

## 海水成分の高効率分離に向けた新規抽出剤の理論設計

南雲 亮

名古屋工業大学大学院工学研究科生命・応用化学専攻

**概要** 抽出プロセスの設計に際しては、個別の分離系に応じた最適な抽出剤を選定するアプローチが必要となる。そこで本研究は、抽出剤の候補化合物を分子設計するための予備検討として、溶媒中に抽出剤を添加した対象系のミクロな挙動変化を分子動力学(MD)法で解析することを試みた。具体的な検討対象には、CO<sub>2</sub> 応答性を有するポリ(2-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(PDMAEMA)を設定した。このPDMAEMAは、下限臨界溶液温度(Lower Critical Solution Temperature: LCST)を有しており、LCST よりも低温側では親水的、高温側では疎水的な挙動を示す。さらに CO<sub>2</sub> ガスを吹き込みプロトン化すると親水的な性質を示すが、Ar などの不活性ガスを吹き込むと脱プロトン化して疎水的になるため、LCST を可逆的に変化させることが可能である。これらの特徴から、PDMAEMA は抽出剤の有望な候補化合物として注目されている。

実際の MD 計算では、PDMAEMA の繰り返し単位である DMAEMA を、まず含水率 50wt% の条件下で水分子と混合した。MD 計算によって得られたトラジェクトリデータを解析すると、計算セル内に存在する全ての DMAEMA が脱プロトン化している場合は DMAEMA 相と水相が完全に分離するのに対して、計算セル内の全ての DMAEMA がプロトン化している場合は両者が相溶することが判明した。そこで DMAEMA の相分離挙動を詳細に検証すべく、DMAEMA の末端部位を構成する 2 つのメチル基を水素原子に置換した 1 級アミン構造も合わせて検討した。具体的には、水/酢酸の等モル混合溶媒にモノマー濃度 50wt% の条件下で 1 級アミン構造を添加した計算モデルを対象に、その 1 級アミン部位の近傍における各成分の密度分布を動径分布関数(RDF)によって解析した。この RDF は、解析対象とする中心原子から距離  $r$  に位置する厚さ  $dr$  の球殻内に存在している対象原子の相対密度を、その距離  $r$  の関数として数値化したものである。その結果、第 1 級アミン構造を構成しているプロトン化水素は、イオン性相互作用によってバイカーボネート(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)を強く束縛することが確認された。さらに HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> の近傍には、強固な水和構造が形成されることも判明した。この結果は、水分子が CO<sub>2</sub> 応答性マテリアル近傍に束縛されるプロセスにおいて、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> が重要な役割を担っており、CO<sub>2</sub> 応答性マテリアルの親疎水性が可逆的に変化するメカニズムにも強く関与することを示唆している。

## 1. 研究目的

化学プロセスにおいて、目的化合物を分離・精製するための操作の 1 つに「抽出」がある。抽出プロセスの設計に際しては、操作がより簡便であること、省エネルギーであること、溶媒の損失が少ないこと、などの条件を満たすため、個別の分離系に応じた最適な抽出剤を選定する作業が求められる。たとえば複数の成分が混合した溶媒中に抽出剤を添加して目的成分を分離精製する場合、目的成分との親和性が低く、その他の成分とは親和性が高い

抽出剤を設計し、目的成分のみを効率的に相分離できるような抽出プロセスを構築することが重要となる。

こうした背景のもと、本研究は、抽出剤の候補化合物を分子設計するアプローチ構築に向けた予備検討として、抽出剤を添加する前後での溶媒の相分離挙動を分子動力学(MD)法に基づいて評価できる解析プログラムを作成した。本稿は、有望な抽出剤の候補化合物として近年注目されている CO<sub>2</sub> 応答性マテリアル<sup>(1-3)</sup>を対象に、作成プログラムを溶媒中の相分離挙動に適用した結果を報告

