

令和 2 年 6 月 11 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05945

研究課題名(和文) 低分子ゲル化剤を用いたハロゲン化有機溶剤の濃縮と回収剤への応用

研究課題名(英文) Concentration and recovery of halogenated organic solvent using low molecular weight gelators

研究代表者

伊藤 和明 (Ito, Kazuaki)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：80250950

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：アルキル鎖を導入した没食子酸誘導体と糖部位とをアミド基で連結した化合物は、ハロゲン化有機溶媒に対して極めて高いゲル化能を示すことを明らかにした。また、このゲル化剤は、いくつかの2成分系混合溶媒において、ゲル相へハロゲン化有機溶媒を濃縮することができた。化合物のゲル化挙動は、Hansen溶解度パラメータを用いて解釈することができ、ゲル化剤間の分子間水素結合が主な推進力であることが明らかとなった。また、ゲル構造についての機器分析から、ゲル形成におけるゲル化剤間の水素結合の重要性の構築におけるが支持された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

低分子ゲル化剤のゲル化と溶媒との関係は不明な部分も多く、その関係性の解明は重要な課題である。本研究で用いたゲル化剤では、ゲル化挙動の解釈としてHansen溶解度パラメータの利用が極めて有効であることを明らかにした。ゲル化剤分子構造の最適化により、多くの産業分野で利用されているハロゲン化有機溶媒に対して高いゲル化能を示す低分子ゲル化剤を開発した。これらのゲル化剤を用いたハロゲン化有機溶剤の流出防止剤や濃縮・回収剤への応用の可能性を示すことができた。

研究成果の概要(英文)：The glucose-based gelators which connected glucose and gallic acid bearing long alkyl chains through amide groups were synthesized. The gelators showed good gelation ability toward halogenated organic solvents, and were able to concentrate the halogenated organic solvent to the gel phase in some binary mixed solvents. Their gelation properties were analyzed by using Hansen solubility parameters (HSP) and we found that intramolecular hydrogen bonding between gelators play an important role in the gel formation toward halogenated organic solvents. The self-assembly behavior of the gelators was also investigated by FT-IR, NMR, XRD, and SEM. These studies revealed that the intermolecular hydrogen bonding between the gelator molecules were the main driving forces for the formation of the gel.

研究分野：環境リサイクル

キーワード：低分子ゲル化剤 ハロゲン化有機溶媒 糖誘導体

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

化学工業で大量に使用・消費されている有機溶剤のうち、特にハロゲン化有機溶剤は優れた有機溶剤であるため、医薬品原料、有機電子材料、塗料など様々な産業で使用されている。しかしながら、ハロゲン化有機溶剤は、第1種有機溶剤に指定されており、その中毒性や肝機能障害、がん原性などの点から特にその取扱いには注意が必要である。一般にハロゲン化溶媒は燃焼処理により廃棄されるが、河川等に流出した際は、化学的な手法として重亜硫酸ナトリウムを用いた分解除去法のほかに、物理的吸着を利用した活性炭やゼオライト吸着法、さらには高エネルギー電磁波照射法、プラズマ励起状態や臨界状態を利用した分解除去方法などが知られている。これらの方法は、例えば重亜硫酸ナトリウムを用いた場合、処理に伴い腐食性の硫酸イオンの残留、分解に伴う TOC の残留、pH 調整の必要などが伴う。また、他の方法に置いても複雑な設備や機器の必要性や高度な分解条件の設定・維持管理の必要性があり、より低コストかつ簡便であるハロゲン化有機化合物の分離・回収法の開発が望まれている。

