

KONAN UNIVERSITY

モノアザテトラチオエーテルを含有する温度感応性高分子による銀(I)イオンの抽出挙動

著者	森田 吉亮, 岩月 聡史, 茶山 健二
雑誌名	甲南大学紀要. 理工学編
巻	55
号	1
ページ	53-63
発行年	2008-07-31
URL	http://doi.org/10.14990/00000155

モノアザテトラチオエーテルを含有する 温度感応性高分子による銀(I)イオンの抽出挙動

森田 吉亮、岩月 聡史、茶山 健二

(甲南大学大学院自然科学研究科)

(受理日 2008年4月30日)

1. 緒言

Hard and Soft Acids and Bases (HSAB) 則¹⁾において軟らかいルイス酸である銀(I)イオンは、軟らかいルイス塩基である硫黄配位原子を有する配位子と安定な錯体を形成することが知られている。硫黄を含む配位子であるチオエーテル化合物は、銅(I)イオン、銀(I)イオン、水銀(II)イオン、パラジウム(II)イオンなど軟らかい金属イオンへの選択性が極めて高いため、我々を含むいくつかの研究グループによって環状・鎖状チオエーテルによる軟らかい金属イオンの分離・分析の研究がなされてきた²⁾。

チオエーテル化合物は、クロロホルムや1,2-ジクロロエタンのようなハロゲン化炭化水素に易溶であることから、金属イオンの選択的分離には溶媒抽出法が用いられることが多い。しかしながら、この分離手法は、環境および人体に有害な有機溶媒を多量に使用するなどの問題点がある。そこで、有機溶媒に代わる新たな抽出媒体として温度、溶媒組成、pH、光、電場などの外部因子により、膨張・収縮を起こしてその形態を変化する高分子が検討されている³⁾⁴⁾。その一つに温度感応性高分子があり、外部温度によりその形態を変化させる高分子である。ポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド) (poly(*N*-isopropylacrylamide), PNIPAAm) は広く用いられている温度感応性を持つ高分子の一つである。PNIPAAmは下限臨界共溶温度 (Lower Critical Solution Temperature : LCST) を有しており、LCSTより低温度では水溶性であるが、高温度になると脱水和して疎水性高分子に相転移し水に不溶となる。疎水性化合物が系中に存在する場合、それらは不溶性高分子への相転移の際に疎水性相互作用により高分子中に取り込まれるため⁵⁾、有機溶媒を使用しない新しい抽出分離技術として注目を集めており、温度感応性高分子を利用した環境ホルモンの分離や金属イオンのイオン対抽出などに関する検討がなされている⁶⁾⁷⁾。

近年、我々の研究グループでは、PNIPAAmと抽出試薬とを共重合させることにより、有機溶媒の代替媒体としての利用価値のみならず、媒体自身を抽出剤として機能させる先進的な温度感応性高分子材料の開発を行っている。本研究では9-アザ-3,6,12,15-テトラシアヘプタデカン (ATH) と *N*-イソプロピルアクリルアミド (NIPAAm) との新規共重合体について、その重合比 (すなわち ATH 部位の含有量) を変化させて合成することに成功した。ATH-NIPAAm 共重合体の構造を Fig. 1 に示す。これらの合成した新規共重合体の重合比を明らかにするとともに、それらを用いた銀(I)イオンの捕集挙動の検討を行った。

