

[資 料]

キレート樹脂の吸着能の推算

大塚宜寿* 田島尚**

1 はじめに

化学物質を含む水溶液に適当なキレート樹脂を接触させると特定の化学物質をキレート樹脂に吸着させることができ、吸着したキレート樹脂を水溶液から分離すれば水溶液中のその化学物質の濃度は低くなる。また、分離したキレート樹脂を水中に入れ、温度やpHを変化させると吸着した化学物質を脱着させることができ、キレート樹脂を分離すればその化学物質を含む水溶液を得ることができる。得られたキレート樹脂は再使用が可能であり、この吸脱着サイクルを繰り返すことができる。

このような性質を有するキレート樹脂は、廃水中の重金属イオンなどを吸着分離するための吸着剤として、工業的に使用されてきた。近年、産業廃水や産業廃棄物に含まれる貴金属や希少金属の回収への応用が期待されている。このような背景の下、より吸着能の高いキレート樹脂の開発が求められている。

しかし、キレート樹脂の各化学物質に対する吸着能を評価するためには、様々な条件下での平衡吸着量を測定する必要がある。したがって、特定の化学物質を効果的に吸着分離できるキレート樹脂を実験的に見出すことは、多くの実験を行なう必要があるため、困難である。

近年の計算化学の進歩およびコンピュータの発達により、従来困難であった金属錯体や大きな分子のエネルギー計算などが可能となってきている。そこで、計算化学の手法を用いてキレート樹脂の吸着能の推算を試みた(附图参照)。

2 ポリアミン型キレート樹脂の金属イオンに対する吸着能¹⁾

2.1 モデル化合物

代表的なキレート樹脂のひとつであるポリアミン型キレート樹脂は、図1に示すようにキレート部位としてポリアミン構造(-NH(CH₂CH₂NH)_nH)を有する。このキレート樹脂の金属(II)イオンに対する吸着能は、銅(II)イオン>ニッケル(II)イオン>コバルト(II)イオン>マンガン(II)イオンである。

ポリアミン型キレート樹脂のキレート部位は、エタンジアミン(NH₂CH₂CH₂NH₂)に類似している。エタンジアミンは、水溶

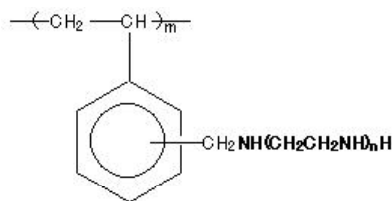
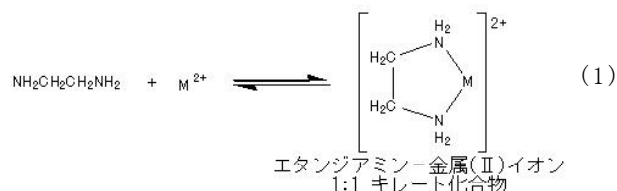


図1 ポリアミン型キレート樹脂の例

液中において式(1)に示すように、マンガン(II)イオン、コバルト(II)イオン、ニッケル(II)イオン、銅(II)イオンなどの金属(II)イオン(M²⁺)と1:1キレート化合物を生成する。金属(II)イオンに対するエタンジアミンの1:1キレート化合物生成能は、銅(II)イオン>ニッケル(II)イオン>コバルト(II)イオン>マンガン(II)イオンであり、ポリアミン型キレート樹脂の金属(II)イオン吸着能の大小関係に一致する。このことから、エタンジアミンは、ポリアミン型キレート樹脂の吸着能を評価するためのモデル化合物であると考えられる。