する。

## 2. 研究方法

### 2.1 計算対象

計算対象には、抽出剤の候補化合物としてCO<sub>2</sub>応答性を有するポリ(2-ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(PDMAEMA)の繰り返し単位を採用した。PDMAEMAは、CO<sub>2</sub>を吹き込みプロトン化することで親水性に変化するが、Arなどの不活性ガスを吹き込むと疎水性に戻るという可逆的サイクルを示すことが報告されている。DMAEMAモノマーは3級アミン構造を有するが、本研究では、末端メチル基を水素原子に置換した1級アミン構造も合わせて検証した。プロトン化した場合の両者の分子構造をFig. 1に示す。

### 2.2 計算方法

#### 2.2.1 相分離挙動の解析

本研究では、3級アミン(DMAEMA)およびその類似体である1級アミンの水/酢酸溶媒系における相分離挙動を解析すべく、以下のアプローチを導入した。まず、系内におけるDMAEMAモノマーの全構成原子に対する中心座標を決定し、その中心点から半径 $r$ に位置する厚さ $dr$ の球殻中に存在する水、酢酸、3級アミンまたは1級アミンを構成する特定の原子種 $i$ の数をカウントする。その原子種 $i$ の密度分布を、下式に示すとおり、位置 $r$ の関数で定義する。

$$h_i(r) = \frac{\text{球殻中の特定原子種の密度}}{\text{系全体の特定原子種の平均密度}}$$

水/酢酸の混合溶媒に対し、3級アミンまたは1級アミンを添加した場合の $h_i(r)$ を算出することで、計算セル内における各組成の相分離挙動を解析した。

#### 2.2.2 動径分布関数の解析

本研究では、 $h_i(r)$ と合わせ、プロトン化した3級アミンまたは1級アミンの近傍における動径分布関数(RDF)を解析した。このRDFは、解析対象とする中心原子から距離 $r$ に位置する厚さ $dr$ の球殻内に存在している対象原子の相対密度を、その距離 $r$ の関数として表すものである。具体的には、3級アミンまたは1級アミンのプロトン水素原子を中心とする水および酢酸のRDFと、プロトン化の際に生

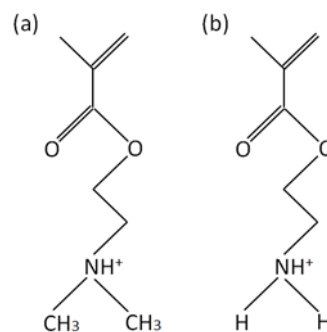


Fig. 1. Chemical Structural formula of repeat units. (a) tertiary amine and (b) primary amine

成するバイカーボネート(HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>)のヒドロキソ酸素原子を中心とする水、酢酸、さらに3級アミンまたは1級アミンのRDFを解析した。

### 2.3 計算条件

計算に際しては、水と酢酸の等モル混合溶媒中に、3級アミンまたは1級アミンのモノマー濃度が約50 wt%となるように計算モデルを構築した。また比較のため、含水率が約50 wt%の条件下において、水と3級アミンを混合した計算モデルも構築した。これらの計算セルを対象に、3次元周期境界条件のもと、温度300 K、圧力1 barの定温・定圧条件下において1ナノ秒のMD計算を実行し、系の体積がほぼ一定に到達したことを確認した。得られた計算モデルを対象に、温度300 Kの定温・定積条件下における10ナノ秒のMD計算を実施した。このMD計算によって得られた10ナノ秒間のトラジェクトリデータを解析することで、 $h_i(r)$ とRDFを解析した。

## 3. 研究結果

### 3.1 純水中における相分離挙動の解析結果

まず、純水中における3級アミンの相分離挙動を検証すべく、定温・定積条件下におけるMD計算のスナップショットを解析した。その解析例を、脱プロトン化構造とプロトン化構造の各々に対し、Fig. 2(a)およびFig. 2(b)に示す。本図において、グレー系の分子群が3級アミンを、シアン系の分子群が水分子を表しており、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>にはグリーン系の配色を施している。さらに図中の×印で中心点のイメージを、また半透明のドーナツリングで球殻のイメージを模式的に表している。

Fig. 2(a)より、脱プロトン化した3級アミン構造は、水と

完全に相分離していることが確認された。それに対してプロトン化状態では、Fig. 2(b)に示すとおり、3級アミンと水分子が相溶状態にあることを示す結果を得た。両図より、疎水的な脱プロトン化アミンが水中において凝集する一方で、親水的なプロトン化アミンは分散状態にあることを示唆している。

