

ペプチドを用いる金の選択的回収技術の開発

龍谷大学革新的材料・プロセス研究センター

富崎 欣也

Development of Peptide-Based Selective Gold Recovery Process

Innovative Materials and Processing Research Center, Ryukoku University

Kin-ya TOMIZAKI

要旨

持続可能社会形成を指向して、産業廃棄物から貴金属を分離回収する技術、特に医療や産業分野で多くの用途を有する金の分離回収技術開発は、年々重要性を増している。貴金属回収では主に液-液抽出法または電解採取法が採用されるが、高い元素選択性、バッチ式、簡便な操作、希薄な均一水溶液から分離回収を達成する新たな貴金属回収技術の開発が急務となっている。筆者らの研究グループでは、ペプチドを用いる金の選択的な分離回収プロセスの開発に着手している。具体的には、アントラセン環を含有し、アミノ酸 9 残基からなるペプチド [Ant⁶]-RU006 (2.0×10^{-4} M) が、塩化金酸と塩化白金酸を含む均一水溶液（それぞれ 5.0×10^{-5} M）から、金を選択的に分離回収することを示した。しかし、一般に、ペプチドの合成は莫大なコストを要するため、産業応用を指向する際、低コストな非ペプチド性アントラセン誘導体が必須である。そこで、低コストアントラセン誘導体の設計指針獲得のために、金の選択的分離回収を可能とするペプチドの最小機能構造を決定した。本研究紹介では、貴金属の分離回収に関する現状、分離対象に設定した金ナノ結晶とペプチドについて、最後に、ペプチドを用いる金の選択的な分離回収法について紹介する。

Summary

From the viewpoint of a sustainable society, the development of technology for separating and recovering noble metals from industrial waste, especially gold which has many uses in the medical and industrial fields, is recently becoming more important. Liquid-liquid extraction or electrowinning is commonly used for noble metal recovery. However, development of new noble-metal-recovery technology that meets criteria including high element selectivity, one-pot setup, simple operation, and separation/recovery from a homogenous and dilute aqueous solution. So far, our research group has focused on the development of a selective separation and recovery process for gold using peptides. Specifically, a peptide [Ant⁶]-RU006 (2.0×10^{-4} M) containing an anthracene ring and consisting of 9 amino acid residues was able to separate and recover gold selectively from a homogenous aqueous solution containing chloroauric acid and chloroplatinic acid (5.0×10^{-5} M).

each). However, in general, peptides are much costly to synthesize, therefore, low-cost non-peptidyl anthracene derivatives are promised for industrialization. In order to obtain a new design guideline for low-cost non-peptidyl anthracene derivatives, the minimum functional structure of the peptide essential for the expression of significant gold selectivity in separation and recovery from mixtures of noble metal ions was determined. In this paper, the current accomplishments in the development of peptide-based gold-selective separation and recovery technology are reported.

キーワード：ペプチド，金回収，自己集合化

Keywords: Peptide, Gold Recovery, Self-Assembly

1. 研究背景

「都市鉱山」から金，銀，白金金属元素を含む貴金属を分離回収する技術は，「化学」の視点から持続可能な社会の構築を支える要素の一つとして非常に重要である。「都市鉱山」とは，廃棄された電子機器などの産業廃棄物のことをいい，従来の金属鉱山同様に，そこから金属元素を回収することができる．廃棄された電子機器は，鉱山から産出される鉱石に比べて相対的に金属含有率が高い．そのため，電子廃棄物やその他の発生源から有価金属を回収することは，鉱山からの採掘プロセスと比べて質量ベースで有利となる [1]．

貴金属の一般的な分離回収法として，液－液抽出法があげられる．液－液抽出法は湿式製錬の標準的なプロセスであり，分離対象とする金属イオンと選択的に結合する抽出剤を含む特殊な有機溶剤を使用して，水相から貴金属を抽出する [2]．この分離回収プロセスでは，金（Au）を最初に有機抽出剤で水相から有機相に抽出し，次にパラジウム（Pd）を抽出する．同様に，プラチナ（Pt），イリジウム（Ir），ロジウム（Rh）の順に抽出する．しかし，この分離回収プロセスは水相と有機相の二層系であるため抽出に時間を要することや，分離対象となる金属種毎に有機化合物抽出剤が必要であること，環境に影響を与える有機溶剤を大量に使用することなどが課題として挙げられる．

電解採取法は，電極の酸化還元電位を制御することで選択的に金属イオンを還元し，金属状態で沈殿させることができる．しかし，本法には特殊な装置が必要であり，金属イオン濃度が低く希薄な条件下では，陰極表面に副生成物として水素が発生するため回収効率が著しく低下する．その他の方法として，金属イオン抽出剤を結合した溶媒に不溶な樹脂を用いて，特定の金属イオンを溶液中から抽出する固－液抽出法が試みられているが，用いる樹脂のごく一部での反応となるため，抽出剤を含む樹脂単位質量あたりの金の回収量が限定的となる．したがって，持続可能な化学プロセスの観点から，新しい貴金属回収プロセスには次の要件を満たす必要があると考える：(i) 高い金属元素選択性，(ii) バッチ式，(iii) 容易な分離および (iv) 金属イオン希薄条件下での（均一な）水溶液中での単相反応．筆者は，化学工学や無機化学の専門家ではないが，筆者が専門とする生物化学の観点から本課題に挑戦している．筆者がなぜ分野違いの貴金属，特に金の選択的回収技術開発に挑戦しているのか，これまでに達成した研究成果はどのようなものか，について以下に紹介する．

