

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 29 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2014～2016

課題番号：26340060

研究課題名(和文) 環境保全を指向した新規有機ホスト無機複合体による特異な分離および反応場の創製

研究課題名(英文) Development of unique separation and reaction media with novel host molecule-metal ion complexes for environmental protection

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) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、水中の有害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、これに有害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、パークロロエチレンやクロロベンゼン等の有機塩素化合物を効率的に脱塩素分解できる複合材料を調製できた。一方、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として用いて、セルロースを30%程度の反応率で解重合できた。また、グルコースから有価化合物5-ヒドロキシメチルフルフラールを60%程度の収率で合成できた。いずれも、草本系バイオマスを資源化する際に鍵となる結果である。

研究成果の概要(英文)：The present study was conducted with a view to developing highly efficient environmental purification systems by which the removal and subsequent detoxification of hazardous chemicals can be achieved with novel host molecule-metal ion complexes. As a result, some organohalogenes, e.g., perchloroethylene and chlorobenzenes, were effectively dechlorinated with the prepared materials. On the other hand, quaternary ammonium salts having chemical structures similar to those of surfactants of importance in the above-mentioned materials were applied as reaction media to hydrolyze cellulose and to convert glucose into a platform chemical of valuable materials, i.e., 5-hydroxymethylfurfural. These are key steps in processing plant-origin biomasses. The yields were ca. 30% for the hydrolysis of cellulose and ca. 60% for the conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural.

研究分野：分離化学

キーワード：アDMIセル 界面活性剤 金属ナノ粒子 常温溶融塩 パークロロエチレン クロロベンゼン セルロース 5-ヒドロキシメチルフルフラール

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、その効果はあまり高くない。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) 研究代表者は、硫黄で架橋された新しいタイプの有機ホスト分子「チアカリックスアレーン」の機能開発研究を行ってきた。この分子は架橋硫黄の配位により特徴的な複核錯体を形成し、1 nm 以下の近接した位置に複数の金属イオンを配置できる。そのような配置は天然の加水分解酵素の触媒サイトによく見られるものであり、この分子をプラットフォームとして天然酵素の優れた触媒機能を人工的に再現できることを意味する。この着想から、研究代表者はチアカリックスアレーンのセリウム錯体がリン酸およびカルボン酸エステルの加水分解を触媒すること、更に触媒活性がミセル溶液中で増大することを見出している。

(3) また研究代表者は、チアカリックスアレーンの機能開発研究の一環として、金属イオンの分離分析試薬に利用することを検討してきた。例えば、この分子を固相担体に固定化して、金属イオンの吸着分離材料を開発している。

(4) 一方、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マイ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、そのマイ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いる。

(5) 以上の研究経緯から、「チアカリックス

アレーン、金属イオン、無機固相担体、そして界面活性剤の組み合わせ」により、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、界面活性剤を固相表面に担持して汚染物質を分離・濃縮する捕集媒体を調製し、そこに人工の金属錯体酵素を組み込むことにより、効率的に汚染物質を人工酵素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。分解反応を担う人工酵素にはチアカリックスアレーン金属錯体を用い、これをアドミセルに内包させた。有害物質の例として、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。一方、分解反応の促進に金属ナノ粒子を用い、パークロロエチレンやクロロベンゼン類の脱塩素分解も試みた。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、シリカゲル細孔内に金属ナノ粒子を還元析出させて担持した。

(2) フェニトロチオン、パークロロエチレンやクロロベンゼン類といった対象物質を試料水に添加し、上記(1)の通りに作成した環境浄化材料と接触させた。対象物質がアドミセルに捕集され、チアカリックスアレーン金属錯体や金属ナノ粒子と接触し、分解されると期待した。これを確認するため、有機溶媒を環境浄化材料に加え、溶出液を高速液体クロマトグラフィーで分析して対象物質の分解反応を追跡した。

(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解重合反応を検討した。上記の共融混合物にセルロースおよび触媒を添加し、所定時間加熱した後、水を加えて解重合反応を停止させた。この反応混合物をジニトロサリチル酸法や高速液体クロマトグラフィーで分析し、グルコース等の糖の生成量を求めた。また、グルコースを上記の共融混合物と同様に処理し、5-(ヒドロキシメチル)フルフラールの生成量を高速液体クロマトグラフィーで求めた。この化合物は液体燃料やプラスチックの原料になり得るもので、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) チアカリックスアレーンのセリウム(IV)二核錯体はフェニトロチオンの加水分解を促進したが、これは既に研究代表者らにより確認されており、これを上回る触媒能は本研究期間では見出せなかった。なお、この触媒能はエステル加水分解に対して発揮され、効果も限定的であった。そこで適用範囲の拡大を図るため、チアカリックスアレーン金属錯体の代替に金属ナノ粒子をアドミセルに担持し、パークロロエチレンを例に還元的脱塩素分解による無害化を検討した。パークロロエチレンは深刻な土壤汚染を引き起こしており、これは地下水を媒介として拡散する。そこで、地下水中のパークロロエチレンの処理を想定して検討を進めた。なお、有機塩素化合物の還元的脱塩素分解は金属鉄により進行するが、鉄とニッケルを複合して局部電池を構成すると分解が促進される。この促進効果を期待して、鉄/ニッケル粒子をアドミセルと共にシリカゲル細孔内に担持した。シリカゲルの細孔径や界面活性剤の分子構造を系統的に変化させ、鉄/ニッケル粒子形成に対するプレート効果やパークロロエチレンのアドミセルへの分配挙動を検討して最適化を図った。その結果、20 mg/L のパークロロエチレンを数分で、50 mg/L のパークロロエチレンを6時間でほぼ完全に分解できた。

