

**先端研究助成基金助成金(最先端・次世代研究開発支援プログラム)
実施状況報告書(平成23年度)**

本様式の内容は一般に公表されます

研究課題名	オイル中の有害物質を効率的に完全除去・回収できる革新的植物性吸着剤の開発
研究機関・ 部局・職名	大阪大学・大学院工学研究科・准教授
氏名	木田 敏之

1. 当該年度の研究目的

前年度に引き続き、シクロデキストリンの水酸基を化学修飾した化合物の設計・合成を行い、非極性溶媒中での分子認識能を検討する。ゲスト分子には、芳香族系化合物の他、直鎖不飽和化合物、脂環式化合物を用い、非極性場でシクロデキストリン誘導体による包接が可能なゲスト分子の構造的特徴を明らかにする。さらに、形成される包接錯体の構造ならびに包接錯体形成のメカニズムを解明することで、非極性場でのシクロデキストリンホスト分子による分子認識現象を統一的に理解する。また、ポリ塩化ビフェニル(PCB)吸着剤として期待される種々のシクロデキストリン誘導体を設計・合成し、それらを吸着剤に用いて絶縁油中のPCBに対する包接能(吸着能)を評価する。さらに、吸着されたPCBを効率的に回収できる条件ならびに吸着剤の再利用可能性についても検討する。

