

科学研究費助成事業（学術研究助成基金助成金）研究成果報告書

平成25年4月12日現在

機関番号：12301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2011～2012

課題番号：23655141

研究課題名（和文） 産業廃棄物からのケイ素試薬及び高機能シロキサン化合物の合成

研究課題名（英文） Silicon Reagents and Regulated Siloxanes from Industrial Wastes

研究代表者

海野 雅史（UNNO MASAFUMI）

群馬大学・大学院工学研究科・教授

研究者番号：20251126

研究成果の概要（和文）：産業廃棄物（太田市の焼却灰）から重金属を取り除いた後、酸による処理を行うことで、ケイ素を高濃度で含む分画を単離することに成功した。また、これらケイ素-酸素結合を含む物質を有用なケイ素試薬に導くため、かご状シルセスキオキサンをモデル化合物として、ケイ素-酸素結合開裂の条件を検討した。その結果、結合を開裂させ、異なった骨格へと導くことに成功した。現在本反応が、焼却灰からの分画に適用できるかどうかの検討を行なっている。

研究成果の概要（英文）：After removal of the heavy atom from industrial waste (incineration ash of Ohta-city), treatment with acid gave a fraction which include high concentration of silica. In order to transfer this fraction into the useful silicon reagent, we studied the bond-fission reaction from cage silsesquioxane. Using tetrabutylammonium fluoride, we could perform bond cleavage to give different cage.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
交付決定額	3,000,000	900,000	3,900,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：リサイクル化学、ケイ素化学

1. 研究開始当初の背景

産業及び家庭からの廃棄物の取り扱いは、今日の大きな環境問題の一つであり、処理対策が強く求められている。特に従来の埋立処理の処分地確保が困難になっている現在では、再利用、再資源化の研究が早急に望まれている。ところで、市町村で回収された廃棄物のうち、燃えるゴミは焼却され焼却灰として処理されるが、現在以下の2点が大きな問題となっている。

- (1) 焼却灰からの重金属等有害物質の除去
- (2) 大量の焼却灰を処理するための費用の削減

この問題について、研究分担者の板橋は、

群馬県太田市で排出される焼却灰を分離、抽出し、重金属を除去すると共に、残った成分の分析を行っている。その結果、ケイ素（実際にはケイ酸誘導体）を大量に含む成分を得る可能性を見出した。ケイ素は土壤中で酸素に次いで大量に存在し、特に、植物の中にも多く含まれている。これが、焼却灰にケイ素が大量に存在する理由であり、もしこの成分を高価なケイ素試薬やケイ素材料へと変換することができれば、廃棄物処理のコストを大幅に下げることができただけではなく、埋立処理に回される量の削減につながり、まさに一石二鳥の効果がある。研究代表者の研究室では、これまでに環境に配慮したケイ素化

化合物の合成を行っており、無溶媒反応や、水中でのシロキサン合成に成功している。また、様々な骨格を有するケイ素-酸素化合物（シロキサンならびにシルセスキオキサン）の合成を通じて、結合形成や開裂反応の検討を行ってきた。これらの結果を生かし、廃棄物から有用なケイ素試薬を得るという目的達成を目指す。



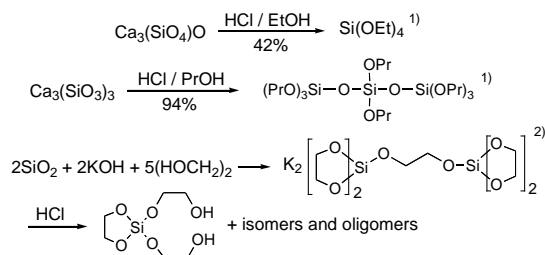
2. 研究の目的

近年、国内での焼却灰の排出量は年間約800万トンに達しており、埋立て処分場の不足や金属資源の枯渇から、焼却灰からの有用金属の回収及び再利用等の研究が盛んに行われている。しかし、焼却灰から金属を抽出した後の残渣を有効利用した報告例が少ないことから、本研究では、焼却灰から重金属を酸で溶出した後に得られる残渣の再利用について検討した。本研究では、廃棄物の焼却灰から、テトラエトキシシランなどの有機ケイ素試薬と、高度に構造が規制されたシロキサン類を直接得ることを目的とする。具体的には、群馬県太田市において廃棄物を焼却した後の焼却灰を入手し、まず、分離・抽出によりケイ素を高濃度を含む成分を単離する。その後、この成分の反応により、種々の高機能ケイ素材料の原料となりうる環状構造を有するシロキサン化合物へと導く。

