

平成21年6月9日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2006年～2008年
 課題番号：18310061
 研究課題名（和文） 光と熱に応答する高分子スピロピランを用いた重金属イオンのセンシングと回収法の確立
 研究課題名（英文） Heavy Metal-ion Sensing and its Method using Photo- and Thermo-Sensitive Polymer Spiropyrans
 研究代表者
 鈴木 隆之（SUZUKI TAKAYUKI）
 東京電機大学・工学部・教授
 研究者番号：20257215

研究成果の概要：

本研究では、光と熱に応答する高分子スピロピランを合成し、水中における鉛イオンや銅イオンなどの重金属を効率良く吸着し、高分子スピロピランの呈色変化や蛍光によって、それぞれ粗定量および精密定量に寄与することに成功した。さらに、光照射によっていったん吸着した金属イオンを脱離することで繰り返し利用できることも確認できた。省エネルギーかつ環境負荷の低減に貢献できる材料と方法を提案できた。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2006年度	6,400,000	1,920,000	8,320,000
2007年度	1,700,000	510,000	2,210,000
2008年度	1,000,000	300,000	1,300,000
年度			
年度			
総計	9,100,000	2,730,000	11,830,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：環境学・環境技術・環境材料

キーワード：環境修復技術

1. 研究開始当初の背景

スピロピランを用いた光応答での金属イオン吸着の研究例はいくつかあり、例えば国内では、T. Tamaki, K. Ichimura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1477-1478 (1989)ではじめてスピロオキサジンを用いて重金属イオンの光応答での吸着を報告している。クラウンエーテルをスピロピランに付与することで金属イオン選択性を高めた研究も盛んに行われていた(例えば、K. Kimura, et al., *Bull. Chem. Soc., Jpn.*, 76, 225-245(2003))。金属イオンのセンサーを目指したものから光

メモリ材料や光学素子を応用先に考えて熱力学的に安定なスピロピランを得るために金属イオンの結合を報告しているものもあった(例えば、J. T. C. Wojtyk, et al., *Chem. Commun.*, 1703-1704 (1998))。

このような当該研究分野の動向の中で我々の研究は、重金属イオンで汚染された水の汚染度を測定するセンシングであり、さらに吸着回収により汚染水を浄化することを目指していた。この過程で重要な課題は、スピロピランを用いた重金属イオンの吸着の光応答性を水中で実現することであった。当時はいずれも有機溶媒中での実施

例であり、水中で成功した報告は皆無であった。有機溶媒を少し含んだ混合溶媒ではあるが一応、水溶液と呼べる環境下で重金属イオンの可逆的な光応答を実現できたのは、我々のグループと米国の Collins のグループの 2 グループだけであった。水は他の有機溶媒と異なり極めて高い極性をもち、両性イオンである開環体の過度な安定化をもたらす。これが、可視光照射によっても閉環体へ戻らなくなる原因となり、長い間水中での光可逆性の実現を阻んできた。ようやく当時の我々は、有機溶媒をいっさい含まない水中で光応答の完全な可逆性を示す重金属イオン吸着材料を合成することに成功したばかりであった。

2. 研究の目的

有害な重金属イオンの検査法や、汚染水を浄化するための処理法は現在数多く知られているが、いずれも手間やコストがかかり、危険を伴うため専門的な能力も要求され、なかなか普及していないのが実状である。このような状況を改善する普及型の重金属イオンセンシング法および、汚染された水を浄化するための簡便かつ安全で専門的知識もそれほど要しない低コストの重金属イオン回収方法を確立することを本研究の全体構想においた。これにより、経済上の理由や、技術面での人材育成に問題を抱えている国々においても、導入しやすい機会を与えることができ地球全体の環境修復に貢献できるものとする。

