

9809 計算機化学を駆使した海水中の有価金属を選択的に抽出する 新しい包接試薬の開発

助成研究者：後藤 雅宏 (九州大学大学院 工学研究科)

共同研究者：久保田 富生子 (九州大学大学院 工学研究科)

上江州 一也 (九州大学大学院 工学研究科)

【緒言】 海水中の金属イオンに対して 高い抽出能と分離性能を有する新しい試薬の開発が望まれている。本研究では、金属イオンのサイズを識別して、特定のイオンを選択的に検出することが可能な包接化合物に注目した。具体的には、フェノールユニット数の異なるカリックスアレーンを合成し、種々のイオンに対する抽出分離特性を検討した。さらに、コンピュータモデリングを利用して抽出挙動の考察を行ったので報告する。

【実験】 種々のカリックスアレーンカルボン酸誘導体¹⁾を合成し用いた。pH調整は各種金属を所定量含んだ硝酸およびトリス水溶液を用いて行った。本水溶液および各種抽出剤を所定量含んだトルエン溶液の等量を接触振盪させることにより抽出平衡実験を行った。平衡後水相を採取し、金属濃度をICP発光分析法により定量した。カリックスアレーンに関するコンピュータモデリングは、Compaq Digital Personal Workstation 300i+ 上で、分子力学的的手法 (Hyper ChemのMM⁺力場)を用いて行った²⁾。

【結果および考察】

図1に環員数の異なるカリックスアレーン化合物を用いて、アルカリ金属イオンを抽出した結果を示した。環構造をとらないモノマー体を用いた場合、いずれのアルカリ金属イオンも全く抽出されなかった。一方、環構造を有するカリックスアレーンを用いるとアルカリ抽出され、その抽出特性は、環員数で大きく異なった。

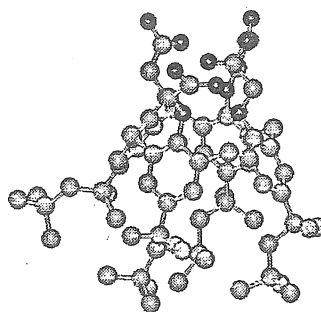
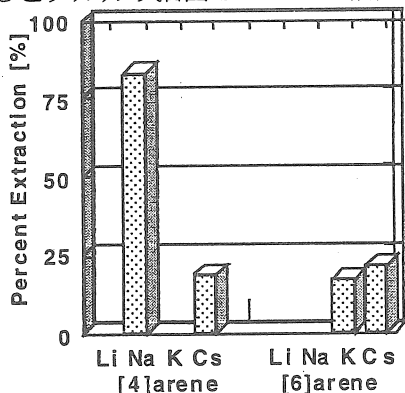


図1 カリックスアレーンのイオン選択性 図2 カリックス4アレーンの最適化構造

イオンに対する選択性は、4アレーンがナトリウム、6アレーンはセシウムに対して選択的であることがわかった。これらの抽出挙動は、カリックスの空孔径とイオンサイズがよく一致していることを示しており、包接化合物特有の結果である。図2には、コンピュータで計算したカリックス4アレーンの最安定化構造を示している。この結果より、金属イオンを取り込む包摂部位は、2オングストローム程度の空孔径を有しており、イオン半径が0.99のナトリウムイオンによく適合することがわかる。一方、リチウム、カリウムのイオン半径は、それぞれ0.59, 1.67 Åであり、空孔径に対して小さすぎるあるいは大きすぎて入り込めないものと推察される。今後は、コンピュータ計算を、実際に金属を包接したカリックス-金属錯体まで拡張し、包接化合物の抽出特性を錯体の生成エネルギーを用いて、定量的に議論したい。

【参考文献】 1) K. Ohto, M. Goto, F. Nakashio et al., *Anal. Sci.*, **11**, 893 (1995)

2) M. Goto, K. Uezu, K. Yoshizuka et al., *Sep. Sci. Technol.*, **34**(11), 1 (1999)

9809 計算機化学を駆使した海水中の有価金属を選択的に抽出する 新しい包接試薬の開発

助成研究者：後藤 雅宏 (九州大学大学院 工学研究科)
共同研究者：久保田 富生子 (九州大学大学院 工学研究科)
上江州 一也 (九州大学大学院 工学研究科)

