

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 23 日現在

機関番号：32689

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24651084

研究課題名(和文)新規な有機環状分子を用いたセシウムイオン凝集共沈除去システムの構築

研究課題名(英文)Construction of Removal System of Cesium Ion by Cosedimentation with Organic Macrocy clic Molecules

研究代表者

武岡 真司 (Takeoka, Shinji)

早稲田大学・理工学術院・教授

研究者番号：20222094

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円、(間接経費) 900,000円

研究成果の概要(和文)：2011年3月11日の福島第一原発の事故により、放射性セシウムの除去が喫緊の課題となっている。本研究では、セシウムイオンに対して高い捕捉能と選択性を有する有機環状分子を薄膜化し、錯形成・凝集共沈により除去する処理法を提案する。2012年は候補化合物と錯形成能をESI-MS-CAD法によって評価し、有機環状化合物を分子設計した。2013年はこの化合物を量合成しポリアミド化した。ポリアミド薄膜に関して、QCM法にてセシウムイオン捕捉能、IPC-MS法にて会合定数、分配係数を得た。無機系セシウムイオン吸着材と比較して選択性は劣るものの捕捉能は同等であり焼却処理による減容の効果が大きいと期待できる。

研究成果の概要(英文)：By the accident of Fukushima Daiichi nuclear power plant at March 11, 2011, highly concentrated radioactive materials were strewn in the environment. Removal of radioactive cesium has become a serious issue. In this study, we prepared an organic macrocyclic compound for cesium ion capturing by complexation and cosedimentation.

In 2012, the several candidates were screened by an ESI-MS-CAD method and one compound was designed and synthesized. In 2013, the compound was synthesized in a large scale to successfully obtain a polyamide with high molecular weight. Then we prepared a thin film with a high dense cesium ion binding sites and evaluated the trapping ability and ion-selectivity by using a QCM method, and the association constant and partition coefficient by an IPC-MS method. Though the ion-selectivity was inferior to that of inorganic cesium ion adsorbents, the trapping ability is equivalent and seemed to be a good material that would have the reducing volume effect by incineration.

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：環境材料 環境修復技術 高分子合成 セシウムイオン クラウンエーテル カリックスアレーン ポ  
ライミド ナノ材料

## 1. 研究開始当初の背景

セシウムイオンは、パーミキュライトやベントナイトなどの天然イオン交換体、合成無機イオン交換体(リン酸ジルコニウム・酸化アルミニウム・フェロシアン化鉄など)などによる凝集共沈法や吸着・イオン交換法によって除去する方法が知られており、既に高濃度汚染水の処理に使われている。ただし、無機物質では放射性セシウムイオンの吸着体が固形放射性廃棄物となるため、この処分が課題となる。同様に粘土質に吸着したセシウムによって汚染された土壌の除染のために土壌からはぎ取った表土(汚染土)の処分が問題となっている。産総研は、汚染度中のセシウムを酸性水溶液中に高効率に抽出できることを提案している。しかし、この酸性水溶液からのセシウムイオン除去を無機物質で行えば、固形物の処理の問題が依然として残る。他方、セシウムイオンの分離技術として、カリックス[4]アレーン-クラウン-6誘導体が液-液抽出剤として核燃料棒の硝酸処理廃液の処理に実用されている(Wilmarthら、Solvent Extraction and Ion Exchange, 29, 1-48 (2011).)。また、ゼオライトにカリックス[4]アレーン-クラウン-6誘導体を担持させると、100倍以上の除去率の向上が報告されている(Boraiら、J. Hazardous Materials, 172, 416-432 (2009))。

当研究室では、クラウンエーテルやカリックスアレーンを用いたアルカリ金属イオンの包接、イオン伝導に関する研究から有機酸を固定した環状分子ではカチオンとの相互作用が著しく向上する知見を有している(Chem Lett, 1990, 1539-1542(1990), Solid State Ionics, 40, 655-658(1990), Chem Lett, 32, 1052-1053(2003))。最近、化合物ライブラリーを構築して、質量分析法によるハイスループットスクリーニングにて高性能の機能性プローブを設計する手法を確立している。既に基本的なカリックスクラウンエーテル化合物を合

成し、本スクリーニング法がセシウムイオン包接体にも適用できることを確認している。

対象有機環状分子の構造を疎水部、カリックスアレーン部、クラウンエーテル部、有機酸部の4部に分け、各部を組み合わせさせて連結させるコンビナトリアルケミストリーの手法により化合物ライブラリーを作成し、セシウムイオンとの包接体を質量分析法(ESI-MS-CAD法)にてスクリーニングする。汚染水を模した高塩濃度セシウムイオン水にヒット化合物を添加して、セシウムイオンの包接による凝集共沈挙動を確認するとともに除去率や選択性を評価する。

