

9 5 1 1 海水中レアメタル分離のための高選択性鑄型樹脂の設計とその利用

助成研究者：中塩 文行 (九州大学 工学部)

共同研究者：上江洲一也 (九州大学)

研究目的

海水中に溶存するレアメタルイオンを選択的に回収するために、従来の吸着剤の合成法とは全く異なるアプローチにより高選択性吸着剤を開発する。本研究で提案する“界面鑄型重合法”は、油水界面における分子認識能を利用して、目的分子の認識に最適な配位構造を樹脂表面に記憶させる(固定させる)手法であり、これまでの分離機能材料の調製法とはまったく異なる独創的な樹脂調製法である。具体的に、界面鑄型重合法とは、錯形成可能な機能性モノマー(油相側)と鑄型分子(水相側)を油水界面で錯形成させたまま重合を行ったのち、鑄型分子を除去することによって、鑄型分子を「記憶」した樹脂を調製する手法である。この手法の最大の特徴は、特殊な合成技術や多段階の精密合成を必要とせず、きわめて単純な調製法で非常に効果的に分子認識能を発現する点にあり、分離技術上の画期的なブレイクスルーとなると考えられる。

本助成では、新規機能性モノマー(DDDPA)を設計・合成して界面鑄型樹脂を調製し、ZnイオンとCuイオンとの選択性について検討した。

研究結果

金属を捕捉する官能基としてホスホン酸基を2つ有し、疎水基としてベンゼン環を2つもつDDDPAは、高機能を発現するための3つの条件、すなわち(1)界面活性が大きいこと、(2)ゲスト分子との相互作用が強いこと、(3)樹脂形成モノマーによく溶けることをすべて満足する優れた機能性モノマーであった。DDDPAを機能性モノマーとして調製したZn鑄型樹脂を用いて、ZnとCuイオンの吸着挙動を検討した結果(Fig. 1)、Znイオン選択性が著しく大きいことがわかった。この選択性は、DDDPAがZnイオンとの配位結合(四面体四配位)に適した位置になるように樹脂上に固定化されたために発現したと考えられる。溶媒抽出においては、DDDPAのモビリティが比較的大きいため、Znイオン選択性は顕著にはみられない。界面鑄型重合によって、金属イオンを高選択的に回収する樹脂を調製できることを明らかにした。

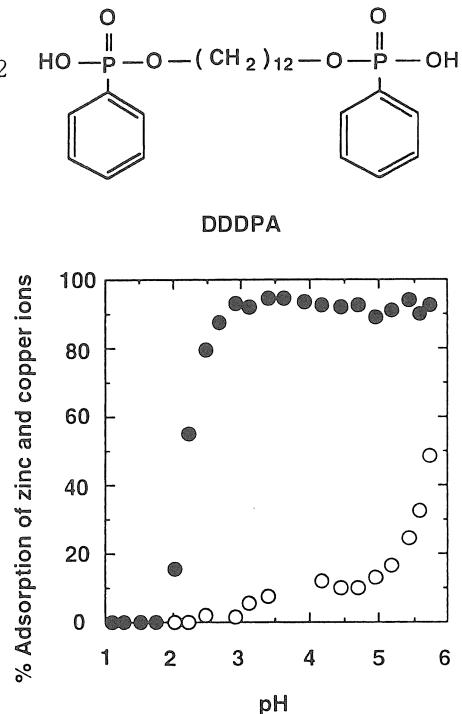


Fig. 1 pH dependence in the adsorption of zinc (●) and copper (○) ions with a Zn-imprinted resin using DDDPA