1. 研究目的

海水は、ウランやリチウムといった有用な金属を豊富に含んだ金属資源の宝庫である。また、海洋底に存在するマンガンノジュールや熱水性鉱床は、コバルトやニッケルをはじめ金や銀などの貴金属元素をも含んだ新資源として最近非常に注目されている。特に資源の枯渇時代を迎えた今日、また金属資源のほとんどを海外からの輸入に頼る我が国においては、このような海洋中に豊富に存在する金属資源を有効に活用することが、今後の緊急の検討課題であると考えられている。

金属イオンを効率よく分離精製する技術としては、イオン交換法や溶媒抽出法が挙げられるが、海洋資源のような大量の資源を分離対象とする場合には、大量処理が容易な溶媒抽出法が有力な分離技術の一つとなる。溶媒抽出法の分離効率に影響を及ぼす因子としては様々な因子が挙げられるが、なかでも抽出試薬は分離性能を決定づける最も重要な因子である。従来からの溶媒抽出試薬は金属イオンとキレート形成する錯形成部および水相中への溶解損失を防ぐための疎水基よりなっていた。しかしながら、1970年代に入って、金属イオンのサイズの違いを認識できるクラウンエーテル化合物が登場した。さらに、最近では金属イオンの微妙なサイズの差を高度に認識できる新しいタイプの包接試薬カリックスアレーン化合物が注目されている。そこで本研究では、金属イオンのサイズを識別して、特定のイオンを選択的に抽出することが可能な包接化合物に注目した。具体的には、フェノールユニット数の異なるカリックスアレーンを合成し、種々のイオンに対する抽出分離特性を検討した。さらに、コンピュータモデリングを利用して抽出挙動の考察ならびに新しい抽出剤開発への応用を検討した。

2. カリックスアレーンの構造とその特性

カリックスアレーンは、複数個のフェノールをホルムアルデヒドとの縮合反応により連結した環状オリゴマーである。その合成法は、1940年代にZinkeら¹⁾によって初めて報告された。その後、1970年代になって、Kammererら²⁾によって多段階合成法が確立され、少し遅れてGutsche³⁾らにより1段階合成法が報告されるに至った。な

かでも、Gutsche⁴⁾らの功績により、カリックスアレーンは比較的安価で大量に合成でき、最近では市販されるまでになった。

カリックスアレーンは、Fig.1に示されるようにクラウンエーテル類似の分子構造をとり、その分子内にゲストとして金属イオンを取り込むことができる。その特徴として、環径が制御された種々の化合物があり、置換活性なフェノール性水酸基を持つ点、さらにそのパラ位にも種々の置換基を導入することが可能である点が挙げられる。さらに、環状構造をとることによる分離性能の向上ならびにキレート効果に基づく抽出能力の向上が期待できる。

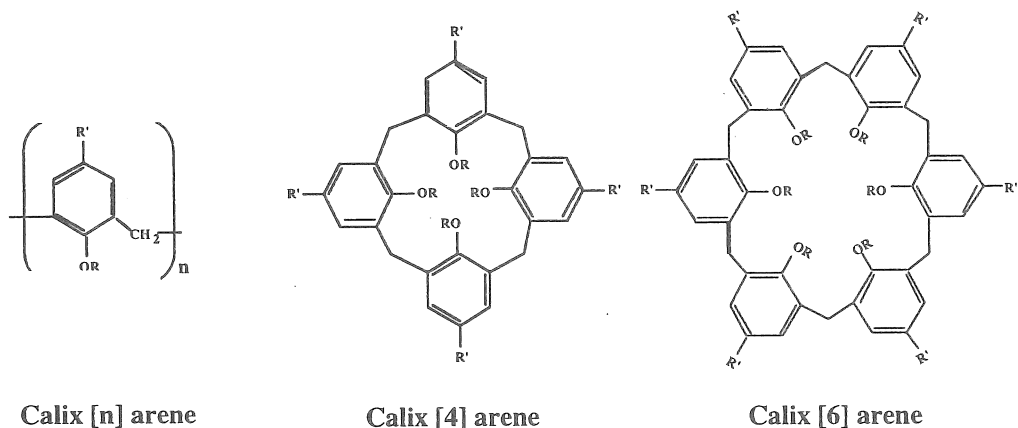


Fig. 1 Structure of typical calixarene compounds

3. 新しい包接化合物カリックスアレーンの設計と合成

3. 1 環径をいかにするか？

金属抽出試薬としてカリックスアレーンを合成する場合、まず、その環の大きさ(環径)の決定およびその制御が重要となる。つまり、その環径によってそれぞれ金属選択性が大きく異なることが予想される。例えば、アルカリ金属に対しては4量体がNa選択性を、6,8量体がCs選択性を示し、ウラニルイオンに対しては6量体が非常に大きな選択性を示すなどの報告がある。さらに、希土類金属をターゲット分子として選択した場合、希土類金属のイオン半径(73~106.1pm)が、アルカリ金属のLi(74pm)やNa(102pm)程度の大きさであることから、その抽出には4量体が適当であると予想される。

