

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4919447号

(P4919447)

(45) 発行日 平成24年4月18日(2012.4.18)

(24) 登録日 平成24年2月10日(2012.2.10)

(51) Int. Cl.		F I		
B O 1 J	20/26	(2006.01)	B O 1 J	20/26 E
B O 1 D	15/00	(2006.01)	B O 1 D	15/00 N
B O 1 J	45/00	(2006.01)	B O 1 J	45/00 S
C O 9 K	3/00	(2006.01)	B O 1 J	45/00 U
			C O 9 K	3/00 U

請求項の数 7 (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願2001-248134 (P2001-248134)
(22) 出願日	平成13年8月17日(2001.8.17)
(65) 公開番号	特開2003-53185 (P2003-53185A)
(43) 公開日	平成15年2月25日(2003.2.25)
審査請求日	平成20年8月8日(2008.8.8)

(73) 特許権者	390033950
	学校法人東京電機大学
	東京都千代田区神田錦町2の2
(74) 代理人	100083806
	弁理士 三好 秀和
(74) 代理人	100100712
	弁理士 岩▲崎▼ 幸邦
(74) 代理人	100100929
	弁理士 川又 澄雄
(74) 代理人	100095500
	弁理士 伊藤 正和
(74) 代理人	100101247
	弁理士 高橋 俊一
(74) 代理人	100098327
	弁理士 高松 俊雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光応答性金属イオン吸着材料および金属イオン回収方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下式(1)に示すセグメント(a)およびセグメント(b)を必須セグメントとする共重合体を含むことを特徴とする光応答性金属イオン吸着材料。

【 0 0 0 6 】

【 発明の実施の形態 】

可視光照射に応答して、金属イオンを可逆的に液中で吸着し、かつ可逆的に変色するフォトクロミック化合物として、本発明では、メロシアニン構造を取り得るスピロピランやスピロオキサジン分子を利用する。

すなわち、本発明の金属イオン吸着材料に含まれる共重合体は、上記式(1)で示される、(a)のセグメントすなわちスピロピランセグメントまたはスピロオキサジンセグメントと、(b)のセグメントすなわちフッ化アルコールセグメントとを、必須セグメントとする。

式(1)中、 R_1 、 R_2 、 R_3 および R_4 は独立にHまたは CH_3 であり、重合体は、 R_1 および R_2 がHであればアクリレート共重合体、 CH_3 であればメタクリレート重合体である。

【 0 0 0 7 】

R_5 はアルキル基またはアミド基である。 R_5 は、具体的にはメチル基、エチル基、ドデシル基等が例示される。

R_6 は、アルキル基の少なくとも1つの水素原子がフッ素で置換されているフッ化アルキル基である。 R_6 は、例えば $-(CF_2)_6CH_2CH_3$ のように、フッ化アルコールセグメントの水酸基に近い位置の水素がフッ化されているのが好ましく、ペルフルオロアルキル基であればさらに好ましい。 R_6 は、具体的にはトリフルオロメチル基、ペンタフルオロエチル基、ペルフルオロオクチル基、ペルフルオロドデシル基等が例示される。

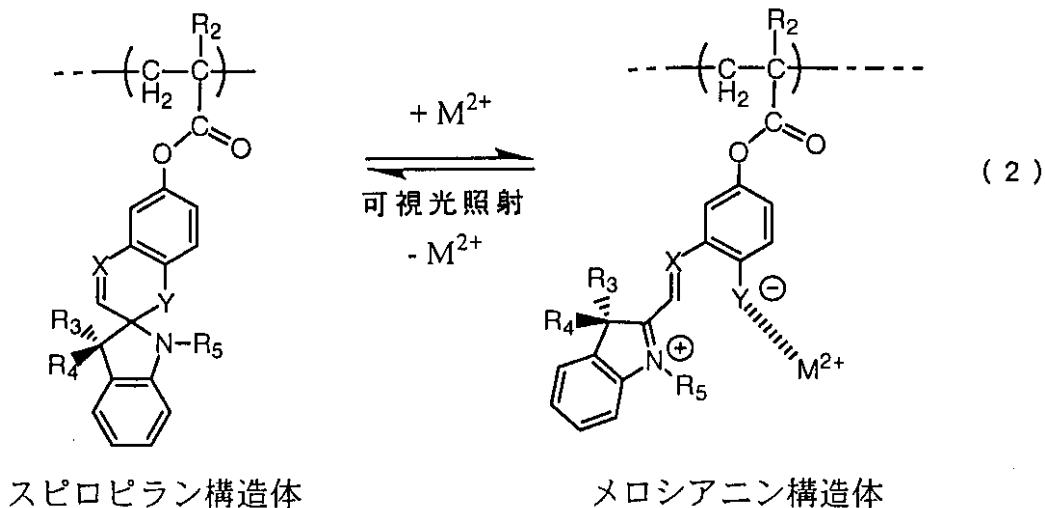
Xは炭素原子、窒素原子または硫黄原子であり、Yは酸素原子または硫黄原子である。セグメント(a)とセグメント(b)との重合は、ブロック状の重合であっても、交互の重合であっても良く、特に限定されない。