(2) 地下水など環境水には種々の物質が含まれる。本浄化材料によるパークロロエチレンの処理に共存物が及ぼす影響を検討するため、フミン物質に着目した。これは天然由来の有機高分子であり、土壌や環境水には普遍的に存在している。フミン物質の例としてフミン酸を取り上げ、これをパークロロエチレンと共に試料水に添加したところ、フミン酸はパークロロエチレンの捕集には影響を及ぼさなかったか、分解を阻害した。これは、本浄化材料にフミン酸が吸着し、反応表面である鉄/ニッケル粒子表面へのパークロロエチレンの接触が阻害されたためと考えられる。この問題は、界面活性剤の種類および担

持量を調節してフミン酸の吸着を抑制することにより解決した。一方、溶存酸素による鉄/ニッケル粒子表面の酸化皮膜生成は深刻な問題であり、これによる分解能の失活は今後解決すべき課題として残された。なお、フミン酸の影響を検討する過程で、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)がフミン酸の共存下で徐々に分解される挙動が確認された。

(3) パークロロエチレンとは別の有機塩素化合物として、クロロベンゼン類の還元的脱塩素分解も検討した。塩素を2~6個有するクロロベンゼン類は11種あるが、いずれもアドミセルに速やかに捕集され、その内2種の例外(ヘキサクロロベンゼンおよび1,2,4,5-テトラクロロベンゼン)を除き鉄/ニッケル粒子により完全に分解された。シリカゲルの細孔径や界面活性剤の分子構造を系統的に変化させて検討したところ、捕集および分解の挙動はパークロロエチレンと同様の傾向を示し、機構も同様であると推察される。なお、ヘキサクロロベンゼンおよび1,2,4,5-テトラクロロベンゼンの処理が不完全である点は、本研究期間では解決できず、今後の課題として残された。

(4) 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反応の反応溶媒として検討されている。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検討した。その結果、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したところ、30%程度ではあるがセルロースを解重合できた。また、グルコースを同様に処理したところ、有機化合物である5-(ヒドロキシメチル)フルフラールを60%程度の収率で合成できた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計1件)

Hiroaki Matsumiya and Takeyoshi Hara, "Conversion of glucose into 5-hydroxymethylfurfural with boric acid in molten mixtures of choline salts and carboxylic acids", *Biomass and Bioenergy*, vol. 72, pp. 227-232 (2015). DOI: 10.1016/j.biombioe.2014.11.001. 査読有

[学会発表](計10件)

松宮弘明, 赤星祐樹, 井尻俊介, "金属粒子複合アドミセルを用いる有機塩素化合

物の水中からの分離と脱塩素分解”, 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1回公開討論会, 名古屋大学東山キャンパス(名古屋市), 2017年3月30日.

松宮弘明, “極微量成分分析のための分離濃縮技術”, 招待依頼講演, 日本鉄鋼協会生産技術部門第30回分析技術部会大会併設講演会「若手分析技術者のための講演会」, しあわせ村健康ふれあい交流館(東海市), 2016年11月9日.

松宮弘明, “固液界面で界面活性剤集合体が媒介する難分解物質の捕集と分解”, 招待依頼講演, 第76回分析化学討論会, 岐阜薬科大学・岐阜大学(岐阜), 2016年5月28日-29日.

Hiroaki Matsumiya and Takeyoshi Hara, “Choline-based molten salts for the conversion of sugars into 5-hydroxymethylfurfural”, International Symposium on EcoTopia Science 2015, Nagoya University (Nagoya, Japan), November 27-29, 2015.

Hiroaki Matsumiya and Yuki Akahoshi, “An admicellar sorbent impregnated with Fe/Ni-particles for the degradation of perchloroethylene”, International Symposium on EcoTopia Science 2015, Nagoya University (Nagoya, Japan), November 27-29, 2015.

松宮弘明, “分子凝集体による微量成分の分離濃縮”, 招待依頼講演, 第46回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 三重大学工学部(津)2015年11月7日-8日. 今井快介, 松宮弘明, “コリン溶融塩系溶媒中におけるセルロースの加水分解挙動”, 2015年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 金沢工業大学扇が丘キャンパス(野々市), 2015年10月23日-24日.

井尻俊介, 松宮弘明, “Fe/Ni 担持アDMIセルを用いる水中クロロベンゼン類の捕集と還元的脱塩素分解”, 2015年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 金沢工業大学扇が丘キャンパス(野々市), 2015年10月23日-24日.

吉田圭吾, 松宮弘明, “フミン酸共存下における極微量医療用ガドリニウム錯体の解離挙動”, 2015年日本イオン交換学会・日本溶媒抽出学会連合年会, 金沢工業大学扇が丘キャンパス(野々市), 2015年10月23日-24日.

赤星祐樹, 松宮弘明, “Fe/Ni 担持アDMIセルを用いる水中テトラクロロエチレンの捕集・分解に及ぼす界面活性剤の影響”, 第45回中部化学関係学協会支部連合秋季大会, 中部大学春日井キャンパス(春日井), 2014年11月29日-30日.

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

()

研究者番号:

(3) 連携研究者

()

研究者番号:

(4) 研究協力者

()