## 2. 研究の目的

2011年3月11日の東日本大震災により福島第一原子力発電所は甚大な被害を受け、高濃度の放射性物質を大気中にまき散らし、現在汚染土などから放射性セシウムの除去(除染)が喫緊の課題となっている。本研究では、セシウムイオンを簡単に回収できる高い捕捉能と選択性を有する有機環状分子をスクリーニングし、汚染水からセシウムイオンを除去し、焼却灰化することで、究極的に減容する処理法を提案する。そのためには、当研究施設保有の質量分析法による候補化合物のスクリーニング法により、対イオンとなる有機酸を固定したカリックスクラウンエーテル誘導体の構造を最適化し、高塩濃度汚染水から放射性セシウムイオンを除去する方法を確立する。

## 3. 研究の方法

### 3.1. 平成24年度(2012年度)

1) 1,3-dialkyloxy-calix[4]arene-crown-6を基本骨格とし、これを構成する4つのパーツを組み合わせ、セシウムイオン包接環状分子の化合物ライブラリーを構築した。

2) セシウムイオン包接化合物ライブラリーを ElectroSpray Ionization

Mass Spectrometry (ESI-MS) にかけてセシウムイオン捕捉能を評価した。特定の分子量のセシウムイオンと環状分子との包接分子のイオンを ion trap 室に捕捉し、ヘリウムイオンをエネルギーを変化させながら高速で衝突させ、セシウムイオンと環状分子を解離させた (CAD; Collision Activated Dissociation)。包接分子の存在率が50%となるエネルギーを複合体の安定度とし、安定度の高い順を選別してヒット化合物の候補を選別した。

### 3.2. 平成25年度(2013年度)

1) 候補化合物の量合成：ヒット化合物候補の中から合成や精製の容易さを考慮して量合成を行う化合物を選定しジアミノ体に分子設計して、量合成を行った。

2) 本化合物のジアミノ体、塩化セシウム、酸無水物を脱水ジメチルアセトアミド溶解させ、窒素環境下で室温にて攪拌させて縮重合させ、粘稠溶液を得た。これをジエチルエーテル中に滴下して再沈殿精製した。真空乾燥後 NMR を測定した。

3) 得られたポリアミドを混合溶媒に溶解させスピンコーターにて薄膜を形成した。犠牲膜法を用いて水中でナノシートを剥離することに成功した。更に支持膜を用いて複合膜とし、安定な自己支持性高分子薄膜を得た。

4) 本高分子薄膜に対するセシウムイオンのセシウム捕捉能の測定は、水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いた。センサー部に薄膜を貼付し、これを所定の水溶液に浸漬させ、各種イオンを添加した後の重量変化を追跡した。ICP-MSによりセシウム捕捉能を計測した。計測方法としては3cm x 2.5cmのシリコン基板上にポリアミド薄膜を製膜し、1ppm塩化セシウム溶液、0.1ppm塩化セシウム溶液5ml中にそれぞれ22時間浸漬させた後、溶液のセシウム濃度をICP-MSにて計測し、セシウムイオン吸着率と分配係数( $\{(吸着前の水溶液濃度)-(吸着後の水溶液濃度)\} / (吸着後の水溶液濃度) \times 水溶液体積(mL) / 吸着材重量(g)$ )を算

出した。

### 4. 研究成果

2012年度は、カリックスクラウンエーテル骨格のクラウンエーテル部に異なる修飾を施した誘導体を合成し、これらとセシウムイオンの複合体形成能を ESI-MS-CAD 法によって評価した。Cs<sup>+</sup>結合能の向上を期待し、crown ether にベンゼン環を導入した 1,3 dipropylcalix[4]arene benzo crown[6]を基本骨格として置換基やポリエーテル鎖の長さの組み合わせを変えた5種類の誘導体を設計、合成した。crown[6]ether 誘導体を 25,27-dipropoxycalix [4]arene に結合させる反応で炭酸セシウムを用いることで、1,3 dipropylcalix[4]arene crown[6] 誘導体 /Cs<sup>+</sup>複合体が形成されるので、ESI-MS-CAD 法を用いて複合体を解離させることで安定性を簡便に評価した。最も安定性の高い 1,3 dipropyl calix[4] crown[6]ether 誘導体を探索した。その結果、crown[6]ether の頭頂部にベンゼン環や官能基を導入しても、複合体の安定性について有意な影響は認められなかった。続いて、水溶性 calix[4] crown[6] 誘導体を設計、合成した。水溶性 calix[4] crown[6] 誘導体は、1,3 dipropylcalix[4]arene benzo crown[6] の crown ether 部分のベンゼン環に解離基を導入したものを合成する計画とした。しかし、大量合成を考慮すると、対称性の高い構造が良く、calix(4)arenebis(4-aminobenzo-crown-6)をテトラカルボン酸無水物と縮合させたポリアミドにてセシウムイオン捕捉サイトと解離基を交互に持つポリマーを分子設計した。

