

課題番号	GR067
------	-------

**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24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(CD)ホスト分子の非極性溶媒中での分子認識能について検討するとともに、CD ホスト分子とゲスト分子との間で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明らかにする。得られた結果をもとに、非極性場での CD ホスト分子による分子認識現象を解明し、‘非極性場での CD による分子認識化学’の基礎を確立する。また、前年度に引き続き、絶縁油中のポリ塩化ビフェニル(PCB)除去に適したCDホスト分子を設計・合成し、それらを用いて絶縁油中のPCBに対する包接能(吸着能)を評価する。得られた結果を吸着剤の分子設計にフィードバックさせ、絶縁油中に混入したPCBを効率的に完全除去できる高性能PCB吸着剤を開発する。また、吸着されたPCBを収率良く回収できる最適条件を確立する。さらに、植物油中のトランス脂肪酸類の選択的除去に適したCDホスト分子を設計・合成し、トランス脂肪酸包接能(吸着能)について検討する。吸着されたトランス脂肪酸類を収率良く回収できる条件についても検討し、植物油中のトランス脂肪酸類を効率的に除去・回収できるトランス脂肪酸吸着剤の開発を目指す。

2. 研究の実施状況

シクロデキストリン(CD)ホスト分子の非極性溶媒中での分子認識能について、昨年度に引き続き検討を行った。その結果、6位水酸基を化学修飾したβ-CDが、シクロヘキサン溶媒中で非常に高いキラルゲスト認識能を示し、非極性溶媒と6位修飾β-CDの組み合わせがキラル分子の認識にきわめて有効であることを明らかにした。また、単結晶 X線構造解析とNMRを用いて、非極性場で形成される様々なCDホスト-ゲスト包接錯体の構造解明を行い、得られた結果をもとに、非極性場でのCDホスト分子とゲスト分子間の包接錯体形成のメカニズムを明らかにした。このように、非極性場でのCDホスト分子による分子認識現象を解明し、‘非極性場でのCDによる分子認識化学’の基礎を確立した。また、以前開発したγ-CDポリマーと同様に、β-CDをテレフタル酸ジクロライドで架橋して得られるβ-CDポリマーもまた、絶縁油中のポリ塩化ビフェニル(PCB)に対し高い吸着除去能を示すことを見出した。このβ-CDポリマーを吸着剤に用いることで、絶縁油中のPCBをほぼ完全に除去することができた。さらに、この結果をもとに分子設計したメチル化β-CDポリマーを吸着剤に用いた時も、PCB混入油中からPCBをほぼ完全に除去することができた。吸着されたPCBは、極性有機溶媒で洗浄することで収率良く回収でき、より低コストで簡便に合成できるPCB吸着剤を開発することに成功した。さらに、2,6位の水酸基をメチル化したα-CD(Me-α-CD)が、植物油中のトランス脂肪酸エステルに対して選択的除去能を示すことを見出した。Me-α-CDに吸着されたトランス脂肪酸エステルは有機溶媒で洗浄することで収率良く回収でき、植物油中のトランス脂肪酸エステルを選択的に除去・回収できる植物性吸着剤の開発に成功した。