2.2 反応のエントロピー変化とエンタルピー変化の値の算出方法

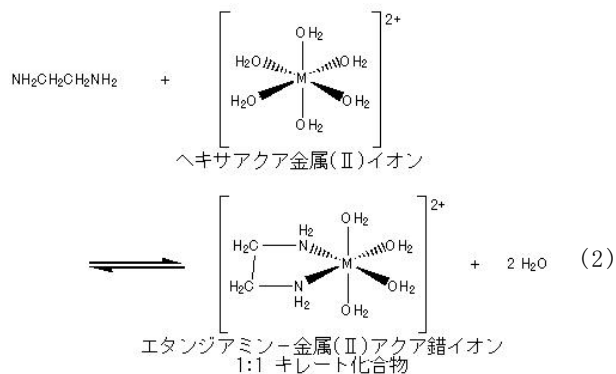
ポリアミン型キレート樹脂のモデル化合物と考えられるエタンジアミンと金属(II)イオンからの水溶液中での1:1キレート化合物生成反応におけるエンタルピー変化とエントロピー変化の値を、密度汎関数法により求めた。

密度汎関数法は、Gaussian98W²⁾を用いてB3LYP法で行なった。基底関数には、金属元素に有効内核ポテンシャル法用の2倍基底関数系LANL2DZを用いた。炭素、窒素、酸素には、原子価核2倍基底関数系3-21Gを用いた。マンガン(II)イオン、コバルト(II)イオンを含む錯イオンは、高スピン状態として密度汎関数計算を行なった。各分子、錯イオンについて、構造最適化を行なった後、スピン多重度を確認し、振動計算を行なった。さらに、分子体積を求め、Onsagerモデル

* 埼玉県環境科学国際センター 〒347-0115 埼玉県北埼玉郡騎西町上種足914
** 埼玉県工業技術センター南部研究所 〒338-0802 埼玉県さいたま市木崎3-10-1

により、水溶液中の状態を仮定した。水溶液中における構造を最適化した後、スピン多重度を確認し、水溶液中での振動計算を行ない、生成エントロピーと生成エンタルピーの値を求めた。

検討する金属(II)イオンは水溶液中において、6つの水分子が配位したヘキサアqua金属(II)イオンを生成する。そこで、キレート化合物の生成反応は、式(2)に示すように、ヘキサアqua金属(II)イオンの2つの水分子とエタンジアミンとの配位子交換反応として検討を行なった。



反応に関与するすべての分子および錯イオンの生成エンタルピーと生成エントロピーの値を密度汎関数法により算出し、反応によるエンタルピー変化とエントロピー変化の値を算出した。ここで得られるエントロピー変化の値は式(2)のように水分子の配位を考慮していない場合より $2R \ln[H_2O]$ すなわち $66.7 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ だけ大きくなる。そこで実測値と比較するために、得られたエントロピー変化の値から、この値を差し引いた。

2.3 推測値と実測値との比較

Onsagerモデルで水溶液を仮定しB3LYP法で求めた錯生成反応のエンタルピー変化およびエントロピー変化の値を表1に示す。また、熱量測定により求めた錯生成反応のエンタルピー変化およびエントロピー変化の実測値³⁾も表1に示す。推算値は実測値を良好に再現している。

表1には25℃におけるギブズ自由エネルギー変化の推算値も示す。ギブズ自由エネルギー変化の値が負に大きい金属(II)イオンほど、エタンジアミンの金属(II)イオンとの1:1キレート化合物生成能が高い。

このように、得られた推算値はキレート樹脂のキレート部位のモデル化合物とのキレート化合物生成能を良好に再現している。このことは、密度汎関数法により、キレート樹脂の吸着質に対する吸着能が推測できることを示唆している。

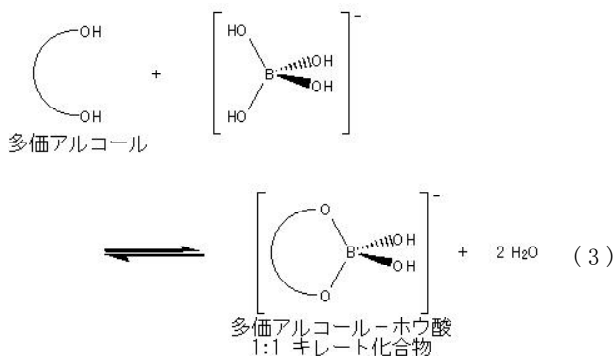
3 ホウ酸イオンを吸着できるキレート樹脂の吸着能の推算⁴⁾

表1 エタンジアミンと金属(II)イオンとのキレート化合物生成反応のエンタルピー変化(ΔH)、エントロピー変化(ΔS)およびギブズ自由エネルギー(ΔG)