3. 研究の方法

まず、焼却灰（主灰、飛灰）に含まれている重金属をアルカリによって除去した後、残渣を各種の方法で分離し、その化学組成を決定する。その中から、最もケイ素を多く含む分画を用いて、以下に示した化合物合成に用いる。

これまでにケイ酸塩ならびにシリカゲルからのケイ素化合物合成についてはいくつか報告例がある（右図）。ただし、これらの反応例は単一の原料を用いた場合に限られており、例えば右の1番目と2番目の反応で、生成物の骨格が異なっていることから分かるように、原料となるケイ酸塩の構造によって、生成するアルコキシシランの骨格も変化する。また、3番目の例では、反応性の高いアルコキシシランが得られるが、他の生成物も共存し、分離方法ならびに収率に関する記載はない。本提案では、混合物である廃棄物焼却灰からいかに収率よくケイ素試薬を得るか、また、テトラエトキシシランだけではなく、構造が規制されたシロキサンの原料になりうるアルコキシシランの合成の2点に焦点を絞って研究を行う。



1) G. B. Goodwin and M. E. Kenney, *Inorg. Chem.*, **29**, 1216—1220 (1990).

2) R. M. Laine, K. Y. Blohowiak, T. R. Robinson, M. L. Hoppe, P. Nardi, J. Kampf, and J. Uhm, *Nature*, **353**, 642—644 (1991).

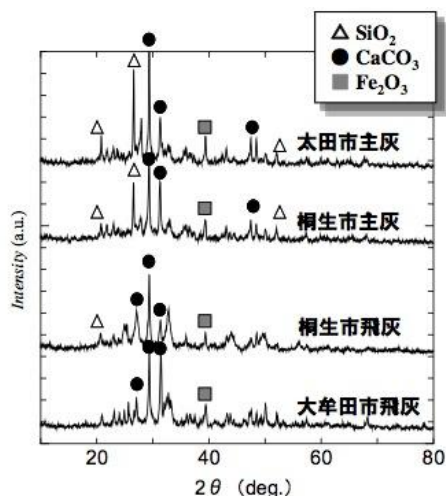
焼却灰 37.5 g に水を 500 ml 加えて 30 分攪拌し、吸引ろ過後、その残渣に 2.8 M 硝酸を 100 ml 加えて 1 時間攪拌し重金属を除去した。次に、得られた残渣を水により洗浄、乾燥させ、桑原らの方法[105th CATS Meeting Abstracts, 52 (2010) p. 77] に従い、水熱合成を行った。得られた生成物の成分分析をエネルギー分散型蛍光 X 線 (EDX)、結晶構造を X 線回折 (XRD) により分析した。以前の実験結果から、最も効率よく重金属を除去できる酸を用い、焼却灰から重金属を除去した後、その残渣を EDX により分析した。

本実験と並行して、ケイ素-酸素結合を有する化合物をモデル化合物とし、結合を開裂させる最適条件の探索を行った。効率よく結合開裂が起きることが明らかになれば、その条件をケイ素を含む分画に適用し、ケイ素試薬への変換を図る。

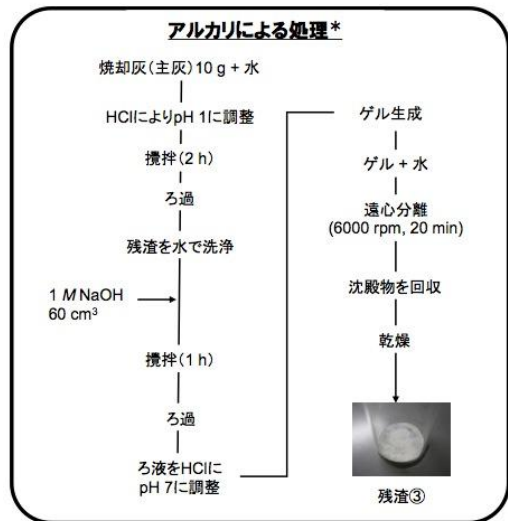
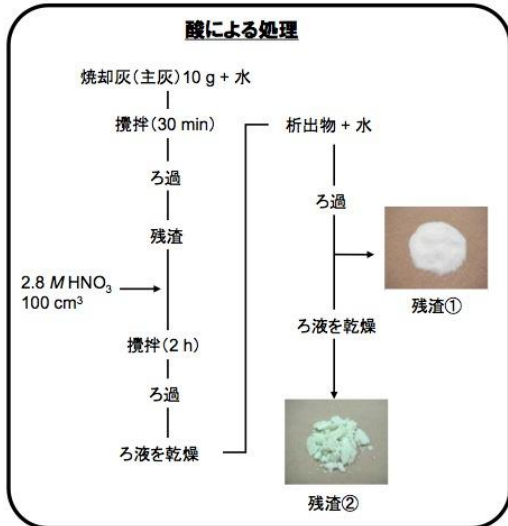
4. 研究成果

