

令和 2 年 6 月 4 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K00596

研究課題名(和文)新規有機ホスト無機複合体による特異な分離反応場の設計と難分解物質の捕集分解

研究課題名(英文) Design of unique separation and reaction media with novel metal-organic host materials for the collection and degradation of persistent chemicals

研究代表者

松宮 弘明 (MATSUMIYA, Hiroaki)

名古屋大学・未来社会創造機構・准教授

研究者番号：10362287

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、難分解物質を捕集および分解する新規有機ホスト無機複合体を調製し、これに難分解物質を濃縮した後そのまま分解・無害化する高効率な環境浄化システムの構築を目指した。その結果、典型的な難分解物質であるヘキサクロロベンゼンの水中からの捕集と脱塩素分解に対して有望な複合材料を調製できた。一方、草本系バイオマスの資源化処理を念頭に置き、この複合材料の重要な構成成分である界面活性剤と化学構造が類似した4級アンモニウム塩を反応媒体に利用して、セルロースから有価化合物5-ヒドロキシメチルフルフラールの1段階合成を試みたところ、反応の進行を確認できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ヘキサクロロベンゼンは残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約で規制対象物質になっている。水への溶解度は低いが、わずかに水中に残留しているものは潜在的に水循環を通じて環境中に拡散し、食物連鎖を経て問題が顕在化する恐れがあるため、その処理は重要である。また、5-ヒドロキシメチルフルフラールは高エネルギー密度燃料やプラスチックの原料になり得る化合物であり、石油資源の代替物として注目を集めている。草本系バイオマスの資源化処理ではセルロースの解重合反応を経由する合成経路が鍵となるが、セルロースは通常の溶媒には難溶で反応性が低く、この反応の高効率化は重要である。

研究成果の概要(英文)：The present study was conducted with a view to developing highly efficient environmental purification systems that can allow the collection and subsequent degradation of persistent chemicals with novel metal-organic host materials. For this purpose, a promising material was prepared for the dechlorination of a typical persistent chemical, hexachlorobenzene. In addition, the one-pot conversion of a plant-origin biomass, cellulose, into a platform chemical of valuable materials, 5-hydroxymethylfurfural, was investigated. The formation of 5-hydroxymethylfurfural was observed in reaction media made of quaternary ammonium salts having chemical structures similar to those of surfactants used in the above-mentioned material.

研究分野：分離化学

キーワード：アドミセル 界面活性剤 金属ナノ粒子 ヘキサクロロベンゼン 分解 有機溶融塩 セルロース 5-ヒドロキシメチルフルフラール

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。

1. 研究開始当初の背景

(1) 近年のバイオ技術の発展に伴い、天然の酵素や微生物を環境浄化に利用する試みが数多く行われている。しかし、一般に生物分解は操作条件に敏感であり、処理時間も長い。また、微生物の場合はそれ自身が捕集と分解の両方を行うが、酵素の場合は物質捕集能が殆ど無いため、有害物質との接触効率が低いなどの問題点がある。酵素を固相吸着剤などの捕集媒体に固定化し、そこに有害物質を捕捉して両者の接触効率を高めるなどのアプローチもあるが、酵素が固定化処理の際に失活してしまうことも多く、その効果は限定的である。本研究では、これらの諸問題をバイオ技術とは別のアプローチで解決することを考えた。

(2) 物理化学の分野では、水中の界面活性剤分子が自己組織化膜を形成しながら固-液界面に吸着してアドミセルと呼ばれる分子集合体を形成することが1960年代に、そしてその界面活性剤分子の疎水鎖から構成されるミクロ疎水場に疎水性化合物が取り込まれることが1980年代に見出されていた。通常の界面活性剤ミセルは水中に均一に分散したナノ粒子であるため、水中からの分離回収は容易ではない。一方、アドミセルは固相担体上に固定化されているため、そのミクロ疎水場に目的の疎水性化合物を捕集した後、水中から容易に分離回収できる。研究代表者は微量計測工学の観点から、無機主成分沈殿形成の制御や、界面で形成される界面活性剤集合体を用いる分離濃縮法を研究してきた。

