

新規有機ゲル化剤を基盤とする水質改善システムの開発

研究代表者	山口大学工学部	助手	岡本 浩明
共同研究者	山口大学工学部	教授	竹中 俊介
	山口大学工学部	技術職員	森田 由紀

1. はじめに

現在、瀬戸内海沿岸にとどまらず、赤潮の発生は増加の一途をたどっており、水産資源の枯渇が危惧されている。これは地球温暖化に伴う海水温の上昇だけではなく、生活排水に含まれる有機物による河川・海水の富栄養化が大きな原因と云われ、一般家庭からの排水の浄化が望まれている。

従来、これらの生活排水の浄化は、大規模な浄水場においてなされているが、沈殿、濾過、オゾンなどによる酸化・分解処理、活性炭による脱臭、濾過など極めて煩雑な工程を経るため、これらの処理に日数がかかる上、大量の下水処理には大面積の貯水池が必要であり、雨水の混入による水量の増大など、天候により処理能力が左右されることが多い。また、水質の浄化に伴う廃棄物も多量に発生し、それらの処理にも費用がかかるなど、環境に優しい浄化システムとは言い難い。一方、一般家庭においての浄水器は、上水道を対象とした浄水器がほとんどで、下水を対象とした浄水システムは見られないため、最も汚染濃度が高く、浄化にはコストがかかりにくいと考えられる汚染源での水質浄化には何ら手だてがないのが実状である。

そこで本研究では、微生物の代謝産物を基本骨格に持つ有機ゲル化剤を用いた水中に含まれる有機系環境汚染物質の濃縮・分離システムの開発を目指し、水溶液中の有機物の浄化システムとして、

- ・ 有機ゲル化剤の水への溶解
- ・ 有機ゲル化剤による有機物の選択的捕集とゲル化による濃縮
- ・ 生成した有機ゲルの水からの分離
- ・ 微生物分解による有機ゲル（環境汚染物質）の無害化

から構成されるプロセスを提唱し、その中枢技術として必須となる有機ゲル化剤の開発を目的とする。特に本研究課題では、広範な有機物質のゲル化が可能となる有機ゲル化剤の開発に主眼を置き、新規な有機ゲル化剤（化合物 1 および 2）の開発と有機ゲル形成のメカニズムの解明を行った。

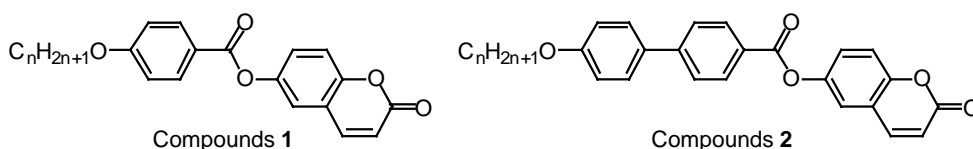


Figure 1. Chemical structures for compounds 1 and 2

2. 実験

2.1 測定 合成した化合物ならびに新規化合物の構造の同定および物性は下記の装置を用い、化合物の純度は高速液体クロマトグラフィー並びに 1H NMR から求めた。

融点 ; Yanaco, Melting Point Apparatus (MP-J3)

赤外吸収スペクトル ; Horiba, FT-200

1H NMR スペクトル ; JEOL, JNM-EX-270

相転移温度および転移潜熱 (化合物 1 および 2) ; Seiko, SSC/5220 (示差走査熱量計)

有機ゲルの形成の確認は、サンプル管内に所定量の化合物を秤量した後、有機溶媒に加熱溶解後、室温まで自然冷却し、サンプル管を倒立した状態で、ゲルの形成を目視により確認した。

2.2 試薬および合成化合物 合成法の記述がない化合物については、和光純薬工業 (株)、東京化成 (株)、ナカライテスク (株)、片山化学工業 (株)、Aldrich Chem. Co. Inc. の市販品を精製することなく用いた。得られた化合物は、再結晶法あるいはシリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製し、高純度 (99%以上) の試料を次の反応に用いた。

2.3 化合物 (合成中間体) のスペクトルデータ

2,5-Dimethoxycinnamic acid; colorless powders, mp=145-147, IR (KBr disc) $\nu=1680, 2839 \text{ cm}^{-1}$, 1H NMR ($CDCl_3$) $\delta=3.80$ (3H, s), 3.85 (3H, s), 6.52 (1H, d, $J=16.2$ Hz), 6.85 (1H, d, $J=9.2$ Hz), 6.94 (1H, dd, $J=9.2, 3.0$ Hz), 7.06 (1H, d, $J=3.0$ Hz), 8.06 (1H, d, $J=16.2$ Hz), and 11.5 (1H, brs, OH) ppm.