金属イオン	ΔH kJ mol ⁻¹		ΔS J K ⁻¹ mol ⁻¹		キレート 化合物 生成能	ΔG(298K) kJ mol ⁻¹
	実測値 ²⁾	推算値	実測値 ²⁾	推算値		
Cu ²⁺	-54.4	-65.1	23	18.6	大	-70.6
Ni ²⁺	-37.9	-39.4	17	25.0	中	-46.9
Co ²⁺	-28.9	-29.3	17	22.1	中	-35.9
Mn ²⁺	-11.7	-10.8	13	28.4	小	-19.3

3.1 従来のホウ酸イオン吸着分離用キレート樹脂

ホウ素には、公共用水域の水質汚濁に係る環境基準と排水基準が設定されている。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ホウ酸イオン[B(OH)₄⁻]の形で存在する。また、ホウ酸イオンは、式(3)に示すように、多価アルコールとキレート化合物を生成する。



ホウ酸イオンを分離するために、工業的に製造され市販されているポリオール型キレート樹脂は、ポリスチレンやポリスチレン-ジビニルベンゼン共重合体、フェノール樹脂にキレート部位として1-デオキシ-1-(メチルアミノ)ソルビトールを導入したものである。ポリオール型キレート樹脂の例を図2に示す。キレート部位の多価アルコールがホウ酸イオンとキレート化合物を生成することにより吸着する。

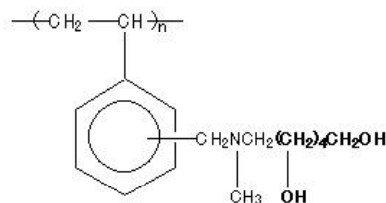


図2 ポリオール型キレート樹脂の例

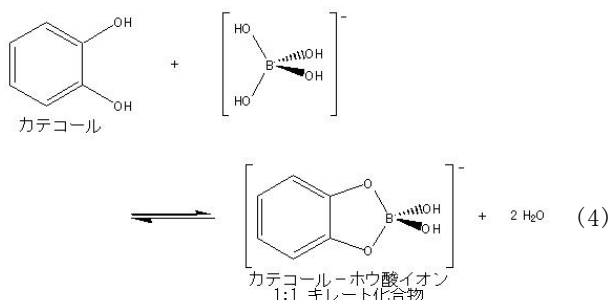
3.2 新規のホウ酸イオン吸着分離用キレート樹脂の探索

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。キレート部位のモデル化合物とホウ酸イオンからのキレート化合物生成反応におけるエンタルピー変化およびエントロピー変化の値を密度汎関数法を用いて算出した。

密度汎関数法は、Gaussian98W²⁾を用いて、B3LYP法で行なった。基底関数には、原子価殻2倍関数系3-21Gを用いた。各分子、錯イオンについて、構造最適化を行なった後、スピン多重度を確認し、振動解析を行なった。さらに、分子体積を求め、Onsagerモデルにより、水溶液の状態を仮定した。水溶液中における構造を最適化した後、スピン多重度を確認し、水溶液中での振動解析を行い、生成エンタルピーと生成エントロピーの値を求めた。

ポリオール型キレート樹脂のモデル化合物として、1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオールを選んだ。式(4)に示すように、カテコールもホウ酸イオンと1:1錯体を生成する^{5,6)}。そこで、カテコールについても検討した。



3.3 キレート部位構造の提案

Onsagerモデルで水溶液を仮定しB3LYP法で求めた反応のエンタルピー変化およびエントロピー変化の値を表2に示す。

表2 ホウ酸イオンとのキレート化合物生成

モデル化合物	ΔH kJ mol ⁻¹	ΔS J K ⁻¹ mol ⁻¹	キレート化合物 生成能	$\Delta G(298K)$ kJ mol ⁻¹
カテコール	-55.8	127	大	-93.7
1,3-プロパンジオール	-21.7	108	中	-53.9
1,2-エタンジオール	-5.74	120	小	-41.5

