

種々の配位部位を有する二官能性レセプターを用いた塩の選択的な抽出

近藤 慎一

山形大学理学部理学科

概要

資源に乏しい日本において、特に鉱物資源の安定供給は重要な課題である。海洋資源からレアメタルなどの鉱物資源を回収することができれば、新たな供給源として有効であると考えられる。また、いわゆる都市鉱山からの鉱物資源の回収もまた、注目を集めている。このような多様な資源から特に有価金属塩を回収する手法は多岐にわたるが、その中でも溶媒抽出法は重要な手法の1つである。

我々は最近、カチオン認識部位とアニオン認識部位の両方を有する柔軟な二官能性レセプターを用いて、種々の塩の抽出、特に固-液抽出について検討してきた。エーテル鎖を有するレセプター**1**はアセトニトリルのような有機溶媒中で、LiClを高濃度で溶解可能であることを見出した。また、レセプター**1**は、かん水やニガリなどの種々の塩混合物から、塩化リチウムを選択的かつ効率的に固-液抽出可能であることを明らかにした。さらにレセプター**1**の酸素を硫黄へと変えたレセプター**2**がソフトな塩であるCuClやAgClをクロロホルムなどの有機溶媒に固-液抽出可能であることを既に見出している。

遷移金属、特に前周期遷移金属は、アルカリ金属よりもソフトではあるものの、後周期遷移金属やCu(I)などと比べるとハードである。一般に配位子の柔らかさはO < N < Sの順であり、配位部位を窒素へと置き換えることで、レセプター**1**や**2**の中間の軟らかさを有することが期待できる。その結果、工業的に有用な前周期遷移金属であるMn(II)、Co(II)、Ni(II)の塩のカチオン部位に強く配位し、同時に存在するアニオン認識部位によってカウンターアニオンを捕捉できることが期待できる。

その結果、レアメタルを含む遷移金属に対して良好な二官能性レセプターとなることが期待できる。このような観点から本研究では、脂肪族アミンや芳香族アミンをスペーサーに有することでカチオンに配位可能で、さらにアニオン認識部位として複数の尿素部位を分子内に有するレセプター**3-5**、カチオン認識部位としてキノリンやピリジンなどの複素環窒素を有するレセプター**6**と**7**を分子設計した。これら化合物の多段階反応による有機合成に成功した。さらに中間体を含む幾つかのレセプターについて、その固-液抽出能を定性的に評価した結果、これらレセプターが予期した通り遷移金属塩を固-液抽出可能であることを明らかとした。これら合成したレセプター群について、その固-液抽出能と、レセプター**1**や**2**を含めた、多段階での抽出による有価金属の分離を評価する予定である。

1. 研究目的

資源に乏しい日本において、特に鉱物資源の安定供給は重要な課題である。一方で、日本は世界第6位の領海・排他的経済水域を有する国であり、海洋資源からレアメタルなどの鉱物資源を回収することができれば、新たな

供給源として有効であると考えられる。また、廃棄された家電製品やスマートフォンなどに含まれる有価金属、すなわち都市鉱山からの鉱物資源の回収もまた、注目を集めている。このような多様な資源から特に有価金属塩を回収する手法は多岐にわたるが、その中でも溶媒抽出法は重

要な手法の1つである。溶媒抽出法としては、有機相と水相といった互いに混ざらない二相間における物質の分配を利用した液-液抽出法が広く利用されているが、固体と溶媒相、特に有機溶媒相への溶解度の違いを利用した固-液抽出法もまた重要な手法である。いずれの場合にも一般的には、適切な抽出剤を抽出相に溶解させて、特定の物質への高い親和性とその会合体の溶解性の違いを用いることで、目的とする塩を溶解させることが多い。

抽出剤の設計もこれまでに多くの検討が行われている。リチウム塩に対する抽出剤を例としてその設計指針を **Scheme 1** に示す。

一般によく利用されているものは、抽出剤として負電荷を有しており、リチウムなどのカチオンと対アニオンとして配位することで脂溶性を上げて抽出する股が可能なアニオン性抽出剤である。例えば *b*-ジケトナトは2つの酸素が効率的に配位し、負電荷を付与することで中性錯体として有機相へ抽出される¹。また、電荷を持たずに多数の配位部位によって配位してカチオンの脂溶性を高め、さらに硝酸イオンや過塩素酸イオンなど比較的脂溶性の高いアニオンを対イオンとして抽出することが可能な中性抽出剤も数多く合成されている。特にクラウン化合物などは、大環状効果から錯形成のエントロピーロスが少ないことから高い会合能と抽出能を示すことが多い。例えば、デカリン骨格を有する14-crown-4はアルカリ金属塩の中でもリチウム塩を選択的に抽出することが報告されている。また、報告例は少ないものの、カチオン認識部位とアニオン認識部位とを1分子内に同時に有する二官能性レセプターも塩の抽出に利用されている。**Scheme 1** に示したように、Sesslerらの報告したレセプターでは、カチオン認識部位としてピリジル基窒素とエーテル酸素がリチウムカチオンに配位しており、カリックス[4]ピロール部位とアミドのNHが塩化物イオンを水素結合によって捕捉しているが、抽出剤は中性であり、対象とする塩をLiClとして捕捉しているため、錯体も中性となっている。このレセプターはLiClを固-液抽出可能なレセプターであると報告されている²。二官能性レセプターはこのようにカチオンとアニオンを同時に認識できるため、より高い選択性と抽出能が期待できるが、多くの場合にはその構造は複雑で、合成が多段階であることが多い。そのため、抽出剤を多量に準備することはかなり困難であるため、より簡便かつ、安価なレセプタ