9511 海水中レアメタル分離のための高選択性鑄型樹脂の設計とその利用

助成研究者：中塩 文行（九州大学 工学部）

共同研究者：上江洲一也（九州大学）

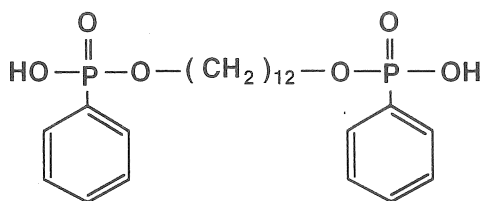
1. 研究目的

海水中には、ウランやレアメタルをはじめとした希少金属が豊富に存在しており、資源枯渇時代を迎えつつある今日では、これら海水資源の有効利用が一つの大きな課題となっている。それら希少金属は海水中に豊富に存在するとはいえどもその濃度が極めて低い場合が多く、しかも多種類の金属イオンと共存している。したがって、海水中の希少金属イオンを選択的に回収するためには、目的金属イオンを高感度に認識する吸着剤の開発が必要である。

本研究では、従来の吸着剤の合成法とは全く異なるアプローチにより高選択性吸着剤を開発する。本研究で提案する“界面鑄型重合法”は、油水界面における分子認識能を利用して、目的分子の認識に最適な配位構造を樹脂表面に記憶させる（固定させる）手法であり、これまでの分離機能材料の調製法とはまったく異なる独創的な樹脂調製法である¹⁻⁶⁾。

具体的に、界面鑄型重合法とは、錯形成可能な機能性モノマー（油相側）と鑄型分子（水相側）を油水界面で錯形成させたまま重合を行ったのち、鑄型分子を除去することによって、鑄型分子を「記憶」した樹脂を調製する手法である。この手法の最大の特徴は、特殊な合成技術や多段階の精密合成を必要とせず、きわめて単純な調製法で非常に効果的に分子認識能を発現する点にあり、分離技術上の画期的なブレイクスルーとなると考えられる。

本研究の目的は、海水中に存在するレアメタルイオンに対して高い認識能を有する界面鑄型樹脂を開発することにある。本助成では、新規機能性モノマー（**DDPA**）を設計・合成して界面鑄型樹脂を調製し、Zn イオンと Cu イオンとの選択性について検討した。



DDPA

2. 研究方法

2.1 1,12-ドデカンジオール- O, O'-ジフェニルホスホン酸 (DDDPA) の合成

窒素気流下で、乾燥ピリジン 80 ml と二塩化フェニルホスホン酸 56.154 g (0.288 mol) と脱水 THF 60 ml の混合溶液に、1,12-ドデカンジオール 24.281g (0.120 mol) と乾燥 THF 100ml の混合溶液を氷浴中で 約 1 時間かけて滴下した。2 晩攪拌した後、系内を低温に保ちながら氷水約 350 ml を加えて 5 時間攪拌した。12 N 塩酸を約 30 ml 加えて pH を 1~2 にし、クロロホルム 300 ml を加えて 2 時間攪拌した。分液ロートを用いて水相を分離除去し、1 N 塩酸約 250 ml を加えて 1~2 回振った後、再度水相を分離除去した。得られた有機相を減圧留去し、透明黄色の粘性液体を得た。(Fig. 1) 収率は95%であった。¹H-NMR および IR により目的生成物 DDDPA であることを確認した。