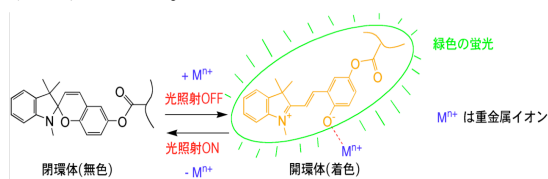
本研究では、我々が既に合成に成功していた光と熱の両方に応答する重金属イオン吸着材料の利用を前提とした。この吸着材料が光応答で金属イオンを吸着したり脱離するときに材料の色調変化を伴うことや、温度応答によって水中で溶解と析出を繰り返すことなどの基礎知見は既に得られていた。具体的な本研究の目的は、これら知見をさらに発展させて、金属イオンの吸着に伴う材料の色調変化と目視による簡易センシング法の適用範囲の整理を最初に行うことであった。さらに、この吸着材料は金属イオンの吸着によって蛍光を示すことも基礎知見としてわかっていたので、蛍光を指標とした高精度なセンシング法の可能性も並行して検討し、色調変化と蛍光によるそれぞれの感度にかなった適切な金属イオン検出法を提案することである。

3. 研究の方法

光と熱を別々の刺激と捉え、吸着材料にこれら刺激を独立で入力することで現れる4通りの性質を利用した。すなわち、[光(ON)-熱

(ON)], [光(ON)-熱(OFF)], [光(OFF)-熱(ON)], [光(OFF)-熱(OFF)]の刺激の4通りの組み合わせに対応して現れる吸着材料のそれぞれの性質を重金属イオンのセンシングや吸着回収システムに組み込んだところに本研究の特徴がある。この計画で用いる吸着材料は光応答と感熱を担うそれぞれの単量体を共重合した既報の高分子を基礎にして、これを架橋した高分子ゲルやガラスなどの基材に担持したポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド-*co*-スピロピランアクリレート)である。

刺激としての光の照射のONとOFFによる当該吸着材料の可逆的な応答はスキーム1に示すようになる。



スキーム1 光可逆的な金属イオン吸脱着

この光応答を示す部分はフォトクロミズムを示すスピロピランである。当該材料中のスピロピランの特色は、照射する光の波長に応じて分子構造変化を示し、無色の閉環体(スキーム1の左側)と黄色に着色した開環体(スキーム1の右側)を可逆的に往來する一般的なフォトクロミズムに加えて、開環体でのみ分子内で電荷分離した両性イオンになることである。この特色により、開環体の状態における負電荷のピラン酸素に陽イオンの重金属イオンが結合(錯形成)し、マクロな見方をすれば吸着が実現する。可視光照射によって閉環体に戻せば(光異性化反応)、結合していた重金属イオンは電気的に中性になってしまった閉環体から脱離する。すなわち吸着した重金属イオンを回収することになる。さらに、重金属イオンが結合していない状態の開環体は水中で弱い赤色の蛍光($\lambda_{em} = 640 \text{ nm}$)しか示さないが、重金属イオンが結合すると、強い緑色の蛍光($\lambda_{em} = 520 \text{ nm}$)に変化する。

これら光応答機能だけからみても、当該材料の色調変化による簡単な汚染検査から蛍光による高精度なセンシングまで、用途に応じた検査がたった一つの材料で幅広く行える可能性があり、その適応範囲を本研究では定量的に整理できると考えている。

研究目的の項でも述べたように、当該吸着材料は水中の金属イオンを吸着すると、色調変化ばかりでなく緑色の蛍光も発する。そこで、感度の違いを利用して、精度をあまり要求しない調査的な場で用いられるような粗定量を色調変化で、また、汚染水の正確な汚染度を確定する精密定量には蛍光強度で測定できるような当該吸着材料の二通りの使われ方を提案する。

粗定量の場合、精度はそれほどでなくても簡便性と迅速性を要求する。そこで、目視での評価が可能な観測形態を想定する必要がある。着色の濃さでおおよその酸性度を決定できるpH試験紙をモデルに考えたい。この項では、相転移温度よりも高温側において当該材料が水中で収縮(または析出)している状態で各種重金属イオン(Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} など)をセンシングする状況を想定するのが適当である。なぜならば、収縮あるいは析出した状態は溶媒である水と脱水和してなじまない状態にあり、水中における材料の透明性が失われている。さらに、吸着材料の膜面積や膜厚、形状に対する各種重金属イオン濃度での吸着状況を容易に目視で判断できるようにするため、色目表も作成する。

