

機関番号：34506

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2008～2010

課題番号：20550089

研究課題名(和文) 環境応答型高分子の創製と貴金属イオン抽出システムの構築

研究課題名(英文) Synthesis of the novel thermo-responsive polymers for the extraction system of noble metal ions.

研究代表者

茶山 健二(Kenji Chayama)

甲南大学・理工学部・教授

研究者番号：10188493

研究成果の概要(和文):

温度感応性高分子 N-イソプロピルアクリルアミドと金、銀、パラジウムといった貴金属イオンを選択的に捕集するモノアザポリチオエーテル誘導体を共重合し、新規高分子を合成した。これらの高分子を用いて水溶液中の貴金属イオンを選択的に捕集することが可能であった。水溶液中にピクリン酸イオンのような陰イオンが共存すると、銀、銅(Ⅰ)、金(Ⅲ)、パラジウム(Ⅱ)イオンが水溶液中で補足され、温度の上昇により形成される固相中に抽出されることが明らかとなった。貴金属イオンの抽出率はモノアザポリチオエーテルユニットの重合比が高くなるにつれて上昇した。これらの研究により、有害な塩素系有機溶媒を使用することなく、貴金属イオンの定量的な抽出が可能になることが明らかとなった。

研究成果の概要(英文):

Novel temperature-responsive copolymers of N-isopropylacrylamide and monoaza-polythioether derivative, were synthesized for the selective extraction of soft metal ions such as silver(I), copper(I), gold(III) and palladium(II) ion. Metal ion extraction using the copolymer with appropriate counter anions such as picrate ion, nitrate or perchlorate ion was examined. Soft metal ions such as silver(I), copper(I), gold(III) and palladium(II) ion were extracted selectively into the solid polymer phase. The extraction efficiency of a metal ion such as silver ion increased as the increase of the ratio of the monoaza-tetrathioether group to N-isopropylacrylamide group in the polymer. The quantitative extraction of class b metal ions as well as the liquid-liquid extraction of metal ions with monoaza-tetrathioether molecule was performed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,900,000	570,000	2,470,000
2009年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

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：貴金属イオン、ポリチオエーテル誘導体、温度感応性高分子、
下限臨界共溶温度、銀(I)イオン

1. 研究開始当初の背景

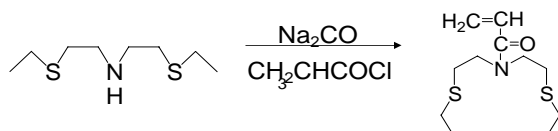
金属イオンの分離法としては、溶媒抽出法が最も一般的な手法であるが、これに用いられる抽出溶媒には環境負荷の大きなものが多数ある。抽出媒体として温度感応性高分子のような外部環境により相転移を行う媒体が注目され始めた。

2. 研究の目的

本研究では、貴金属イオンに選択性を持つポリチオエーテル誘導体を温度感応性高分子中に共重合することにより、有機溶媒を用いずに選択的な貴金属抽出を可能にするシステムの構築を目指すものである。

3. 研究の方法

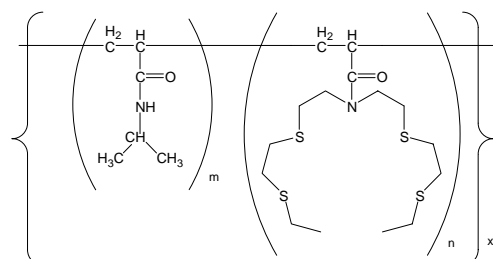
まず、ATU（モノアザジチオエーテル）を既法に従い合成した。そして、ATU にアクリロイル基を誘導すべく、合成反応を行った。そして、さらに、NIPAAm（N-イソプロピルアクリルアミド）モノマーと上記化合物を重合比に変え反応させて、



ATU-PNIPAAm 共重合体を合成した。また同様の方法で ATH（モノアザテトラチオエーテル）についても既報に従い合成を行い、これを NIPAAm と共重合して ATH-NIPAAm 数種を合成した。