3. 研究発表等

<p>雑誌論文 計 9 件</p>	<p>(掲載済み一査読有り) 計 5 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <u>Toshiyuki Kida</u>, Takuya Iwamoto, Haruyasu Asahara, Tomoaki Hinoue, and Mitsuru Akashi, 'Chiral Recognition and Kinetic Resolution of Aromatic Amines via Supramolecular Chiral Nanocapsules in Nonpolar Solvents,' <i>Journal of the American Chemical Society</i>, 2013, <i>135</i>, 3371–3374. 2. Haruyasu Asahara, Takuya Iwamoto, <u>Toshiyuki Kida</u>, and Mitsuru Akashi, 'Unique Catalytic Effect of a Cyclodextrin Host on Photodimerization of Coumarin in Nonpolar Solvents,' <i>Tetrahedron Letters</i>, 2013, <i>54</i>, 688–691. 3. <u>Toshiyuki Kida</u>, Masataka Mouri, Kenta Kondo, and Mitsuru Akashi, 'Controlled Release Using a Polymer Stereocomplex Capsule through the Selective Extraction and Incorporation of One Capsule Shell Component,' <i>Langmuir</i>, 2012, <i>28</i>, 15378–15384. 4. Amornrat Lertworasirikul, Nu-orn Choothong, Hiroaki Yoshida, Michiya Matsusaki, <u>Toshiyuki Kida</u>, Apirat Laobuthee, and Mitsuru Akashi, 'Investigation on Thermoresponsive Behavior of Biodegradable Poly(γ-glutamic acid)-graft-L-Phenylalanine Ethyl Ester,' <i>Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry</i>, 2012, <i>50</i>, 4823–4828. 5. 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. <p>(掲載済み一査読無し) 計 1 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 木田敏之, 「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>(未掲載) 計 3 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 木田敏之, 明石 満, 「シクロデキストリン化学の新展開」, <i>科学と工業</i>, 印刷中. 2. 木田敏之, 「オイル中の有害物質を除去・回収できる植物性吸着剤の開発」, <i>大阪大学低温センターだより</i>, 印刷中. 3. Shintaro Kawano, <u>Toshiyuki Kida</u>, Shusuke Takemine, Chisato Matsumura, Takeshi Nakano, Masaki Kuramitsu, Kenji Adachi, and Mitsuru Akashi, 'Efficient Removal and Recovery of Perfluorinated Compounds from Water by Surface-Tethered β-Cyclodextrins on Polystyrene Particles,' <i>Chemistry Letters</i>, 2013, <i>42</i>, 392–394.
<p>会議発表 計 30 件</p>	<p>専門家向け 計 29 件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. <u>Toshiyuki Kida</u>, Takuya Iwamoto, and Mitsuru Akashi, 'Molecular Recognition by Cyclodextrin Derivatives in Nonpolar Media,' The 16th International Cyclodextrin Symposium 2012, Tianjin (China), May 6–10, 2012, The ICS16 Organizing Committee. 2. Haruyasu Asahara, Takuya Iwamoto, <u>Toshiyuki Kida</u>, and Mitsuru Akashi, 'Kinetic Resolution of Racemic Aryl Amines via Enantioselective <i>N</i>-Acylation with 6-<i>O</i>-Modified CDs in Nonpolar Solvents,' The 16th International Cyclodextrin Symposium 2012, Tianjin (China), May 6–10, 2012, The ICS16 Organizing Committee. 3. Shintaro Kawano, Takeshi Nakano, Yuki Noguchi, Kazuhiro Miyawaki, Eiichi Kato, <u>Toshiyuki Kida</u>, and Mitsuru Akashi, 'Removal of Polychlorobiphenyls in Oils by Cyclodextrin Polymers,' The 16th International Cyclodextrin Symposium 2012, Tianjin (China), May 6–10, 2012, The ICS16 Organizing Committee. 4. 太田智也, 近藤健太, 木田敏之, 明石 満, 「PVA ナノカプセルの一次元融合を利用したナノチューブ形成」, 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィック横浜, 2012 年 5 月 29 日～31 日, 高分子学会. 5. 浅原時泰, 岩本拓也, 木田敏之, 明石 満, 「非極性溶媒中でのシクロデキストリン誘導体を超分子触媒とする化学反応」, 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィック横浜, 2012 年 5 月 29 日～31 日, 高分子学会. 6. 川野真太郎, 中野 武, 野口祐樹, 宮脇和博, 加藤栄一, 木田敏之, 明石 満, 「シクロデキストリンポリマーを用いたオイル中の有害物質の除去」, 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィック横浜, 2012 年 5 月 29 日～31 日, 高分子学会. 7. 濱田充代, 木田敏之, 明石 満, 「非極性場でのシクロデキストリン誘導体によるトランス脂肪酸の選択的除去」, 第 61 回高分子年次大会, パシフィック横浜, 2012 年 5 月 29 日～31 日, 高分子学会. 8. 佐藤慎一郎, 木田敏之, 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および形態制御」, 第 61 回高分子学会年次大会, パシフィック横浜, 2012 年 5 月 29 日～31 日, 高分子学会. 9. 木田敏之, 佐藤慎一郎, 丸井康弘, 明石 満, 「シクロデキストリン超分子集合体の創製と利用」, 第 22 回バイオ・高分子シンポジウム, 東京大学, 2012 年 6 月 25 日～26 日, 高分子学会バイオ・高分子研究会. 10. 佐藤慎一郎, 木田敏之, 明石 満, 「シクロデキストリンから成るナノ構造体の形成および形態制御」, 第 22 回バイオ・高分子シンポジウム, 東京大学, 2012 年 6 月 25 日～26 日, 高分子学会バイオ・高分子研究会.

