

令和元年5月31日現在

機関番号：11301

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2014～2018

課題番号：26281036

研究課題名(和文) 有機修飾無機層間化合物による非イオン性有機化合物の選択的認識・捕捉機能の開拓

研究課題名(英文) Development of property of selective recognition and uptake for nonionic organic compounds by organic-modified inorganic layered compounds

研究代表者

亀田 知人 (Kameda, Tomohito)

東北大学・工学研究科・准教授

研究者番号：60333895

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 12,200,000円

研究成果の概要(和文)：芳香族スルホン酸をインターカレートしたMg-Al系層状複水酸化物(Mg-Al LDH)は、芳香族有機化合物に対して - 相互作用による選択的捕捉能を有し、その捕捉は層間に存在する芳香族スルホン酸や捕捉対象物質の有する芳香環の電子状態に影響を受ける。
芳香環を有する有機カチオンをインターカレートした有機修飾モンモリロナイト(MMT)は、芳香環電子密度の大きい芳香族化合物に対して - 相互作用による選択的捕捉能を有し、MMT層間内の立体障害が吸着エネルギーに影響を与えることが分かった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

有機修飾LDH、有機修飾MMTによる非イオン性有機化合物の選択的認識・捕捉は、活性炭等では実現できないため、非常に斬新なアイデアである。この研究の進展により、高選択性・高感度な非イオン性有機化合物のセンシング・捕捉材料の開発が期待できる。

排水処理という従来の方法ではなく、化学工場や製紙工場、食品工場等の排水中からの有価な非イオン性有機化合物の回収という新規な方法を提案することができる。

研究成果の概要(英文)： Layered double hydroxides (LDHs) intercalated with aromatic anions are able to selectively take up non-ionic aromatics from aqueous solutions. This is attributed to the extent of aromatic interactions between the aromatic rings of the intercalated aromatics and the aromatics in the aqueous solutions with different electronic density, i.e., the different adsorption of the various aromatics is probably caused by differences in the extent of the - stacking interactions.

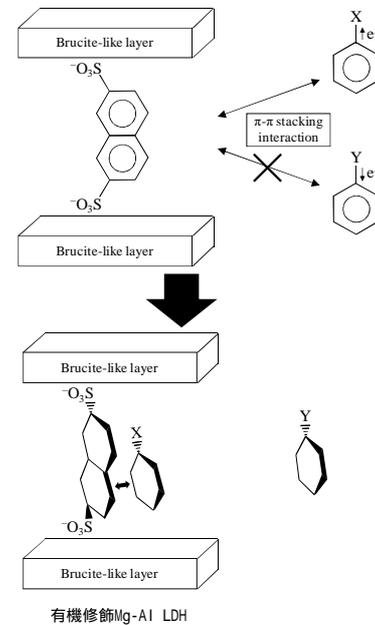
研究分野：環境化学

キーワード：層状複水酸化物 モンモリロナイト 有機修飾 非イオン性有機化合物 捕捉 芳香環相互作用

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

従来、層状複水酸化物(LDH)は有機アニオンを含有する排水を処理するための吸着剤として研究されている。例えば、LDH によるテレフタル酸イオン、アニオン性界面活性剤、アニオン性染料の捕捉が検討されている。LDHが様々なアニオンをその層間にインターカレートできることに着目すると、LDH の層間に官能基を有する有機アニオンをインターカレートすることによって、無機-有機複合材料を合成することができる。有機アニオンで層間を修飾されたLDHは、その官能基の機能によって、水溶液から非イオン性有機化合物を捕捉することが期待できる。例えば申請者は、ドデシル硫酸型Mg-Al LDHが、疎水性相互作用により、水溶液から環状構造を有する難分解性有害有機物質であるビスフェノール A を捕捉することを明らかにした(T.Kameda, et al., *J. Alloys Comp.*, **402**, 46-52(2005))。一旦捕捉したビスフェノール A は有機溶媒であるエタノールを用いて剥離して回収することができ、処理後も Mg-Al LDH の捕捉能