合成したポリマーの物性を調べるとともに高分子中に含まれる ATU 或いは ATH ユニットの含有量を ICP 発光分析法により硫黄原子の数を正確に求めることにより定量した。そして、下限臨界共溶温度（LCST）を吸光光度法により測定した。合成した高分子を貴金属イオンを含む水溶液中に溶解

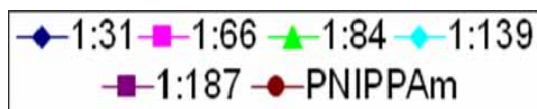
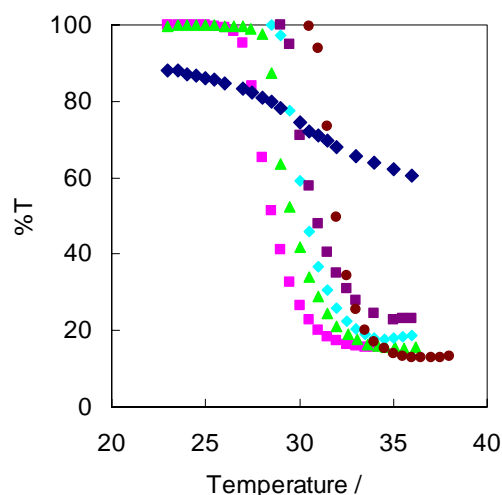
し、液温を上昇させることにより、高分子の第 3 層を形成させ、その中に取り込まれた貴金属イオンの捕集率を確かめた。合成した高分子は種々の重合比をもつが、それ



ぞれの物性と貴金属イオンの捕集挙動を検討した。

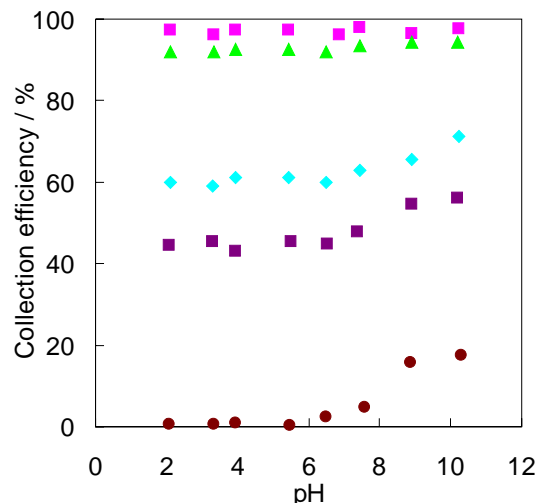
4. 研究成果

新規に合成した高分子は種々の重合比で ATU あるいは ATH を含有しており、これらの物性を調べたところ、LCST はモノアザポリチオエーテルユニットの増加とともに低くなった。



これらの重合比変化は貴金属イオンの捕集にも変化をもたらした。下図に示すように、水溶液中の銀 (I) イオンの捕集率はモノアザテトラチオエーテル ATH の含有量が高く

なるにつれて、高い捕集率を示した。この高分子に含まれる ATU あるいは ATH のモル数を調べた結果、ほぼ定量的に銀イオンが抽出されていることが明らかとなった。



他の金属イオンについても Cu(I) 及び Pd(II) についても、同様の結果が得られた。また、水溶液の pH が酸性領域においては、ソフトな金属イオンである貴金属以外の遷移金属はほとんど抽出されなかった。以上の結果から、今回合成した新規高分子である ATU-NIPAAm あるいは ATH-NIPAAm が環境負荷の高い塩素系有機溶媒を多用する従来の溶媒抽出法を用いることなく、水溶液中の貴金属イオンを選択的に抽出する優れた試薬であることが明らかとなった。

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)

K. Chayama, Y. Morita, S. Iwatsuki, Thermosensitive gels incorporating polythioether units for the selective extraction of class b metal ions. *J. Chromatography A*, 査読有, 1217, 6785-6790 (2010)

一山 敦史、岩月聡史、茶山健二, 蛍光性発色団を誘導したモノアザテトラチオエーテルの合成と銀(I)イオンの溶媒抽出, 甲南大学紀要理工学編, 査読有, 56, pp.53-63 (2009).

