

平成 30 年 6 月 22 日現在

機関番号：15501

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K12632

研究課題名(和文) バイオマス高分子の自己組織化を利用した希少金属分離材料の開発

研究課題名(英文) Development of separation materials for rare metals using self-assembly of biomass

研究代表者

通阪 栄一 (TOORISAKA, Eiichi)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：40363543

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、糖鎖高分子に金属配位子を導入し、金属吸着に適切な配置となるよう組織化することにより金属認識ゲルを調製した。金属認識ゲルの調製法として分子インプリント法を用いた。アルギン酸とキトサンのイオンコンプレックスに配位子としてヒスチジンやチオ尿素を導入しIn(II)インプリントゲルを調製したところ、In(II)吸着における選択性は得られなかった。そこで、精密な認識部位を構築するために高密度架橋を試みたところ、特定の金属に対してIn(II)選択的吸着性が発現した。

研究成果の概要(英文)：In this study, metal recognition gels were prepared by introducing metal ligands into saccharide and organizing them. The molecular imprinting technique was used for preparing the gels. When In(II) imprinted gel was prepared using the ion complex of chitosan and alginate introduced histidine or thiourea as a ligand, the gel could not show sufficient In(II) selectivity. On the other hand, the imprinted gels prepared using the high density crosslinked saccharide showed the In(II) selective adsorption.

研究分野：化学工学，機能性微粒子，金属分離

キーワード：分子インプリント 金属分離 糖鎖 自己組織化

1. 研究開始当初の背景

廃棄工業製品中には少量多種の金属が混在しており、この中から必要な金属を分離・回収する技術は未だ確立されていない。近年、安価で効率的な分離が可能な吸着剤として、バイオマス高分子の利用が注目されている。中でもタンパク質は、その高度な3次構造(立体構造)が特定の金属の選択分離に利用できることが判明している。しかし、天然物の利用では目的金属だけを選択的に吸着できるものを探し出す必要があり、必ず入手できるものに限らない。

今回、レアメタル混合溶出液から目的金属を選択的分離・回収するための吸着剤の開発にあたり、金属配位子を適切な位置に配置し、「多官能基+認識空間」を制御することが重要だと考えた。そこで本研究では、最も効果的に官能基を配置し、分子認識空間を造り上げている天然のタンパク質に習い、その精巧な構造と分子認識場を糖鎖の組織化により構築し、レアメタルの高選択的分離材料の開発を目指した。

2. 研究の目的

申請者はこれまでに、高分子マトリクス表面にターゲット分子の化学的・物理的性質を記憶した空間を構築する表面分子インプリント技術により金属イオンやアミノ酸を特異的に認識できること、そして、これを応用し触媒性官能基を認識部位に固定すれば酵素のような「分子認識と触媒反応」が発現可能であることを証明した。本課題では、分子インプリント法を応用して、簡単な方法で目的金属の認識部位をゲル粒子中に創り出す。その実現のために、複雑な合成を使わず、必要なモジュール(主鎖,疎水基,金属配位子)の組み合わせで高分子を合成し、モジュールの選択で最適な認識空間を構築する。この方法により、金属の認識に最適な空間の構築を効率的に実行できる。また、配位子の選択、認識部位密度も任意に調整できるため、天然タンパク質では分離困難である希少金属へも対応できる汎用性の高い分離技術が開発できる。

3. 研究の方法

研究は、ターゲット金属に対する高親和性・高選択性分離材料の開発を行う手法として、金属吸着剤を、親水性糖鎖,疎水性部位、

そして金属配位官能基の3つのモジュールの組み合わせで合成し、その化合物ライブラリーからターゲット金属に親和性と選択性が最も高いものを選択するという手法で進める。この方法により、合理的にターゲット金属の認識に最適な分子認識空間(金属特有の配位形態と配位子間距離)を高分子の自己組織化により構築できると期待している(図1)。この手法により、複雑な合成や特殊な処理を行わず、高性能な金属分離材料の開発を目指す。疎水基は高分子架橋に利用する予定だったが、助成期間内では検討が困難であったため、容易な化学的架橋を代替法で取り入れ検討した。

