 本研究の目的と概要

本研究では、従来法では低収率及び操作の煩雑さが課題となっていた TCnA の合成法の改良を行い、より高効率な TCnA の one-pot 合成を達成した。本研究で見出した手法は、180°C にて長鎖のオリゴマーを合成する First step、230°C にてオリゴマーを環化させる Second step の 2step により大環状 TCnAs を得るものである。そして、TC8A を合成するには Second step で TC6A より長時間の反応が必要であることも明らかになった。しかし、この合成手法では Second step の反応時間が長くなるにつれ、大環状 TCnAs の収率が低下する結果も得られた。そこで、その原因を明らかとするため、TCnAs をジフェニルエーテル中で加熱して時間経過によりどのように変化するかも合わせて検討した。その結果、Second step の反応時間が長くなるにつれ、大環状である TC6/8As は開裂して、最も小さい TC4A に変換されることが見出された。この条件をもとに、Second step を最適化した結果、TC6A を合成する際は 5 時間 (18.1%)、TC8A の場合は 24 時間 (4.6%) が最良の反応時間であることを見出すことができた。以上より、本研究で改良した合成ルートは従来の合成手法に比べて、1) one-pot 反応であるために前駆体を合成する必要がなく、2) 短時間で大環状 TCnAs を得ることができ、3) 実験操作の煩雑性が解消されるほか、4) 触媒の使用量が少量で済むことが利点として挙げられる。

さらに、TCnA の高効率な合成法を確立したことで容易に TCnA を得ることができることを利用して、TCnA の応用研究の一つである金属抽出に関する研究も行った。レアメタルに分類される白金族金属 (PGM) は、自動車排ガス処理触媒のみならず、燃料電池や電子基盤材料等、産業分野に幅広く利用されている。しかし、PGM は、産出国が偏在性しており、また埋蔵量も少ないことから、高価で入手が容易でないという課題がある。また、PGM の個々の元素は物理的・化学的性質が似ているため、個別の単離・精製が難しいという課題も存在する。したがって、少ない生産量を補うために再利用を推進することが経済的・環境的に重要であり、そのため、再利用を簡易的に行えるような単離・精製手法の開発が急務となっている。この研究では、PGM の再利用を実現可能とする選択性に優れた抽出剤を開発するため、TCnAs の特性を活かした新規抽出剤の合成と機能評価を検討した。TC4/6A を基本骨格として、金属選択性を向上させるため、PGM に親和性があるジエチルリン酸基を導入した抽出剤を新たに合成した。これらジエチルリン酸化体を用いた金属抽出実験では、PGM である Pd, Pt, Rh を含む自動車排ガス触媒由来の酸浸出液 (ACR 溶液 ; Al, Ba, Ce, La, Zr, Y のレアメタルおよびレアアース、ベースメタルも含有) を対象とし、PGM に対する選択性および抽出効率について調査した。抽出実験の結果、TC4A 誘導体は Pd に対して、TC6A 誘導体は Zr 及び Pd に対して高い選択性を示した。TC4A 誘導体はおよそ 80% 以上の高効率で Pd が抽出可能であることが判明した。TC6A 誘導体では ACR 溶液から Zr を選択的に 99.4% の抽出できることが判明し、Zr を除いた Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Y の 8 種類の金属を含むモデル溶液から、99.9% で Pd のみを選択的に抽出することが明らかとなった。

1.7 参考文献

1. a) J. -M. Lehn, *Supramolecular Chemistry : Concepts and Perspectives*, **1995**. b) 平岡道夫, 小原正明, 柳田博明, 古賀憲司 編, 「ホスト・ゲストケミストリー」 ; 講談社サイエンティフィック, 1984.
2. a) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 2495. b) C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.*, **1967**, 89, 7017. c) G. W. Gokel, “*Crown Ether and Cryptands*” ; J. F. Stoddart, Ed.; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
3. C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, J. P. Kintzinger, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24 (46), 5095.
4. a) J. P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6108. b) C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1989**, 28 (2), 189. c) J. F. Nierengarten, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 375.
5. P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, (13), 5131.
6. a) J. D. Badjić, V. Balzani, A. Credi, S. Silvi, J. F. Stoddart, *Science*, **2004**, 303 (5665), 1845. b) T. J. Huang, B. Brough, C. M. Hoa, Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, H. R. Tseng, J. F. Stoddart, M. Baller, S. Magonov, *Appl. Phys. Lett.*, **2004**, 85, 5391. c) Y. Liu, A. H. Flood, P. A. Bonvallet, S. A. Vignon, B. H. Northrop, H. R. Tseng, J. O. Jeppesen, T. J. Huang, B. Brough, M. Baller, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127 (27), 9745.
7. N. Koumura, R. W. J. Zijlstra, R. A. van Delden, N. Harada, B. L. Feringa, *Nature*, **1999**, 401 (6749), 152.
8. a) J. Vachon, G. T. Carroll, M. M. Pollard, E. M. Mes, A. M. Brouwer, B. L. Feringa, *Photochem. Photobiol. Sci.*, **2014**, 13, 241. b) Y. Shirai, A. J. Osgood, Y. M. Zhao, K. F. Kelly, J. M. Tour, *Nano Lett.* **2005**, 5 (11), 2330. c) J. F. Morin, Y. Shirai, J. M. Tour, *Org. Lett.*, **2006**, 8 (8), 1713. d) T. Kudernac, N. Ruangsapapichat, M. Parschau, *Nature*, **2011**, 479 (7372), 208.
9. a) A. Villiers, *Compt. Rend.*, **1891**, 112, 536. b) J. Szejtli, *Cyclodextrin Technology* ; Kluwer, Dordrecht, **1998**. c) J. Easton, S. F. Lincoln, *Modified Cyclodextrins* ; Imperial College Press, **1999**.
10. a) C. D. Gutsche, *Calixarenes, Monographs in Supramolecular Chemistry* ; J. F. Stoddart, Ed.; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**. b) J. Vicens, V. Böhmer, Eds.; *Calixarenes : A Versatile Class of Macrocyclic Compounds* ; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1991**. c) C. D. Gutsche, *Calixarenes Revisited* ; Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**. d) A. Ikeda, S. Shinkai, *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 1713.
11. A. Bayer, *Ber.*, **1872**, 5, 1094.

12. A. Zinke, E. Ziegler, *Ber.*, **1941**, *B74*, 1729.
13. a) R. Muthukrishnan, C. D. Gutsche, *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 3962. b) C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem. Soc.*, **1981**, *103*, 3782.
14. a) C. D. Gutsche, R. Muthukrishnan, *J. Org. Chem.*, **1978**, *43*, 4905. b) C. D. Gutsche, M. Iqbal, *Org. Synth.*, **1990**, *68*, 234. c) C. D. Gutsche, B. Dhawan, M. Leonis, D. R. Stewart, *Org. Synth.*, **1990**, *68*, 238. d) J. H. Munch, C. D. Gutsche, *Org. Synth.*, **1990**, *68*, 243.
15. S. Revel, L. Doudet, L. Alonso, A. W. Coleman, P. Shahgaldian, *Chem. Commun.*, **2012**, *48*, 73.
16. P. P. Chapala, M. V. Bermeshev, L. E. Starannikova, V. P. Shantarovich, N. N. Gavrilova, V. G. Avakyan, M. P. Filatova, Yu. P. Yampolskii, E. Sh. Finkelshtein, *J. Membr. Sci.*, **2015**, *474*, (15), 83.
17. I. Vatsouro, E. Alt, M. Vysotsky, V. Böhmer, *Org. Biomol. Chem.*, **2008**, *6*, 998.
18. T. Sone, Y. Ohba, K. Moriya, H. Kumada, K. Ito, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 10689.
19. H. Kumagai, M. Hasegawa, S. Miyanari, Y. Sugawa, Y. Sato, T. Hori, S. Ueda, H. Kamiyama, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, *38*, 3971.
20. N. Kon, N. Iki, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, *43*, 2231.
21. Y. Kondo, F. Hamada, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2007**, *58*, 123.
22. N. Iki, C. Kabuto, T. Fukushima, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyanari, T. Miyashi, S. Miyano, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 1437.
23. N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5291.
24. a) N. Morohash, N. Iki, A. Sugawara, S. Miyano, *Tetrahedron*, **2001**, *57*, (26), 5557. b) M. Yamada, M. R. Gandhi, Y. Kondo, F. Hamada, *Supramol. Chem.*, **2014**, *26*, 620. c) M. R. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, R. Sato, F. Hamada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 2559. d) M. R. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada, *Hydrometallurgy*, **2015**, *151*, 133. e) M. Yamada, M. Rajiv Gandhi, U. M. R. Kunda, F. Hamada, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2016**, *85*, 1.
25. a) M. Yamada, Y. Kondo, N. Iki, C. Kabuto, F. Hamada, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, (24), 3906. b) M. Yamada, Y. Shimakawa, F. Hamada, *Tetrahedron*, **2011**, *67*, (38), 7392.
26. T. Kajiwara, N. Kon, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11274.
27. K. Endo, Y. Kondo, Y. Aoyama, F. Hamada, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 1355.
28. Y. Kondo, K. Endo, N. Iki, S. Miyano, F. Hamada, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2005**, *52*, 45
29. 南条道夫, 東北大学選鉱製錬研究所彙報, **1988**, *43*, 239.
30. 独立行政法人物質・材料研究開発機構プレリリース資料, **2008**, 1.11.

31. A. Fornalczyk, M. Saternus, *Metalurgija*, **2009**, 48, 133.
32. 岡部徹, 貴金属・レアメタルのリサイクル技術集成, NTS, **2007**, p97
33. a) S. Shibata, A. Okuda, *資源と素材*, **2002**, 118, 1. b) M. Cox, *Solvent Extraction Principles and Practices*, second edition, Marcel Dekken, New York, **2004**, 455. c) F. Crundwell, M. Moats, V. Ramachandran, T. Robinson, W. G. Davenport, *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*. Elsevier, Oxford, UK, **2011**.
34. M. Yamada, A. Shibayama, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2007**, 15, (1), 13.
35. M. Kumar, A. Dhir, V. Bhalla, *Tetrahedron*, **2009**, 65, 7510.
36. M. Rajiv Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, R. Sato, F. Hamada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 2559.

第 2 章

p-tert-ブチルチアカリックス[6/8]アレーンの one-pot 合成

2. *p*-tert-ブチルチアカリックス[6/8]アレーンの one-pot 合成

2.1. 序

p-tert-ブチルチアカリックス[*n*]アレーン(TC*n*A; *n* = 4, 6, 8)はフェノールが硫黄原子により架橋された環状化合物である(Fig. 2-1)¹。TC*n*Aは硫黄原子を持つため、その物性が*p*-tert-ブチルチアカリックス[*n*]アレーン(C*n*A; *n* = 4 ~ 20)²と異なる。故に、その差異に注目した様々な研究が今日まで行われており、金属抽出³や揮発性の有機分子の吸着⁴、ケモセンサー⁵などの研究が展開されている。

環サイズが拡大したTC6AやTC8Aは、TC4Aと比べるとフェノール性水酸基同士の水素結合が弱い
ため構造に柔軟性がある。この構造的柔軟性のため、TC6AやTC8Aは、金属イオンを包接する際により大きなイオン半径を持つ金属イオンにも適応可能となり、TC4Aより多くの種類の金属イオンの認識に活用できる。例として、水溶性*p*-スルホン酸TC6A・ランタニド金属錯体はランタニドアニオンの多配位性とTC6Aの構造的柔軟性により2種類のコンホメーションを選定する⁶。一方、TC8Aにおいては、金属と錯形成をしている結晶構造の報告はとても少ないが、興味深い性質を示す例がある。クロロホルムからの結晶化によって得られたTC8Aのゲストフリーな結晶は、平面的になり密に充填した構造を有する⁷。TC8Aのカリウム錯体では、TC8Aはカリウムカチオンに配位するために椅子型構造に変化して集合する⁸。これらの大環状チアカリックスアレーン分子は、選択的な金属イオン認識能や、金属イオンを介した3次元超分子ネットワークの構築など、特異な性質を示すため、ホスト-ゲスト化学分野において、とても魅力的な環状化合物であると言える。

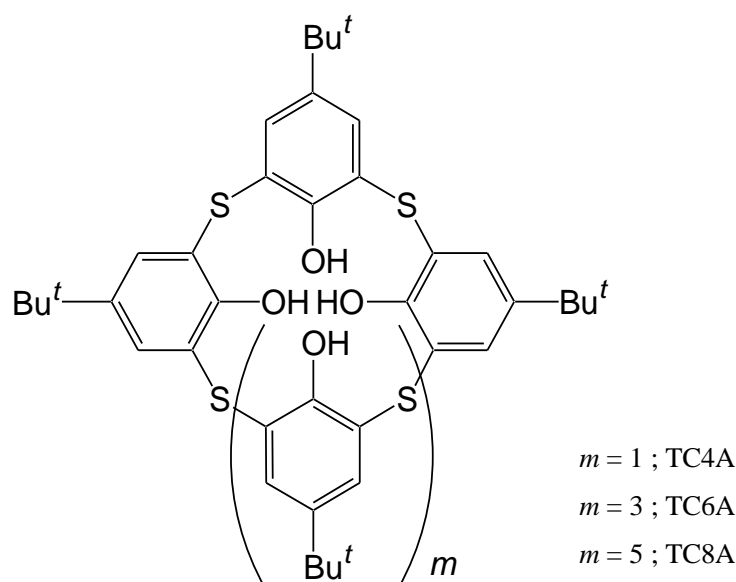
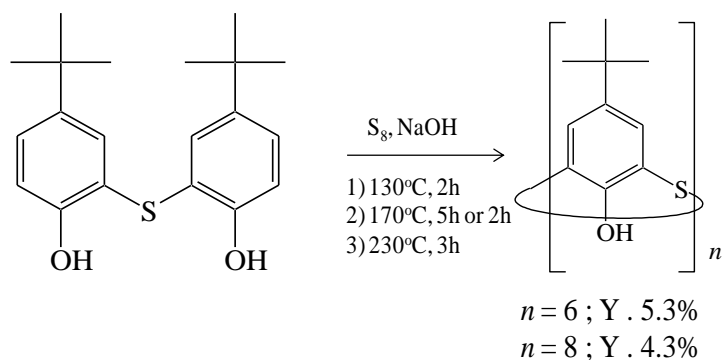


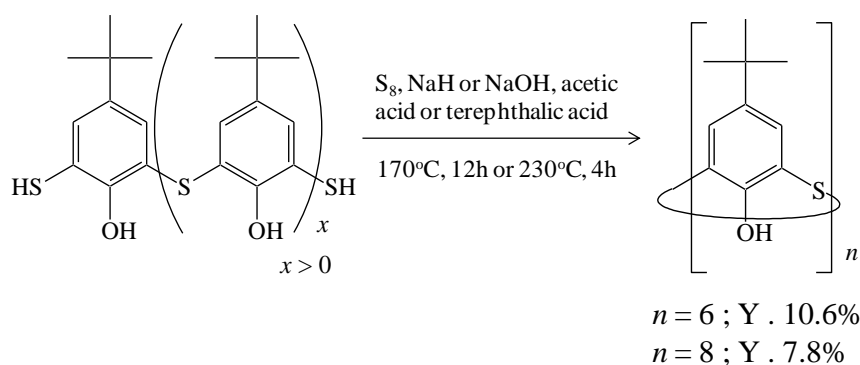
Fig. 2-1. *p*-tert-ブチルチアカリックス[*n*]アレーンの構造

p-*tert*-ブチルカリックス[6/8]アレーンの合成において、Gutsche 等は、触媒としてテンプレート効果を発揮する異なるアルカリ金属(RbOH, KOH 等)を用いて、キシレン溶媒中の比較的低い温度での *p*-*tert*-ブチルフェノールの環化を誘導することにより、*p*-*tert*-ブチルカリックス[6/8]アレーンの簡易的で高効率な合成を達成した⁹。しかし、*p*-*tert*-ブチルチアカリックス[6/8]アレーンの合成では、硫黄を活性化させるため十分に高い反応温度が必要となることから、同様の手法では良好な結果は得られなかった。TC6/8A の合成法として、これまで2つの方法が報告されている。宮野らが見出した手法は、原料である *p*-*tert*-ブチルフェノール同士を硫黄原子で架橋したダイマーを前駆体として、硫黄、NaOH を加えた後、130 °C で2 時間加熱し、170 °C でさらに5 時間または2 時間反応させ、さらに230 °C で3 時間加熱して TC6/8A を得る方法である(Scheme 2-1a)¹⁰。もう1つの例は、以前当研究室で見出された手法であり(Scheme 2-1b)¹¹、それまでの TC n A の合成法より収率良く TC n A が得られるようになった。ダイマーをさらに伸長させたポリアルキルフェノールスルフィド (PAPS) と呼ばれるオリゴマーを前駆体として、塩基触媒の NaOH または NaH の存在下、鑄型としてテレフタル酸または酢酸を加えて 100 °C に昇温して反応させた後、硫黄を加え、170 °C で12 時間または230 °C で4 時間反応させることで TC6/8A を得る方法である。しかし、これらの合成法では前駆体を合成するため複雑な操作が多くなり、時間がかかる他、原料からの収量、収率を考えると極少量しか TC6/8A が得られない。このため、大環状 TC n A の物性面での研究は基礎的な内容でとどまっていた。

(a)

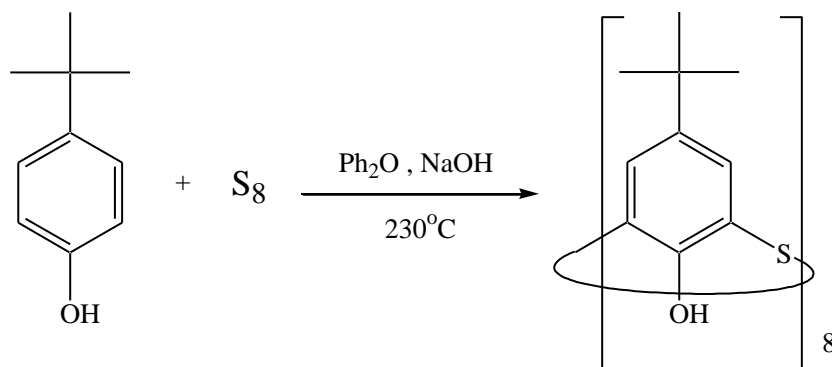


(b)



Scheme 2-1. 宮野グループ(a)と当研究室(b)の *p*-*tert*-ブチルカリックス[6/8]アレーンの合成例

その後、当研究室では TC8A をより高い収率で合成することを目的として、以前の研究で新たな手法を見出した(Scheme 2-2)¹²。即ち、ジフェニルエーテルに *p*-*tert*-ブチルフェノールと水酸化ナトリウムおよび硫黄を加え 130 °C と 170 °C においてそれぞれ 2 時間反応させ、230 °C で 18 時間反応させることで、大環状構造の TC8A を得る方法である。この合成法では、原料の *p*-*tert*-ブチルフェノールから環化までのプロセスをオリゴマーの単離を行わずに one-pot で行うため、直接環状化合物を得ることができる。また、従来法に比べると短時間で TC8A が得られる。しかし、得られる量は満足できるものではなかったため、さらなる改善が求められた。



Scheme 2-2. 平野による *p*-*tert*-ブチルフェノールからのチアカリックス[8]アレーンの合成法

本章で述べる研究では、今まで主流となっていたオリゴマー前駆体の単離を要する合成法ではなく、簡便な one-pot 反応により TC6/8A の合成効率の向上を検討した。その結果、*p*-*tert*-ブチルフェノールを原料として硫黄と塩基を使用する既存の手法を基に、温度や触媒量および反応時間についての条件を最適化して、TC n A の収量と収率を改善することに成功した。

本研究で最適化した TC n A の合成には、180 °C にて反応させる First step と 230 °C にて反応させる Second step がある。First step では長鎖のオリゴマーを合成し、Second step ではそのオリゴマーをそのまま環化させて大環状 TC n A に変換している。One-pot 化することにより、従来法に比べ短時間で大環状 TC n A を入手できることに加えて、塩基触媒の使用が少量で済むことが既存の手法と比べた際の長所である。

一方、本研究における TC n A の合成条件の最適化の際に、Second step の反応時間が長くなると大環状 TC n A の収率が低下する結果が得られた。この収率低下を説明するため、筆者は一旦生じた大環状 TC n A が長時間の加熱により分解する、という仮説を立てた。この仮説を証明するため、TC n A をジフェニルエーテル中で 230 °C に加熱して、その生成物の組成の経時変化を質量分析によって観察した。その結果、仮説のとおり大環状 TC n A が長時間の加熱により分解することが示されただけでなく、分解して TC4A に再構築されることも明らかになった。

次節でこれらの結果を詳細に述べる。

2.2. *p*-tert-ブチルチアカリックス[6/8]アレーンの one-pot 合成の最適化

2.2.1. First step におけるオリゴマー合成の最適化

従来の TCnA 合成では、TCnA の直接の前駆体は原料の *p*-tert-ブチルフェノールの二量体やオリゴマーである。本研究でも *p*-tert-ブチルフェノールからオリゴマーを合成後、それを one-pot で環化させて大環状 TCnA を構築する基本方針は踏襲した。最初に、大環状 TCnA を合成するには、環化させるオリゴマーが高分子量であることが重要と考え、高分子量のオリゴマーの合成条件を検討した。

オリゴマーの合成段階である First step では、まず原料の *p*-tert-ブチルフェノールをジフェニルエーテルに混合し、100 °C に加熱溶解後、硫黄 (1.3 equiv) と NaOH (0.02 equiv) を加えて、130 °C に昇温して 2 時間反応させた後、180 °C に昇温した。180 °C に昇温後のオリゴマーの組成について、(a) 8 時間後、(b) 12 時間後、(c) 24 時間後の経時変化を MALDI-TOF MS による質量分析で観察した (Fig. 2-2)。スペクトル上で、4 量体の分子量は約 721、6 量体は約 1081、8 量体は約 1442 に示されている。また、スペクトル上で最も高分子量のオリゴマーが存在する 1400 ~ 2000 m/z の範囲を拡大したチャートを Fig. 2-3 に示す。質量分析の結果、反応後 8 時間では 9 量体までしか形成されておらず、ピークの強度も小さいことから高分子量のオリゴマーの生成量が少ないことが示唆された (Fig.2-3 (a))。反応後 12 時間では高分子量のオリゴマーの増加が見られ、10 量体のピークが確認された (Fig.2-3 (b))。これは、時間を追ってオリゴマーが伸長したためと解釈される。反応後 24 時間のスペクトルでは 10 量体を越えるピークは確認できなかったが、ピーク強度が大きくなったことから高分子量のオリゴマーの存在比が増加したと考えられる (Fig.2-3 (c))。10 量体を越えるオリゴマーが観測されない理由として、オリゴマーが大きくなると熱的安定性が低くなると推測されるため、生成と分解の平衡が分解側に偏っていることが考えられる。以上の結果より、高分子量のオリゴマーは形成されるまでに時間を要することが判明した。従って、First step においては反応を 12 時間以上継続するべきであり、より多量のオリゴマーを得るにはさらに長時間反応させるのが望ましいと示唆された。