3. 2 いかなる置換基、官能基を導入すべきか？

カリックスアレーンを金属抽出試薬として用いる場合、金属ピクリン酸塩のよう

な中性分子を抽出する、いわゆる"イオン対抽出"による場合がほとんどであり、その場合、カリックスアレーンに導入されている官能基はエステルのような中性官能基であることが多い。また、それ以外ではカチオン交換反応を行う場合もあるが、未修飾のカリックスアレーンではフェノール単位より構成されているために抽出能力が低いことが予想される。カリックスアレーンは、それが有する構造のため、様々な官能基・置換基の導入が可能であり、p-位に導入する置換基の種類によって、親油性あるいは水溶性分子となり、またフェノール部位への官能基の導入により、イオノフォアレセプターとしての特性を有することが期待できる。

これらを機能性分子認識分子として利用する場合、"lower rim"に配列している水酸基の化学修飾が特に有効である。したがって、その水酸基に何らかの化学修飾を施し、抽出能力を向上させることが可能である。そのような観点から今日まで合成されているものは、カチオン交換体では、カルボン酸誘導体、ヒドロキサム酸誘導体、リン酸誘導体などがあり、中性体ではアミド基やケトン基の導入などのターゲット分子と相互作用の高い官能基の導入が試みられている。

また、これまでに多く合成されているカリックスアレーン誘導体のp-位は、tert-ブチル基が一般的であるが、これは有機溶媒に対する溶解性が低いため、溶媒抽出に用いる場合、クロロホルムやジクロロメタン(塩化メチレン)などのかなり極性の高い溶媒を使用することになり、工業化学的な観点から適当であるとはいえない。そこでその溶解性を向上させるため、本研究では、tert-オクチル基を基体にしたカリックスアレーンを合成することにした。これによりトルエンに対して大きな溶解性を示すことが期待できる。

3, 3 カリックス[4]アレーンのコンホメーション異性体について

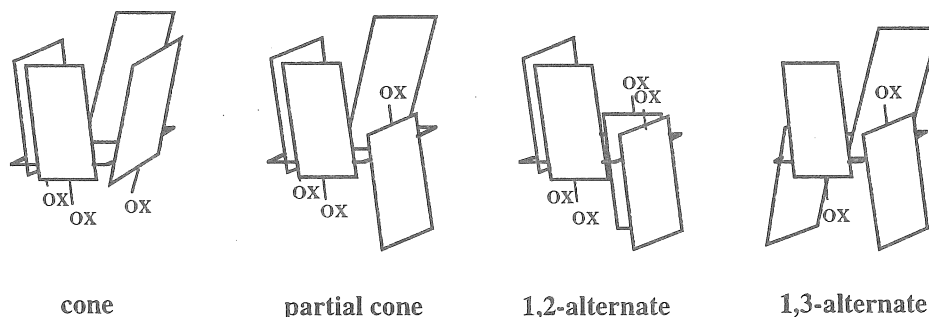


Fig. 2 Structural conformation of Calix [4] arene ($X \geq n\text{-Pr}$)

カリックスアレーンは環を形成しているため空孔を有し、水酸基側から環の反転が起こる。しかし、カリックス[4]アレーンでは空孔が狭いため、水酸基にプロピル

基以上の官能基を導入することにより環の反転を制御することができ、Fig. 2 に示すように4つのコンホメーション異性体が存在する。

これらの異性体は、水酸基に官能基を導入する合成段階で生成するが、使用する塩基と溶媒の組み合わせを選択することによる制御が可能である。例えばp-^tBu-カリックス[4]アレーンの場合、炭酸ナトリウムとアセトンの組合せでcone体が定量的に得られるが、炭酸セシウムとアセトンの組合せでは、partial cone体が定量的に得られる。また、カリックス[4]アレーンはアルカリ金属に対して一般にNa選択性を示すが、そのコンホメーション異性体においては、cone体のみがNa選択性を示し、他のコンホメーションではすべてK選択性を示すということが報告されている。このように、カリックス[4]アレーンのコンホメーション異性体により金属の選択性に差異が生じるため、これらの混合物を抽出試薬として使用すると定量的な議論が困難となる。したがって、純粋な化合物が得られる合成経路を選択し、本研究ではcone体のみを合成することにした。

