

氏 名	横 山 敏 郎
授 与 学 位	博 士 (工 学)
学位授与年月日	平成 6 年 7 月 13 日
学位授与の根拠法規	学位規則第 4 条第 2 項
最 終 学 歴	昭和 51 年 3 月 千葉大学大学院工学研究科工業化学 専攻修士過程 修了
学 位 論 文 題 目	多座配位子を導入したキレート樹脂の合成と その分離機能および触媒機能に関する研究
論 文 審 査 委 員	東北大学教授 四ツ柳隆夫 東北大学教授 奥脇 昭嗣 東北大学教授 小林 四郎 東北大学教授 寶沢 光紀

論 文 内 容 要 旨

近年、先端産業の発展に伴い、極微量金属イオンの分離、金属の高純度化等、目的金属イオンに対して優れた選択性を持つ分離技術が求められている。また、希少金属の確保あるいは資源回収といった見地から、製錬残渣や産業廃棄物中に極微量含まれている工業的に有用な金属を選択的に回収する分離技術の重要性も高まっている。

金属イオンに対して選択性のあるイオン交換体として開発されたキレート樹脂は、極低濃度の金属イオンでも吸着できるという特性を持ち、上記した問題を解決できる分離材料の一つであると考えられる。このような観点から、優れた金属イオン吸着特性を示すと考えられる多座配位子を高分子樹脂母体に導入するキレート樹脂の合成が数多く試みられてきた。しかしながら、これまでの合成法では、導入する多座配位子が多官能性であるため、配位子導入時に、高分子鎖内あるいは高分子鎖間で複雑な架橋反応が生じる。その結果、最終的に得られる配位子構造が乱雑になるとともに、配位子導入量が減少するなど、必ずしも意図したごとく、工業的に利用可能となる金属イオン吸着特性を示すキレート樹脂が得られないという問題があった。

本論文は、金属イオンに対して優れた選択吸着特性を示すと考えられる様々な多座配位子をデザイン・合成するとともに、この配位子を簡便な方法を用い、立体的自由度が高い形で高分子樹脂母体に導入するキレート樹脂の新規な合成法の研究開発、ならびに、本合成法により得られるキレート樹脂の分離機能および触媒機能を、工業的分野で利用するための応用研究等の結果をまとめたも

のである。

本論文は全編7章からなり、以下その概略について述べる。

第1章「緒言」では、既往の研究について概説するとともに、本研究の目的と意義について述べた。

第2章「ジエチレントリアミンから誘導される多座配位子を導入したキレート樹脂の合成とその金属イオン吸着特性」では、官能基保護法を用い、ジエチレントリアミンを架橋反応を伴うことなく樹脂母体に導入するキレート樹脂の新規な合成法、また、得られた樹脂のアミノ基部を化学修飾することにより、さらに様々な多座配位子を有するキレート樹脂へ誘導する方法、ならびに、このようにして得られたキレート樹脂の金属イオン吸着特性について検討した。

ジエチレントリアミンの一級アミノ基をシッフ塩基形成により保護した後、クロロメチル化ポリスチレン樹脂と反応させ、ジエチレントリアミンをその二級アミノ基を介して位置選択的に導入した。この新規合成法は、架橋反応が避けられるため、配位子導入量や配位子構造が統一されるなど、従来法にはない、優れた合成上の利点を持つことを明らかとした。また、このジエチレントリアミンを導入した樹脂は、反応活性な一級アミノ基を有することから、さらに様々な化学修飾を施すことにより、種々の多座配位子を有する新規なキレート樹脂へと容易に誘導できるという利点も併せ持つ。官能基保護法により得られたキレート樹脂の金属イオン吸着特性は、導入された配位子中の配位子構造や配位原子の種類を明確に反映し、これまでのキレート樹脂に比べ、吸着容量や選択性の点で優れた金属イオン吸着特性を持つ。

第3章「スペーサーを介してニトリロ三酢酸類似の多座配位子を導入したキレート樹脂の合成とその金属イオン吸着特性」では、樹脂中に導入されるすべての配位子構造を統一するとともに、樹脂内部においても均一系と変わらぬ鎖形成状態を確保するため、多座配位子直接導入法、あるいは官能基保護法を用い、ニトリロ三酢酸類似の多座配位子を、スペーサーを介して直接ポリスチレン樹脂に導入するキレート樹脂の新規な合成法、ならびに、両樹脂の金属イオン吸着特性について検討した。

