

## 科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年 5月20日現在

機関番号：12301

研究種目：若手研究（B）

研究期間：2011～2012

課題番号：23760798

研究課題名（和文） 簡便かつ超高回収・高選択的なレアアース捕集ポリマーの開発

研究課題名（英文） Development of a High Recovery and High Selective Adsorbent for Rare Earth

研究代表者

永井 大介 (NAGAI DAISUKE)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：30375323

研究成果の概要（和文）：金属吸着ユニット（C=S 結合）と水溶性ユニット（水酸基）を有するポリマーを合成し、レアメタル吸着挙動を検討した。その結果、パラジウムの場合はゲルビーズが得られ、金の場合は繊維状、および水銀の場合は板状に架橋吸着したゲルが得られ、金属によって異なる形状のゲルが得られることが明らかとなった。

さらに、C=S 結合とアミノ基を持つポリマーに Pd イオンを担持させ、Heck 反応の触媒として用いたところ、極めて高い触媒活性を示すことが明らかとなった。

研究成果の概要（英文）：Water-soluble polymer containing metal-adsorbing unit (thiourea group) and water-soluble unit (hydroxyl group) was synthesized and its rare metal recovery behavior was examined. Recovery of different metals by the polymer aqueous solution afforded the different type of cross-link gels (Pd, spherical beads. Au, fiber; Hg, plate-like).

Further, Pd-supported polymer containing thiourea groups and amino groups showed high catalytic activity in Heck reaction.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,100,000	930,000	4,030,000

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：総合工学・リサイクル工学

キーワード：レアメタル・ポリマー・回収・高分子触媒・Heck 反応

### 1. 研究開始当初の背景

現在、様々な元素がこのままの利用が続いていると100年以内に枯渇すると言われていている。特に、レアメタルは高度な電子部品を製造するのに不可欠な物質だが、世界シェアの90%以上をにぎる主要産出国が輸出制限を強めているため、資源に乏しい日本にとっては深刻な問題である。そのため、レアメタルを効率よく回収し、リサイクルや低純度のレアメタルの精製を可能にするシステムの開発は重要である。

現在申請者が研究しているポリマーは C=S

結合を持つ。この構造の特色は、硫黄原子が有機原子の中では原子半径が大きく、同様に金属の中では原子半径が大きなレアメタルとの親和性が高く、高選択的な反応に有利と

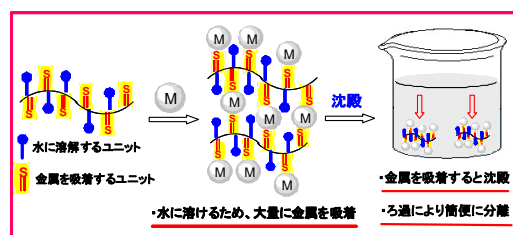


図1. 高効率レアメタル回収システム

なると考えられる。申請者はこれまでに、金属吸着ユニットとしてC=S結合と水溶性ユニットとしてアミノ基を有するポリマーを合成することにより、簡便かつ高回収でのレアメタル捕集ポリマーの開発に成功している。ポリマーは金属塩水溶液に溶解するため効率よく金属を吸着することができ、吸着すると金属イオンを介した架橋構造を形成するため、水溶液から沈殿することを見出した。これにより均一系で効率よく金属を吸着したポリマーをろ過操作により簡便に分離できるシステムの構築に成功した(図1)。しかしながら、硫黄原子の疎水性が高く、数日間放置しておくとも金属塩水溶液に溶解しないという問題点がある。