	<p>研究会</p> <ol style="list-style-type: none"> 11. 川野真太郎, 中野 武, 野口祐樹, 宮脇和博, 加藤栄一, 木田敏之, 明石 満, 「シクロデキストリンから成るナノ構造体の形成および形態制御」, 第 22 回バイオ・高分子シンポジウム, 東京大学, 2012 年 6 月 25 日～26 日, 高分子学会バイオ・高分子研究会. 12. 太田智也, 近藤健太, 木田敏之, 明石 満, 「高分子薄膜からなるナノカプセルの融合を利用したナノ構造体の構築」, 第 22 回バイオ・高分子シンポジウム, 東京大学, 2012 年 6 月 25 日～26 日, 高分子学会バイオ・高分子研究会. 13. 浅原時泰, 濱田充代, 木田敏之, 明石 満, 「蛍光性シクロデキストリンを用いたトランス脂肪酸エステルの検出」, 第 22 回バイオ・高分子シンポジウム, 東京大学, 2012 年 6 月 25 日～26 日, 高分子学会バイオ・高分子研究会. 14. 川野真太郎, 中野武, 野口祐樹, 宮脇和博, 加藤栄一, 木田敏之, 明石 満, 「種々の架橋シクロデキストリンを用いたオイル中のポリ塩素化ビフェニルの吸着除去」, 第 58 回高分子研究発表会 (神戸), 兵庫県民会館, 2012 年 7 月 13 日, 高分子学会関西支部. 15. 太田智也, 近藤健太, 木田敏之, 明石 満, 「高分子薄膜からなるナノカプセルの融合挙動の解析」, 第 58 回高分子研究発表会 (神戸), 兵庫県民会館, 2012 年 7 月 13 日, 高分子学会関西支部. 16. 浅原時泰, 濱田充代, 木田敏之, 明石 満, 「低極性場での分子認識センサーとしてのシクロデキストリンの利用」, 第 58 回高分子研究発表会 (神戸), 兵庫県民会館, 2012 年 7 月 13 日, 高分子学会関西支部. 17. 佐藤慎一郎, 木田敏之, 明石 満, 「α-シクロデキストリンから成るナノおよびマイクロ構造体の形態制御」, 第 58 回高分子研究発表会 (神戸), 兵庫県民会館, 2012 年 7 月 13 日, 高分子学会関西支部. 18. 浅原時泰, 岩本拓也, 木田敏之, 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認識とエナントチオ選択的アシル化反応」, 第 57 回高分子夏期大学, 琵琶湖ホテル, 2012 年 7 月 18 日～20 日, 高分子学会. 19. 濱田充代, 樋上友亮, 浅原時泰, 木田敏之, 明石 満, 「シクロデキストリン誘導体による非極性場での長鎖脂肪酸エステルの包接」, 第 29 回シクロデキストリンシンポジウム, 星薬科大学, 2012 年 9 月 6 日～7 日, シクロデキストリン学会. 20. 佐藤慎一郎, 木田敏之, 明石 満, 「フッ素系溶媒を用いたα-シクロデキストリン構造体の創製と機能」, 第 29 回シクロデキストリンシンポジウム, 星薬科大学, 2012 年 9 月 6 日～7 日, シクロデキストリン学会. 21. 太田智也, 近藤健太, 木田敏之, 明石 満, 「高分子積層膜からなるナノカプセルの融合によるナノ構造体形成」, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月 19 日～21 日, 高分子学会. 22. 川野真太郎, 中野 武, 野口祐樹, 宮脇和博, 加藤栄一, 木田敏之, 明石 満, 「シクロデキストリンポリマーを用いたオイル中からのポリ塩化ビフェニルの吸着除去」, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月 19 日～21 日, 高分子学会. 23. 