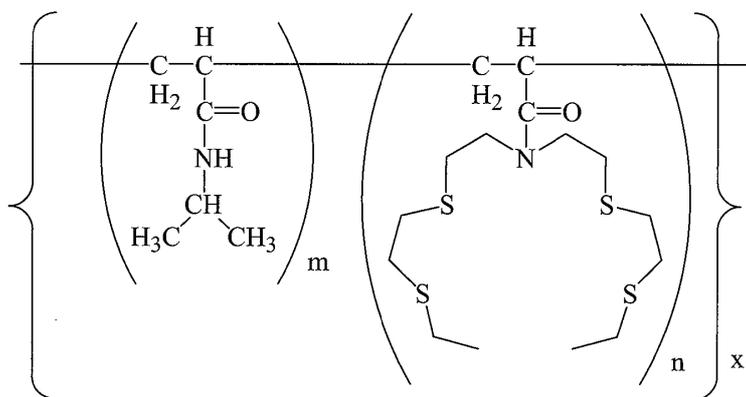


Fig. 1. The structure of ATH-NIPAAm copolymer

2. 実験

装置

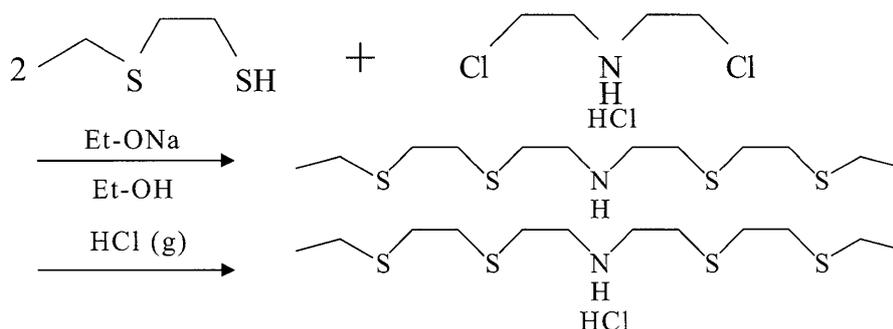
振とう操作にはTAITEC社製 Personal Lt-1000およびTAITEC社製 Personal-100を用いた。pH測定には堀場製作所社製 M-12を用いた。銀(I)イオンの定量には、日立製作所製 Z-5310 偏光ゼーマン原子吸光光度計を用いた。LCST測定にはMolecular Devices社製 Versa Max 温度可変マイクロプレートリーダーを用いた。

試薬

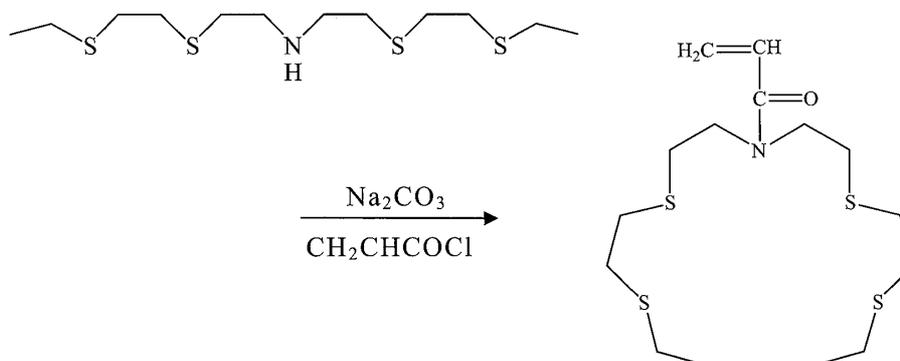
本研究の実験は、基本的に特級試薬を使用して行った。なお、試料溶液調製用の硫酸及び塩酸は和光純薬工業製の精密分析用試薬を使用した。無水エタノールは、日本アルコール販売製のもの蒸留精製したものを用いた。イオン交換水はBarnstead NANOpure IIを用いて精製したものを使用した。NMR測定用の重水素化クロロホルムはAldrich社製を使用した。

ATH塩酸塩の合成 (Scheme 1): 無水エタノール 200 mlに金属ナトリウム 3.5 g (0.15 mol)を加え氷冷攪拌しながら完全に溶解させた。この溶液を攪拌しながら2-メルカプトジエチルスルフィド 12.2 g (0.10 mol)を加え、さらにビス(2-クロロエチル)アミン塩酸塩 8.9 g (0.05 mol)の無水エタノール溶液 200 mlを滴下した後、24時間還流した。反応溶液をろ過し、減圧濃縮を行うことにより、オイル状の粗生成物を得た。生成物を塩酸塩として単離するために、塩化水素ガスを通じた後、アセトンで洗浄し、白色結晶物のATH塩酸塩を得た。収率は66.3%であった。なお、生成物の同定は¹H NMR測定により行なった。