以下、Xが炭素原子でYが酸素原子の場合、すなわちメロシアニン構造のために共重合体がセグメント(a)としてスピロピランセグメントを有する場合について説明する。

【 0 0 0 8 】

上記共重合体におけるスピロピランセグメントは、電氣的に中性な無色のスピロピラン構造体と、分子内に双性イオンを有するメロシアニン構造体とに、可視光照射によって液中で可逆的に異性化する光応答性を有する。スピロピラン構造体と、メロシアニン構造体とを次の式(2)に示す。なお、式(2)中、Mは陽イオン化できる金属を示し、 $R_1 \sim R_6$ 、X、Yは式(1)と同様である。

【 化 3 】



【 0 0 0 9 】

10

20

30

40

50

そして、暗所下では、上記共重合体は、前記スピロピランセグメントが異性化して、メロシアニン構造体をとるため着色している。このとき、前記液中に金属Mの陽イオンが溶存していると、メロシアニン構造における酸素原子すなわち式(1)、式(2)におけるY原子は、電子密度が高く、この部位で、陽イオンである金属イオンと式(2)に示すように、錯形成を生じる。

【0010】

この錯形成はメロシアニン構造体が可視光($>420\text{nm}$)照射によりスピロピラン構造体に戻ると解消する。すなわち、上記暗所下にあった共重合体に、外部から可視光を照射すると、メロシアニン構造体が閉環してスピロピラン構造体に異性化するため、共重合体は無色(白色)となる。そして、これまで錯形成していた金属イオンは、液中に遊離する

10

。次に、可視光の照射を停止し、共重合体を暗所下に置くと、再度、共重合体中のスピロピランセグメントはメロシアニン構造となり、遊離していた金属イオンと錯形成し、かつ共重合体は再度着色する。

本発明の光応答性金属イオン吸着材料は、この可逆的な錯形成及び変色をおこなう共重合体を含むことにより、金属イオン溶液から金属イオンを吸着させて回収することができる。

【0011】

金属イオンを回収するには、例えば、該共重合体に金属イオンを吸着させたまま、濾別等で固液分離して共重合体を取り出し、次に可視光を照射して金属イオンを遊離させればよい。このためには、共重合体は、少なくとも錯形成時に、液に不溶または難溶であるのが好ましく、不溶であればより好ましい。

20

【0012】

金属イオン吸着材料において、スピロピランセグメント(a)の共重合体中含有率は、70mol%以下であるのが好ましい。70mol%以下であれば、共重合物が、各種溶剤中で実用可能な程度の上記不溶性または難溶性を示すことができる。また、スピロピランセグメントは金属イオンと錯形成する部位を有するため、該含有率が少なくなると錯形成される金属イオン量も減少する。よって、共重合体中のスピロピランセグメントの含有率は、不溶性と錯形成能とに合わせて適宜選択される。セグメント(a)の含有率は、例えばセグメント(a)とセグメント(b)からなる共重合体の場合は、モル比でのセグメント(a)/(セグメント(a)+セグメント(b))に相当する。

30

【0013】

本発明の光応答性金属イオン吸着材料は、上記共重合体単独であっても、共重合体の吸着作用を妨げない範囲で他の成分が含まれていても良い。

【0014】

本発明の金属イオン回収方法は、上記光応答性金属イオン吸着材料の共重合体と金属イオンとを暗所下で錯形成させる工程と、可視光を照射して金属イオンを共重合体から遊離させる工程とを含む。ここで、例えば、錯形成させて該共重合体に金属イオンを吸着させた状態で、固液分離して共重合体を取り出し、次に可視光をこの共重合体に照射して、別の液中に金属イオンを遊離させれば金属イオンを回収できる。

