

平成 30 年 6 月 8 日現在

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05551

研究課題名(和文) ホウ素の高効率・高選択的分離のための高次機能化樹脂の開発と分離能評価

研究課題名(英文) Development and improvement of boron-selective separation methods using multi-functional resins

研究代表者

岩月 聡史 (Iwatsuki, Satoshi)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：80373033

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では水溶性ホウ素の新たな分離・回収技術の創出を目指し、水溶性ホウ素化学種であるホウ酸と錯体を形成するキレート配位子と、生成するホウ酸キレート錯体陰イオンの負電荷を打ち消す陽イオンの双方を機能部位にもつハイブリッド機能樹脂を開発した。グルカミン配位子とアルキルアンモニウムを導入したハイブリッド機能樹脂は、pH 10以上で市販のホウ素除去用樹脂以上の高いホウ素捕集能を示す一方、pH 2でほぼ定量的にホウ素を脱着し、穏和なpH制御によるホウ素の捕集と脱着を実現した。この樹脂はホウ素捕集-脱着サイクルに繰り返し使用できるため、環境に優しいホウ素分離・回収樹脂としての利用が期待される。

研究成果の概要(英文)：Novel hybrid (bifunctional) resins having both chelating ligand and counter cation moieties were investigated to establish effective aqueous boron separation. The hybrid resins having N-methyl-D-glucamine ligand and ammonium parts showed high chemisorption ability of boric acid at pH > ca. 10, whose ability was comparable to or more than that of commercially available boron-removing resins. In contrast, these resins desorbed almost quantitatively at pH 2. The results strongly suggest that the chelating ligand-cation hybrid resins is useful for a "gently pH-controlled" adsorption-desorption process of aqueous boron compounds, where weakly basic (pH 10)/acidic (pH 2) conditions are needed.

研究分野：分析化学

キーワード：固相抽出 ホウ素 分離技術 樹脂開発

1. 研究開始当初の背景

(1) ホウ素(B)およびその化合物は、医療・化学分野などで非常に幅広く使用されており、我が国の科学技術を支える主要な元素のひとつである。現在、国内のホウ素原材料はすべて輸入に頼る一方、ホウ素を含む廃液は基本的に廃棄されている。

他方で「ほう素及びその化合物」は改正水質汚濁防止法(2001年施行)において排出基準が一律10 mg/L以下と設定されている。しかし、ホウ素除去・廃棄における課題が解決できておらず、この基準設定から10年以上が経過した現在でも、暫定排出基準が適用されている業種が多いのが現状である。

このようなホウ素の処理技術に関する諸問題を解決するためには、“ホウ素化合物の除去・廃棄”に主眼を置く従来の技術ではなく、“ホウ素を回収し、再利用できる新たな技術”を創出することが最も有効な手段の一つであると考えられる。

(2) ホウ素化合物の回収と再利用に資する効果的な分離方法には“ホウ素化合物を選択的に分離する方法”が必要不可欠である。これに適した分離法としては、溶媒抽出法と化学吸着を利用した固相抽出法が挙げられるが、前者は環境・人体に有害な影響を及ぼす有機溶媒を用いる方法が一般的である。したがって、環境調和型分離技術としては、機能的な高分子(合成樹脂)を用いる固相抽出法が適していると考えられる。

(3) 固相抽出法に用いる樹脂は、その表面上に様々な機能性官能基を導入することができる。したがって、水溶性ホウ素の高効率・高選択的な分離・回収・再利用の各過程に適した機能を付与した多機能樹脂を開発できれば、環境に優しいホウ素のリサイクル技術の創出につながると考えた。

2. 研究の目的

(1) 本研究では、水溶性ホウ素の高効率・高選択的な分離・回収・再利用技術の確立を目指し、その礎となる高次機能化樹脂の開発とホウ素の分離能評価を行う。

(2) 具体的には、水溶液中の主なホウ素化学種であるホウ酸のキレート錯体形成反応を促進するキレート配位子部位と、生成する錯体陰イオンの安定化を実現する陽イオン部位を併せもつ高次機能化(ハイブリッド機能)樹脂を開発する。