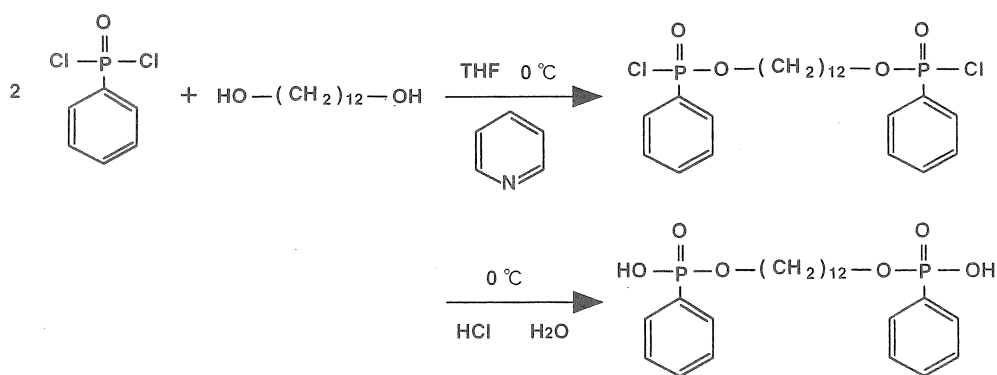


Fig. 1 Synthesis of the Functional Monomer DDDPA

2.2 界面張力の測定

所定の pH に調整した水相 25 ml と DDDPA を含むトルエン 25 ml を共栓付き三角フラスコにとり、30 °C で平衡になるまで接触振とうした。水相と有機相を別々に採取し、ビュレット側に水相を、セル側に有機相を入れて、液滴容積法により界面張力を測定した。

2.3 Zn イオンおよび Cu イオンの抽出平衡実験

所定 pH (1 ~ 6) , 所定濃度に調整した, Zn, Cu イオン水溶液 5 ml と機能性モノマー DDDPA を含む 2 : 1 ジフェニルベンゼン・トルエン溶媒を混合し, 恒温槽中で (30 °C) 24 時間振とうした。吸着平衡に達した後, 水相中の Zn および Cu イオン濃度を原子吸光度計によって定量した。

2.4 連続変化法（Job Ostmisslensky の方法⁷⁾）

0.5 mol/m³ の Zn イオン水溶液、Zn イオンが入っていない以外は同じ組成の水溶液、DDDPA 濃度が 0.5 mol/m³ の 2:1 ジビニルベンゼン・トルエン溶媒、および DDDPA を含まない 2:1 ジビニルベンゼン・トルエン溶媒を用意した。水相中の金属濃度と有機相中の DDDPA 濃度の和が 0.5 mol/m³ になるように、それぞれの濃度の割合を変化させ、等体積（5ml）ずつサンプル管にとり、恒温槽中（30℃）で24時間接触振とうした。水相中の Zn イオン残留濃度を原子吸光度計により測定し、物質収支により有機相中の金属濃度を求めた。

2.5 Zn イオンをゲスト分子とした界面鋳型樹脂の調製

W/Oエマルションを用いた界面鋳型重合は、1) ゲストイオンを含む水相と、機能的モノマー、界面活性剤、樹脂形成モノマーおよび希釈剤を含む油相を混ぜて、W/Oエマルションを形成する、2) 油水界面で錯体が形成している状態でエマルションに重合開始剤を加え、油相をラジカル重合で固化する、3) ゲストイオンを除去し、樹脂塊を粉砕して好みの粒径にする、という3ステップの重合法である。（Fig. 2）

まず、カラム用シリカゲルで重合禁止剤を除去したジビニルベンゼン（樹脂形成モノマー）40 ml に、機能的モノマー DDDPA 1.74 g（有機相基準で 60 mol/m³）と合成界面活性剤 L-グルタミン酸ジオレイルリビトール⁸⁾ 0.15 g（有機相基準で 3 mol/m³）を溶解し、希釈剤であるトルエンを加えて有機相を 60 ml とした。この有機相に、酢酸緩衝液（100

