

補助事業番号 2024M-479

補助事業名 2024年度 ホスホニウムイオン液体に最適化された抽出性能予測モデルの開発とその有効性評価補助事業 補助事業

補助事業者名 米子工業高等専門学校 土田裕介

## 1 研究の概要

貴金属の湿式製錬プロセスにおいて溶媒抽出が占める割合は多く、その最適化が望まれている。本研究では、抽出剤の抽出特性予測手法を開発し、計算先導型の試薬開発の実現を目指している。これまでに、4級オニウム塩を用いたAu(III)の抽出は、見かけの抽出平衡定数 $\log K'_{ex}$ と、COSMO-RS法から算出した抽出剤の分配係数 $\log K_d$ とが線形関係を持つことを見いだした。一方で、その相関係数には改善の余地が見られた( $R^2 = 0.79$ )。このモデルは、会合体の安定化の寄与を無視し、会合体形成後の分配過程のみを推定することで $\log K'_{ex}$ を予測しているため、置換基の導入などによる相互作用の変化を捉えることが難しい点に課題があった。そこで、当該事業では会合体の安定性に関連する項を取り込んだモデルを検討した。まず、イオン化ポテンシャル、電子親和力、化学硬度、溶媒和エネルギーの4つについて、GAUSSIANを用いて算出し、抽出平衡定数との相関を調べた。その結果、電子親和力と抽出平衡定数の間には緩やかな相関関係が見られた。そこで、抽出剤の分配係数と電子親和力の2変数による重回帰分析を行った結果、その決定係数は、単回帰分析の結果を改善した( $R^2 = 0.85$ )。また、各パラメータをZ得点化し、当該モデルにおける各パラメータの寄与率を計算すると、疎水性項が75%、相互作用項が25%と算出された。

## 2 研究の目的と背景

貴金属の湿式製錬プロセスにおいて、多くの段階で溶媒抽出工程を経る。そのため、溶媒抽出工程の最適化を促進することが、プロセス全体の最適化に特に資すると思われる。しかしながら、抽出試薬の最適化は経験則や網羅的スクリーニングに依存しており、計算化学手法を用いて分子の抽出剤としての特性を見積もる方法論の確立には至っていない。そこで本研究では、スローブ解析から得られる見かけの抽出平衡定数を種々のホスホニウムイオン液体について収集することを第一の目的とした。また、得られたデータセットについて、抽出剤を分子モデリングすることで得られる種々のパラメータから見かけの抽出平衡定数を予測する予測モデルの作成を第二の目的とした。

3 研究内容 <https://chembio.yonago-k.ac.jp/staff/tsuchida/>

(1)ホスホニウムイオン液体を中心とした、金の抽出平衡定数データセットの収集

ここでは一例として、種々の置換基を導入したホスホニウムイオン液体抽出剤のスローブ解析の

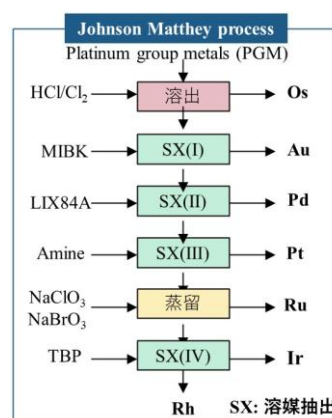


図1 湿式製錬プロセスの一例

結果を示す(図2)。図2では0.5mMから5mMの任意の範囲で抽出剤濃度(対数)を変化させた際の、分配比の対数をプロットしている。このとき、線形応答を示す範囲における単回帰式の切片が見かけの抽出平衡定数 $\log K'_{ex}$ に相当する。当初の想定では、置換基の導入によって金との相互作用の向上が期待され、単純なアルキル鎖のそれと比較すると高い $\log K'_{ex}$ を示すことを予想していた。しかしながら、置換基を導入することが単純に $\log K'_{ex}$ を増加させるわけではなく、その他の要因が支配的である可能性が示唆された。

## (2) 種々の変数をパラメータとしたモデル作成

本研究ではイオン液体のカチオンを抽出剤として機能させて、金を抽出する。ここで、金は塩酸溶液(本実験条件)中において、 $[AuCl_4]$ として振る舞うことが知られている。従って、抽出剤カチオンと $[AuCl_4]$ との間には強固なクーロン相互作用の形成が予想され、置換基が異なることによる影響はわずかなものと考えられる。

そこで、会合体形成後の分配過程が本検討における系の $\log K'_{ex}$ を支配していると仮説を立て、COSMO-RS法を用いて、抽出剤の分配定数( $\log K_d$ )を算出した。その結果、実験から得られた $\log K'_{ex}$ と分子シミュレーションから得られた $\log K_d$ との間には線形関係が見られ、その決定係数 $R$ は0.888であった。このことから、本研究において、抽出剤の疎水性が $\log K'_{ex}$ を支配していることが示唆された。(図3)