ーが必要となっている。アニオンを捕捉可能なアニオンレセプターによって、塩のアニオンと錯形成して、塩を抽出する系も僅かではあるが、知られている³。

我々はアニオン認識可能なレセプターの合成と、それらのアニオンとの会合能について種々研究をしてきた。その過程で最近、カチオン認識部位とアニオン認識部位の両方を有する柔軟な二官能性レセプターを用いて、種々の塩の抽出、特に固-液抽出について検討してきた。リンカーとして、エーテル鎖を有する**1**はリチウムカチオン(例えばLiPF₆)と塩化物イオン(例えばBu₄NCl)をそれぞれエーテル酸素の配位と尿素NHの水素結合によって弱く会合可能である。レセプター**1**はアセトニトリルのような有機溶媒中で、LiClを最大9.6 Mまで溶解可能であり、電池材料などに利用可能であることを見出した。このことは、レセプター**1**のエーテル酸素と尿素NHがそれぞれリチウムイオンと塩化物イオンとを同時に認識する、二官能性レセプターとして機能するためと考えられる。この構造はDFT計算やリチウム同位体置換中性子散乱によって確かめられている⁴。それぞれのイオンの会合能は低い、すなわち会合定数は小さいものの、高濃度での会合率は高いことが重要であることを明らかとした⁵。さらにレセプター**1**の柔軟な骨格がレセプター自身の溶解性のみならず、**1**・LiCl錯体の有機溶媒に対する溶解性を向上させていることが、この高濃度溶液形成に必須であることを提案した⁶。特筆すべきことに、レセプター**1**は、市販の出発原料から1段階で合成することが可能である。さらに、かん水やニガリなどの種々の塩混合物(LiCl, NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂の混合物など)から、塩化リチウムを選択的かつ効率的に固液抽出可能であることを明らかにした(2022年度助成, 特開 2022-069882, PCT/JP2022/036048)⁷。

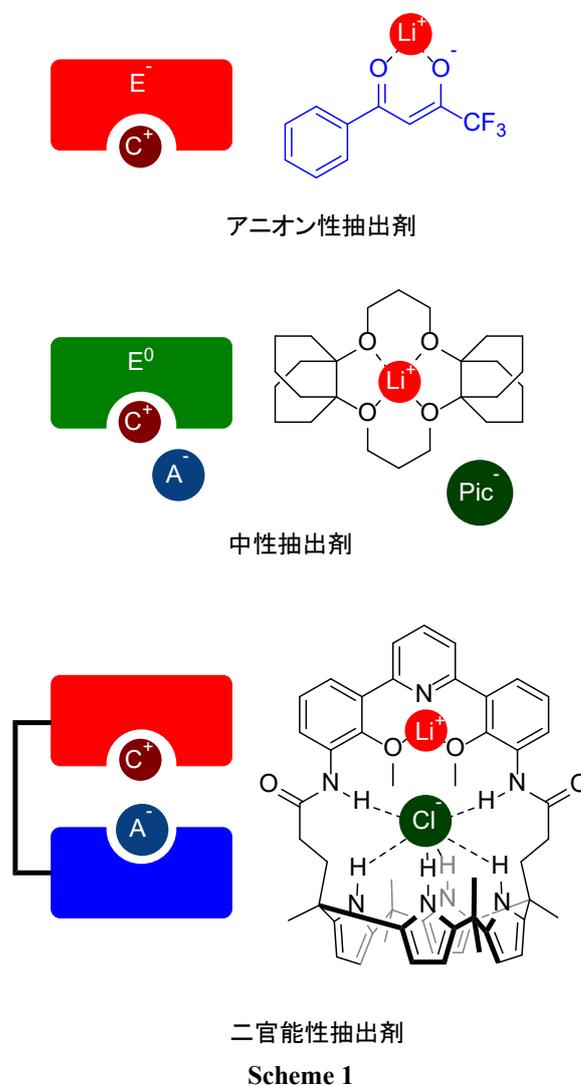
配位部位を酸素からソフトな元素へと変更することにより、よりソフトな金属イオンとの会合能と選択性が向上することが知られている。例えば、クラウンエーテルの酸素を硫黄へと置換した環状レセプターは、ナトリウムイオンなどのハードなイオンへの会合能は低く、銀イオンなどソフトなカチオンを選択的に捕捉する。我々は**1**の酸素を硫黄へと変えたレセプター**2**がソフトな塩であるCuClやAgClをクロロホルムなどの有機溶媒に固-液抽出可能であることを既に見出している(**Scheme 2**, 特願 2022-119895, 2022-