(3) 研究代表者は上記(2)の研究を環境浄化にも展開している。その一環として、アドミセルを多孔質担体にて形成させ、鉄にニッケルを組み合わせた金属粒子を空孔内で合成したところ、パークロロエチレンが効果的にアドミセルに捕集され金属粒子と接触して脱塩素分解された。金属粒子は種々の反応をしばしば促進し、ナノ粒子化による顕著な活性向上も触媒化学の分野ではよく知られている。アドミセル担体の細孔内で粒子合成を制御できれば、自在なナノ粒子設計が期待できる。

(4) また研究代表者は、有機ホスト分子チアカリックスアレーンを金属錯体形成試薬として研究してきた。この分子は特徴的な複核錯体を形成し、複数の金属イオンが1 nm以下の近接した位置に配置される。このような近接配置は天然の金属酵素の触媒サイトによく見られ、この分子をプラットフォームとして金属酵素の触媒サイトを人工的に再現できることを意味する。この着想からセリウム(IV)複核錯体を調製して、リン酸およびカルボン酸エステルの加水分解が促進されること、更にミセル溶液中で活性が増大することを見出している。

(5) 天然酵素の触媒サイトでは金属クラスターが反応促進を担っていることが多い。上記(3)や(4)で期待されるナノ粒子や複核錯体は金属クラスターを提供し、天然酵素の優れた反応促進能を人工的に再現できる可能性がある。これと上記(2)の研究経緯から、アドミセルの物質捕集能と金属クラスターの反応促進能を複合して、物質捕集能を有する人工酵素、即ち分離場としても反応場としても機能する環境浄化材料を創製できるのでは、との着想に至った。

2. 研究の目的

本研究では、バイオ技術を利用した環境浄化方法が抱える諸問題を解決し、些細な条件の変動に左右されず迅速に有害物質を処理できる方法の開発を目的とした。酵素様活性を示す新規有機ホスト無機複合体に汚染物質を水中から分離した後そのまま分解・無害化する、高効率な環境浄化システムの構築を目指した。即ち、界面活性剤と多孔質担体から汚染物質を分離・濃縮するアドミセル捕集媒体を調製し、そこに金属クラスター反応促進ユニットを組み込むことにより、効率的に汚染物質を反応促進ユニットに作用させて分解する仕組みを創ろうとした。

3. 研究の方法

(1) 界面活性剤水溶液に多孔質シリカゲルを分散させてアドミセルを調製した。なお、シリカゲルは弱酸性～アルカリ性の幅広いpH範囲で表面が負に帯電するため(等電点: 約pH 2)、環境水の処理で想定されるpH範囲でカチオン界面活性剤分子を強く吸着し、安定なアドミセルを形成する。これを捕集媒体として使用した。分解反応は金属クラスター反応促進ユニットが担うが、これは細孔内で金属粒子を合成して担持した。即ち、アドミセルを調製した後、金属イオン水溶液に浸漬して還元剤を添加し、シリカゲル細孔内で金属粒子を還元析出させて担持した。また、別な反応促進ユニットとしてチアカリックスアレーンの複核錯体を系外で別に調製しておき、アドミセルを調製した後に静電的に担持した。

(2) 金属粒子を担持させた場合は、上記(1)の通りに作成した環境浄化材料を、クロロベンゼン類を含む試料水に添加した。クロロベンゼン類がアドミセルに捕集され、金属粒子と接触し、脱塩素分解されていくと期待した。これを確認するため、所定時間攪拌した後、試料水から環境浄化材料を回収し、これに有機溶媒を加えてアドミセルからクロロベンゼン類や分解生成物を溶出して高速液体クロマトグラフィーで分析した。試料水も分析した。検出物の種類と濃度の経時変化から分解反応の進行を追跡した。なお、ベンゼンの水素原子が全て塩素原子に置換されたヘキサクロロベンゼンや、5原子が塩素原子に置換され1原子だけが水素原子であるペンタクロロベンゼンは、残留性有機汚染物質に関するストックホルム条約で規制対象物質になっている。これらは有害性が高いのみならず、微生物分解も難しいが、脱塩素分解に伴って毒性が低減