40

【0015】

上述のように、共重合体は液に不溶または難溶であるのが好ましく、この液のための溶剤としては、水、アルコール類、トルエン、アセトニトリル等が挙げられ、溶解しやすいフッ化アルコール類以外の溶剤を、特に制限なく単独でまたは2種以上で使用できる。

【0016】

一般的には、回収すべき金属イオンは水溶液の形態で提供されることが多い。共重合体と金属イオンとの吸着能を上昇させるためには、水の割合は少ないほど好ましい。このため、金属イオン水溶液と金属イオン吸着材料とで錯形成させる場合は、さらに水以外の極性溶媒を加えて混合するのが好ましい。水以外の極性溶媒を添加して、水が極性溶媒中で90容量%以下になるように調整した極性溶媒中で錯形成を行うのが好ましい。

50

水以外の極性溶媒としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトニトリル等が例示され、特に、揮発性の点でメタノールが好ましく、安全性の点でエタノールが好ましい。

【0017】

金属イオンの回収方法の実施態様の一例として、上記式(2)に沿って、2価の鉛イオンを、共重合体が1', 3', 3'-トリメチル-6-(メタクリロイルオキシ)スピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドール)および3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートの共重合体である金属イオン吸着材料で吸着する際の、金属イオン吸着材料の変化を以下に説明する。

【0018】

まず、あらかじめ、メタノール：水 = 9：1 (容量比)の混合溶剤と、金属イオン吸着材料とを暗所下で混合すると、金属イオン吸着材料の共重合体は青色に呈色して溶けずに沈殿する。これは共重合体中にメロシアニン構造がある程度安定に存在していることを示す。

次に、吸着させる工程として、上記混合物に、2価鉛イオンの水溶液を、メタノールが液中で10容量%以上になるように暗所下で添加する。共重合体は迅速に青色から黄色へ変化し、鉛イオンは式(2)のようにメロシアニン構造体と錯体を形成して吸着される。

さらに、遊離させる工程として、可視光($> 420\text{nm}$)を照射すると、共重合体の沈殿は黄色から無色(白色)に変化する。これは、式(2)において左方向で示すように、メロシアニン構造体からスピロピラン構造体への光異性化と共に、錯形成していた鉛イオンが液中に遊離したことを示す。

そして、上記光照射を中止して暗所下とすると、式(2)において右方向で示すように、迅速に黄色に戻り、再度メロシアニン構造体へと異性化すると共に鉛イオンと再度錯形成する。上記いずれの段階でも共重合体は殆ど液中に溶けずに沈殿している。以上のように、金属イオンの吸着は目視により色と濃度で判断できる。

【0019】

錯形成させる工程では、上記のような、金属イオン吸着材料と極性溶媒、好ましくは水以外の極性溶媒とに、金属イオン水溶液を添加する方法の他、逆に金属イオン水溶液に、極性溶媒および共重合体を添加する方法、カラム等により連続的に金属イオン溶液と吸着剤とを接触させる方法も挙げられ、特に制限されない。

【0020】

上記した共重合体溶液の光応答性は、光の照射時間と同様に光の照射強度にも対応するため、例えば、可視光の照射強度や照射時間により、共重合体からの金属イオンの遊離速度を制御することができる。

また、暗所下とする際に、紫外光の照射で代用しても良く、ここで、次に可視光を照射する際は同時に紫外光照射を停止する。

【0021】

本発明の吸着材料により吸着して回収できる金属イオンとしては、鉛(II)、亜鉛(II)、銅(II)、ニッケル(II)、パラジウム(II)、リチウム(I)等が例示され、式(2)には2価のイオンが示されているが、特に価数に限定はない。

【0022】

以上、スピロピランのメタクリレート(以下、SPMAという。)として1', 3', 3'-トリメチル-6-(メタクリロイルオキシ)スピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドール)、フッ化アルコールのメタクリレート(以下、FHMAという。)として3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートを使用した場合について説明したが、他のスピロピラン、他のフッ化アルコール、アクリレートを使用した式(1)の共重合体も、同様な光応答性の金属イオン吸着を示す。また、スピロピランは式(1)におけるセグメント(a)のXが炭素原子、Yが酸素原子の場合であるが、他のX、Yの組み合わせの場合も同様である。