2. 金ナノ結晶とペプチドについて

金ナノ結晶は、独特な物理的および化学的特性を有し、触媒やフォトニック/プラズモニックデバイスおよび電子機器に使用されている。また、金は生体適合性が高いことから、バイオセンシング/バイオイメージングシステム、薬物送達、光熱治療として非常に有望である [3]。金ナノ結晶の特性は、サイズ、形状、構造、表面装飾およびトポロジーに強く依存することから、過去 10 年以上にわたって盛んに行われてきた [4]。金ナノ結晶の形態には、球状の金ナノ粒子の他に、ロッド状 [5]、ワイヤー状 [6]、ベルトやコーム状 [7]、プレートやプリズム状 [8]、多面体 [9]、ケージ状 [10] など種々の形状の金ナノ結晶が合成された。この中でも、ロッド状の金ナノ結晶は金ナノロッドとよばれ、近赤外領域にロッド長軸由来のプラズモン共鳴吸収帯をもち、近赤外光を吸収すると光を熱に変換する光熱変換特性を示す。また、近赤外光は皮膚透過生が高いため、金ナノロッドをガン細胞に対して集積させることができれば、人体に対して毒性の低い近赤外光照射による抗ガン治療が可能となる。しかし、今のところ、一般的な金ナノロッド合成法として、粒子形態を制御する鋳型形成のために細胞毒性の高い臭化セチルトリメチルアンモニウム (CTAB) の使用が必須であるため、人体への投与に際し、CTAB の除去が不可欠となるなど薬剤製造プロセスが複雑化する。そこで筆者は無謀にも、この毒性を有する CTAB の代わりに生体分子であるペプチドを用いて革新的な金ナノロッド合成法の開発に挑んだのである。結果を先に言うと、いろいろ試したものの、今のところペプチドを用いて金ナノロッドの合成に至っていない。しかし、思いがけない方向へと研究が展開していく。

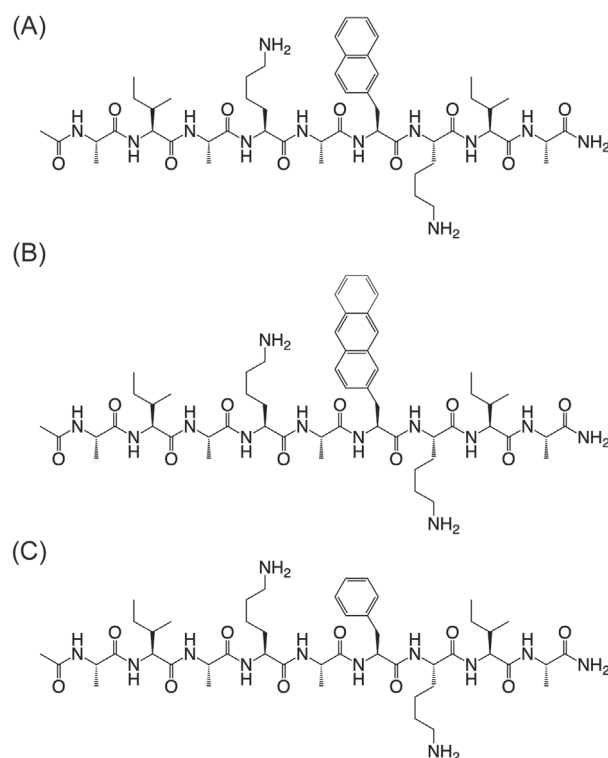
ペプチドは、生体機能を調節する生理活性物質であり、アミノ酸が 2 残基から 100 残基程度結合した分子である。それ以上大きな分子はタンパク質とよばれる。我々哺乳類は天然アミノ酸として 20 種類のアミノ酸を利用しているので、例えば、アミノ酸が 2 残基結合したジペプチドであっても、アミノ酸の組み合わせは $20^2 = 400$ 通り存在する。もしも、アミノ酸が 100 残基結合したタンパク質であれば 20^{100} のように膨大な組み合わせが存在する。生物はこれら膨大な組み合わせのうちの極一部の組み合わせを遺伝情報に組み込み、それらを生理活性ペプチドやタンパク質として利用することで生命活動を維持しているから驚きである。筆者は、天然のタンパク質のアミノ酸配列と立体構造と生体機能の関係に興味があり、タンパク質のアミノ酸配列を参考にペプチドをデノヴォデザイン（初発設計）し、それらを化学合成、そしてそれらの立体構造および機能評価を行うことを専門としている。そこで、まず、著者のもつ英知を結集して、ペプチドが自己集合化するように設計すること、ペプチドが自己集合化することで金ナノロッドの鋳型を形成すること、そしてペプチド集合体内部にて金ナノ結晶が成長すること、を確かめることとした。

