

平成22年 6月21日現在

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2007～2009

課題番号：19550093

研究課題名（和文）溶媒抽出試薬担持型機能性シリカゲル分離材の分離能向上機能の解明

研究課題名（英文）Studies on selectivity of new functional material with loaded solvent extraction reagents on silica gel

研究代表者

國仙 久雄 (KOKUSEN HISAO)

北海道薬科大学・薬学部・教授

研究者番号：10251571

研究成果の概要（和文）：

シリカゲル表面にアルキル鎖を表面修飾し、そこに溶媒抽出で用いられる抽出試薬を担持した新規分離材を合成した。この分離材を用いて遷移金属イオンの分離を行うと溶媒抽出法と比較して選択性が向上する。この原因がシリカゲルの細孔によるものと考え、細孔径の異なるケイ酸塩を用いて分離材を合成し、選択性の検討を行った。その結果、細孔径と選択性の関係は見られないことがわかった。

一方、応用研究としてシリカゲル上に負2価6座配位子である H₂Clbbpen を担持した分離材を合成し、Ga と In の吸着実験を行った。その結果、溶媒抽出と同様の吸着機構で水相から Ga と In を吸着することを明らかにした。

研究成果の概要（英文）：

The alkyl chain was introduced to the surface of silica gel. The new separation material which is loaded extraction reagent on the surface of silica gel was synthesized. The selectivity of metal ions was improved compared with the solvent extraction method when the transition metal ion was separated using new separation material. It was considered that the reason of improving selectivity of metal ions was a hole of silica gel. The separation material was synthesized using silicate which had different pore size, and it was researched to the adsorption of metal ions. As a result, it was understood that the relation is not seen in a pore size and the selectivity. The adsorption of Ga and In have been researched as an applied research. As a result, the adsorption mechanism of Ga and In from aqueous solution was similar to the solvent extraction system.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	2,300,000	690,000	2,990,000
2008年度	500,000	150,000	650,000
2009年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,600,000	1,080,000	4,680,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・分析化学

キーワード：多孔質ケイ酸塩・表面修飾・溶媒抽出・分離材

1. 研究開始当初の背景

我々が現在大量に利用している銅、亜鉛、鉛、白金などのレアメタルは石油と同様に、30年以内に枯渇すると見積もられている天然資源であり、その再利用のための分離・捕集技術は不十分である。また、これらの金属は回収処理後に排水基準以下の濃度の金属イオンとして環境中に排出されているが、人体や生態系への悪影響が懸念されている。このため、排水として排出されている低濃度レベルでの分離・捕集技術の開発が必要とされている。現在のところ、低濃度での処理法としては溶媒抽出法やイオン交換法が主に用いられている。しかしながら溶媒抽出法は、捕集能力と分離能力は優れているが人体や環境に有害な有機溶媒を大量に使用するため、新たな方法の開発が求められている。一方、イオン交換法は有害な有機溶媒を用いることはないが、金属イオンの選択性に乏しく、捕集と同時に分離を行うことは困難である。

寺田らは1969年から1988年まで、金属イオンの捕集および前濃縮を目的として、シリカゲルやガラスビーズ表面に溶媒抽出で用いられている抽出試薬を吸着させ、金属イオンの捕集および前濃縮を試みた。しかしながら、捕集は可能であったが、金属イオンの同時分離は不十分であった。加えて、捕集メカニズムの定量的解析も困難で、吸着した抽出試薬の剥離も見られるなど、1988年以降、新たな知見は得られていない。

申請者はシリカゲル表面に長鎖アルキル基を結合させ、これを疑似有機溶媒に見立て、そこに抽出試薬を吸着させた機能性シリカ

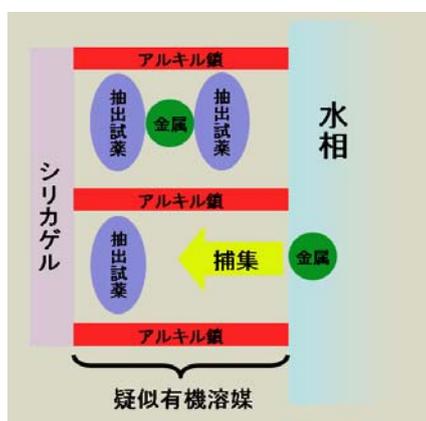


図 1

ゲル分離材を合成した。(図 1) この結果、機能性シリカゲル分離材への金属イオン捕集メカニズムは、有機溶媒を用いた溶媒抽出系と同様の定量的解析が可能となった。さらに、疑似有機溶媒中への分配反応であるため、有機溶媒を用いた場合に比べ金属イオンの選択性が大幅に向上する結果が得られている。