## 2. 研究の目的

(1) 水溶性ユニットとしてより親水性の高い水酸基と金属吸着ユニットとC=S結合を有するポリマーを合成し、レアメタル吸着挙動を検討する。

(2) 金属吸着ユニットとしてC=S結合と水溶性ユニットとしてアミノ基を持つポリマーを均一系でPdイオンを担持したポリマーの有機反応触媒としての機能を評価する。

## 3. 研究の方法

(1) 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体の合成

三方コックを付けた30 mLのナス型フラスコをドライアップし、PVAのユニットモル数に対して40 mol%のメチルイソチオシアネート( $4.2 \times 10^{-3}$  mol, 0.307 g)を加え、DMSO(10 mL)を加え溶解させた。次に、一方に三方コック、もう一方にセプタムを付けた50 mLの二口ナス型フラスコをドライアップし、PVA( $1.05 \times 10^{-2}$  mol, 1.37 g)を入れDMSO(20 mL)を加え、1時間攪拌した。その後、シリンジを用いてメチルイソチオシアネート溶液(10 mL)を0 °Cに冷やした50 mL二口型ナス型フラスコに加えて、40 °Cで48時間攪拌した。反応終了後、ジエチルエーテルに再沈殿し、1時間後上澄み液を捨て、1時間半減圧乾燥することによりポリマーを得た。

(2) 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体の金属吸着挙動

合成して得た含硫黄ポリビニルアルコール誘導体(0.1 g)をpH 1の塩酸水溶液(10 mL)に溶解させて一晩攪拌したものをポリマー水溶液とした。種々の金属塩の塩酸水溶液(4 mM, pH 1)に、マイクロシリンジで測り採ったポリマー水溶液(0.3 mL)を滴下して、室温で2時間攪拌した。反応終了後、遠心分離し、分離した上澄み液を原子吸光光度計で測定し、金属の吸着量を決定した。

(3) Pd担持含硫黄ポリマーを触媒としたHeck反応(典型例)

50 mLナス型フラスコにPd担持含硫黄ポリマー( $1.5 \times 10^{-3}$  mmol, 1.67 mg)を加え、窒素雰囲気下、ヨードベンゼン(5 mmol, 0.55 mL)、ウンデカン( $2.5 \times 10^{-3}$  mmol, 0.4 mL)、NMP(5 mL)、トリ-n-ブチルアミン(5 mmol, 1.2 mL)、およびメチルアクリレート(6 mmol, 0.52 g)を加え、140 °C、24時間攪拌した。反応終了後、反応溶液をガスクロマトグラフィーにより測定することにより、生成物の収率を求めた。

## 4. 研究成果

(1) 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体のレアメタル吸着挙動

高効率金属捕集ポリマーの合成を目的に、けん化度99%以上のポリビニルアルコール(PVA)とイソチオシアネートの高分子反応により、C=S結合を有するポリマーを合成した(図2)。PVAのDMSO溶液にイソチオシアネートのDMSO溶液を加え、40 °Cで24時間反応させたところ、対応するポリマーが得られた。

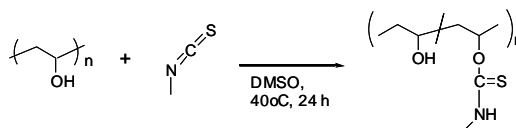


図2. 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体の合成

得られたポリマーの<sup>1</sup>H NMRスペクトルを測定したところ、それぞれに帰属されるシグナルが観測されたことから、得られたポリマーは含硫黄ポリビニルアルコール誘導体であることが確認できた(図3)。また、積分値からユニットの生成比を求めたところ、8:92であることが分かった。

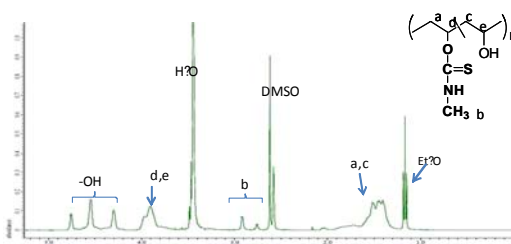


図3. 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体の<sup>1</sup>H NMRスペクトル