9-acryloyl-ATHの合成 (Scheme 2): ATH塩酸塩 3.25 gに1 M水酸化ナトリウム 80 mlを加え、ジクロロメタンで抽出した。硫酸ナトリウムを加え脱水した後、ろ過した。ろ液に炭酸ナトリウム 15.4 g (0.15 mol)とアクリル酸クロリド 1.4 g (0.015 mol)を加えた後、窒素雰囲気下、常温で一晩激しく攪拌した。イオン交換水を 200 ml加えて炭酸ナトリウム



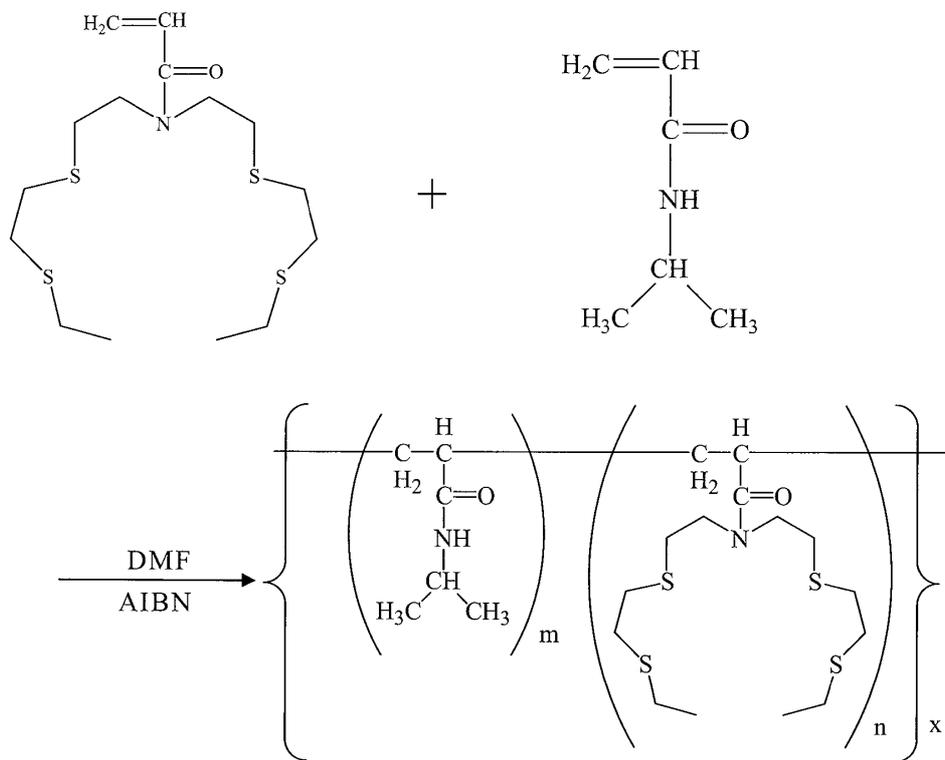
Scheme 1. The synthetic route for ATH



Scheme 2 The synthetic route for 9-acryloyl-ATH

を溶解した後、ジクロロメタンで抽出し、減圧濃縮した。得られた残渣をカラムクロマトグラフィー（ヘキサン：酢酸エチル＝1：9 v/v）によって精製することにより、黄色オイル状の9-acryloyl-ATHを得た。収率は79.7%であった。なお、生成物の同定は¹H NMR測定により行なった。