以上のように、本研究では、tert-Oct基を基体にしたカリックス[4]アレーンカルボン酸誘導体(cone体)を合成し、これを各種金属の抽出試薬(抽出剤)として使用することにした。

3. 4 カリックス[4]アレーンカルボン酸誘導体(cone体)の合成

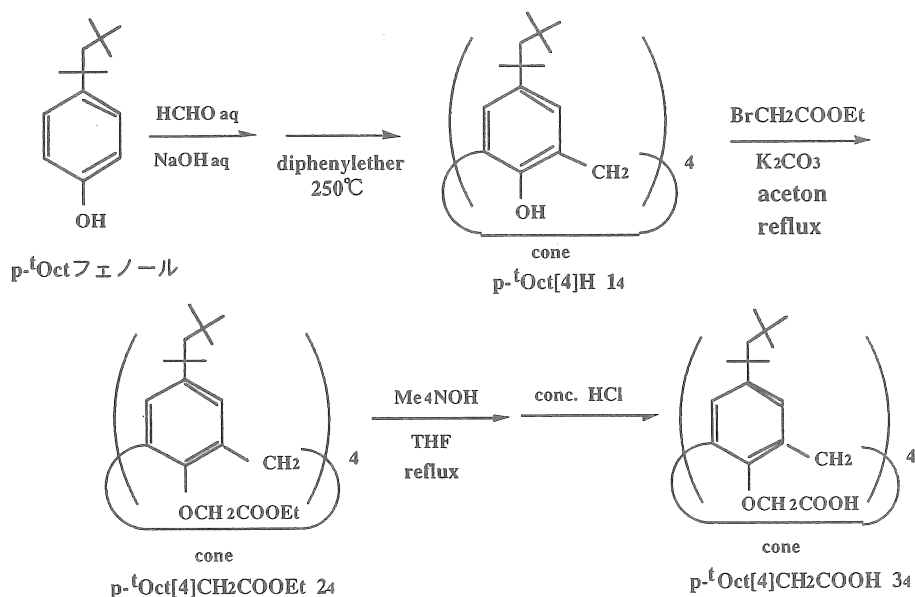
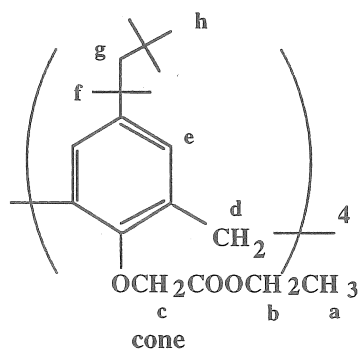


Fig. 3 Synthesis scheme of p-^tOct-calix[4]arene carboxylate

今回の報告書では、紙面の都合上、最も代表的なカリックスアレーンの合成スキームを記す。p-¹Oct-カリックス[4]アレーンカルボン酸誘導体(cone体)は、Fig. 3 に示すように、原料であるp-¹Oct-フェノールから3段階の合成で得られる。この合成は、すでに論文で発表されているため⁵⁻²⁴、ここではその分子構造解析結果のみを示す。

δ / ppm	split	area	assign
0.69	s	9.2(9H)	h
1.09	s	5.8(6H)	f
1.29	t	3.4(3H)	a
1.54	s	2.0(2H)	g
3.18	d	1.0(1H)	d(exo)
4.22	q	2.2(2H)	b
4.79	s	3.2(2H)	c
4.87	d	(1H)	d(endo)
6.74	s	1.9(2H)	e



この合成段階では、プロモ酢酸エチルによるエステル化に伴い、コンホメーション異性体が生成する可能性がある。tert-ブチルカリックス[4]アレーンのエステル化の場合、炭酸ナトリウム-アセトン系でcone体が100%得られるが、収率が59%と低いいため必然的に収量が少なくなる。炭酸カリウム-アセトン系では収率が99%、その中でcone体が96%得られ、再結晶によりcone体のみが得られるとの報告がある。このことから、収量を加味し、塩基として炭酸カリウム、溶媒としてアセトンを選定した。

