

論文内容要旨 (英文)

平成 22 年度入学 博士後期課程

専攻名 有機材料工学

氏 名 杵鞭 春樹



論文題目 Synthesis and characterization of polymers with metal coordination ability for recovery of various metals (多様な金属の回収に向けた金属配位能を持つポリマーの合成と特性評価)

In recent years, deep apprehension is arising for depletion of geological resources of various metals. As a solution to obtain metals from other sources, recovery and reuse of useful metals from industrial waste water and urban mines are very essential. For selective adsorption, appropriate choice of adsorbents is very important. The most typical index is the hardness and the softness of Lewis acids containing metals and Lewis bases as adsorbents. For example, the hard cations, such as Co^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , and Ni^{2+} , typically require hard bases for their selective adsorption. For example, β -diketone structure has high affinity with the hard metals. Noble metals, Au^+ , Ag^+ , Pd^{2+} , and Pt^{2+} are classified into metals with very soft cations. The adsorbents suitable for these metals include sulfur functional groups having very soft Lewis basicity and potential ability of introduction into various organic structures. Accordingly, the author developed the polymers having coordination abilities to soft and hard metals and conducted the metal adsorption.

Poly(1-oxodimethylene) was synthesized via oxidation of poly(vinyl alcohol) with a hydrogen peroxide/ hydrobromic acid system. Based on the repeating β -diketone structure of poly(1-oxodimethylene), application of poly(1-oxodimethylene) as a polymeric ligand was also investigated. The content of the carbonyl groups in poly(1-oxodimethylene) depended on the amount of water added, and lower amounts of water were suitable for efficient oxidation due to higher acidity of the reaction system. The highest content of carbonyl groups

was estimated to be above 88% by the titration with hydrazine that reacted with the carbonyl groups in poly(1-oxodimethylene). The obtained poly(1-oxodimethylene) complexed with Cu and Ni ions under basic conditions.







Next, novel hydrophilic sulfur-containing adsorbents for noble metals were prepared by the radical terpolymerization of a methacrylate bearing dithiocarbonate moieties (DTCMMA), hydrophilic monomers, and a cross-linker. The resulting adsorbents efficiently and selectively adsorbed noble metals (Au, Ag, and Pd) from various multi-element aqueous solutions at room temperature owing to the thiocarbonyl group having high affinity toward noble metals. The metal adsorption by the adsorbents proceeded by simple mixing followed by filtration. The noble metal selectivity of the adsorbent obtained from DTCMMA and *N*-isopropyl acrylamide was higher than the adsorbent obtained from DTCMMA and *N,N*-dimethyl acrylamide due to the lower non-specific adsorption.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

平成 25 年 8 月 19 日

理 工 学 研 究 科 長 殿

課程博士論文審査委員会

主査	落合 文吾	
副査	森 秀晴	
副査	遠藤 昌敏	
副査		
副査		
副査		

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

1. 論文申請者

専攻名 有機材料工学
氏 名 杵鞭 春樹

2. 論文題目 (外国語の場合は, その和訳を併記する。)

Synthesis and characterization of polymers with metal coordination ability for recovery of various metals. (多様な金属の回収に向けた金属配位能を持つポリマーの合成と特性評価)

3. 審査年月日

論文審査 平成 25 年 8 月 5 日 ~ 平成 25 年 8 月 9 日
論文公聴会 平成 25 年 8 月 9 日
場所 4 号館 212 教室
最終試験 平成 25 年 8 月 9 日

4. 学位論文の審査及び最終試験の結果 (「合格」・「不合格」で記入する。)

(1) 学位論文審査 合格
(2) 最終試験 合格

5. 学位論文の審査結果の要旨 (1,200 字程度)

