

『カレー』で『華麗』なるシラン架橋反応触媒の開発 ～生薬ウコン由来ポリフェノールの金属キレート化合物～

【発表のポイント】

- ターメリック（ウコン：*Curcuma longa*）に含まれるポリフェノール色素であるクルクミノイド*¹の金属キレート化合物*²が、ポリアルコキシシラン硬化樹脂の架橋反応触媒として有効に作用すると世界で初めて発見
- 既存の有機スズ化合物触媒*³に比べて、クルクミノイド・金属キレート化合物は、遜色ない良好な架橋反応触媒性能を示す
- 環境負荷が小さいクルクミノイド・金属キレート化合物は、有機スズ化合物の代替触媒として期待

2022年新作メニュー

カレーなる一族

クルクミノイドで触媒パワーアップ!

電線用絶縁被覆材(ケーブル絶縁材)
台所・お風呂などの防水シール材(コーキング)
湿気硬化型接着剤などなど…
我々の身の回りの様々なところで使えます♪

脱スズの時代だからこそパンチのある
天然ウコン由来クルクミノイド・金属キレート化合物で
有毒な有機スズ触媒を凌駕しろ!!

あじふ

【概要】

山口大学大学院創成科学研究科(理学)化学分野の安達健太准教授と同大学大学院博士後期課程学生の田中祥平さんらの研究グループは、カレーの香辛料として定番のターメリック(生薬ウコン)に含まれている黄色のポリフェノール色素であるクルクミノイドと金属イオンからなるキレート化合物が、常温硬化性樹脂*⁴であるポリアルコキシシランの架橋反応における触媒として有効に作用することを発見しました。

ポリアルコキシシランの架橋反応触媒として汎用されている有機スズ化合物と比較して、クルクミノイド・金属キレート化合物は、環境負荷が格段に小さく、かつ良好な触媒性能を示すため、有機スズ化合物に代わる新しい触媒化合物として期待できます。

この研究成果は、2022年3月31日(現地時間)にSpringer社が発行する国際ゾル・ゲル学会の学術雑誌「*Journal of Sol-Gel Science and Technology*」に掲載されました。

【論文情報】

論文名：Enhancing Catalytic Activity of Copper(II) Complexes by Curcuminoid as Electron-Withdrawing Ligand for Silane Water-Crosslinking Reaction: A Joint Experimental and Theoretical Study

「クルクミノイドを電子吸引性配位子として用いた銅(II)キレート錯体のシラン水架橋反応に対する触媒活性の向上：実験と理論研究」

著者名：Shohei Tanaka, Mina Imamura, Kenta Adachi* (田中祥平・今村美那・安達健太)

雑誌名：Journal of Sol-Gel Science and Technology

公表日：2022年3月31日 (web-published)

URL： <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-022-05773-5>

【研究背景】

食欲をそそるカレーの黄色い色付けに、香辛料ターメリックは欠かせません。ターメリックはショウガ科に属するウコン (*Curcuma longa*) の地下茎から作られます。ターメリックはカレーだけでなく、昔からインド伝統医学「アーユルヴェーダ」などで使用されてきました。最近の研究では、ターメリック中に含まれる黄色のポリフェノール色素であるクルクミノイドが、利胆作用・降圧作用・抗菌作用・抗炎症作用・抗がん作用を示すと明らかとなっており、その医学的および薬理学的研究も進んでいます。例えば、クルクミノイドは、人体にとって毒性の高い重金属イオンとキレート化合物を形成し、無毒化(デトックス)できると報告されています。