cone体の¹H-NMRについては、架橋メチレンプロトンのピークに注目する必要がある。cone体の架橋メチレンプロトンは、geminal couplingするためダブルットのピークを示し、また、ベンゼン環に対する位置が異なるため、2種類のプロトンが存在する。ベンゼン環に対して、より垂直方向に存在するプロトンの方が外側に位置するため、それを"exo"のプロトンと呼ぶ。また、より水平方向に存在するプロトンはより内側に位置するため、それを"endo"のプロトンと呼ぶ。そのため、化学シフト値が異なる2つのダブルットのピークが出現する。cone体以外の異性体ではこのようなピークの出現にはならない。例えば、partial cone体や1,2-alternate体ではベンゼン環の反転により架橋メチレンプロトンは2種類以上になり、1,3-alternate体ではベンゼン環の反転は交互であり、まったく対称的になるため"exo"、"endo"の区別なく1種類のピークしか出現しない。ここでは、ダブルットのピークが2種類出現しているのでcone体 が得られているものと推察される。

また、ベンゼン環のプロトンについては、シングレットの鋭いピークが1つ出現しているため、ベンゼン環がすべて同方向に存在していることがわかり、このことからcone体が得られているものと考えられる。以上の結果より、目的物が生成していると判断した。

p-^tOct[4]CH₂COOH(34)の分子構造解析

白色結晶、収量7.26g(24.10g)、収率80.0%

TLC(シカゲル) R_f=0~0.36(クロロホルム：メタノール=5：1V/V)

最終段階はエチルエステルのアルカリ加水分解である、この反応においてはコンホメーションの異性化は起こらず、cone体が得られる。架橋メチレンプロトンは2つのダブルットピークを示し、ベンゼン環のプロトンも1つのシングレットピークを示したので、目的物が生成していると判断した。

4. 抽出実験ならびに計算方法

種々のカリックスアレーンカルボン酸誘導体²⁵⁻³⁰⁾を合成し用いた。pH調整は各種金属を所定量含んだ硝酸およびトリス水溶液を用いて行った。本水溶液および各種抽出剤を所定量含んだトルエン溶液の等量を接触振盪させることにより抽出平衡実験を行った。平衡後水相を採取し、金属濃度をICP発光分析法により定量した。カリックスアレーンに関するコンピュータモデリングは、Compaq Digital Personal Workstation 300i+上で、分子力学的手法(Hyper ChemのMM⁺力場)を用いて行った³¹⁾。

5. 研究結果および考察

まず、各種カリックスアレーン誘導体を用いて遷移金属イオンを抽出した。その結果、遷移金属イオンに対する抽出能力は^tOct[1]CH₂COOH < ^tOct[4]CH₂COOH < ^tOct[6]CH₂COOHの順に増加した。抽出性能の向上は、環構造の形成に伴うキレート効果により、カルボン酸の酸解離能力が向上したためであると推察される。遷移金属イオンの分離に関しては、カルボン酸との安定度定数が他と比較して大きい銅イオンが選択的に抽出された。イオン半径が類似した遷移金属イオンの分離に対しては、イオン半径の差ではなく官能基と金属イオンとの安定度定数の差が大きく寄与することが判明した。

Fig. 4 にアルカリ金属イオンを抽出した結果を示した。^tOct[1]CH₂COOHを用いた場合、本pH範囲内においてアルカリ金属イオンは全く抽出されなかった。一方、環構造を有するカリックスアレーン誘導体を用いるとアルカリ金属イオンが抽出され、

その抽出能力の順は ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH} < {}^t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COOH}$ であることがわかった。また、アルカリ金属イオンの分離に関しては、 ${}^t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COOH}$ はナトリウムイオン、 ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ はセシウムイオンに対して選択的であることがわかった。カルボン酸とアルカリ金属イオンとの安定度定数は遷移金属イオンの場合と比較して非常に小さく、これらの金属イオンの抽出に対しては環径が大きく寄与する結果となった。