2. 研究の実施状況

非極性場でのシクロデキストリン(CD)ホスト分子による分子認識現象を理解するために、CDホスト分子に6位水酸基を *tert*-ブチルジメチルシリル化あるいはトリイソプロピルシリル化した β -CDを、ゲスト分子にはピレン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレンなどの多環式芳香族化合物や、オクテン、オレイン酸メチル、リノール酸メチルなどの直鎖不飽和化合物、シクロオクタン、デカリン、アダマンタンなどの脂環式化合物を用いて、ベンゼン、シクロヘキサン、*n*-ヘキサンなどの非極性溶媒中での包接錯体形成について検討を行った。その結果、ピレン、ナフタレンなどの多環式芳香族化合物ではCDホストとの顕著な包接錯体形成が観測されたが、直鎖不飽和化合物や脂環式化合物では包接錯体形成がほとんど認められなかった。このことから、非極性溶媒中でのCDホスト分子との包接錯体形成には、ゲスト分子が芳香環とともにCDの空孔サイズに適合する大きさを持つことが重要であることがわかった。ここで形成された包接錯体の構造を二次元NMRスペクトルにより検討したところ、用いる溶媒の種類によってゲスト包接のモードが大きく異なり、ゲスト分子と溶媒分子との相互作用も包接錯体形成に関与していることが明らかになった。また、 β -CDあるいは γ -CDを、種々の架橋剤と反応させて、CDポリマーを合成し、絶縁油中のPCBに対する吸着能について検討した。その結果、 γ -CDとテレフタル酸ジクロライドとの反応により得られたCDポリマーが絶縁油中のPCBに対して高い吸着除去能を示し、100 ppmのPCBが混入した絶縁油中からPCBを完全除去できることがわかった。吸着されたPCBはアセトンやジクロロメタンなどの極性有機溶媒で洗浄することで、収率良く回収でき、CDポリマーは10回以上再利用可能であることが明らかになった。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計8件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計4件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <u>Toshiyuki Kida</u>, Kenta Kondo, and Mitsuru Akashi, 'Fabrication of Nanofibers through a Unique Morphological Transformation of Poly(lactic acid) Particles in Water,' <i>Chemical Communications</i>, 2012, <i>48</i>, 2319-2321. 2. Michiya Matsusaki, Hiroharu Ajiro, <u>Toshiyuki Kida</u>, Takeshi Serizawa, and Mitsuru Akashi, 'Layer-by-Layer Assembly through Weak Interactions and Their Biomedical Applications,' <i>Advanced Materials</i>, 2012, <i>24</i>, 454-474. 3. <u>Toshiyuki Kida</u>, Takuya Iwamoto, Yoshinori Fujino, Norimitsu Tohnai, Mikiji Miyata, and Mitsuru Akashi, 'Strong Guest Binding with Cyclodextrin Hosts in Competing Nonpolar Solvents and the Unique Crystalline Structure,' <i>Organic Letters</i>, 2011, <i>13</i>, 4570-4573. 4. Takashi Miura, <u>Toshiyuki Kida</u>, and Mitsuru Akashi, 'Recognition of Stereoregularity of Poly(methacrylic acid)s with γ-Cyclodextrin,' <i>Macromolecules</i>, 2011, <i>44</i>, 3723-3729. <p>(掲載済み一査読無し) 計2件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <u>木田敏之</u>, 「シクロデキストリン超分子構造体の形態制御と機能」, <i>超分子アニュアルレビュー</i>, 2011, 4-5. 2. <u>木田敏之</u>, 「シクロデキストリンナノおよびマイクロ構造体の形成挙動と機能」, <i>Colloid & Interface Communication</i>, 2011, <i>36</i>, 17-19. <p>(未掲載) 計2件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Shinji Sakuma, Shum Kanamitsu, Yumi Teraoka, Yoshie Masaoka, Makoto Kataoka, Shinji Yamashita, Yoshiyuki Shirasaka, Ikumi Tamai, Masahiro Muraoka, Yohji Nakatsuji, <u>Toshiyuki Kida</u>, and Mitsuru Akashi, 'Involvement of Functional Groups on the Surface of Carboxyl Group-Terminated Polyamidoamine Dendrimers Bearing Arbutin in Inhibition of Na⁺/Glucose Cotransporter 1 (SGLT1)-Mediated D-Glucose Uptake,' <i>Molecular Pharmaceutics</i>, 2012, <i>9</i>, 922-929. 2. <u>木田敏之</u>, 「汚染油中のPCBを除去・回収する技術」, <i>生産と技術</i>, 2012, <i>64</i>, 91-94.
<p>会議発表 計18件</p>	<p>専門家向け 計17件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <u>木田敏之</u>, 近藤健太, 明石 満, 「水中でのポリ乳酸ナノ粒子からのナノファイバー形成」, 大阪国際会議場, 2011年5月25日~28日, 高分子学会 2. <u>木田敏之</u>, 三浦崇資, 明石 満, 「シクロデキストリンとポリメタクリル酸あるいはポリアクリル酸との水中での包接錯体形成挙動」, 大阪国際会議場, 2011年5月25日~28日, 高分子学会 3. 岩本拓也, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「非極性溶媒中でのシクロデキストリン誘導体によるキラルゲストの選択的な包接」, 大阪国際会議場, 2011年5月25日~28日, 高分子学会 4. 佐藤慎一郎, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「シクロデキストリンマイクロキューブ表面での高分子薄膜形成を利用した新規中空材料の創製」, 大阪国際会議場, 2011年5月25日~28日, 高分子学会 5. <u>木田敏之</u>, 「有機系吸着剤を用いての放射性物質除去」, 岡山大学津山キャンパス, 2011年7月6日, 岡山地区高分子懇話会 6. 岩本拓也, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「非極性場でのシクロデキストリンによる包接を利用した高度キラル認識」, 兵庫県民会館, 2011年7月15日, 高分子学会関西支部 7. 佐藤慎一郎, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「シクロデキストリンマイクロ構造体をテンプレートとして利用する新規中空材料の創製」, 関西大学千里山キャンパス, 2011年07月25日~26日, 高分子学会バイオ・高分子研究会 8. <u>木田敏之</u>, 近藤健太, 明石 満, 「高分子ナノカプセルの一次元融合によるナノチューブ形成」, 関西大学千里山キャンパス, 2011年07月25日~26日, 高分子学会バイオ・高分子研究会 9. <u>木田敏之</u>, 三浦崇資, 明石 満, 「シクロデキストリンとポリメタクリル酸あるいはポリアクリル酸との包接錯体形成挙動」, 秋田ビューホテル, 2011年9月8日~9日, シクロデキストリン学会 10. 岩本拓也, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「非極性場でのシクロデキストリンの高い包接能を利用した高度キラル認識」, 秋田ビューホテル, 2011年9月8日~9日, シクロデキストリン学会 11. 佐藤慎一郎, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「シクロデキストリン構造体表面での薄膜形成を利用した新規中空材料の創製」, 秋田ビューホテル, 2011年9月8日~9日, シクロデキストリン学会 12. 岩本拓也, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「水系から非極性溶媒系への媒体変化によるシクロデキスト