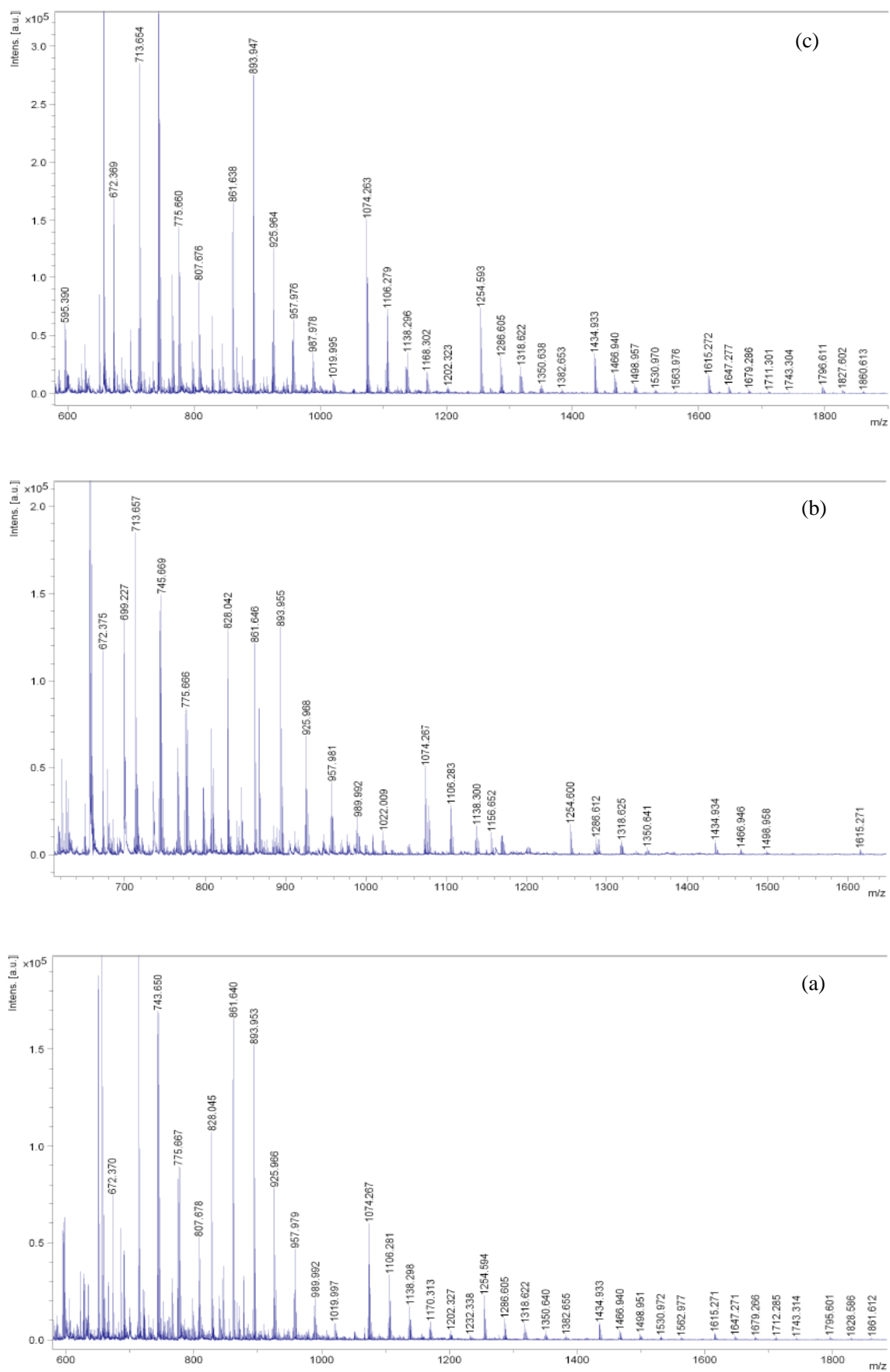


Fig. 2-2. First step における反応後(a) 8 h, (b) 12 h, and (c) 24 h の MALDI-TOF MS 分析

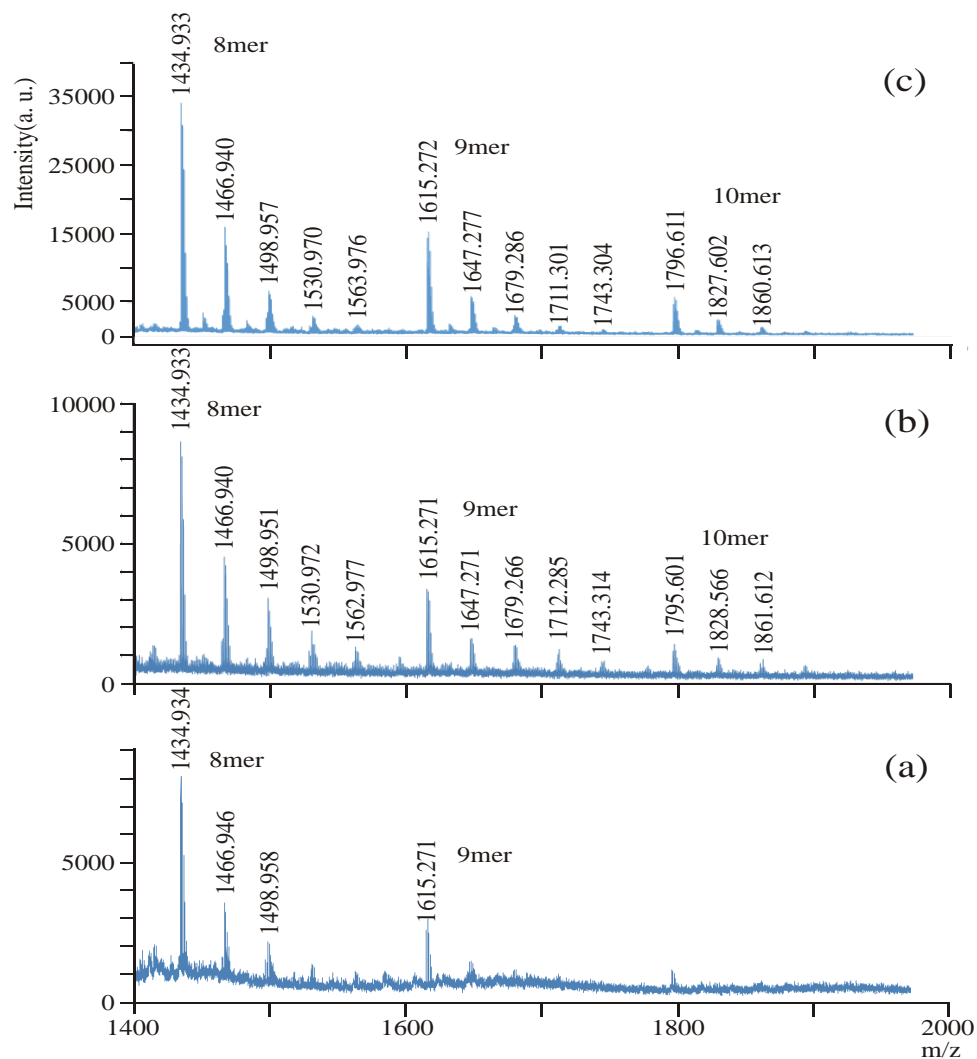


Fig. 2-3. First step における反応後(a) 8h, (b) 12h, and (c) 24h (1400 m/z ~ 2000 m/z)の MALDI-TOF MS 分析

なお、Fig. 2-3 (b), (c) において、1434 ~ 1563 m/z 及び 1615 ~ 1743 m/z の範囲において 32 m/z 刻みのフラグメントピークが明確に現れている。これらは、オリゴマーの末端の *p-tert*-ブチルフェノールの *o*-位に硫黄が 1 ~ 5 個連続して結合したものと解釈される (Fig. 2-4)。

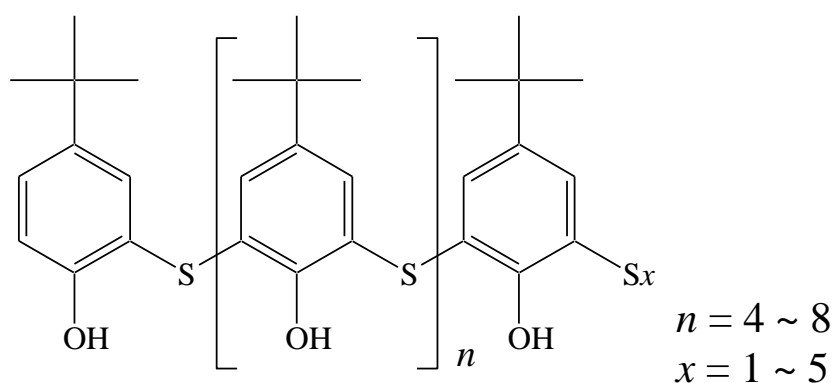


Fig. 2-4. *p-tert* ブチルフェノールオリゴマー末端の *p* 位に結合している直鎖状の硫黄

本実験に用いた硫黄は S_8 であり、8つの硫黄原子で構成される環状構造をとる (Fig. 2-5)。この S_8 を加熱すると環構造が開環して鎖状になり、さらに加熱すると硫黄原子同士の結合が切れて単体の硫黄になることが知られている。オリゴマーの合成段階では、直鎖状や単体となっている硫黄の存在下で反応しているため、オリゴマーの末端に重合度の異なる直鎖の硫黄が結合する場合がある。それ故に、スペクトルに 32 m/z ずつのピークとして現れたと推定される。

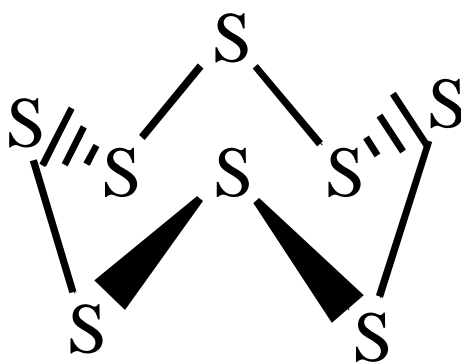


Fig. 2-5. 環状硫黄 S_8 の構造

以上の結果より、First step での反応時間は、高分子量のオリゴマーがより多く生成する 24 時間が最適と判断した。

2. 2. 2. Second step における環化反応時間の最適化

次に、Second step においてオリゴマーを環化させる際の最適条件を検討した。Second step の反応は First step と同じ容器中で継続させた。即ち、First step の 180 °C の反応終了後、100 °C 近くまで放冷し、硫黄(原料の *p*-tert-ブチルフェノールに対して 0.78 equiv)と NaOH (同 0.5 equiv)を加えた後、230 °C に昇温して任意の時間反応させた。その結果を Table 2-1 に示す。なお、環化の際の 230 °C という温度は当研究室で以前に見出された適温であり、その温度を本実験でも踏襲した。

Table 2-1. TCnA の合成における Second step の反応の条件検討

Run	Conditions ^a		Yield %/g ^d		
	NaOH ^b	T °C : time h ^c	TC4A	TC6A	TC8A
1	0.004/0.1	180 : 24/230 : 5	10.1/3.6	18.1/6.5	0/0
2	0.004/0.1	180 : 24/230 : 12	53.4/19.3	7.5/2.7	2.7/1.0
3	0.004/0.1	180 : 24/230 : 24	77.0/27.8	0/0	4.6/1.7
4	0.004/0.1	180 : 24/230 : 48	72.8/26.3	0/0	1.5/0.5
5	0.004/None	180 : 24/None	1.6/0.6	0/0	0/0
6	0.002/0.102	180 : 24/230 : 5	15.0/5.4	12.6/4.6	0/0
7	0.02/0.084	180 : 24/230 : 5	29.3/10.6	7.9/2.9	0.3/0.1

^a 0.2 mol の *p*-tert-ブチルフェノールを原料とした。

^b First step/Second step の物質質量 (mol)

^c First step/Second step の温度と時間を示す

^d TC4A, TC6A, または TC8A の単離収率

Second step で 5 時間反応させると TC6A が 18.1%得られたが TC8A は生成しなかった(Run 1)。12 時間反応させると TC6A が 7.5%と減少した一方で TC8A が生成して 2.7%得られた(Run 2)。24 時間反応させると TC8A はさらに増加して 4.6%となったが、TC6A は得られなくなった(Run 3)。また、48 時間まで反応させると全体の収量、収率も減少した(Run 4)。なお、全ての検討時間を通じて TC4A は存在し、24 時間までは反応時間と共に増加傾向にあったが(Run 1~3)、48 時間では若干の減少が見られた(Run 4)。

Second step の環化の際により大きな環を持つ TC8A がゆっくり生成することは、First step の高分子量オリゴマー形成がゆっくり形成することと現象的には一致する。しかし、Second step の反応時間を 12 時間、24 時間と伸ばしていくと TC8A の収率が向上する一方、TC6A においては早い段階で収量、収率が減少することは様子が異なる。また、TC8A は 48 時間で減少に転じている。TC4A も同様に上昇の度

合いに頂点を持ち、48h まで反応させると得られる量が減少した。その一方で、時間が長くなるほど TC4A の全体の占める割合は増加している。以上のように、TC4/6/8A のそれぞれの存在比がピークとなる時間が異なることを見出した。これにより、それぞれを存在比が高い段階で取り出すことが可能になった。

なお、First step で反応を止めたところ、大環状 TC n A は生成せず、TC4A もほとんど得られなかった (Run 5)。また、各 Step で NaOH の使用量を変化させたが、収率は向上しなかった (Run 6, 7)。

以上の結果から、TC6A の合成では Second step での加熱時間が 5 時間が最も好ましい条件 (Run 1) であり、TC8A の合成では 24 時間反応させる条件 (Run 3) が好適であることが判った。

2.2.3. 230°C における TCnA の分解反応の発見

前節の結果から、高分子量オリゴマーの環化においては、大環状 TCnA の生成比率が経時的に変化することが判った。しかし、一旦生成した大環状 TCnA が、反応時間を延ばすと収率が減少に転じる現象も同時に観察された。特に TC6A は早い段階で減少することが明らかとなった。大環状 TCnA の性質を理解する上で、この大環状 TCnA の減少する現象の解明が重要であると考えられる。

この原因として TCnA の架橋部位の硫黄原子と炭素原子の間の結合が加熱により切断されて、TCnA から直鎖のオリゴマーが生成すると推定した(Fig. 2-6)。

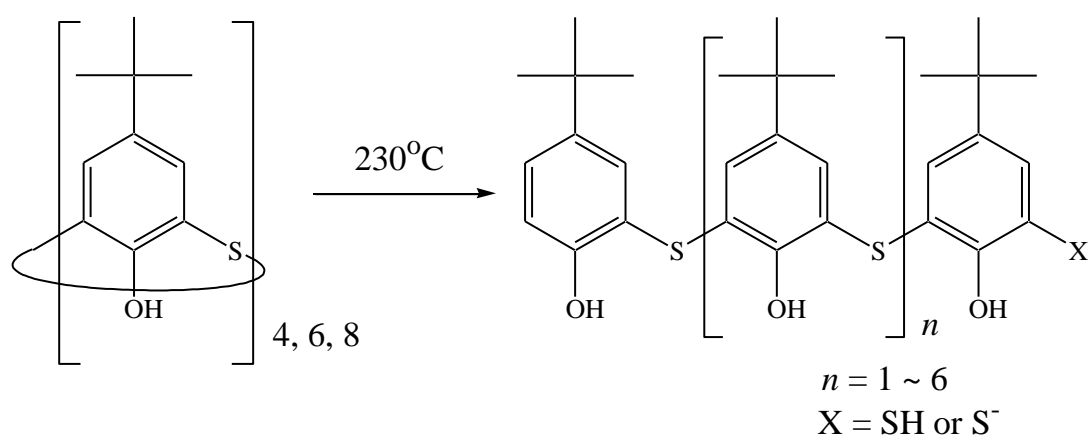


Fig. 2-6. TC4/6/8As の分解の推定反応式

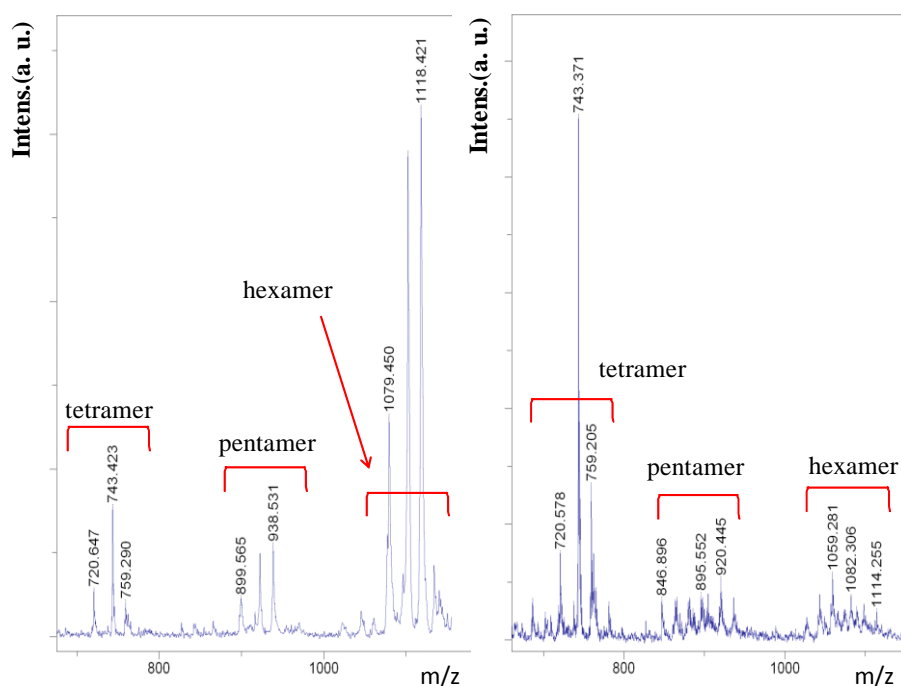


Fig. 2-7. TC6A の加熱後 2 時間(左図)と 24 時間(右図)の MS スペクトル

そこで、TC_nA の加熱時の変化を観察した。TC4/6/8A をジフェニルエーテルに溶解し 230 °C に加熱して、2 時間と 24 時間の段階で MALDI-TOF MS で質量分析し、24 時間の反応の後にアセトンを用いて TC4/6/8A のみ沈殿させて、粉末として得られた沈殿物の NMR から生成物の構造を決定した。

TC6A の分解実験において、230 °C に加熱開始後 2 時間では、1102 m/z の TC6A 由来のピークの外、強度が小さいながら 743 m/z の TC4A 由来のピークが観測された(Fig. 2-7)。一方、24 時間後のスペクトルでは TC4A 由来のピークが大きくなり、TC6A 由来のピークが極端に小さくなっている。従って、TC6A が加熱により分解して、TC4A に再構築されたと考えられる。

また、アセトンによる沈殿より得られた粉末を ¹H NMR によって分析した(Fig. 2-8)。その結果、9.2 ppm に見られるはずの TC6A の水酸基に帰するピークは確認されず、TC4A の水酸基に帰する 9.6 ppm のピークが観測された。従って、Fig. 2-8 の ¹H NMR スペクトルは TC4A のものと一致する。さらに、得られた粉末の重量は 0.10 g であり、実験に用いた 0.50 g の TC6A より減少している。すなわち、TC6A は完全に分解され、アセトンに不溶の TC4A とアセトンに可溶のオリゴマーに変化することが明らかになった。

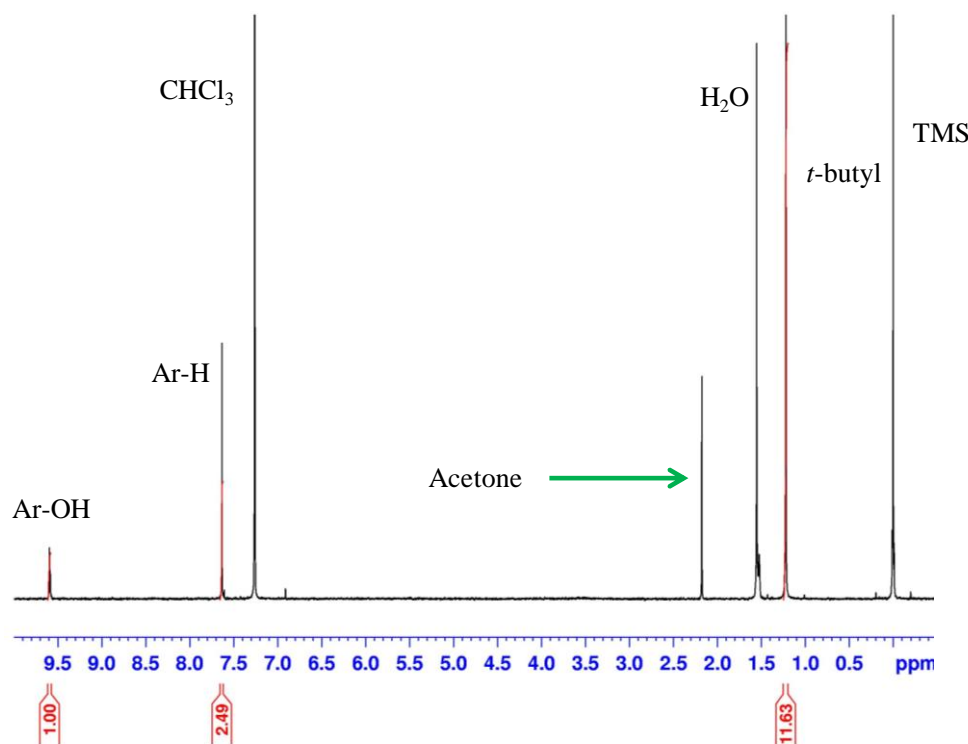


Fig. 2-8. TC6A 分解実験後に得られた粉末の ¹H NMR スペクトル

TC8A においても同様の実験を行った。TC6A 同様、反応の経時変化を質量分析でモニターした結果を Fig. 2-9 に示す。TC8A は TC6A とは異なり、加熱後 2 時間でほとんど分解した。加熱後 24 時間では 4 量体を超えるオリゴマーも分解され、743 m/z 以外のピークが著しく小さくなった。チアカリックスア

レーン合成の Second Step の際には、塩基と硫黄共存下の加熱により TC8A がゆっくり形成するのに対し、この単純に加熱する条件で TC8A が急速に分解することは興味深い。

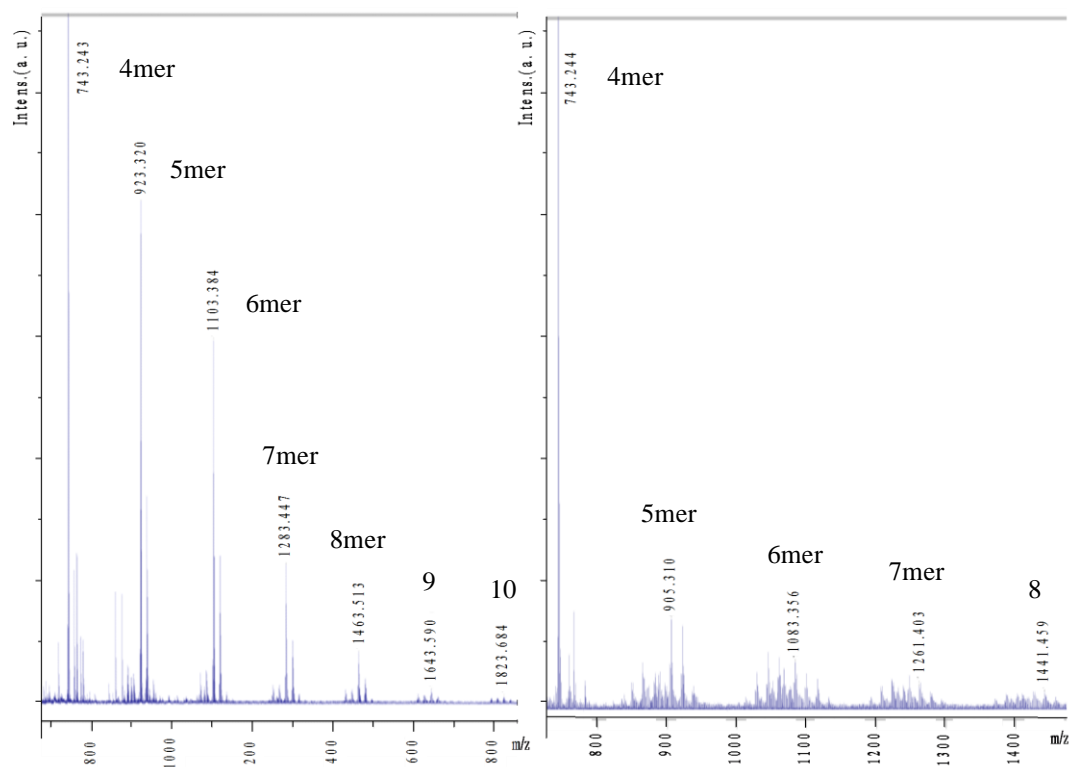


Fig. 2-9. TC8A の加熱後 2 時間(左図)と 24 時間(右図)の MS スペクトル

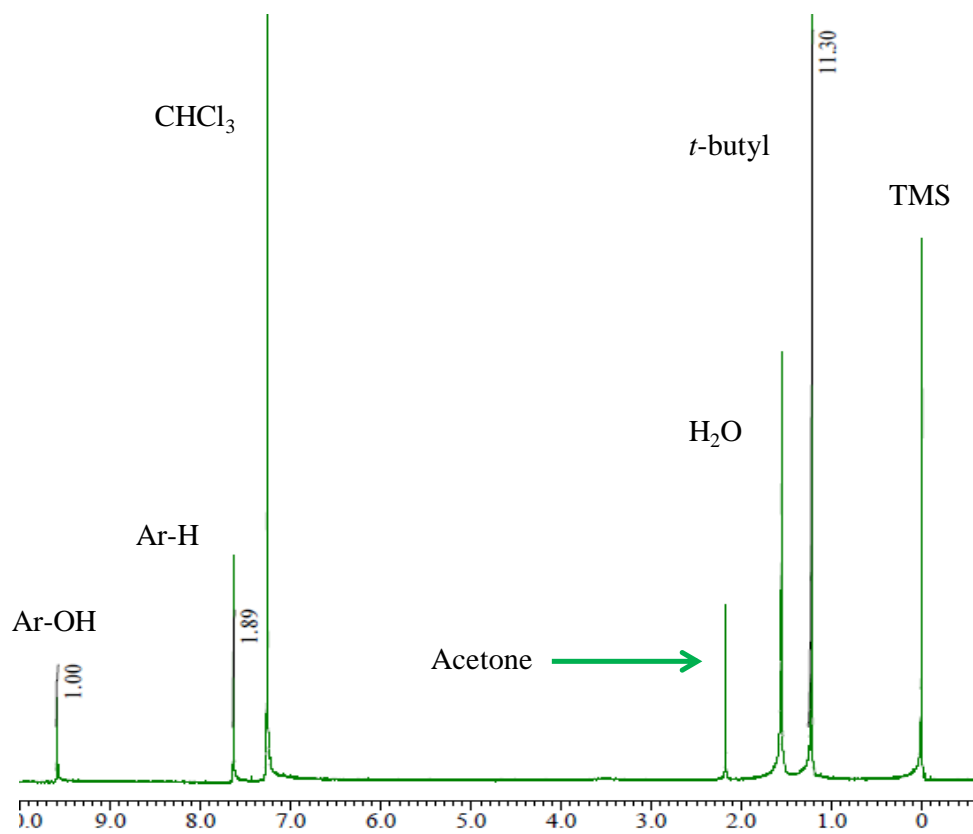


Fig. 2-10. TC8A 分解実験後に得られた粉末の ^1H NMR スペクトル

分解反応のみで TC8A と TC6A の分解速度の違いを考察する。TC8A は TC6A と比べると環のサイズが大きいため硫黄原子の結合角も大きくなる。そのため、硫黄原子と炭素原子間の結合の熱安定性が低くなり、結合の切断が容易に起きたと推測される。故に、加熱後 2 時間で大半が分解してしまったと推定される。