まず本研究では、レアメタルの一つであり携帯電話の電子基盤、自動車排ガス用浄化触媒などに用いられているパラジウムイオンの吸着挙動を検討した。ポリマーの塩酸水溶液(10 wt%, pH 1)を、パラジウム塩の塩酸水溶液(4 mM, pH 1)に滴下すると、一瞬で液滴が固まる現象が見られた。その後、時間

経過とともにパラジウムイオンが液滴の表面から内側の順に吸着され、パラジウムイオン

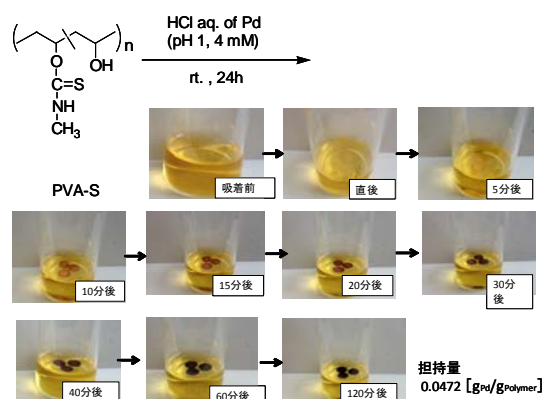


図4. 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体のPdイオン吸着挙動で架橋されたゲルビーズが得られた(図4)。

さらに、Pd イオン以外の金属の吸着挙動を検討したところ、高周期で原子半径の大きな金属である Au(III)、Hg(II)イオンで沈殿吸着が見られた(図5)。Au(III)の場合は繊維状、Hg(II)は板状に吸着したゲルが得られ、金属によって異なる形状のゲルが得られる

■ 吸着してゲル化した							
■ ゲル化しない							
Li							
Na	Mg						
K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
			Ru		Pd	Ag	Cd
	Ba					Au	Hg

図5. 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体の金属吸着挙動

ることが明らかとなった(図6)。この形状の変化は、金属の吸着速度の差によるものと考えられる。Pd(II)は最も吸着速度が速く、滴下したポリマー水溶液の表面に瞬時に吸着されゲルビーズが生成する。これに対し、Au(III)の吸着速度はパラジウム程速くないためにポリマー水溶液がサンプル瓶の底に沈殿する途中で吸着し繊維状ゲルが得られ、Hg(II)は吸着速度が遅いためポリマー水溶液がサンプル瓶の底に沈殿してから吸着するため、板状ゲルになったものと考えられる。また、ソフトな酸である原子半径の大きい金属でゲルが得られたのは、硫黄原子が有機原子の中で原子半径が大きく、ソフトな塩基なので、お互いの親和性が高かったためと考えられる。

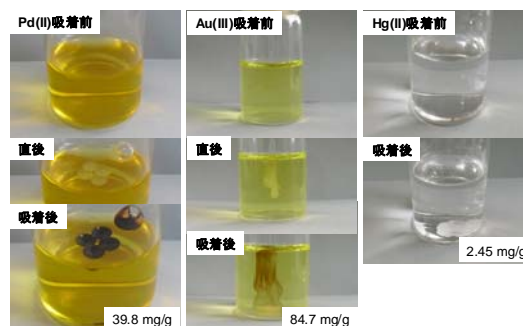
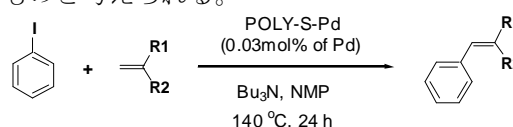


図6. 含硫黄ポリビニルアルコール誘導体の金属吸着挙動

(2) レアメタルを捕集したポリマーの高活性高分子触媒への応用

本ポリマーは均一系で金属を吸着するため、不均一系で吸着するポリマーに比べ、ポリマー中に金属イオンが均一に分散される可能性が高いことから、高活性な高分子触媒として期待される。そこで本研究では、Pdイオンを捕集した含硫黄親水性ポリマー存在下での Heck 反応を検討した。