別紙のとおり

6. 最終試験の結果の要旨

別紙のとおり

別 紙

専 攻 名	有機材料工学	氏 名	杵 鞭 春 樹
学位論文の審査結果の要旨			
<p>本論文は工場廃水、都市鉱山、鉱山排水等から有用な元素を回収する材料の構築を目指し、金属のハードないしはソフトさ(HSAB 則)に基づいた、それぞれの金属に対して優れた配位能を持つポリマーの合成と金属への配位について述べたものである。</p> <p>第 1 章では、近年の金属資源が直面している資源の枯渇や地域の偏在によって引き起こされる供給不足問題について述べるとともに、これらの問題の解決策を提案している。これに用いる金属捕集剤の合成指針をそれぞれのルイス酸の硬さに基づいて示した。</p> <p>第 2 章では、臭化水素酸/過酸化水素水を酸化剤に用いる比較的環境負荷の小さいポリビニルアルコールのメタルフリー酸化による β-ジケトン構造を連続的に持つポリ(1-オキシジメチレン)の合成と、HSAB 則では中間の硬さのルイス酸である Cu および Ni イオンとの錯体形成について述べた。得られたポリ(1-オキシジメチレン)中のカルボニル基含量はカルボニル基とヒドラジンとの反応量から最大で 88%と見積もられた。また、ポリ(1-オキシジメチレン)は、中性の硬さの類す塩基である β-ジケトン構造に基づき塩基性で Cu および Ni イオンと錯体を形成し、対応するエノラート型高分子-金属錯体が得られた。</p> <p>第 3 章では、ソフトなルイス酸である貴金属の回収に向けた新規な親水性含硫黄吸着剤のジチオカーボナート構造を有するメタクリラート、親水性モノマー、架橋剤のラジカル三元共重合による合成と、多元素標準液を用いた室温での水溶液中からの金属捕集について述べた。得られたゲルは非常にソフトなルイス酸である Au, Pd, および Ag を高効率かつ高選択的に捕集し、その他の元素はほとんど捕集しなかった。これは親水性含硫黄吸着剤中に存在するチオカルボニル基がソフトなルイス酸に対し高い親和性を持つためである。このように本ゲルは貴金属を水中から選択回収できる有用な材料であることを明らかにした。</p> <p>第 4 章では第 3 章で述べた親水性含硫黄吸着剤を用いて、実際の鉱山排水サンプルからの貴金属捕集を検討した。まず親水性含硫黄吸着剤の貴金属捕集における適応環境を調べるために、様々な pH 下における貴金属捕集能を検討した。その結果、いずれの pH 条件においても Au, Pd, および Ag を効率的に捕集した。このことより、本ゲルが幅広い pH 環境において貴金属の捕集を行えることが示された。次に、実際の鉱山水からの貴金属捕集を室温で検討した。その結果、様々な元素が大量に溶解している鉱山水からでも Au および Pd を高効率で捕集した。このことより、本ゲルの鉱山廃水からの貴金属捕集剤としての実用化の可能性が示された。</p> <p>また、第 2 章の研究成果は Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry 2013, <i>51</i>, 2598-2605 に掲載された。</p> <p>以上のように、本論文はややハードなルイス酸である Ni および Cu などと、ソフトなルイス酸である貴金属のそれぞれの回収に適した配位能を持つポリマーの開発と、その鉱山水からの貴金属回収剤への応用を明らかとしており、博士学位論文として十分であるため、合格と判定した。</p>			
最終試験の結果の要旨			
<p>主査及び副査の 3 名は、平成 25 年 8 月 9 日、上記の修了予定者、杵 鞭 春 樹に対して、学位論文公聴会における学位論文の内容、関連科目についての質疑応答による審査を行った。</p> <p>主に金属捕集における捕集剤の設計方針、ベースメタルや貴金属元素の捕集挙動、および今後の展望の事項について質疑応答がなされ、いずれについても明確な回答を得ることができた。</p> <p>以上のことから、3 名の審査委員が合議した結果、杵 鞭 春 樹は大学院博士課程修了者として、博士(工学)の学位を授与するに十分であるため、合格と判定した。</p>			