これに続き、相分離挙動を定量的に評価すべく、3級アミンの脱プロトン化構造とプロトン化構造の各々に対して $h_i(r)$ を解析した。その結果を、以下のFig. 3(a)およびFig. 3(b)にそれぞれ示す。

Fig. 3(a)より、脱プロトン化した3級アミンの全構成原子の中心点付近には、3級アミン構造のみが凝集しており、水分子はこの中心付近にはほとんど存在しないことが確認される。しかし中心点からの距離が約0.6 nmに達すると、

3級アミンの $h_i(r)$ は緩やかに減少し、水分子の $h_i(r)$ が徐々に増加する。本図より、3級アミンの全構成原子の中心点から離れると、水分子のモル分率が一定程度は上昇することが判明した。この結果は、脱プロトン化した3級アミンが中心点の近傍に凝集していることを定量的に示す結果である。一方、プロトン化状態では、Fig. 3(b)に示すとおり、3級アミンと水分子の $h_i(r)$ が同程度の値を示し、さらに両者ともほぼ一定値で推移する。これはプロトン化した3級アミン構造が純水中においてほぼ均一に分散することを示している。

以上より、Fig. 3に示す $h_i(r)$ の結果は、Fig. 2におけるスナップショットの観察結果と符合する。この事実は、系内における構成分子の相分離状態を $h_i(r)$ によって解析することの妥当性を示唆している。

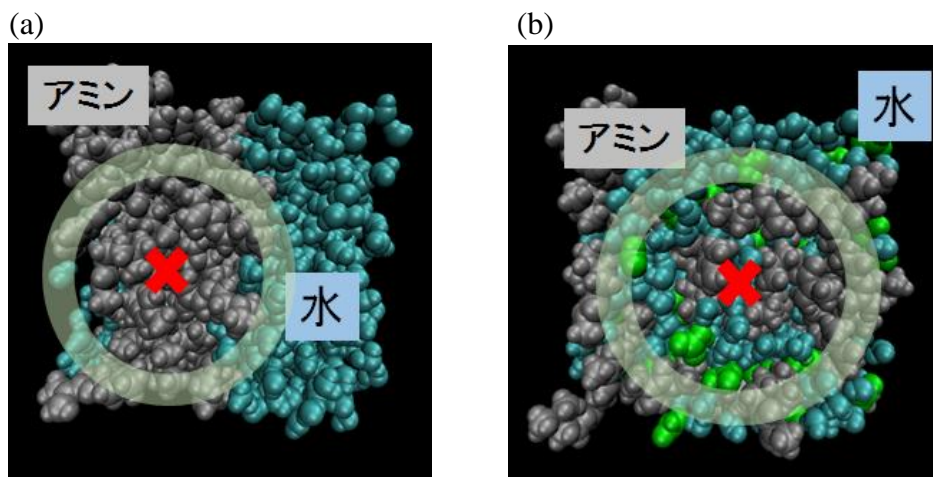


Fig. 2. Snapshots for (a) a deprotonated tertiary amine/water mixture and (b) a protonated tertiary amine/water mixture at 300 K