(3) 開発したハイブリッド機能樹脂によるホウ素の分離・回収特性を評価することにより、高次機能化樹脂による水溶性ホウ素の分離法の妥当性を評価するとともに、樹脂開発の戦略及び手法に関する知見を得ることを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 現在市販されているホウ素除去用樹脂は、主にN-メチル-D-グルカミンを樹脂担体に化学修飾したキレート樹脂(通称グルカミン樹脂)である。この樹脂は、幅広いpH範囲で比較的高いホウ素除去能を示す一方で、高効率なホウ素の除去には新たな金属塩の添加を必要とする。これは、ホウ酸とグルカミン配位子とのキレート錯体形成反応で生成する錯陰イオンの負電荷を中和するためであると推測される(図1に模式図を示す)。

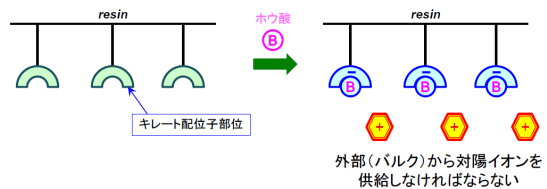
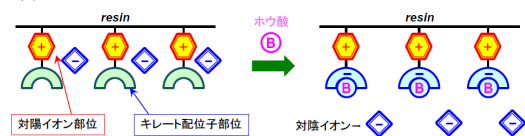


図1. 従来のホウ素除去用キレート樹脂(グルカミン樹脂)による水溶性ホウ素の捕集反応の模式図。

(2) 本研究では、上記(1)の市販の樹脂に採用されているグルカミンをキレート配位子部位とし、さらにホウ酸との錯体形成反応により生成するホウ酸キレート錯体陰イオンの負の電荷を中和できる陽イオン部位を導入したハイブリッド機能樹脂を作製した。この樹脂開発においては、次の(a)および(b)の二つの分子設計を検討した。

- (a)キレート配位子部位を陽イオン化する方法(図2a)
- (b)キレート配位子部位と陽イオン部位を別々に導入する方法(図2b)

(a) キレート配位子部位を陽イオン化する



(b) キレート配位子部位と対陽イオン部位を別々に化学修飾する

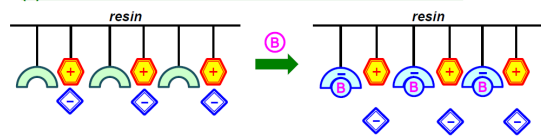


図2. 本研究のハイブリッド機能樹脂の分子設計。(a)キレート配位子と陽イオンを同一機能部位に有するハイブリッド機能樹脂、(b)キレート配位子と陽イオンを別々に導入したハイブリッド機能樹脂。

(3) (2)の分子設計に基づいて開発したハイブリッド機能樹脂による水溶性ホウ素の捕集挙動をバッチ法によって検討した。具体的には、樹脂0.1 gをpH緩衝液(0.1 M)によりpH調整した20 mMホウ酸水溶液(4 mL)に添加して振とうした後ろ過し、ろ液のpHを測定後、ろ液に含まれるホウ素濃度を誘導プラズマ(ICP)発光分光分析装置で測定した。ホウ素捕集率は、ろ液に含まれるホウ素濃度から算出した。

4. 研究成果

(1) 樹脂開発の本格的な検討に先立ち、本研究の着想点であるハイブリッド機能樹脂が水溶性ホウ素の捕集に有効かどうかを検証した。この検証には、分子設計(b)に基づいて、ハロゲン化メチル基が修飾された市販の樹脂に対して、グルカミン部位と陽イオン部位を段階的に導入したハイブリッド修飾樹脂を用いた(図3)。

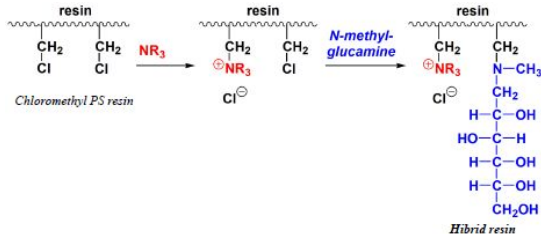


図3. 分子設計(b)に基づくハイブリッド機能樹脂の合成 (NR_3 = トリエチルアミン(NEt_3), ピリジン(py), トリス(ヒドロキシエチル)アミン($\text{N}(\text{EtOH})_3$)).