TC8A の分解実験後に得られる粉末の ^1H NMR の結果(Fig. 2-10)は、TC6A の際と同様に、TC4A の生成を示していた。また、出発物の TC8A 重量が 0.10 g であるのに対し、得られた粉末の TC4A の重量が 0.012 g であったことから、TC8A の大部分がオリゴマーに変化したことが判った。

なお、Gutsche らは、カリックスアレーンにおいて、高温では 8 量体の C8A が 4 量体の C4A に変化することを報告している¹³。筆者は、上記のように、チアカリックスアレーンにおいても 8 量体の TC8A が 4 量体の TC4A に変化しうることを明らかにした。

前節の結果として、チアカリックスアレーン合成の Second Step の加熱時間を 48 時間まで延長すると、TC4A の収量、収率も減少していた。そこで、TC4A についても分解実験を行った。反応の経時変化を質量分析でモニターした結果(Fig. 2-11)、2 時間後のスペクトルにおいて、6 量体のピークが小さいながらも観測されたことから、分解の進行は確認された。しかし、24 時間後のスペクトルは 2 時間後のスペクトルとほとんど変化しなかったことから、TC4A は加熱による分解が起きにくいと考えられる。

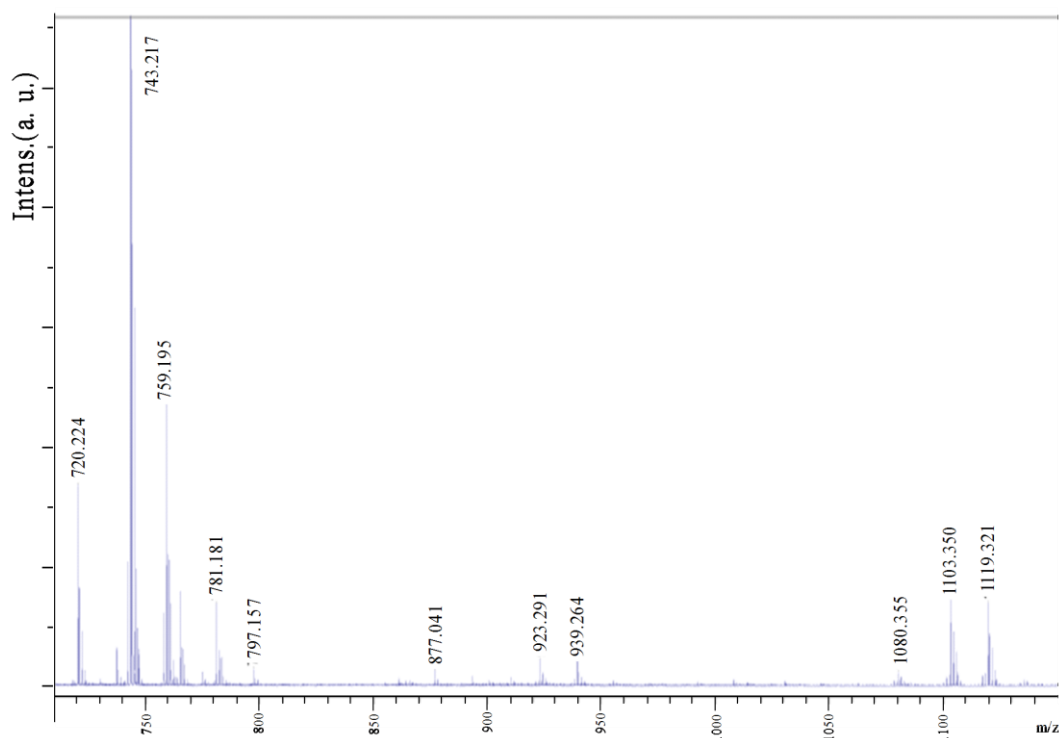


Fig. 2-11. TC4A の加熱後 2h の MS スペクトル

また、加熱実験後に得られる粉末の ^1H NMR の結果(Fig. 2-12)から、加熱後に得られた物質は TC4A であり、質量分析の結果と一致した。得られた粉末の TC4A の重量を測定したところ 0.36 g となり、出発物の 0.5 g からの回収率が高いことが判った。TC4A は TCnAs の中で最もオリゴマーへの分解が少ない結果を示した。

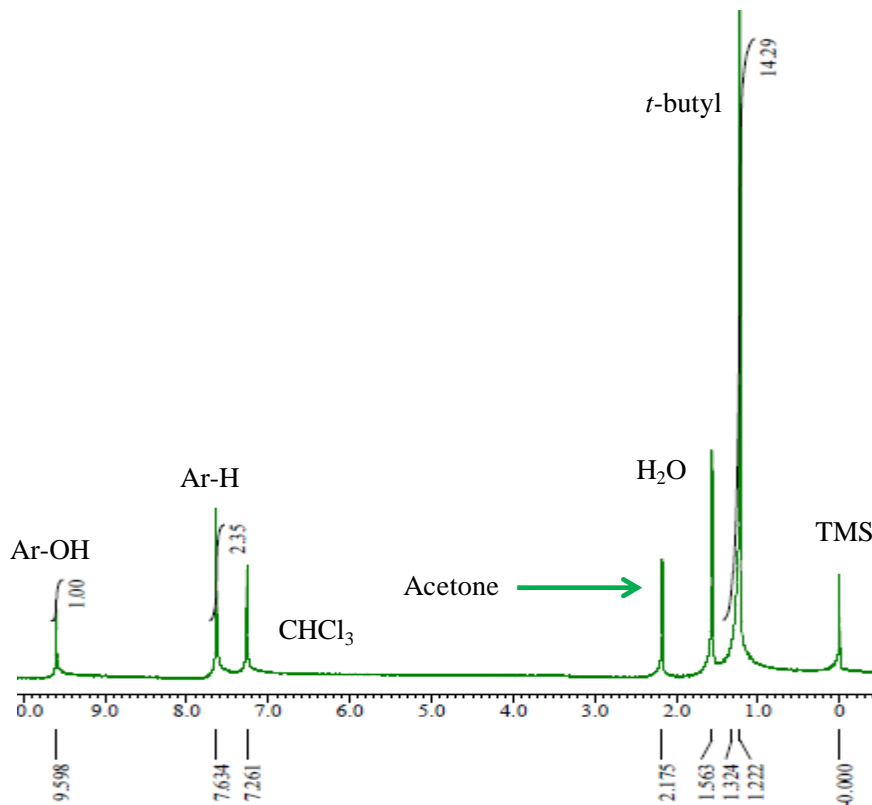


Fig. 2-12. TC4A 分解実験後に得られた粉末の ^1H NMR スペクトル

以上の結果より、TCnA は、 230°C にて加熱すると架橋部位の硫黄原子と炭素原子の間の結合が切断されて、オリゴマーと TC4A に変換されることが判明した(Fig. 2-13)。ここで実施した中性条件下の加熱条件では、分解のし易さは環のサイズに比例して、環が大きくなると分解し易くなる傾向が見られた。また、TC4A の回収率から考慮した分解量においても同様に、TC8A が最も TC4A の回収率が低く、従って分解量が多く、TC4A が最も回収率が高く、即ち分解量が少ないことが判明した。

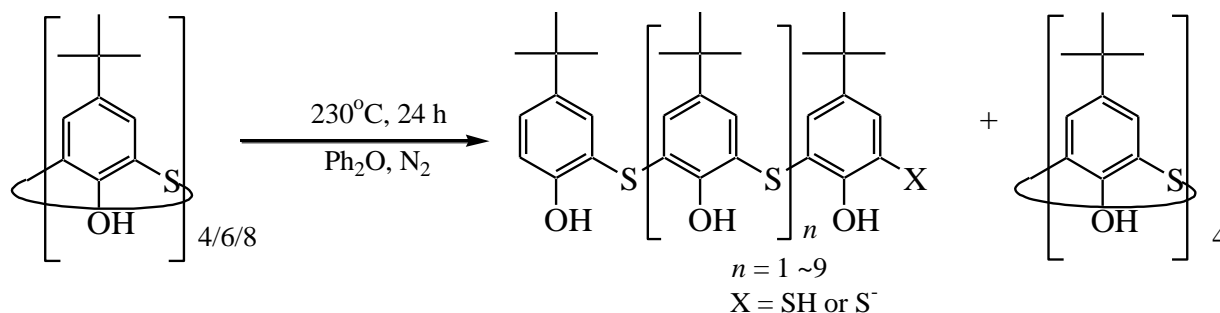


Fig. 2-13. TCnA は 230°C で加熱することにより分解反応を経てオリゴマーと TC4A へと変化

2.3. まとめ

これまで大環状チアカリックス $[n]$ アレーン(TC n A)の合成には、原料の *p*-tert-ブチルフェノールから二量体またはオリゴマー中間体を調製後、これを単離した後に環化する方法が採用されてきた。低収率と操作の煩雑さからより効率的な合成法が求められてきた。本研究により、大環状 TC n A を原料から one-pot で合成することに成功した。原料の *p*-tert-ブチルフェノールから高分子量オリゴマーを系中で発生させる First step とオリゴマーを環化させる Second step を one-pot で進める方法である。

First step における高分子量のオリゴマーを合成する実験では、まず原料の *p*-tert-ブチルフェノールをジフェニルエーテルに混合し、100 °C に加熱して溶解後、硫黄 (1.3 equiv) と NaOH (0.02 equiv) を加えて、130 °C に昇温して2時間反応させた後、さらに 180 °C に昇温する条件を検討した。180 °C に昇温後8時間では9量体まで形成され、12時間まで反応させると最長のオリゴマーとして10量体を含む混合物が形成されることが確認できた。さらに24時間まで反応させると、オリゴマーの長さの変化は確認できなかったが、各オリゴマーの存在比が増加することが明らかとなった。以上より、高分子量のオリゴマーは形成されるまでに時間を要するため、First step での反応時間は高分子量のオリゴマーがより多量に生成する24時間が最適であると判断された。

次に、Second step においてオリゴマーを環化させる際の最適条件を検討した。Second step の反応は First step と同じ容器中で継続させた。即ち、First step の 180 °C の反応終了後、100 °C 近くまで放冷し、硫黄(原料の *p*-tert-ブチルフェノールに対して 0.78 equiv)と NaOH (同 0.5 equiv)を加えた後、230 °C に昇温する条件を検討した。その結果、Second step の 230 °C での反応を5時間で打ち切る条件では TC6A が良好な収率で得られ、24時間反応させる条件では TC8A が収率良く得られることが判った。これにより、最適条件下では 30 g の *p*-tert ブチルフェノールから TC6A が 6.5 g の得られ、TC8A が 1.6 g、TC4A が 27.8 g 得られた。

チアカリックスアレーン合成における、高分子量オリゴマーの環化においては、大環状 TC n A の生成比率が経時的に変化することが判った。しかし、一旦生成した大環状 TC n A が、反応時間を延ばすと収率が減少に転じる現象も観測された。特に TC6A は早い段階で減少することが明らかとなった。大環状 TC n A の性質を理解する上で、筆者はこの大環状 TC n A の減少する現象を解明しようと考えた。TC n A の加熱実験により、TC n A は架橋部位の硫黄原子と炭素原子の間の結合が切断され、再構築の後に TC4A とオリゴマーに変換される事が明らかとなった。TC6A は 230 °C で加熱すると2時間後では多少分解している程度だったが、加熱後24時間では完全に分解されて、最終的に TC4A が低収率で得られた。TC8A は加熱後2時間で既に大部分分解しており、生成したオリゴマーにおいても24時間まで加熱すると4量体を超えるオリゴマーは存在量が減っていた。この場合も最終的に TC4A が低収率で得られた。しかし、TC4A は24時間加熱しても大きな変化は見られず、ほとんど分解していなかった。ここで実施した中性条件下の加熱条件では、分解のし易さは環のサイズに比例して、環が大きくなると分解し易くなる

傾向が見られた。また、TC4A の回収率から考慮した分解量においても同様に、TC8A が最も TC4A の回収率が低く、従って分解量が多く、TC4A が最も回収率が高く、即ち分解量が少ないことが判明した。

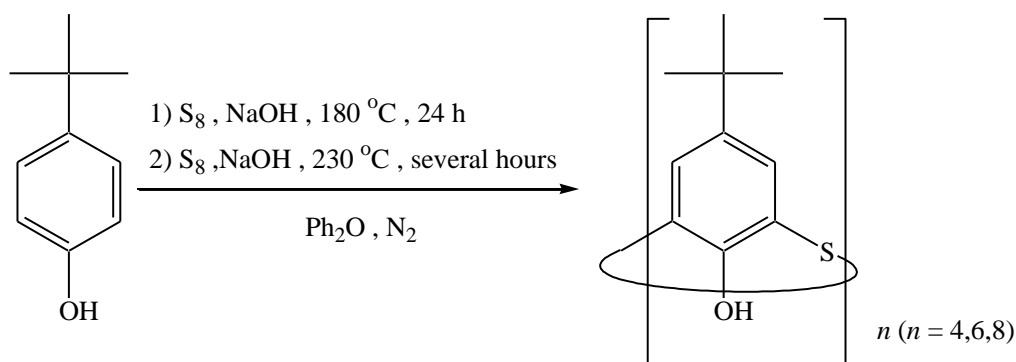
本実験の手法は、従来法と比べてより簡便で高効率に *p-tert* ブチルチアカリックス[n]アレーンを得ることができる。筆者は、今後のチアカリックスアレーンの研究の発展に本手法が貢献することを期待する。

2. 4. 参考文献

1. a) M. Yamada, M. Rajiv Gandhi, U. M. R. Kunda, F. Hamada, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2016**, 85, 1. b) R. Kumar, Y. O. Lee, V. Bhalla, M. Kumar, J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, 43, 4824. c) N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, *Chem. Rev.*, **2006**, 106, 5291. d) N. Iki, S. Miyano, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2001**, 41, 99.
2. a) L. Mandolini, R. Ungaro, *Calixarenes in action*, Imperial College Press, London **2000**. b) C. D. Gutsche, *Calixarenes revisited*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**. c) J. Vicens, V. Böhmer, Eds.; *Calixarenes: A Versatile Class of Macrocyclic Compounds*; Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, **1991**. d) C. D. Gutsche, *Calixarenes*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1989**.
3. a) M. Rajiv. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada, *Hydrometallurgy*, **2015**, 151, 133. b) M. Yamada, M. Rajiv. Gandhi, Y. Kondo, F. Hamada, *Supramol. Chem.*, **2014**, 26, 620. c) M. Rajiv. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, R. Sato, F. Hamada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, 53, 2559. d) V. G. Torgov, T. V. Us, T. M. Korda, G. A. Kostin, V. I. Kalchenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2012**, 57, 1621. e) S. Itoh, C. Li, M. Yamada, M. Akama, Y. Shimakawa, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater.* f) I. I. Stoikov, E. A. Yushkova, A. Y. Zhukov, I. Zharov, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, *Tetrahedron*, **2008**, 64, 7112. g) M. Yamada, A. Shibayama, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2007**, 15, 13. h) N. Iki, N. Morohashi, Y. Yamane, S. Miyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, 76, 1763.
4. a) M. Yamada, Y. Shimakawa, F. Hamada, *Tetrahedron*, **2011**, 67, 7392. b) M. Yamada, Y. Kondo, N. Iki, C. Kabuto, F. Hamada, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 3906.
5. a) E. E. Stoikova, N. N. Dolgova, A. A. Savel'ev, A. V. Galukhin, I. I. Stoikov, I. S. Antipin, G. A. Evtugin *Russ. Chem. Bull., Int.Ed.*, **2014**, 63, (1), 223. b) G. A. Evtugyn, R. V. Shamagsumova, R. R. Sitdikov, I. I. Stoikov, I. S. Antipin, M. V. Ageeva, T. Hianik, *Electroanalysis*, **2011**, 23, 2281. c) A. M. Ben, C. Bureau, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, R. Lamartine, O. H. Ben, *Mater. Sci. Eng.*, **2000**, C 7, 83.
6. a) M. Yamada, Y. Kondo, F. Hamada, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, 49, 1790. b) M. Yamada, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2008**, 15, 50. c) M. Yamada, F. Hamada, *CrystEngComm*, **2013**, 15, 5703.
7. Y. Kondo, K. Endo, N. Iki, S. Miyano, F. Hamada, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2005**, 52, 45.
8. Y. Kondo, K. Endo, F. Hamada, *Chem. Commun.*, **2005**, 6, 711.
9. C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *R. J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 3782.
10. N. Kon, N. Iki, S. Miyano, *Tetrahedron Lett.*, **2002**, 43, 2231.
11. Y. Kondo, F. Hamada, *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, **2007**, 58, 123
12. 平成 23 年度 修士論文 平野辰紀 「Thiacalix[8]arene 及びその誘導体の金属錯体短結晶 X 線構造解析に関する基礎研究」

2.5. 実験の部

2.5.1. チアカリックス[n]アレーンの合成



Scheme 2-3. チアカリックス[4/6/8]アレーンの合成

反応容器に *p*-*tert*-ブチルフェノール (30 g, 0.200 mol) とジフェニルエーテル (50 mL) を入れ、窒素気流下で *p*-*tert*-ブチルフェノールを 100 °C にて溶解させた。溶解後、硫黄(10.68 g, 0.333 mol) と NaOH (0.16 g, 0.004 mol) を加え 130 °C にて 2 h 反応させ、180 °C に昇温して 24 h 反応させた(First step)。その後、100 °C 近くまで放冷し、硫黄(5 g, 0.156 mol) と NaOH (3.99 g, 0.100 mol) を加え、230 °C にて任意の時間反応させた(Second step)。反応後、放冷し、クロロホルム(100 mL)を加え粘性を下げ、1 mol L⁻¹ 硫酸(100 mL)を加えクエンチした。その混合物を分液ロートを用いて飽和 Na₂SO₄ 水溶液で 2 回、蒸留水で 1 回洗浄した。得られた有機層を濃縮し、減圧下でジフェニルエーテルを除去した。得られた残渣をアセトンに溶解させ、一晚静置させた。析出した沈殿物をろ取り、回収した。

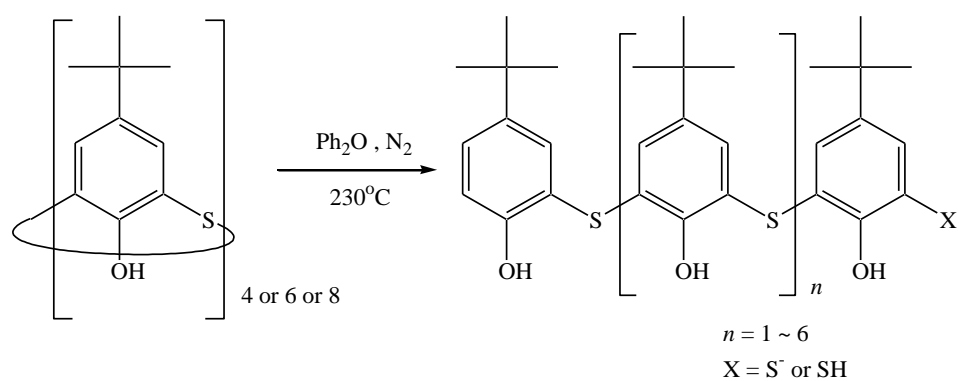
収量・収率 Table 2-1 参照

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS)

TC4A(1): δ 9.60 (s, 4H; Ar-OH), 7.61 (s, 8H; Ar-H), 1.22 (s, 36H, *tert*-butyl)

TC6A(2): δ 9.20 (s, 6H; Ar-OH), 7.57 (s, 12H; Ar-H), 1.22 (s, 54H, *tert*-butyl)

TC8A(3): δ 8.70 (s, 8H; Ar-OH), 7.54 (s, 16H; Ar-H), 1.22 (s, 72H, *tert*-butyl)

2.5.2. TC_nA の熱分解実験Scheme 2-4. TC_nAs の熱分解実験

TC4A(0.5 g, 0.69 mmol) または TC6A(0.5 g, 0.46 mmol) または TC8A(0.1 g, 0.069 mmol) をジフェニルエーテル(25 mL または 10 mL) に加え 230 °C で 24 時間加熱攪拌した。続いて、ジフェニルエーテルを除去し、アセトンを加えた後、沈殿物を桐山ロートにてろ取した。

第3章

レアメタルに対するジエチルリン酸基修飾チアカリックス[4]アレーンの
溶媒抽出能の検討

3. レアメタルに対するジエチルリン酸基修飾チアカリックス[4]アレーンの溶媒抽出能の検討

3.1. 序

チアカリックス[n]アレーン (TC n A ; $n = 4, 6, 8$) は架橋部位に存在する硫黄原子により、金属イオンに対して高い親和性を持つ¹。特に、アルカリ金属や遷移金属、ランタノイド金属とは、非常に興味深い錯体を形成する²。さらに、金属イオンに対して親和性のある官能基を TC n A に導入することで、より多くの種類の金属イオンと錯形成できる。また、官能基の導入において TC n A は、*tert*-ブチル基側の Upper rim、水酸基側の Lower rim にそれぞれ異なった官能基の修飾が可能である³。

チアカリックスアレーンは架橋部位に硫黄原子が存在するため、同部位がメチレン基であるカリックスアレーンと比較して、架橋部分の性質だけでなく、芳香環部分の立体的および電子的性質も異なる。従って、チアカリックスアレーンとカリックスアレーンを同条件で変換反応を行うと、異なる結果が得られることがある。例えば、*p-tert*-ブチルカリックス[4]アレーンの 1,3-ビストリフラート体は、パラジウム触媒による菌頭カップリング反応により、Lower rim をアセチレンで修飾できる⁴。しかし、同じ反応をチアカリックスアレーンで行っても目的物は得られない⁵。このようなチアカリックスアレーンとカリックスアレーンのそれぞれの性質の違いは、誘導体の機能性に影響を及ぼすことが考えられる。

金属イオンと親和性がある TC n A の特性を利用して、今日まで金属抽出に関して数多くの研究が行われている⁶。我々は以前より抽出対象となる金属として、レアメタル、特に白金族金属 (Platinum group metal : PGM) に該当する白金、パラジウム、ロジウムを検討してきた。例えば、*p*-ジエチルアミノメチル TC4A は貴金属溶液から Pt(IV)イオンを高選択的に抽出する⁷。ジメチルチオカルバモイル修飾 TC n A は金属溶液から Pd(II)を選択的に抽出できる⁸。*O*-チオカルバモイル TC6A は塩酸溶液から Pd(II)イオンを選択的に抽出する⁹。

PGM は地球上の存在量が少なく、鉱石中に僅かしか含まれていないため採掘するために必要なエネルギーは莫大になる。さらに、膨大な量の鉱石を掘り出すため産出国の環境に対する影響は無視できるものではない。従って、PGM を二次資源からリサイクルすることは経済的・環境的に重要な課題である。PGM が多量に含まれる二次資源のひとつに自動車の排ガス処理触媒(マフラー)がある(Fig. 3-1)¹⁰。自動車の排ガス処理触媒は、排気ガスに含まれる一酸化炭素や NO_x などの有毒成分を無害なガスに変換するため、不可欠な環境浄化装置である。PGM のうち Pd、Pt、Rh に注目すると、それぞれ全世界で製品として使用されている総量の 58%、40%、83%が自動車の排ガス処理触媒に使われている。また、一台のマフラー中の触媒には、それぞれ平均 1-2 g の Pd、Pt、Rh が含まれている。従って、この触媒から PGM をリサイクルする重要度は極めて高い。

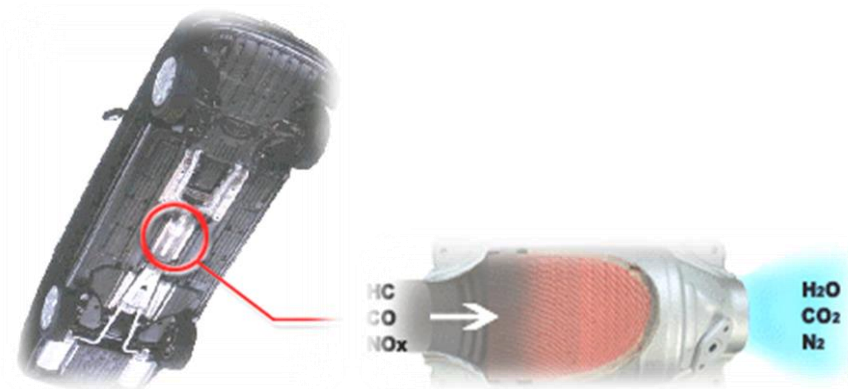


Fig. 3-1. 自動車の排ガス処理触媒 (マフラー)