さらに、共重合体中には、式(1)の(a)および(b)のセグメント以外に、必要に

10

20

30

40

50

じて、他のセグメントを含んでも良い。これには、例えばエチレン性不飽和基を有する化合物を使用できる。

【0023】

【実施例】

以下に、本発明を実施例によって具体的に説明する。なお、本実施例により本発明を限定するものではない。

(スピロピランメタクリレート (SPMA) の合成)

(1) 1', 3', 3'-トリメチル-6-ヒドロキシスピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドール) 4.72 g (0.0161 mol) (ACROS ORGANICS社製、純度99%、FW 293.37、品番42192-0050) をトルエン(関東化学社製、特級、純度99.5%、沸点110.625) 28ミリリットルに溶解させた。

10

(2) メタクリル酸クロライド (ACROS ORGANICS社製、760 mmHg の沸点95~96) 1.84 g (0.0176 mol) を、トルエン(同上) 14ミリリットルに溶解させた。

(3) 別に、トリエチルアミン(以下、TEAという。)(和光純薬社製、純度99%、品番202-02646) 1.79 g (0.0114 mol) を用意した。また、アンモニア(関東化学社製、純度28.0~30.0%、品番01266-00) 400ミリリットルの純水100ミリリットル溶液を1単位として、5単位用意した。

(4) 二口なすフラスコ内に上記(1)で得たスピロピランのトルエン溶液と、上記(3)のTEAとを投入し、二口なすフラスコの一つの口には球入冷却器、もう一方の口には円筒型分液ロートを装着した。二口なすフラスコを60 に保温しながら円筒型分液ロートで上記(2)のメタクリル酸クロライドのトルエン溶液を少しずつ滴下した後、24時間反応させた。なお、この反応で発生した塩酸は、TEAで中和された。24時間後に、反応溶液から未反応のメタクリル酸クロライドとTEAを取り除くために、反応溶液をトルエン100ミリリットルで希釈し、次いで分液ロート内に移して上記(3)のアンモニア水溶液を1単位加えた。分液ロートを振り混ぜ、静置して下層のアンモニア水溶液を取り出し、残りの(3)のアンモニア水溶液の1単位を加え、同様にして分液を計5回繰り返した。

20

(5) アンモニア水溶液の代わりに純水を100ミリリットル加え、同様にしてpHが7になるまで計5回分液を繰り返した。

(6) 分液ロート上層の液を、エバポレータによりトルエンを蒸発させ、次いで減圧乾燥させた。これによって得られた褐色固体をジクロロメタンに溶かしてカラムクロマトグラフィにかけ、不純物を分離した。カラムはシリカゲル(関東化学社製、品番:9385-4M、Rf:0.86)、展開溶媒はジクロロメタンを使用した。

30

(7) カラムから排出した液を、エバポレータでジクロロメタンを蒸発させ、次いで減圧乾燥させてSPMA単量体である、1', 3', 3'-トリメチル-6-(メタクリロイルオキシ)スピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドール)を1.11 g(収率23.5%)得た。

【0024】

(共重合体の合成)

上記で得たSPMA単量体の1', 3', 3'-トリメチル-6-(メタクリロイルオキシ)スピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドール)(分子量361.44)を500 mg(1.38 mmol)用意した。また、フッ化アルコールのメタクリレート(FHMA)として3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート(分子量562.22)をSPMAと等モル比の780 mg(1.39 mmol)用意した。

40

他に、DMSO 6ミリリットル、重合開始剤AIBN 5.7 mg(SPMAとFHMAの合計モル数の1/80)、重合禁止剤ハイドロキノン(東京化成工業社製、99.0%、品番H0186) 15 mg、純水を用意した。