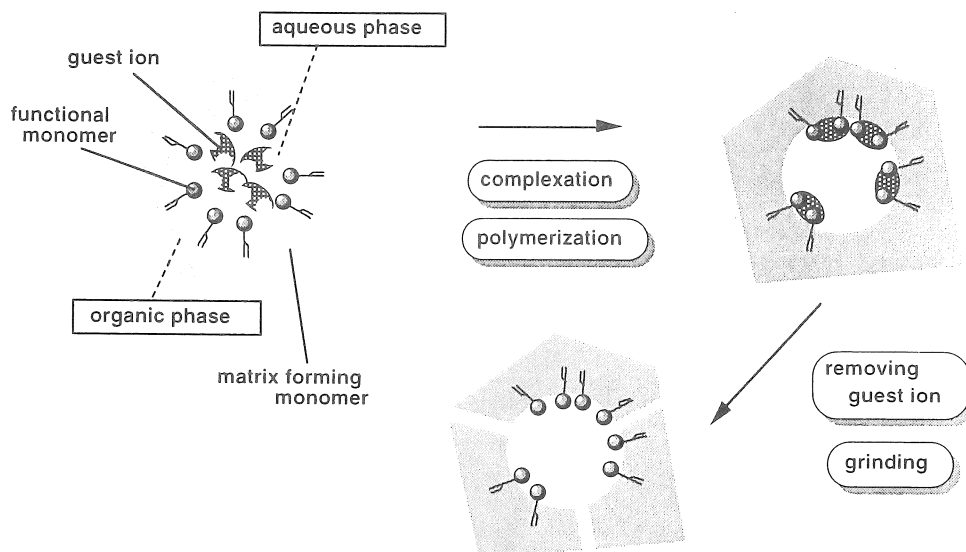


Fig. 2 Schematic Illustration of Surface Template Polymerization with W/O Emulsion

mol/m³ CH₃COOH - 100 mol/m³ CH₃COONa) で pH を 3.0 に調整した 10 mol/m³ Zn イオン水溶液を 30ml 加え、混合溶液 90 ml に超音波を約 4 分照射することにより W/O エマルションを形成した。エマルションをセパラブルビーカーに入れて窒素置換し、約 55 °C で加熱攪拌しながらアゾニトリル系重合開始剤 V-65 約 0.36g (ジビニルベンゼンに対して 0.01 w%) を加えた。ラジカル重合が終了した後、ブロック状樹脂を真空乾燥してトルエンと水を除去した。乾燥した樹脂を細かく碎き、1 N 塩酸中で鑄型ゲスト分子として用いた Zn イオンを除去した。この操作を塩酸中に Zn イオンが検出されなくなるまで繰り返した。最後に、得られた粉末状樹脂を真空乾燥した。

2.6 Zn イオンおよび Cu イオンの吸着平衡実験

鑄型樹脂を 0.1 g 精秤して 10ml 共栓付き試験管に入れ、所定 pH (1 ~ 6) に調整した 0.1 mol/m³ の Zn, Cu イオン混合水溶液 5 ml を加えて、300 rpm で 24 時間メカニカルシェーカーで振とうした。吸着平衡に達した後、ディスポーザルフィルター (平均孔径 0.2 μm) を用いてろ過し、ろ液中の Zn および Cu イオン濃度を原子吸光光度計によって定量した。

3. 結果および考察

3.1 1,12-ドデカンジオール- O, O'-ジフェニルホスホン酸 (DDDPA) の合成

これまでの研究⁵⁾により、高性能の機能性モノマーとなるためには、(1) 界面活性が大きい、すなわち油水面に集まりやすい、(2) ゲスト分子との相互作用が強い、(3) 樹脂形成モノマーによく溶ける必要がある。そこで、(1) と (2) を満足するように、金属抽出能力が高い抽出剤がもつホスホン酸基を 2 つ、(3) を満足するように、疎水基としてジビニルベンゼンがもつベンゼン環を 2 つもたせた。ベンゼン環を 2 つもつことで、機能性モノマーが長細い平板状になり、樹脂化したときに機能性モノマーの配向性が向上することも期待している。

トルエン中での DDDPA の界面張力測定結果 (Fig. 3) より、界面吸着平衡定数 K_{ad} を求め、これまでに機能性モノマーとして使用した、モノリン酸型のジオレイルリン酸 (DOLPA) と市販のジ (2-エチルヘキシル) リン酸 (D2EHPA) の K_{ad} とあわせて表 1 に示した。DDDPA の K_{ad} は、D2EHPA の 110 倍、DOLPA の 4.7 倍という非常に大きな値である。この大きな界面活性によって、鑄型樹脂表面に数多くのゲスト分子認識サイトを配することが可能となる。