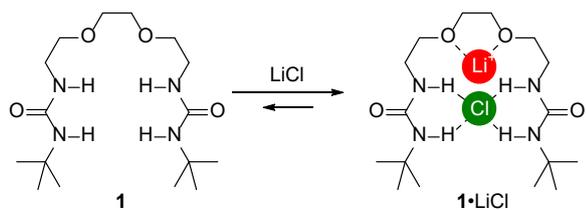
119886)。特に一般に難溶性な AgCl を有機溶媒に溶解できたことは興味深い。レセプター**2** はハードな LiCl などは固-液抽出できないことから、やはりソフトな硫黄がソフトなカチオンへの配位に重要であると考えられる。遷移金属、特に前周期遷移金属は、アルカリ金属よりもソフトではあるものの、後周期遷移金属や Cu(I) などと比べるとハードである。一般に配位子のソフトな傾向(柔らかさ)は O < N < S の順であり、配位部位を窒素へと置き換えることで、**1** や **2** の中間の軟らかさを有することが期待できる。その結果、工業的に有用な前周期遷移金属である Mn(II), Co(II), Ni(II) の塩のカチオン部位に強く配位し、同時に存在するアニオン認識部位によってカウンターアニオンを捕捉できることが期待できる。その結果、レアメタルを含む遷移金属に対して良好な二官能性レセプターとなることが期待できる。

以上の観点から、本研究ではスペーサー部位に2つの窒素を有する二官能性レセプターを設計した。まずは **Scheme 4** に示したレセプター**3** を設計した。レセプター**3** はレセプター**1** や **2** のヘテロ原子を窒素に置換したレセプターである。窒素は酸素や硫黄と異なり、3 価であるので、窒素上の置換基として、メチル基を有する **3a**, ベンジル基を有する **3b** を設計した。2つの窒素間にはエチレンリンカーで連結している。さらに、種々の窒素配位部位を有する関連した構造を持つレセプターについても設計した。レセプター**4** はレセプター**3** の尿素部位をさらに2つ追加した構造であり、この化合物については Gale らによって塩化物アニオンの膜トランスポーターとして報告されている⁸ものの、その塩抽出能などについては報告されていない。レセプター**5** はレセプター**3** の尿素とアミン窒素との間をエチレンリンカーから *o*-フェニレンリンカーとしたものであり、特にアミン窒素はアニリン型の sp² 混成軌道となるため、脂肪族アミンである **3** とは配位が異なる可能性がある。また、尿素部位についても芳香族置換基が連結していることから、そのNHの酸性度がより強くなり、その結果塩化物イオンなどに対する水素結合能が増す可能性がある。レセプター**6** は窒素部位を複素環内に配置した2,2'-ビキノリンとすることで、より剛直な構造としたものである。より硬い構造が溶解度の面からは負に働く可能性もあるが、認識能としては高いことが予想される。最後にレセプター**7** は2,2'-ビピリジンを用いたリンカーに有するもので、尿素 NH は脂

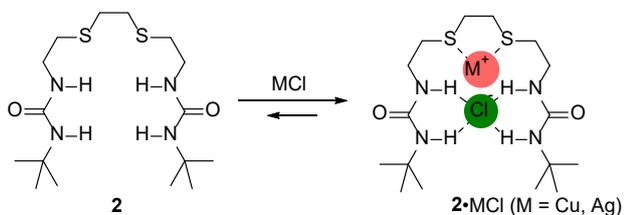
肪族置換基によって連結しており、ある程度の構造的な柔らかさを有している。いずれのレセプターも配位窒素間は2炭素で連結しており、尿素窒素間は8原子で連結しているため、構造的な類似性を有している。

本研究ではこれら一連のレセプター**3-7** について合成を行う。さらにこれらレセプターの塩の認識、特に固-液抽出能について定性的な測定を実施することを目的とした。特に第4周期遷移金属であるコバルト、ニッケル、さらには近年需要が高まっているパラジウムなどの塩化物塩を中心とした高付加価値を有する塩の抽出について検討することを本研究の目的とする。

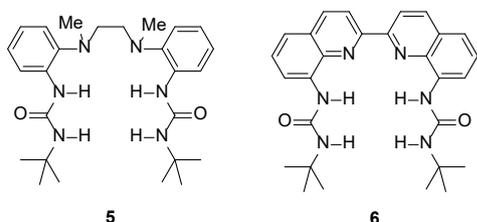
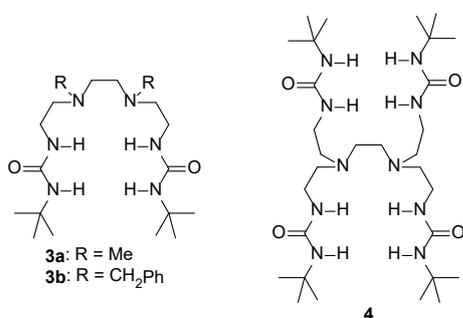