自動車の排ガス処理触媒から PGM を取り出す方法として、Vale refinery in Acton 社で実施されている金属イオン抽出剤を用いた液-液抽出法が知られている (Fig. 3-2)¹¹。この方法では、触媒に混酸溶液を作用させて金属の酸浸出液 (ACR [Automotive Catalyst Residue] 溶液) を得た後に、抽出剤の有機溶液と接触させて金属イオンを取り出す。現在使用されている代表的な抽出剤はトリ-*n*-オクチルアミン (TOA)、ジ-*n*-ヘキシルスルフィド (DHS)、リン酸トリブチル (TBP) である¹²。しかし、これらの抽出剤は選択性に乏しく、繰り返し使用すると抽出率も低下する欠点を持つ。従って、高い抽出率と選択性を両立させた抽出剤の開発が望まれている。

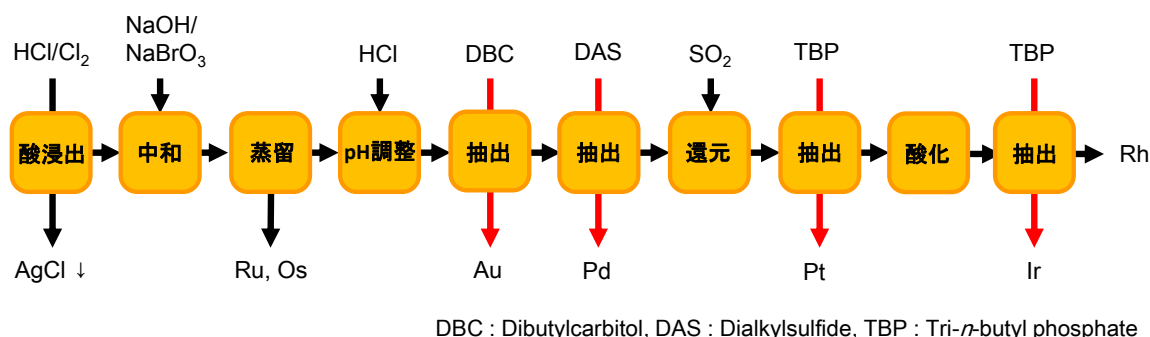


Fig. 3-2. Vale refinery in Acton 社の貴金属回収プロセス

本章では、代表的な抽出剤に用いられているアルキルリン酸基を TC4A に導入した、4-*tert*-ブチル-1-(ジエトキシホスホリルオキシ)チアカリックス[4]アレーン (**2a**) と 1-(ジエトキシホスホリルオキシ)チアカリックス[4]アレーン (**2b**) (Fig. 3-3) の合成について述べる。そして、これらによる自動車触媒酸浸出液由来の混合金属溶液の抽出が、Pd(II)イオン選択的に起きることを述べる。

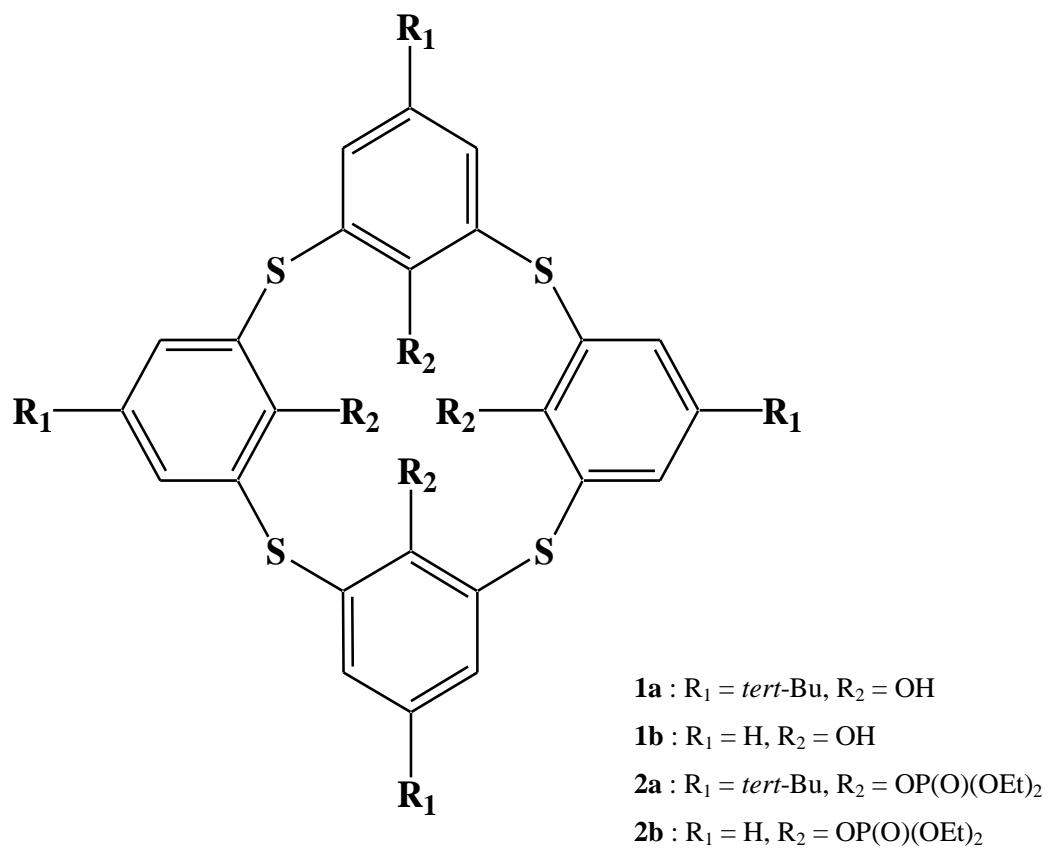
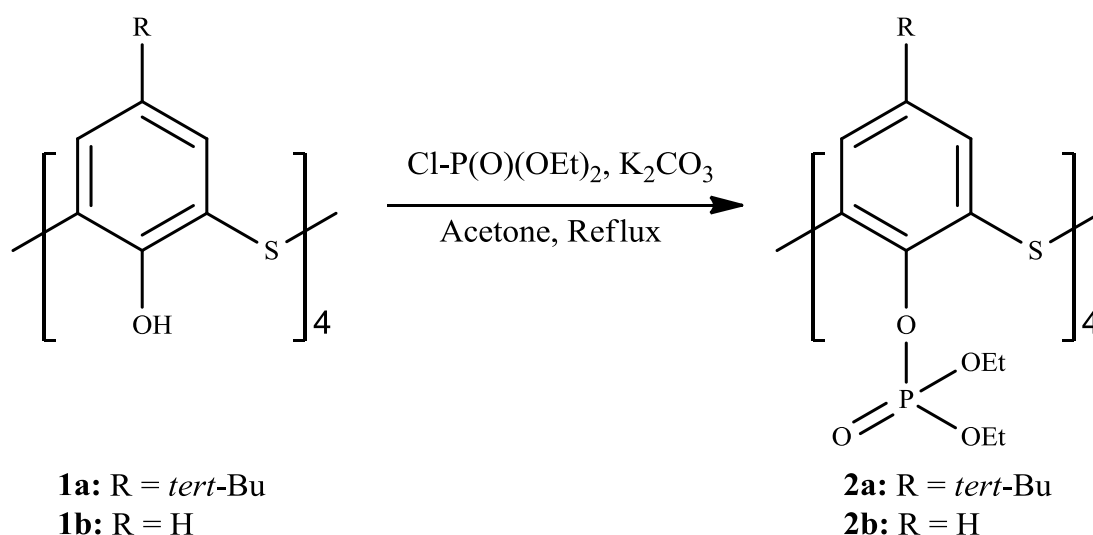


Fig. 3-3. ジエチルリン酸エステル TC4A (2a, 2b)の構造

3. 2. ジエチルリン酸基修飾チアカリックス[4]アレーンの合成とレアメタルに対する溶媒抽出能の検討

3. 2. 1. チアカリックス[4]アレーンのジエチルリン酸化体 **2a** と **2b** の合成

最初に、4-*tert*-ブチル-1-(ジエトキシホスホリルオキシ)チアカリックス[4]アレーン(**2a**)と1-(ジエトキシホスホリルオキシ)チアカリックス[4]アレーン(**2b**)を4-*tert*-ブチルチアカリックス[4]アレーン(**1a**)とチアカリックス[4]アレーン(**1b**)から Scheme 3-1 に示す方法で合成した。なお、原料となる **1a** は前章の方法で合成でき、また **1b** は既知物であり、**1a** から逆 Friedel-Crafts 反応で合成する手法は確立している。ホスホリル化は、他グループによるカリックス[4]アレーン誘導体のホスホリル化の際の条件¹⁴を参考に行った。なお、参考文献では、同条件下で二置換のリン酸化カリックス[4]アレーンが得られていた (Scheme 3-2)。

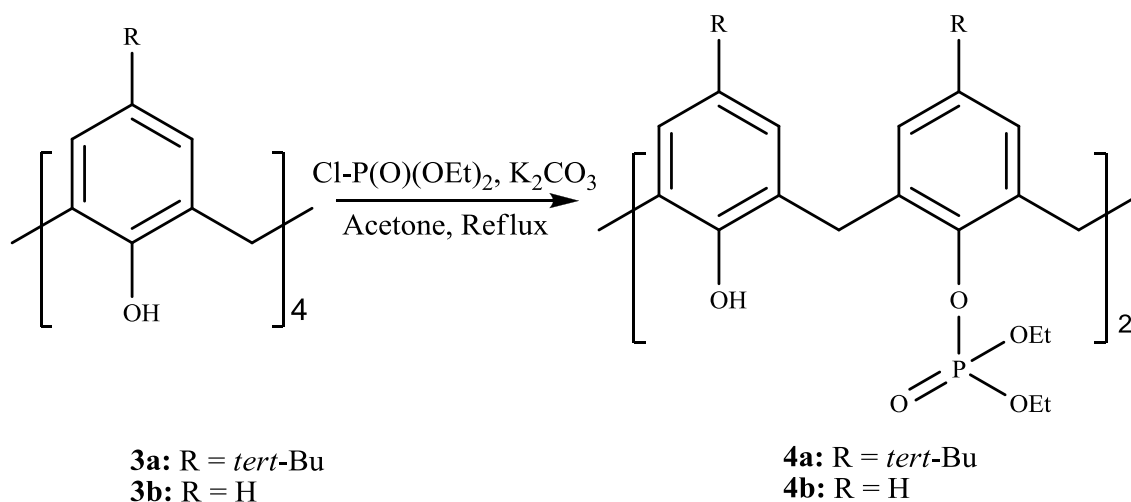


Scheme 3-1. TC4A のホスホリル化によるジエチルリン酸化体 **2a** および **2b** の合成

実際に、**1a** または **1b** を K_2CO_3 存在下でクロロリン酸ジエチルとアセトン中で還流させると、四置換のジエチルリン酸誘導体 **2a** または **2b** を得ることができた (Scheme 3-1)。

C4A 誘導体が二置換リン酸誘導体しか与えない条件で、TC4A 誘導体が四置換体を与えることは興味深い。C4A 誘導体の **3a** と **3b** を四置換リン酸誘導体に変換するためには相関移動触媒存在下の強塩基性反応条件 ($\text{CCl}_4\text{-H}_2\text{O}$, 50% NaOH, テトラブチルアンモニウムクロリド) が必要であることが、他の論文で明らかにされている¹⁵。チアカリックスアレーンのフェノール部位がカリックスアレーンよりも反応性が高いことは、架橋部位の硫黄とメチレン基の違いによることは明白である。架橋上の水素原子の有無や架橋原子と芳香環炭素原子間の結合距離や結合角に基づく立体効果 (C4A のフェノール部は互いに近

接する一方、TC4A はそれが緩和されている)、および架橋部位の芳香環に対する電子供与性の相違（メチレンよりも硫黄原子の電子供与性が高く、フェノール部の塩基性を増加させる）に起因すると推定される。



Scheme 3-2. C4A のホスホリル化によるジエチルリン酸化体 **4a** および **4b** の合成例

3.2.2. 2a, 2b の結晶構造

2a と **2b** の構造は、単結晶 X 線構造解析によって確認された。それぞれの結晶は、粗生成物のヘキサンとクロロホルム(=3:1)の混合溶液をゆっくり減圧濃縮することで得られた。**2a** は、TC4A が 1 分子と H_2O が 0.5 分子で構成された非対称ユニットを伴う三斜晶系空間群 $P1$ の結晶として得られた。**2b** は、TC4A が 1 分子と CHCl_3 が 1 分子で構成された非対称ユニットを伴う単斜晶系空間群 $P2_1/c$ の結晶として得られた。結晶中の **2a** と **2b** の構造をそれぞれ Fig. 3-4 (a)と(b)に示す。

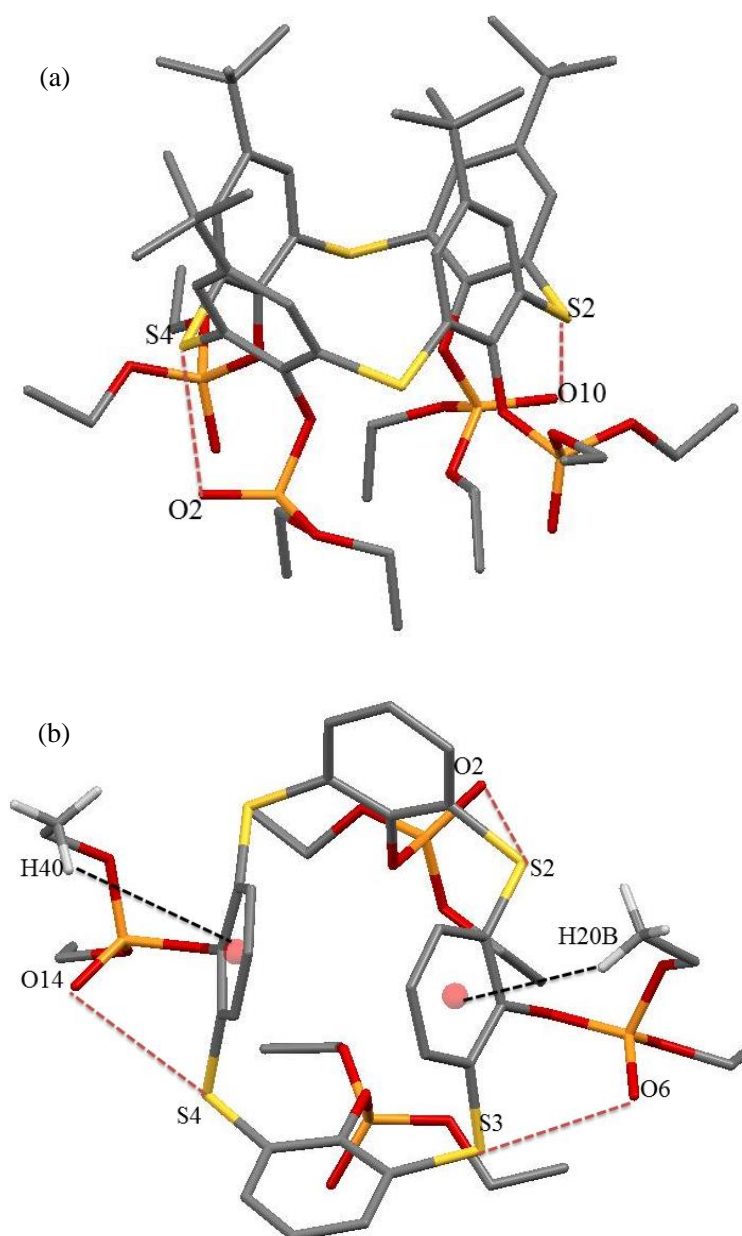


Fig. 3-4. (a) **2a** と (b) **2b** の結晶構造。赤点線は S---O の近接を、黒点線は H---ベンゼン環の近接を示す。
(灰 : C、赤 : O、黄 : S、橙 : P、白 : H)

2a では、内向きの芳香環同士の距離と外向き同士の距離は、それぞれ 5.578 Å (centroid B---centroid D)、7.508 Å (centroid A---centroid C)であった。同様に、**2b** ではそれぞれ 4.389 Å (centroid F---centroid H)、8.160 Å (centroid E---centroid G)であった。また、硫黄とホスホリル酸素が近接する部分構造が観測され、その距離は、**2a** では、3.223 Å (S4---O2)と 3.222 Å (S2---O10) (Fig. 3-4a)、**2b** では、3.416 Å (S2---O2)、3.128 Å (S3---O6)、3.321 Å (S4---O14) である(Fig. 3-4b)。このうち、S-O 原子間の van der Waals 半径の和の 3.32 Å より短い部分では、S---O 相互作用が働き構造が安定化されていると推定される。加えて、**2b** ではエチル基の末端水素と芳香環が近接する部分構造があり、その距離は 3.128 Å (centroid F---H20B) と 3.555 Å (centroid H---H40)である(Fig. 3-4b)。水素の van der Waals 半径は 1.2 Å であり、ベンゼンの面の厚みは van der Waals 半径として 1.7–1.9 Å と見積もられていることから、分子内 CH--- π 相互作用による安定化の存在は明言できない。

結晶構造中における **2a** と **2b** は、隣接する分子間にもエチル基の末端水素と芳香環が近接する部分構造が存在する(Fig. 3-5、Fig. 3-6)。**2a** と **2b** ともに pinched cone 型の TC4A の外向きの芳香環に、隣接する TC4A のエチル基の末端水素が近接する。その距離は、**2a** では 3.215 Å (centroid A---H28C)と 3.223 Å (centroid C---H56A)であり(Fig. 3-5)、**2b** では 3.698 Å (centroid F---H20A)であった(Fig. 3-6)。なお、これらは一般的なベンゼン環と水素の van der Waals 半径から見積もられる距離 2.9–3.1 Å よりも近接していないため、分子間 CH--- π 相互作用による安定化の存在は明言できない。

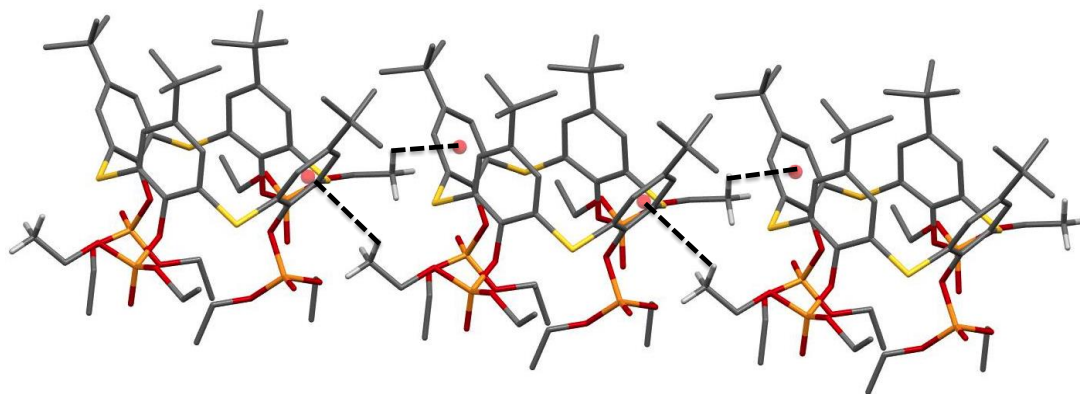


Fig. 3-5. 結晶構造中における **2a** の拡張構造。黒点線は H---ベンゼン環の近接を示す。O8 と O16 上のエチル基末端水素を除いて、全ての水素原子は省略した。(灰 : C, 赤 : O, 黄 : S, 橙 : P, 白 : H)

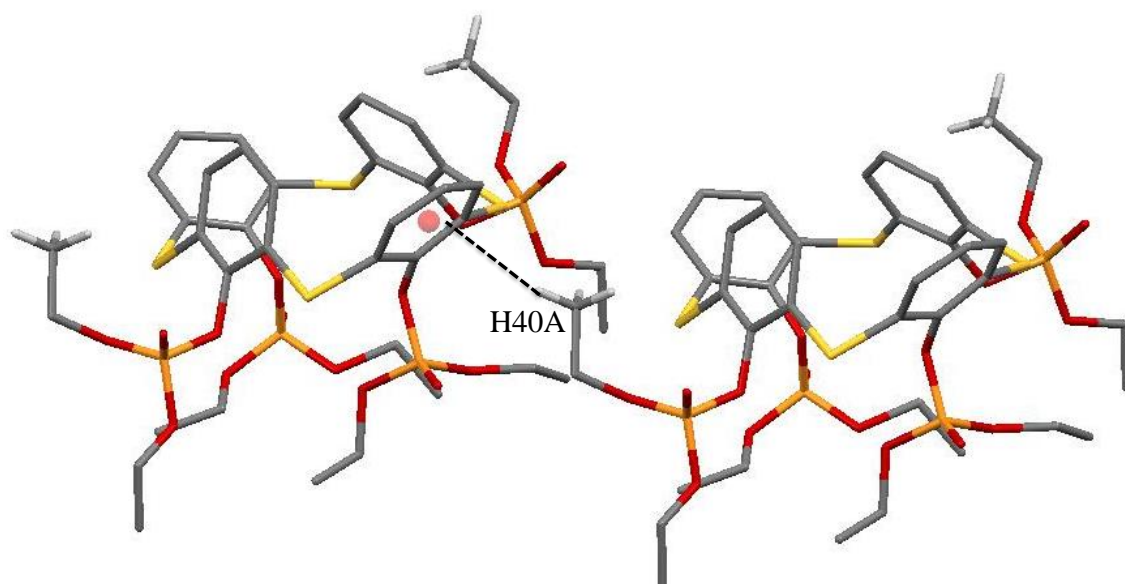


Fig. 3-6. 結晶構造中における **2b** の拡張構造。黒点線は H---ベンゼン環の近接を示す。水素原子 H40 を除いて、全ての水素原子は省略した。(灰 : C, 赤 : O, 黄 : S, 橙 : P, 白 : H)

また、結晶構造中における **2a** は、隣接する分子のジエチルホスホリル基間にも近接する部分構造が存在する(Fig. 3-7)。ホスホリル酸素とメチレン水素間の距離は 2.580 Å (O2---H25B^a) (Fig. 7a)、2.678 Å (O6---H27B^b) (Fig. 7b)、2.537 Å (O10---H56C^c) (Fig. 7c)、2.442 Å (O14---H55B^d) (Fig. 7d) である。また、同水素が結合するメチレン炭素とホスホリル酸素間の距離は 3.138 Å (O2---C25A^a) (Fig. 7a)、3.298 Å (O6---C27A^b) (Fig. 7b)、3.216 Å (O10---C56A^c) (Fig. 7c)、3.381 Å (O14---C55A^d) (Fig. 7d) である。なお、対称要素は ^a-x, 1-y, 1-z, ^b1-x, 1-y, 1-z, ^c1+x, y, z, ^d-x, 1-y, -z である。ホスホリル酸素とメチレン水素間のうち、H-O 原子間の van der Waals 半径の和の 2.72 Å より短い距離の部分では、分子間 CH---O 相互作用(水素結合)が働き、結晶構造が安定化されていると推定される。