このハイブリッド修飾樹脂によるホウ素捕集能を、別途合成した片方の機能部位しか修飾していない樹脂と比較したところ、明らかにハイブリッド修飾樹脂のほうが高いホウ素捕集率を示した。これにより、本研究の樹脂開発戦略が妥当であることが示された。

(2) 本格的なハイブリッド機能樹脂の開発検討として、まず分子設計(a)に基づくハイブリッド機能樹脂の作製を行った(図4)。ハイブリッド樹脂による水溶性ホウ素の捕集率のpH依存性を図5に示す。

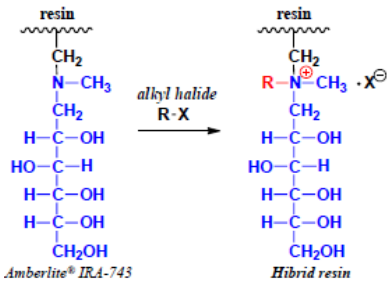


図4. 分子設計(a)に基づくハイブリッド機能樹脂の合成 (R = エチル(Et), ベンジル(Bn), ヒドロキシエチル(HOEt), X = Br).

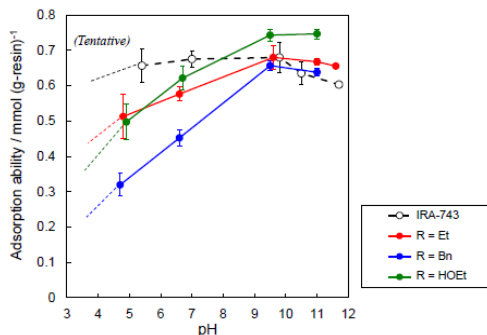


図5. 分子設計(a)に基づくハイブリッド機能樹脂による水溶性ホウ素の捕集能 (mmol/g-resin) のpH依存性。

図5より、作製したハイブリッド機能樹脂は、pH 10の塩基性条件で、ハイブリッド機能化

する前の市販樹脂 (Amberlite® IRA-743) と同等以上の高い捕集率を示すことがわかった。特に pH 12 付近では、市販樹脂のホウ素捕集率は減少傾向にあるが、ハイブリッド機能樹脂では高い捕集率を保つ傾向にあることから、分子設計(a)に基づくハイブリッド機能樹脂は、強い塩基性条件でも高いホウ素捕集率を維持できる優れた特性があることが示唆された。なお、エチル基 ($\text{R} = \text{Et}$) を導入して第四級アンモニウム化した樹脂は、pH 10 において市販樹脂よりも 10% 程度高いホウ素捕集能を示しており(図6)市販樹脂のハイブリッド機能化による性能向上を達成できた点は特筆に値する。

他方で、pH 9 の中性~弱酸性条件においては、市販樹脂では高いホウ素捕集率が維持される一方、ハイブリッド機能樹脂では捕集能が pH の低下に伴って顕著に減少することがわかった(下記(4)に関連事項)。

(3) 次に分子設計(b)に基づくハイブリッド機能樹脂の作製について検討した。クロロメチル基が修飾された樹脂担体に対し、キレート配位子として *N*-メチル-*D*-グルカミンを、陽イオン部位としてピリジニウムやアルキルアンモニウムを導入したハイブリッド機能樹脂を作製し(図3参照)その陽イオン部位の違いや機能性部位の導入比率とホウ素捕集率の関係を調べた。その結果、キレート配位子部位と陽イオン部位を 1:1 の当量比で導入したハイブリッド機能樹脂が最も優れたホウ素捕集率を示した。また、陽イオン部位の違いによって、ホウ素捕集率が著しく異なることがわかった(図6)。図6から明らかのように、トリエチルアンモニウムを陽イオン部位とする樹脂 (NEt_3 -hybrid) は、pH 10 で市販樹脂 (Amberlite® IRA-743) と同等のホウ素捕集能を示すことが分かった。上記(2)の結果においても、エチル基を導入したハイブリッド機能樹脂が優れたホウ素捕集能を示すことから、陽イオン部位としては、炭素数の少ないアルキル基をもつアンモニウムが適していると考えられる。