濱田充代, 樋上友亮, 木田敏之, 明石 満, 「シクロデキストリン誘導体による非極性溶媒中のトランス脂肪酸エステルの選択的分離」, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月 19 日～9 月 21 日, 高分子学会. 24. 佐藤慎一郎, 木田敏之, 明石 満, 「種々の形態をもつシクロデキストリン超分子構造体の創製と機能」, 第 61 回高分子討論会, 名古屋工業大学, 2012 年 9 月 19 日～21 日, 高分子学会. 25. Toshiyuki Kida, Haruyasu Asahara, Takuya Iwamoto, and Mitsuru Akashi, 'Structural Analysis of Cyclodextrin Inclusion Complexes Formed in Nonpolar Solvents,' 19th International Mass Spectrometry Conference, Kyoto (Japan), September 20, 2012, International Mass Spectrometry Foundation. 26. Toshiyuki Kida, Kenta Kondo, and Mitsuru Akashi, 'Nanotube Formation through the One-Dimensional Fusion of Nanocapsules Composed of Polymer Thin Films,' World Congress on Oleo Science & 29th ISF Congress, Nagasaki (Japan), October 2, 2012, The Japan Oil Chemists' Society. 27. 濱田充代, 樋上友亮, 木田敏之, 明石 満, 「α-シクロデキストリン誘導体による非極性溶媒中のトランス脂肪酸の選択的除去」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日～25 日, 日本化学会. 28. 小亀千鶴, 木田敏之, 明石 満, 「非極性溶媒中でのシクロデキストリン二量体と多環芳香族化合物間での包接錯体形成挙動」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日～25 日, 日本化学会. 29. 浅原時泰, 岩本拓也, 樋上友亮, 木田敏之, 明石 満, 「シクロデキストリン超分子カプセルによる非極性溶媒中でのアリアルアミンの速度論的光学分割」, 日本化学会第 93 春季年会, 立命館大学びわこ・くさつキャンパス, 2013 年 3 月 22 日～25 日, 日本化学会. <p>一般向け 計1件</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 木田敏之, 「界面活性剤の構造と機能」, 日本油化学会フレッシュマンセミナー-OSAKA(2012), 大阪市立工業研究所, 2012 年 5 月 24 日～25 日, 日本油化学会関西支部.
<p>図書 計 1 件</p>	<ol style="list-style-type: none"> 1. Takeshi Serizawa, Mitsuru Akashi, Michiya Matsusaki, Hiroharu Ajiro, and Toshiyuki Kida, LbL Assemblies Using van der Waals or Affinity Interactions and Their Applications, 'Multilayer Thin Films 2nd Edition' (G. Decher and J. B. Schlenoff Eds.), Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012, 99-129.