【0025】

まず、SPMAとFHMAを、各々DMSOの3ミリリットルずつに溶かして得た2種の

50

溶液を、一つの口には球入冷却器、もう一方の口にはゴム栓付きパスツールピペットを装着した二口なす形フラスコに入れて混合した。

前記フラスコ内に乾燥窒素をパスツールピペットから20分間フローさせて装置内から湿気および空気を除去した。

オイルバスでフラスコの温度を60に上げ、重合開始剤を加えて3時間反応させた後、重合禁止剤を加えて反応を止めた。

【0026】

フラスコ内の反応生成物を、大量の純水中に少しずつ滴下して沈殿精製した。この沈殿を、ろ紙で濾別し、さらにメタノール中で再沈殿処理した後、減圧乾燥して1', 3', 3'-トリメチル-6-(メタクリロイルオキシ)スピロ(2H-1-ベンゾピラン-2, 2'-インドール)と3-ペルフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピルメタクリレートとの共重合体(以下、P(SPMA-FHMA)という。) 720mg(収率56.2%)を得た。この共重合体中の各セグメントのモル比を、元素分析の結果から算出したところ、SPMA:FHMAは56:44(スピロピランセグメント含有率が56mol%)であった。

10

【0027】

上記で得た共重合体P(SPMA-FHMA) 9.0mgを、メタノール9ミリリットルおよび純水1ミリリットルの混合溶剤に添加し、暗所、室温で撹拌したところ、共重合体は液中に溶けずに沈殿して薄い青色を呈した。次にPb(II)を、濃度が 4.0×10^{-5} Mとなるように液に添加し(過塩素酸鉛三水塩として約0.2mg)、暗所、室温で撹拌したところ、共重合体の沈殿の色が薄青色から黄色へ変化した(式(2)メロシアニン構造体参照)。充分に変化した後、可視光(> 420 nm)を照射した。沈殿は白く変化した(式(2)スピロピラン構造体参照)が、光照射を止めて暗所下とすると再度黄色に戻った(式(2)メロシアニン構造体参照)。この光照射と暗所との繰り返しによる、共重合体の色の変化は、繰り返し観測された。

20

【0028】

(鉛イオン濃度測定) 上記光照射状態および暗所状態の鉛イオンの液中濃度を、矩形波ボルタンメトリで電気化学的に定量した。図1にそのグラフを示す。図1中、プロット1は可視光(> 420 nm)を照射した状態(式(2)スピロピラン構造体参照)、プロット2は1の光照射を止めて暗所とした状態(式(2)メロシアニン構造体参照)である。

30

図1から、鉛イオン吸着による液中の鉛イオン濃度の増減が確認された。

【0029】

【発明の効果】

本発明によれば、金属イオン吸着材料が、可視光照射に応答して、可逆的に液中の金属イオンを吸着すると共に、可逆的に呈色が変わる。そして、金属イオン吸着は色と濃度で目視でも判断できる。これにより、金属イオンを簡便な操作により容易に、かつ効率良く回収することができる。また、金属イオン吸着材料から金属イオンを遊離させた後の金属イオン吸着材料は、繰り返し使用でき、低コストで稼働できる。さらに、可視光は低エネルギーであるため吸着材料の劣化が少ない。

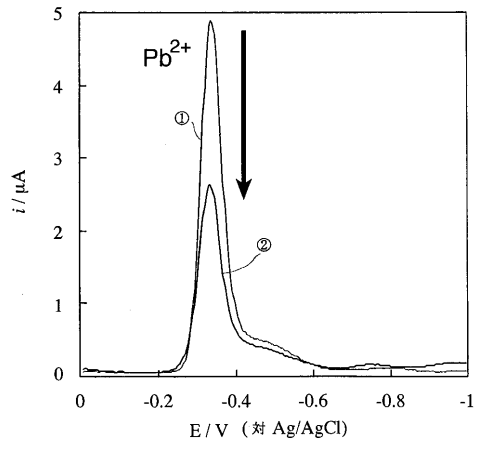
40

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例において鉛イオンの液中濃度を矩形波ボルタンメトリで測定したグラフであり、

1は光応答性金属イオン吸着材料が沈殿している極性溶媒中に、2価の鉛イオンを添加して可視光照射した状態、2は1を暗所下に置いた状態である。

【 図 1 】



フロントページの続き

(72)発明者 鈴木 隆之

千葉県印西市原4丁目アバンドーネ原4街区5-205号室

審査官 松本 直子

(56)参考文献 特開2002-332480(JP,A)

特開昭63-199279(JP,A)

特開平03-072591(JP,A)

特開平05-320227(JP,A)

特開平07-159922(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J 20/26

C09K 9/02

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)