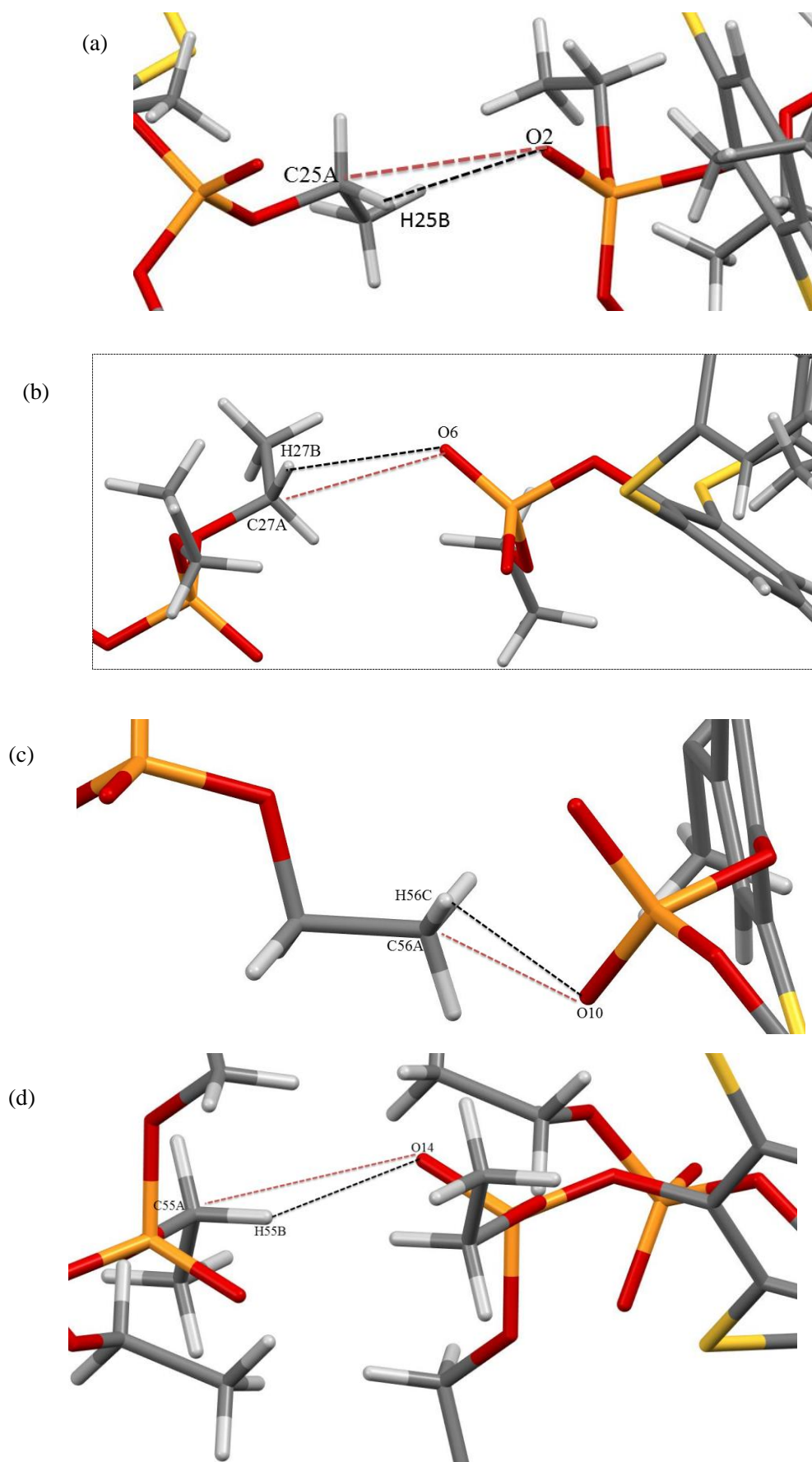


Fig. 3-7. 結晶構造中における **2a** の分子間近接部の拡大図。黒点線はメチレン水素---ホスホリル酸素の近接を示す。赤点線はメチレン炭素---ホスホリル酸素の近接を示す。

結晶構造中における **2b** の場合では、隣接する分子のジエチルホスホリル基間の他に、ホスホリル酸素と芳香環の水素が近接する部分構造が存在する(Fig. 3-8)。ホスホリル酸素 O2 は、隣接する分子のエチル基末端水素 H38A に近接し、その距離は 2.615 Å (O2---H38A^a)であり、同炭素との距離は 3.466 Å (O2---C38^a)である(Fig. 3-8a)。また、ホスホリル酸素 O10 は隣接分子の2個のメチレン基(19位と39位)と近接し、その距離は O---H 間で 2.589 Å (O10---H19^d) と 2.627 Å (O10---H39A^b)、O---C 間で 3.522 Å (O10---C19^d) と 3.569 Å (O10---C39^b) (Fig. 3-8c)である。さらに、ホスホリル酸素 O6 は隣接分子の芳香環に近接し、その距離は O---H 間で 2.577 Å (O6---H4^b)、2.737 Å (O6---H3^b)、3.027 Å (O6---H14^c)、2.480 Å (O6---H34^c)、O---C 間で 3.221 Å (O6---C4^b)、3.290 Å (O6---C3^b)、3.932 Å (O6---C14^c)、3.401 Å (O6---C34^c) (Fig. 3-8b)である。なお、対称要素は ^ax, 1/2-y, -1/2+z, ^bx, 1+y, z, ^c-x, 1/2+y, 1/2-z, ^dx, 1.5-y, 1/2+z である。ホスホリル酸素と水素間のうち、H-O 原子間の van der Waals 半径の和の 2.72 Å より短い距離の部分では、分子間 CH---O 相互作用(水素結合)が働き、結晶構造が安定化されていると推定される。

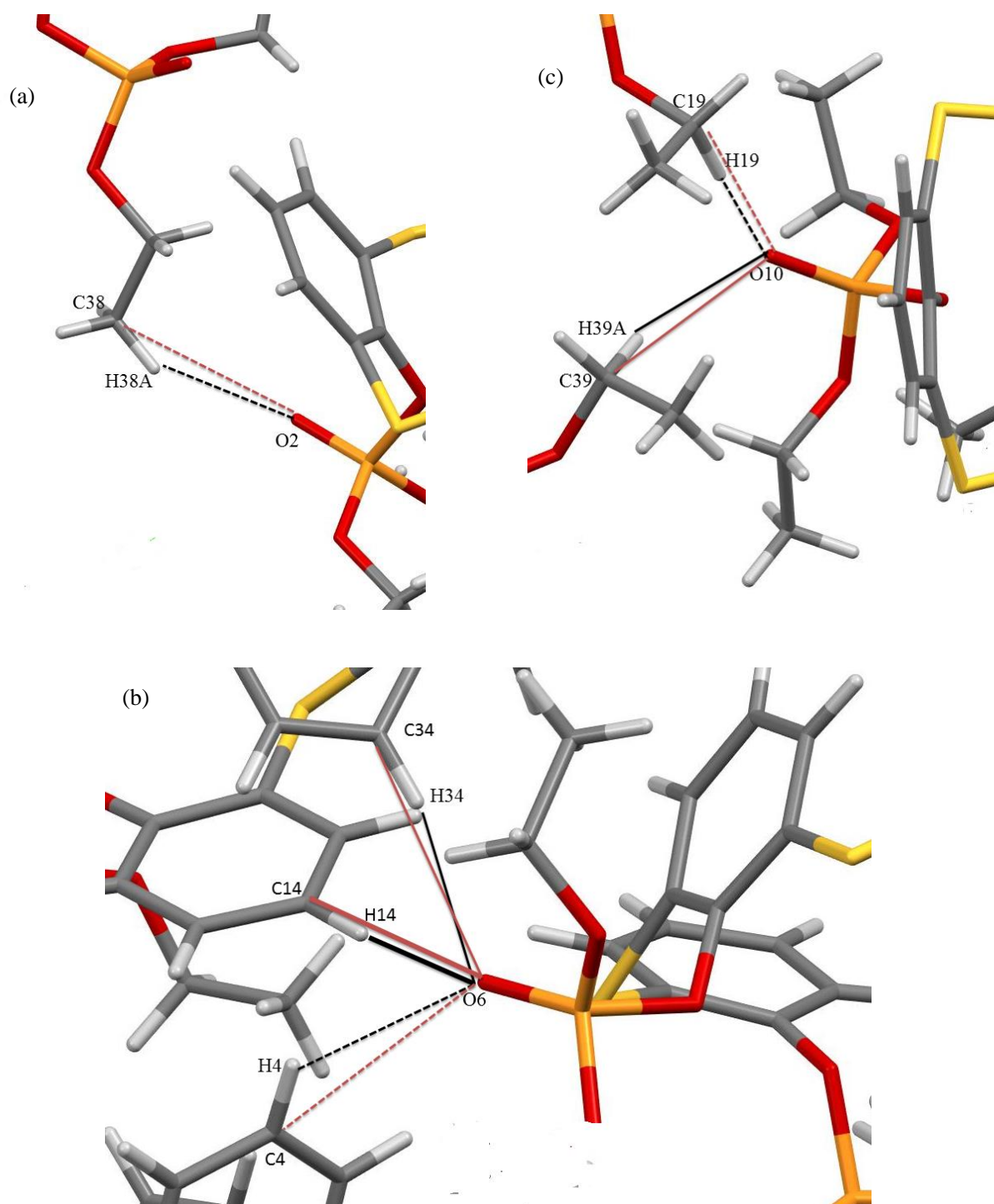


Fig. 3-8. 結晶構造中における **2b** の分子間近接部の拡大図。黒線は水素---ホスホリル酸素の近接を、赤線は炭素---ホスホリル酸素の近接を示す。

2b の結晶中には、溶媒分子のクロロホルムが取り込まれている (Fig. 3-9)。**2b** の結晶構造中では、クロロホルム分子は 4 個の TC4A 分子の間に位置し、それぞれのジエチルホスホリル基の近傍に存在している。クロロホルム分子と TC4A 分子は次の原子間で近接している：(1)クロロホルムの Cl とエチル基上の水素原子間が近接し、その距離は、2.888 Å (Cl1B---H29^f) (Fig. 3-9a)、2.998 Å (Cl1B---H8A^{e'}) (Fig. 3-9b)、3.400 Å (Cl1B---H37^{e'}) (Fig. 3-9b)、2.888 Å (Cl3B---H38A^{g'}) (Fig. 3-9c)である。(2)クロロホルムの Cl 原子とホスホリル基の酸素間が近接し、その距離は 3.006 Å (Cl3B---O2^{b'}) (Fig. 3-9d)である。(3)クロロホルムの H とホスホリル基の酸素間が近接し、その距離は 2.382 Å (H41B---O10^f) (Fig. 3-9a)である。なお、対称面は ^{e'}1-x, 1-y, 1-z, ^f1-x, 2-y, 1-z, ^{g'}x, 1.5-y, -1/2+z である。

(1)の Cl-H 原子間のうち、van der Waals 半径の和の 2.95 Å より短い距離の部分では、分子間 Cl---H 相互作用(水素結合)が働き、結晶構造の安定化に寄与していると推定される。一方、(2)の Cl-O 原子間は、van der Waals 半径の和の 3.27 Å より短く、分子間 Cl---O 相互作用により安定化されていることが示唆される。また、(3)の H-O 原子間は、van der Waals 半径の和の 2.72 Å より短く、分子間 H---O 相互作用(水素結合)の存在が示唆される。

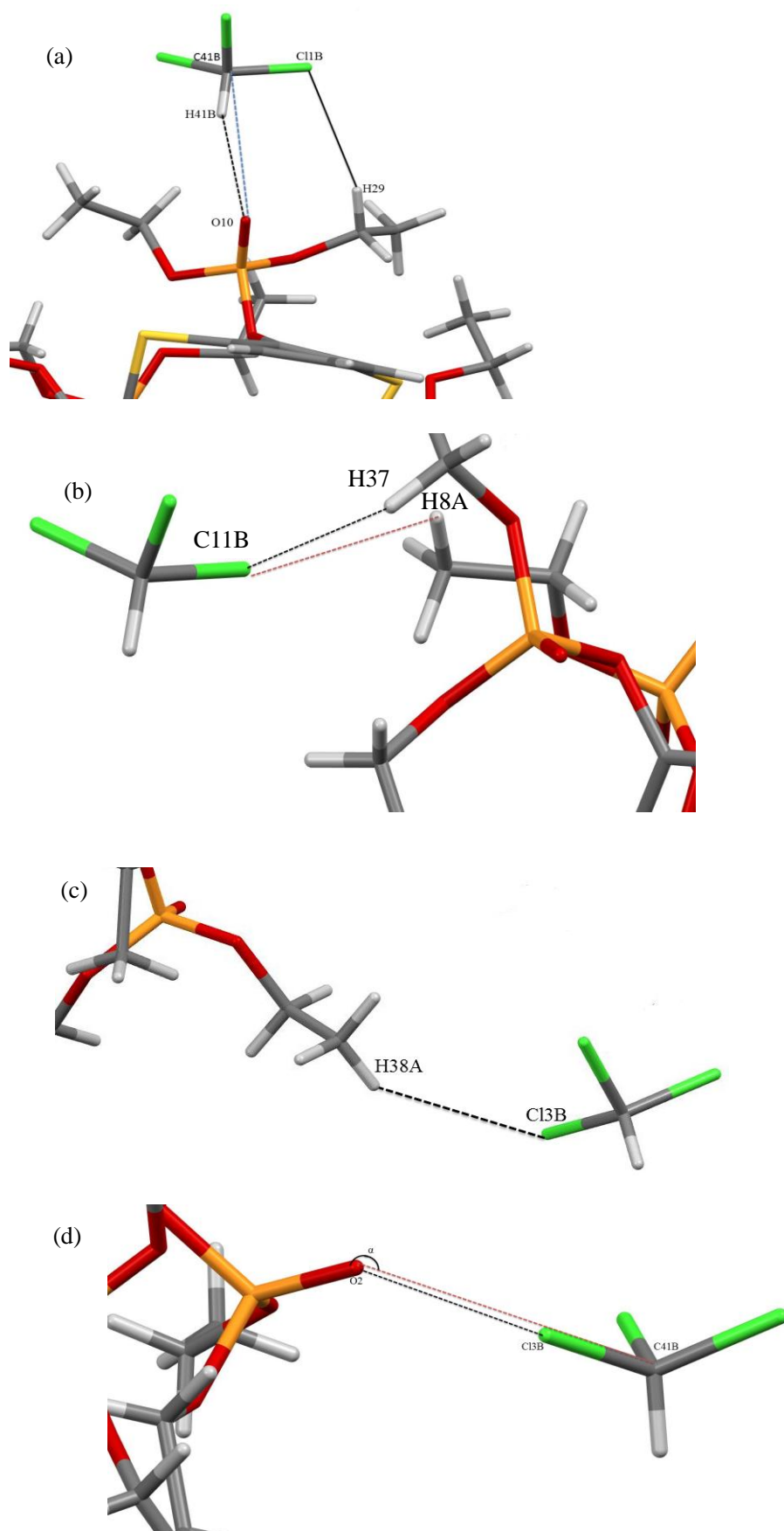


Fig. 3-9. 結晶構造中における **2b** とクロロホルムの分子間近接部の拡大図。各線は水素---塩素、水素---酸素、酸素---塩素の近接を示す。

3.2.3 ACR 溶液からの液-液抽出

最初に、合成した **2a** と **2b** を用いて、ACR 溶液から各金属イオンに対する抽出率(E%)を検討した(Fig. 3-10)。ACR 溶液は、供与頂いた自動車触媒酸浸出溶液を希釈して調製した。この ACR は pH 0.65 であり、Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Y, Zr がそれぞれ 338.17, 298.47, 662.62, 98.61, 101.26, 63.62, 38.37, 3.45, 24.43 mg/L の濃度で含有されている。**2a** または **2b** のクロロホルム溶液(1 mmol/L)と ACR 溶液をそれぞれ 10 mL ずつ混合し、室温で 300 rpm で 24 時間振盪した。相分離させた後、水層の各金属濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。

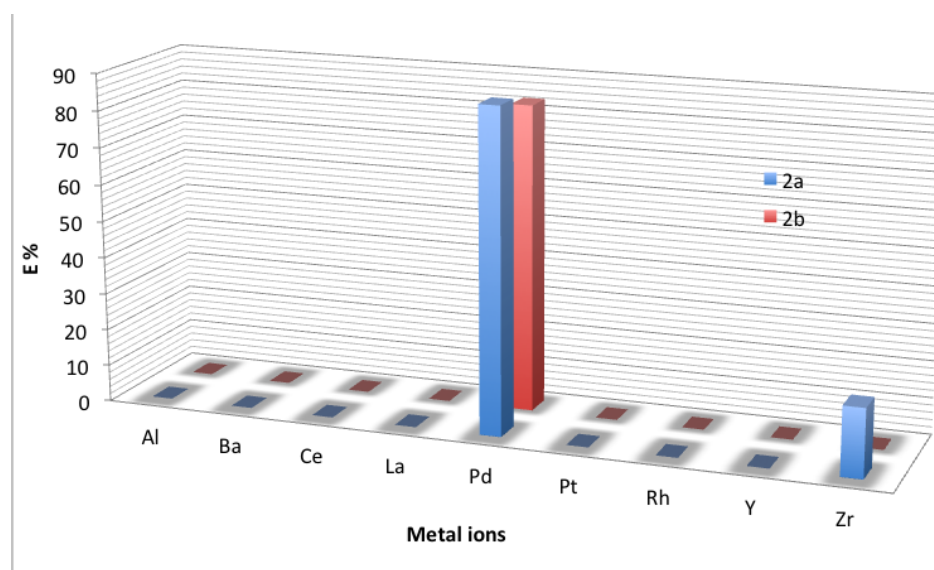


Fig. 3-10. **2a** と **2b** の ACR 溶液からの各金属イオンに対する抽出率(E%)。ACR 溶液の液性：pH 0.65

その結果、**2a** と **2b** は ACR 溶液から高選択的且つ高い抽出率で Pd(II)イオンを抽出することが判った。**2a** は、Pd(II)を 87.6%、および Zr(IV)を 18.6% 抽出し、他の金属イオンは抽出しなかった。**2b** は、100% の Pd(II)選択性を示し、Pd(II)の抽出率は 83.2%となり、他の金属イオンは全く抽出しなかった。

現段階では、この Pd(II)イオンに対する高い選択性は、**2a** と **2b** の環状構造中のリン酸基と架橋部位の硫黄原子の存在に起因したと推定している¹⁶。単純な TC4A による ACR 溶液から金属イオン抽出は選択性が悪いことが知られているので、**2a** と **2b** のリン酸基の存在は抽出率と選択性に好影響を与えていると推定される。また、*tert*-ブチル基が存在する **2a** にのみ Zr(IV)イオンの抽出が観測されていることは興味深い^{8, 17, 18}。憶測の域を出ないものの、*tert*-ブチル基の有無により安定配座が変化して、**2a** と **2b** のそれぞれと Zr(IV)イオンとの親和性に相違が生じたと推定される。

3.2.4. Pd(II)イオンの液-液抽出

3.2.4.1. pH の影響

次に、水相からの Pd(II)イオンの抽出の際の、抽出率(E%)に対する水相の pH の影響を調査した。**2a** のクロロホルム溶液(1 mmol/L)と同濃度の Pd(II)Cl₂ の塩酸溶液(1 mmol/L)をそれぞれ 10 mL ずつ混合し、室温で 300 rpm で 24 時間振盪した。この際、水相の pH を 0-5 の範囲で変化させた(Fig. 3-11)。相分離させた後、水層の Pd(II)濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。その結果、pH≥3 で最大の抽出率(100%)が観察された。pH 0-2 では pH が小さくなるに従って抽出率は低下した。pH 0 では抽出率が 20.9%となった。

pH が小さいとき、即ち塩酸濃度が濃いときは、Cl⁻イオン濃度も濃い。そのため、Pd(II)イオンの配位圏を Cl⁻が埋めてしまい、PdCl₄²⁻イオンのようなアニオン種が支配的となり、**2a** が Pd(II)イオンに配位するのを妨げていると推定される。一方、pH≥3 においては、配位圏が空いた Pd(II)イオンの状態が多くなり、リン酸エステルや硫黄と錯形成しやすい環境になり、**2a** が 100%の抽出能を示したと推定される。**2b** においても同様に pH≥3 で最大の抽出率(100%)が観察される結果となった。

以上より、**2a** と **2b** を用いた Pd(II)イオンの抽出の際は、水相が pH 3 の条件が最適と判断された。

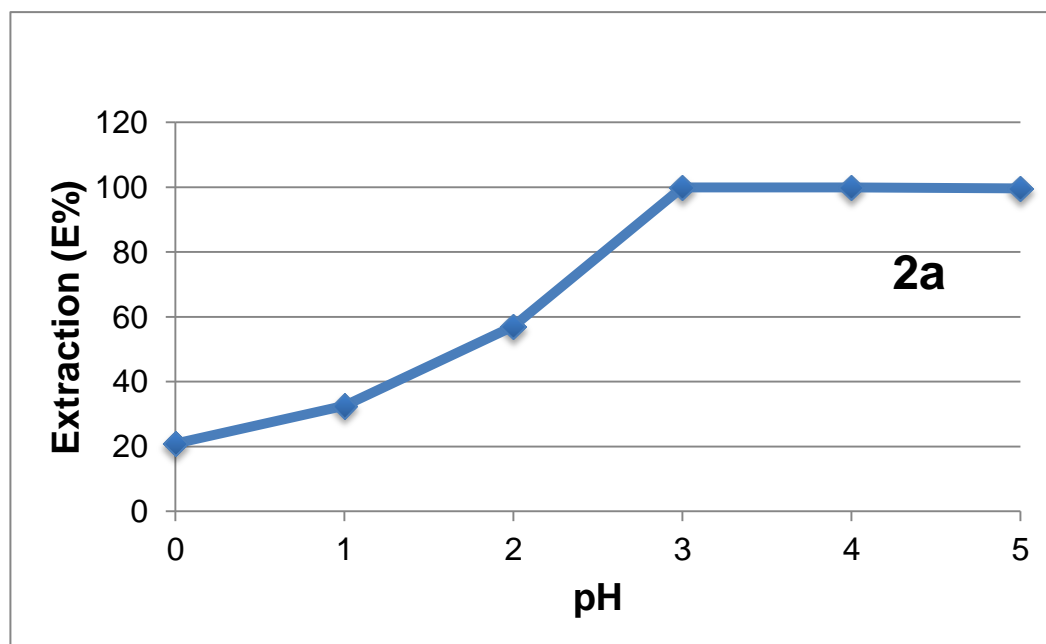


Fig. 3-11. Pd(II)抽出における pH の影響。[extractant] = 1.0 mmol/L, [Pd(II)] = 1.0 mmol/L, time = 24 h.

3.2.4.2. 抽出時間の影響

続いて、**2a** の抽出率(E%)に対する、抽出時の振盪時間の影響を検討した。**2a** のクロロホルム溶液(1 mmol/L)と同濃度の Pd(II)Cl₂ の塩酸溶液(1 mmol/L, pH = 3)をそれぞれ同量混合し、室温で 300 rpm で振盪時間を 1 時間から 42 時間まで変化させた(Fig. 3-12)。相分離させた後、水層の Pd(II)濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。その結果、抽出率は振盪時間に強く影響された。振盪時間を延ばすと抽出率が上昇し、24 時間で抽出率が 100%を示した。**2b** においても同様の結果が確認された。

以上より、**2a** と **2b** を用いた Pd(II)イオンの抽出の際は、少なくとも 24 時間の振盪時間を要することが判った。

なお、抽出率と振盪時間の関係は、抽出剤と金属イオンの錯形成速度と液-液分配速度に依存する。一般に液-液分配速度は速い。例えば、錯形成速度の大きい抽出剤では、同じ Pd(II)Cl₂ を用いても数分でほぼ完全な抽出率を示すものがある。従って、抽出率 100%を示すのに 24 時間かかる **2a** と **2b** の錯形成速度は比較的小さいと考察される。

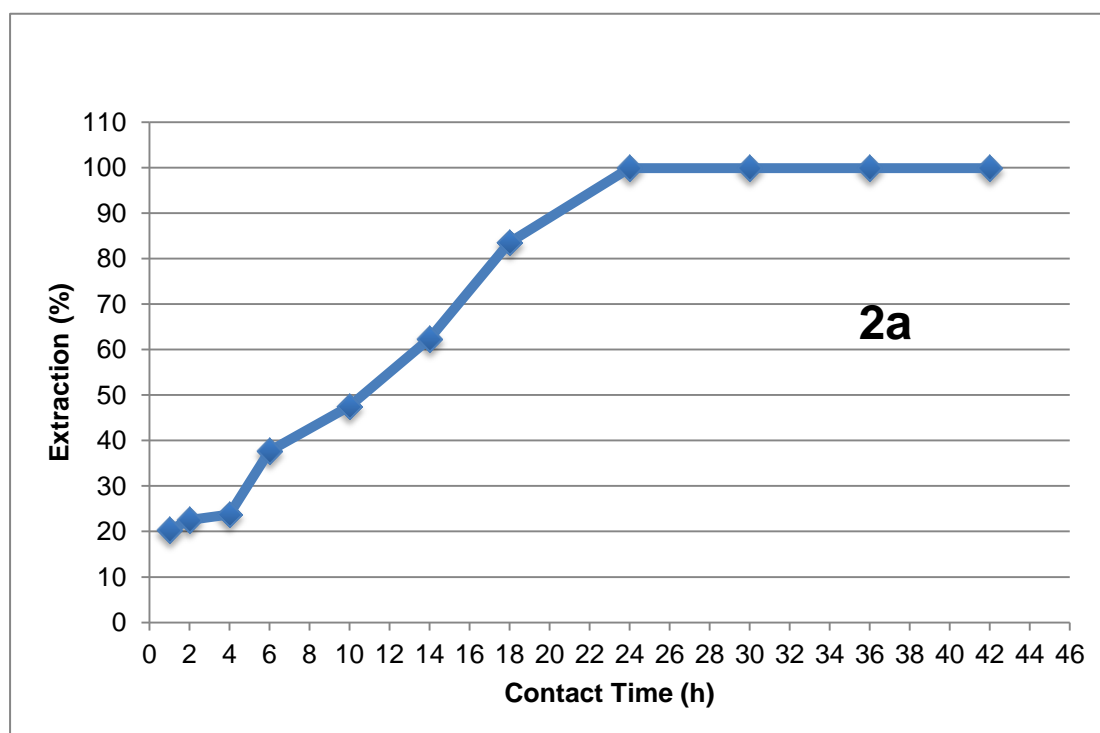


Fig. 3-12. Pd(II)抽出における振盪時間の影響。[extractant] = 1.0 mmol/L, [Pd(II)Cl₂] = 1.0 mmol/L, pH = 3.