金属吸着ユニットとしてC=S結合と水溶性ユニットとしてアミノ基を持つポリマーに、Pdイオンを担持させたものを触媒として Heck 反応を検討した(表1)。まずヨードベンゼン誘導体とアクリレート、及びスチレンを反応させたところ、いずれの場合もほぼ定量的に目的物が得られた(entries 1-5)。メチルメタクリレートを用いた場合は若干の収率の低下がみられ(entry 6)、反応時間を72時間にのばしても著しい収率の向上は見られなかった(entry 7)。これは、β位のメチル基の立体障害により反応性が低下したものと考えられる。

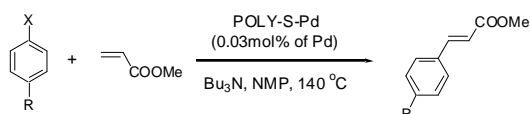


entry	R1	R2	Yield (%)
1	COOH	H	95
2	COOMe	H	100
3	COOEt	H	100
4	COOBu	H	100
5	Ar	H	98
6	COOMe	Me	86

図7. レアメタルを捕集したポリマー存在下でのHeck反応

次に、種々の置換基を有するハロゲン化アリールとメチルメタクリレートの Heck 反応を行った(表2)。ヨードベンゼン誘導体の場合は、電子吸引基(entry 2)、電子供与基(entry 3)が p-位に置換されても、無置換

の場合と同様にほぼ定量的に目的物が得られた。次に、プロモベンゼンとメチルアクリレートとを反応させたが、収率が低下した (entries 4 and 5)。これは、ヨードベンゼンに比べ、プロモベンゼンの方がハロゲン-炭素結合力が強くパラジウムイオンの酸化付加が進行しにくかったためと考えられる。そこでハロゲンが結合している炭素上の求電子性を増大させるために、*para*-ニトロベンゼンを用いたところ収率の向上が見られた (entries 6 and 7)。また、電子供与基 (メチル基) を導入した場合には、無置換の場合に比べ求電子性が下がり収率の低下が見られた (entries 8 and 9)。



entry	X	R	Time (h)	Yield (%)
1	I	H	24	100
2	I	OMe	24	96
3	I	CHO	24	97
4	Br	H	24	87
5	Br	H	72	84
6	Br	NO <sub>2</sub>	24	93
7	Br	NO <sub>2</sub>	72	99
8	Br	Me	24	70
9	Br	Me	72	98

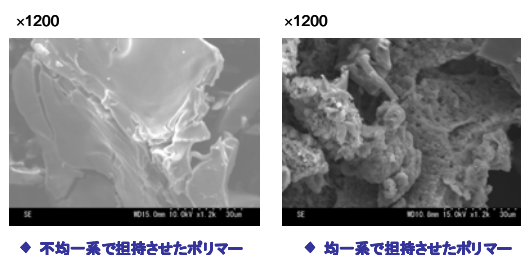
図8. レアメタルを捕集したポリマー存在下でのHeck反応

以上のように、Pd イオンを担持させた含硫黄ポリマーは Heck 反応の触媒として効率的に機能することから、高い活性が期待できる。そこで触媒量、反応時間を変化させて触媒活性を評価したところ、最大の TON [product (mol)/catalyst (mol)] と TOF [product (mol)/catalyst (mol)•time (h)] は 121,981 と 37,224 であることが分かった。他の触媒の最大の TON、TOF を比較した結果を表 1 に示す。表を見て分かるように、本ポリマーの TON、TOF は両方共に高い値であることが分かる。このことから、Pd イオンを担持させた含硫黄ポリマーは世界的にも優れた触媒活性を有することが明らかとなった。

