



La Science à l'œuvre pour le
at work for Canada

NRC Publications Archive Archives des publications du CNRC

Electrospun nanofiber membranes from polysulfones with chiral selector aimed for optical resolution

Mizushima, Hiroaki; Yoshikawa, Yoshikawa; Li, Nanwen; Robertson, Gilles P.; Guiver, Michael D.

NRC Publications Record / Notice d'Archives des publications de CNRC:

<http://nparc.cisti-icist.nrc-cnrc.gc.ca/npsi/ctrl?action=rtdoc&an=21085177&lang=en>

<http://nparc.cisti-icist.nrc-cnrc.gc.ca/npsi/ctrl?action=rtdoc&an=21085177&lang=fr>

Access and use of this website and the material on it are subject to the Terms and Conditions set forth at

http://nparc.cisti-icist.nrc-cnrc.gc.ca/npsi/jsp/nparc_cp.jsp?lang=en

READ THESE TERMS AND CONDITIONS CAREFULLY BEFORE USING THIS WEBSITE.

L'accès à ce site Web et l'utilisation de son contenu sont assujettis aux conditions présentées dans le site

http://nparc.cisti-icist.nrc-cnrc.gc.ca/npsi/jsp/nparc_cp.jsp?lang=fr

LISEZ CES CONDITIONS ATTENTIVEMENT AVANT D'UTILISER CE SITE WEB.

Contact us / Contactez nous: nparc.cisti@nrc-cnrc.gc.ca.



National Research
Council Canada

Conseil national
de recherches Canada

Canada

キラルセクター含有ナノファイバー膜による光学分割

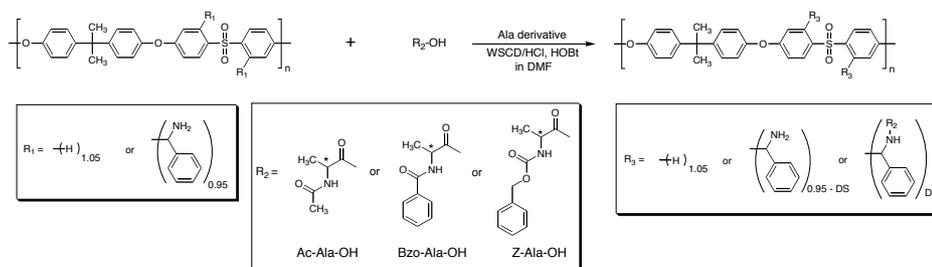
京工織大院・生体分子工学 水嶋仁昭、○吉川正和
Hanyang University Nanwen Li
NRC Canada Gilles P. Robertson, Michael D. Guiver

[緒言]

エナンチオマーは、その絶対配置により異なった生理活性を示すことが多く観察される。このことから、医薬品をはじめとして、食品、農薬、香料等の広範な分野において、光学的に純粋な製品を獲得することが要求されている。光学分割において、膜分離は省エネルギー、省コストな物質分離法であり、また温和な条件下において連続操作が可能な分離プロセスである。分離膜による光学分割を考えたとき、膜分離システム中のいずれかのプロセスに不斉環境もしくは不斉認識部位を導入することが必要である。本報告では、不斉環境の光学分割材料への導入法として、より効果的と考えられる側鎖への導入を採用することにした。この観点より、側鎖にキラルセクターとして3種類のアラニン誘導体を有するキラルポリスルホンを創成した。光学分割をも含む膜分離において、選択性はいうまでもなく、処理量、いわゆる、膜流束も重要な因子である。この観点より、透過選択性を損なうことなく、透過流束を向上することが可能なナノファイバー膜の膜形態に着目し、アラニン誘導体含有ポリスルホンナノファイバー膜の光学分割能を検討した。

[実験]

膜材料として、D-あるいはL-体のN- α -アセチルアラニン(Ac-Ala-OH)、N- α -ベンゾイルアラニン(Bzo-Ala-OH)ならびにN- α -ベンジルオキシカル



ルポニルアラニン(Z-Ala-OH)をキラルセクターとして側鎖に有するポリスルホンを、ベンジルアミン含有ポリスルホン(DS = 0.95)を出発物質として調製した。¹H-NMR、FT-IR、TGA、DSC、旋光度測定により特性解析を行った。ナノファイバー膜はエレクトロスプレーデポジション(ESD)法により作製した。光学分割能はラセミのグルタミン酸(D-Glu)ならびにL-Glu)をモデル基質に採用して行った。