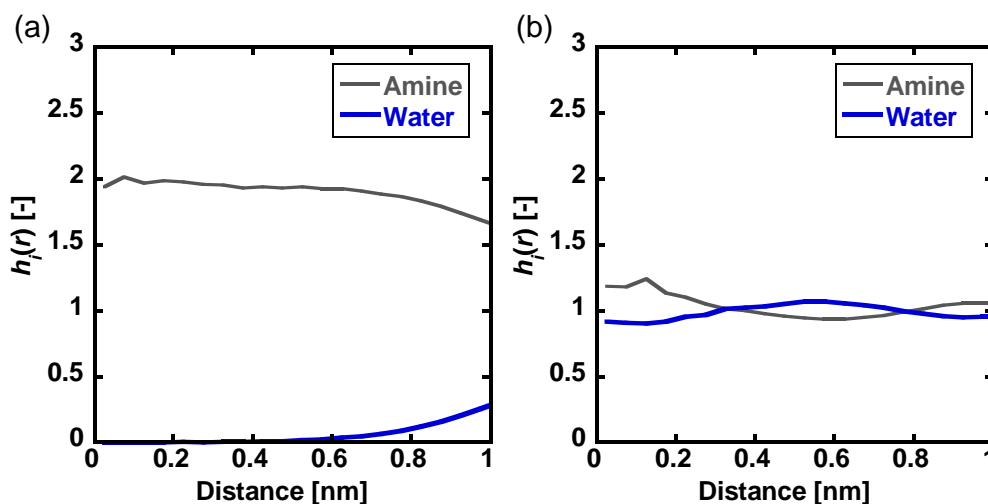


Fig. 3.  $h_i(r)$  functions. (a) Deprotonated tertiary amine/water mixture and (b) Protonated tertiary amine/water mixture at 300 K

### 3. 2 水/酢酸系における3級アミンの相分離挙動

3. 1に続き、水/酢酸の混合溶媒中におけるプロトン化3級アミンの相分離挙動を解析した。スナップショットの例を Fig. 4 に示す。本図において、グレー系の分子群はプロトン化3級アミンを、シアン系の分子群は水分子を、レッド系の分子群は酢酸分子を表している。また  $\text{HCO}_3^-$  にはグリーン系の配色を施している。この Fig. 4 から判断する限り、プロトン化3級アミン、水分子、さらに酢酸分子は、いずれも明確な凝集状態には至っておらず、相溶状態にあることが示唆された。

これに続き、本系を対象に、10 ナノ秒間における各組成の  $h_i(r)$  を解析した。その結果を Fig. 5 に示す。

Fig. 5 より、プロトン化3級アミンの中心点から約 0.3 nm までの近傍において、酢酸分子が特に凝集しているのに対して、水分子は中心点近傍には存在せず、中心点から約 0.4 nm 以降に集中していることが確認された。このように、酢酸分子が中心点の近傍で特に凝集するという結果は、スナップショットの観察からは判断することが難しいため、 $h_i(r)$  を解析することの意義を示唆している。一方、プロトン化3級アミンについては、中心点から 0.4–0.5 nm 付近に最も高い密度分布を有することが判明した。

### 3. 3 水/酢酸系における1級アミンの相分離挙動

3. 2と同様、水/酢酸の混合溶媒中におけるプロトン化1級アミンの相分離挙動を解析した。スナップショットの例を Fig. 6 に示す。なお、各組成の配色は Fig. 4 と同じである。この Fig. 6 から判断する限り、本系においても、各組成は明確な凝集状態には至っておらず、相溶状態にあることが示唆された。

続いて 10 ナノ秒間における各組成の  $h_i(r)$  を解析した。その結果を Fig. 7 に示す。

Fig. 7 より、プロトン化1級アミンの中心点から約 0.4 nm までの近傍において、酢酸分子が優先的に分布していることが確認された。一方、プロトン化1級アミンと水分子は、ともに中心点から約 0.4 nm 以降において、 $h_i(r)$  の絶対値が増加することが判明した。この結果は、Fig. 5 におけるプロトン化3級アミンの場合の  $h_i(r)$  の傾向とは異なり、より親水的な1級アミン構造の方が、より疎水的な3級アミン構造よりも水分子と親和することを示している。

### 3. 4 プロトン水素原子の近傍における溶媒和構造

3. 3におけるプロトン化1級アミン系を対象に、プロトン

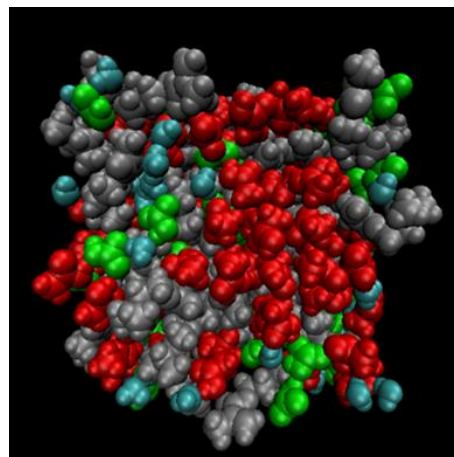


Fig. 4. Snapshots for a protonated tertiary amine/water/acetic acid mixture at 300 K