有機修飾Mg-Al LDH
Fig.1 - スタッキング相互作用を利用した芳香族有機化合物の選択的捕捉

が維持され、繰り返し使用できることがわかった。また申請者は、科学研究費補助金若手研究(A) (課題番号:18681010、研究期間:平成18~20年度、研究課題:「層間有機修飾無機化合物を用いた水系の新規汚染防御技術」)の助成により、環状構造を有するナフタレンスルホン酸イオンで層間を修飾したLDHが、芳香環同士の会合により、水溶液から環状構造を有するビスフェノール A を捕捉することを明らかにした(T.Kameda, et al., *Mater. Trans.*, **47**,923-930(2006); **48**,2225-2229(2007))。一方、処理という観点でなく、化学工場や製紙工場、食品工場等の排水中からの有価な非イオン性有機化合物の回収という観点に立つと、有機修飾無機層間化合物に捕捉選択性を持たせることが非常に重要になる。そこで申請者は、Fig.1 に示すイメージのように、電子密度の高い芳香環を有する有機アニオンを層間にインターカレートしたLDHが、 π - π スタッキング相互作用により、水溶液から電子密度の低い芳香環を有する非イオン性有機化合物を選択的に認識し、捕捉することを、着想した。さらには、汎用性の高いモンモリロナイト(MMT)の層間を有機カチオンで修飾して、水溶液中の非イオン性有機化合物に対する選択的認識機能、捕捉機能を開拓する。有機修飾LDH、有機修飾MMTによる非イオン性有機化合物の選択的認識・捕捉は、活性炭等では実現できないため、非常に斬新なアイデアである。この研究の進展により、高選択性・高感度な非イオン性有機化合物のセンシング・捕捉材料の開発が期待できる。

2. 研究の目的

本研究では、アニオン交換能を有するLDHやカチオン交換能を有するMMTの無機層間化合物をホストとし、有機物イオンをゲストとして、無機-有機複合材料(有機修飾LDH、有機修飾MMT)を創製し、その材料の層間を選択的分子認識場として利用することを目的とする。具体的には、水溶液中の非イオン性有機化合物群の中から、目的の有機化合物を選択的に認識(センシング)して捕捉し、さらには少量の溶媒に回収して濃縮することができる先端技術を開発するための基礎研究を行う。この技術は、高度に制御された層間の有機物イオンと水溶液中の非イオン性有機化合物の間で生じる芳香環同士の会合や π - π スタッキング相互作用、直鎖アルキル同士の疎水性相互作用や無極性相互作用を利用することにより実現する。

3. 研究の方法

(1)LDH

芳香族スルホン酸をインターカレートした Mg-Al LDH の合成

窒素雰囲気下、30°Cに保持しつつ 300rpm で攪拌した 2,7-ナフタレンジスルホン酸(NDS)溶液 250ml に、Mg/Al モル比 3.0 の 0.375 M Mg(NO₃)₂-0.125M Al(NO₃)₃ 混合溶液 250ml を 10ml/min で滴下した。溶液の pH は 0.5M NaOH の滴下により、10.5 に保持した。滴下終了後の攪拌を 1 時間継続した後、ろ過、洗浄により得られた生成物を減圧乾燥し、XRD、ICP-AES、HPLC により分析した。ここで NDS 溶液は、(1)式に従った化学量論量の 0.5~3.0 倍モルの NDS²⁻ を含んでいる。以降、各生成物を NDS_R で表す。ここでの R は(合成時に使用したアニオンのモル数)/((1)式に従った化学量論量のモル数)である。



生成物による水溶液中の芳香族有機化合物の捕捉

捕捉対象とする芳香族有機化合物として、1,3-ジニトロベンゼン(DNB)、ニトロベンゼン(NB)、ベンズアルデヒド(BA)、アニソール(AS)、N,N-ジメチルアニリン(DMA)、1,3-ジメトキシベンゼン(DMB)を用いた。各捕捉対象物質を単一で含む 0.5mM 溶液(単一溶液)、または各捕捉対象物質の濃度が 0.5mM になるように混合した溶液(混合溶液)20ml に、(Mg-Al LDH 中の NDS²⁻ のモル数)/(溶液中の各捕捉対象物質のモル数) = 50 で NDS_R を投入した。また、NDS_R と同様に、ベンゼンスルホン酸(BS)溶液(R=0.65)及びベンゼンジスルホン酸(BDS)溶液(R=1.0)を用いて合成した BS_{0.65}、BDS_{1.0}も、0.5mM DNB 溶液に投入した。投入後、20°Cで 120 分間振とうし、振とう後の懸濁液を濾過した後、ろ液を HPLC を用いて分析した。