上記の結果を受けて、疎水性が極めて高いことが予想される Tetraphenylphosphonium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide を合成し、その $\log K'_{ex}$ を評価したところ、 $\log K'_{ex} = 5.79$ を示し、モデルと矛盾しない結果を得た。

さらに、イオン対形成による安定化の寄与を定量化するために、電子親和力( $E_A$ )を導入し、 $\log K_d$ と $E_A$ の2変数からなる重回帰モデルを作成したところ、決定係数の向上が見られた(図4)。

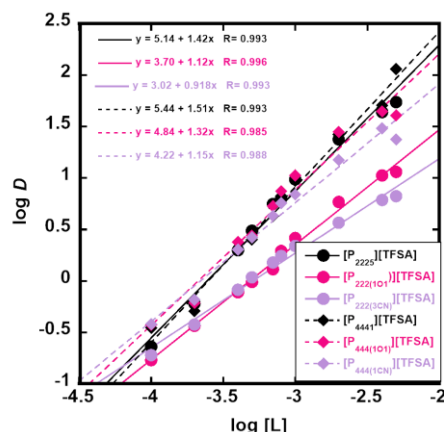


図 2 種々の置換基を有するホスホニウムイオン液体系溶媒抽出試験

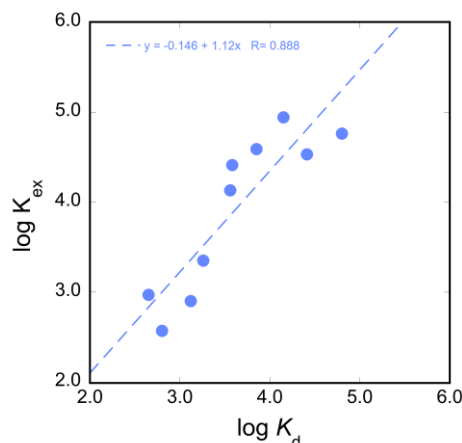


図 3 COSMO-RS 法から推定された抽出剤の分配係数と抽出平衡定数の関係

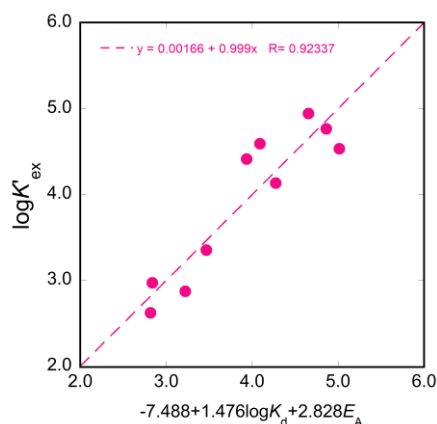


図 4  $\log K_d$  と  $E_A$  の 2 変数からなる 2 変数重回帰モデル

#### 4 本研究が実社会にどう活かされるか—展望

本研究は、未知の抽出剤に対して、抽出性能を予測する方法の1つを提案するものである。現段階では、塩酸系溶媒抽出かつ、4級オニウム塩を用いた金の溶媒抽出に用途は限られているが、金属や抽出剤の範囲を拡張することで、その他の金属や抽出剤も同様に推定できる可能性がある。将来的に、シミュレーション内で抽出剤のスクリーニングを行い、最小限の実験量で抽出剤の探索を完結させる方法論の確立に寄与することを願う。

#### 5 教歴・研究歴の流れにおける今回研究の位置づけ

本研究は重回帰分析を用い、統計的に貴金属元素の $\log K'_{ex}$ を推定する点が新たな試みである。

#### 6 本研究にかかわる知財・発表論文等

学会発表2件

COSMO-RS法に基づくAu(III)の抽出平衡定数の予測

後本 真羽呂, 安田 琉那, 加見谷 瑠伽, 田原 凜, 西田 伊吹, 土田 裕介, 綱島 克彦

電気化学会第92回大会 2025年3月20日

COSMO-RS法に基づくイオン液体の疎水性評価と Au(III)の溶媒抽出への応用

土田 裕介, 後本 真羽呂, 安田 琉那, 加見谷 瑠伽, 西田 伊吹, 田原 凜, 綱島 克彦

第14回イオン液体討論会 2024年11月13日

#### 7 補助事業に係る成果物

特になし

(2)(1)以外で当事業において作成したもの

特になし

#### 8 事業内容についての問い合わせ先

所属機関名: 米子工業高等専門学校 (ヨナゴコウギョウコウトウセンモンガッコウ)

住 所: 〒683-8502

鳥取県米子市彦名町4448

担 当 者: 助教 土田 裕介 (ツチダ ユウスケ)

担 当 部 署: 総合工学科 化学・バイオ部門 (ソウゴウコウガッカ カガク・バイオブモン)

E - m a i l: [tsuchida@yonago-k.ac.jp](mailto:tsuchida@yonago-k.ac.jp)

U R L: <https://chembio.yonago-k.ac.jp/staff/tsuchida/>