し、微生物分解にも適合し易くなる。一方、チアカリックスアレーン金属錯体を担持させた場合は、対象物質としてフェニトロチオンを取り上げた。これは広範に使用されている有機リン系農薬であり、そのリン酸エステル部位の加水分解により神経毒性が低減する。

(3)本研究で用いたアドミセルの構成要素はカチオン界面活性剤であるが、これは4級アンモニウム塩でもある。適用範囲の拡大を図る発展研究として、より低分子量の4級アンモニウム塩とカルボン酸を混合して共融混合物を調製し、草本系バイオマスを資源化する際に鍵となるセルロースの分解反応を検討した。上記の共融混合物にセルロースおよび反応促進剤を添加し、所定時間加熱した後、5-ヒドロキシメチルフルフラ-ルの生成量を高速液体クロマトグラフィーで求めた。この化合物は、セルロースの加水分解生成物であるグルコースから、フルクトースへの異性化および脱水反応を経て生成する。高エネルギー密度燃料やプラスチックの原料になり得る化合物であり、石油資源の代替物として注目を集めている。

4. 研究成果

(1)クロロベンゼン類は異性体も含めて12種ある。いずれも鉄/ニッケル粒子を担持したアドミセルに速やかに捕集され、その内2種の例外を除き鉄/ニッケル粒子により完全に分解されることは既に確認していた。例外であった2種はヘキサクロロベンゼンと1,2,4,5-テトラクロロベンゼンであり、これらの処理が不完全である点が、本研究で改善すべき要点であった。鉄とニッケルを複合すると、ニッケルは単に局部電池のカソードとして働くのみならず、反応性に富む原子状水素の生成にも寄与する。これがクロロベンゼン類の還元的脱塩素分解に有効であると考えていたが、原子状水素の生成に拘らず、局部電池の電位差が更なる大きくなる金属の組み合わせとして、ニッケルではなく銅と鉄の複合を検討した。シリカゲルの細孔径や界面活性剤の分子構造の影響を系統的に調査して最適化を図った。その結果、鉄/ニッケル粒子ではヘキサクロロベンゼンが未反応のまま25%程度が残存していたところ、鉄/銅粒子では検出されなくなるまでに改善された。ただし、それでも完全な脱塩素化には至らず、主生成物が1,2,4,5-テトラクロロベンゼンや、それから塩素原子が1原子だけ脱離した1,2,4-トリクロロベンゼンに留まっていた。そこで、局部電池の電位差の更なる拡大を図り、銅ではなく銀と鉄の複合を検討した。その結果、塩素原子が6原子全て脱離した生成物が検出される程度にまで分解反応を進行できた。しかし、その生成率は未だ不十分であり、今後の更なる改善が必要である。なお、ニッケルや銅と鉄を複合する際は、塩化物から水溶液を調製し、金属イオンを細孔内に浸透させた後に還元析出させて金属粒子を合成していた。しかし銀と鉄の複合では、細孔内に浸透させる前から難溶性の塩化銀が析出してしまいう問題が生じた。そこで、塩化鉄を避け、硝酸鉄と硝酸銀を用いて金属粒子を合成した。それに伴い、粒子合成に使用する還元剤の濃度を大幅に高くする必要があった。生成する粒子形状にも影響があったと思われる、局部電池の電位差の向上に加え、これも反応促進能を改善できたことの要因として考えられる。一方、チアカリックスアレーン金属錯体を担持させた場合は、セリウム(IV)二核錯体について研究代表者らが既に加水分解促進能を見出しているが、これを上回る促進能は本研究期間では見出せなかった。