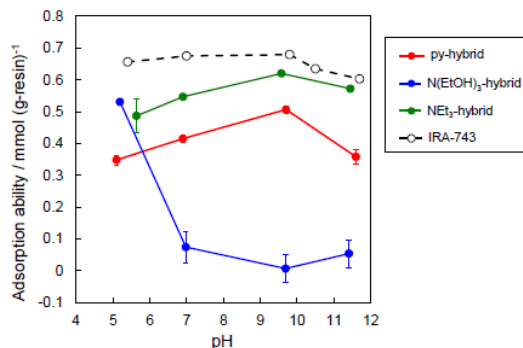


図6. 分子設計(b)に基づくハイブリッド機能樹脂による水溶性ホウ素の捕集能 (mmol/g-resin) のpH依存性。

さらに、分子設計(b)のハイブリッド機能樹脂について、再現性よく優れた機能を発揮できる化学修飾樹脂を作製するための最適

条件を検討した。その結果、先に陽イオン部位を導入した後、キレート配位子部位を導入する方法が適していることが明らかになり、化学修飾による段階的な機能部位の導入に関する重要な知見となった。

(4) 図5および図6から明らかなように、本研究で作製したハイブリッド機能樹脂は、pH 10の条件で市販樹脂と同等以上のホウ素捕集能を示す一方、pH 9の条件では市販樹脂とは異なり捕集能が顕著に減少した。そこで、pH 10でホウ素捕集後にpH 2で脱着を試みたところ、ハイブリッド機能樹脂ではほぼ定量的にホウ素を脱着することがわかった。また、脱着後の樹脂を再度pH 10でホウ素捕集に使用したところ、初回と同様の高いホウ素捕集能を示した。この捕集-脱着サイクルは、少なくとも数回以上繰り返すことが可能であり、各機能部位の脱離や分解といった樹脂の劣化はほとんど起こらないことが明らかになった。すなわち、本研究のハイブリッド機能樹脂は、pH 2~10の比較的穏やかなpH制御により水溶性ホウ素を定量的捕集・脱着できることが明らかになった。従来のホウ素除去用樹脂の再生(ホウ素の脱着)には強い酸・塩基条件を必要としており、その過程で樹脂の劣化などが懸念される。その観点から、本研究のハイブリッド機能樹脂は、少量の酸・塩基の使用によるホウ素の分離・回収を実現できるため、樹脂の劣化を低減できる点で有用性が高いと考えられる。

(5) 上記(2)および(3)のハイブリッド機能樹脂は、pH 10以上で市販樹脂と同等以上のホウ素捕集率と、pH 2程度での定量的なホウ素脱着を実現した。しかし、これらの樹脂は樹脂表面上の化学修飾により作製しており、機能性部位の導入率には限界がある。そこで、各機能性部位のモノマーをあらかじめ合成し、共重合によってハイブリッド機能樹脂を作製する方法を模索した。その結果、各機能部位を有するモノマーの合成は可能な限り禁水条件下で合成反応を進行させる必要があることがわかった。また、機能部位のモノマーのみを共重合させると、極めて吸湿性の高いゲル状高分子となり、分離用樹脂に求められる固相としての性質を保持できないことがわかった。したがって、機能部位モノマーの共重合によるハイブリッド機能樹脂の開発においては、樹脂担体の性質を保持するために、スチレンやジビニルベンゼンなどのモノマーを一定量添加し、樹脂(固相)としての性質を保持させつつ、機能部位を最大限導入する必要があることがわかった。

(6) 以上、本研究では、複数の機能性部位を有するハイブリッド機能樹脂の開発を通じて、従来のホウ素除去のみならず、穏やかなpH制御によるホウ素の分離と回収の両方を実現する新たな多機能樹脂に関する重要かつ

有用な基礎知見を得ることができた点で一定の成果が得られたと考えられる。また、より優れた樹脂の開発に対する課題を具体化し、今後の樹脂開発戦略に関する方針を見出した点も特筆すべき本研究の成果であると考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計4件)

金光優希、大原秀隆、村岡沙紀、岩月聡史、ピリジルボロン酸と糖類とのキレート錯体形成反応の平衡論的解析、甲南大学紀要 理工学編、査読有、**2017**、*64*、17-28.

