

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 1 日現在

機関番号：13901
研究種目：基盤研究(C) (一般)
研究期間：2020～2022
課題番号：20K12218
研究課題名(和文) 難分解物質の高効率処理に資する特異な新規有機ホスト無機複合系分離反応場の設計
研究課題名(英文) Design of unique separation and reaction media with novel metal-organic host materials for the highly efficient treatment of persistent chemicals
研究代表者
松宮 弘明 (Matsumiya, Hiroaki)
名古屋大学・工学研究科・准教授
研究者番号：10362287
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000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ついて、まだ完全処理には至っていないが、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を低収率ながら1段階合成できた。

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などの種々の化成品の原料になり得る有価化合物であり、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. Although in low yields, cellulose was converted into 5-hydroxymethylfurfural 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、研究者個人に帰属します。

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浸漬し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細孔内壁に強く吸着し、安定なアドミセルが形成される。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。

(2) 上記(1)で作成した複合材料を、クロロベンゼン類を含む試料水に投入した。所定時間攪拌した後、試料水から複合材料を回収した。その複合材料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、高速液体クロマトグラフィーで分析した。この操作に併せて、複合材料を回収した後の試料水も分析した。それぞれ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、微生物分解にも適し易くなる。本研究では嫌氣的な地下水中にクロロベンゼン類が残留している状況を想定し、窒素バフリングによって試料水を脱酸素して模擬的な汚染地下水を調製した。これを用いて、上記(1)で作成した複合材料の性能評価、即ち、この(2)の実験を行った。

(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て収率を算出した。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。高エネルギー燃料やプラスチックなどの種々の化成品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)鉄/ニッケル粒子とアドミセルを多孔質シリカゲルに複合担持して用いると水中からパークロロエチレンを効果的に捕集して脱塩素分解できることは既に確認しており、これを難分解性のクロロベンゼン類に展開しているが、種々のクロロベンゼン類の中でもヘキサクロロベンゼンの脱塩素分解は特に難しく、完全な(未反応のヘキサクロロベンゼンが残存しないだけでなく、6つの塩素原子が全て脱離した生成物に定量的に変換される)脱塩素分解は達成できていなかった。この脱塩素分解では鉄/ニッケル粒子の鉄は局部電池のアノードとして働くが、ニッケルは単にカソードとして働くのみならず、鉄の酸化反応により生成した水素の活性化(反応性に富む原子状水素の生成)にも寄与している。一方、水素の活性化に拘らず、局部電池の電位差が更に大きくなるように鉄系二元粒子を作成するのも改善策の一つであり、幾つかの組み合わせを検討したが、最も良好であった鉄/銀系ですら、分解生成物の一部は中間体クロロベンゼン類に留まっていた。そこで、水素の活性化と局部電池の電位差の拡大の両方を意図し、金属粒子を二元系から三元系に拡張して鉄/ニッケル/銀粒子を検討した。その結果、まだ完全な脱塩素分解には至らないが、中間体クロロベンゼン類の分布が塩素原子の脱離が進んだものに偏るなど、改善がみられた。その反面、塩素原子が脱離するほどクロロベンゼン類は疎水性が低下してアドミセルに保持され難くなり、水相へ漏出して金属粒子との接触効率が低下し、分解反応に不利になることが懸念された。そこで、多孔質シリカゲルの細孔内壁にアドミセルを形成させた後、そのまま(金属粒子を担持せずに)試料水に投入し、攪拌後のアドミセルと試料水を分析して、クロロベンゼン類のアドミセル/水間での分配挙動を実験的に調査した。その結果、塩素原子を多く持つクロロベンゼン類はアドミセルにほぼ完全に保持されたが、懸念された通り、塩素原子が少ないものでは保持は不十分だった。しかし、比表面積が大きい(細孔径が小さい)多孔質シリカゲル担体を使用すれば、塩素原子が少ないクロロベンゼン類でも保持を向上できた。使用する担体の細孔径や界面活性剤の量(および分子構造)は、アドミセル形成後に細孔内で合成する金属粒子の形状にも影響し、更には脱塩素分解に対する反応促進能にも影響する。従って、クロロベンゼン類の保持と脱塩素分解の促進の双方の観点から、この複合材料の作成方法については検討の余地が残されているが、完全な脱塩素分解に向けて有意義な知見が得られた。

(2)セルロースの均一系解重合処理は通常は困難であるが、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、反応溶媒として注目されている。セルロースを加水分解反応によって解重合したのがグルコースであり、これがフルクトースへの異性化および脱水反応を経て、有価化合物である5-ヒドロキシメチルフルフラ-ルに変換される。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、4級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利用できれば好都合である。セルロースからの合成を見据え、そのモノマーであるグルコースを出発物質にして5-ヒドロキシメチルフルフラ-ルの合成を試みたところ、クエン酸二水素コリンとグリコール酸からなる共融混合物に反応促進剤としてホウ酸を添加した場合、中程度の収率で合成反応が進むことを既に確認しているが、これを踏まえてセルロースからの一段階合成を検討したところ、グルコースを出発物質にした場合とは異なり、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、低収率ながら目的の合成反応が進行した。ここで、共融混合物に短鎖アルキルアンモニウム塩を添加すると幾分の改善がみられたが、アルキル基が短すぎても効果は薄く、やや中程度のアルキル基を持つもの、また非対称のものが効果を発揮した。一方、カルボン酸やホウ酸の影響も複雑であった。セルロースの加水分解生成物がグルコースであり、これと互変異性の関係にあるのがフルクトース、そのフルクトースの脱水反応を経て5-ヒドロキシメチルフルフラ-ルが得られるが、セルロースの加水分解やフルクトースの脱水反応は酸触媒反応であり、いずれの過程もカルボン酸の酸性が強い方が有利である。一方、グルコースからフルクトースへの異性化はホウ酸との錯形成によって促進されるが、この錯形成はプロトンを放出する反応であり、ここではカルボン酸の酸性が強いと錯形成平衡が解離側に寄って不利である。セルロースを出発物質にすると収率はグルコースからの合成にはまだ及ばないが、検討の余地は多く残されており、セルロースからの一段階合成に向けて可能性が拓けた。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 寺田陽祐, 松宮弘明
2. 発表標題 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におけるコリン溶融塩系溶媒への第四級アルキルアンモニウム塩の添加効果
3. 学会等名 第12回イオン液体討論会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田保悠登, 松宮弘明
2. 発表標題 Fe/Ag/Ni微粒子を担持したアドミセルによる水中ヘキサクロロベンゼンの脱塩素処理
3. 学会等名 第34回日本吸着学会研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田保悠登, 田中寛人, 松宮弘明
2. 発表標題 水中ヘキサクロロベンゼンの金属担持アドミセル処理に向けた複合金属微粒子の改良
3. 学会等名 日本分析化学会第69年会
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

コリン系深共晶溶媒を用いるバイオリファイナリーの可能性 - 糖類からの 5-ヒドロキシメチルフルフラールの合成 -
松宮弘明
Jasco Report (日本分光株式会社) 2023年

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
--	---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------