3.2.4.3. 錯形成比の検討

Job プロット法により **2a** と Pd(II) の錯形成比を求めた(Fig. 3-13)。**2a** のクロロホルム溶液(1 mM)と同濃度の Pd(II)Cl₂ の塩酸溶液(1 mM, pH = 3)を異なる比率で混合させた。混合溶液を室温で 300 rpm で 24 時間振盪させ、有機相のみを取り出して UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。**2a** と PdCl₂ のモル濃度の和に対する **2a** のモル濃度比(モル比)を横軸にとり、吸光度を縦軸としてプロットした結果を Fig. 3-13 に示す。吸光度はモル比が 1 : 1 の時に最大となり、これは **2a** 分子と Pd(II)イオンが 1 対 1 の比率で錯形成することを示している。**2b** においても Pd(II)イオンとの 1 対 1 錯形成が確認された(Fig. 3-14)。

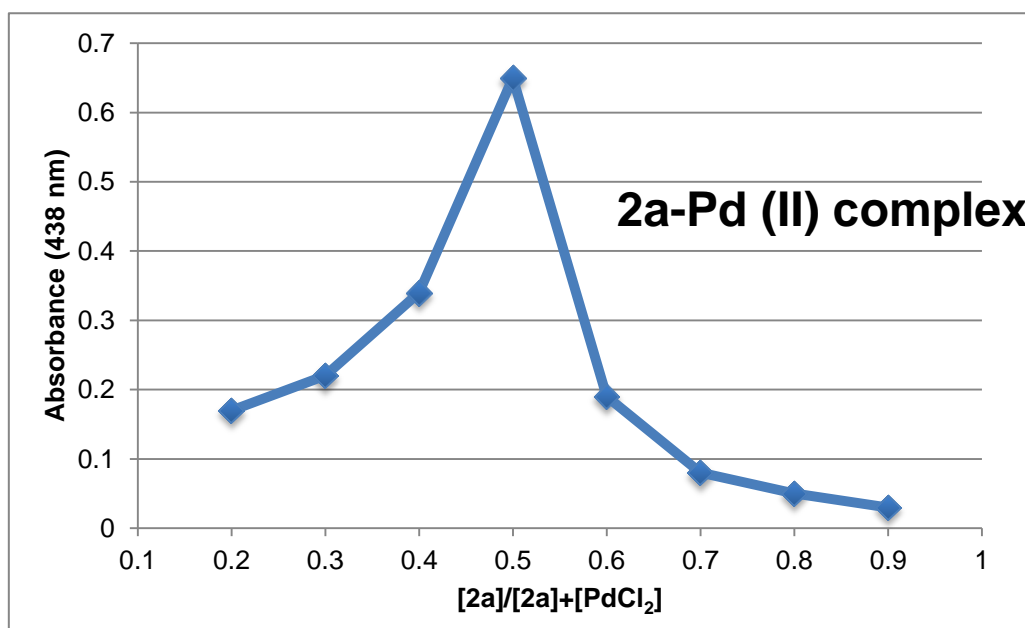


Fig. 3-13. **2a** による Pd(II)の抽出についての Job プロット

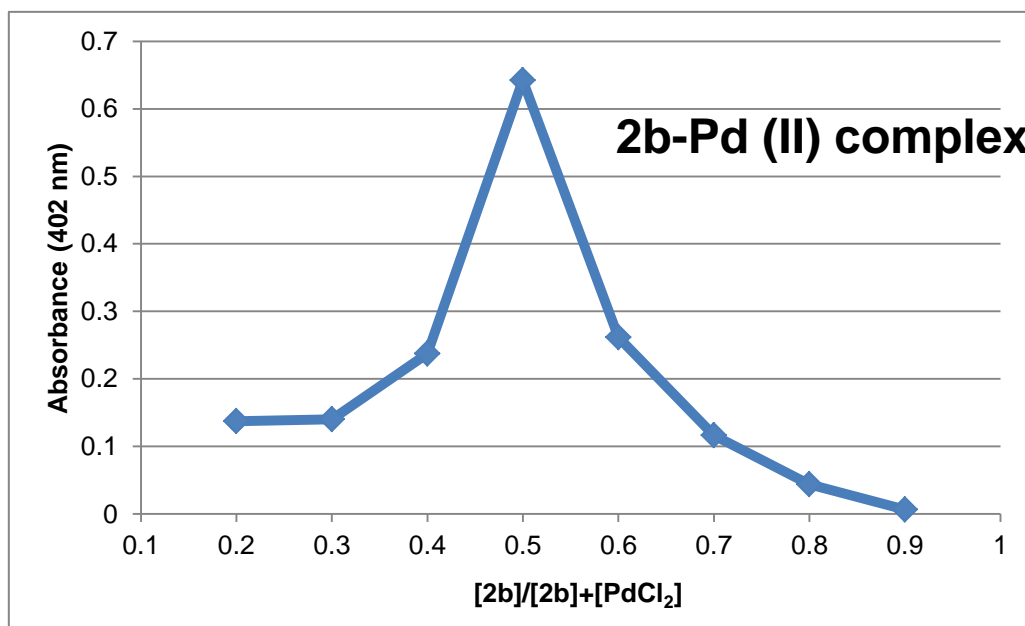


Fig. 3-14. **2b** による Pd(II)の抽出についての Job プロット

3.3. まとめ

筆者は2種類の Lower rim リン酸エステル修飾 TC4A 誘導体 **2a** と **2b** を合成し、それらの単結晶 X 線構造解析により目的化合物であることを確定させた。更に、**2a** と **2b** におけるレアメタルイオンに対しての金属選択的抽出能について、自動車排ガス処理触媒の酸浸出溶液(ACR 溶液)を用いて調査した。

2a と **2b** は、それぞれ *p-tert*-ブチル TC4A と *de-tert*-ブチル TC4A を出発物として収率 88.4% および 74.4% で得られた。**2a** と **2b** の単結晶 X 線構造解析では、pinched cone 型の構造であることが明らかとなった。結晶中の **2a** と **2b** には、ともに架橋部位の硫黄原子とホスホリル酸素間の分子内 S---O 相互作用や、ホスホリル酸素とメチレン水素間またはベンゼン水素との分子間 H---O 相互作用(水素結合)が部分的に存在し、結晶構造を安定化していることが示唆された。

2a と **2b** の抽出剤としての機能評価においては、Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Zr, Y の9つの金属が含まれた ACR 溶液を用いて、**2a** または **2b** の含まれるクロロホルム相との液-液抽出能を調査した。その結果、**2a** と **2b** ともに Pd(II)イオンに対して高い選択性と抽出率を示し、**2a** が 87.6%、**2b** が 83.2%の抽出率に達した。また、抽出条件を最適化するため Pd(II)イオン単一溶液を用いて条件を精査した。抽出時の Pd(II)イオン水溶液の pH については、**2a** と **2b** ともに pH > 3 の時に抽出率が 100%に達した。液-液抽出時の振盪時間については、**2a** と **2b** ともに 24 時間以上振盪させることで 100%抽出できることが判明した。また、錯形成比の検討では、**2a** と **2b** ともに抽出剤と Pd(II)イオンが 1 対 1 で錯形成していることが示唆された。

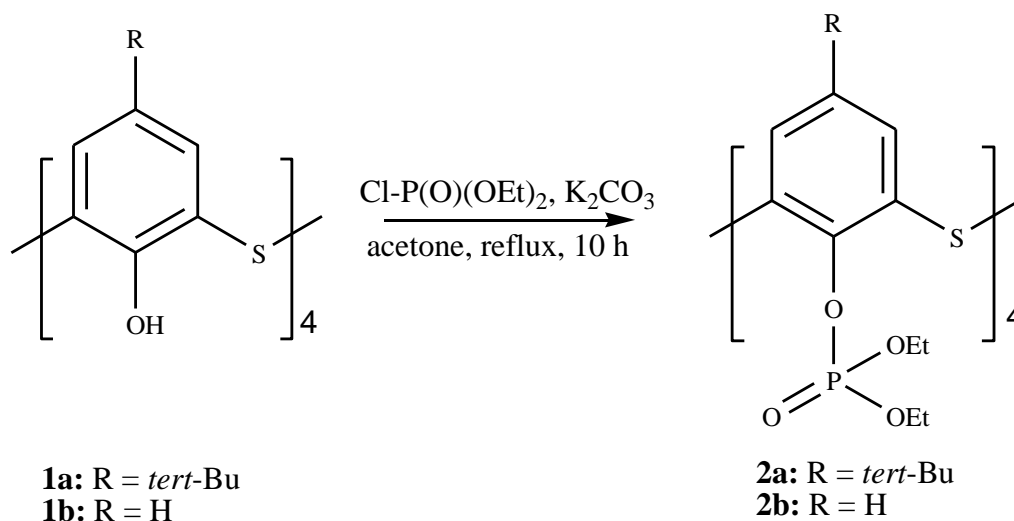
3. 4. 参考文献

1. a) N. Iki, C. Kabuto, T. Fukushima, H. Kumagai, H. Takeya, S. Miyanari, T. Miyashi, S. Miyano, *Tetrahedron*, **2000**, *56*, 1437. b) R. Kumar, Y. O. Lee, V. Bhalla, M. Kumar, J. S. Kim, *Chem. Soc. Rev.*, **2014**, *43*, 4824. c) M. Yamada, M. Rajiv Gandhi, U. M. R. Kunda, F. Hamada, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.*, **2016**, *85*, 1.
2. a) M. Yamada, Y. Kondo, N. Iki, C. Kabuto, F. Hamada, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, (24), 3906. b) N. Morohashi, N. Iki, M. Aono, S. Miyano, *Chem. Lett.*, **2002**, 494. c) M. Yamada, Y. Kondo, F. Hamada, *Tetrahedron Lett.*, **2008**, *49*, 1790. d) M. Yamada, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2008**, *15*, 50. e) M. Yamada, F. Hamada, *CrystEngComm*, **2013**, *15*, 5703.
3. N. Morohashi, F. Narumi, N. Iki, T. Hattori, S. Miyano, *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 5291.
4. a) N. Iki, T. Suzuki, K. Koyama, C. Kabuto, S. Miyano, *Org. Lett.*, **2002**, *4*, 509. b) N. Kon, N. Iki, S. Miyano, *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, *1*, 751. c) D. Yuan, M. Wu, B. Wu, Y. Xu, F. Jiang, M. Hong, *Crystal Growth & Design*, **2006**, *6*, 514.
5. H. Al-Saraierh, D. O. Miller, P. E. Georghiou, *J. Org. Chem.*, **2005**, *70*, 8273.
6. a) V. G. Torgov, T. V. Us, T. M. Korda, G. A. Kostin, V. I. Kalchenko, *Russ. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *57*, 1621. b) S. Itoh, C. Li, M. Yamada, M. Akama, Y. Shimakawa, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2010**, *17*, 211. c) I. I. Stoikov, E. A. Yushkova, A. Y. Zhukov, I. Zharov, I. S. Antipin, A. I. Konovalov, *Tetrahedron*, **2008**, *64*, 7112. d) M. Yamada, A. Shibayama, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2007**, *15*, 13. e) N. Iki, N. Morohashi, Y. Yamane, S. Miyano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2003**, *76*, 1763.
7. M. Yamada, M. R. Gandhi, Y. Kondo, F. Hamada, *Supramol. Chem.*, **2014**, *26*, 620.
8. M. R. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, R. Sato, F. Hamada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 2559.
9. M. R. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada, *Hydrometallurgy*, **2015**, *151*, 133.
10. A. Fornalczyk, M. Saternus, *Metalurgija*, **2009**, *48*, 133.
11. a) S. Shibata, A. Okuda, *資源と素材*, **2002**, *118*, 1. b) M. Cox, *Solvent Extraction Principles and Practices*, second edition, Marcel Dekken, New York, **2004**, 455. c) F. Crundwell, M. Moats, V. Ramachandran, T. Robinson, W. G. Davenport, *Extractive metallurgy of nickel, cobalt and platinum group metals*. Elsevier, Oxford, UK, **2011**.
12. (a) F. L. Bernardis, R. A. Grant, C. D. Sherrington, *React. Funct. Polym.*, **2005**, *65*, 205. b) H. Narita, M. Tanaka, *J. MMIJ*, **2011**, *127*, 175. c) J. Shibata, A. Okuda, *MMIJ (Shigen-to-Sozai)*, **2002**, *118*, 1.
13. S. Harjanto, Y. Cao, A. Shibayama, I. Naitoh, T. Nanami, K. Kasahara, Y. Okumura, K. Liu, T. Fujita, *Mater. Trans.*, **2006**, *47*, 129.

14. a) Y. Ting, W. Verboom, L. C. Groenen, J. D. Loon, D. N. Reinhoudt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1990**, 1432. b) L. N. Markovskii, V. I. Kalchenko, N. A. Parkhomenko, *Zh. Obshch. Khim.*, **1990**, *60*, 2811. c) V. I. Kalchenko, Y. Lipkovskii, Y. A. Simonov, M. A. Vysotskii, K. Suvinska, A. A. Dvorkin, V. V. Pirozhenko, I. F. Tsymbal, L. N. Markovskii, *Zh. Obshch. Khim.*, **1995**, *65*, 1311.
15. a) Z. Goren, S. E. Biali, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1.*, **1990**, 1484. b) J. E. McMurry, J. C. Phelan, *Tetrahedron Lett.*, **1991**, *32*, 5655.
16. a) H. Katagiri, N. Morohashi, N. Iki, C. Kabuto, S. Miyano, *Dalton Trans.*, **2003**, 723. b) N. Morohashi, N. Iki, S. Miyano, T. Kajiwara, T. Ito, *Chem. Lett.*, **2001**, 66. c) K. Huang, J. Qi, X.-X. Liu, Y.-F. Liu, W.-H. Li, Z.-L. Yang, S.-F. Weng, Y. -Z. Xu, J.-G. Wu, *Guangpuxue Yu Guangpu Fenxi*, **2008**, *28*, 2038.
17. M. Ulzii, K. U. M. Rao, M. Yamada, F. Hamada, *HETEROCYCLES*, **2014**, *89*, 2554.
18. Y. Kondo, M. Ulzii, S. Itoh, M. Yamada, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2014**, *20*, 103.

3.5. 実験の部

3.5.1. TC4A ジエチルリン酸化体(2a, 2b)の合成



Scheme 1 TC4A ジエチルリン酸化体の合成

アセトン(20 mL)中に懸濁させた **1a**/**1b**(0.0005 mol)に K_2CO_3 (0.004 mol)を加え、10 mLのアセトンに加えたクロロリン酸ジエチル(0.008 mol)を滴下した。混合物を10 h 還流させ、反応の進行は薄層クロマトグラフィー(TLC)により追跡した。反応後、室温まで放冷し、減圧下で溶媒を除いた。生成物を $CHCl_3$ に加え、1 mol/L HCl で洗浄した。その後、溶媒を減圧下で除き、粗生成物を得た。再結晶(ヘキサン : $CHCl_3$ = 3 : 1)にて精製を行い、**2a** / **2b** を得た。

2a

収率 : 88.8% ; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): 7.43 (s, 2H, Ar), 4.39-4.48 (m, 6H, $P(O)CH_2CH_3$), 1.39 (t, 6H, $J=7.2$ Hz, $P(O)CH_2CH_3$), 1.12 (s, 9H, *tert*-Bu.); ^{31}P NMR (600 MHz, $CDCl_3$): -6.72; FT-IR: 1282 (P=O); MALDI-TOF MS: 1264 (M^+), 1287 ($M+Na$). Anal. Calcd. for $C_{56}H_{84}O_{16}P_4S_4$ (%): C, 53.14; H, 6.69. Found: C, 52.99; H, 6.56.

2b

収率 : 74.4% ; 1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): 6.98 (s, 2H, Ar), 6.80 (d, 1H, $J=6.6$ Hz, Ar), 4.35-4.41 (m, 4H, $P(O)CH_2CH_3$), 1.38 (t, 6H, $J=6.6$ Hz, $P(O)CH_2CH_3$); ^{31}P NMR (600 MHz, $CDCl_3$): -4.69; FT-IR: 1266 (P=O); MALDI-TOF MS: 1040 (M^+), 1063 ($M+Na$). Anal. Calcd. for $C_{40}H_{52}O_{16}P_4S_4$ (%): C, 46.15; H, 5.03. Found: C, 45.90; H, 4.82.

3.5.2. X線結晶構造解析

母液中の結晶をピペットで採集し、パラトン中に滴下した。オイルでコーティングした単結晶は Micromounts TM で単離され、120 K の窒素蒸気中に置いて測定した。構造解析は SHELXS-97 を用いた。

2a の結晶データ

$C_{56}H_{84}O_{16}P_4S_4 \cdot 0.5(H_2O)$, Fw = 1274.35, crystal dimensions = $0.2 \times 0.2 \times 0.2$ mm, colorless block, triclinic, space group P1, $a = 11.585$ (2), $b = 13.777$ (3), $c = 21.038$ (5) Å, $\alpha = 88.757$ (6)°, $\beta = 80.115$ (4)°, $\gamma = 77.381$ (5)°, $V = 3227.6$ (12) Å³, $Z = 2$, MoK α radiation ($\lambda = 0.71075$ Å), $T = 120$ K, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.310$ mm⁻¹, 44243 measured reflections, 14621 unique reflections ($R_{\text{int}} = 0.0969$), 12426 observed reflections, 855 parameters, $R = 0.0315$ ($I > 2.00 \sigma(I)$), $wR = 0.0770$ (all data), refined against [F], GOF = 1.051. Several carbons and oxygens of diethyl phosphate moiety showed disorder and the disorder atoms were refined isotropically. The parts containing C14A and C14B, C25A and C25B, C26A and C26B, C27A and C27B, C28A and C28B, C55A and C55B, O7A and O7B, O16A and O16B were refined as parts of disordered carbon and oxygen atoms respectively.

2b の結晶データ

$C_{40}H_{52}O_{16}P_4S_4 \cdot CHCl_3$, Fw = 1160.31, crystal dimensions = $0.3 \times 0.25 \times 0.25$ mm, colorless block, monoclinic, space group P2₁/c, $a = 18.964$ (4), $b = 11.944$ (2), $c = 24.254$ (5) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 109.415$ (2)°, $\gamma = 90^\circ$, $V = 5181.3$ (18) Å³, $Z = 4$, MoK α radiation ($\lambda = 0.71075$ Å), $T = 120$ K, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.310$ mm⁻¹, 68866 measured reflections, 11766 unique reflections ($R_{\text{int}} = 0.0380$), 11244 observed reflections, 855 parameters, $R = 0.0487$ ($I > 2.00 \sigma(I)$), $wR = 0.1216$ (all data), refined against [F], GOF = 1.104. Several carbons s of diethyl phosphate moiety showed disorder and the disorder atoms were refined isotropically. The parts containing C10A and C10B, C17A and C17B, C18A and C18B were refined as parts of disordered carbon atoms.

CCDC no. 1049894, 1049895.

2a & 2b の原子番号

2a の原子番号

2a の結晶において、炭素原子は C1-C56 と名付けられ 芳香環は C1-C6=ring A, C15-C20=ring B, C29-C34=ring C 及び C43-C48=ring D とした。C7-C10, C21-C24, C35-C38 及び C49-C53 は ring A, B, C, D それぞれに結合した *t*-ブチル基とした。C1, C15, C29 及び C43 に結合している酸素を O1, O5, O9 及び O13 と、C2, C48, C6, C16, C20, C30, C34 及び C44 に結合している硫黄を S1-S4 とした。O1, O5, O9 及び O13 に結合したリン原子を P1-P4 とした。リン原子 P1, P2, P3, P4 それぞれに結合している残りの酸素は

O2-O4, O6-O8, O10-O12, O14-O16 とした。ジエチルリン酸基中のエチレン基は O3 では C11, C12、O4 では C13, C14、O7 では C25, C26、O8 では C27, C28、O11 では C39, C40、O12 では C41, C42、O15 では C53, C54、O16 では C55, C56 とした。ゲスト分子の水の酸素原子は O1W とした。

2b の原子番号

2b の結晶において、炭素原子は C1-C40 と名付けられ 芳香環は C1-C6=ring E, C11-C16=ring F, C21-C26=ring G 及び C31-C36=ring H とした。C1, C11, C21 及び C31 に結合している酸素を O1, O5, O9 及び O13 と、C2, C36, C6, C12, C16, C22, C26 及び C32 に結合している硫黄を S1-S4 とした。O1, O5, O9 及び O13 に結合したリン原子を P1-P4 とした。リン原子 P1, P2, P3, P4 それぞれに結合している残りの酸素は O2-O4, O6-O8, O10-O12, O14-O16 とした。ジエチルリン酸基中のエチレン基は O3 では C7, C8、O4 では C9, C10、O7 では C17, C18、O8 では C19, C20、O11 では C27, C28、O12 では C29, C30、O15 では C37, C38、O16 では C39, C40 とした。

3.5.3. ACR 溶液からの Pd(II)イオンの液-液抽出

3.5.3.1. ACR 溶液の調製

本研究で用いた自動車の排ガス処理触媒の酸浸出溶液(ACR 溶液)¹³は Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Zr, Y の 9 つの金属イオンが含まれている。この溶液を抽出実験に用いるため蒸留水で 10 倍に希釈した。pH は 0.65 となった。各金属濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : ICP-AES)で測定した(Table 3-1)。

Table 3-1. 抽出実験前の調製した ACR 溶液の各金属イオン濃度

Metal ions	Al	Ba	Ce	La	Pd	Pt	Rh	Y	Zr
Concentration of metal ions [M] _{aq} mg/L	338.17	298.47	662.62	98.61	101.26	63.62	38.37	3.45	24.43

3.5.3.2. ACR 溶液からの抽出実験

50 mL 遠沈管に 2a または 2b の 1.0 mmol/L の CHCl₃ 溶液(10 mL)と、上記の ACR 溶液(10 mL)を入れた。この混合液を室温にて 300 rpm で 24 h 振盪させた。振盪後、遠心分離して水相中に残る金属イオンの濃度([M]_{aq})を ICP-AES で測定した。

3. 5. 4. Pd(II)イオンの液-液抽出

液-液抽出実験では、**2a** または **2b** の 1.0 mmol/L の CHCl_3 溶液(10 mL)と、HCl を含有した PdCl_2 の 1.0 mmol/L 水溶液(10 mL)をそれぞれ有機相と水相として用いた。水相の HCl 含有量は実験に応じて変化させた。有機相と水相のそれぞれの溶液を 50 mL の遠沈管に入れ、室温にて 300 rpm で所定の時間振盪させた。振盪後、遠心分離して水相中に残る金属イオンの濃度($[\text{M}]_{\text{aq}}$)を ICP-AES で測定した。

抽出率は以下の式によって計算した。

$$E\% = (C1 - C2)/C1 \times 100$$

$C1$, $C2$ はそれぞれ水相中の抽出前と抽出後の金属イオン濃度を示す。

第 4 章

レアメタルに対するジエチルリン酸基修飾チアカリックス[6]アレーンの
溶媒抽出能の検討

4. レアメタルに対するジエチルリン酸基修飾チアカリックス[6]アレーンの溶媒抽出能の検討

4.1. 序

チアカリックス[n]アレーン(TC n A ; $n = 4, 6, 8$)は、環が拡大するに従って Lower rim の水酸基間の水素結合が弱くなるため、構造がより柔軟になる特徴を持つ。従って、コンホメーションは TC4A では変化し難いが、TC6/8A では変化し易い。TC6/8A がホストとして働く際は、この柔軟性から、ゲスト分子に合わせて配座を変化させ得る。すなわち、1種類の誘導体でも複数種のゲスト分子を包接できる可能性がある¹。また、同じ官能基を持っていても、TC4A と TC6/8A では異なる物性と機能を持つことが期待される。これまで TC6/8A の誘導体の報告が少ないため²、筆者は TC6A の誘導体の機能を検討した。

第3章で示したように、複数の金属種が含まれる溶液中からレアメタルを選択的に抽出する機能は、チアカリックスアレーンの特性の一つである。筆者は、TC6A の Lower rim の水酸基をジエチルリン酸基で修飾し、自動車触媒の酸浸出溶液(ACR 溶液)³からの選択的な金属抽出について機能評価した。

ACR 溶液には Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Y, Zr の9種類の金属が含まれ、前章で述べたように、ここから白金族金属(Platinum group metals: PGM)に属する Pd, Pt, Rh を取り出すことは、資源リサイクルの観点から極めて重要な課題である。ここ20年来、トリ- n -オクチルアミン(TOA)、ジ- n -ヘキシルスルフィド(DHS)、リン酸トリブチル(TBP)が一般的な抽出剤として使用されているが⁴、これらは安価な一方で選択性と抽出能が低く、より高効率な抽出剤の開発が望まれているのが現状である。