Ethyl 2,5-dimethoxycinnamate; a colorless oil, IR (KBr disc) $\nu=1680, 2839 \text{ cm}^{-1}$, 1H NMR ($CDCl_3$) $\delta=1.20$ (3H, t, $J=7.0$ Hz), 3.80 (3H, s), 3.85 (3H, s), 4.01 (2H, q, $J=7.0$ Hz), 6.52 (1H, d, $J=16.2$ Hz), 6.85 (1H, d, $J=9.2$ Hz), 6.94 (1H, dd, $J=9.2, 3.0$ Hz), 7.06 (1H, d, $J=3.0$ Hz),

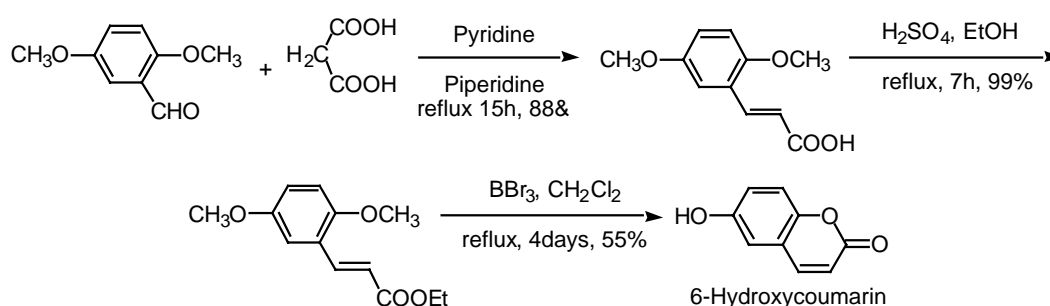
8.06 (1H, d, $J=16.2$ Hz), and 11.5 (1H, brs, OH) ppm.

6-Hydroxycoumarin; colorless powders, mp=247-250 , IR (KBr disc) $\nu=1676, 3205\text{ cm}^{-1}$, $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6) $\delta=6.58$ (1H, d, $J=9.6$ Hz), 7.09-7.12 (3H, m), 7.31 (1H, $J=9.5$ Hz), 8.04 (1H, d, $J=9.6$ Hz), and 9.83 (1H, brs, OH) ppm.

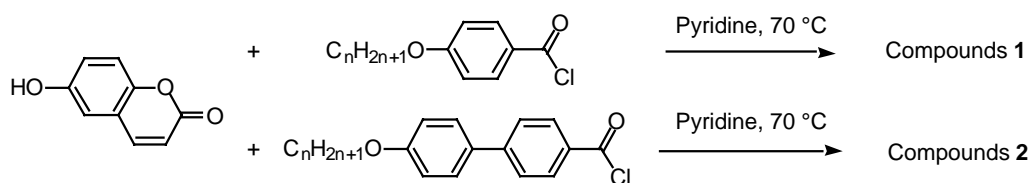
3. 研究結果

3.1 新規有機ゲル化剤（化合物 1 および 2）の合成

化合物 1 および 2 を下記のスキームに従い合成した。市販の 2,5-Dimethoxybenzaldehyde と Malonic acid との Knoevenagel 縮合反応により 2,5-Dimethoxycinnamic acid へ導き、末端カルボン酸をエチルエステル保護した後、Boron tribromide を作用させることで、メチルエーテルの脱保護、環化反応を同時に行うことで、6-Hydroxycoumarin に導いた。6-Hydroxycoumarin は天然物として広く知られているが、これまでグラムオーダーでの大量合成法は知られていなかったが、本合成法は数十グラムオーダーの合成も可能であり、今後の研究・開発を推進する上で、非常に有用な合成法といえる。(Scheme 1)



Scheme 1. Synthesis of 6-hydroxycoumarin



Scheme 2. Synthesis of compounds 1 and 2

得られた 6-Hydroxycoumarin を炭素鎖長の異なる安息香酸クロリドもしくは

4-Alkoxybiphenyl-4'-carboxylic acid chloride と反応させることで、それぞれ化合物 1 および 2 を得ることができた。(Scheme 2)

3.2 化合物 1 および 2 による有機ゲルの形成

前項で得られた化合物 1 および 2 の各種有機溶媒における有機ゲル形成能を検討した。試料管に秤量した化合物 (1 もしくは 2) に適当な有機溶媒を加え、加熱溶解した後、室温まで徐冷し、ゲルの形成を確認した。