ゲスト分子である Zn イオンとの相互作用は、抽出平衡における半値 pH ($pH_{0.5}$, 水相

中の金属イオン濃度が半分になるときの pH) によって評価することができる。モノリン酸である DOLPA の場合、Zn イオンに対する $pH_{0.5}$ は約 2.7 であるのに対し、ジホスホン酸である DDDPA では約 1.7 である。すなわち、ホスホン酸基を2つ配することによって、10倍程度錯形成能が増大したことになる。

また、DDDPA は樹脂形成モノマーとして使用しているジビニルベンゼンに約 60 mol/m^3 まで溶解する。この値は DOLPA と同程度であり、鋳型樹脂調製には十分な溶解度である。

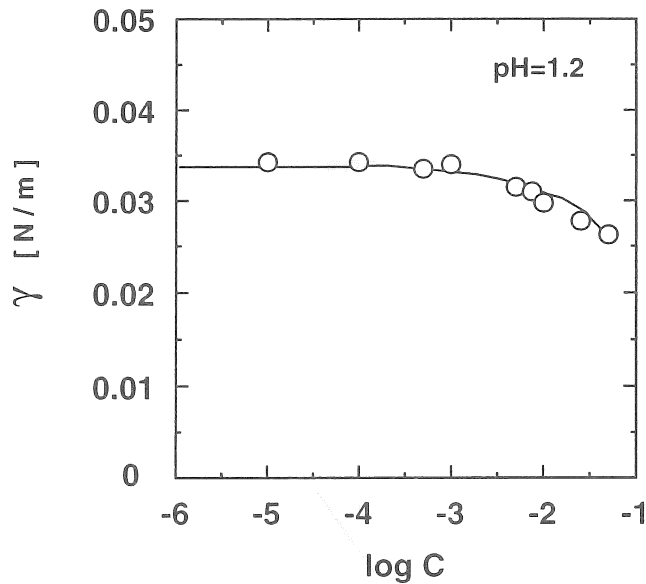


Fig. 3 Relation between Interfacial Tension and concentration of DDDPA

Table 1 Interfacial Adsorption Equilibrium Constant K_{ad}

functional monomer	K_{ad} (m^3 / mol)
D2EHPA	2.06
DOLPA	48.4
DDDPA	227.1

3.2 Zn - DDDPA 錯体の同定

樹脂表面に固定された機能性モノマーの配向状態を知るために、有機相中での錯体種の同定を試みた。錯体種同定の方法として、Zn - DDDPA 抽出平衡実験における pH と log D の関係 (Fig. 4) , DDDPA 濃度と log D の関係 (Fig. 5) , および連続変化法 (Fig. 6) を用いた。

pH と log D の関係より、その傾きは 2 となっており、Zn イオン 1 分子が錯形成した際に、DDDPA のプロトンが 2 つ放出されることがわかる。また、DDDPA 濃度と log D の関係より、その傾きは 1 である。ジホスホン酸型抽出剤は、トルエン中でほとんどが 2 量体として存在しているので、Zn イオン 1 分子に対して抽出剤が 2 分子配位していると考えられる。連続変化法において、有機相中に抽出された Zn イオン濃度が最大になったときの割合が Zn イオンと DDDPA の錯体中の組成比となる。ピークは 0.67 付近にあり、Zn イオン 1 分子に対して抽出剤が 2 分子配位していることを示している。

したがって、Zn - DDDPA 錯体種は $\text{Zn}(\text{DDDPA})_2$ と同定できる。しかしながら、ここで得られる情報だけでは、錯体種の構造までは特定することはできない。さらに詳細な手がかりを得るためには、NMR および FABMS による測定が必要である。もし錯体結晶を作成することができれば、X 線による結晶構造解析も可能である。