(2)MMT

有機カチオンをインターカレートした有機修飾 MMT の合成

60°Cに保持しつつ 150rpm で攪拌した 0.05M のテトラフェニルホスホニウム(TPP)、アミルトリフェニルホスホニウム(AmylTPP)、メチルトリフェニルホスホニウム(MTPP)、ベンジルトリフェニルホスホニウム(BTPP)、アセトニルトリフェニルホスホニウム(ATPP)溶液 200ml 中に、MMT を 17.4 g [0.1M に対して有機カチオン/MMT のカチオン交換容量(CEC)モル比 1.0 当量]添加した。2 時間反応後、濾過、洗浄により得られた生成物を減圧乾燥し、固体を XRD、濾液を HPLC により分析した。

生成物による水溶液中の芳香族有機化合物の捕捉

捕捉対象とする芳香族有機化合物として、1,3-ジニトロベンゼン(DNB)、1,3-ジメトキシベンゼン(DMB)を用いた。また、芳香環の電子密度は、DMB > DNB の順に大きい。捕捉対象物質を単一で含む 0.1 mM 溶液 20ml に、(各有機修飾 MMT のモル数)/(溶液中の各捕捉対象物質のモル数) = 50 となるよう有機修飾 MMT を投入した。20°Cで 4 時間振とうし、固液分離した後、ろ液を HPLC により分析した。

4. 研究成果

(1)LDH

芳香族スルホン酸をインターカレートした Mg-Al LDH の合成

X 線回折図より、生成物は全て LDH 構造を有する Hydrotacite に帰属され、CO₃ 型 Mg-Al LDH よりも大きな d 値を示す基本層間隔のピークが現れた。生成物には NDS が含まれ、Mg/Al モル比が発成溶液に近いことから、生成物は層間に NDS²⁻ をインターカレートした Mg-Al LDH であることが分かる。NDS_R の基本層間隔の d 値から Mg-Al LDH のブルーサイト層の厚さ(4.8Å)を引いて得られる NDS_R の層間隔は 4.3 ~ 6.1Å であった。NDS²⁻ の分子径が約 9.5Å であることから、Mg-Al LDH 層間において NDS²⁻ はブルーサイト層に対して 25 ~ 40°程度傾斜した状態でインターカレートしたと考えられる。

生成物による水溶液中の芳香族有機化合物の捕捉

単一溶液の場合、CO₃型 Mg-Al LDH では芳香族有機化合物をほとんど捕捉できなかったが、NDS_Rでは捕捉することができた。NDS_Rによる捕捉は、層間に存在する NDS²⁻と捕捉対象物質との間の相互作用によるものであると考えられる。捕捉率は、DMB < DMA、AS < BA < NB < DNB の順で大きくなった。一方、捕捉対象物質の芳香環の電子密度は、芳香環の有する官能基の影響によって DMB > DMA > AS > BA > NB > DNB の順で低くなることから、NDS_Rは電子密度が小さい芳香環を有する捕捉対象物質に対して、より大きな捕捉率を示した。以上のことから、NDS_Rは水溶液中の芳香族有機化合物を選択的に捕捉できることがわかった。これは、Mg-Al LDH 層間に存在する NDS²⁻の電子密度の大きい芳香環と、芳香族有機化合物の電子密度の小さい芳香環との間に、 π 電子の重なり合いによって生じる π - π 相互作用が強く働いたためであると考えられる。

混合溶液の場合、NDS_{2.0}による捕捉率は単一溶液の場合と同様に DMB < AS < BA < NB < DNB の順で大きくなった。混合溶液の場合においても、捕捉対象物質の芳香環の電子状態に依存した、選択的な捕捉が可能であることが示された。