精密定量の場合は粗定量の場合と対照的に相転移温度よりも低温側において当該材料が水中で膨潤(または溶解)している状態が適当と考える。蛍光強度を用いたStern-Volmerプロットをもとに検量線を作成するため、反射光の入らない透明な発光媒体を対象とした方が適当である。高分子ゲルの場合は問題ないが、ガラスを基材として吸着材料分子を化学修飾した場合、ガラス自体の蛍光に注意する必要がある。幸い、当該吸着材料は黄色に着色するため、400nm台中盤あたりの可視光を照射することになり、ガラスの蛍光は発生しない。

4. 研究成果

(1) P(NIPAAm-SPAA)ゲルの色変化

NIPAAm, SPAA, N,N' -メチレンビスアクリルアミドを共重合し、P(NIPAAm-SPAA)ゲルを合成した。得られたP(NIPAAm-SPAA)ゲルを過塩素酸鉛(II)・三水和物の濃度が0mM、0.08mM、0.48mM、0.8mM、1.6mM、3.2mMの水溶液にそれぞれ浸漬させ、色変化を観測した(色見表)。

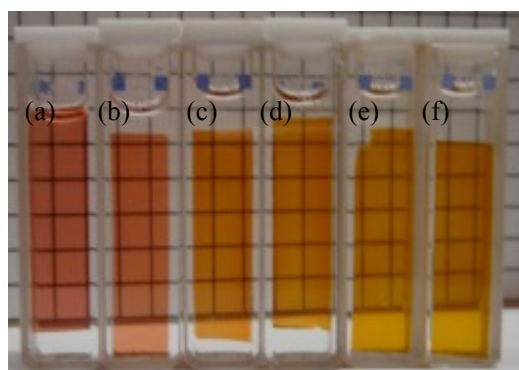


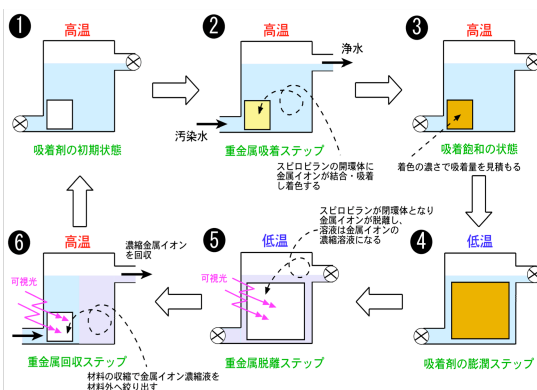
図1 水中におけるP(NIPAAm-SPAA)ハイドロゲルの色見表 (a:[Pb^{2+}]=0mM, b:0.08mM, c:0.48mM, d:0.8mM, e:1.6mM, f:3.2mM)。

P(NIPAAm-SPAA)ゲルも水溶液の場合と同様に、 Pb^{2+} の濃度増加に伴い赤色から黄色へと次第に変化している様子が観測された(図1)。

(2) P(NIPAAm-SPAA)ゲルを用いた温度応答的な膨潤-収縮挙動による金属イオンの吸着濃縮と効率的な脱離回収

循環型の金属イオン吸着回収システムを考案したので試作し金属イオンで汚染された水の浄化率や濃縮された各種金属イオンの回収率、さらには循環回数とこれら水の浄化率や金属イオン回収率の変化の関係を整理した。