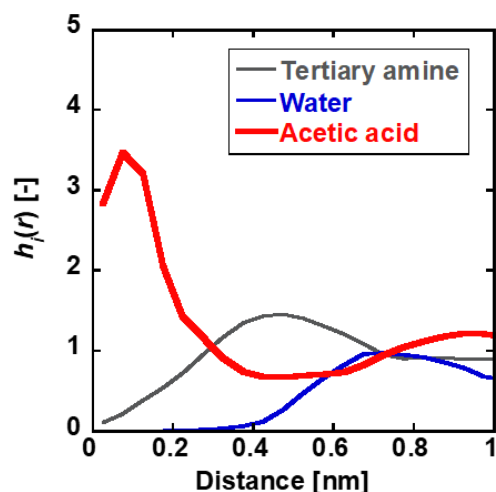


Fig. 5.  $h_i(r)$  functions for a protonated tertiary amine/water/acetic acid mixture at 300 K

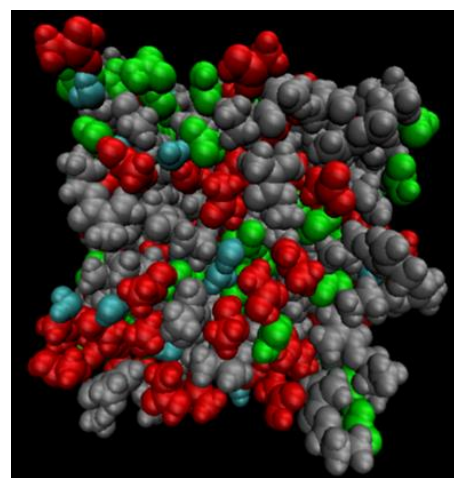


Fig. 6. Snapshots for a protonated primary amine/water/acetic acid mixture at 300 K

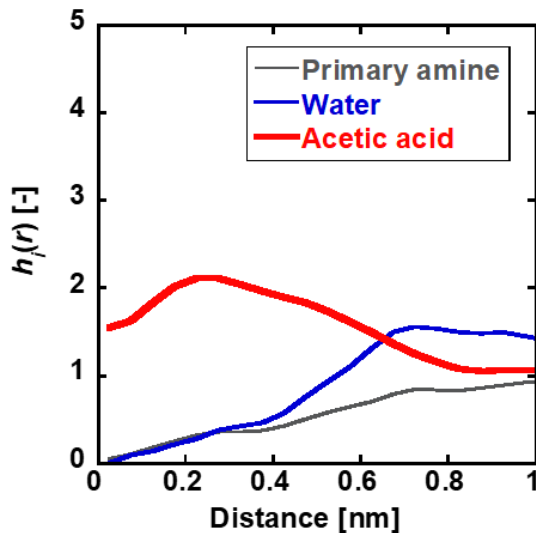


Fig. 7.  $h_i(r)$  functions for a protonated primary amine/water/acetic acid mixture at 300 K

水素原子の近傍における水と酢酸の溶媒和構造を RDF によって解析した。その結果を Fig. 8 に示す。青色の実線がプロトン化水素原子を中心とする水の酸素原子の RDF 曲線であり、赤色の実線がプロトン化水素原子を中心とする酢酸の末端ヒドロキシ酸素原子の RDF 曲線である。

Fig. 8 より、水と酢酸はともに、プロトン化水素から約 0.2 nm の距離において鋭い溶媒和ピークを有することが判明した。また特に水分子の場合、約 0.35 nm の距離にもピークが出現するが、これは水分子とプロトン化水素のダイレクトな相互作用に起因するものではなく、プロトン化水素原子とは別の原子を中心とする水和構造に付随するものである可能性が高い。

### 3.5 バイカーボネートの密度分布

$\text{HCO}_3^-$  が分子レベルでいかなる役割を果たしているのかを検証すべく、1 級アミン系を対象に、 $\text{HCO}_3^-$  を構成するヒドロキシ酸素を中心とする各成分の RDF 曲線を解析した。その結果を Fig. 9 に示す。本図において、1 級アミンについてはプロトン化水素原子を、水分子については構成酸素原子を、酢酸についてはヒドロキシ基を構成する酸素原子を解析対象に設定した。