Scheme 2



Scheme 3



Scheme 4

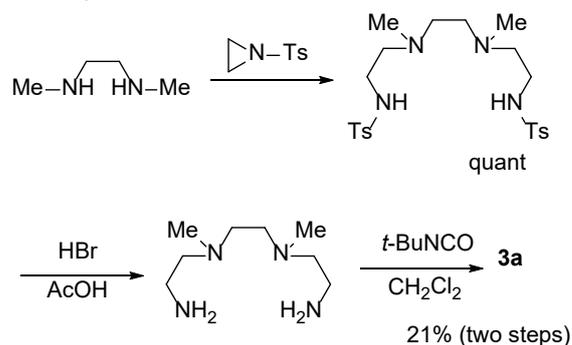
2. 研究方法

2.1 レセプター3aの合成

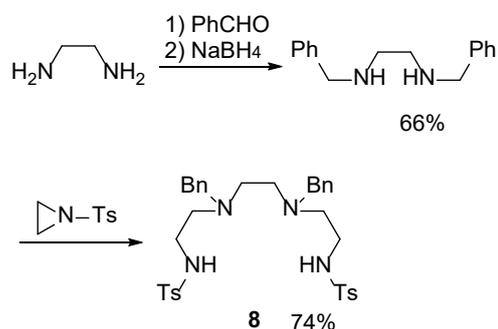
レセプター3aはScheme 5に示した経路で合成した。市販の*N,N'*-ジメチル-1,2-エタンジアミンを出発原料に、2-アミノエタノールから2段階で合成した*N*-トシルアジリジン⁹を用いて、窒素上にアルキル化を行った。酢酸中、臭化水素によってトシル基を加水分解によって脱保護したのち、得られた生成物は中和した後精製せずに、ジクロロメタン中でイソシアン酸 *tert*-ブチルと反応することによってレセプター3aを合成した。

2.2 レセプター3bの合成

レセプター3bはScheme 6に示した経路で合成した。1,2-エタンジアミンを出発原料に、ベンズアルデヒドと水素化ホウ素ナトリウムを用いた還元的アミノ化によって、それぞれのアミノ基にベンジル基を導入した。得られた置換ジアミンを3aと同様に*N*-トシルアジリジンと反応させることでアルキル化を行い、トシル基の臭化水素酸による加水分解した後、イソシアン酸 *tert*-ブチルと反応することによってレセプター3bを合成した。



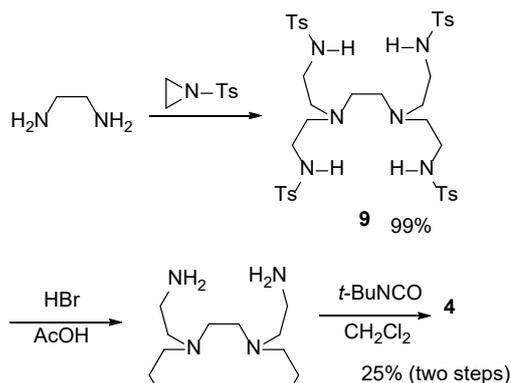
Scheme 5



Scheme 6

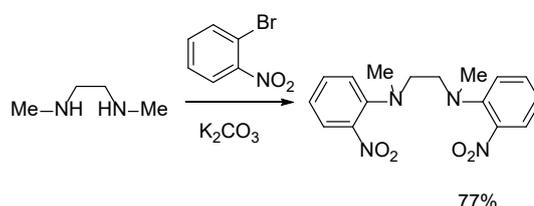
2.3 レセプター4の合成

レセプター4はGaleらによって報告されている化合物であり、文献記載の方法⁸をもとに合成した(Scheme 7)。1,2-エタンジアミンを出発原料に4当量の*N*-トシルアジリジンを反応させることで中間体9を合成した。続いて臭化水素酸による加水分解の後に中和を行い、さらにイソシアン酸*tert*-ブチルと反応することによってレセプター4を合成した。



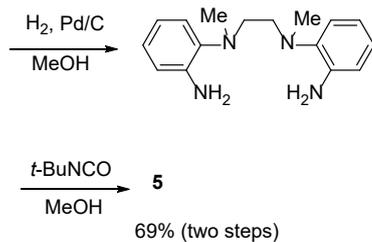
2.4 レセプター5の合成

レセプター5はScheme 8に示す経路で合成した。市販の*N,N'*-ジメチル-1,2-エタンジアミンを炭酸カリウム存在下で2-ブロモニトロベンゼンと芳香族求核置換反応させた。得られたジニトロ化合物をメタノール中、高圧下条件でパラジウム触媒を用いた接触水素化によって還元し、対応するジアミン体を得た。得られた生成物に対して、イソシアン酸*tert*-ブチルと反応することによってレセプター5を合成した。