森田吉亮、岩月聡史、茶山健二, モノアザテトラチオエーテルユニットを含有する温度感応性高分子による銀()イオンの抽出挙動, *Mem. Konan Univ., Sci. & Eng. Ser.*, 査読有, 55 (1), pp.53-63 (2008).

K. Chayama, Y. Morita and S. Iwatsuki, Thioether units incorporated Poly-N-isopropylacrylamide as an extraction media for soft metal ions. *Proceedings of International Solvent Extraction conference 2008*, 査読有 pp.1585-1590.

[学会発表](計11件)

前畑拓洋、岩月聡史、茶山健二, モノアザジチオエーテルユニットを含有する温度感応性高分子による Ag(I) イオンの捕集と脱離, 第29回日本溶媒抽出討論会, 2010年11月26日, 広島大学、

前畑拓洋、岩月聡史、茶山健二, モノアザジチオエーテルユニットを含有する温度感応性高分子の合成と Pd(II) イオンの捕集挙動, 日本分析化学会第57年会 日本分析化学会第59年会, 2010年 9月17日, (2010) 東北大学

一山 敦史、岩月聡史、茶山健二, 疎水性置換基を有するモノアザテトラチオエーテル誘導体による金属イオンの溶媒抽出, 日本溶媒抽出学会 第28回溶媒抽出討

論会，2009年 11月20日，大阪大学，

一山 敦史，岩月聡史、茶山健二，
置換基を有するモノアザテトラチオエーテル誘導体の合成と金属イオンの溶媒抽出，日本分析化学会第58年会，2009年9月26日，北海道大学

岩月 聡史，茶山健二，セグメント流型微小流体デバイスを用いたチアクラウンエーテルによる銀(I)イオンの抽出反応の速度論的解析，日本分析化学会，2009年5月16日，和歌山大学，

大柳典子、岩月聡史、永井秀典、脇田慎一、茶山健二，マイクロフルイデックスを用いたモノアザテトラチオエーテルによるイオン対抽出の速度論的解析，第18回化学とマイクロ・ナノシステム研究会，2008年12月7日，京都

一山敦史、岩月聡史、茶山健二，
蛍光性発色団を誘導したモノアザテトラチオエーテルによる銀(I)イオンの溶媒抽出，第27回溶媒抽出討論会，2008年10月12日，東京

森田吉亮、岩月聡史、茶山健二，
モノアザテトラチオエーテルユニットを含有する温度感応性高分子による金属イオンの捕集挙動，第27回溶媒抽出討論会，2008年10月12日，東京

一山敦史、岩月聡史、茶山健二，
蛍光性発色団を誘導したモノアザテトラチオエーテルの合成と銀(I)イオン溶媒抽出，日本分析化学会第57年会，2008年9月12日，福岡

大柳典子、岩月聡史、永井秀典、脇田慎一、茶山健二，マイクロフルイデックスとモノアザテトラチオエーテルによる金属イオン抽出の評価，日本分析化学会第57年会，2008年9月12日，福岡

森田吉亮、岩月聡史、茶山健二，モノアザテトラチオエーテルユニットを含有する温度感応性高分子によるソフトな金属イオンの捕集挙動，日本分析化学会第57年会，2008年9月13日，福岡

〔図書〕(計1件)

茶山健二 (共著)，「先進化学センサ」ガス・バイオ・イオンセンシングの最新技術，2008年，480ページ

〔産業財産権〕

出願状況 (計0件)

取得状況 (計0件)

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1)研究代表者 茶山健二
(Kenji Chayama)
甲南大学・理工学部・教授
研究者番号：10188493

(2)研究分担者
()
研究者番号：

(3)連携研究者 岩月聡史
(Iwatsuki Satoshi)
甲南大学・理工学部・准教授
研究者番号：80373033