Fig. 9 より、 $\text{HCO}_3^-$  の構成ヒドロキシ酸素から約 0.2 nm の距離において、約 5.4 の高さを有するプロトン化水素の鋭い RDF ピークが観測された。この高い RDF ピークは、 $\text{HCO}_3^-$  とプロトン化水素がイオン性相互作用によって強く相互作用していることを示している。次いで  $\text{HCO}_3^-$  のヒドロ

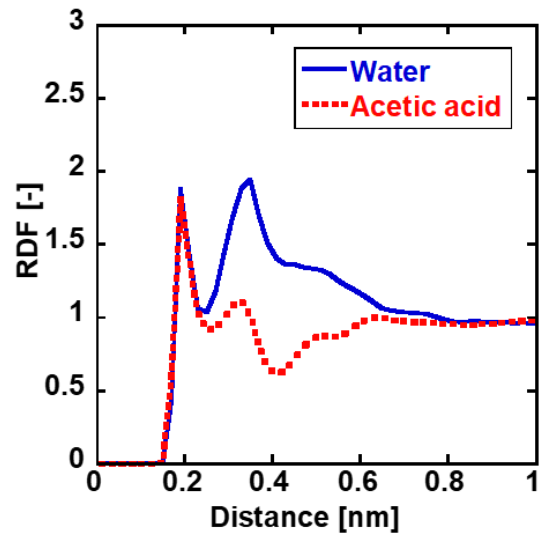


Fig. 8. RDF curves between the protonated hydrogen atoms in the primary amines and the oxygen atoms of solvent molecules at 300 K

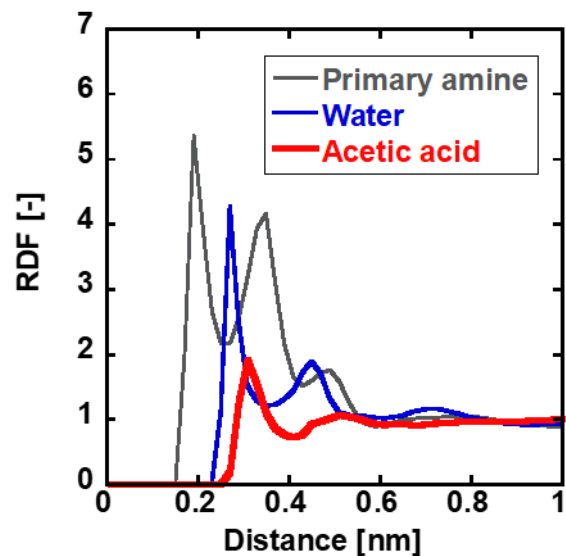
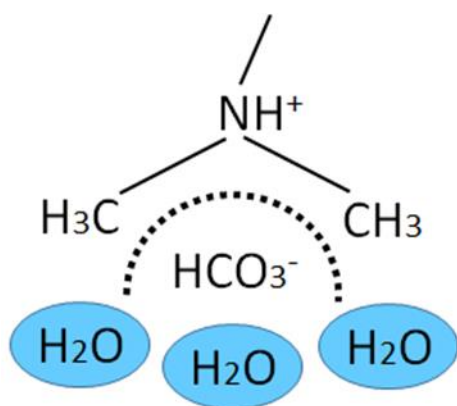


Fig. 9. RDF curves between the bicarbonate ions and the surrounding primary amines, the water molecules, and the acetic acid molecules at 300 K

キシ酸素から約 0.27 nm の位置に観測される水和ピークの高さも約 4.3 と高い一方、少し離れた約 0.31 nm の位置に観測される酢酸の溶媒和ピーク高さは約 1.9 と他より低い。この結果から、Fig. 10 に模式的に示すとおり、1 級アミンを構成するプロトン化水素と強く相互作用している  $\text{HCO}_3^-$  の周囲に、水分子が酢酸分子と比べてより強固な溶媒和構造を形成していることが示唆された。