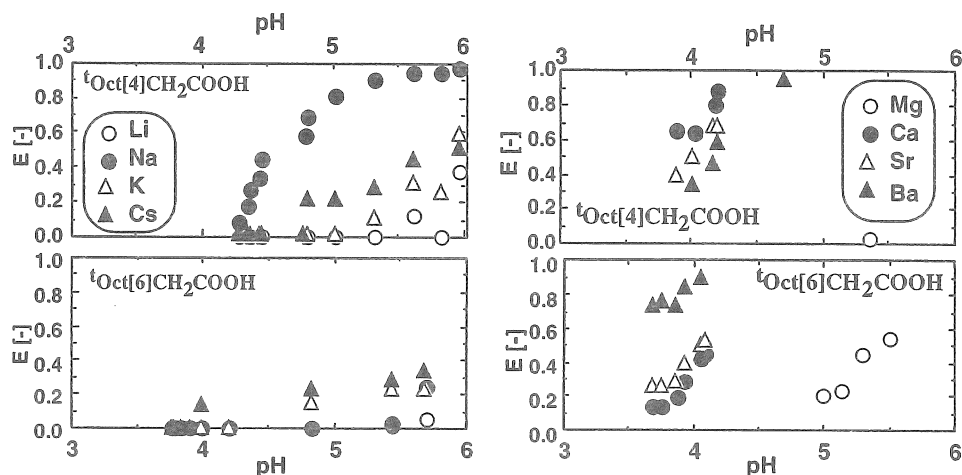


Fig. 4 Extraction performance of calixarenes for metal ions

同様にFig. 4 にアルカリ土類金属イオンを抽出した結果を示した。 ${}^t\text{Oct}[1]\text{CH}_2\text{COOH}$ を用いた場合、本pH範囲内でアルカリ土類金属イオンはほとんど抽出されなかった。カリックスアレーン誘導体を用いると、アルカリ金属イオンの抽出の場合と同様に、イオンサイズを認識した抽出結果が得られ、 ${}^t\text{Oct}[4]\text{CH}_2\text{COOH}$ はナトリウムイオンと同程度のイオン半径を有するカルシウムイオン、 ${}^t\text{Oct}[6]\text{CH}_2\text{COOH}$ はセシウムイオンと同程度のイオン半径を有するバリウムイオンを選択的に抽出することもわかった。

カリックスアレーンを金属イオンの抽出剤として用いた最初の研究としてはIzattら¹²⁾による報告が挙げられる。彼らは、p-tert-ブチルカリックス[n]アレーン(n=4,6,8)を用いてアルカリ金属・アルカリ土類金属イオンの液膜輸送を検討した結果、セシウムイオンに対し選択性を示し、その選択性は[8] < [6] < [4]の順に高くなることを報告した。さらに、p-tert-ブチル基の代わりにp-tert-ペンチル基を導入したカリックスアレーンについても検討し¹³⁾、p-tert-ペンチルカリックス[4]アレーンを用いることにより、セシウムイオンの抽出速度が増加することを示した。また、各種アルカリ金属イオン共存下で実験を行った結果、カリックスアレーンによる金属イオンの輸送挙動が共存するアルカリ金属イオンにより影響されることを明らかにしている。

最近では、アルカリ・アルカリ土類金属イオンの代表的包接化合物として知られるクラウンエーテル基を導入したカリックス[4]アレーン誘導体が開発された。平面的な包接化合物2種を同一分子内に組み込むことにより立体的な包接部位が付与され、より高い選択性が期待できる。通常、[4]アレーンはナトリウム選択性を示すが18-クラウン-6骨格が導入された場合セシウム選択性²⁰⁾を、12-クラウン-4骨格が導入された場合、より高いナトリウム選択性²¹⁾を示すことが報告されている。

Fig. 5 に環員数の異なるカリックスアレーン化合物を用いて、アルカリ金属イオンを抽出した結果を示した。環構造をとらないモノマー体を用いた場合、いずれのアルカリ金属イオンも全く抽出されなかった。一方、環構造を有するカリックスアレーンを用いるとアルカリイオンが抽出され、その抽出特性は環員数で大きく異なった。

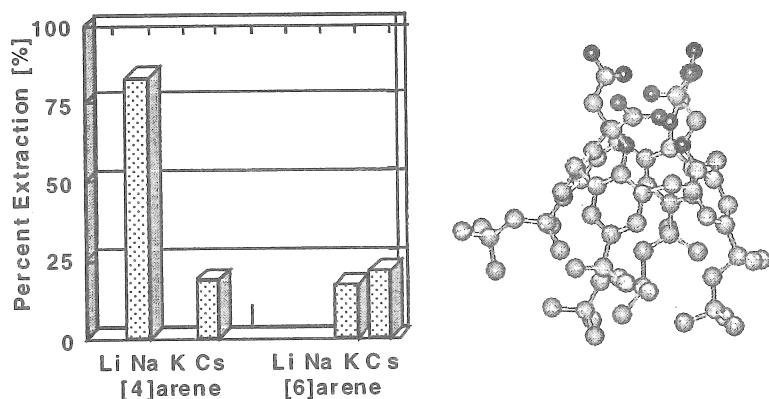


Fig. 5 Selectivity of calixarenes Fig. 6 Optimized structure of calix[4]arene by calculation