様式19 別紙1

<p>産業財産権 出願・取得状 況 計 4 件</p>	<p>(取得済み) 計 0 件 (出願中) 計 4 件 1. 放射性物質汚染土壌の分級により発生した汚染シルトの除染方法, 明石 満, <u>木田敏之</u>, 加藤栄一, 野口祐樹, 国立大学法人大阪大学, 株式会社ネオス, 特願 2012-286700, 2012 年 12 月 27 日, 国内. 2. シクロデキストリン担持ポリマーからなる有機フッ素系化合物吸着剤, 国立大学法人大阪大学, ダイキン工業株式会社, 明石 満, <u>木田敏之</u>, 足達健二, 倉光正起, 特願 2012-268600, 2012 年 12 月 7 日, 国内. 3. シクロデキストリンポリマーを用いた残留性有機汚染物質の選択固着方法, 国立大学法人大阪大学, 株式会社ネオス, 明石 満, <u>木田敏之</u>, 中野 武, 加藤栄一, 宮脇和博, 福田泰教, 特願 2012-152416, 2012 年 7 月 6 日, 国内. 4. 媒体に含有されるハロゲン化芳香族化合物の選択的固着剤及び選択固着方法, 国立大学法人大阪大学, 株式会社ネオス, 明石 満, <u>木田敏之</u>, 川野真太郎, 加藤栄一, 宮脇和博, 特願 2012-105307, 2012 年 5 月 2 日, 国内.</p>
<p>Webページ (URL)</p>	<p>大阪大学・最先端・次世代研究開発支援プログラム http://www.osaka-u.ac.jp/ja/research/program_next 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 http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/index_jisedai.html 研究者・最先端・次世代研究開発支援プログラム http://www.lserp.osaka-u.ac.jp/jisedai2010/toshiyuki_kida/index.html</p>
<p>国民との科学・技術対話の実施状況</p>	<p>1. 高分子学会60周年記念展示会(一般公開)での展示 標題: NEXT 大阪大学・木田プロジェクト 実施日: 平成 24 年 5 月 28~30 日 場所: パシフィコ横浜会議センター301+302 対象者: 一般の方々+第 61 回高分子学会年次大会参加者 参加者数: 延約 18,000 名 内容: 展示ブース1つを借りて、本事業で取り組んでいる「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」の研究内容に関する 展 示 を行い、本展示ブースへの来訪者(科学を専門としない一般の方々を含む)に分かり易く解説した。</p> <p>2. 大阪大学×大阪ガス「アカデミックキング」での講演 標題: 油とつきあう化学の力～毒を除去する不思議なドーナツ?! 実施日: 平成 25 年 1 月 29 日 場所: 大阪ガスッキングスクール千里(北大阪急行「千里中央駅」下車すぐ) 対象者: 一般の方々 参加者数: 21 名 内容: 本事業で取り組んでいる「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、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>
<p>新聞・一般雑誌等掲載 計0件</p>	
<p>その他</p>	

4. その他特記事項

本事業で雇用した2人の博士研究員を、事業完了後、高知工科大学助教(常勤)、大阪市立工業研究所研究員(常勤)として正規のポストに就職させた。

実施状況報告書(平成24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	21,200,000	0	0
間接経費	19,500,000	13,140,000	6,360,000	0	0
合計	84,500,000	56,940,000	27,560,000	0	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	1,701,993	21,200,000	0	22,901,993	22,901,993	0	
間接経費	6,084,828	6,360,000	0	12,444,828	12,444,828	0	0
合計	7,786,821	27,560,000	0	35,346,821	35,346,821	0	0

3. 当該年度の執行額内訳

(単位:円)

	金額	備考
物品費	10,167,674	高速液体クロマトグラフ、実験試薬、実験器具等
旅費	1,566,050	研究成果発表旅費(東京大学)等
謝金・人件費等	9,564,228	博士研究員人件費
その他	1,604,041	英文校正費等
直接経費計	22,901,993	
間接経費計	12,444,828	
合計	35,346,821	

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	2,100,000	2,100,000	2012/7/31	大阪大学
高速液体クロマトグ ラフ	Prominence	1	2,677,500	2,677,500	2012/12/27	大阪大学
分光蛍光光度計	FP-8500	1	3,230,850	3,230,850	2013/1/30	大阪大学