様式19 別紙1

	<p>リン不斉認識能の飛躍的向上」, 岡山大学津山キャンパス, 2011年9月28日~30日, 高分子学会</p> <p>13. 佐藤慎一郎, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「種々の形態のシクロデキストリン構造体をテンプレートとして利用した新規中空材料」, 岡山大学津山キャンパス, 2011年9月28日~30日, 高分子学会</p> <p>14. 太田智也, 近藤健太, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「高分子ナノ薄膜からなるナノカプセルの一次元融合挙動」, 岡山大学津山キャンパス, 2011年9月28日~30日, 高分子学会</p> <p>15. 濱田充代, <u>木田敏之</u>, 村岡雅弘, 中辻洋司, 明石 満, 「シクロデキストリンによる非極性溶媒中のトランス脂肪酸の選択的包接」, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25日~28日, 日本化学会</p> <p>16. 佐藤慎一郎, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「フッ素系溶媒を用いたシクロデキストリン構造体の形成」, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25日~28日, 日本化学会</p> <p>17. 太田智也, 近藤健太, <u>木田敏之</u>, 明石 満, 「ポリビニルアルコールナノ薄膜からなるナノカプセルの一次元融合挙動」, 慶應義塾大学日吉キャンパス・矢上キャンパス, 2012年3月25日~28日, 日本化学会</p> <p>一般向け 計1件</p> <p>1. <u>木田敏之</u>, 緊急・特別プログラム<原発被災に取り組む日本の最先端高分子科学技術>「有機系吸着剤を用いての汚染水中の放射性物質除去」, 大阪国際会議場, 2011年5月25日, 高分子学会</p>
<p>図書</p> <p>計0件</p>	
<p>産業財産権 出願・取得状況</p> <p>計6件</p>	<p>(取得済み) 計0件</p> <p>(出願中) 計6件</p> <p>1. 名称: 遠心分離法を用いたハロゲン化芳香族化合物の選択固着方法 発明者: 明石 満, <u>木田敏之</u>, 友田英幸, 加藤栄一, 宮脇和博, 福田泰教 権利者: 国立大学法人大阪大学, 株式会社ネオス 種類番号: 特願 2012-080432 出願年月日: 2012年3月30日 国内・外国の別: 国内</p> <p>2. 名称: 放射能汚染物質洗浄剤および放射能汚染物質の洗浄方法 発明者: 明石 満, <u>木田敏之</u>, 加藤栄一, 野口祐樹 権利者: 国立大学法人大阪大学, 株式会社ネオス 種類番号: 特願 2012-042970 出願年月日: 2012年2月29日 国内・外国の別: 国内</p> <p>3. 名称: 放射性物質吸着除去材料 発明者: 明石 満, <u>木田敏之</u>, 加藤栄一, 野口祐樹 権利者: 国立大学法人大阪大学, 株式会社ネオス 種類番号: 特願 2012-041913 出願年月日: 2012年2月29日 国内・外国の別: 国内</p> <p>4. 名称: 放射性物質吸着除去材料 発明者: 明石 満, <u>木田敏之</u>, 加藤栄一, 野口祐樹 権利者: 国立大学法人大阪大学, 株式会社ネオス 種類番号: 特願 2011-289619 出願年月日: 2011年12月28日 国内・外国の別: 国内</p> <p>5. 名称: シリカ含有シクロデキストリンポリマーを利用して媒体に含有されるハロゲン化芳香族化合物を選択的に吸着除去する方法 発明者: 加藤栄一, 宮脇和博, 野口祐樹, 明石 満, <u>木田敏之</u> 権利者: 国立大学法人大阪大学, 株式会社ネオス 種類番号: 特願 2011-099613 出願年月日: 2011年4月27日</p>