Electrospun Nanofiber Membranes from Polysulfones with Chiral Selector Aimed for Optical Resolution

Hiroaki MIZUSHIMA,¹ Masakazu YOSHIKAWA,¹ Nanwen LI,² Gilles P. ROBERTSON,³ Michael D. GUIVER^{2,3}

(¹Laboratory for Applied Polymer Chemistry, Department of Biomolecular Engineering, Kyoto Institute of Technology, Matsugasaki, Kyoto 606-8585, Japan ²WCU Department of Energy Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Republic of Korea ³Institute for Chemical Process and Environmental Technology, National Research Council of Canada, Ottawa, Ontario K1A 0R6, Canada)
Tel: +81-75-724-7816, Fax: +81-75-724-7800, E-mail: masahiro@kit.ac.jp

Keywords: Chiral separation / Electrospray deposition / Membrane / Nanofiber fabric / Optical resolution / Permselectivity / Polysulfone

Abstract: Polysulfones with three types of alanyl residue, such as N- α -acetylalanine (Ac-Ala-OH), N- α -benzoylalanine (Bzo-Ala-OH), and N- α -benzyloxycarbonylalanine (Z-Ala-OH), as chiral selectors were prepared by polymer reaction. The resulting modified polysulfones showed chiroptical properties, indicating that the chiral selector residues were successfully introduced into the polysulfone. Nanofiber membranes prepared from the polymeric materials showed adsorption selectivity toward mixtures of racemic Glu, which were adopted as model racemates. Flux values for the nanofiber membranes were enhanced two to three orders of magnitude in comparison with the corresponding typical membranes, but without reduction in permselectivity. In the present study, it is shown that nanofiber is a suitable membrane form not only for molecularly imprinted membranes, but it exhibits enhanced throughput in comparison with typical dense membranes without concurrent reduction in permselectivity.

[結果と考察]

得られた修飾ポリスルホンの¹H-NMR スペクトルより、側鎖へのアラニン誘導体の導入率は 89–94 %と決定された。TGA より PSf-Ac-Ala ならびに PSf-Bzo-Ala は 300 °C まで安定であった。また、PSf-Z-Ala は 240 °C まで安定であった。また、これらのキラルセクター担持ポリスルホンのガラス転移温度は 160 °C を超えていた。旋光度測定の結果を Table 1 にまとめて示す。この結果より、これら 6 種類のポリスルホンにキラルセクターが、予想されたように導入されたと結論した。

これら 6 種類のポリスルホンより調製されたナノファイバー膜の一例として、PSf-Ac-D-Ala から誘導されたナノファイバー膜の SEM 画像を Fig. 1 に示す。Image J による解析の結果、ファイバー径は 299 ± 107 nm と決定された。一方、膜厚は 248 μm であった。他の 5 種類のナノファイバー膜も同様に調製された。これらのナノファイバー膜にビーズは殆ど観察されなかった。

PSf-Ac-D-Ala 膜ならびに PSf-Z-D-Ala 膜は D-Glu を膜内に選択的に取り込み、一方、PSf-Bzo-D-Ala 膜は L-体を優先的に膜内に取り込んだ。また、キラルセクターとして L-体が導入されたそれぞれの膜は、もう一方のエナンチオマーに対する吸着選択性を示した。

濃度差を膜輸送の駆動力に用いて、光学分割実験を 40 °C で行った。一例として、PSf-Ac-Ala から誘導されたナノファイバー膜によるラセミ Glu の膜輸送の経時変化を Fig. 2 に示す。吸着実験の結果と異なり、PSf-Ac-D-Ala 膜は L-Glu を選択的に膜輸送し、PSf-Ac-L-Ala 膜は D-体透過選択性を示した。このような現象は光学分割においてよく観察されている。これは、優先的に膜内に取り込まれるエナンチオマーと膜との相互作用が比較的強く、その結果、膜内における拡散が抑制されたことによると考えた。

通常のカスト膜とナノファイバー膜との膜性能を比較する目的で、それぞれの膜における Glu のモル移動度 (u) を求めた。膜性能をまとめ、Table 2 に示す。通常膜に比較して、ナノファイバー膜は透過選択性を損なうことなく、流束が 2~3 桁向上していた。