2. 研究の目的

申請者はシリカゲル表面にアルキル鎖を導入し、これに溶媒抽出法で用いられている抽出試薬を吸着担持した機能性シリカゲル分離材を合成して、その金属イオンに対する捕集能および分離能を検討した。その結果、表面処理を行わずにシリカゲルやガラスビーズに直接吸着担持した分離材に比べて以下のような特徴を得ている。

- 金属イオンの捕集能力は同レベルである。
- 金属イオンの分離能力が優れている。
- 吸着担持した抽出試薬の剥離が無く、耐久性と再現性が優れている。

さらに、吸着担持させた抽出試薬を用いた場合に吸着結果を溶媒抽出系と比較したとき、以下のような優れた特性が発現した。

- 有害な有機溶媒を使わずに疑似二相間分配系を構築できる。がその機構は明らかではない。

本申請では申請者が合成した機能性シリカゲル分離材の金属イオン選択性向上機構の解明を行う事を目的とした。

分離能向上の発現機構として、シリカゲルに分布する細孔が関与していると仮定した。すなわち、金属イオンが抽出試薬と金属錯体を生成して空間的に規制されない有機溶媒へ分配する通常の溶媒抽出系と比較して、シリカゲル表面に分布する細孔径により規制された空間への金属錯体の分配力の違いが、分離能に影響を及ぼしていると仮定した。この仮定を明らかにするため、細孔径の異なるポラスな(多孔質な)ケイ酸塩をベースとして同様の機能性分離材を合成し、金属イオンの分離能の検討を行い、分離能向上機構を明らかにすることを目的として実験を行った。

3. 研究の方法

本申請研究の目的は、申請者が合成した新規機能性シリカゲル分離材の金属イオン選択性向上機構の解明である。この機構の要因の一つを、分離材のベースであるケイ酸塩化合物の細孔径であると仮定した。溶媒抽出では構造規制されない有機溶媒中へ、抽出試薬と金属とから生成する錯体が分配をおこなう。機能性ケイ酸塩分離材では、構造規制された疑似有機溶媒中へ金属錯体が分配するために、有機溶媒中への分配とは異なる相互作用が発生し、金属イオンの分離能が向上すると仮定した。

この仮定を確認するために、以下の実験を行った。

①細孔径の異なるケイ酸塩化合物をベースとした分離材の合成

細孔径の異なるケイ酸塩化合物として、SBA-15(細孔径9nm)を合成した。これに加えて細孔がないガラスビーズも選択して、計2種類のケイ酸塩化合物を合成する。これらの表面にアルキル鎖を導入しさらに抽出試薬を吸着担持させ、細孔径の異なる2種類の機能性ケイ酸塩分離材を合成した。

②遷移金属イオンを用いた捕集能および分離能の比較

捕集能および分離能を比較検討する金属として、従来まで研究を行ってきた遷移金属イオンを選択する。新たに合成した2種の分離材のこれらの金属イオンに対する捕集能と分離能を検討し、シリカゲルを用いた分離材と比較検討を行う。

③13族金属イオンを用いた捕集能および分離能の比較

捕集能および分離能を比較検討する金属として13族金属イオンを選択する。13族イオンのガリウムとインジウムは化学的性質が類似し、イオン半径が異なっている。従って、捕集の際に生成する金属錯体の大きさも異なり、分離材の細孔径に捕集能と分離能が大きく影響を受けると考えられる。このため、分離材の細孔径と分離能の関係を明らかにすると期待された。