一方、オルガノゲル化剤は、溶媒に対して比較的少量の添加でゲル化すること、ゲル形成後は分離・回収が容易であることなどから、タンカーでの原油流出事故や有機溶媒貯蔵庫からの流出の際の凝固剤として利用されている。特に、低分子ゲル化剤では、ゲル化対象の溶媒に対して精密に分子設計できることから、特定の溶媒に対する選択的なゲル化剤の開発が可能であることなどの特徴を持っている。先にも多方面でハロゲン化有機溶媒が使用されていることは述べたが、最近発展が著しい有機エレクトロニクス分野においても、機能性有機電子材料の分子構造は、芳香環が多数縮環した構造であるため、一般的な有機溶媒に対する溶解性は極めて低い。そのため優れた溶解性を示すハロゲン化有機溶剤が多用されている。また、合成された有機電子材料の加工プロセスにおいても、スピンコートやインクジェット法では、電子材料を溶解する必要があるため、優れた溶剤としてハロゲン化有機溶剤は多用されているのが現状である。そのため廃液からハロゲン化有機溶剤を簡便かつ安価に分離・回収できる低分子ゲル化剤の開発は、廃棄物量を大幅に低減できることが可能と考えられ、資源、エネルギーの有効利用や環境保全に加え、製品製造におけるコスト面からも競争力の高い技術の確立にもつながるため、産業界への寄与も大きいものと期待される。

2. 研究の目的

本研究は、長鎖アルキル基をもつ没食子酸と糖とをジメチレンで連結した化合物(1)が、殆どの有機溶媒とはゲルを形成しないのに対して、ハロゲン化有機溶媒に対して選択的にゲルを形成するという知見をもとに(図 1)、ゲル化剤の分子構造の最適化として、脂溶性部分の増大、架橋アミド基の増加、極性部位としての糖部分の増大が、ゲル化能にどのような影響を与えるかを明らかにする。また、得られたゲル化挙動を Hansen 溶解度パラメータを用いた解釈により、より最適なゲル化剤構造へと導く手法を確立することを目的とする。

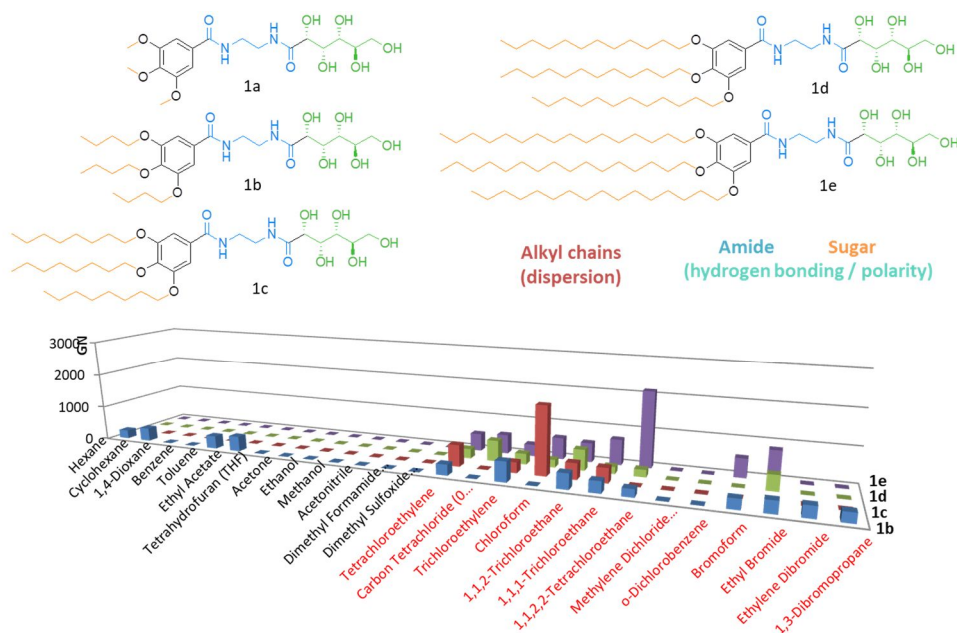


図1. 低分子ゲル化剤(1)の構造と有機溶媒に対するゲル化能

具体的には、先に開発した低分子ゲル化剤(1)は、種々のハロゲン化溶剤に対する臨界ゲル化濃度[g/L]（溶剤 1L あたりのゲル化に必要なゲル化剤の最少量）が約 1.0 g/L であるため、分子構造の最適化によりゲル化能の向上を目指す。また、混合溶媒からのハロゲン化溶剤の分離・回収では、一般的な汎用性の非ハロゲン系有機溶媒とハロゲン化有機溶媒との混合有機溶媒系において、二相分離（ゲル相と液相）を起こしハロゲン化溶剤をゲルとして濃縮し、回収できるゲル化剤を開発し、構造と分離可能な溶媒系を明らかにし、その分離機構の明確化を行うことを目的とする。

