

氏名	小川尚武 おがわ なお たけ
学位の種類	薬学博士
学位記番号	論薬博第242号
学位授与の日付	昭和55年9月24日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	金属イオンを選択的に捕集する巨大網状型樹脂に関する研究

論文調査委員 (主査) 教授 田中久 教授 中垣正幸 教授 宇野豊三

論文内容の要旨

通常のイオン交換樹脂は金属イオンの捕集や分離に用いられているが、入手ならびに再生が容易で、多くの金属イオンを捕集できる利点を有する一方、選択性に乏しい欠点も有している。しかし高分子母体に適当なキレート生成官能基を導入すれば選択性を有し、かつ高分子効果によって効率よく金属イオンを捕集するキレート樹脂を得ることができる。

近年環境保全のために排水に対する処理規制がますます厳しくなっており、排水の合理的な処理法の確立が要求されている。有害金属を含む工場排水処理においては、業種により対象となる金属が異なり、特定の金属を効率よく捕集する材料が必要となる場合が多く、また組成や状態の多様な排水処理への対応に迫られる場合があるなどの理由により、種々の目的にあう多種類のキレート樹脂が必要とされるようになってきた。さらに資源の再利用、有効利用においても、特定の金属の捕集剤としてのキレート樹脂の開発が必要となり、それぞれの必要に応じた優れた樹脂の開発が期待されている。

通常のイオン交換樹脂の母体としてはゲル型樹脂が用いられ、従来より知られているキレート樹脂もほとんどこれを母体としているが、巨大網状型樹脂 (Macroreticular Resin, MR 型樹脂) は高分子母体としてゲル型樹脂に比べて 1.比表面積が大きい、2.細孔容積ならびに細孔径を有する。3.橋かけ度の高い場合にも高分子反応により官能基を導入し易い、4.得られた樹脂は物理的に安定である、5.物理的な細孔を有するために反応速度が早い、6.不可逆的な吸着が少ない、などの優れた性質を有しているので MR 型樹脂を母体としてそれにキレート生成官能基を導入すれば、優れたキレート樹脂が開発される可能性が考えられる。しかし現在までのところ MR 型樹脂の特長を生かしたキレート樹脂はほとんどなく、また樹脂の合成、性質、および応用を一貫して研究している例は少ない。

上記の背景のもとで著者は MR 型樹脂を母体として用い、特定の金属イオンに対して選択的に反応するキレート生成官能基を導入し、得られた樹脂の化学的な安定性、捕集挙動などを調べることにより優れた金属イオン選択捕集樹脂を見出すことを目的として、次に記す7系列の新規キレート樹脂を合成し、検討した結果、以下に列挙する知見を得た。

1. β -ジケトン樹脂

メタクリルアセトンとジビニルベンゼン (DVB) との共重合による方法、およびスチレン-DVB 共重合体にジケテンを反応させる方法で合成した。得られた樹脂は中性～アルカリ性領域では金属イオン選択性を示さなかったが、酸性領域 (pH 1~4) では鉄に高い選択性を示し、本樹脂は通常のイオン交換樹脂とは異なり、他の多くのイオンが共存していても鉄を強く捕集する特徴を有していることがわかった。またこの性質の放射化学的分離への応用を目的として、本樹脂を用いて ^{60}Co と ^{59}Fe との相互分離を行ったところ、良好な結果が得られた。

2. オキシム樹脂

親水性と安定性の増加を意図してオキシム基とジエチルアミノ基を高分子母体に導入して合成した。本樹脂は銅にのみ高い選択性を示し、水銀に対しては親和性が低いことがわかったが、このような挙動は従来のキレート樹脂には見られない特徴である。

3. ニトロソゾルシノール樹脂

メチレン基を介してゾルシノールを高分子母体に導入後ニトロ化して合成した。本樹脂は予想通り銅、鉄、コバルトに選択性を示し、環境試料中のコバルトの簡便な濃縮法に利用できる可能性を有することがわかった。

4. チオヒダントイン樹脂

反応性の高い中間体であるアジド樹脂を経由してイソチオシアナート樹脂とし、次いで DL アラニンを反応後閉環して合成した。本樹脂は水銀および銅に親和性を示したが、特に水銀に対しては低 pH 領域で選択性が高いことが見出された。従来チオヒダントインは、分析試薬としてほとんど価値が認められていなかったが、それを樹脂上に導入することにより選択性のある樹脂が得られた。