[含ケイ素成分の抽出]

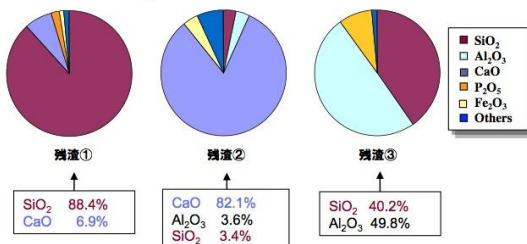
各種焼却灰の XRD 分析結果を以下に示す。飛灰にはシリカはほとんど含まれず、主灰には多く含まれていることがわかる。主灰の成分については、場所によらずほぼ一定であるようである。



次に、先に示した方法を含め、酸およびアルカリを用いて重金属を除去した後、生成物をろ過および遠心分離により分離した。得られた3つの残渣について、EDX、XRDにより含まれている元素組成を決定した。



*U. Kalapathy, et al., *Biores. Technol.*, **73**, 257–262 (2000).



その結果、残渣1については、シリカを88.4%と高い濃度で含むことが明らかにな

った。この分画を含め、ケイ素を多く含む成分を乾燥し、今後の反応に用いることとした。

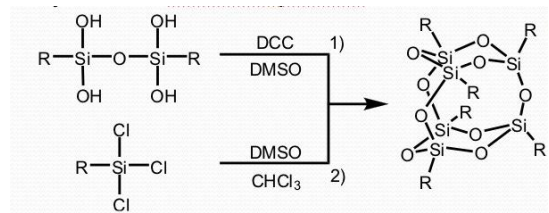
[ケイ素試薬への変換]

上記の方法で得られた分画は、Q 単位の骨格（ケイ素に4つの酸素原子が結合したもの）を有していると考えられる。そのため、これを用いて条件検討を行った場合、以下の点が問題になると考えられる。

- ・ 有機系の試薬を用いる場合原料の溶解性
 - ・ 生成物が複雑になった場合の分離手段
- そこで、有機置換基を1つ有し、3つの酸素原子と結合しているT骨格を有するシルセスキオキサンをモデル化合物として選択し、これを用いて骨格である Si-O 結合を開裂する条件を検討した。

まず最初に、効率よく Si-O 結合を開裂する試剤の探索を行った。通常 Si-O 結合を開裂させた場合でも、脱水縮合による再結合が容易に進行するため、原料が熱力学的に安定な骨格を有している場合、見かけ上反応が進行しないように見える。そのため、熱力学的に最も安定な骨格であるオクタシルセスキオキサン (T₈) と比較して、より歪みが大きい、ヘキサシルセスキオキサン (T₆) を原料とした。結合開裂が起これば、より安定な T₈ が生成することが予想され、反応の進行が確認できる。また、T₈ についてはほとんどの置換基を有するものが既知であり、新たに構造決定の必要がない点も利点となる。

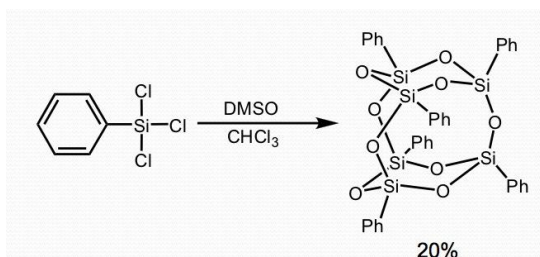
歪の大きいヘキサシルセスキオキサンの合成については、我々のグループと英国のグループからの報告がある。