T. Takeyama, Y. Nakajima, K. Katagiri, S. Iwatsuki, Crystal Structure of a Methanesulfonate Salt of 3-(*N*-Methyl)quinolinium Boronic Acid, *X-ray Struct. Anal. Online*, 査読有、**2017**、*33*、9-10, DOI: 10.2116/xraystruct.33.9.

S. Iwatsuki, A. Ichiyama, S. Tanooka, M. Toyama, K. Katagiri, M. Kawahata, K. Yamaguchi, H. Danjo, K. Chayama, Coordination structure and extraction behavior of a silver ion with *N*-substituted-9-aza-3,6,12,15-tetra thiaheptadecanes: significant effect of Ph-C-N framework on the extractability, *Dalton Trans.*, 査読有、**2016**、*45*、12548-12558, DOI: 10.1039/C6DT01535B.

K. Chayama, Y. Sano, S. Iwatsuki, Pyridinium-Based Task-Specific Ionic Liquid with a Monothioether Group for Selective Extraction of Class *b* Metal Ions, *Anal. Sci.*, 査読有、**2015**、*31*、1115-1117, DOI: 10.2116/analsci.31.1115.

[学会発表](計8件)

S. Iwatsuki, T. Takeyama, S. Muraoka, R. Furuhashi, Y. Hirano, S. Asami, S. Kimura, K. Chayama, K. Ishihara, Chelating Ligand-Counter Cation Hybrid Resins for Effective Aqueous Boron Separation: Molecular Design Based on Boronic Acid Complexation Mechanism, The 24th International SPACC Symposium, 2017年11月22日~25日, The University of Auckland (New Zealand).

岩月聡史、古橋玲奈、竹山知志、平野由希子、朝見俊介、木村聡志、茶山健二、石原浩二、キレート配位子-陽イオン修飾ハイブリッド機能樹脂による水溶性ホウ素の捕集と脱着挙動、日本

分析化学会第 66 年会, 2017 年 9 月 9 日
~ 12 日, 東京理科大学 (東京).

S. Iwatsuki, A. Ichiyama, S. Tanooka,
M. Toyama, K. Chayama, K. Katagiri, H.
Danjo, Coordination Chemistry of
Ag(I) Complexes with Acyclic
Monoazatetrathioethers: Correlation
between Coordination Structures and
Extraction Behaviors, The 23rd
International SPACC Symposium, 2016
年 11 月 21 日 ~ 23 日, 岡山理科大学 (岡
山).

岩月 聡史, 古橋 玲奈, 平野 由希子, 朝
見 俊介, 木村 聡志, 茶山 健二, 石原 浩
二, 陽イオン部位とキレート部位を化
学修飾したハイブリッド機能樹脂によ
る水溶性ホウ素の捕集挙動, 日本分析
化学会第 65 年会, 2016 年 9 月 14 日 ~ 16
日, 北海道大学 (北海道).

岩月 聡史, 一山 敦史, 田ノ岡 省吾, 外
山 真理, 茶山 健二, 片桐 幸輔, 檀上 博
史, 非環状 N-置換モノアザテトラチオ
エーテルによる銀イオンの溶媒抽出挙
動と錯体構造, 錯体化学会第 66 討論会,
2016 年 9 月 10 日 ~ 12 日, 福岡大学 (福
岡).

佐野 友樹, 岩月 聡史, 茶山 健二, チオ
エーテル基を有するイオン液体による
金属イオンの抽出挙動, 第 34 回溶媒抽
出討論会, 2015 年 10 月 23 日 ~ 24 日, 金
沢工業大学 (石川).

岩月 聡史, 岸 和樹, 石原 浩二, 3-ニトロ
フェニルボロン酸と三座トリオール配
位子との錯形成反応解析, 錯体化学会第
65 回討論会, 2015 年 9 月 21 日 ~ 23 日,
奈良女子大学 (奈良).

佐野 友樹, 岩月 聡史, 茶山 健二, スル
フィド状硫黄原子を誘導したイオン液
体による金属イオンの選択的抽出, 日
本分析化学会第 64 年会, 2015 年 9 月 9
日 ~ 11 日, 九州大学 (福岡).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岩月 聡史 (IWATSUKI, Satoshi)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号: 80373033

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

茶山 健二 (CHAYAMA, Kenji)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号: 10188493

石原 浩二 (ISHIHARA, Koji)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号: 20168248