5. チアゾール、チアゾリン樹脂

クロルアセチル樹脂にチオ尿素あるいはそのメチル誘導体を反応させることによりチアゾールまたはチアゾリン環を導入して合成した。一般に硫黄・窒素配位のキレート樹脂は、水銀以外に銅にも親和性を示すが、本樹脂は銅には親和性を示さず、水銀のみを選択的に捕集する新しい性質を示す樹脂であることがわかり、また本樹脂は高濃度に塩素イオンが存在する溶液からの微量水銀の濃縮、捕集に有効であることがわかった。

6. 8-ヒドロキシキノリン (オキシム) 樹脂

従来縮重合、高分子反応あるいは単量体の重合などにより種々の型のオキシム樹脂が合成されてきたが、本研究では高分子反応により化学的に安定なメチレンあるいはチオウレイド基を介して MR 型樹脂にオキシムを導入した。前者は水銀に、後者は水銀および銅に親和性を示し、両者とも水銀の選択的捕集に有用であることがわかった。

7. ピリジン樹脂

重合条件を変えることにより表面物性の異なる5種類のポリ(4-又は2-ビニルピリジン)樹脂を合成し、その金属イオン捕集能と表面物性との関係を調べた。これらの樹脂により、その表面物性には無関係に、水銀、カドミウムおよび亜鉛を錯陰イオンの状態で、陰イオン交換により効率よく樹脂上に捕集する

ことができた。しかし、ピリジン残基によるキレート生成に基づく金属イオンの捕集には、樹脂の表面物性ならびに化学構造が強く影響することがわかった。また樹脂合成の際の沈殿剤としてトルエンを用いて得られた MR 型樹脂が、最も優れたキレート生成能を有することを明らかにした。本樹脂は弱酸性～中性領域で、特に銅およびニッケルに高い親和性を示した。

一方、上記樹脂の金属イオン捕集能を検討中に、水銀イオンが樹脂骨格に捕集される現象を見出した。全く官能基を有していない樹脂骨格が水銀を捕集することは、極めて興味ある知見である。そこで数種の表面物性の異なるエチルスチレン-DVB およびスチレン-DVB 球状共重合体を合成して、表面物性と水銀吸着挙動との関係を詳細に検討したところ、表面積が大きい程水銀をよく吸着し、かつラングミュア型の吸着挙動を示すことがわかった。

以上の研究の結果、巨大網状構造を有する樹脂は、橋かけ度が同じ場合ゲル型樹脂に比べて官能基の導入が比較的容易であると共に、物理的にも安定であり、キレート樹脂合成の母体として有利であることがわかった。また、この樹脂に種々のキレート生成官能基を導入して得られたキレート樹脂は、それぞれ種々の金属イオンに対して選択性を示し、安定で再生、繰返し使用が可能であるので、金属イオンの選択的捕集樹脂として有用であると考えられる。

論文審査の結果の要旨

本論文は巨大網状型樹脂を高分子母体として選び、それに種々のキレート生成官能基を導入することにより新しいキレート樹脂を合成し、それらの金属イオンの選択的捕集における特徴を詳しく調べた結果をまとめたものである。

従来より多くのキレート樹脂が知られているが、金属イオンの選択性においてすぐれているものは少数にすぎない。一方、環境試料中の微量金属の濃縮分離、排水処理などの分野で選択性のよいキレート樹脂が望まれている。著者はこの点に着目し、新しいキレート樹脂の合成とその性能の検討とを一貫して行うことを計画したが、高分子母体として従来のゲル型樹脂に比べて多くの利点を有する巨大網状型樹脂を選んだことが本研究の特徴である。まず巨大網状型樹脂においては橋かけ度が高い場合にも高分子反応により種々の官能基が導入され易いことを利用して、キレート生成能の強い官能基を有する多数の樹脂を合成し、その性能を調べた。その結果得られた樹脂は巨大網状型樹脂としての利点とキレート生成能とをあわせ有し、種々のすぐれた特徴を示すことを見出した。またこれらの樹脂の中にはコバルト-60、鉄-59の相互分離、水銀、銅などの選択的捕集に有用なものなどが含まれている。さらに著者はポリピリジン樹脂のような簡単な錯生成基を有する樹脂で種々の異なる表面物性を示すものを合成し、表面物性と金属イオン捕集能との関係を明らかにしている。また全く官能基を有しない樹脂が水銀イオンを捕集する現象を見出し、その吸着挙動をも明らかにした。

以上の研究結果は金属イオンの分離、分析の分野に寄与するところが大きいと考えられる。

よって、本論文は薬学博士の学位論文として価値あるものと認める。