

令和 4 年 6 月 19 日現在

機関番号：32657

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K12431

研究課題名(和文) 熱エネルギーを利用した希少元素を回収するアミジノ尿素樹脂の基礎研究

研究課題名(英文) Pure research of amidino urea resin that adsorbs rare elements using thermal energy

研究代表者

田中 里美 (Tanaka, Satomi)

東京電機大学・工学部・講師

研究者番号：20453798

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,400,000円

研究成果の概要(和文)：研究の最終目標は、アミジノ尿素およびアミジノチオ尿素樹脂を用い、試薬調整せず工場の重金属廃液より希少元素を回収することである。

そのため本研究では、1) アミジノ尿素の前駆体である置換シアノグアニジンの持つ立体異性体の骨格を維持したアミジノ尿素を合成した。得られた立体異性体のアミジノ尿素間では、金属との錯形成能が異なることを確認した。2) 置換シアノグアニジンの立体異性体の生成は、立体因子効果が影響を及ぼすこと明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

希少元素の回収は種々の研究がなされているが、大型の施設利用または高価な材料、試薬調整の能力が必要となっており、その使用範囲は限定されている。本研究では、アミジノ尿素の異性体間で金属との錯形成反応が異なることから、温度コントロールによる金属の回収の可能性が示唆されたことから、温度コントロールのみで希少元素の回収および脱離できる材料が確立されれば、小規模な工場でも希少元素が回収可能となり工学的に有意義なものになる。

研究成果の概要(英文)：The ultimate goal of the study is to recover rare elements from heavy metal effluents in factories using amidinourea resins and amidinothiourea resins without reagent adjustment.

Therefore, in this study, 1) amidinourea was synthesized that maintained the skeleton of the stereoisomer of substituted cyanoguanidine, which is a precursor of amidinourea. It was confirmed that the obtained stereoisomers of amidinourea differed in the ability to form a complex with a metal. 2) It was clarified that the formation of stereoisomers of substituted cyanoguanidine is influenced by the steric factor effect.

研究分野：工学

キーワード：希少元素 重金属 アミジノ尿素 金属錯体 金属回収

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

希少元素の回収は種々の研究がなされているが、大型の施設利用または高価な材料、試薬調整の能力が必要となっており、その使用範囲は限定されている。熱エネルギーを用いた温度コントロールのみで希少元素の回収および脱離できる材料が確立されれば、小規模な工場でも希少元素が回収可能となり工学的に有意義なものになる。これは自動車の軽油に含まれる金属イオンを自動車内部で走行中に金属回収ができ、PM2.5の削減にも期待できる。

2. 研究の目的

(1) アミジノ尿素樹脂の前駆体である置換シアノグアニジン、立体異性体を持ち、その熱的安定性は異なる結果を得ている。置換シアノグアニジンの水和反応によりアミジノ尿素は得られることから、異性体の骨格を維持した立体異性体の置換アミジノ尿素を合成する。

(2) 立体異性体の置換アミジノ尿素と金属イオンとの錯体形成反応には、異性体により変化が見られるのか、明らかにする。

(3) アミジノ尿素樹脂の前駆体である置換シアノグアニジンの立体異性体および、立体異性体の置換アミジノ尿素について熱的特性を明らかにする。

3. 研究の方法

(1) アミジノ尿素樹脂の前駆体である置換シアノグアニジンの立体異性体の生成

アミジノ尿素樹脂の前駆体であるシアノグアニジンの置換基をメチル基、エチル基、プロピル基、ピロリジンなどに置換した 13 種の置換シアノグアニジンを合成し、相間移動反応を用いてベンジル化を行った。得られた 4 置換シアノグアニジンの立体異性体をカラムクロマトグラフィーより単離し、生成物を ^1H -、 ^{13}C -NMR より構造確認した。また、立体異性体の生成比を HPLC より算出した。

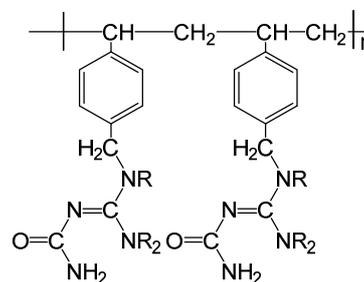


Fig.1 アミジノ尿素樹脂

(2) 置換シアノグアニジンの熱的特性

合成した 4 置換シアノグアニジンを TG-DTA 測定し、熱分解温度の測定を行った。

(3) 立体異性体の置換アミジノ尿素の特性測定

立体異性関係にある 4 置換シアノグアニジンのアミジノ尿素化を行い、金属イオンとの錯形成反応を置換アミジノ尿素由来の UV の吸収スペクトルの変化から測定を行った。