ATH-NIPAAmの合成 (Scheme 3)：N,N-ジメチルホルムアミド（DMF）4 mlに1：20～1：150の等量比で9-acryloyl-ATHとNIPAAmを加え、重合開始剤として α,α' -アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.039 g（0.00024 mol）を添加した。15分間窒素ガスを通じて窒素雰囲気下とした後、65℃で6時間反応させた。生成した高分子にイオン交換水を加えて沈殿させ、4～6日透析を行った後、凍結乾燥した。白色生成物のATH-NIPAAm共重合体を得られた。ATHとNIPAAmの仕込み比と実際の重合比は異なるため、ATH-NIPAAm共重合体中の硫黄の含有量をICP発光分光光度計（ICP-AES）により測定し、合成した各高分子の重合比を決定した。



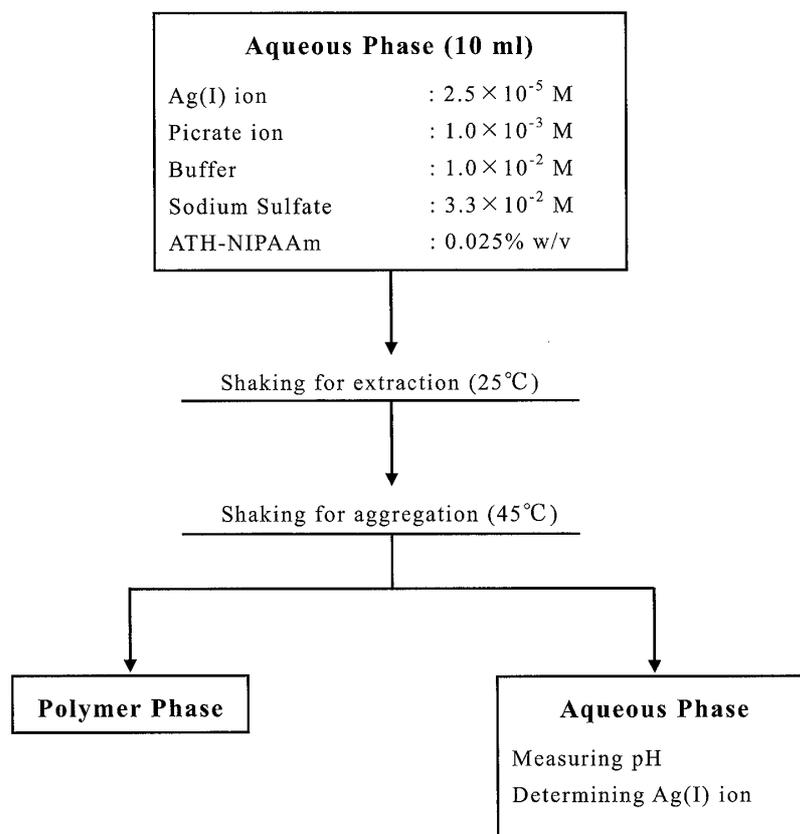
Scheme 3. The synthetic route for ATH-NIPAAm copolymer

LCSTの測定

仕込み比1:20の0.05% w/v ATH-NIPAAm共重合体を300 μl プレート上の1セルに入れ、波長750 nmで25℃から45℃まで温度変化させた場合の吸光度を測定した。得られた融解曲線を解析することにより、LCSTを決定した。

銀(I)イオンの捕集

捕集手順と試料中の各試薬濃度をScheme 4に示す。銀(I)イオン濃度は 2.5×10^{-5} M、イオン対生成のためのカウンターアニオンはピクリン酸イオン 1.0×10^{-3} Mとした。イオン強度は試料溶液全体として0.1 Mとなるように、 3.3×10^{-2} M 硫酸ナトリウムを含む緩衝溶液 (pH1~3は硫酸、pH4~6は酢酸-酢酸ナトリウム、pH7~9はホウ酸-四ホウ酸ナトリウム、pH10~12は四ホウ酸ナトリウム-水酸化ナトリウム)を用いた。これらの試料溶液に0.025% w/v ATH-NIPAAm共重合体を添加し、25℃で20分間振とうした後、45℃で20分間凝集させた。水相と凝集相とを分離後、水相のpHを測定するとともに、水相中の銀(I)イオン濃度を偏光ゼーマン原子吸光光度計により定量することにより、捕集率を決定した。