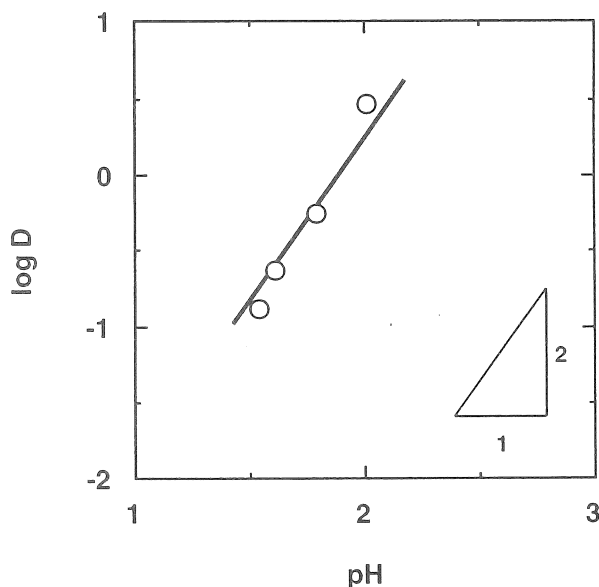


Fig. 4 Relation between pH and Distribution Ratio

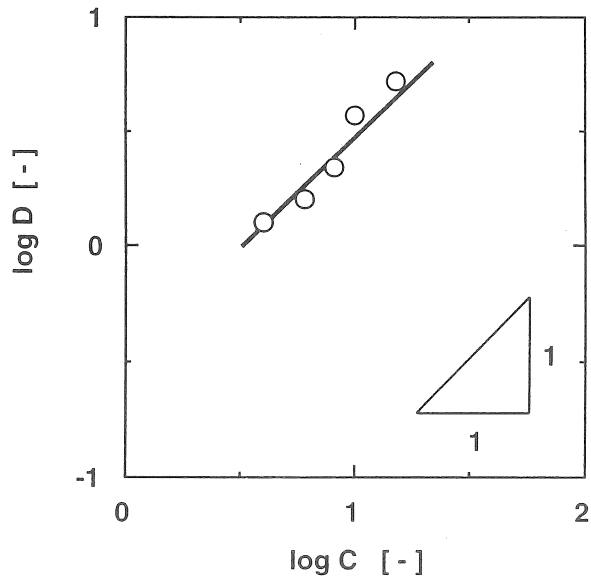


Fig. 5 Relation between Concentration of DDDPA and Distribution Ratio

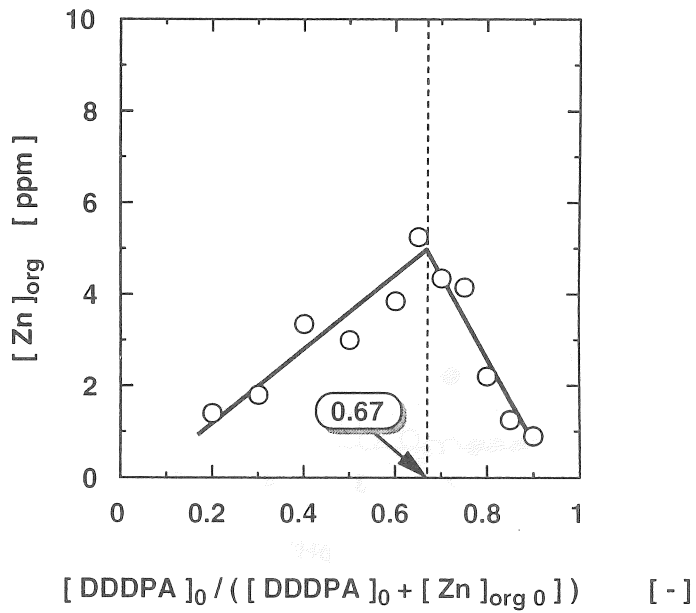


Fig. 6 Job's Plot

3.3 鋳型樹脂の Zn イオン認識能力

DDDPA を機能性モノマーとした Zn 鋳型樹脂の Zn イオン認識能力を評価するために、Zn および Cu イオン共存下における Zn イオン吸着能を測定した (Fig. 7)。両イオンともに pH が増加するにつれて、吸着量も増加しているものの、鋳型分子である Zn イオンの方が、圧倒的に効果的な吸着をしていることがわかる。驚くべきことに、pH 3.0 付近で完全に両イオンが分離されている。この劇的な高選択性は、DDDPA が Zn イオンとの配位結合（四面体四配位）に適した位置になるように樹脂上に固定化されたためである。すなわち、鋳型効果の発現である。