表1. 他の触媒とのTON, TOFの比較

Catalyst	TON	TOF	Reference
POLY-S-Pd	121981	37224	This Work
Organostannoxane-supported Pd(0) nanoparticles	106000	26500	Tetrahedron Letters 52 2011, 3527
Uridate/pyridyl Pd(II) complexes	91000	9100	Journal of Organometallic Chemistry 696 2011, 795
Pd-loaded superparamagnetic mesoporous NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> chitosan-Schiff base Pd	1212	302	Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 336 2011, 51
Effect of N1-substituted pyrazinic hybrid ligands on palladium catalysis	11234	20226	Journal of Organometallic Chemistry 695 2010, 1957
PdCl <sub>2</sub> (bipy) complex	-	329	Catalysis Today 131 2008, 353
Palladium N-methylimidazolium supported complexes	11160	12000	Tetrahedron Letters 47 2006, 2311
Chiral diaminecarbene palladium(II) complexes	14600	-	Journal of Organometallic Chemistry 678 2003, 166
trans-bidentate pyridine ligands	79630	4684	Organic Letters 2002, vol.4, no.15 2545
Pd-Modified Zeolites	120000	6000	J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 5990
Palladium and copper complexes with oxygen-nitrogen	250	-	Tetrahedron Letters 41 2000, 8981

この高い触媒活性を考察するために、不均一系で担持させたポリマーと均一系で担持させたポリマーの SEM 観察を行った (図 9)。不均一系で担持させたポリマーは表面が滑らかであったのに対し、均一系で担持させたポリマーの表面は粗く表面積が大きいことが分かった。このことから、均一系で金属イオンを吸着させることにより、ポリマー内部まで金属イオンが均一に分散し表面積が向上することが分かった。以上のことから、均一系でパラジウムイオンを担持させた C-S 結合とアミノ基を持つポリマーは、高活性高分子触媒として有効であることが明らかとなった。



◆ 不均一系で担持させたポリマー ◆ 均一系で担持させたポリマー

図9. 均一系でPdイオンを担持させたポリマーのSEM観察

## 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 3 件)

① 森長久豊、永井大介、他 3 名、Synthesis of Partially Biobased Polymer Bearing Reactive Epoxy Groups in the Side Chains by Radical Copolymerization of Limonene Oxide with Methyl Acrylate, Polymer Bulletin, 査読有、Vol. 70, 2012, pp. 1113-1123.

② 森長久豊、氏原祐、永井大介、遠藤剛、他 1 名、Metal-Free Ring-opening Polymerization of Glycidyl Phenyl Ether Initiated by Tetra-n-butylammonium Acetate and Its Application to the Hydroxyl Terminated Telechelic Polymer, Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 査読有、Vol. 49, 2011, pp. 4092-4097.

③ 永井大介、鈴木彰典、槇靖幸、武野宏之、Reversible Chain Association/Dissociation via a CO<sub>2</sub> Responsive Crosslinking/Decrosslinking System, Chemical Communications, 査読有、Vol. 47, 2011, pp. 8856-8858.

〔学会発表〕（計4件）

- ① 木本貴也、永井大介、金属担持シルセスキオキサンとポリアクリル酸集合体の有機反応触媒への応用、第27回高分子学会群馬・栃木講演会 2013. 3. 7、群馬大学（群馬県）
- ② 後藤弘樹、永井大介、トリス（2-アミノエチル）アミンとビスフェノール誘導体の集合体形成挙動と有機反応触媒への応用、第27回高分子学会群馬・栃木講演会 2013. 3. 7、群馬大学（群馬県）
- ③ 永井大介、貴志拓矢、均一系で調整したPd担持高分子触媒存在下でのヘック反応、第26回高分子学会群馬・栃木講演会 2012. 3. 8、群馬大学（群馬県）

〔図書〕（計1件）

- ① 永井大介、他 28 名、フロンティア出版、レアメタル・希少金属リサイクル技術の最先端 -ナノ・有機・メタラジーが広げるリサイクル技術-、2011. 8

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

永井 大介 (NAGAI DAISUKE)  
群馬大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：30375323