【社会的意義】

常温硬化性樹脂のひとつであるポリアルコキシシランは、空気中の水分子と段階的に反応し、最終的にシロキサン結合(-Si-O-Si-)を介して分子レベルで連結した三次元分岐網目状構造を形成します。(図1参照) このように化学反応によって分子同士が連結して弾性や不溶不融性が発現することを「架橋反応」と呼びます。このような架橋技術は、電線用絶縁被覆材(ケーブル絶縁材)、台所・お風呂などの防水シール材(コーキング)、湿気硬化型接着剤など、我々の身の回りの様々なところで使われています。ポリアルコキシシランの架橋反応における触媒は、段階的反応であるという特殊性から、単に架橋反応速度だけでなく、架橋密度、架橋内部微細構造をコントロールする上で重要な働きを担っています。ポリアルコキシシランの架橋反応触媒として、これまで有機スズ化合物が汎用されてきました。しかし、有機スズ化合物は、重金属であるスズを含有しているため、環境負荷が大きく、人体に対する危険性や有害性も指摘されています。そのため、産業界の幅広い分野にて脱スズ触媒の機運・要望は、年々高まっており、新規架橋反応触媒の開発が盛んに行われています。しかし、それら触媒性能、長期保存安定性などの触媒ハンドリングは、有機スズ化合物のそれに及んでおらず、ポリアルコキシシランにおける完全な脱スズ触媒化は、依然として達成できていません。

ポリアルコキシシラン 水分存在下、シロキサン結合(-Si-O-Si-)による三次元分岐網目状構造を構築
機能性向上【物理特性・耐溶媒・耐熱性など】

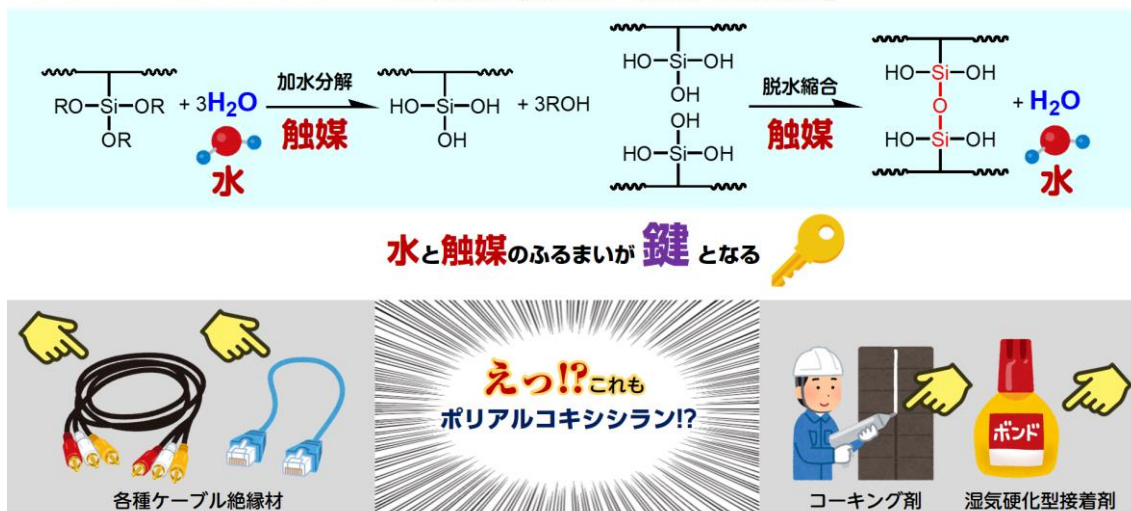


図1 ポリアルコキシシランの架橋反応の模式図と使用用途

【研究内容と成果】

本研究では、「銅(II)のポリアルコキシシランの架橋反応に対する触媒作用」と「クルクミノイドの金属キレート作用による無毒化効果」の研究事例をヒントに新しい触媒を開発しました。(図2参照)

今回我々は、末梢置換基の異なるクルクミノイド・銅(II)キレート化合物を種々合成し、ポリアルコキシシランの架橋反応触媒として多面的な評価を行いました。合成したクルクミノイド・銅(II)キレート化合物群は、優れた貯蔵安定性・温度安定性・化学的安定性を有しており、ポリアルコキシシランに対して一様に高い相容性を示しました。加えて、ポリアルコキシシランとクルクミノイド・銅(II)キレート化合物から成る樹脂組成物は、常温において空気中の水分(湿気)により極めて速く架橋硬化し、不溶不融化することを見出しました。クルクミノイド・金属キレート化合物が、ポリアルコキシシラン硬化樹脂の架橋触媒として有効に作用すると世界で初めて明らかにしました。架橋反応の詳細な解析を実施した結果、既存の有機スズ化合物触媒と比べて遜色ない良好な触媒性能を示すクルクミノイド・銅(II)キレート化合物が存在することを実験的に突き止めました。