4. 研究成果

①細孔径の異なるケイ酸塩化合物をベースとした分離材の合成

図2のように冷却管および滴下漏斗を付けた三口フラスコ中に、前処理したシリカゲル、メソポーラスケイ酸塩のSBA-15またはガラスビーズを入れ、トルエンと*n*-オクタデシルトリクロロシランを、滴下漏斗を用いて懸濁させながら加え、423 Kで6時間環流した。その後室温で373 Kまで冷却し、滴下漏

斗を用いてメタノールをゆっくりと加え373 Kで3時間環流した。メンブランフィルターで吸引る過し、漏斗内の*n*-オクタデシルシリカゲルをトルエンで5回繰り返して洗浄した。洗浄後、*n*-オクタデシルシリカゲルを298Kで24時間以上真空乾燥した。

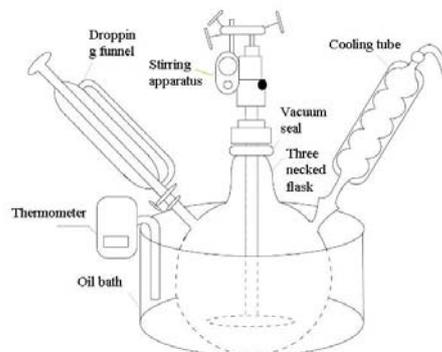


図2

蓋付きの三角フラスコの中に表面修飾したシリカゲル、SBA-15 またはガラスビーズを 0.5 mol dm^{-3} の溶媒抽出用試薬 (テノイルトリフルオロアセトンまたは $\text{H}_2\text{Clbbpen}$) のトルエン溶液に加え、アルミ箔で遮光し、24時間277 Kで静置して、抽出試薬を吸着担持させた。その後、上澄み溶液を傾斜法により除去し、少量の純水で余分な溶液を遊離させ除去した後、5A のろ紙でろ過をした後、室温で2日間減圧乾燥を行った。

以上のように数種類のケイ酸塩分離材を合成した。これらを用いて

②遷移金属イオンを用いた捕集能および分離能の比較

①で合成した分離材を用いてCu(II)、Ni(II)、Co(II)、Zn(II)の吸着実験を行った。メソポーラスケイ酸塩のSBA15をベースに合成したSBA15-C18-TTAを用いて吸着実験を行った結果を図3と図4に示す。

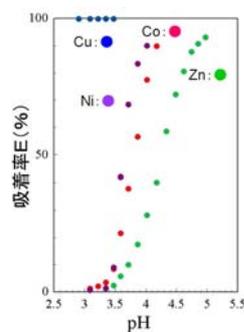


図3

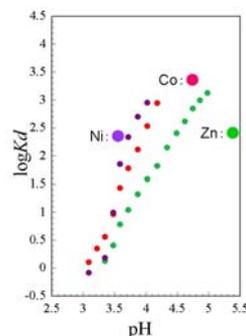


図4

図3は抽出率と溶液のpHとの関係を示して

おり、図4は以下のような吸着平衡を仮定したときのスローブ解析図である。



$$Kd = [MA_2]_{(s)} [H^+]^2_{(aq)} / [M^{2+}]_{(aq)} [HA]_{2(s)}$$

この式において、Mは金属イオン、HAは吸着担持した溶媒抽出用試薬のテノイルトリフルオロアセトン、添え字の(s)は分離材中の濃度、添え字の(aq)は水溶液中の濃度をそれぞれ表している。Kdは上記の式で表される分配平衡定数である。

図4の平衡解析から、上記の式で仮定した吸着平衡が妥当であることがわかった。この吸着平衡は溶媒抽出によって金属イオンを抽出した際と同様である。金属イオンに対する選択性は、シリカゲルにテノイルトリフルオロアセトンを吸着担持した場合と比較するとCo(II)Zn(II)の選択性が向上したが、Co(II)とNi(II)の選択性は低下した。

また、ガラスビーズに表面修飾し、テノイルトリフルオロアセトンを吸着担持させた分離材を用いて同様の実験を行った。しかしながら、表面に吸着した抽出用試薬のテノイルトリフルオロアセトンの物質量が少ないため、金属イオンと定量的に反応することができず、平衡解析図を得ることができなかった。このため、ガラスビーズを用いた場合の比較は行っていない。