一方、溶媒抽出法において、Zn および Cu イオン共存下における Zn イオン抽出能を測定した (Fig. 8)。溶媒抽出系では、鋳型樹脂で見られるような高選択性は観察されなかった。溶媒中では、DDDPA のモビリティが大きいため、DDDPA が Cu イオンとの配位結合（平面四配位）にも比較的容易に対応できることに起因する。

以上の結果より、界面鋳型重合によって、金属イオンを高選択的に回収する樹脂を調製できることを明らかにした。

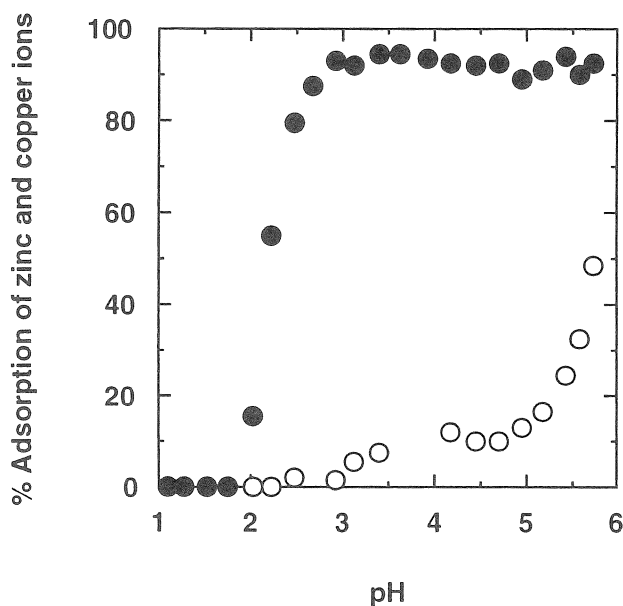


Fig. 7 pH Dependence in the Adsorption of Zinc (●) and Copper (○) Ions with a Zn-Imprinted Resin Using DDDPA

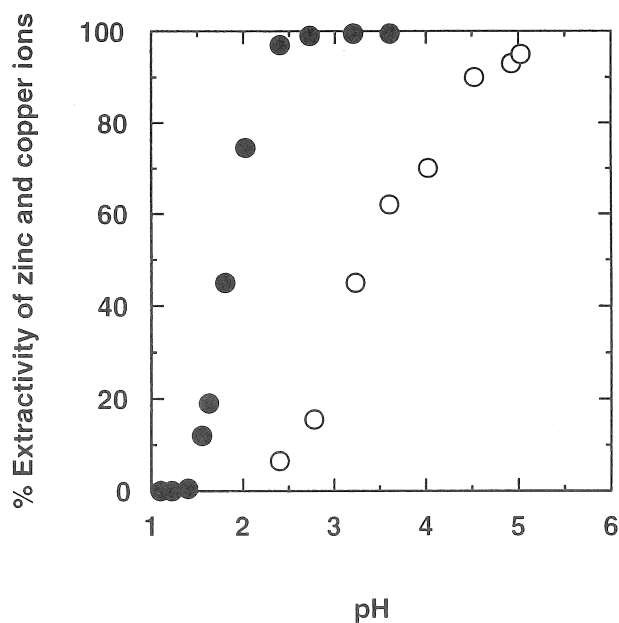


Fig. 8 pH Dependence in the Solvent Extraction of Zinc (●) and Copper (○) Ions Using DDDPA