これらの結果より、ナノファイバー膜が、理想的な物質分離膜の膜形態の一つであると結論した。

Table 1 Specific rotations of modified polysulfones*

Sample	$[\alpha]_D$
	deg cm ² g ⁻¹
PSf-Ac-D-Ala	-2.56
PSf-Ac-L-Ala	2.53
PSf-Bzo-D-Ala	-0.49
PSf-Bzo-L-Ala	0.49
PSf-Z-D-Ala	-10.48
PSf-Z-L-Ala	10.53

* in DMF; c = 1.00 g dL⁻¹; L = 10 cm.

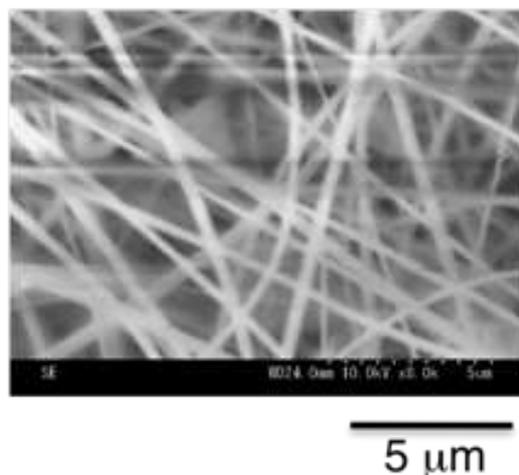


Fig. 1 SEM image of nanofiber membrane from PSf-Ac-D-Ala.

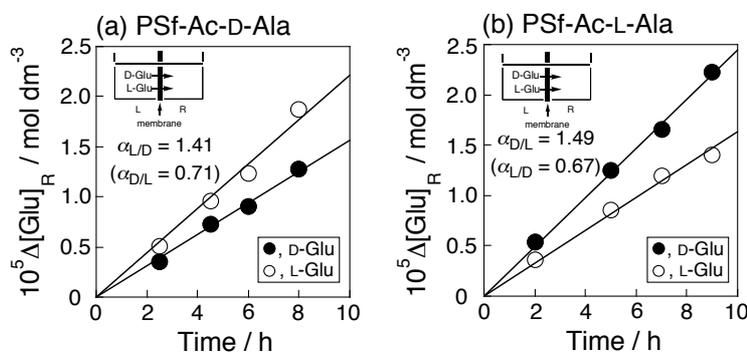


Fig. 2 Time-transport curves of racemic Glu through PSf-Ac-Ala nanofiber membranes.

Table 2 Results of chiral separation with usual and nanofiber membranes^a

membrane	nanofiber membrane			usual membrane		
	$\alpha_{D/L}$	$\alpha_{L/D}$	u^b	$\alpha_{D/L}$	$\alpha_{L/D}$	u^b
PSf-Ac-D-Ala	0.71	1.41	6.01 × 10 ⁻⁹ (1960)	0.84	1.20	7.35 × 10 ⁻¹² (2.4)
PSf-Ac-L-Ala	1.49	0.67	6.50 × 10 ⁻⁹ (2120)	1.36	0.73	3.07 × 10 ⁻¹² (1.0)
PSf-Bzo-D-Ala	0.88	1.13	6.87 × 10 ⁻⁹ (1280)	~1	~1	5.36 × 10 ⁻¹² (1.0)
PSf-Bzo-L-Ala	1.12	0.90	5.02 × 10 ⁻⁹ (938)	~1	~1	5.89 × 10 ⁻¹² (1.1)
PSf-Z-D-Ala	1.06	0.94	5.98 × 10 ⁻⁹ (681)	~1	~1	8.78 × 10 ⁻¹² (1.0)
PSf-Z-L-Ala	0.93	1.07	5.02 × 10 ⁻⁹ (572)	~1	~1	1.16 × 10 ⁻¹¹ (1.3)

^a Figures in parentheses are the relative values.

^b $u = (-J/c)/(d\mu/dx) [(mol\ cm\ cm^2\ h^{-1})/(mol\ cm^3)]/(J\ mol^{-1}\ cm^{-1}) = mol\ cm\ cm^2\ J^{-1}\ h^{-1}$.