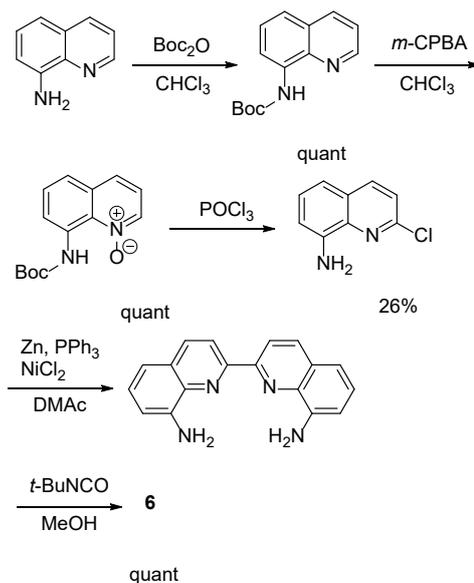
2.5 レセプター6の合成

レセプター6はScheme 9に示す経路で合成した。8-アミノキノリンに二炭酸ジ-*tert*-ブチルを反応させ、アミノ基に**boc**基を導入した。続いて*m*-クロロ過安息香酸を反応して、*N*-オキシドへと導いた。さらにオキシ塩化リンと反応することで、2位にクロロ基を導入した8-アミノ-2-クロロキノリンを合成した。生成物を亜鉛存在下、塩化ニッケル(II)とトリフェニルホスフィンを用いて系内で発生させた触媒によってホモカップリングを行い、8,8'-ジアミノ-2,2'-キノリンを得た。最後にイソシアン酸*tert*-ブチルと反応することによってレセプター6を合成した。

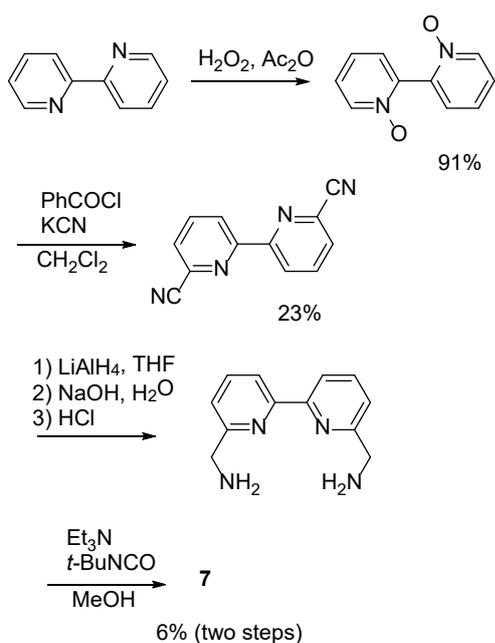


2.6 レセプター7の合成

レセプター7はScheme 10に示す経路で合成した。2,2'-ビピリジンを無水酢酸中で過酸化水素を用いてビス*N*-オキシド誘導体を得た。塩化ベンゾイル存在下、シアン化カリウムと反応させることで、6,6'-ジシアノ-2,2'-ビピリジンを得た。2つシアノ基を水素化アルミニウムリチウムによって還元してアミノメチル基塩酸塩へと誘導した。トリエチルアミン存在下でイソシアン酸*tert*-ブチルと反応することによってレセプター7を合成した。



いずれの化合物も¹H NMR, ¹³C NMR, ESI-HRMSによってその構造を同定した。



Scheme 10

3. 研究結果

3.1 レセプターの合成

Scheme 5~7 に示すように、*N*-トシルアジリジンとの反応によって、2つのエチレン鎖を伸長し、対応するトシルアミノ化合物を得た後、トシル基を脱保護、生成したアミノ誘導体にイソシアヌ酸 *tert*-ブチルと反応することで、脂肪族スペーサーを有する一連のレセプター3, 4 を合成した。レセプター4 については1分子内に4つの尿素部位を有しているためか、クロロホルムに対する溶解性はそれほど高くないものの、DMSO-*d*₆ などには溶解することが明らかとなった。

o-フェニレンジアミンをスペーサーに有するレセプター5 はジニトロ体を經由することで合成した。レセプター5 は予想よりも溶解性は高く、クロロホルムを含む種々の有機溶媒に可溶であった。

また、2,2'-ビキノリンをスペーサーに有するレセプター6 はスペーサーをホモカップリングによって合成した後、得た。レセプター6 はその剛直なスペーサー骨格によるものか、比較的溶解性が低く、DMSO-*d*₆ でも十分な溶解性は示さないことがわかった。しかしながら、レセプター1 において、特にアセトニトリル中でレセプター1 と LiCl のそれぞれの飽和濃度は mM オーダーであるが、両者の複合体、すなわち 1•LiCl はそれら飽和濃度を大きく上回る濃度で溶解