3. 研究の方法

最適なゲル化剤の分子構造の設計・合成として、低分子ゲル化剤(1)を用いて得られた知見を基に、リンカーの効果(2)、糖部位の効果(3)、脂溶性部分の増大(4)について類縁体(図 2)を合成し、そのゲル機能について臨界ゲル化濃度から評価し最適構造を明らかにする。

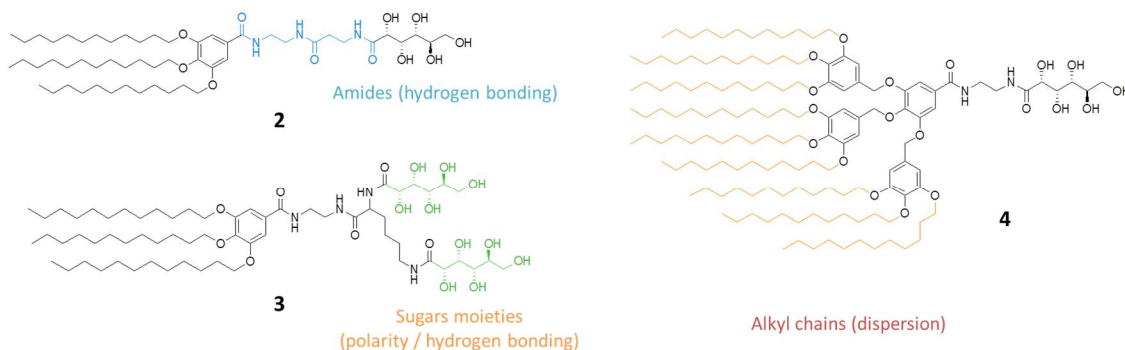


図 2. 新規な低分子ゲル化剤(2-4)

初めに、単一溶媒系のゲル化能を評価し、ゲル化剤と溶媒との関係性について明らかにする。次に、ハロゲン化有機溶媒を含む 2 成分系混合溶媒のゲル化について、ゲル化のスクリーニングを行い、ゲル化剤の構造とゲル化能との相関関係を解明する。

ゲル化挙動およびゲル構造に関する知見を得るために、分子間相互作用について(NMR, IR), ゲルの会合体構造(CD, SEM)について検討する。また、ゲル化溶媒及び非ゲル化溶媒の溶媒パラメータ(Hansen) や、臨界ゲル化濃度との関係等より溶媒効果について考察する。

4. 研究成果

新規ゲル化能(2-4)の合成は、既存の方法やその改良法により達成した。化合物(2-4)のゲル化能について、汎用性有機溶媒を用い検討した結果について、Hansen 溶媒パラメータを用いた Teas plot にまとめて示す(図 3)。