4. 今後の課題

機能性モノマーとしてホスホン酸基を2つもつ DDDPA を用いることによって、2 価の Zn イオンを高精度に認識する鑄型樹脂を調製することができた。さらに界面鑄型重合で調製した樹脂の可能性を広げるために、以下の点について検討していく予定である。

- (1) 3 価の金属イオンを鑄型ゲストとする。特に分離が困難な希土類金属イオンは、鑄型樹脂の可能性を探る上で非常に興味深い対象である。
- (2) 鑄型サイトの構造を明らかにするために、錯体種に関する情報を集める。具体的には、NMR や FABMS による測定を予定している。
- (3) 計算化学的手法を利用して、鑄型ゲストに適した機能性モノマーを探索する際の指針を得る。
- (4) 界面鑄型樹脂を、生理活性物質、なかでも分離が非常に困難な光学異性体の分離に適用する。

参考文献

- 1) G. Wulff and A. Sarahan, *Angrew. Chem. Int. Ed.*, **11**, 341-341 (1972)
- 2) G. Wulff, *Angrew. Chem. Int. Ed.*, **34**, 1812-1832 (1995)
- 3) K. Mosbach, *TECHNIQUES*, 9-14 (1994)
- 4) K. Tsukagoshi, K. Y. Yu, M. Maeda and M. Takagi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **66**, 114-120 (1993)
- 5) K. Uezu, H. Nakamura, M. Goto, M. Murata, M. Maeda, M. Takagi and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **27**, 436-438 (1994)
- 6) M. Yoshida, K. Uezu, M. Goto and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **29**, 174-176 (1994)
- 7) H. Irving and T. B. Preece, *J. Chem. Soc.*, 2565 (1959)
- 8) Goto, M., M. Matsumoto, K. Kondo and F. Nakashio, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **20**, 157-164 (1987)

Metal Ion-Imprinted Resins for Recovery of Metals from Seawater with a Novel Bifunctional Monomer by Surface Template Polymerization

Fumiyuki Nakashio and Kazuya Uezu

Department of Chemical Science and Technology, Kyushu University

Summary

One of the promising approaches to create molecular-recognizing materials is "molecular imprinting" method. The new methodology does not require a precise molecular design and multi-step procedures to construct highly-selective polymers. In the technique, imprint molecules are bound to functional monomers in matrix-forming monomers. The monomers are then polymerized under the conditions that lead to a formation of a highly cross-linked matrix with chains in a fixed arrangement. Removal of the imprint molecules leaves behind cavities, whose structure and arrangement of the functional monomers are predetermined by the chemical nature of the template. We found that the interfacial activity of functional monomers is a dominant factor to succeed in preparing imprinted resins. It is also important to fix the recognition sites rigidly and to create high interactions between the functional monomers and imprint molecules.

In the present study we have designed 1,12-dodecanediol-O,O'-diphenyl phosphonic acid having two functional groups in the molecular structure as a recognition monomer, and prepared a highly-selective metal ion resin by surface template polymerization with a W/O emulsion. The separation of zinc and copper ions with the resins was conducted, and the template effect was characterized by comparing with that in ordinary solvent extraction for the metal ions. In the solvent extraction system an effective selectivity was not observed compared with that of the imprinted resins. Because the functional monomers (extractants) in the solvent extraction can take both the tetrahedral configuration for zinc ions and the planer configuration for copper ions due to the high mobility in the organic solvent, the selectivity to the ions only depends on the stability of the complex between the extractants and the ions. In contrast the functional monomers on Zn-imprinted resins are fixed in the tetrahedral configuration, therefore the ability in recognizing zinc ions is considered to be extremely high.

The imprinted resin exhibits a tremendously high selectivity between zinc and copper ions. It is concluded that the bifunctional monomer enables recognition sites to be rigid. Surface template polymerization will be to an ideal method to construct new molecular-recognizing materials for various water-soluble substances.