することを明らかとしている⁶。そのため、固-液抽出においては必ずしも溶解性が低いことが性能の低下を意味しておらず、今後、種々検討していく必要がある。

最後に 2,2'-ビピリジンにアミノメチル化をした後、レセプター7 を得ることに成功した。レセプター7 は比較的良い溶解性を示した。

令和6年度の助成期間においては、主として合成を中心に検討しており、それぞれの化合物を合成する経路について確立した。しかしながら、生成物量はまだ十分ではないため、現在のところその塩選択性や会合能については予備的な検討にとどまっている。今年度までに実施した成果について、以下に示す。

3.2 レセプターによる塩の認識

3.2.1 レセプター9による認識

中間体である化合物 9 (Scheme 7) は、カチオン配位部位であるアミノ基をスペーサーとして、末端にトシルアミノ基 (*p*-トルエンスルホンアミノ基) を4つ有している。このようなスルホンアミドもまた、アニオンレセプターとして利用可能であることは広く知られている¹⁰。そのため、塩の認識にそれぞれカチオンとアニオンを同時に認識可能な二官能性レセプターとして機能する可能性がある。また、この中間体は1,2-ジアミノエタンから1段階で合成可能であるため、比較的多量に得られた。そこで、有価金属塩として PdCl₂ の固-液抽出能について CDCl₃ 中で ¹H NMR によって評価した。Fig. 1 にその ¹H NMR を示す。

レセプター9 のスルホンアミド NH は 6 ppm 付近に観測される (Fig. 1a)。ここに過剰の PdCl₂ を添加しても、スペクトルの変化はごくわずかであった (Fig. 1b)。しかしながら、2日後にその溶液の NMR を測定すると、NH がブロードニングして低磁場シフトが観測された (Fig. 1c)。また、3日後にはさらに大きな低磁場シフトが観測された (Fig. 1d)。また、リンカー部分のメチレンプロトンについてもトシルアミノ基に隣接するメチレンやその隣のメチレンについても添加直後にはほとんどシフトが見られないものの、2日後、3日後にはブロードニングと低磁場シフトが観測された。特に NH の低磁場シフトは一般にはアニオンとの水素結合によるものと考えられるため、レセプター9 はゆっくりと PdCl₂ をクロロホルム相へと溶解する二官能性レセプターとして機能することが示唆された。

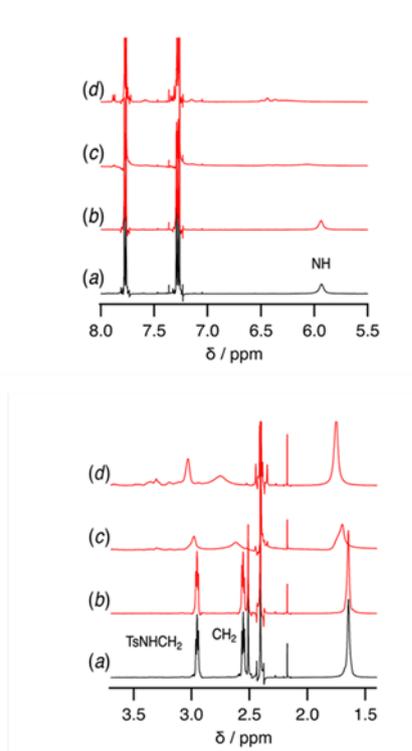


Fig. 1 The partial ^1H NMR spectra of **9** in the absence (a) and the presence of excess PdCl_2 (b) in CDCl_3 . The spectra after standing of 2 d (c) and 3 d (d).

3. 2. 2 レセプター5による塩の認識

芳香族アミンをリンカーに有するレセプター**5**を用いて、リチウムイオンバッテリーの正極材料として多様されているコバルトとニッケル塩に対する固-液抽出を試みた。当然のことながら、クロロホルムに塩化コバルト(II)は溶解しない(**Fig. 2a**)。しかしながら、レセプター**5**存在下で塩化コバルト(II)を添加すると、溶液は淡緑色に着色し(**Fig. 2b**)、塩化コバルト(II)が固-液抽出されていることが示唆された。

クロロホルム中でレセプター**5**は250ならびに290 nm付近に極大吸収を有する(**Fig. 3**)。塩化コバルト(II)や塩化ニッケル(II)を固-液抽出すると、塩化コバルト(II)では若干の、塩化ニッケルではそれよりも大きな淡色シフトが観察された。興味深いことに、レセプター**5**は365 nmで励起すると400 nm付近に構造化された蛍光発光が観察された(**Fig. 4**)。おそらく、芳香族アミンから尿素までの共役由来する蛍光と考えられる。塩化コバルト(II)を固-液抽出すると、レセプター**5**は若干の蛍光増光と長波長シフトが観測された。塩化ニッケル(II)の添加ではより増光が大きかった。これらの結果から、レセプター**5**は工業的に重要なコバルト(II)やニッケル(II)の塩をそれぞれアミン窒素の配位と尿素