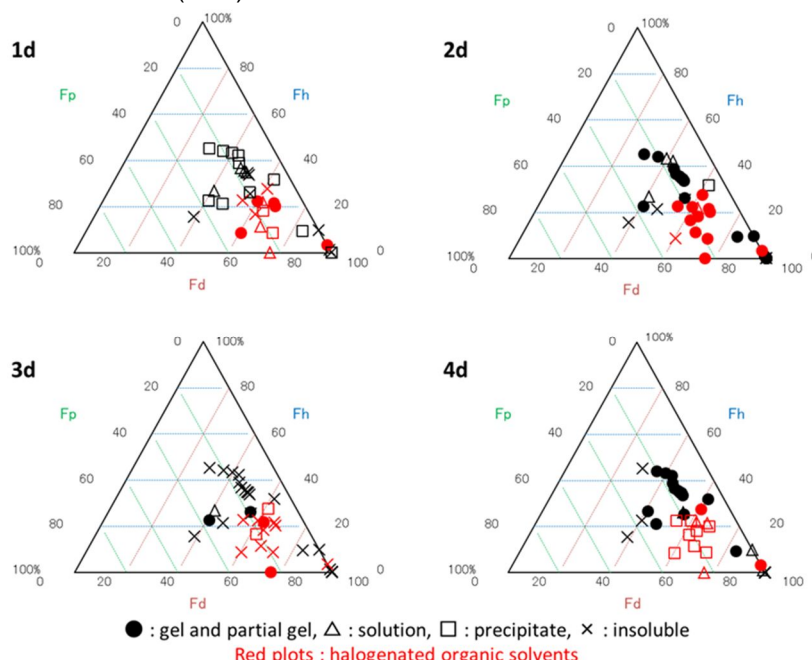


図 3. ゲル化剤(2-4)のゲル化試験の結果の Teas Plot

架橋部分にアミド基を複数導入した化合物(2)では、ハロゲン化有機溶媒群を含む試験したほとんどの溶媒でゲルを形成し、化合物(1)に比べ、ゲル化領域の大幅な拡大が示された。一方、糖部分を増大した化合物(3)では、いくつかの限られた溶媒に対してゲルを形成し、脂溶性部分を増大した化合物(4)では、ハロゲン化溶媒に対するゲル化能が低下する一方で、アルコール類に対してのゲル化能が向上する結果が得られた。ハロゲン化溶媒とのゲル化について、臨界ゲル化濃度から算出したゲル化剤 1 分子当たりの溶媒保持数(GN: gelation number)を用いて各ゲル化剤のゲル化能を表すと図 4 の結果を得た。