**Fig. 10.** Schematic image of the bicarbonate ion and the surrounding water molecules

#### 4. 考察

本研究では、抽出剤を添加する前後での溶媒の相分離挙動を評価するための解析プログラムを作成し、有望な抽出剤の候補化合物として注目されている  $\text{CO}_2$  応答性マテリアルの繰り返し単位とその類似化合物を対象に、作成プログラムを水/酢酸の混合溶媒中の相分離挙動に適用した。その結果、水/酢酸の等モル混合溶媒系において、1級アミン構造の方が3級アミン構造よりも水分子との相溶性が高いことを示す結果を得た。

さらに1級アミン系を対象に、 $\text{HCO}_3^-$ の近傍における各成分のRDFを解析した結果、1級アミンと $\text{HCO}_3^-$ がイオン性相互作用によって強く相互作用しており、この $\text{HCO}_3^-$ の周囲では、水分子が強固な溶媒和構造を形成しているこ

とが判明した。この結果は、水分子が $\text{CO}_2$ 応答性マテリアルの近傍に束縛される過程において、 $\text{HCO}_3^-$ が重要な役割を担っており、 $\text{CO}_2$ 応答性マテリアルの親疎水性が可逆的に変化するメカニズムにも関与することを示唆している。

#### 5. 今後の課題

本研究の実施により、複数の検討課題が判明した。たとえば3級アミン構造を有するDMAEMAの類似化合物としては、1級アミンの他にも、2級アミンが想定される。またメチレン基の長さを変えることによって親疎水性の調節が可能であると考えられ、分離対象に応じた最適な抽出剤の分子設計に向け、様々な候補材の相分離挙動を検討する必要がある。さらに今後は、候補材の添加量を最適化するアプローチも求められる。こうした検討課題に対して、本研究で作成した解析プログラムを駆使すれば、イオン成分を含む混合溶媒系を対象に、分子レベルでの相分離挙動を検討することが可能である。

#### 6. 文献

- 1) D. Han, X. Tong, O. Boissière, and Y. Zhao, *ACS Macro Lett.*, 2012, 1, 57–61.
- 2) D. Han, O. Boissière, S. Kumar, X. Tong, L. Tremblay, and Y. Zhao, *Macromolecules*, 2012, 45, 7440–7445.
- 3) Y. Cai, W. Shen, R. Wang, W. B. Krantz, A. G. Fane, and X. Hu, *Chem. Commun.*, 2013, 49, 8377–8379.

## Theoretical Design of Extractants for the Efficient Separation of the Components of Seawater

Ryo Nagumo

Department of Life Science and Applied Chemistry, Nagoya Institute of Technology

### Summary

To separate the target component efficiently by adding the extractant to a liquid mixture, it is essential to investigate the phase separation of the target component. In this study, molecular dynamics simulations were conducted to evaluate the phase separation behavior at the atomistic levels. By developing an in-house simulation code, we evaluated the phase transition of *N,N*-dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) and the analog repeat unit in the aqueous solutions at 300 K. DMAEMA has a tertiary amine structure, whose terminal functional groups are methyl groups. For comparison, we also investigated the phase transition of a DMAEMA analog with a primary amine structure, whose terminal groups are hydrogen atoms.

We evaluated the phase separation in the deprotonated tertiary amine (DMAEMA)/water mixture and the protonated tertiary amine/water mixture, respectively. In the deprotonated tertiary amine/water mixture, we observed almost complete phase separation behavior, while the protonated tertiary amine are miscible. For the protonated primary amine/water/acetic acid mixture, radial distribution functions between the bicarbonate ions and the surrounding primary amines, the water molecules, and the acetic acid molecules were also calculated to evaluate the distribution of each component in the vicinity of the protonated hydrogen atoms in the primary amine structures. Consequently, the bicarbonate ions robustly bind to the protonated primary amines via strong ionic interactions. Furthermore, the bicarbonate ions tightly bind water molecules, suggesting that the bicarbonate ions serve as a mediator between the protonated amines and the water molecules. The bicarbonate ions certainly contribute to the hydrophilicity of the protonated amine structures.