の水素結合によってそれぞれカチオン、アニオンを認識し、固-液抽出可能なことが強く示唆される。

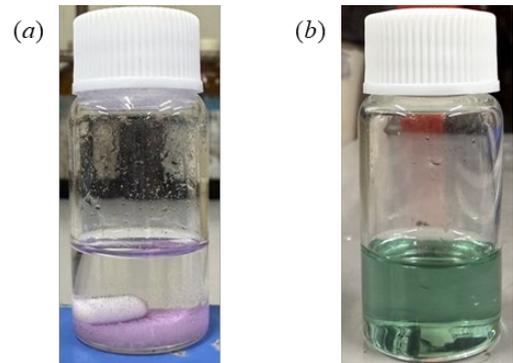


Fig. 2 Photographs of CoCl_2 in chloroform in the absence (a) and the presence (b) of receptor **5**

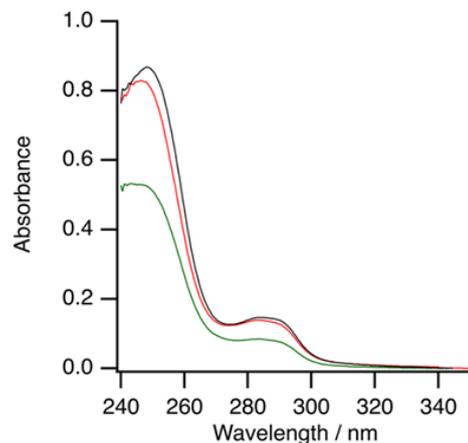


Fig. 3 UV-vis spectra of receptor **5** in chloroform in the absence (black) and presence of excess solid NiCl_2 (green) and CoCl_2 (red).

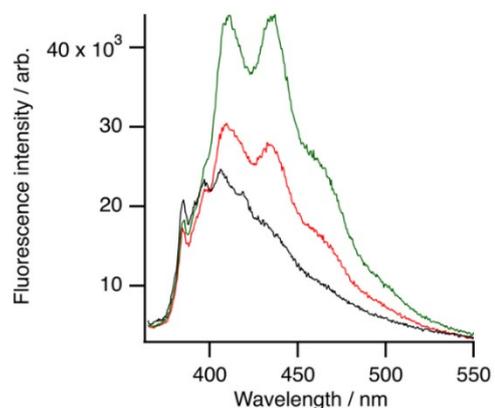


Fig. 4 Fluorescence spectra of receptor **5** in chloroform in the absence (black) and presence of excess solid NiCl_2 (green) and CoCl_2 (red).

4. 考察

4.1 レセプターの合成

ここまで示してきたように、本研究ではアミン窒素やピリジル窒素をスペーサーに有する種々のビス尿素誘導体について分子設計を行い、その合成経路を検討した。実際に構造の異なる6種のレセプター分子について合成に成功した。それぞれの分子について、十分に最適化した合成経路ではないものの、必要十分な収率で、それぞれの化合物を得ることができた。

4.2 レセプターによる塩の認識

中間体であるレセプター9や芳香族アミンをスペーサーに有するレセプター5について、本年度は予備的な調査を実施した。その結果レセプター9については塩化パラジウム(II)への固-液抽出能が強く示唆された。しかしながら、室温における抽出は比較的遅く、数日を必要とするものであった。一方で、レセプター5は定性的に塩化コバルト(II)や塩化ニッケル(II)をクロロホルムへ固-液抽出可能であった。予期してはいなかったが、レセプター5は蛍光性を有しており、抽出剤のみならず、蛍光センサーとしても利用可能である可能性を見出した。レセプター6も2,2'-ビキノリン骨格に由来する蛍光特性を有しているため、これとあわせて蛍光センサーとしての性質を調べていきたい。

5. 今後の課題

5.1 レセプターによる塩の認識

本年度の助成で合成したこれらレセプター3-7は特にカチオン認識部位にそれぞれ異なる特徴を有しており、今後、種々の塩に対する分子認識能を検討していくことで、それぞれの会合能や認識能について新たな知見が得られるものと期待している。Fig. 5に示すように、固体の塩をレセプターによって固-液抽出して、ICP-MSやイオンクロマトグラフィーによって定量的に分析を行う予定である。また、これまでに合成されたエーテル酸素をスペーサーに有するレセプター1やチオエーテルをスペーサーに有する2はそれぞれ、硬いカチオンや柔らかいカチオンに高い選択性を有している。今回合成した窒素を配位部位に有するレセプター群はその中間の性質を示すことが予測できることから、これらレセプターを上手に組み合わせることによって、多種の塩、特に塩酸での可溶化や塩湖などのように塩化物塩が混合した中から段階的に、有用な