Scheme 4. The procedure of Ag (I) ion collection with ATH-NIPAAm

3. 結果と考察

ATH-NIPAAm 共重合体の合成

本研究では種々の重合比の ATH-NIPAAm の合成に成功した。合成操作における ATH と NIPAAm の仕込み比と生成した高分子の重合比は異なっている。それゆえ、銀(I)イオンの捕集部位である ATH の含有量は、合成した高分子中に含まれる硫黄原子量を ICP-AES を用いて定量することにより決定した。合成した高分子の重合比の結果を Table 1 に示す。本研究で検討した仕込み比の範囲において、生成した ATH-NIPAAm の重合比は仕込み比に比べて若干低くなることが明らかになった。

今回合成した ATH-NIPAAm 共重合体は PNIPAAm 同様、下限臨界共溶温度 (LCST) を持ち、加熱により相転移し固化することが期待される。そこで、温度可変マイクロプレートリーダーを用いて 750 nm における吸光度の温度依存性を測定することにより LCST の検討を行なった。重合比が 1 : 31 の ATH-NIPAAm の測定結果を Fig. 2 に示す。本測定により得られた融解曲線の変曲点から、LCST を 34.5 °C と決定した。この結果より、本研究で合成した ATH-NIPAAm 共重合体もまた温度感応性を示すことを確認した。

Table 1 Composition of monomer for the preparation of ATH-NIPAAm copolymer

仕込み比 ATH : NIPAAm	ATH-NIPAAm 共重合体中の 硫黄含有量 (ppm)	実際の重合比 ATH : NIPAAm
1 : 20	16.4	1 : 31
1 : 50	8.23	1 : 66
1 : 70	6.50	1 : 84
1 : 100	3.98	1 : 139
1 : 150	2.98	1 : 187

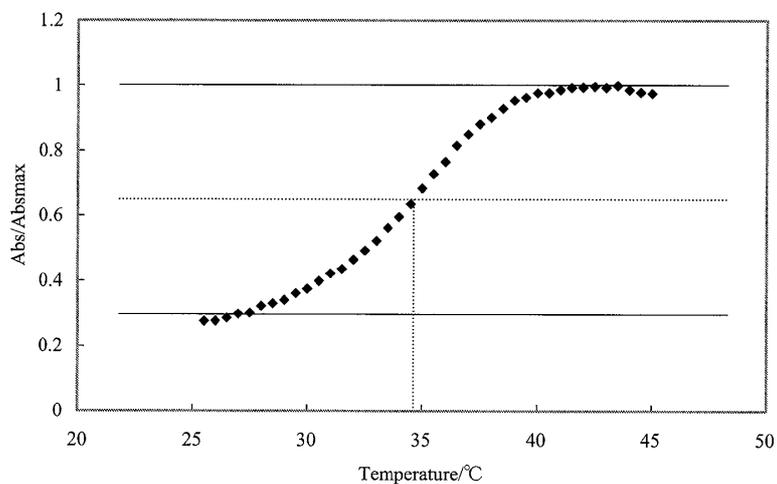


Fig. 2. Plots of Abs/Absmax vs. temperature. Measured wavelength, 750 nm; concentration of ATH-NIPAAm (1 : 31), 0.05%

銀(I)イオン捕集における ATH-NIPAAm の凝集温度の検討

銀(I)イオン捕集における ATH-NIPAAm 共重合体の凝集温度について検討した。重合比が 1 : 31 の ATH-NIPAAm を用いた場合の銀(I)イオン捕集率の温度依存性および pH 依存性を Fig.3 に示す。35℃ から 65℃ の温度範囲において捕集率の変化が見られ、本実験条件における最大捕集率は凝集温度が 45℃ の場合であることがわかった。この結果より、以下の捕集実験における凝集温度設定を 45℃ とした。