Mg-Al LDH 層間に存在する芳香族スルホン酸アニオンの有する芳香環の電子状態が芳香族有機化合物の捕捉に与える影響について検討した結果、DNB 捕捉率は NDS_{0.5} > BS_{0.65} > BDS_{1.0} の順で高くなった。それぞれの芳香族スルホン酸アニオンの芳香環の電子密度は、有するスルホ基の数から NDS、BS > BDS の順で小さくなり、芳香族性の強さを示す指標となる π 電子による共鳴安定化エネルギーは、ナフタレンで 255kJ/mol、ベンゼンでは 151kJ/mol となる。よって、電子密度が高く、 π 電子による共鳴安定化エネルギーの大きい芳香族スルホン酸アニオンをインターカレートした Mg-Al LDH ほど DNB の捕捉率が高くなるということがわかった。

芳香族スルホン酸をインターカレートした Mg-Al LDH は芳香族有機化合物に対して π - π 相互作用による選択的捕捉能を有し、その捕捉は層間に存在する芳香族スルホン酸や捕捉対象物質の有する芳香環の電子状態に影響を受ける。

(2) MMT

有機カチオンをインターカレートした有機修飾 MMT の合成

X線回折図より、MMTの層間隙は3.3Åであった。一方、TPP型、AmylTPP型、MTPP型、BTPP型、ATPP型の層間隙は9.2、7.7、6.2、8.0、7.9Åであった。各物質で層間隙が増加したことより、層間への有機カチオンのインターカレートが示唆された。また、HPLC分析の結果、CECに対して、各々50%の有機カチオンを含有していた。以上の結果から、各合成において有機修飾 MMT が生成したと言える。以後、生成物をそれぞれ TPP50-MMT、AmylTPP50-MMT、MTPP50-MMT、BTPP50-MMT、ATPP50-MMT とする。

生成物による水溶液中の芳香族有機化合物の捕捉

いずれの有機修飾 MMT においても捕捉率は DMB > DNB となった。これは各芳香族カチオンの電子密度の小さい芳香環と DMB の電子密度の大きい芳香環による π - π スタッキング相互作用による捕捉が生じたことを示唆している。また AmylTPP50-MMT では TPP50-MMT と同程度の捕捉率の差が生じた (44.5%)。DMB 及び DNB の捕捉率の差が同程度となった TPP50-MMT と AmylTPP50-MMT による捕捉機構の違いを明らかにするため、分配係数 K_d を用いた熱力学的解析を行った。平衡時の DMB 及び DNB の濃度を C_e [mmol/L]、平衡吸着量を q_e [mmol/g] により K_d を算出し、各温度に対し $\ln K_d$ をプロットし熱力学的パラメータを算出した。TPP50-MMT による DMB の吸着において、DMB と TPP 間では層間内で強い π - π スタッキング相互作用が生じ、TPP に水和された束縛された水分子を追い出すため $\Delta S > 0$ となり、 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ において吸着の ΔG [数 10kJ/mol] 程度を満たすよう $\Delta H > 0$ の吸熱反応が生じる。

AmylTPP50-MMT の ΔH は 27 kJ/mol であり、TPP50-MMT の 10 kJ/mol と比べて、吸着エネルギー ΔH は大きくなった。これは、AmylTPP-MMT が TPP-MMT と比較し芳香環がペンチル基に置き換わっていることから、MMT 層間内の立体障害が減少し、DMB との接近性が高まり、AmylTPP の芳香環(+)と DMB の芳香環(-)が強く相互作用したためと考えられる。

芳香環を有する有機カチオンをインターカレートした有機修飾 MMT は、芳香環電子密度の大きい芳香族化合物に対して π - π 相互作用による選択的捕捉能を有し、MMT 層間内の立体障害が吸着エネルギーに影響を与えることが分かった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 1 件)

Tomohito Kameda, Shuko Shimamori, Toshiaki Yoshioka, Equilibrium studies of the uptake of aromatic compounds from an aqueous solution by montmorillonite modified with tetraphenylphosphonium and amyltriphenylphosphonium, Journal of Alloys and Compounds, 査読有, Vol. 625, 2015, pp. 8-12

〔学会発表〕(計 0 件)

〔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 :

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 :

国内外の別 :

6 . 研究組織

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。