検討したキレート部位のモデル化合物のすべてにおいて、エンタルピー変化の値は負であり、エントロピー変化の値は正であった。このことから、すべての温度範囲でギブズ自由エネルギー変化の値は負であり、キレート化合物生成反応は進行する。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化合物生成反応におけるエンタルピー変化の値は-55.8kJ mol⁻¹であり、検討したキレート部位モデル化合物のなかで負に最も大きく、エントロピー変化の値は127J K⁻¹ mol⁻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の構造

に望ましいと考えられる。

定量的には示されていないが、カテコールはジオールよりホウ酸イオンとキレートを生成しやすいという報告がある⁷⁾。このことは、密度汎関数法で得られた錯生成能の推測結果に矛盾しない。

4 カテコール型キレート樹脂によるホウ酸イオンの吸着能

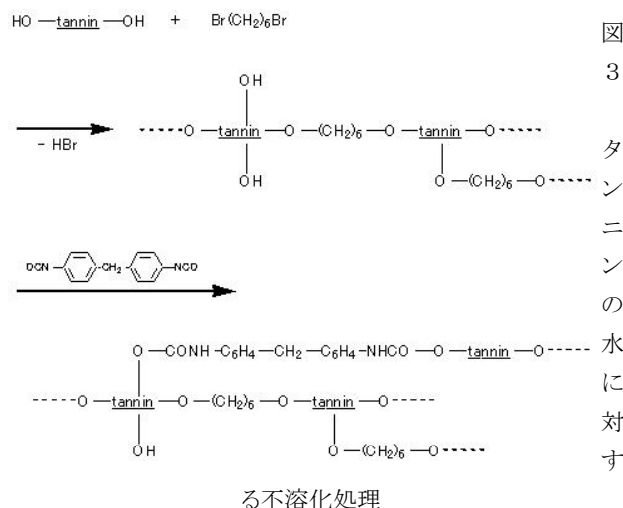
4.1 カテコール型キレート樹脂

カテコールをキレート部位とするキレート樹脂がすでに報告されている⁸⁾。しかし、このキレート樹脂は、ウラニルイオンを吸着分離することを目的としており、ホウ酸イオンに対する吸着能は報告されていない。

ここでは、タンニンを用いた新規のカテコール型キレート樹脂について報告する。タンニンは、植物を起源とした温水によって抽出されるポリフェノール成分であり、その分子中にカテコール構造を有する。タンニンをカテコール型キレート樹脂として利用するにはカテコール構造を維持しながら、水に不溶化する必要がある。

4.2 タンニンの水に対する不溶化処理⁹⁾

ジメチルスルホキシドにタンニンと水酸化ナトリウムを溶解した。これに、1,6-ジブロモヘキサンを添加し、窒素下で3時間、温度130℃で還流した。得られた溶液に、室温で攪拌しながら4,4'-ジフェニルメタンジイソシアナートのジメチルスルホキシド溶液を加えた。反応終了後、大量の水を加え、ろ過し、乾燥することにより淡褐色粉末を得た。得られた粉末は水に不溶であった。



4.3 吸着能

タンニンの水に対する不溶化処理により得られた粉末によるホウ酸イオン吸着能を調べた。吸着はホウ酸水溶液に得られた粉末を加え、50℃で36時間攪拌することで行なった。ホ

ウ酸イオンの平衡濃度は、ICP発光分光分析によりホウ素の量を測定することで求めた。ホウ酸イオンの吸着量は、ホウ酸イオンの初期濃度と平衡濃度から算出した。

吸着量に対する平衡濃度の比と平衡濃度の関係 (Langmuirプロット)を図4に示す。吸着量に対する平衡濃度の比は平衡濃度と直線関係を示した。このことは、Langmuirの吸着式が成立していることを示している。Langmuirプロットから得られた飽和吸着量は 0.097mmol g^{-1} であった。また、式(4)における平衡定数の値は $2.3 \times 10^5\text{mol dm}^{-3}$ であった。