銀イオン捕集における振とう時間の検討

銀(I)イオン捕集の手順として、まず 25℃ において高分子と銀(I)イオンとの反応を十分に完了させ、その後 45℃ で高分子を凝集させる (Scheme 4)。すなわち、高分子を凝集させる前に 25℃ において、金属イオンと ATH-NIPAAm の ATH 部位との錯形成が平衡状態

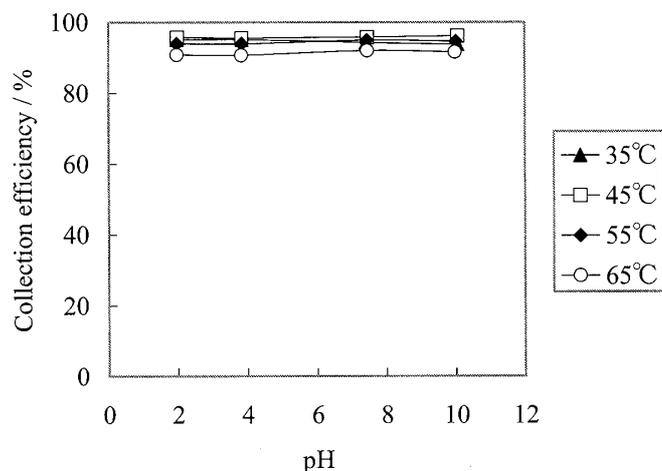


Fig.3. Plots of collection efficiency vs. aggregation temperature for the Ag(I) collection. Concentration of reagents: ATH-NIPAAm, 0.025% w/v; Ag(I) ion, 2.5×10^{-5} M; picrate ion, 1.0×10^{-3} M; sodium sulfate, 3.3×10^{-2} M; buffer, 1.0×10^{-2} M of sulfuric acid (pH 1.98), acetic acid-acetate (pH 3.84), boric acid-borate (pH 7.45), or borate-hydroxide salt (pH 10.03); aggregation time, 20 min.

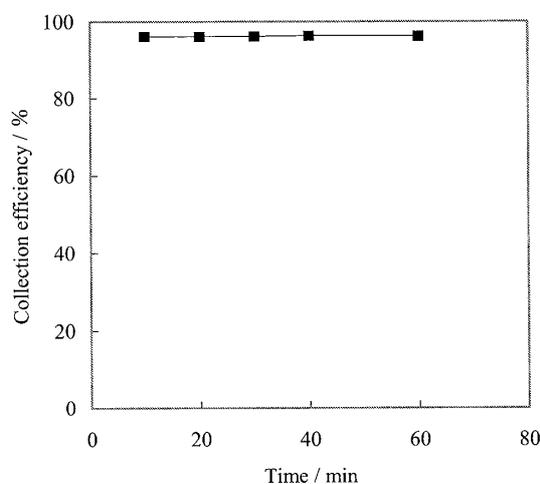


Fig.4. Plots of collection efficiency vs. shaking time (25°C) for the Ag(I) collection. Concentration of reagents: ATH-NIPAAm, 0.025% w/v; Ag(I) ion, 2.5×10^{-5} M; picrate ion, 1.0×10^{-3} M; sodium sulfate, 3.3×10^{-2} M; buffer, 1.0×10^{-2} M of acetic acid-acetate (pH 5.41); aggregation temperature, 45°C .