Figure 2 に示したように化合物 1 および 2 から形成した有機ゲルは熱可逆的ゲルであり、加熱すると流動性のあるゾルになり (Figure 2 on left) 冷却すると容易にゲルを形成する (Figure 2 on right)。

興味深いことに、形成した有機ゲルは、有機溶媒の違いにより、不透明ゲル、半透明ゲル (Figure 2(a)) 透明ゲル (Figure 2(b)) になることが分かった。

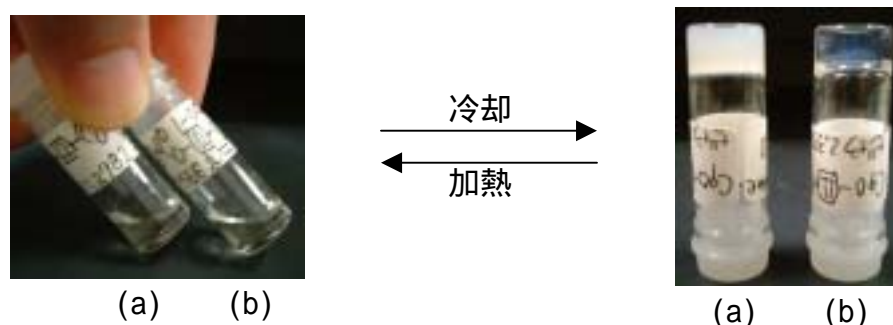


Figure 2. Photographs of sol (on left) and gel (on right) (a) cyclohexane as a solvent and (b) 1-octanol (1 wt%)

各種有機溶媒をゲル化するのに必要な化合物 1 および 2 の最小添加量 (最低ゲル化濃度) を Table 1 にまとめた。

化合物 2 の最低ゲル化濃度はほとんどの有機溶媒で 1 に比べて小さくなり、ゲル化能は高くなっている。特に、化合物 1 はアセトニトリル、ジメチルホルムアミドのような極性有機溶媒には溶解性が高く、最低ゲル化濃度は大きくなり、ゲル化能は低い。化合物 2 は極性有機溶媒や水素結合性有機溶媒中でも高いゲル化能を維持している。低分子ゲル化剤は数多く報告例があるが、ゲル化の駆動力として水素結合を基盤としているため、極性有機溶媒ならびに水素結合性溶媒を効率的にゲル化する例は少ない。

ところが、本研究課題で開発した化合物 2 は極性有機溶媒を効率的にゲル化

可能なことから、水溶液中の有機物の捕捉・捕集など水質改善を目指した有機ゲル化剤として期待できる。

Table 1. 化合物 1 (n=3, 8) 及び 2 (n=5, 8) の各種有機溶媒における最低ゲル化濃度 (重量%)

溶 媒	化合物 1		化合物 2	
	n=3	n=8	n=5	n=8
Methanol	3.8	4.6	不 溶*	不 溶*
1-Octanol	1.5	2.1	0.3	0.4
Octane	1.3	2.1	不 溶*	不 溶*
Cyclohexane	1.1	2.0	0.4	0.6
Toluene	15	30	3.3	3.0
Acetonitrile	23	5.6	1.4	0.7
DMF	37	10	12	7.1
Chloroform	22	37	16	30

* ; 0.3 重量%未満においても不溶性

3.3 有機ゲルの構造解析とメカニズムの検討

有機ゲルにおける化合物 2 の微細構造を解明するために、有機ゲルの電子顕微鏡観察を行った。

化合物 2 の n=6 同族体をシクロヘキサンに加熱溶解し、形成したゲルを凍結乾燥させたゲル (キセロゲル) の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真から、ゲルに特徴的な三次元的に絡み合った繊維状の網目構造が見られ、これらの空隙に有機溶媒が包接された構造体が形成していることが示唆された。(Figure 3)

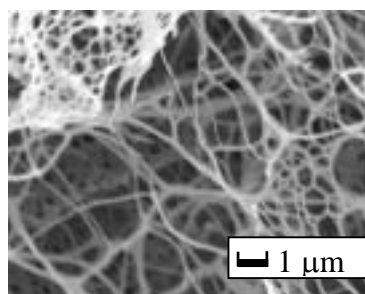


Figure 3. SEM image for organo-gel for 1 (n=6) with cyclohexane

また、化合物 2 の分子構造を化合物 1 の構造に芳香環を挿入した分子構造と捉え、各種有機溶媒のゲル化能を比較すると、興味深いことに、化合物 2 は、トルエンなどの芳香族溶媒のゲル化能を著しく向上していることが分かる。このことは、有機溶媒・有機ゲル化剤の分子間力だけでなく、有機ゲル化剤・有機ゲル化剤間の分子間力の分子間力が有機ゲル形成において重要であることが示唆された。