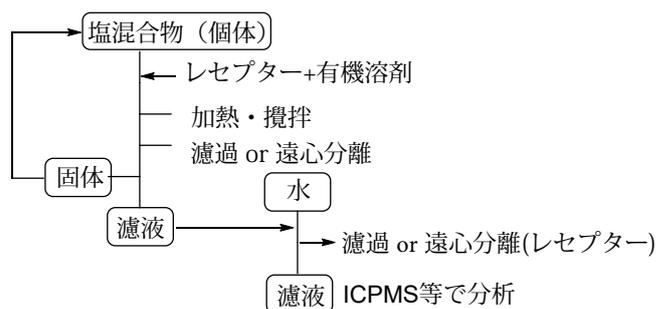


Fig. 5 Analytical method for solid-liquid extraction of various salts with a receptor.

金属塩を固-液抽出が可能であると考えられる。このため、単一の固体の塩に対する固-液抽出能の検討に引き続き、塩混合物や実際の塩湖乾固残渣、廃棄バッテリーなどからの残渣など、多様な試料からレセプター群を持ちた段階的な抽出を行い、それらの実用性について、今後も引き続き検討する予定である。

6. 文献

1. M. Munakata, S. Niina, N. Shimoji, *Bunseki Kagaku*. **1974**, *23*, 1506.
2. Q. He, N. J. Williams, J. H. Oh, V. M. Lynch, S. K. Kim, B. A. Moyer, J. L. Sessler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 11924.
3. Y.-Z. Chen, Y.-C. He, L. Yan, W. Zhao, B. Wu, *Molecules*. **2024**, *29*, 2445.
4. Y. Kameda, T. Mimuro, S. Kondo, T. Honda, T. Otomo, *J. Phys. Chem. B*. **2024**, *128*, 12533.
5. T. Mimuro, A. Yoshida, K. Kamo, M. Hirasawa, S. Kondo, *Org. Biomol. Chem.* **2023**, *21*, 5281.
6. S. Kondo, T. Mimuro, A. Yoshida, R. Sugawara, M. Hirasawa, *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upae198.
7. T. Mimuro, S. Yoshino, M. Hirasawa, S.-I. Kondo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2025**, *98*, uoaf002.
8. A. M. Gilchrist, L. Chen, X. Wu, W. Lewis, E. N. W. Howe, L. K. Macreadie, P. A. Gale, *Molecules*. **2020**, *25*, 5179.
9. A. M. Costero, G. M. Rodríguez-Muñiz, S. Gil, S. Peransi, P. Gaviña, *Tetrahedron*. **2008**, *64*, 110.
10. S.-I. Kondo, T. Suzuki, Y. Yano, *Tetrahedron Lett.* **2002**, *43*, 7059.

Selective Extraction of Salts by Ditopic Receptors Bearing Various Coordination Sites

Shin-ichi Kondo

Yamagata University

Summary

Due to the lack of production of mineral resources in Japan, a stable supply is a particularly important issue. The recovery of such resources, including rare metals, from marine sources is a key focus, as is the recovery of mineral resources from urban waste. A wide variety of methods can be used to recover valuable metal salts from diverse resources; one of the most important of these is solvent extraction. Recently, we studied the extraction of various salts by solid-liquid extraction using flexible ditopic receptors with both cation and anion recognition sites. We found that receptor **1**, with ether linkers, can dissolve lithium chloride at high concentrations in organic solvents, such as acetonitrile. We also discovered that receptor **1** can selectively and efficiently extract lithium chloride from various salt mixtures, such as brine and bitterns, using a solid-liquid extraction system. Furthermore, we found that receptor **2**, with sulfur atoms instead of oxygen atoms, can extract softer salts, such as CuCl and AgCl, into organic solvents, such as chloroform. Transition metals are softer than alkali metals, but harder than soft metal cations, such as Cu(I) and Ag(I). In general, the order of softness of ligands is $O < N < S$. Replacing the coordination moieties with nitrogen atoms is expected to produce receptors with softness in the middle of receptors **1** and **2**. These receptors can be expected to strongly coordinate with the industrially important cations such as Mn(II), Co(II) and Ni(II), and to associate with counter anions via the anion recognition site, resulting in favorable ditopic receptors for transition metals, including rare metals. In this study, we designed receptors **3–5** that can coordinate with cations via aliphatic or aromatic amine moieties in the spacer and form multiple hydrogen bonds with urea moieties as anion recognition sites. We also designed receptors **6** and **7** that have heterocyclic nitrogens, such as quinoline or pyridine units, as cation recognition sites. We successfully synthesized these compounds via multi-step reactions. Furthermore, we qualitatively evaluated the solid-liquid extractability of several receptors and found that they are capable of extracting transition metal salts from a solid-liquid mixture as expected. We plan to evaluate the solid-liquid extractability of these synthesized receptors and the separation of valuable metals using multi-step extraction, including receptors **1** and **2**.