本研究期間内に以下の目標の達成を目指し検討を行った。

- (1) 金属認識ゲルの調製法の確立
- (2) 分子認識ゲル粒子の金属分離性能の評価

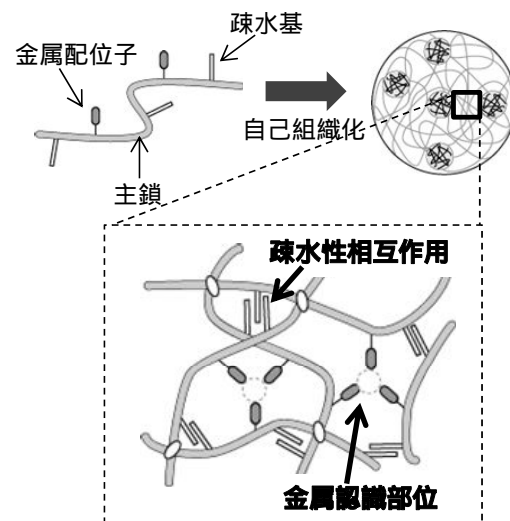


図1 分子インプリントゲルの概念図

3-1 金属配位子導入糖鎖高分子による分子インプリント吸着剤の調製

水溶性カルボジイミド(WSC)を用いてヒスチジン修飾したアルギン酸とキトサン水溶液を混合してゲル化させ、グルタルアルデヒドで架橋したのち凍結乾燥したものを吸着剤として用いた。また、金属配位子としてチオ尿素を修飾したゲルも同様の方法で調製した。一方で、架橋前の高分子ゲルにIn(II)を添加して予め配位子で錯形成させ、架橋後に酸洗浄でIn(II)を脱着したゲルをIn鑄型ゲルとして用いた。

3-2 高密度架橋金属インプリント吸着剤の調製

アルギン酸ナトリウム水溶液とセルロース水溶液の混合溶液に In() 溶液を加えゲル化させた。続いてエチレングリコールジグリシジルエーテルで架橋後、EDTA 溶液と 0.1M 硫酸水溶液で金属を脱着し、凍結乾燥で回収することで鑄型吸着剤を得た。また、金属を含まない溶液を用いて同様に調製した吸着剤を非鑄型吸着剤とした。

3-3 金属吸着特性評価

各金属イオン濃度が 10ppm になるよう調整した溶液 (pH が 1~5) を用い評価した。金属イオン溶液に吸着剤を 10mg ずつ添加し、30 で 12 時間振とうした。吸着剤を添加する前後の金属濃度を ICP で測定し、吸着率を算出した。

4. 研究成果

4-1 金属配位子導入糖鎖高分子による分子インプリント吸着剤の特性

アルギン酸とキトサンの糖鎖高分子のイオンコンプレックスで形成されるゲルに、金属配位官能基としてヒスチジンとチオ尿素を導入し、それぞれの金属吸着特性を評価した。図 2 に、ヒスチジンを導入したキトサンアルギン酸ゲルに対する各種金属イオンの吸着特性を示す。ほとんどの金属が pH の上昇に伴い吸着量が上昇するのに対し、Au(III) は広い pH 範囲で高い吸着率を示した。この結果から Au(III) の吸着メカニズムが他と異なることが予想された。図 3 に、チオ尿素を導入したキトサンアルギン酸ゲルに対する金属イオンの吸着特性を示す。この吸着剤へは特に In(II) と Pb(II) の吸着率が高かった。キトサンアルギン酸に導入する官能基により大きく吸着特性が変化することが確認された。

続いて、チオ尿素修飾ゲルの金属選択性を向上させるために、In(II) 溶液中で高分子を組織化させ架橋を加えた後に、In(II) を脱着させることによる鑄型効果の評価を行った (図 4)。結果として、In(II) 以外の金属吸着性の抑制はみられず、特異的吸着 (鑄型効果) の発現は確認できなかった。一方で、鑄型操作で官能基を集積させることができたため、一部金属の吸着性が大幅に向上した。これは、Pb(II) の鑄型吸着剤でも同様であった。

