

カリックス[4]アレーン-1,3-ジホスホン酸アンモニウム塩の結晶による Yb³⁺の選択的抽出

(東北大院工) ○大澤 眞由・隅田 佐保子・加藤 豊・諸橋 直弥・服部 徹太郎
 Selective extraction of Yb³⁺ with the crystal of an ammonium salt of calix[4]arene-1,3-diphosphonic acid (*Graduate School of Engineering, Tohoku University*) ○Mayu Osawa, Sahoko Sumida, Yutaka Kato, Naoya Morohashi, Tetsutaro Hattori

The demand for high-purity rare-earth metals is ever increasing owing to their wide applications, such as manufacturing superconductors, optoelectronic materials, catalysts, and so on. At their metal separation and purification stages, solvent extraction is generally used. To reduce environmental loading, it is desired that metal ions can be directly and selectively captured from water with solid extractants. We previously reported that calix[4]arene-1,3-diphosphonic acid **1** selectively extracts heavy rare-earth metal ions in solvent extraction.¹ In this study, we examined the extraction of Yb³⁺ from water using crystals of an ammonium salt (**2**) of compound **1**. To an aqueous HCl containing metal ions (1 molar equiv each to **2**) were added crystals of compound **2** and the suspension was stirred at a fixed temperature. Extraction % (*E*%) was calculated as the decreasing of the metal concentration in the aqueous phase. In a competitive experiment, the crystals of **2** selectively captured Yb³⁺ over Eu³⁺ and La³⁺ at 60 °C (Fig. 1). The extraction rate and selectivity were superior to those at 30 °C, indicating that the selectivity toward Yb³⁺ is originated from the thermodynamic stability of Yb³⁺ complexes in the crystals.

Keywords : Calixarene; Phosphonic acid; Extraction; Yb

高純度の希土類金属の需要は、超伝導体、光電子材料、触媒など用途が多岐にわたるため増加し続けている。希土類イオンの分離精製では一般的に溶媒抽出法が広く用いられている。環境負荷を低減するためには、固体抽出剤を用いて水中から直接かつ高選択的に分離できることが望ましい。当研究室ではカリックス[4]アレーン-1,3-ジホスホン酸 **1** が溶媒抽出において重希土類金属イオンに選択性を示すことを見出している¹⁾。本研究では、**1** のアンモニウム塩 **2** の結晶を用いた水中からの Yb³⁺の選択的抽出を検討した。金属イオン(**2** に対して 1 当量)を含む塩酸水溶液に **2** の結晶を添加し、懸濁液を一定の温度で攪拌した。水相の金属イオン減少率として抽出率 *E*% を算出した。競争的抽出において、60 °C で Eu³⁺, La³⁺ に対し Yb³⁺ を選択的に捕捉した(Fig. 1)。抽出速度、選択性ともに 30 °C より優れており、Yb³⁺ に対する選択性は結晶中における Yb³⁺錯体の熱力学的安定性に起因することを示唆している。

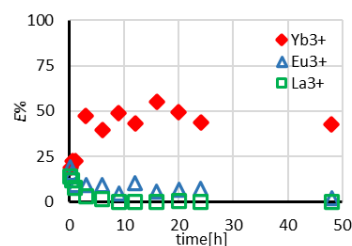
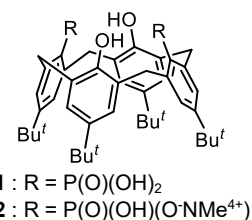


Figure 1 Time course of the change in *E*% for the extraction of Yb³⁺, Eu³⁺, and La³⁺ with crystals of **2**.
 Aq phase : 0.01 M HCl aq. (2 mL), metal ions (6.0 μmol each)
 Solid phase : **2** (6.0 μmol).

1) N. Morohashi, T. Hayashi, Y. Nakamura, T. Kobayashi, S. Tanaka, T. Hattori, *Chem. Lett.*, **2012**, 41, 1520.