に達している必要がある。そこで、捕集に関わる振とう時間について検討した。Fig.4には、重合比が1:31のATH-NIPAAmを用いた場合の銀(I)イオン捕集率の振とう時間依存性を示す。銀(I)イオンとATH-NIPAAmとの錯形成反応は、振とう時間10分で平衡に達しているものと推測される。それゆえ、捕集実験の振とう時間としては、錯形成が十分に完了していると推測される20分間を採用した。

銀(I)イオン捕集における凝集時間の検討

銀(I)イオンを捕集操作においては、銀(I)イオンと ATH-NIPAAm を十分錯形成させた後に、45℃で共重合体を凝集させるが、その凝集（相転移）時間を検討しておく必要がある。Fig. 5には、重合比が1:31のATH-NIPAAmを用いた場合の、銀(I)イオン捕集に関わるATH-NIPAAm共重合体の凝集時間依存性を示す。10分で既に相転移は完了しているが、高分子をさらに十分凝集させることを考慮し、凝集時間として20分間を採用した。

ATH-NIPAAmによる銀(I)イオン捕集のpHおよび重合比依存性

ATH-NIPAAm共重合体による銀(I)イオン捕集のpHおよび重合比依存性をFig.6に示す。ATH含有量が増加するにつれて（すなわち重合比が大きいほど）銀(I)イオンの捕集率も増加することが明らかになった。この結果は、銀(I)イオンが確かにATH部位と錯形成して捕集されていることを示すものである。なお、すべての共重合体においてpHの上昇に伴い銀(I)イオンの捕集率も増加しているが、これは高pH領域においては銀(I)イオンの加水分解反応が進行し、 Ag_2O として沈殿するためであると推測される。なお、高重合比のATH-NIPAAmを用いた銀(I)イオン捕集率はほぼ100%であり、優れた銀(I)イオン捕集機能を有していることが明らかになった。

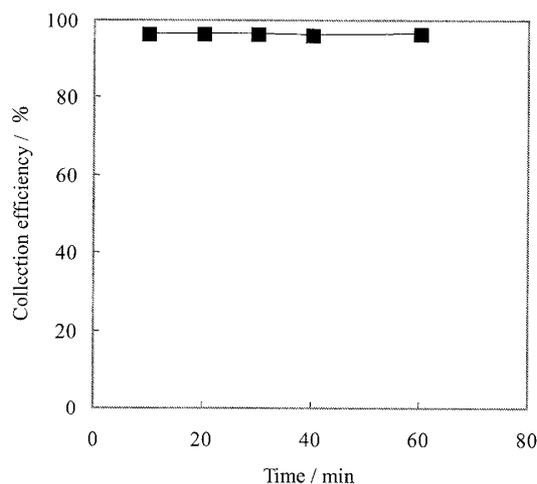


Fig.5. Plots of collection efficiency vs. aggregation time (45℃) for the Ag(I) collection. Concentration of reagents: ATH-NIPAAm, 0.025% w/v; Ag(I) ion, 2.5×10^{-5} M; picrate ion, 1.0×10^{-3} M; sodium sulfate, 3.3×10^{-2} M; Buffer, 1.0×10^{-2} M of acetic acid-acetate (pH 5.39); temperature for complexation, 25℃.