4. 研究成果

立体異性体の置換アミジノ尿素に関して、構造の違いから金属イオンとの錯形成能や熱的特性をも明らかにする予定でしたが、立体異性体の一方の構造が不安定であり、測定に必要な十分な試料を得られず、立体異性体の置換シアノグアニジンについて研究を進めた。

(1) 立体異性体の 4 置換シアノグアニジンの生成挙動

3 置換シアノグアニジンをジクロロメタンで溶解後、相間移動触媒、脱水剤として無水硫酸ナトリウム、塩基として水酸化カリウム、アルキル化剤を加え攪拌反応させた。所定時間後の有機層を薄層クロマトグラフにより追跡し、2 種の生成物が出現した場合には薄層における上位のスポットを No.1、下位のスポットを No.2 と定義した。

3 置換シアノグアニジン (3iPrCG) のベンジル化において得られた 2 つの異性体の生成比率を各反応時間における HPLC チャートの両成分に対応するピーク面積値を検量線に当てはめることにより求めた。4.5.3 の条件において No.1 は保持時間が早い段階で、No.2 は少し遅い段階で出現した。各反応時間において両者の生成比率の割合はほぼ一致しており (Fig.2)、No.1 と No.2 の生成比として約 2:3 を得た。

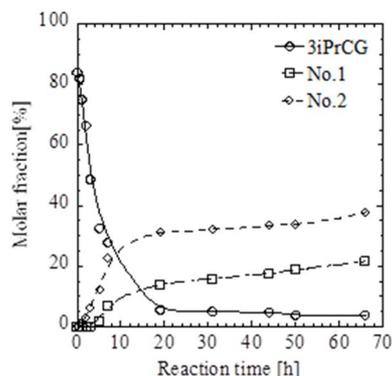


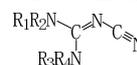
Fig.2 3iPrCG のベンジル化における異性体の生成挙動

(2) 立体異性体の4置換シアノグアニジンの生成比

3iPrCGのベンジル化において異性体の存在が確認されたため、他の置換基効果について検討した。異性体の生成にはシアノイミノ基およびN、N'側の4つの置換基3iPrCGの導入アルキル基として、ベンジル基の代わりメチル基、エチル基、n-ブチル基などを導入し、異性体生成の可否、また生成した場合、その生成比率について測定した。また、N位のジアルキルアミノ基をi-プロピル基で固定し、N'位に立体因子の小さいメチル基、大きいベンジル基をおき、ベンジル化を行った。さらにN位のジアルキルアミノ基をメチル基、n-プロピル基、ピロリジン基、N'位にi-プロピルをおきベンジル化をし、N位側アルキル基とN'位側アルキル基との立体因子効果の異性体生成に及ぼす影響について検討した(Table 1)。

3iPrCGに対して種々の置換基導入を行ったEntry1~5では、エチル基の導入で異性体の生成が認められ、以降導入置換基の高さの増大に伴い、その生成比率は等しくなる傾向を示した。N位側アルキル基の立体因子効果による異性体生成への影響をみたEntry6~17の結果から、ある程度の高さを持つアルキル置換基の導入により異性体生成が認められることから、N位の置換基も異性体の生成に関与していることを明らかにした。

Table 1. 3置換シアノグアニジンのアルキル化における異性体の生成比



entry	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	Generation rate rate	
					No.1	No.2
1	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Me	-	-
2	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Et	0.9	9.1
3	i-Pr	i-Pr	i-Pr	n-Pr	8.4	1.6
4	i-Pr	i-Pr	i-Pr	n-Bu	3.1	6.9
5	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Bn	3.6	6.4
6	i-Pr	i-Pr	Me	Bn	-	-
7	i-Pr	i-Pr	n-Pr	Bn	2.2	7.8
8	i-Pr	i-Pr	n-Bu	Bn	2.4	7.6
9	i-Pr	i-Pr	i-Bu	Bn	4.2	5.8
10	i-Pr	i-Pr	Bn	Bn	2.5	7.5
11	Me	Me	i-Pr	Bn	-	-
12	n-Pr	n-Pr	i-Pr	Bn	1.8	8.2
13	n-Bu	n-Bu	i-Pr	Bn	7.1	2.9
14	Bn	Bn	i-Pr	Bn	4.5	5.5
15		Py	Et	Bn	-	-
16		Py	i-Pr	Bn	-	-
17		Py	Bn	Bn	-	-

(3) 立体異性体の4置換シアノグアニジンの熱的挙動

置換シアノグアニジンの立体異性体間の熱挙動には大きな違いがみられ、熱分解温度においてその差は60~80を示し、いずれもNo.2の方が耐熱性に優れている。すなわちNo.2が安定構造体と考えられ、No.1、No.2の生成比率においても安定構造体であるNo.2の方がいずれも高い値を示した。