先の実験でも明らかのように、アルカリ金属イオンに対する選択性は、4アレーンがナトリウム、6アレーンはセシウムに対して選択的であることがわかった。これらの抽出挙動は、カリックスの空孔径とイオンサイズがよく一致していることを示しており、包接化合物特有の結果である。Fig. 6 には、コンピュータで計算したカリックス4アレーンの最安定化構造を示している。この結果より、金属イオンを取り込む包摂部位は、2オングストローム程度の空孔径を有しており、イオン半径が0.99のナトリウムイオンによく適合することがわかる。一方、リチウム、カリウムのイオン半径は、それぞれ0.59, 1.67 Åであり、空孔径に対して小さすぎるあるいは大きすぎて入り込めないものと推察される。

分子モデリングによる計算結果は、抽出試薬の選択性と錯体の生成エネルギーに良好な相関関係があることを示していた。今後は、コンピュータ計算を、実際に金属

を包接したカリックス金属錯体まで拡張し、包接化合物の抽出特性を錯体の生成エネルギーを用いて、定量的に議論したい。

6. 今後の課題

カリックスアレーンは、環状構造をとる包接化合物であり、環径を制御することにより、分子内にある特定のゲスト金属イオンを認識し取り込むことが可能である。また、フェノール単位を基体としていることから置換活性なフェノール部位あるいはそのパラ位に金属イオンと相互作用する種々の官能基を導入することもできる。海水中には、様々な有価金属が存在することが知られているが、目的とする金属イオンのみを高選択的に認識して抽出することができれば、海洋底に存在する豊富な新資源を有効に活用することができるだろう。このために、次世代型の新しい抽出試薬としてのカリックスアレーン化合物の役割も大きく、今後高度に分子設計された高性能抽出剤の開発が大いに期待されている。

最近、計算化学を利用した化学現象の予測に関する研究が注目されている。しかしながら、現在のところ金属イオンの抽出挙動に対して計算化学を利用した研究例は、あまり見られない。この背景には、上記の研究を遂行するためには、計算化学と抽出工学の両分野の十分な知識が必要とされる点があげられる。そこで今後は、これまで培った計算化学の手法を駆使して、海水中の有価金属イオンに対して高い選択能を発現する新しいタイプの包接試薬の設計法を確立したい。

7. 参考文献

- 1) A. Zinke, E. Ziegler, *Chem. Ber.*, **77**, 264 (1944)
- 2) H. Kammerer, G. Happel, F. Caesar, *Die Makromol. Chem.*, **162**, 179 (1972)
- 3) C. D. Gutsche, *Acc. Chem. Res.*, **16**, 161 (1983)
- 4) C. D. Gutsche, B. Dhawan, K. H. No, R. Muthukrishnan, *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3782 (1981)
- 5) R. Ungaro, A. Pochini, G. D. Andreotti, *J. Incl. Phenom.*, **2**, 199 (1984)
- 6) S. Shinkai, Y. Shiramama, H. Satoh, O. Manabe, T. Arimura, K. Fujimoto, T. Matsuda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 1167 (1989)
- 7) S. Shinkai, T. Otsuka, K. Araki, T. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 4055 (1989)
- 8) T. Nagasaki, S. Shinkai, T. Matsuda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 2617 (1990)
- 9) T. Nagasaki, S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **2**, 1063 (1991)
- 10) K. Araki, N. Hashimoto, H. Otsuka, T. Nagasaki, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 829 (1993)
- 11) F. Arnaud-Neu, V. Böhmer, J.-F. Dozol, C. Grüttner, R. A. Jakobi, D. Kraft, O. Mauprivez, H. Rouquette, M.-J. Schwing-Weill, N. Simon, W. Vogt, *J. Chem. Soc., Perkin*

Trans., **2**, 1175 (1996)

12) R. M. Izatt, J. D. Lamb, R. T. Hawkins, P. R. Brown, S. R. Izatt, J. J. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.*, **105**, 1782 (1983)

13) S. R. Izatt, R. T. Hawkins, J. J. Christensen, R. M. Izatt, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 63 (1985)

14) S.-K. Chang, I. Cho, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, **1**, 211 (1986)

15) S.-K. Chang, S.-K. Kwon, I. Cho, *Chem. Lett.*, 947 (1987)