これまで、いくつかのチアカリックスアレーン系抽出剤が報告されている。*p-tert*-ブチルチアカリックス[n]アレーン($n = 4, 6, 8$)は金属抽出能を持つが、混合金属溶液における選択性は低い⁵。一方、これらの誘導体は金属の選択性が向上した。アセチルチオメチルチアカリックス[6]アレーンは他の金属は20%以下の抽出率ながら Pd のみを86%で ACR 溶液から抽出した^{3a}。カルボン酸修飾 TC6A は Pd と Zr をそれぞれ74%と90%の抽出率で抽出した⁶。ジメチルチオカルバモイル修飾 TC4/6A は ACR 溶液から極僅かな Zr の抽出があるものの Pd を選択的に抽出した^{2c}。しかし、これらの抽出剤は、実用的な選択性と抽出率が並立しなかった。そこで筆者は、高効率性を目指した新たな抽出剤として、TC6A のジエチルリン酸化体 **6** (Fig. 4-1)を合成し、その抽出能を評価した。第3章で述べたように、TC4A にジエチルリン酸基を修飾した抽出剤は、Pd に対して良い選択性と抽出率を示した。環のサイズが拡大した TC6A 誘導体では、同じ官能基を持っていても異なる結果が得られることを期待した。

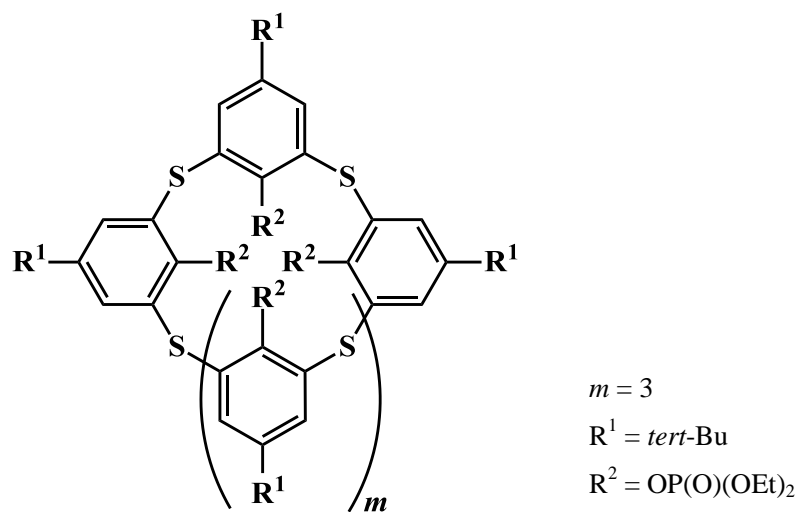
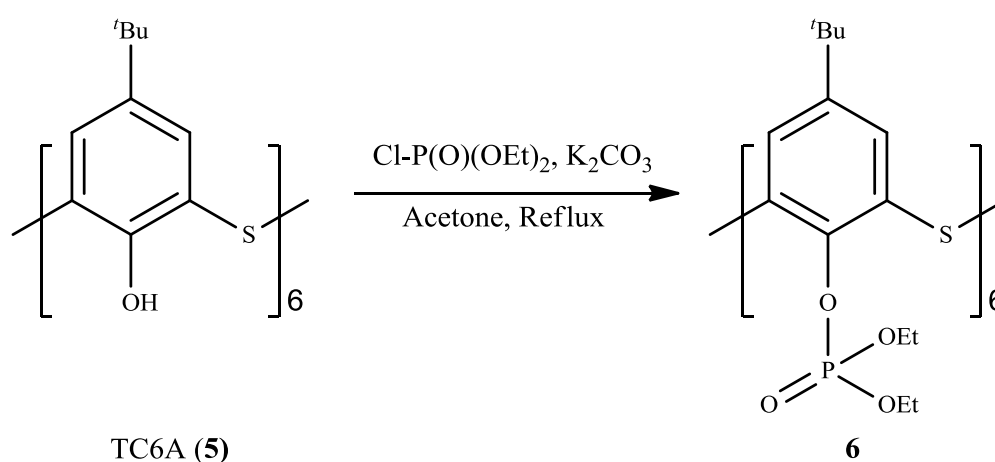


Fig. 4-1. TC6A のジエチルリン酸エステル **6** の構造

4. 2. レアメタルに対するジエチルリン酸基修飾チアカリックス[6]アレーンの溶媒抽出能の検討

4. 2. 1. ジエチルリン酸基修飾チアカリックス[6]アレーン **6** の合成

まず、第二章で大量合成法が見出された TC6A を原料に用い、その Lower rim の水酸基のジエチルホスホリル化を検討した(Scheme 4-1)。ジエチルホスホリル化は、第 3 章で TC4A に施したのと同じ方法 (K_2CO_3 存在下でクロロリン酸ジエチルとアセトン中で還流させる) で行い、TC6A から収率 65.8% で目的の化合物 **6** を合成できた。



Scheme 4-1. TC6A のホスホリル化によるジエチルリン酸化体 **6** の合成

4.2.2. ACR 溶液からの液-液抽出

最初に、合成した **6** を用いて、ACR 溶液から各金属イオンに対する抽出率(E%)を検討した(Fig. 4-2)。ACR 溶液は、供与頂いた自動車触媒酸浸出溶液を希釈して調製した。この ACR 溶液は pH 0.78 であり、Al、Ba、Ce、La、Pd、Pt、Rh、Y、Zr がそれぞれ 343.66、316.97、645.86、98.83、102.84、66.34、38.08、3.49、26.67 mg/L の濃度で含有されている。**6** のクロロホルム溶液(1 mmol/L)と ACR 溶液をそれぞれ 5 mL ずつ混合し、室温で 300 rpm で 24 時間振盪した。相分離させた後、水層の各金属濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析(ICP-AES)で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。

その結果、**6** は ACR 溶液から高選択的且つ高い抽出率で Zr(IV)イオンを抽出することを見出した(Fig. 4-2)。**6** は 99.35%の抽出率で ACR 溶液から Zr(IV)イオンのみを高選択的に抽出できた。また、他の金属は抽出されなかった。ジエチルリン酸基修飾 *p*-tert-ブチル TC4A (**2a**) の場合には ACR 溶液から Pd を主に抽出したが Zr は 18.6%しか抽出されなかった。驚くべきことに環が拡大した TC6A では Pd は全く抽出されず、Zr のみが選択的に抽出された。

現段階では、全くの推察に留まるが、*tert*-ブチル基が存在する **2a** がある程度 Zr の選択抽出能を持つことから類推すると、*tert*-ブチル基が Zr 抽出に何らかの寄与があることが予想される。これに加えて、TC6A の環のサイズが効果的に働くことによって Zr に対しての親和性及び選択性が向上したと推察される。

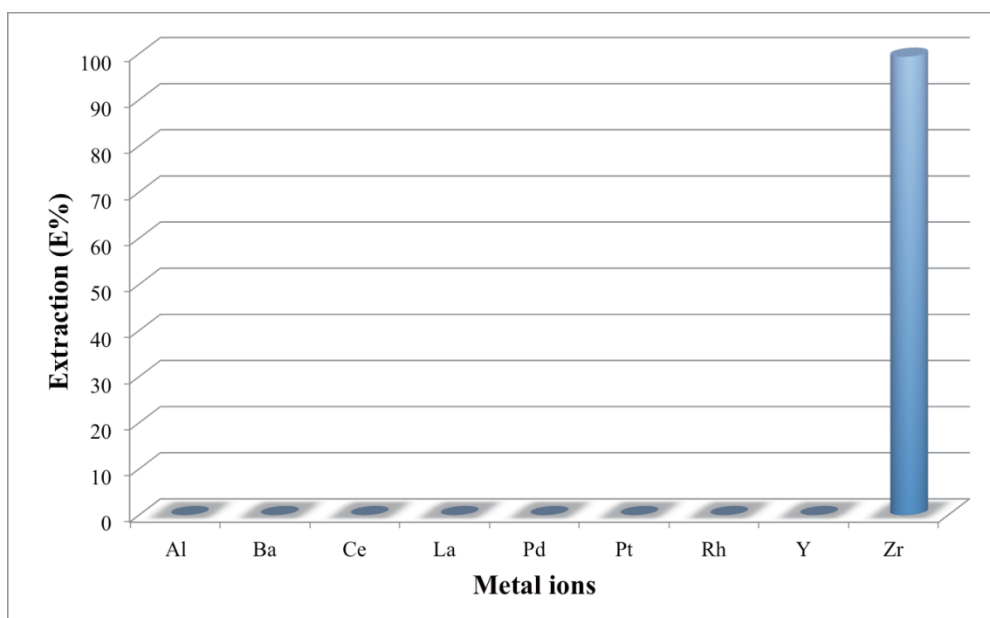


Fig. 4-2. **6** による ACR 溶液からの各金属イオンに対する抽出率(E%)。pH: 0.78, [extractant] = 1.0 mmol/L

4.2.3. モデル溶液からの液-液抽出

リン酸化 TC6A 誘導体 **6** の Zr(IV)イオン以外の金属イオンの抽出能を精査すべく、Zr を除いた残りの 8 つの金属イオンが含まれた ACR のモデル溶液からの金属イオン抽出の可否を調べた(Fig. 4-3)。モデル溶液に含有される金属は Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Y であり、それぞれ 41.13, 36.39, 40.80, 40.73, 41.35, 40.93, 39.12, 37.22 mg/L の濃度であった。同組成で液性が pH 0, 1, 2, 3 の 4 種類の溶液を準備した。**6** のクロロホルム溶液(1 mmol/L)とモデル溶液をそれぞれ 5 mL ずつ混合し、室温で 300 rpm で 24 時間振盪した。相分離させた後、水層の各金属濃度を ICP-AES で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。

6 は pH 3 で Pd(II)イオンを 99.98%抽出し、他の金属は 10%以下の抽出率となった。Zr(IV)イオンの非存在下では Pd(II)イオンに対して選択性があることが確認され、リン酸化 TC4A 誘導体 **2a** と **2b** と同様に、pH 3 で最大の抽出率を示した。また、これより酸性な条件では Pd(II)イオンの抽出率が低下した。

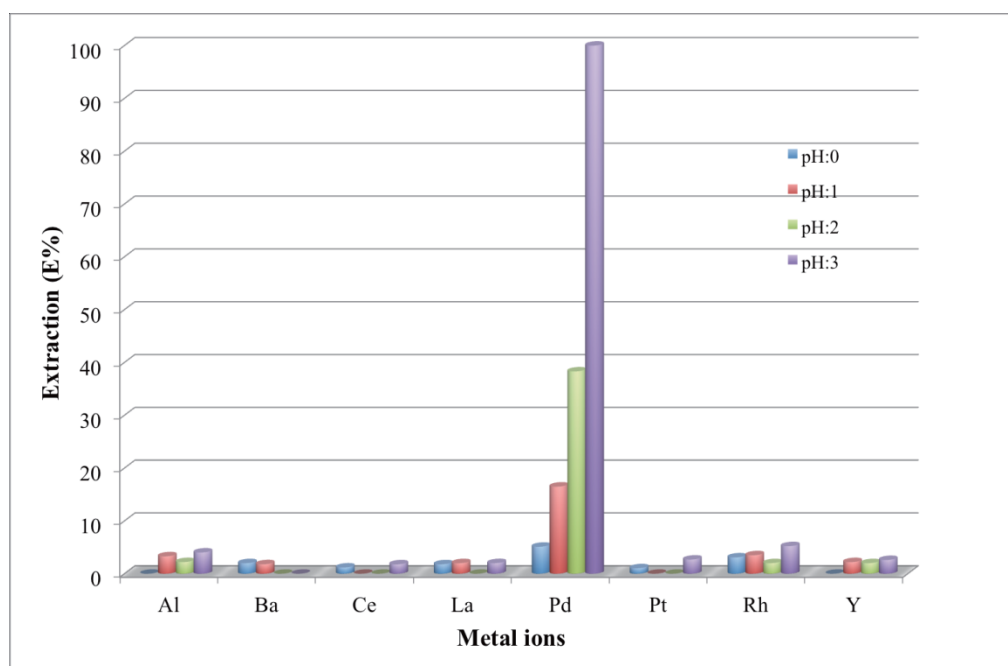


Fig. 4-3. **6** によるモデル溶液からの Pd(II)イオンの選択的抽出。[extractant] = 1.0 mmol/L

4.2.4. Pd(II)イオンの液-液抽出

4.2.4.1. 抽出剤の濃度の影響

次に、単独で存在する Pd(II)イオンを水相から抽出する際の、抽出率(E%)に対する抽出剤 **6** の濃度の影響を調査した(Fig. 4-4)。塩酸で pH 3 に調製した Pd(II)Cl₂ の溶液(1 mmol/L)に、0.2–2.0 mmol/L に調製した **6** のクロロホルム溶液をそれぞれ 5 mL ずつ混合し、室温で 300 rpm で 24 時間振盪した。相分離させた後、水層の Pd(II)濃度を ICP-AES で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。その結果、抽出率は抽出剤 **6** の濃度が上昇するにつれて上昇し、**6** の濃度が 2.0 mmol/L の時に 100%の抽出率を示した。

この結果は、Pd(II)イオンと **6** が 1 対 2 で錯形成する可能性を示唆するものであり、TC4A 誘導体 **2a** と **2b** が Pd(II)イオンと 1 対 1 で錯形成する性質を示すのと異なることは、興味深い。

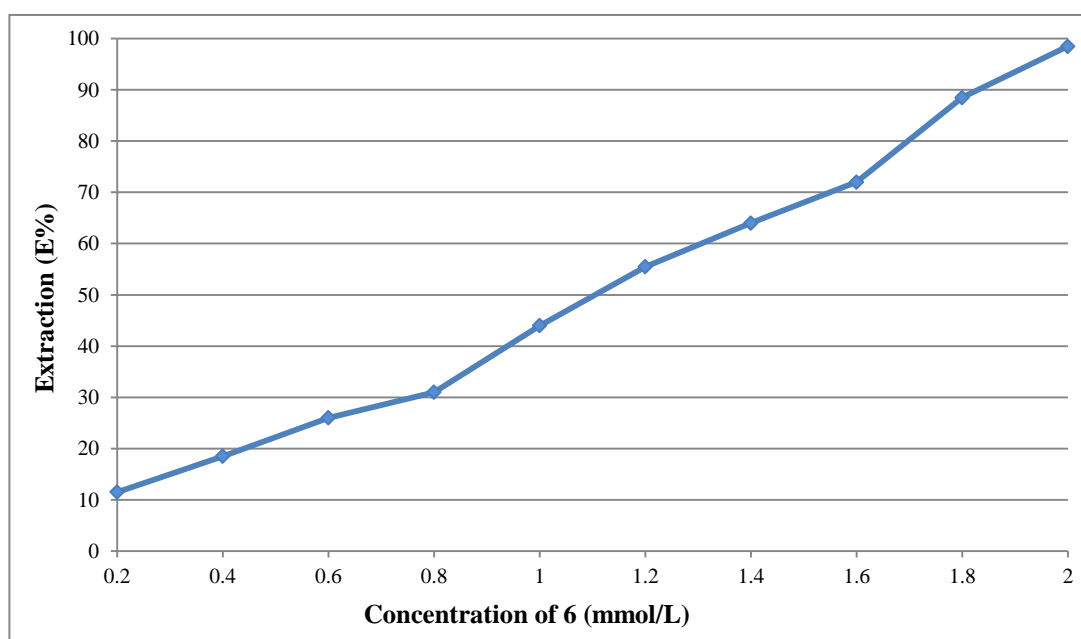


Fig. 4-4. Pd(II)抽出における **6** の濃度の影響。[Pd(II)]: 1.0 mmol/L, Time: 24 h, pH: 3

4.2.4.2. 錯形成比の検討

続いて、さらに **6** と Pd(II)イオンの錯形成比を調査するため、Job プロット法により検討した。**6** のクロロホルム溶液(1.0 mmol/L)と同濃度の Pd(II)Cl₂ の塩酸溶液(1 mmol/L, pH = 3)を異なる比率で混合させた。混合溶液を室温で 300 rpm で 24 時間振盪させ、有機相のみを取り出して UV-Vis 吸収スペクトルを測定した。**6** と PdCl₂ のモル濃度の和に対する **6** のモル濃度比(モル比)を横軸にとり、吸光度を縦軸としてプロットした結果を Fig. 4-5 に示す。吸光度は **6** のモル比が 0.66 の時に最大となった。これは、前節の結果と一致して、**6** 分子と Pd(II)イオンが 2 対 1 の比率で錯形成することを示している。

現段階では、錯体構造の情報がないため、錯体の単結晶化による X 線構造解析や NMR などの溶液中の構造情報を得る工夫を通じて、**6** 分子と Pd(II)イオンの相互作用を解明することが今後の課題である。

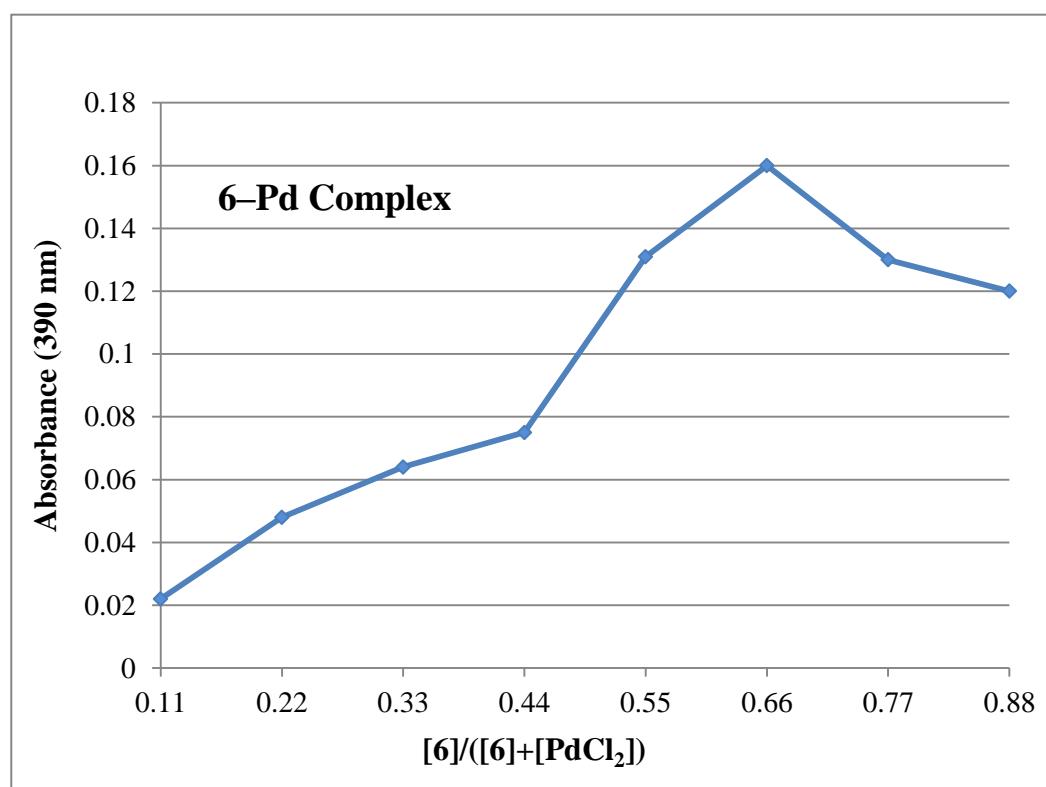


Fig. 4-5. **6** による Pd(II)の抽出についての Job プロット

4.2.5. Zr(IV)イオンの液-液抽出

4.2.5.1. 塩酸濃度の影響

次に、単独で存在する Zr(IV)イオンのリン酸化 TC6A 誘導体 **6** による抽出の際の塩酸濃度の影響を検討した(Fig. 4-6)。8 mol/L から 0.001 mol/L までの数種の濃度範囲の HCl を含む溶液として 1.0 mmol/L の ZrCl_4 水溶液を作成し、**6** のクロロホルム溶液(1.0 mmol/L)と混合して、これまでと同様に、室温で 300 rpm で 24 時間振盪した。相分離させた後、水層の Pd(II)濃度を ICP-AES で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。その結果、**6** の抽出能は塩酸濃度に強く依存することが判明した。十分な抽出率は低い塩酸濃度で観察され、0.001 M HCl で抽出率が 100%に達した。一方、塩酸濃度が高いと、抽出率が低下した。Zr(IV)イオンに対して高い親和性を持つ有機リン酸抽出剤では、Zr(IV)イオンの抽出は低濃度の HCl で十分な抽出が可能であることが知られている⁷。高濃度の HCl 存在下では Zr(IV)イオンは Cl^- と錯形成するため抽出が困難となるが、低濃度の場合は Zr(IV)イオンの配位圏が空くため抽出剤と錯形成しやすくなると推察される。

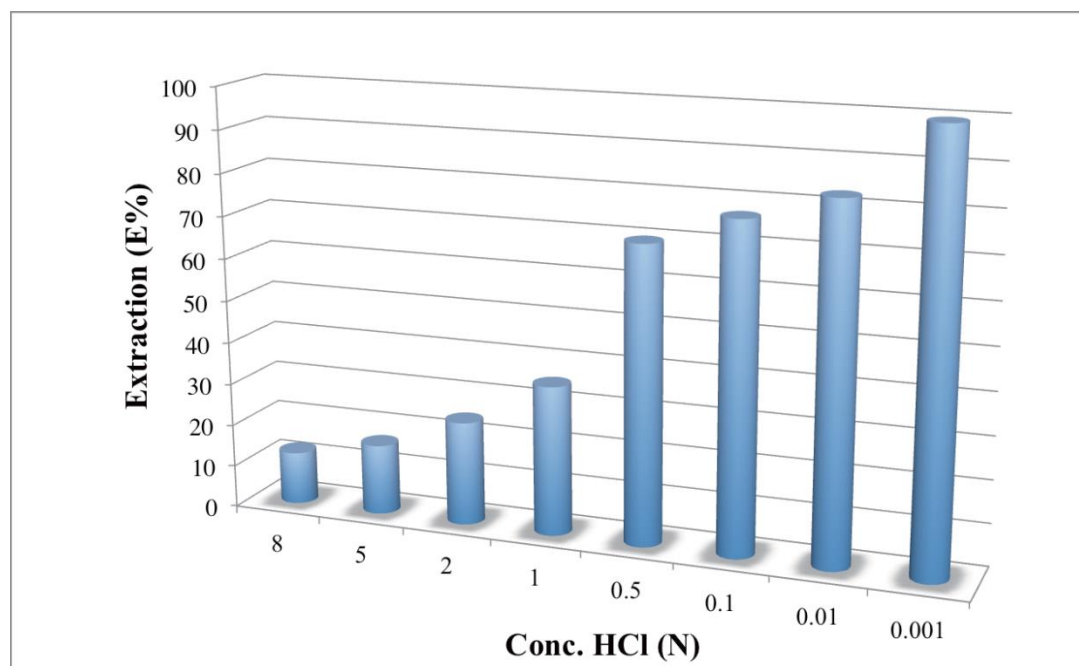


Fig. 4-6. **6** による Zr 抽出における塩酸濃度の影響。[extractant]: 1.0 mmol/L, [Zr]: 1.0 mmol/L, Time: 24 h.

4.2.5.2. 振盪時間の影響

続いて、**6** の抽出率(E%)に対する、抽出時の振盪時間の影響を検討した。**6** のクロロホルム溶液(1.0 mmol/L)と同濃度の Zr(IV)Cl₄ の塩酸溶液(1.0 mmol/L, pH = 3)をそれぞれ同量混合し、室温で 300 rpm で振盪時間を 1 時間から 42 時間まで変化させた(Fig. 4-7)。相分離させた後、水層の Zr(IV)イオン濃度を ICP-AES で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。その結果、抽出率は振盪時間に強く影響された。振盪時間を延ばすと抽出率が上昇し、24 時間で 95%を越える抽出率を示した。以上より、**6** を用いた Zr(IV)イオンの抽出の際は、少なくとも 24 時間の振盪時間を要することが判った。

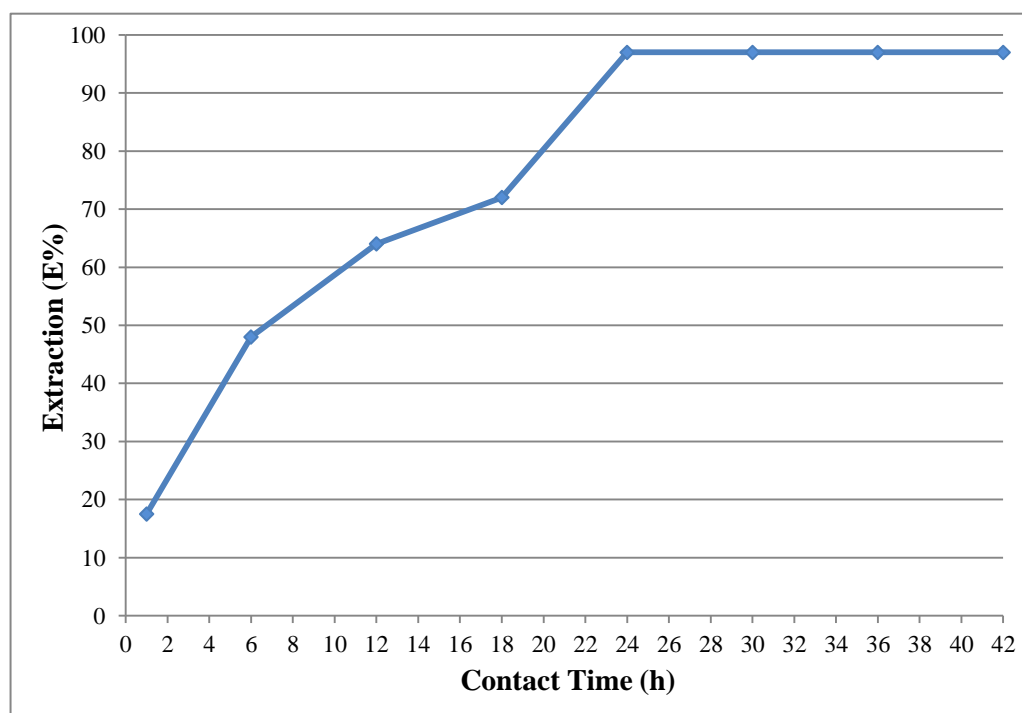


Fig. 4-7. **6** による Zr(IV)イオン抽出における振盪時間の影響。[extractant] = 1.0 mmol/L, [Zr(IV)Cl₄] = 1.0 mmol/L in 0.001 mol/L HCl.