Table 2. 4置換シアノグアニジンの熱的特性

entry	R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	melting point[°C]		pyrolysis temperature[°C]	
					No.1	No.2	No.1	No.2
					2	i-Pr	i-Pr	i-Pr
5	i-Pr	i-Pr	i-Pr	Bn	58	110	180	260
12	n-Pr	n-Pr	i-Pr	Bn	-	-	100	158

(4) 立体異性体の4置換シアノグアニジンのアミジノ尿素化

置換シアノグアニジンの立体異性体No.2からアミジノ尿素(TiPrBnAU)を合成し、金属との錯形成反応を測定した(Fig.3)。立体異性体のアミジノ尿素は、金属イオンとの反応によるUV吸収スペクトル変化が見られなかったことから、錯形成反応が起きないことが明らかになった。そこで、アミジノ尿素の異性体間で金属との錯形成反応が異なり、温度コントロールによる金属の回収の可能性が示唆された。

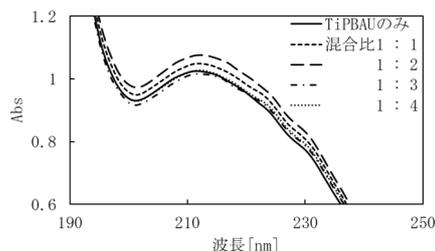


Fig.3 TiPrBnAUと銅イオンとの錯形成反応によるUV吸収スペクトル変化

(5) 立体異性体の4置換シアノグアニジンの加水分解

一方、立体異性体の置換シアノグアニジンNo.2のアミジノ尿素化の収率は低く、金属イオン回収試験まで進めることが困難であった。そこで、3iPrCGのNo.1およびNo.2の加水分解挙動の測定を行った。No.1は反応開始1時間で20%まで減少し、4時間でほぼ消失した。一方、No.2は6時間経っても全く加水分解を受けなかったことから、No.1は容易に加水分解を受けることが明らかになった。現在得られている立体異性体No.2のアミジノ尿素は、不安定でその維持が難しいことから、使用環境の検討が必要となった。

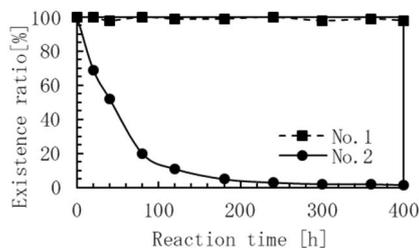


Fig.4 3iPrCGのNo.1およびNo.2の加水分解挙動

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計11件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Satomi Tanaka
2. 発表標題 Research on recovering In using amidinourea resin from a mixture of In and Sn
3. 学会等名 Pacifichem 2021 (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 匠馬・田中 里美
2. 発表標題 金属回収を目的とした置換シアノグアニジン及び置換アミジノ尿素の異性体に関する研究
3. 学会等名 第70回高分子討論会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 堀内 真矢・田中 里美
2. 発表標題 カルバモイル基に重合部位を導入した アミジノ尿素樹脂の合成
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 匠馬・田中 里美
2. 発表標題 金属回収を目的とした置換シアノグアニジン及び置換アミジノ尿素の異性体に関する研究
3. 学会等名 第11回CSJ化学フェスタ2021
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山田 匠馬・田中 里美
2. 発表標題 アミノ尿素樹脂の置換基が及ぼす異性体による金属イオン捕獲能に関する研究
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 JIN KAIDI・田中 里美
2. 発表標題 カルバモイル側に重合基を有するアミノ尿素樹脂の金属イオン捕獲部位周辺の置換基効果
3. 学会等名 第10回CSJ化学フェスタ2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 キン カイデキ ・田中 里美
2. 発表標題 カルバモイル基側に重合基を導入したアミノ尿素樹脂の合成および金属イオン捕獲能評価
3. 学会等名 第29回ポリマー材料フォーラム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 キンカイデキ・田中里美
2. 発表標題 カルバモイル基側に重合基を導入したアミノ尿素樹脂の合成および金属イオン捕獲能評価
3. 学会等名 第68回高分子討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 キンカイデキ・田中里美
2. 発表標題 カルバモイル側に重合基を有するアミジノ尿素樹脂の金属イオン捕獲部位周辺の置換基効果
3. 学会等名 第9回CSJ化学フェスタ2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 田中里美
2. 発表標題 相間移動反応による置換シアノグアニジンの異性体生成に関する研究
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 キンカイデキ・田中里美
2. 発表標題 カルバモイル基側に重合基を有する新規アミジノ尿素樹脂の合成および金属イオン捕獲能評価
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会2020
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------