様式19 別紙1

	<p>国内・外国の別： 国内</p> <p>6. 名称： シクロデキストリンポリマーの製造方法ならびにこれを利用して媒体に含有されるハロゲン化芳香族化合物を選択的に吸着除去する方法</p> <p>発明者： 加藤栄一，宮脇和博，明石 満，<u>木田敏之</u></p> <p>権利者： 国立大学法人大阪大学，株式会社ネオス</p> <p>種類番号： 特願 2011-099607</p> <p>出願年月日： 2011 年 4 月 27 日</p> <p>国内・外国の別： 国内</p>
Webページ (URL)	<p>大阪大学・最先端・次世代研究開発支援プログラム</p> <p>http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next</p> <p>大阪大学大型教育研究プロジェクト支援室・最先端・次世代研究開発支援プログラム</p> <p>http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/index_jisedai.html</p> <p>研究者・最先端・次世代研究開発支援プログラム</p> <p>http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/jisedai2010/toshiyuki_kida/index.html</p>
国民との科学・技術対話の実施状況	<p>標題：有害を無害に変える植物の力・化学の力</p> <p>実施日：平成 23 年 10 月 7 日</p> <p>場所：アートエリアB1 (京阪電車中之島線「なにわ橋駅」地下 1 階コンコース)</p> <p>対象者：一般の方々</p> <p>参加者数：40 名</p> <p>内容：本最先端・次世代研究開発支援プログラムで取り組んでいる「オイル中に含まれるポリ塩化ビフェニルやトランス脂肪酸などの有害物質を効果的に除去・回収できる植物性吸着剤の開発」の研究内容について、「サイエンスカフェ」形式で、科学を専門としない一般の方々に分かり易く解説した。</p>
新聞・一般雑誌等掲載 計 1 件	<p>フジサンケイ ビジネスアイ, 2011 年 8 月 29 日刊 10 面, 「放射性物質除去へ日本の研究者が集結」.</p>
その他	

4. その他特記事項

実施状況報告書(平成23年度) 助成金の執行状況

本様式の内容は一般に公表されず

1. 助成金の受領状況(累計)

(単位:円)

	①交付決定額	②既受領額 (前年度迄の 累計)	③当該年度受 領額	④(=①-②- ③)未受領額	既返還額(前 年度迄の累 計)
直接経費	65,000,000	43,800,000	0	21,200,000	0
間接経費	19,500,000	13,140,000	0	6,360,000	0
合計	84,500,000	56,940,000	0	27,560,000	0

2. 当該年度の収支状況

(単位:円)

	①前年度未執 行額	②当該年度受 領額	③当該年度受 取利息等額 (未収利息を除 く)	④(=①+②+ ③)当該年度 合計収入	⑤当該年度執 行額	⑥(=④-⑤) 当該年度未執 行額	当該年度返還 額
直接経費	43,731,803	0	0	43,731,803	42,029,810	1,701,993	0
間接経費	13,140,000	0	0	13,140,000	7,055,172	6,084,828	0
合計	56,871,803	0	0	56,871,803	49,084,982	7,786,821	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	35,618,120	質量分析装置、実験試薬、実験器具等
旅費	1,000,450	研究成果発表旅費(岡山大学)等
謝金・人件費等	4,359,524	博士研究員人件費
その他	1,051,716	示差熱重量同時測定装置レンタル料等
直接経費計	42,029,810	
間接経費計	7,055,172	
合計	49,084,982	

4. 当該年度の主な購入物品(1品又は1組若しくは1式の価格が50万円以上のもの)

物品名	仕様・型・性能 等	数量	単価 (単位:円)	金額 (単位:円)	納入 年月日	設置研究機関 名
高速液体クロマト グラフ	Prominence	1	3,000,000	3,000,000	2011/5/20	大阪大学
リサイクル分取HPLC	LC-9210NEXT	1	4,866,750	4,866,750	2011/6/17	大阪大学
超高精度ESI-TOF MSシステム	micrOTOF II	1	23,415,000	23,415,000	2011/7/29	大阪大学
ガスクロマトグラフ	GC-2014	1	1,454,250	1,454,250	2012/2/21	大阪大学