16) T. Arimura, M. Kubota, T. Matsuda, O. Manabe, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **62**, 1674 (1989)

17) A. Arduini, A. Pochini, S. Reverberi, R. Ungaro, G. D. Andreotti, F. Ugozzoli, *Tetrahedron*, **42**, 2089 (1986)

18) G. Deng, T. Sakaki, K. Nakashima, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 1287 (1992)

19) M. Ogata, K. Fujimoto, S. Shinkai, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 4505 (1994)

20) A. Casnati, A. Pochini, R. Ungaro, F. Ugozzoli, F. Arnaud, S. Fanni, M.-J. Schwing, R. J. M. Egberink, F. de Jong, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 2767 (1995)

21) H. Yamamoto, K. Ueda, K. R. A. S. Sandanayake, S. Shinkai, *Chem. Lett.*, 497 (1995)

22) F. Hamada, T. Fukugaki, K. Murai, G. W. Orr, J. L. Atwood, *J. Incl. Phenom. Mol. Recog. Chem.*, **10**, 57 (1991)

23) T. Nagasaki, S. Shinkai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 471 (1992)

24) H. Deligöz, M. Yilmaz, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **13**, 19 (1995)

25) K. Ohto, K. Shiratsuchi, K. Inoue, M. Goto, F. Nakashio, S. Shinkai, T. Nagasaki, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **14**, 459 (1996)

26) R. Ludwig, K. Inoue, T. Yamato, *Solv. Extr. Ion Exch.*, **11**, 311 (1993)

27) K. Ohto, M. Yano, K. Inoue, T. Yamamoto, M. Goto, F. Nakashio, S. Shinkai, T. Nagasaki, *Anal. Sci.*, **11**, 893 (1995)

28) K. Ohto, M. Yano, K. Inoue, T. Nagasaki, M. Goto, F. Nakashio, S. Shinkai, *Polyhedron*, **16**, 1655 (1997)

29) K. Ohto, H. Ota, K. Inoue, *Solv. Extr. Res. Dev., Jpn.*, **4**, 45 (1997)

30) K. Ohto, E. Murakami, T. Shinohara, K. Shiratsuchi, K. Inoue, M. Iwasaki, *Anal. Chim. Acta*, **17863**, 1 (1997)

31) M. Goto, K. Uezu, K. Yoshizuka et al., *Sep. Sci. Technol.*, **34**(11), 1 (1999)

Development of Novel Calixarenes for Separation of Valuable Metals in Seawater by Computational Modeling

Masahiro Goto, Fukiko Kubota, and Kazuya Uezu
Department of Chemical Systems & Engineering,
Graduate School of Engineering
Kyushu University, Hakozaki, Fukuoka 812-8581, Japan

S u m m a r y

Seawater contains various valuable metals such as uranium and lithium. Therefore, attempts are being made to develop highly selective extractants which recognizes target metal ions in reclaimed seawater. In this study, we have focused on the development of novel cyclic compound calixarene based extractants. A novel host compound calixarene, which is a cyclic compound connecting some phenol rings, is capable of forming several different extractant ring sizes and introducing various kinds of functional groups towards targeting of metal ion in seawater. Therefore, calixarene derivatives are capable of extracting valuable metals such as uranium, alkaline metals, heavy metals, rare earth metals and noble metals selectively by varying structural ring size and functional groups. The novel host compound calixarene has given promising results which lines it up as a potential extractant for the separation of valuable metal ions in seawater.

In the present study, the extraction behavior of alkaline, alkaline earth, and transition metals in liquid-liquid extraction was systematically investigated with a cyclic host compound calixarene carboxyl derivative. Using the novel host ligand, an extraction equilibrium experiment was carried out and the complexation mechanism between the metal ions and the cyclic ligand was investigated. Calixarene carboxyl derivatives showed high extractability for all of the metal ions compared to that of the monomer analog. The extraction behavior of alkaline and alkaline earth metals is closely related to the cavity size of the cyclic ligands; thus, the tetramer selectively extracted sodium and calcium ions, while the hexamer did so for cesium and barium ions. On the other hand, the extractability of transition metals could not be explained by a size effect, and increased in the order: monomer < tetramer < hexamer. Among transition metals, the higher the stability constant between a metal and the carboxyl group, the more preferential extraction was occurred. We also discussed the experimental results with a computational modeling by means of molecular mechanics and semi-empirical molecular orbital methods. The novel molecular mechanics (MM) calculation program MOMECC enables us to analyze stable conformation of a series of metal complexes.