α -アミノ- ϵ -カプロラクタムを出発原料として用い、末端にニトリロ三酢酸類似の多座配位子を有するリシン誘導体化合物を簡便な均一系反応により得た。この化合物は、親水性とともに求核置換反応性を付与したジメチルスルホニオ化樹脂と直接反応させることにより、容易に樹脂母体に導入できることを明らかとした。また、上記と同様の配位子構造ならびにスペーサーを有するキレート樹脂が、リシン-Cu(II)鎖体を用いても得られることを確認した。本法により合成したキレート樹脂は、配位子部がスペーサーを介して樹脂母体から離れているため、均一系と変わらぬ鎖形成状態を確保でき、同時に、金属イオン吸着に際し優れた特性を示すニトリロ三酢酸類似の多座配位子を有する。この二つの特性を兼ね備えている点が、これまでのキレート樹脂にはない特徴である。したがって、市販されている三座配位型のイミノ二酢酸型キレート樹脂に比べ、三価金属イオンに対する親和力が約1000倍程度向上し、各金属イオンに対する親和力の序列は、Ga(III) > In(III) > Cu(II) > Al(III) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Fe(II)であった。また、化学的性質が非常に似ている希土類金属イオンに対する親和力が軽希土から重希土に向けて増加することから、本

樹脂は、希土類金属の原子サイズの違いを明確に認識していると考えられる。

第4章「アミン-N-ポリ酢酸型多座配位子を含むキレート樹脂によるガリウム、またはインジウムの分離・回収」では、第2章及び第3章で合成したアミン-N-ポリ酢酸型の多座配位子を導入したキレート樹脂の応用開発を目的とし、これらキレート樹脂を用い、銅-亜鉛製錬残渣中に極微量含まれているガリウムやインジウムといった工業的に重要なレア金属の分離・回収法について検討した。

本研究のキレート樹脂は多座配位子を導入したキレート樹脂であることから、市販されているイミノ二酢酸型樹脂と比べ、Ga(III)やIn(III)に対する親和力が約10倍から100倍程度強く、pH 1~2の酸性溶液においてもこれら金属イオンを良好に吸着できる。また、吸着された金属イオンは 2 mol dm^{-3} の塩酸溶液にて容易に樹脂から溶離され、濃縮液として回収できるという利点も持つ。本キレート樹脂を充填したカラムを用いる選択ろ過法は、大量のAl(III)やZn(II)が共存する溶液中に極微量含まれるGa(III)やIn(III)の分離・回収に有効であった。また、本キレート樹脂を用いる選択ろ過法は、実試料として銅-亜鉛製錬残渣の酸浸出液を用いた場合でも、妨害イオンであるFe(III)やCu(II)を硫化水素を用いる前処理を施すことにより、Ga(III)やIn(III)を選択的に分離・回収することが可能であることを確認した。

第5章「アミン-N-(2-ヒドロキシエチル)型の多座配位子を含むキレート樹脂によるモリブデンとバナジウムの分離・回収」では、第2章で合成したアミン-N-(2-ヒドロキシエチル)型の多座配位子を導入したキレート樹脂を用い、通常の金属イオンとは異なり、溶液中でオキソ金属アニオンとして存在するMo(VI)やV(V)に対する一般的吸着特性、ならびに、カラムを用いる選択ろ過法により、使用済み石油脱硫触媒中に含まれるMo(VI)およびV(V)の分離・回収法について検討した。

均一系キレート試薬を用いたMo(VI)との錯形成速度、およびキレート樹脂の金属イオン吸着速度を比較することにより、樹脂内部に導入された配位子の酸解離状態における陽電荷あるいは陰電荷の密度が、オキソ金属アニオンに対する吸着速度に大きな影響を与えること明らかとした。また、アミン-N-(2-ヒドロキシエチル)型の配位子を導入したキレート樹脂は、遷移金属カチオンに対する親和力は弱いものの、オキソ金属アニオンを選択的に吸着でき、また、pH 2以下の酸性領域で、Mo(VI)に対する親和力がV(V)に比べ著しく高いという、他の樹脂にはない特徴を持つことを明らかとした。さらに、本キレート樹脂を充填したカラムを用いる選択ろ過法により、使用済み石油脱硫触媒中に含まれているMo(VI)およびV(V)を選択的に分離・回収することが可能であることを確認した。

第6章「キレート樹脂の高分子金属錯体触媒としての応用」では、多座配位子を導入したキレート樹脂の新たな応用開発を計るため、第2章で合成したキレート樹脂をエポキシ化反応用の高分子錯体触媒として利用する方法について検討した。

オキソバナジウム(V)イオンあるいはオキソモリブデン(VI)イオンに対して親和力を示す多座配位子を導入したキレート樹脂に、これら金属イオンを吸着させ、高分子金属錯体を調製し、*t*-ブチルヒドロペルオキシド(*t*-BuOOH)存在下で、アリルアルコール等のオレフィン類に対するエポキシ