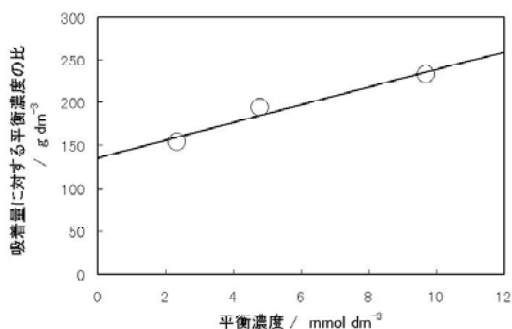


図4 吸着量に対する平衡濃度の比と平衡濃度の関係

Langmuirの吸着式が成立することから、ホウ酸イオンと吸着点とが1:1で相互作用していることが示唆された。これは、ホウ酸イオンがカテコール部位と1:1キレート化合物を生成することにより吸着するためである。したがって、タンニンに水に不溶化して得られた粉末は、カテコール型キレート樹脂となっていると考えられる。

平衡定数の値は、推算値 $1.5 \times 10^{12}\text{mol dm}^{-3}$ より小さい。これは、得られたキレート樹脂中のカテコール部位が、樹脂中の高分子鎖などのために立体障害を受け、ホウ酸イオンとキレート環を生成しにくい状態に置かれたためと考えられる。

このように、キレート部位が高分子鎖の影響を受ける場合などでは、モデル化合物としてキレート部位のみを考慮したのでは不十分であることがわかった。

5 まとめ

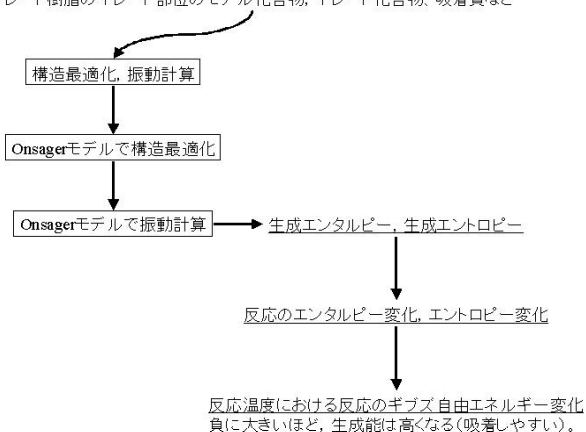
キレート樹脂のキレート部位のモデル化合物と吸着質との相互作用を計算化学的手法により検討することで、キレート樹脂の吸着能を推算する方法を提案した。この手法は、吸着分離能の高いキレート樹脂のキレート部位の構造の探索に用いることができる。しかし、吸着能を正確に推算するためには、モデル化合物を適切に選択する必要がある。

文献

- 1) 大塚宜寿, 永島洋司, 岡本波留海(1999)環境浄化を目的とした吸着剤の設計に関する研究, 埼玉県工業技術センター研究報告, 1, 127-130.

- 2) *Gaussian 98* (Revision A.3 and Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- 3) 日本化学会編(1993)化学便覧 基礎編 改訂4版, 丸善, II-279.
- 4) 大塚宜寿, 蓑毛康太郎, 田島尚, 眞砂和彰(2001)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, 埼玉県環境科学国際センター報, 1, 66.
- 5) 平田誠(1997)廃水中ホウ素の抽出分離回収, 化学工学会・分離技術会編, 別冊化学工業, 40(1), 107-122.
- 6) L. Babcock and R. Pizer(1983)Comments on the formation of bis(catecholato) borates. Pottassium bis(4-methyl-catecholato) borate(III), *Inorg. Chem.*, 22(1), 174-176.
- 7) M. Padeloup and C. Brisson(1981)NMR study of the complexation of boric acid with catechol (1,2-dihydroxy-benzene), *Organic Magnetic Resonance*, 16(2), 164-167.
- 8) 田伏岩夫(1983)海水ウラン捕集のための機能性高分子材料の開発, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, 42, 163-171.
- 9) 田島尚, 麻生信之(2002)ホウ酸イオンを選択的に吸着分離するキレート樹脂の設計, 埼玉県工業技術センター研究報告, 4, 148-151.

キレート樹脂のキレート部位のモデル化合物, キレート化合物, 吸着質など



附図 キレート樹脂の吸着能を推算する手順