

[自主研究]

ホウ酸イオン高吸着分離能を有するキレート樹脂の開発に関する研究

大塚宜寿 蓑毛康太郎 田島尚 眞砂和彰

1 目的

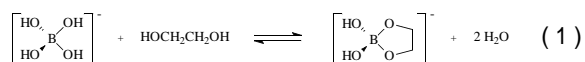
ホウ素は、一般に遊離のホウ酸またはホウ酸塩の形で地球上に広く分布しており、水中においては主にオルトホウ酸イオンの形で存在している。ホウ酸は、多量に摂取すると、中枢および末梢神経系統や消化器官などへの障害を引き起こすことが知られている。

ホウ素は公共用水域の水質汚濁に係る環境基準値を超過する割合の多い項目のひとつになっている。ホウ酸イオンは、ニッケルめっき水洗水などにも含まれており、今後、ホウ素の排水基準値が設定される見通しである。

しかし、ホウ酸イオンの実用的な分離法は、まだ報告されていない。そこで、本研究は、ホウ酸イオンを効果的に吸着分離できる新規なキレート樹脂を開発することを目的としている。

2 方法

ホウ酸イオンは、式 1 のように 1,2-エタンジオールなどの多価アルコールとキレートを形成することから、ホウ酸イオンの除去には、キレート部を多価アルコールとするキレート樹脂が有効であると考えた。



そこで、ホウ酸イオンを効果的に吸着分離できるキレート樹脂のキレート部位の構造を密度汎関数法を用いて検討した。キレート樹脂の吸着能は、キレート部位のモデル化合物である多価アルコールとホウ酸イオンからのキレート生成反応におけるエンタルピー変化の値およびエントロピー変化の値を密度汎関数法を用いて計算し、検討した。キレート部位のモデル化合物としてカテコールについても同様の検討を行った。

密度汎関数法計算は、Gaussian98W を用い、B3LYP 法で行った。基底関数には、原子価殻2倍基底関数系 3-21G を用いた。各分子、錯体イオンについて、構造最適化を行った後、スピン多重度を確認し、振動解析を行った。さらに、分子体積を求め、Onsager モデルにより、水溶液中の状態を仮定した。水溶液中の状態を仮定し構造を最適化した後、スピン多重度を確認し、振動解析を行い、生成エンタルピーの値

と生成エントロピーの値を求めた。

3 結果

得られた結果を表 1 に示す。検討したキレート部位モデルのすべてにおいて、エンタルピー変化は負であり、エントロピー変化は正であった。このことから、温度が高いほどキレートを生成することが示された。水溶液中におけるホウ酸イオンとカテコールからのキレート生成反応におけるエンタルピー変化は $-55.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であり、検討したキレート部位モデル化合物の中で、負に最も大きく、エントロピー変化は $127 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、正に最も大きい。このことから、カテコールは、ホウ酸イオンを吸着するキレート樹脂のキレート部位に望ましいことを見出した。

表 1 密度汎関数法^{a)}により得られたホウ酸イオンとのキレート生成反応におけるエンタルピー変化の値 (H) と エントロピー変化の値 (S)

キレート部位モデル化合物	H / kJmol^{-1}	S / $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
1,2-エタンジオール	- 5.74	120
1,3-プロパンジオール	- 21.7	108
1,4-ジメチル-β-D-グルコース ^{b)}	- 47.8	122
カテコール ^{c)}	- 55.8	127

- a) B3LYP/3-21G. Onsagerモデルで水溶液を仮定した。
- b) セルロースとホウ酸イオンとの反応を想定。2,3位の2つの水酸基との反応。
- c) 2つの水酸基との反応。

得られた結果をもとに、カテコールをキレート部位とするキレート樹脂を合成し、そのキレート樹脂が水溶液中のホウ酸イオンを吸着することを確認した。

4 今後の研究方向等

カテコールをキレート部位とするキレート樹脂の合成を検討し、得られるキレート樹脂と水溶液中のホウ酸イオンとの吸着能について、詳細に検討を行なう。さらに、吸着のエンタルピー変化の値およびエントロピー変化の値を実験により求め、密度汎関数法から求めた吸着のエンタルピー変化の値およびエントロピー変化の値と比較し、検討する。

なお、本研究は、埼玉県工業技術センターと協同して実施している。