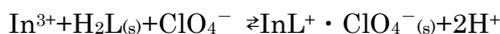
以上の結果から、当初は分離材の選択性向上の要因は、ベースとなるケイ酸塩化合物の細孔径によると仮定していたが、これを指示する実験結果は得られなかった。このため、選択性向上メカニズムはケイ酸塩化合物の細孔径以外に有ると考えられ、この解明は今後の課題である。

③13族金属イオンを用いた捕集能および分離能の比較

①および②の実験結果から、選択性向上の原因が細孔によるものであるという仮定を支持する結果が得られなかった。このような場合を考え、申請時に想定していた分離材を用いた金属イオンの選択性に関する検討を行った。

本研究項目で使用した配位子 N,N-Bis(2-hydroxy-5-chlorobenzyl)-N,N-bis(2-methylpyridyl)ethylenediamine(H₂Clbbpen)の合成スキームを図5に示す。この配位子は負2価6座配位子で、溶媒抽出法では13族元素と錯体を生成して有機溶媒中へ抽出可能であるとわかっている。この配位子を表面修飾したシリカゲルに吸着担持させた新規ケイ酸塩分離材を合成した。これを用いてGa(III)とIn(III)の吸着実験を個なった。

吸着実験結果を図6および図7に示す。これは以下のような抽出平衡を仮定した場合の平衡解析図である。図7は二量体形成時の解析で、直線関係が得られたことでGaイオンは二量体で吸着されることがわかる。



この式中のH₂LはH₂Clbbpenを表し、添え字の(s)は分離材中の化学種を表している。平衡解析の結果、それぞれ抽出組成が異なるのがわかった。これは、金属イオン半径の違いによるものと考えられる。6配位構造のGa³⁺およびIn³⁺のイオン半径はそれぞれ76.0pm、94.0pmであり、その中でもIn³⁺に対してH₂Clbbpenは6座配位子として作用することから、6配位構造で金属イオンサイズが90pm程度の金属とは安定な錯体を生成すると考えられる。加えて、これらの抽出組成が異なることより、カウンターイオン組成の違いからGa³⁺が、また、抽出pH領域の違いからIn³⁺の分離が可能であると考えられる。

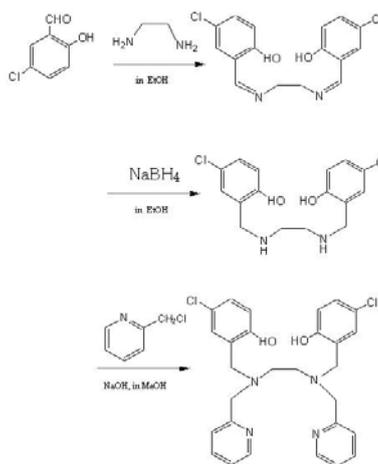


図5

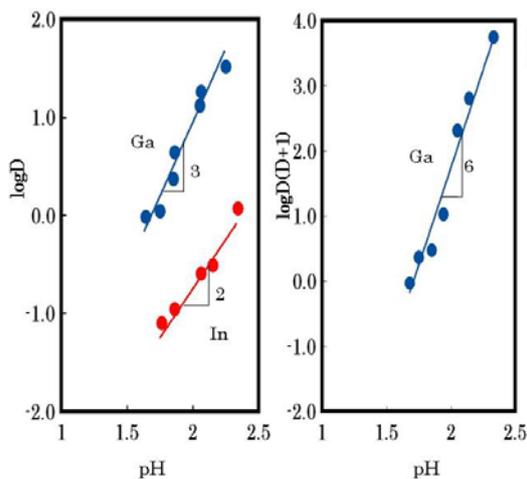


図6

図7

④総括

シリカゲル表面に長鎖アルキル基を修飾し、そこに溶媒抽出用試薬を吸着担持させたケイ酸塩分離材は、抽出試薬を溶媒抽出法で用いた場合と比較して選択性が向上することがわかった。この原因をケイ酸塩の細孔によるものと仮定して、細孔径の異なるケイ酸塩を用いた分離材を合成し、吸着実験を行い選択性の検討を行った。

この結果、選択性向上の原因を細孔によるものと仮定したが、これを支持する実験結果は得られず、細孔以外の要因と考えられる。今後、アルキル基の効果や、吸着後の錯体の構造などを検討する必要があると思われる。