考案した重金属イオン吸着・回収システムは、下のスキーム2に示すように、①～⑥までの循環系であり、吸着材料は系内に保持して繰り返し利用できる。繰り返し回数が増えるほどランニングコストは下がる。吸着材料は光応答性と感熱性を両方兼ね備えた高分子を想定している。①は初期状態で高温において水中で収縮している。②において、重金属イオンの汚染水を通じることで光応答性かつ重金属イオンと結合できるスピロピラン部で吸着とともに着色する。吸着量が増大するごとに着色は濃くなり目視で見積もることができる。このとき、図1の色目表が役に立った。飽和吸着量に達したところで吸着ステップを終了する(③)。次に、温度を低温にして、高分子ゲルである吸着材料を膨潤させる(④)。この状態は極めて水になじみやすく吸着材料は黄色に着色しながらも透明である。⑤では、この透明性の高い材料に可視光を照射して高効率で材料の隅々まで光を行き渡らせる。このときの水溶液は、スピロピラン部での光応答で脱離した重金属イオンで濃縮されている。膨潤した材料内にも水溶液は浸透しているので、⑥において、高温にして感熱性のこの材料を再度収縮させ、重金属イオンで濃縮した水溶液を効率よく回収できる。回収後は①の状態になっており、循環系が成立する。



スキーム2 重金属イオン吸着・回収システム

図2にスキーム1における各ステージの実際の試料の様子を掲載した。相転移温度以下の低温で金属イオンが存在しないと、左上のように赤く透明で水を豊富に含んだ水ゲルが得られた。この状態で温度だけを上昇させるとその下段のように収縮すると同時に赤色は消滅し透明度はなくなる。一方、温度を上げずに金属イオンを接触させると赤色から黄色に即座に変化した(図2の右上)。この黄色のゲルを温度上昇させるとやはり収縮するが黄色みは残る。まさに、コンパクトにしても吸着した有害な重金属イオンだけは保持できている証拠となった。

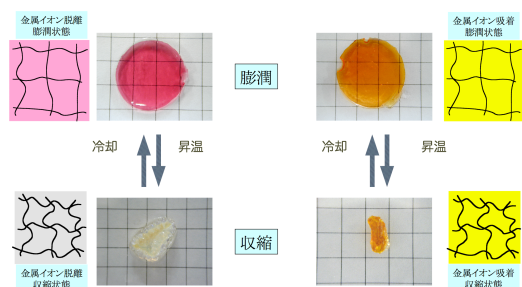


図2 感温性N-イソプロピルアクリルアミドを組み込んだ高分子スピロピランにおける金属イオンの光可逆的吸着

(3) P(NIPAAm-SPAA)の紫外可視吸収スペクトル測定

過塩素酸鉛(II)・三水和物の濃度が異なるP(NIPAAm-SPAA) (NIPAAm:SPAA=98:2(mol%))水溶液([SPAA unit]=0.16mM)を調製し、それぞれの溶液について紫外可視吸収スペクトル測定を行った。

Pb²⁺を含むP(NIPAAm-SPAA)水溶液について、紫外可視吸収スペクトル測定を行った結果、Pb²⁺の濃度が高い水溶液ほど420nm付近に観測される吸収帯の吸光度が高くなることが確認された(図3)。

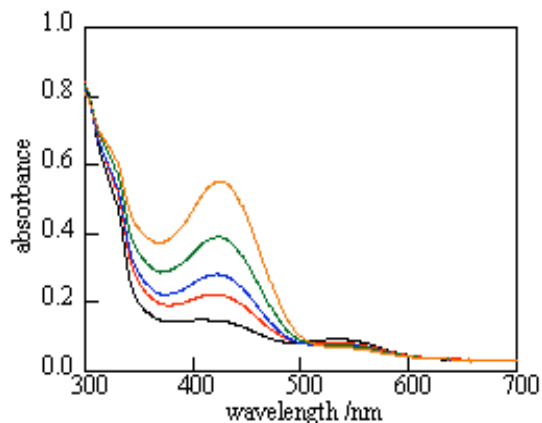


図3 鉛(II)イオンを含むP(NIPAAm-SPAA)水溶液の紫外可視吸収スペクトル, 15°C (黒: [Pb²⁺]=0.08mM, 赤: 0.48mM, 青: 0.8mM, 緑: 1.6mM, 橙: 3.2mM).