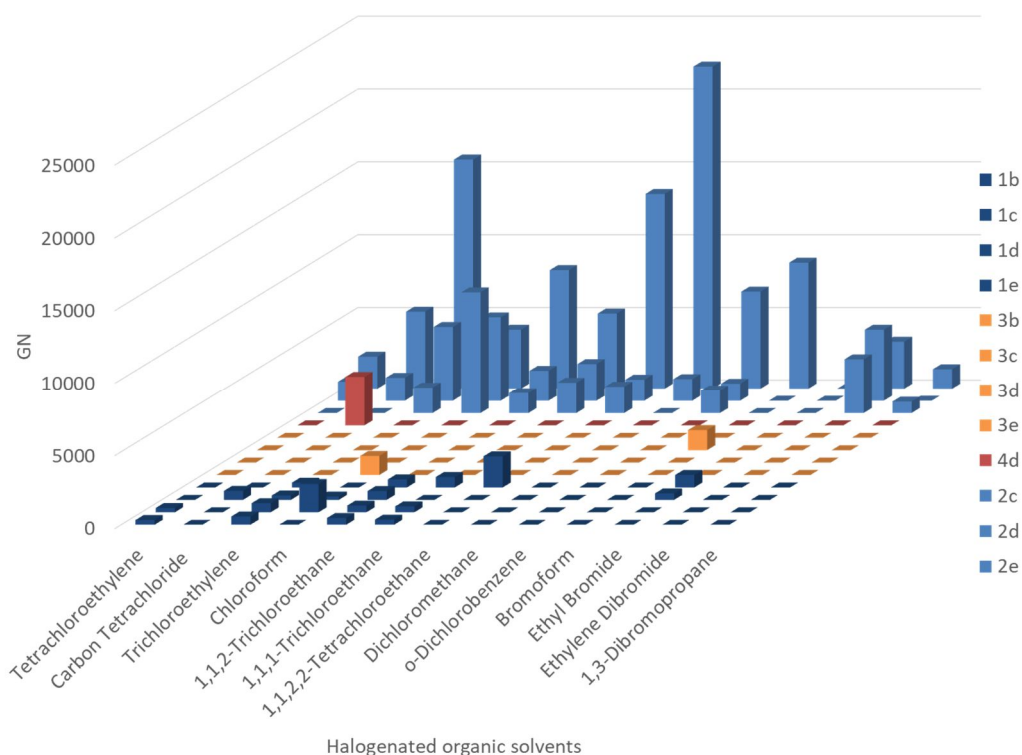


図 4. ゲル化剤(1-4)のハロゲン化有機溶媒に対する GN 値

ハロゲン化有機溶媒に対するゲル化能を比較すると、化合物(1)では溶媒保持数は 2200 以下であるのに対し、化合物(2)では導入したアルキル基の長さの影響はあるものの、10000 を超えるものも多くみられ、ゲル化能の大幅な向上及び、臨界ゲル化濃度の改善が認められた。具体的には、化合物(1d)と(2d)の比較では、クロロホルムに対する臨界ゲル化濃度は、4.5 mg/ml から 1.2 mg/ml へとおよそ 4 倍の能力の向上が認められ、トリクロロエチレンでは、11 mg/ml が 0.8 mg/ml へと 14 倍程度の改善が認められた。また、従来のゲル化剤ではゲル化が困難であったジクロロメタンや o-ジクロロベンゼンに対しても臨界ゲル化濃度 0.8 mg/ml と極めて良好な結果を得ることができた。一方、化合物(3,4)ではいずれも 3500 以下であり、ハロゲン化有機溶媒に対するゲル化能の向上には、リンカー部位への水素結合導入が大きく寄与していると推測できる。

この機能性改善の起源を明らかにするため、温度可変および濃度可変の ¹H-NMR および IR, CD スペクトル測定を行い、分子間水素結合形成がゲル可能改善に大きく寄与していることが明らかとなった。さらに、Hansen 溶解度パラメータ(HSP)を用いた解釈においても、ゲル化試験の結果を基にゲル化剤の Hansen 球を求め、その中心位置から各溶媒の HSP 値との差分よりゲル形成の推進力を推測すると、ゲル化試験および機器分析から得られた結果と同様に、ゲル化剤間の分子間水素結合が極めて重要な役割を演じていることが示された(図 5)。その水素結合の寄与の程度について、化合物(1)と(2)で比較すると、化合物(2)の方が明らかに水素結合の寄与が大きく働いていることが示された。水素結合のような異方的な分子間相互作用の導入は、自己集合過程において有効であることが知られており、化合物(2)のリンカーへのアミド基の複数の導入がゲル化能向上に寄与したものと推測できる。