化反応を試みた。多孔質なMR型樹脂を用いた反応速度はゲル型樹脂と比べて著しく速く、反応速度が樹脂内の細孔構造の違いによる拡散速度に大きく依存することを明らかにした。アリルアルコールならびにシクロヘキセンに対するエポキシ化では、反応選択性や反応転化率が、金属イオンの種類や反応基質の立体障害に大きく依存すること、また、オレフィンの種類によりその反応機構が異なることをそれぞれ明らかにした。また、多孔質なMR型樹脂を母体とするバナシウム(V)錯体触媒を用いて、一級アリルアルコールをエポキシ化した場合には、アリルアルコール部位が位置選択的にエポキシ化された化合物が98%の高収率で得られ、その触媒特性が均一系錯体のものとほぼ同等のものであることを確認した。さらに、繰り返し使用について試み、本樹脂が比較的多座な配位子を導入した樹脂であることから、5回の繰り返し使用後においても、金属イオンの脱離は少なく、初期と変わらぬ高い触媒活性を維持しており、単座配位子や二座配位子を導入したキレート樹脂と比べ、その触媒寿命が非常に長いことを確認した。

第7章「結論」では、各章で得られた結果を要約し、総括したものである。

以上述べたごとく、本論文の官能基保護法や多座配位子直接導入法を用いるキレート樹脂の新規な合成法は、従来より用いられている合成法とは異なり、簡便な方法により、金属イオンと安定な錯体を形成しうる多座配位子を架橋反応を伴うことなく、立体的自由度が高い形で樹脂母体に導入できるという利点を有する。また、選択性を有する多座配位子を導入した効果により、吸着容量、選択性の面で優れた金属イオン吸着特性を有する。この特性により、製錬残渣や産業廃棄物に含まれる工業的に重要なレアメタルの選択的分離・回収に、あるいはまた、高分子錯体触媒としての利用も可能である。したがって、本論文のキレート樹脂は、工業的にも十分応用が期待できる機能性材料であると考えられる。

審査結果の要旨

技術の高度化によって超微量金属イオンの計測法、金属の高純度化などにおいて、目的金属イオンの分離技術のより一層の高度化が求められている。また、資源・環境化学的な見地から高価な希少金属イオンの分離・回収技術へのニーズも高まっている。

著者は、このようなニーズに応えることを目的として、新しい合成手法を確立して高度の分離機能を持ったキレート樹脂の開発を行い、有用な成果を得ている。本論文はこれらの成果をまとめたもので全編6章からなる。

第1章は序論である。

第2章は高分子マトリックス内での新規な官能基保護法を用いて、ペンダント型の樹脂としてジェチレントリアミンから誘導される多座配位子の合成とその金属イオン吸着特性を述べたものである。一級アミノ基をシッフ塩基形成により保護したのち、クロロメチル化ポリスチレン樹脂と反応させ、ジェチレントリアミンを位置選択的に導入し、配位位置や官能基量を制御できる方法を確立している。

第3章はスペーサーを介してニトリロ三酢酸類似の多座配位子を導入したキレート樹脂の合成とその金属イオン吸着特性について検討した結果を述べている。この樹脂は配位官能基がスペーサーを介しているために、通常の水溶液中と同等の機能を発揮することを確認した。特に3価金属イオンに対して通常のイミノ二酢酸キレート樹脂の千倍以上の性能をもつ樹脂の開発に成功したことは特筆に値する。

第4章は前章で開発したアミン-N-ポリ酢酸型の多座配位子含むキレート樹脂によるガリウムとインジウムの分離回収について検討し、それらが有効に機能することを述べている。

第5章ではアミン-N-(2-ヒドロキシエチル)型の多座配位子を含むペンダント型のキレート樹脂を用いるモリブデンとバナジウムの分離回収について述べている。アミン-N-(2-ヒドロキシエチル)型の多座配位子が、樹脂環境において、これらの重金属に対する特異的な分離機能を発揮する事実の発見は、これらの貴重な金属イオンの回収において特に重要な意味を持つ。

第6章は多座配位子を導入したキレート樹脂が高性能高分子金属錯体触媒として機能する可能性をエポキシ化反応をモデルとして検討し、その性能を確認している。

第7章は結論である。

以上要するに本論文は、官能基保護法や多座配位子直接導入法を用いるキレート樹脂の新規な合成法を開発し、立体的な制約を受けない高度に選択的な分離機能材料の開発に成功したものであって、材料化学、および分離工学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。