さらに計算化学による分子シミュレーションを用いて、触媒活性中心^{*5}として作用していると考えられるクルクミノイド・銅(II)キレート化合物群の銅(II)周辺の電子状態の視覚化を試みました。分子シミュレーション結果から、クルクミノイド末梢置換基の電子吸引性/供与性を反映して銅(II)周辺の電子密度が大きく変化すると確認できました。これらの結果は、キレート化合物中の銅(II)触媒活性中心において求電子-求核相互作用を介して活性化された水分子の存在が、架橋反応の促進に重要な役割を担っていることを示しています。合わせてクルクミノイドの分子設計により触媒活性を任意に制御できる可能性を強く示唆しました。(図3参照)



図2 本研究の触媒設計戦略の概要



図3 クルクミノイド・金属キレート化合物による触媒活性制御

【今後の展開】

本研究では、カレーに使用される香辛料・ターメリックに含まれるクルクミノイドの金属キレート作用による「安定化」と「無害化」を利用し、環境負荷が小さく、常温で極めて早くポリアルコキシシランを硬化できる全く新しい概念の架橋反応触媒の開発に成功しました。有機スズ化合物に代わる新しい触媒化合物として期待できます。

クルクミノイド・金属キレート化合物群を架橋反応触媒として使用する最大の利点は、構成成分である金属イオン【触媒活性中心】とクルクミノイド【樹脂への相容性+金属イオン周辺の電子密度を調整】を、ポリアルコキシシランの架橋に要求される様々な条件、特性に応じて、最適な組み合わせを適宜選択できる点にあります。今回開発したクルクミノイド・金属キレート化合物は、架橋反応速度や架橋内部微細構造をそれぞれ独立して制御できるテーラーメイド型架橋反応触媒としての資質を兼ね備えています。クルクミノイド・金属キレート化合物群が、有機スズ化合物の代替触媒として実用化できるよう更なる検討を進めていきます。

【謝辞】

本研究の一部は、日本学術振興会 科学研究費補助金 基盤研究(C) (課題番号: 19K05525)、JST 研究成果最適展開支援プログラム(A-STEP) (課題番号: JPMJTM20GC) 及び、山口大学理学部研究支援事業ステップアップ研究 (2020年度) の助成を受けて実施しました。

【用語解説】

- ※ 1 **クルクミノイド**: ウコンに含まれている脂溶性ポリフェノールの一種。黄色の天然色素。ウコンには、主としてクルクミン (curcumin)、デメトキシクルクミン (demethoxycurcumin)、ビスデメトキシクルクミン (bisdemethoxycurcumin) の3種のクルクミノイドが含有する。
- ※ 2 **キレート化合物**: 複数の配位座を有し、金属イオンを挟むように結合 (配位) し得る配位子をもつ化合物の総称。ギリシャ語のカニのハサミを示す「χηλή [chele]」が語源。カニが2つのハサミで獲物を挟み持つような形に由来している。金属キレート化合物を形成すると、通常、金属イオン単独で存在するよりも化学的に安定化するため、化学的性質 (色調・毒性など) が大きく変化する。
- ※ 3 **有機スズ化合物**: スズと炭素が共有結合により結びついた化合物の総称。有機スズ触媒としては、ジブチルスズ化合物やジオクチルスズ化合物が多用される。これら有機スズ化合物は、欧州連合 EU が施行した REACH 規則による規制化学物質であり、スズ換算で 0.1wt%以上含まれている化学製品には使用制限がある。
- ※ 4 **常温硬化性樹脂**: 室温下で様々な架橋反応により、液状からゴム弾性体へと変化する樹脂。RTV (Room-Temperature Vulcanizing) 樹脂とも呼ばれる。
- ※ 5 **触媒活性中心**: 反応物が結合し化学反応が進行する触媒の部位。

本件問い合わせ先

山口大学大学院 創成科学研究科 理学系学域
化学分野 准教授
安達 健太 (あだち けんた)
TEL 083-933-5731
E-mail k-adachi@yamaguchi-u.ac.jp

発信者 国立大学法人山口大学総務企画部
広報室
〒753-8511 山口市吉田 1677-1
TEL 083-933-5007
FAX 083-933-5013
E-mail sh011@yamaguchi-u.ac.jp