(2)上記(1)のクロロベンゼン類の分解は環境水の処理を想定している。即ち、環境水中の残留物の水循環を通じた拡散を阻止することを目指している。金属粒子とアドミセルを複合して用いる際、溶存酸素は金属粒子に酸化被膜を生じさせて還元的脱塩素分解を妨害してしまう。上記(1)では地下水を想定して脱酸素水を用いて試料水を調製していた。しかし、脱酸素していない通常の水を用いると、細孔内に金属粒子を担持しているとはいえ、反応促進能は著しく失活した。界面活性剤の被覆を調節して金属粒子の保護を検討したが、本研究期間では解決できず、今後の課題として残された。一方、環境水には天然由来の有機高分子であるフミン物質も存在する。これも本浄化材料に吸着し、分解対象物質の金属粒子への接触を妨害してしまうが、この問題は界面活性剤の種類や担持量の調節によって解決できた。一方、フミン物質の存在下で人為起源化合物である難分解性ガドリニウム錯体(MRI造影剤)が徐々に分解される挙動を研究代表者らは以前見出していたが、本研究期間ではフミン物質、銅(II)イオン、銅-フミン錯体が共存するモデル系について金属交換反応と配位子交換反応が複雑に関係する反応機構を解明した。

(3)イオン液体はセルロースの分子間水素結合を遮断して良溶媒として働くため、通常は困難なセルロースの均一系解重合処理の反応溶媒として注目されている。しかし、イオン液体は高価であり、バイオマスの資源化等の大規模プロセスには課題が残る。一方、アルキルアンモニウム塩の共融混合物は類似構造をとり、室温付近の融点を示すので、これを安価な反応媒体として研究代表者らは検討している。コリン塩/カルボン酸系共融混合物に反応促進剤としてホウ酸を添加すると、セルロースの加水分解生成物であるグルコースを出発物質にして有機化合物である5-ヒドロキシメチルフルフラ-ルを60%程度の収率で合成できることを既に見出している。そこで本研究では、セルロースからの1段階合成を検討した。グルコースが出発物質である場合、クエン酸二水素コリンとグリコール酸の組み合わせが良好であったが、セルロースを出発物質にした場合は、クエン酸二水素コリンに塩化コリンとシュウ酸を組み合わせると1段階で目的物質である5-ヒドロキシメチルフルフラ-ルの生成を確認できた。長時間反応させると副反応による目的物質の劣化が顕著になったため、本溶融塩とは相分離する有機溶媒を添加して、目的物質の抽出保護を検討した。トリグリムを用いると収率が向上したが、それでも本研究期間では15%程度の収率に留まっており、今後の更なる改善が必要であった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 Hiroaki Matsumiya and Hiroto Tanaka
2. 発表標題 Collection and dechlorination of hexachlorobenzene in water using Cu/Fe bimetal particles supported on admicelles
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 松宮弘明, 井尻俊介, 田中寛人
2. 発表標題 金属粒子担持アドミセルを用いる水中クロロベンゼン類の捕集および脱塩素分解
3. 学会等名 文部科学省「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」《六研連携プロジェクト》第4回公開討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 田中寛人, 松宮弘明
2. 発表標題 Cu/Fe担持アドミセルを用いる水中ヘキサクロロベンゼンの捕集および脱塩素分解
3. 学会等名 第37回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 今井啓介, 松宮弘明
2. 発表標題 コリン溶融塩系溶媒を用いるセルロースからの5-(ヒドロキシメチル)フルフラールの合成
3. 学会等名 第37回溶媒抽出討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松宮弘明, 藤井裕也
2. 発表標題 水中有機塩素化合物のFe/Ni担持アドミセル処理に及ぼすフミン酸の影響
3. 学会等名 文部科学省「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」《六研連携プロジェクト》第3回公開討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroaki Matsumiya and Shunsuke Ijiri
2. 発表標題 Separation of Chlorobenzenes from Water and Their Dechlorination Using an Admicellar Sorbent Impregnated with Fe/Ni-Particles
3. 学会等名 International Conference on Materials and Systems for Sustainability 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 片山優介, 松宮弘明
2. 発表標題 QAE-Sephadexゲル吸着を用いた医療用Gd錯体の環境水中における安定性評価
3. 学会等名 第31回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 松宮弘明, 井尻俊介
2. 発表標題 水中クロロベンゼン類の迅速捕集と分解に向けたFe/Ni担持アドミセルの調製
3. 学会等名 文部科学省「学際・国際的高度人材育成ライフイノベーションマテリアル創製共同研究プロジェクト」《六研連携プロジェクト》第2回公開討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----