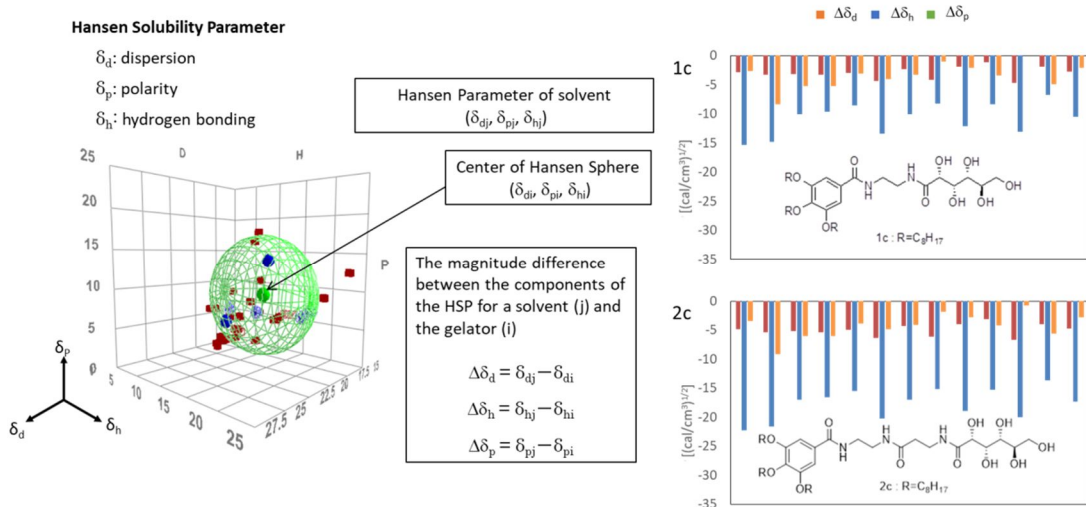


図5 . ゲル化剤(1,2)の Hansen 球の中心位置と各ハロゲン化有機溶媒の HSP 値との差

次に、多成分ゲル化剤のゲル化能について、ゲル化剤 (2c+2d), (2d+2e), (2c+2e), (2c+2d+2e) の 4 つの混合系ゲル化剤におけるゲル化能を検討した。混合系では、それぞれの単成分ゲル化剤がゲル化する溶媒についてゲルを形成する一方で、臨界ゲル化濃度は、ほとんどの溶媒で低下したことから、ゲル化における汎用性は拡大する一方で、各溶媒に対するゲル化能の低下を引き起こした。

次に、ゲル化剤(2-4)を用い、ハロゲン化溶媒と非ハロゲン化溶媒の混合溶媒系について検討した。その結果、化合物 (2e)を用い、混合溶媒としてトリクロロエチレン/アセトニトリル混合溶媒 (体積比 1:1) において、ゲル相と溶液相に分離し、ゲル相へのハロゲン化溶媒の濃縮(6%程度)が観察された(図6)。また、化合物 (3) では、プロモホルム/エタノール混合溶媒 (体積比 1:1) において、ゲル相へプロモホルムが 8%濃縮されることが分かった。



図6. 化合物(2e)を用いたトリクロロエチレン/アセトニトリル混合溶媒のゲル化によるトリクロロエチレンのゲル相への濃縮

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 0件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

| | |
|---|-----------------------|
| 1. 著者名 安藤倫朗, 岡田拓矢, 井上隆典, 伊藤和明 | 4. 巻 17 |
| 2. 論文標題 低分子ゲルのゲル化挙動と溶媒効果 | 5. 発行年 2017年 |
| 3. 雑誌名 オレオサイエン | 6. 最初と最後の頁 615-622 |
| 掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.5650/oleoscience.17.615 | 査読の有無 無 |
| オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難 | 国際共著 - |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

| |
|--|
| 1. 発表者名 笹岡雄大, 伊藤和明 |
| 2. 発表標題 Gelation of halogenated solvents using sugar based gelators |
| 3. 学会等名 化学系学協会東北地方大会 (山形) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 進藤康平, 伊藤和明 |
| 2. 発表標題 Gelation behavior of gallic acid derivatives with long alkyl chains and hydrogen bond moieties |
| 3. 学会等名 化学系学協会東北大会 (山形) |
| 4. 発表年 2019年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 野村駿一, 佐藤一樹, 熊田悠, 軽部信幸, 伊藤和明 |
| 2. 発表標題 Gelation behaviors of 6-monosubstituted α -cyclodextrin derivatives |
| 3. 学会等名 日本化学会第100春季年会 (千葉) |
| 4. 発表年 2020年 |

| |
|---|
| 1. 発表者名 笹川雄生, 伊藤和明 |
| 2. 発表標題 長鎖アルキル基を有する糖誘導体を用いたハロゲン化有機溶媒のゲル化 |
| 3. 学会等名 日本化学会第99春季年会(神戸) |
| 4. 発表年 2019年 |

〔図書〕 計2件

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 田島瑛, 秋山結香, 安藤倫朗, 伊藤和明 | 4. 発行年 2018年 |
| 2. 出版社 (株)技術情報協会 | 5. 総ページ数 330-339 |
| 3. 書名 「第6章 刺激応答性ゲルを作成するには 第5節 熱応答発光性低分子ゲルの開発」 ゲル化・増粘剤の使い方、選び方 事例集 | |

| | |
|--|---------------------|
| 1. 著者名 田島瑛, 安藤倫朗, 伊藤和明 | 4. 発行年 2018年 |
| 2. 出版社 株式会社 エヌ・ティー・エス | 5. 総ページ数 457-465 |
| 3. 書名 「第2編 応用編 第1章 温度応答性 第18節 熱応答性発光性ゲル」 刺激応用性高分子ハンドブック | |

〔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 |
|---------------------------|-----------------------|----|
| | | |