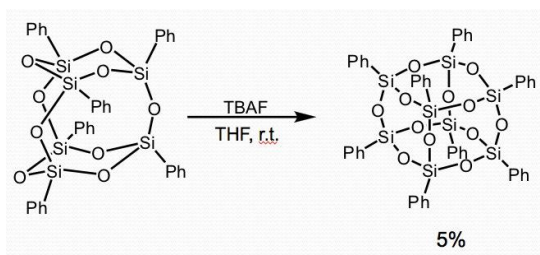
1) M. Unno, B. A. Shamsul, H. Saito, and H. Matsumoto, *Appl. Organomet. Chem.*, **13**, 303-310 (1999).

2) A. R. Bassindale, Z. Liu, D. J. Parker, and P. G. Taylor, *J. Organomet. Chem.*, **687**, 1-11 (2003).

今回はより簡便に合成できるフェニル置換の化合物を DMSO で反応させる方法を適用した。その結果、文献で報告されている7%という収率を凌ぐ20%で目的物を合成することができた。



得られたシルセスキオキサンを用い、骨格開裂反応を検討した。種々の試薬を検討したところ、以下に示したテトラブチルアンモニウムフロリドを用いることで結合開裂反応が起こり、より安定なオクタシルセスキオキサンが生成することが明らかになった。反応をNMRで追跡したところ、原料であるヘキサシルセスキオキサンは消失しており、生成物もオクタシルセスキオキサンを含めて数種が選択的に生成することが明らかになった。現在本反応を利用して、アルコキシシランへと変換する方法を検討している。



条件の最適化ができ次第、焼却灰からの分画へも本反応を適用する予定である。

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3件)

- (1) H. Endo and M. Unno, Effective Synthesis and Isomerization of Cyclotetrasiloxanetetraol, *Key Engineering Materials*, 査読有、534 巻、2013、66–70.
- (2) E. Ido, K. Kakiage, T. Kyomen, M. Hanaya, A New Method of Silane Coupling Treatment: Chemical Surface Modifications of Metal Oxides with Hydrosilane, *Chemistry Letters*, 査読有、41 巻、2012、853-854.
- (3) V. Ervithayasuporn, T. Tomeechai, N. Takeda, M. Unno, A. Chaiyanurakkul, R. Hamkool, and T. Osochan, Synthesis and Characterization of Octakis(3-propyl ethanethioate)octasilsesquioxane, *Organometallics*, 査読有、30 巻、2011、

4475–4478.

[学会発表] (計7件)

- (1) 海野雅史、シラノールを基軸とした新規高機能物質群の合成、第39回有機典型元素化学討論会、2012年12月7日、盛岡。
- (2) H. Endo, N. Takeda, and M. Unno, Selective Synthesis of Disiloxanetetraol and New Cyclic Silanol, 4th Asian Silicon Symposium, Oct. 22, 2012, Tsukuba.
- (3) 川上義輝, 海野雅史、立体規則的なラダーシロキサンの合成、日本化学会第92春季年会、神奈川、2012年3月25日、横浜。
- (4) M. Unno, Recent New Application of Silanols, The First Annual Meeting of the Korean Silicon Society, Feb. 22, 2012, Seoul, Korea.
- (5) M. Unno, Amazing Chemistry of Silanols: to Next Generation Materials, 3rd International Conference on Advanced Micro-Device Engineering, Dec. 8, 2011, Kiryu.
- (6) M. Unno, Laddersiloxanes – A New Challenge, Sixteenth International Symposium on Silicon Chemistry, Aug. 16, 2011, Hamilton, Canada.
- (7) 白石絢子、武田亘弘, 海野雅史、ラダーシロキサンの高収率合成前駆体の研究、第15回ケイ素化学協会シンポジウム、2011年10月21日、神戸。

[その他]

ホームページ等

<http://element.chem-bio.st.gunma-u.ac.jp/index-e.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

海野 雅史 (UNNO MASAFUMI)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：20251126

(2) 研究分担者

花屋 実 (HANAYA MINORU)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：50228516
板橋 英之 (ITABASHI HIDEYUKI)
群馬大学・大学院工学研究科・教授
研究者番号：40232384

(3) 連携研究者

なし