さらに、化合物 1 における coumarin 骨格の二重結合部分を還元した化合物 3、および安息香酸エステル部位を還元した化合物 4 は、いずれも有機ゲルを形成しないことが分かった。

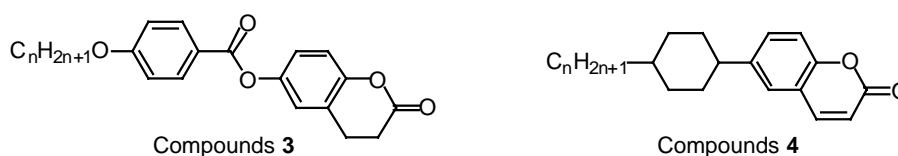


Figure 4. Chemical structures for compounds 3 and 4

すなわち、本研究で開発した有機ゲル化剤による有機ゲルの形成には、相互作用が重要な役割を担っていることが分かった。

4. 終わりに

本研究で開発した有機ゲル化剤は、非常に幅広い有機溶媒をゲル化することが可能であり、広範な有機物質の固定化が可能であることが分かった。従来の有機ゲル化剤と異なり、水素結合ではなく、相互作用を駆動力とした有機ゲルを形成することから、水溶液中においても有機ゲルの形成が期待できる。

さらに、本研究課題で開発した有機ゲル化剤は、微生物の代謝産物の誘導体である Coumarin 骨格を含み、生分解性が期待できることから、有機ゲル化剤を含んだ有機ゲル自体が水質汚染物質を微生物分解による無害化の培地として利用が期待できる。

謝辞

本研究の遂行において、多大な援助をいただきましたJFE 21世紀財団に感謝の意を表します。

発表論文

1. Fusheng Zhang, Yuki Morita, Kosuke Kawabe, Takeyasu Tasaka, Hiroaki Okamoto, Shunsuke Takenaka, and Hidetoshi Kita, Physicochemical Properties of New Gelators Based on a Chromen-2-one Core, *Chemistry Letters*, **34** (8), 1156-1157 (2005).
2. Yuki Morita, K. Era, Hiroaki Okamoto, Shunsuke Takenaka, Physico-chemical properties of new LC materials having a lactone moiety at the terminal position, Proceedings of Information Display Workshop 2005 p.163-166.
3. Hiroaki Okamoto, Rie Kamei, Yuki Morita, Shunsuke Takenaka, Synthesis and Physico-chemical Properties of 6-(4-Alkoxybenzoyloxy)benzo-pyran-2-one, to be submitted
4. Hiroaki Okamoto, Kyohei Era, Yuki Morita, Shunsuke Takenaka, Synthesis and Thermal Properties of Liquid Crystals Having a Coumarin Skeleton at the Terminal Position, to be submitted

国際学会発表

1. Kosuke Kawabe, Fusheng Zhang, Yuki Morita, Takeyasu Tasaka, Hiroaki Okamoto, and Shunsuke Takenaka, Chiroptical and Gelation Properties of New Organogelators Having a Coumarin Skeleton, 11th Asian Chemical Congress, August 24-26, Korea University, Seoul, Korea,
2. Yuki Morita, Fusheng Zhang, Kosuke Kawabe, Takeyasu Tasaka, Hiroaki Okamoto, Shunsuke Takenaka, Hidetoshi Kita, The effect of the alkyl chain on gelation properties for compounds having lactone ring at the terminal position, 11th Asian Chemical Congress, August 24-26, Korea University, Seoul
3. Hiroaki Okamoto, Rie Kamei, Yuki Morita, Shunsuke Takenaka, Synthesis and Physico-chemical Properties of 6-(4-Alkoxybenzoyloxy)benzopyran-

2-one, 16th Conference on Liquid Crystals, Programme & Abstracts, p.54, September 18-21, ILAWA (POLAND)

4. Hiroaki Okamoto, Kyohei Era, Yuki Morita, Shunsuke Takenaka, Synthesis and Thermal Properties of Liquid Crystals Having a Coumarin Skeleton at the Terminal Position, 16th Conference on Liquid Crystals, Programme & Abstracts, p.55, September 18-21, ILAWA (POLAND),
5. Yuki Morita, K. Era, Hiroaki Okamoto, Shunsuke Takenaka, Information Display Workshop 2005, Takamatsu (Kagawa), Physico-chemical properties of new LC materials having a lactone moiety at the terminal position.