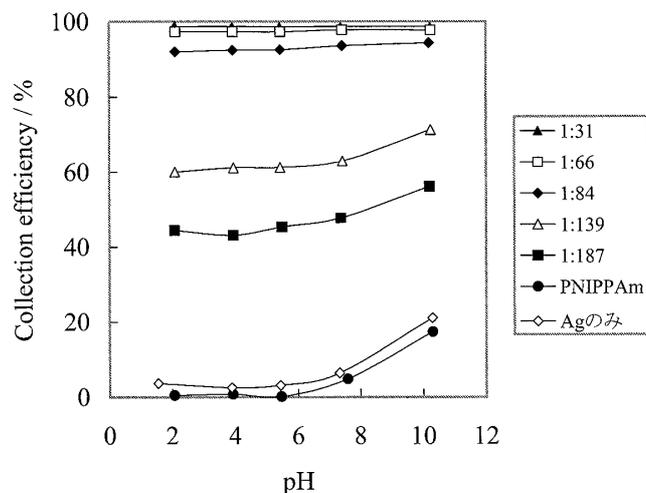


Fig.6. Plots of collection efficiency vs. pH for the Ag(I) collection. Concentration of reagents: ATH-NIPAAm, 0.025% w/v; Ag(I) ion, 2.5×10^{-5} M; picrate ion, 1.0×10^{-3} M; sodium sulfate, 3.3×10^{-2} M; buffer, 1.0×10^{-2} M of sulfuric acid (pH 1.97~2.02), acetic acid-acetate (pH 3.86~3.93 5.42~5.47), boric acid-borate (pH 7.53~7.67), or borate-hydroxide salt (pH 10.23~10.33); complexation temperature, 25 °C; complexation time, 20 min; aggregation temperature, 45 °C; aggregation time, 20 min.

4. 結言

本研究では、ソフトなルイス塩基である硫黄原子を有するATHと、温度感応性高分子の一つであるNIPAAmとを共重合させた、ATH-NIPAAm共重合体を合成した。本合成においては、原料の当量比を変化させることにより、種々の重合比のATH-NIPAAm共重合体が得られることが明らかになった。合成したすべてのATH-NIPAAmは温度感応性高分子であり、重合比1:31のATH-NIPAAm共重合体のLCSTを34.5°Cと決定した。

ATH-NIPAAm共重合体を用いた温度変化による銀(I)イオンの捕集に適した条件として、凝集温度を45°C、振とう時間を20分、凝集時間を20分と決定した。共重合体中のATH含有量が増加するにつれて銀(I)イオンの捕集率も増加し、銀(I)イオンが確かにATH部位と錯形成して捕集されていることが明らかになった。高重合比(1:31)のATH-NIPAAmを用いた銀(I)イオン捕集率は優れた銀(I)イオン捕集機能を有しており、温度感応性高分子に捕集媒体としての機能のみならず、捕集剤としての機能を兼ね備えた新しい環境にやさしい分離技術として有用であることが明らかになった。

参考文献

- 1) R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 3533 (1963).
- 2) K. Chayama and E. Sekido, *Anal. Chim. Acta*, **248**, 511 (1991), and references cited therein.

- 3) S. R. Lustig, G. J. Everlof and G. D. Jaycox, *Macromolecules.*, **34**, 2364 (2001).
- 4) G. D. Zhang, N. Nishiyama, A. Harada, D. L. Jiang, T. Aida and K. Kataoka, *Macromolecules.*, **36**, 1304 (2003).
- 5) C. Matsubara, S. Izumi, K. Takamura, H. Yoshikawa and Y. Mori, *Analyst.*, **118**, 553 (1993).
- 6) T. Saitoh, T. Ohyama, K. Takamura, T. Sakurai, T. Kaise and C. Matsubara, *Anal. Sci.*, **13**, 1 (1997).
- 7) T. Saitoh, M. Haga, T. Sakurai, T. Kaise and C. Matsubara, *Anal. Sci.*, **14**, 929 (1998).

Temperature-elevated extraction of Silver(I) ion using poly(*N*-isopropylacrylamide) with incorporated monoaza-tetrathioether units

Yoshiaki Morita, Satoshi Iwatsuki, Kenji Chayama

Department of Chemistry of Functional Molecules,
Faculty of Science and Engineering, Konan University,
8-9-1 Okamoto, Higashinada, Kobe 658-8501, Japan

(Received April 30, 2008)

Abstract

A novel temperature sensitive extraction copolymers, 9-aza-3,6,12,15-tetrathiaheptadecane-derivatized *N*-isopropylacrylamide polymer (ATH-NIPAAm), has been synthesized in various incorporation ratios. The concentration of monoaza-tetrathioether groups in the copolymers was determined by ICP-AES measurements. The temperature-elevated extraction experiments revealed that Silver(I) ion was extracted efficiently into the polymer phase above the lower critical solution temperature (LCST). As the ratio of monoaza-tetrathioether groups in the polymer increased, the extraction efficiency of silver (I) ion was increased.