4.2.5.3. 抽出剤の濃度の影響

次に、単独で存在する Zr(IV)イオンを水相から抽出する際の、抽出率(E%)に対する抽出剤 **6** の濃度の影響を調査した(Fig. 4-8)。塩酸で pH 3 に調製した Zr(IV)Cl₄ の溶液(1.0 mmol/L)に、0.2–1.0 mmol/L に調製した **6** のクロロホルム溶液をそれぞれ 5 mL ずつ混合し、室温で 300 rpm で 24 時間振盪した。相分離させた後、水層の Zr(IV)イオン濃度を ICP-AES で測定し、計算により有機層中への抽出率を求めた。その結果、抽出率は抽出剤 **6** の濃度が上昇するにつれて上昇し、**6** の濃度が 1.0 mmol/L の時に 100% の抽出率を示した。

この結果は、Zr(IV)イオンと **6** が 1 対 1 で錯形成する可能性を示唆するものであり、先に示した Pd(II)イオンと **6** が 1 対 2 で錯形成する事実と異なる結果であり、大変興味深い。

しかし、現段階では Pd(II)と同様に Zr(IV)イオンと **6** の錯体構造の情報がないため、錯体の単結晶化による X 線構造解析や NMR などの溶液中の構造解析を通じて、**6** 分子と Zr(IV)イオンの相互作用を解明することが今後の課題である。

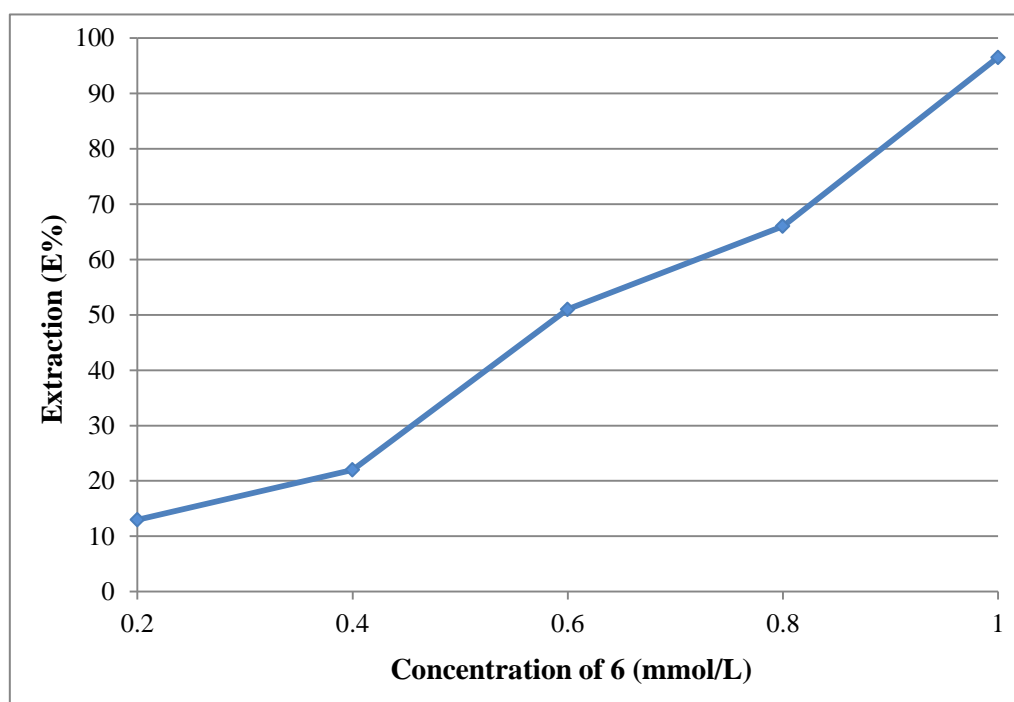


Fig. 4-8. Zr(IV)抽出における **6** の濃度の影響。[Zr(IV)Cl₄]: 1.0 mmol/L in 0.001 mol/L HCl, Time: 24 h.

4.3. まとめ

筆者は第3章で合成した抽出剤より環のサイズが拡大した TC6A を用い、Lower rim リン酸エステル修飾 TC6A 誘導体 **6** を合成した。そして、**6** のレアメタルイオンに対する金属選択的抽出能について、自動車排ガス処理触媒の酸浸出溶液(ACR 溶液)を用いて調査した。

6 は、*p-tert*-ブチルチアカリックス[6]アレーンを出発物として、収率 65.8% で得られた。**6** の抽出剤としての機能評価においては、Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Zr, Y の9つの金属が含まれた ACR 溶液を用いて、**6** の含まれるクロロホルム相との液-液抽出能を調査した。その結果、**6** は Zr(IV)イオンに対して高い選択性と抽出率を示し、E% = 99.35% に達した。

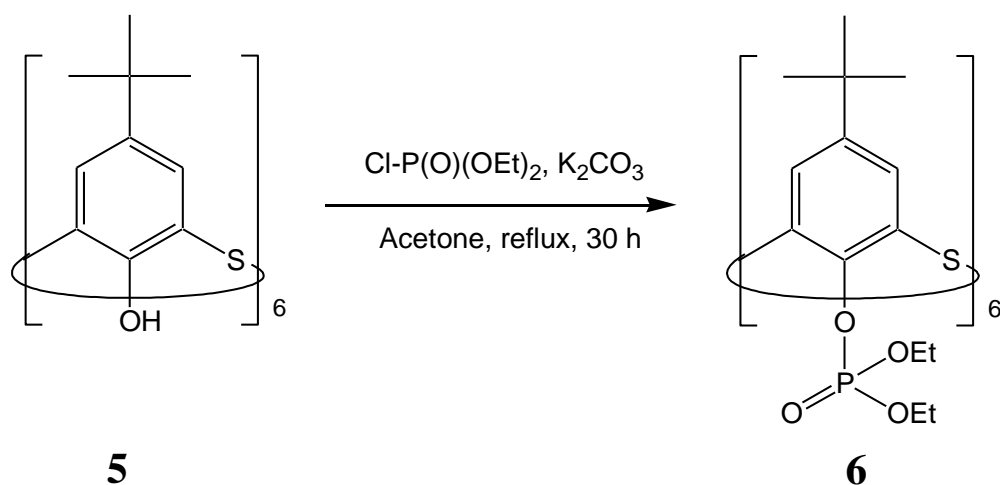
また、第3章の結果から類推して、**6** もチアカリックス[4]アレーンの際と同様に、Pd(II)に対する抽出能を有していると考えられた。そこで、Zr を除いた8つの金属イオンが含まれた ACR 溶液のモデル溶液を用いて検討したところ、**6** は pH 3 で Pd(II)イオンを 99.98% 抽出し、他の金属は 10% 以下の抽出率であった。従って、**6** は ACR 溶液においては Zr(IV)イオンに対して、Zr(IV)イオン非存在下のモデル溶液では Pd(II)イオンに対して高い選択性があることが明らかとなった。

さらに、抽出条件を最適化するため Pd(II)イオンまたは Zr(IV)イオンの単一溶液を用いて条件を精査した。Pd(II)イオン溶液を用いた検討では、抽出剤 **6** の濃度が 2 mmol/L の時に抽出率が 100% に達した。錯形成比の検討では、抽出剤と Pd(II)イオンが 2 対 1 で錯形成していることが示唆された。Zr(IV)イオン溶液を用いた検討では、HCl 濃度が 0.001 mol/L で抽出率が 100% に達したが、HCl 濃度が増加すると抽出率は減少した。液-液抽出時の振盪時間については 24 時間以上振盪させることで 100% 抽出を達成した。また、Zr(IV)イオン 1 mmol/L の水溶液を同量の **6** のクロロホルム溶液で抽出する際に、**6** が 1 mmol/L であるときに抽出率が 100% に達し、抽出剤と Zr(IV)イオンが 1 対 1 で錯形成する可能性が示唆された。

4.4. 参考文献

1. a) T. Kajiwara, N. Kon, S. Yokozawa, T. Ito, N. Iki, S. Miyano, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 11274. b) K. Endo, Y. Kondo, Y. Aoyama, F. Hamada, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, *44*, 1355.
2. a) M. Yamada, M. R. Gandhi, Y. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada, *Sepa. Sci. Tech.*, **2015**, *50*, 1964. b) M. Ulzii, K. U. M. Rao, M. Yamada, F. Hamada, *Heterocycles*, **2014**, *89*, 2554. c) M. R. Gandhi, M. Yamada, Y. Kondo, R. Sato, F. Hamada, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 2559.
3. a) S. Itoh, C. Li, M. Yamada, M. Akama, Y. Shimakawa, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2010**, *17*, 211. b) M. Yamada, A. Shibayama, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2007**, *15*, 13.
4. a) H. Narita, M. Tanaka, *J. MMIJ*, **2011**, *127*, 175. b) F. L. Bernardis, R. A. Grant, C. D. Sherrington, *React. Funct. Polym.*, **2005**, *65*, 205. c) J. Shibata, A. Okuda, *MMIJ (Shigen-to-Sozai)*, **2002**, *118*, 1. d) R. I. Edwards, W. A. M. te Riele, G. J. Bernfield, *Gmelin Handbook on Inorganic Chemistry*, ed. by G. J. K. Acres, **1986**, *Vol. A1*, Springer, Berlin, pp. 1-23.
5. M. Yamada, A. Shibayama, Y. Kondo, F. Hamada, *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.*, **2007**, *15*, 13.
6. Y. Kondo, A. Shibayama, F. Hamada, M. Yamada, M. Akama, T. Imai, U. S. Patent 2010/0129277 A1, **2010**.
7. a) L. Y. Wang, H. Y. Lee, M. S. Lee, *Mater. Trans.*, **2013**, *54*, 1460. b) M. Taghizadeh, M. Ghandai, E. Zolfonoum, *J. Nucl. Mater.*, **2011**, *412*, 334. c) S. Biswas, S. Basu, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1999**, *242*, 253.
8. S. Harjanto, Y. Cao, A. Shibayama, I. Naitoh, T. Nanami, K. Kasahara, Y. Okumura, K. Liu, T. Fujita, *Mater. Trans.*, **2006**, *47*, 129.

4.5 実験の部

4.5.1. TC6A ジエチルリン酸化体 **6** の合成

Scheme 4-1. TC6A ジエチルリン酸化体の合成

アセトン(20 mL)中に懸濁させた **5** (0.0005 mol)に K_2CO_3 (0.0075 mol)を加え、10 mL のアセトンに加えたクロロリン酸ジエチル(0.012 mol)を滴下した。混合物を 30 時間還流させ、反応の進行は薄層クロマトグラフィー(TLC)により追跡した。反応後、室温まで放冷し、減圧下で溶媒を除いた。生成物を CHCl_3 に加え、1.0 mol/L HCl で洗浄した。その後、溶媒を減圧下で除き、粗生成物を得た。再結晶(ヘキサン : CHCl_3 = 3 : 1)にて精製を行い、**6** を得た。

6:

収率 : 65.8%; $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): 7.51 (s, 1H, Ar), 6.65 (s, 1H, Ar), 4.39-4.36 (m, 4H, $\text{P(O)CH}_2\text{CH}_3$), 1.41-1.24 (m, 15H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): 155.26, 148.64, 135.25, 120.38, 64.87 ($\text{CH}_2\text{-P(O)}$), 34.22 ($\text{C(CH}_3)_3$), 31.28 ($\text{C(CH}_3)_3$), 16.20 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-P(O)}$); $^{31}\text{P NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): -5.41; FT-IR: 1272.98 (P=O); MALDI-TOF MS: 1896.98 (M^+), 1918.94 (M+Na). Anal. Calcd for $\text{C}_{84}\text{H}_{126}\text{O}_{24}\text{P}_6\text{S}_6$ (%): C, 53.15; H, 6.69. Found: C, 52.64; H, 6.36.

4.5.2. ACR 溶液からの液-液抽出

4.5.2.1. ACR 溶液の調製

本研究で用いた自動車の排ガス処理触媒の酸浸出溶液(ACR 溶液)⁸は Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Zr, Y の 9 つの金属イオンが含まれている。この溶液を抽出実験に用いるため蒸留水で 10 倍に希釈した。pH は 0.78 となった。各金属濃度は誘導結合プラズマ発光分光分析法 (Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy : ICP-AES)で測定した(Table 4-1)。

Table 4-1. 抽出実験前に調製した ACR 溶液の各金属イオン濃度

Metal ions	Al	Ba	Ce	La	Pd	Pt	Rh	Y	Zr
Concentration of metal ions [M] _{aq} mg/L	343.66	316.97	645.86	98.83	102.84	66.34	38.08	3.49	26.67

4.5.2.2. ACR 溶液からの抽出実験

50 mL 遠沈管に 6 の 1.0 mmol/L の CHCl₃ 溶液(5 mL)と、上記の ACR 溶液(5 mL)を入れた。この混合液を室温にて 300 rpm で 24 時間振盪させた。振盪後、遠心分離して水相中に残る金属イオンの濃度([M]_{aq})を ICP-AES で測定した。

抽出率は以下の式によって計算した。

$$E\% = (C1 - C2)/C1 \times 100$$

C1, C2 はそれぞれ水相中の抽出前と抽出後の金属イオン濃度を示す。

4.5.3. Zr イオンを含まないモデル溶液からの液-液抽出

4.5.3.1. Zr イオンを含まないモデル溶液の調製

Zr イオンを含まないモデル溶液には、Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Y の 8 つの金属イオンを含むよう調製した。各金属濃度は ICP-AES で測定した(Table 4-2)。また、飽和 NaOH 水溶液を用いて液性を調整して、pH 0, 1, 2, 3 のモデル溶液を調製した。

Table 4-2. 抽出実験前に調製したモデル溶液の各金属イオン濃度

Metal ions	Al	Ba	Ce	La	Pd	Pt	Rh	Y
Concentration of metal ions [M] _{aq} mg/L	41.13	36.39	40.80	40.73	41.35	40.93	39.12	37.22

4.5.3.2. モデル溶液からの抽出実験

50 mL 遠沈管に 6 の 1.0 mmol/L の CHCl₃ 溶液(5 mL)と、上記のモデル溶液(5 mL)を入れた。この混合液を室温にて 300 rpm で 24 時間振盪させた。振盪後、遠心分離して水相中に残る金属イオンの濃度([M]_{aq})を ICP-AES で測定した。

抽出率は以下の式によって計算した。

$$E\% = (C1 - C2)/C1 \times 100$$

C1, C2 はそれぞれ水相中の抽出前と抽出後の金属イオン濃度を示す。

4.5.4. Pd(II)イオン及び Zr(IV)イオンの液-液抽出

液-液抽出実験では、6 の 1.0 mmol/L の CHCl_3 溶液(5 mL)と、HCl を含有した PdCl_2 または ZrCl_4 の 1.0 mmol/L 水溶液(5 mL)をそれぞれ有機相と水相として用いた。水相の HCl 含有量は実験に応じて変化させた。有機相と水相のそれぞれの溶液を 50 mL の遠沈管に入れ、室温にて 300 rpm で所定の時間振盪させた。振盪後、遠心分離して水相中に残る金属イオンの濃度($[\text{M}]_{\text{aq}}$)を ICP-AES で測定した。

抽出率は以下の式によって計算した。

$$E\% = (C1 - C2)/C1 \times 100$$

C1, C2 はそれぞれ水相中の抽出前と抽出後の金属イオン濃度を示す。

第 5 章

結論

5. 結論

これまで大環状チアカリックス[n]アレーン(TCnA)の合成には、原料の *p*-tert-ブチルフェノールから 2 量体またはオリゴマー中間体を調製後、これを単離した後に環化する方法が採用されてきた。低収率と操作の煩雑さからより効率的な合成法が求められてきた。第 2 章では、大環状 TCnA を原料から one-pot で合成する手法を記した。原料の *p*-tert-ブチルフェノールから高分子量オリゴマーを系中で発生させる First step とオリゴマーを環化させる Second step を one-pot で進める方法である。

First step における高分子量のオリゴマーを合成する実験では、まず原料の *p*-tert-ブチルフェノールをジフェニルエーテルに混合し、100 °C に加熱して溶解後、硫黄 (1.3 equiv) と NaOH (0.02 equiv) を加えて、130 °C に昇温して 2 時間反応させた後、さらに 180 °C に昇温する条件を検討した。180 °C に昇温後 8 時間では 9 量体まで形成され、12 時間まで反応させると最長のオリゴマーとして 10 量体を含む混合物が形成されることが確認できた。さらに 24 時間まで反応させると、オリゴマーの長さの変化は確認できなかったが、各オリゴマーの存在比が増加することが明らかとなった。以上より、高分子量のオリゴマーは形成されるまでに時間を要するため、First step での反応時間は高分子量のオリゴマーがより多量に生成する 24 時間が最適であると判断された。

次に、Second step においてオリゴマーを環化させる際の最適条件を検討した。Second step の反応は First step と同じ容器中で継続させた。即ち、First step の 180 °C の反応終了後、100 °C 近くまで放冷し、硫黄 (原料の *p*-tert-ブチルフェノールに対して 0.78 (equiv) と NaOH (同 0.5 equiv) を加えた後、230 °C に昇温する条件を検討した。その結果、Second step の 230 °C での反応時間が 5 時間の条件では TC6A が良好な収率で得られ、24 時間反応させる条件では TC8A が収率良く得られることが判った。これにより、最適条件下では 30 g の *p*-tert-ブチルフェノールから TC6A が 6.5 g の得られ、TC8A が 1.6 g, TC4A が 27.8 g 得られた。

チアカリックスアレーン合成における、高分子量オリゴマーの環化においては、大環状 TCnA の生成比率が経時的に変化することが判った。しかし、一旦生成した大環状 TCnA が、反応時間を延ばすと収率が減少に転じる現象も観測された。特に TC6A は早い段階で減少することが明らかとなった。大環状 TCnA の性質を理解する上で、筆者はこの大環状 TCnA の減少する現象を解明しようと考えた。TCnA の加熱実験により、TCnA は架橋部位の硫黄原子と炭素原子の間の結合が切断され、再構築の後に TC4A とオリゴマーに変換される事が明らかとなった。TC6A は 230 °C で加熱すると 2 時間後では多少分解している程度だったが、加熱後 24 時間では完全に分解されて、最終的に TC4A が低収率で得られた。TC8A は加熱後 2 時間で既に大部分分解しており、生成したオリゴマーにおいても 24 時間まで加熱すると 4 量体を超えるオリゴマーは存在量が減っていた。この場合も最終的に TC4A が低収率で得られた。しかし、TC4A は 24 時間加熱しても大きな変化は見られず、ほとんど分解していなかった。ここで実施した中性条件下の加熱条件では、分解のし易さは環のサイズに比例して、環が大きくなると分解し易くなる

傾向が見られた。また、TC4A の回収率から考慮した分解量においても同様に、TC8A が最も TC4A の回収率が低く、従って分解量が多く、TC4A が最も回収率が高く、即ち分解量が少ないことが判明した。

上記のように、本研究により、従来法と比べてより簡便で高効率に大環状 *p*-tert ブチルチアカリックス [n]アレーンを得る方法の開発に成功した。

第 3 章では、筆者は 2 種類の Lower rim リン酸エステル修飾 TC4A 誘導体 **2a** および **2b** を合成し、それらの単結晶 X 線結晶構造解析により目的化合物であることを確定させた。更に、**2a** と **2b** におけるレアメタルイオンに対しての金属選択的抽出能について、自動車排ガス処理触媒の酸浸出溶液(ACR 溶液)を用いて調査した。**2a** および **2b** はそれぞれ、*p*-tert-ブチル TC4A と *de*-tert ブチル TC4A を出発物として収率 88.4% 及び 74.4% で得られた。**2a** と **2b** の単結晶 X 線結晶構造解析では、pinched cone 型の構造であることが明らかとなった。結晶中の **2a** と **2b** には、ともに架橋部位の硫黄原子とホスホリル酸素間の分子内 S---O 相互作用や、ホスホリル酸素とメチレン水素間またはベンゼン水素との分子間 H---O 相互作用(水素結合)が部分的に存在し、結晶構造を安定化していることが示唆された。

2a と **2b** の抽出剤としての機能評価においては、Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Zr, Y の 9 つの金属が含まれた ACR 溶液を用いて、**2a** または **2b** の含まれるクロロホルム相との液-液抽出能を調査した。その結果、**2a** と **2b** ともに Pd(II)イオンに対して高い選択性と抽出率を示し、**2a** が 87.6%、**2b** が 83.2% の抽出率に達した。また、抽出条件を最適化するため Pd(II)イオン単一溶液を用いて条件を精査した。抽出時の Pd(II)イオン水溶液の pH については、**2a** と **2b** ともに pH > 3 で抽出率が 100% に達した。振盪時間の検討では両抽出剤とも 24 時間以上振盪させることで 100% 抽出できることが判明した。また、錯形成比の検討では **2a** と **2b** ともに抽出剤と Pd(II)イオンが 1 対 1 で錯形成していることが示唆された。

第 4 章では、筆者は第 3 章で合成した抽出剤より環のサイズが拡大した TC6A を使い、Lower rim リン酸エステル修飾 TC6A 誘導体 **6** を合成し、レアメタルイオンに対しての金属選択的抽出能について、ACR 溶液を用いて調査した。**6** は *p*-tert-ブチル TC6A から、収率 65.8% で得られた。抽出実験では、第 3 章と同様に Al, Ba, Ce, La, Pd, Pt, Rh, Zr, Y の 9 つの金属が含まれた ACR 溶液を用いて液-液抽出能を検討した。**6** は Zr(IV)イオンに対して高い選択性と抽出率を示し、抽出率が 99.35% に達した。また、第 3 章の TC4A 誘導体の結果から類推して、Pd(II)イオンに対しての抽出能も有すると考え、Zr(IV)イオンを除いた 8 つの金属イオンが含まれた ACR 溶液のモデルを用いて検討した。その結果、**6** は pH 3 で Pd(II)イオンを 99.98% 抽出し、他の金属は 10% 以下の抽出率であった。したがって、**6** は Zr(IV)イオンに対して高い選択的抽出能を持つ一方で、Zr(IV)イオン非存在下では Pd(II)イオンに対して選択的抽出能を示すことが判った。**6** がこのような拮抗した選択的金属イオン抽出能を持つことは興味深い。また、**6** の抽出条件を最適化するため Pd(II)イオン及び Zr(IV)イオン単一溶液を用いて条件を精査した。Pd(II)イオン溶液を用いた検討では、抽出剤 **6** の濃度が 2 mmol/L の時に抽出率が 100% に達した。錯形成比の検討では、抽出剤と Pd(II)イオンが 2 対 1 で錯形成していることが示唆された。Zr(IV)イオン溶液を用いた検討では、HCl 濃度が 0.001 mol/L で抽出率が 100% に達したが、HCl 濃度が増加すると抽出率は減少した。液-液抽出時

の振盪時間については24時間以上振盪させることで100%抽出を達成した。また、Zr(IV)イオン1 mmol/Lの水溶液を同量の**6**のクロロホルム溶液で抽出する際に、**6**が1 mmol/Lであるときに抽出率が100%に達し、抽出剤とZr(IV)イオンが1対1で錯形成する可能性が示唆された。

本博士論文研究では、既存の手法に比べ、より高効率でTCnAsを合成する手法を開発することに成功した。また、TC4/6As誘導体を基本骨格として、ジエチルリン酸基で修飾した新規金属抽出剤は、高選択的、高効率でPdまたはZrを抽出できることを明らかにした。これらの結果は、リサイクル資源からのPGMの再利用における新たな手法として応用されることが期待できる。

謝辞

本研究を行うにあたり数多くの御指導、御鞭撻を頂きました藤原憲秀教授、数々の有益な助言を頂きました秋葉宇一 准教授、近藤良彦 講師、丁寧かつ熱心なご指導を賜りました山田学 助教に深く感謝申し上げます。

また、実験手法等、様々なご指導頂いた博士研究員 **Muniyappan Rajiv Gandhi** 氏、**Kunda Uma Maheswara Rao** 氏、**Kannan Senthil** 氏に深く感謝し、そして当研究室で共に学び、研究した皆々様、諸先生方に心より感謝申し上げます

木室 岳