2013年度は、この大環状有機化合物 calix(4)arene-bis(4-aminobenzo-crown-6)を量合成し、これをテトラカルボン酸二無水物誘導体と塩化セシウムを用いてポリアミ

ドを合成した。その結果、数平均分子量約 18 万の高分子量体を得られ、薄膜化も可能であった。セシウムイオン結合サイトを高密度に持つポリアミドは水に難溶であったために、凝集沈殿法によるセシウムイオンの除去ではなく、当研究室の有機薄膜の製造技術とノウハウを活かして、ポリアミド薄膜にてセシウムイオンを吸着除去する材料とした。

ポリアミドと他の薄膜を組み合わせて基板の複合膜を構築し、水中で自己支持性を示すポリアミド複合膜が得られた。これを水晶振動子マイクロバランス(QCM)法を用いてセシウムイオン捕捉能を評価したところ、セシウムイオン濃度  $4 \times 10^{10}$  M で一つ目の吸着サイトが 50%となった。ただし、カリウムイオンに対して 70 倍、ナトリウムイオンに対しては 150 倍の選択性しか得られなかった。

最後に構築したポリアミド薄膜と既存の吸着剤との比較を行った。3cm × 2.5cm のシリコン基板上に 1wt% ポリアミドナノシートを製膜させた。この時ポリアミドナノシートの重さ 55.8 μg、体積  $3.00 \times 10^{-5}$  cm<sup>3</sup> であった。製膜したポリアミドナノシートを 1ppm 塩化セシウム溶液、0.1ppm 塩化セシウム溶液、1ppm 塩化セシウム、140ppm 塩化カリウム、2200ppm 塩化ナトリウム水溶液(疑似汚染水)中にそれぞれポリアミドナノシートと 3cm × 2.5cm のシリコン基板を 22 時間浸漬させた後、残液のセシウム濃度を ICP-MS にて計測し、Cs<sup>+</sup>除去量と除去率を計算した。その結果 1ppm 塩化セシウム溶液では 1.20 μg の Cs<sup>+</sup>が除去され、除去率が 28%となり、0.1ppm 塩化セシウム溶液では 0.220 μg の Cs<sup>+</sup>が除去され、除去率が 44%となった。また 1ppm 塩化セシウム、140ppm 塩化カリウム、2200ppm 塩化ナトリウム水溶液においては Cs<sup>+</sup>の除去率は 0%となった。以上の結果から 1ppm 塩化セシウム溶液中にて従来の無機吸着剤に関して、Cs<sup>+</sup>の平衡定数と分配係数を算出したところ、会合定数、分配係数は各々 4.72, 5.73 であった。既存の

吸着剤で最も性能の高い粒子型プルシアンブルーとセシウム捕捉能に関して大きな差異は見られず、高いセシウム捕捉能を有する有機薄膜型吸着剤が構築したと言える。イオン選択性に関しては無機吸着剤より劣るため環境中での使用は適さないが、例えば放射性セシウムを捕捉した無機吸着剤の減容処理の過程で使用できると考えられる。またプルシアンブルーは焼却処理時に Cs<sup>+</sup>が脱着するため焼却処理による減容ができない点から有機薄膜吸着剤の構築は除染効率を向上させると示唆される。

以上、結論として、無機系セシウムイオン吸着材と比較してイオン選択性は劣るものの捕捉能は同等であり、焼却処理による減容の効果が大きい期待できる材料であると思われた。

## 5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 0 件)

〔学会発表〕(計 1 件)

野口 元, 佐藤 克典, 村田 篤, 藤枝 俊宣, 武岡 真司「calix(4)arene-crown(6)ether ポリアミドナノシートの構築と Cs<sup>+</sup>捕捉能の評価」

第 94 回 日本化学会春季年会 (2014 年、名古屋、口頭)

〔図書〕(計 0 件)

〔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:

[www.takeoka.biomed.sci.waseda.ac.jp/](http://www.takeoka.biomed.sci.waseda.ac.jp/)

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

武岡 真司 (TAKEOKA Shinji)

早稲田大学理工学術院・教授

研究者番号: 20222094