(4) P(NIPAAm-SPAA)の蛍光スペクトル測定

(1)で用いた溶液を蛍光スペクトル測定を行った。(励起波長:420nm, 励起バンド幅:5nm, 蛍光バンド幅:5nm, 感度:medium)

Pb²⁺の濃度が高いほど550nmに観測される錯体由来の蛍光強度が高くなることが確認された(図4)。また、Pb²⁺の濃度が高いほど470nm付近の蛍光強度は低かった。この原因として、420nmに観測された錯体由来の吸収帯がこの蛍光を再吸収したためであると考えられる。

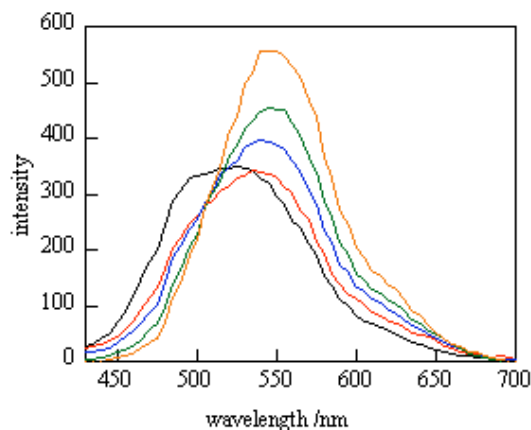


図4 鉛(II)イオンを含むP(NIPAAm-SPAA)水溶液の蛍光スペクトル, 15°C (黒: [Pb²⁺]=0.08mM, 赤: 0.48mM, 青: 0.8mM, 緑: 1.6mM, 橙: 3.2mM).

以上のように、粗定量は色見表で識別でき、精密定量には緑色の蛍光強度により利用できることを明らかにすることができた。

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2件)

- (1) 鈴木隆之: 「光刺激で金属イオンを吸脱着する高分子」, *高分子*, **57**(11), 915 (2008).
- (2) 鈴木隆之, 毛塚昌道: 「水中の重金属イオンを光応答で吸着できるフォトクロミック高分子とその応用」, *光学*, **36**, 643 (2007).

[学会発表] (計6件)

- (1) 鈴木隆之, 文屋かおり: 日本化学会第89春季年会, 「四級化アミン部位を持つカチオン性スピロピラン共重合体の塩水中における光可逆的Cu(II)吸着選択性」, 2009年3月29日, 千葉

- (2) 鈴木隆之, 島倉庸一, 柴隆一:第 57 回高分子討論会, 「アミジノ尿素部位を有する高分子スピロピランの光可逆的銅イオン吸着」, 2008 年 9 月 25 日, 大阪
- (3) 鈴木隆之, 池亀智昭:日本化学会第 88 春季年会, 「水中における高分子スピロピランの異性化平衡」, 2008 年 3 月 27 日, 東京
- (4) 鈴木隆之, 平原悠樹:日本化学会第 88 春季年会, 「スピロピラン-四級化アミン共重合体の塩水中における選択的金属イオン吸着」, 2008 年 3 月 27 日, 東京
- (5) 鈴木隆之, 吉原加奈:第 56 回高分子討論会, 「金属イオンでインプリント作成した高分子スピロピラン膜と金属イオン吸着の選択性」, 2007 年 9 月 19 日, 名古屋
- (6) 鈴木隆之, 池亀智昭:第 56 回高分子年次大会, 「水中における高分子スピロピラン共重合体の開環体の熱的安定性」, 2007 年 5 月 29 日, 京都

[産業財産権]

○出願状況 (計 3 件)

- (1) 特願 2006-098274
「光応答性金属イオン吸着材料および金属イオン回収方法」
- (2) 第 2006-7004879 (大韓民国)
「光および熱応答性吸着材料、可溶性物質の回収方法」
- (3) 特願 2008-234892
「光応答性銅イオン吸着材料」

○取得状況 (計 1 件)

- (1) 第 0800038 号 (大韓民国)
「光および熱応答性吸着材料、可溶性物質の回収方法」 登録日 2008/01/25

[その他]

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
鈴木 隆之 (SUZUKI TAKAYUKI)
東京電機大学・工学部・教授
研究者番号: 20257215
- (2) 研究分担者
研究分担者はいません。

- (3) 連携研究者
研究分担者はいません。