本分離材をガリウムとインジウムの吸着分離に適用した。その結果、平衡解析を行ったところ溶媒抽出と同様の化学種として吸着していることがわかった。また、相互分離の可能性が示唆される結果が得られた。

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)

①Syunichi Oshima, Junji Noro, Kaoru Fujinaga, Hisao Kokusen, Shigekazu Tsurubou, Yu Komatsu
Quantitative separation of alkaline earth metal ions combining two kinds of solvent extraction.
Proceedings of ISEC 2008, 2巻、817-822、2008年

②Masamitsu Iiyama, Hisao Kokusen, Shigekazu Tsurubou, Y. Komatsu,
Adsorption Behavior of Divalent Transition Metal Ions with β -diketon Retained on Octadecyl Silica Gel.,
Journal of Ion Exchange, 18巻、4号、296-299頁、2007年

③Syunichi Oshima, Naoki Hirayama, Koji Kubono, Hisao Kokusen,
Solvent Extraction of Alkaline Earth Metal Ions Using N,N -Bis(2-hydroxy-5-nitrophenylmethyl)- N,N -bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine,
Journal of Ion Exchange, 18巻、4号、216-219(2007)

④Syunichi Oshima, Koji Kubono, Hisao Kokusen, Yu Komatsu and Naoki Hirayama,
Peculiar Extraction Behavior of Nickel(II) Originated in Steric Effect of

Schiff Base Ligand,
Journal of Ion Exchange, 18巻、4号、220-225(2007)

[学会発表] (計9件)

①清水理愛、大平恵美、秋村望美、平山直紀、久保埜公二、大嶋俊一、國仙久雄
溶媒抽出用多座配位子を吸着担持した分離材への Ga と In の吸着挙動
日本分析化学会第58年会、2009年9月

②島田勝久、下田徹郎、國仙久雄、中野恵文
エタノール中の還元性物質のフローインジェクション分析 (第2報)
日本分析化学会第58年会、2009年9月

③國仙久雄、秋村望美、大平恵美、清水理愛、鈴木憲子、平山直紀、飯山真充、大嶋俊一
ケイ酸塩に配位子を担持した分離材の遷移金属イオン選択性に関する基礎検討
第25回日本イオン交換研究発表会、2009年10月

④國仙久雄、大嶋俊一、久保埜公二、平山直紀
負2価6座配位子と希土類金属イオンの錯体生成に関する基礎検討
第25回日本イオン交換研究発表会、2008年10月

⑤國仙久雄、久保埜公二、大嶋俊一、平山直紀
多座配位子を用いた希土類金属イオンのイオン対抽出に関する基礎検討
日本分析化学会第56年会、2007年9月

⑥Syunichi Oshima, Koji Kubono, Hisao Kokusen, Yu Komatsu, Naoki Hirayama
Peculiar Extraction Behavior of Nickel(II) Originated in Steric Effect of Schiff Base Ligands in Ion-pair Extraction Systems
International Conference on Ion Exchange 2007、2007年9月

⑦Syunichi Oshima, Naoki Hirayama, Koji Kubono, Hisao Kokusen
Solvent Extraction of Alkaline Earth Metal Ions Using N,N -Bis(2-hydroxy-5-nitrophenylmethyl)- N,N -bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine
International Conference on Ion Exchange 2007、2007年9月

⑧Masamitsu Iiyama, Hisao Kokusen, Shigekazu Tsurubou, Yu Komatsu
Adsorption Behavior of Divalent Metal Ions with β -diketon Retained on Octadecyl

Silica Gel
International Conference on Ion Exchange
2007、2007年9月

©Hisao Kokusen

Ion Pair extraction of rare earth metal ions using N,N'-Bis-(2-hydroxy-5-chlorophenylmethyl)-N,N'-bis(2-pyridylmethyl)-1,2-ethanediamine with picrate ion.

International Conference on Chemical Sciences
(ICCS2007 In Indonesia)
2007年6月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

國仙久雄 (KOKUSEN HISAO)

北海道薬科大学・薬学部・教授

研究者番号：10251571