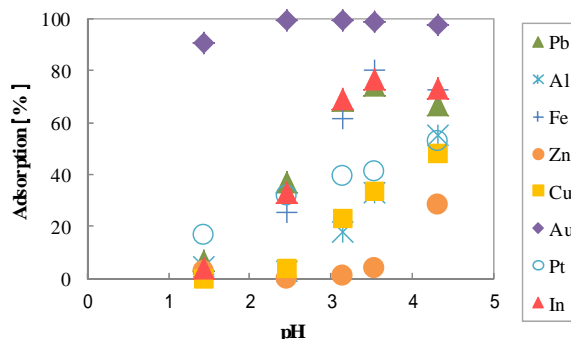


図 2 ヒスチジン修飾ゲルの金属吸着特性

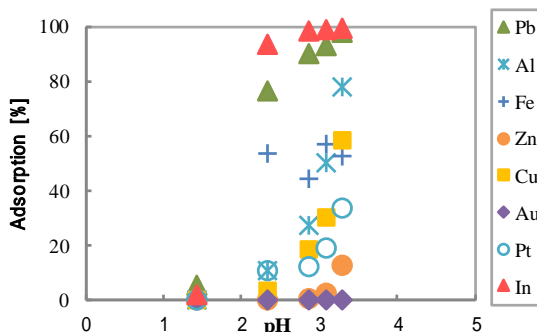


図 3 チオ尿素修飾ゲルの金属吸着特性

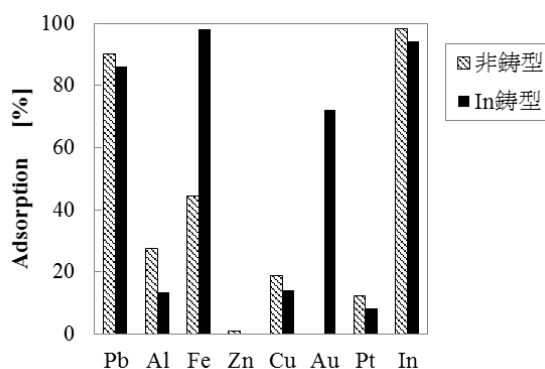


図 4 In 鑄型ゲルの金属吸着能

4-2 高密度架橋の金属選択的吸着性能への影響

分子インプリント法により精密な金属認識空間を得るためには認識空間のゆらぎの小さい高密度架橋が必要なことが予想された。そのため、本課題で予定していた疎水性相互作用を発現させる疎水性官能基の導入を試みた。アルキルアミンをアルギン酸へ導入したが非常に導入率が低く、疎水性相互作用を利用したゲルの高密度化は叶わなかった。そこで、糖鎖に多く含まれるヒドロキシ

ル基を架橋することで高密度に架橋することを試みた。エチレングリコールジグリシジルエーテルを用いてアルギン酸の架橋を行ったところ強固なゲルが形成された。

このゲルを非銲型吸着剤とし、In(II)分子インプリント調製したゲルを銲型吸着剤として、pH4 における金属吸着特性を比較した(図5)。In(II)を含めほとんどの金属において非銲型吸着剤の方が吸着量が多い結果となった。銲型吸着剤による In(II)特異的な吸着性の発現を期待したが、他金属の吸着性の抑制が見られた程度であった。銲型された金属吸着部位の選択性が不十分である可能性と、銲型の形成していない金属吸着部位が影響している可能性が考えられた。

続いて、アルギン酸に補助糖鎖としてセルロースを混合したゲル吸着剤を調製した。この場合においても In(II)銲型吸着剤と非銲型吸着剤との金属吸着特性を比較した。アルギン酸架橋ゲルに比べ多くの金属で吸着率が減少する傾向が見られたが、銲型吸着剤に関しては、セルロースの有無に関わらず In(II)、Pb(II)、Fe(III)の吸着率はあまり変化しなかった。また、In 銲型吸着剤と非銲型吸着剤では In(II)、Fe(III)、Pt()で吸着率はほとんど変わらなかった。一方、Pbと Al(III)は大きく吸着性が低下し、これらの金属に関して銲型効果が発現することが確認された。

セルロースを加えることで、ゲル強度が増し、吸着部位の揺らぎが減少した可能性がある。また、セルロースにより官能基の集合が抑えられ、銲型により官能基が集積された部位以外の金属吸着部位の形成が阻害された可能性が考えられる。

これらの結果から In(II)錯体を形成させ、官能基を集約することで特定の金属を特異的に吸着するゲルが形成できることが確認された。今回糖鎖に多数存在するヒドロキシル基の架橋を行うことで高密度架橋ができたため、金属選択的吸着が可能となったと考える。In(II)特異的な吸着特性は得られなかったが、多くの金属の吸着を抑えることができた。この結果から、特異的な認識空間の構築には至らなかったが、官能基の配置の制御は行われていると予想された。

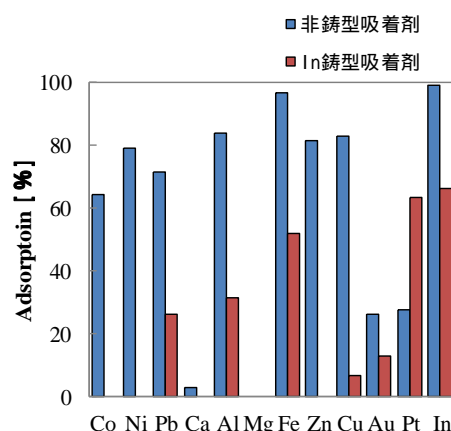


図5 アルギン酸架橋ゲルの金属吸着特性

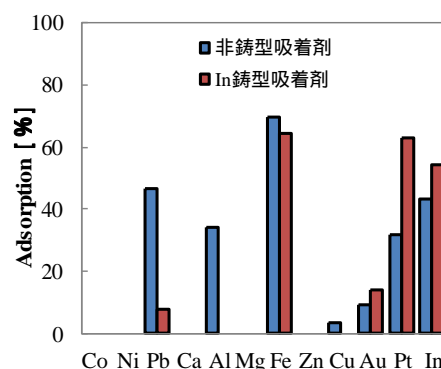


図6 アルギン酸-セルロース架橋ゲルの金属吸着特性

天然鉱石から In(II)を回収する場合を考えると、Pb(II)や Zn(II)を多く含む鉱石中から分離する必要がある。今回調製したアルギン酸、セルロース混合ゲル中への形成した認識部位では、この3種の金属から選択的に In(II)を吸着分離できることが予想された。用途を検討することで利用範囲も広がると考えられる。また、本来目的としていた疎水基の導入による高密度ゲルの形成を今後検討し、より高度な分離材料の開発を目指したい。

5. 主な発表論文等

6. 研究組織

(1)研究代表者

通阪 栄一 (TOORISAKA, Eiichi)

山口大学・大学院創成科学研究科・准教授

研究者番号：40363543