3. 本研究の発端となった研究：ペプチド集合体を鋳型とする金ナノリボン合成 [11]

金ナノロッドの鋳型形成に用いるペプチドは自己集合化する必要があるため、疎水性面と親水性面の両方をもつ両親媒性とした。このペプチドを RU006 と名付けた (図 1A)。RU006 はアミノ酸 9 残基からなるペプチドであり、N 末端から 2 番目と 8 番目の位置に L-イソロイシン (Ile)、6 番目の位置に芳香族アミノ酸 L-2-ナフチルアラニン (Nal) を配置することで、疎水性相互作用と π - π スタッキングを介した β -シート構造の形成とそれに伴う自己集合化を期待した。また、L-リシン (Lys) を疎水性面の中央 (4 番目の位置) に配置することで、ペプチドの水溶性を高めるとともに、自己集合化ペプチドナノ構造体の内部疎水場に金イオンを取り込むよう設計した。さらに、Lys 残基を親水性面 (7 番目の位置) に配置して、ペプチドの水溶性を高め、L-アラニン (Ala) 残基を 1, 3, 5, および 9 番目の位置に配置して、RU006 を設計した。合わせて、Nal の代わりに、L-2-アントリルアラニン (Ant) および L-フェニルアラニン (Phe) を配置したペプチド、[Ant⁶]-RU006 (図 1B) および [Phe⁶]-RU006 (図 1C) をそれぞれ設計した。これらのペプチドは、標準的な Fmoc 固相合成法によって合成し、逆相高速液体クロマトグラフ (HPLC) によって精製、マトリックス支援レーザー脱離・イオン化飛行時間型質量分析 (MALDI-TOFMS) によって同定した。

まず、ペプチドと金ナノ結晶の原料である塩化金酸 (HAuCl₄) を水溶液中で混合し 24 時間反応させ、得られた沈殿物を透過型電子顕微鏡 (TEM) により観察した。その結果、驚くべきことに、幅 50 ~ 100 nm、長さ 1 μ m 程度の蛇行する金ナノリボンが観察された。金ナノリボンのエッジの拡大画像からは約 1.5 Å 間隔の周期的なストライプ構造が見られた。このことは、金ナノリボンは高度に結晶性であり、面心立方 (fcc) 結晶の特徴的な構造を有すると考えられる。また、金ナノリボンの特性を理解するために、原子間力顕微鏡 (AFM)、エネルギー分散型 X 線分光法と走査型透過電子顕微鏡を組み合わせた測定 (EDS-STEM) およびトモグラフィーと TEM を組み合わせた測定によって、金ナノリボンの厚みは 3 nm 程度と極めて薄く、その表面はペプチドに覆われていることがわかった。

続いて、RU006 誘導体である [Ant⁶]-RU006 および [Phe⁶]-RU006 を使用して、金ナノ結晶の合成を行った。[Ant⁶]-RU006 と HAuCl₄ の反応混合物から採取したサンプルの TEM 画像には、リボン状の金ナノ結晶は観察されず、代わ



(図 1) アミノ酸 9 残基からなるペプチドのアミノ酸配列, (A) RU006, (B) [Ant⁶]-RU006, (C) [Phe⁶]-RU006. 芳香族アミノ酸として、それぞれ、ペプチドの N 末端 (左側) から 6 番目のアミノ酸が L-2-ナフチルアラニン (Nal), L-2-アントリルアラニン (Ant) および L-フェニルアラニン (Phe) を含む。

りに直径 20 nm 程度の比較的小さい等方性の金ナノ結晶が見られた。一方, [Phe⁶]-RU006 と H₂AuCl₄ の反応混合物からは金ナノ結晶が得られず, ナフタレン環をベンゼン環に置換することにより還元力が低下したためと思われる。このように, 金イオンを金属金に還元するためには相応の還元力が必要であり, 電子が豊富なナフタレン環またはアントラセン環が適当であることがわかった。また, ナフタレンおよびアントラセンの酸化還元電位測定により, アントラセン環の方がナフタレン環よりも還元力が強く, 与える電子の数も多いことがわかった [12]。これにより, 総合的な還元力の違いにより生成する金ナノ結晶の形態が異なることが示唆された。

以上より, (i) ペプチドが自己集合化することにより H₂AuCl₄ を集合体内部に濃縮し, (ii) ペプチド自身がナノメートルサイズの構造体を形成し, また H₂AuCl₄ の還元剤となることで鑄型に沿った金ナノリボン生成を促すこと, (iii) ペプチド鑄型法により生成した金ナノリボンは高度に結晶性であり, 面心立方 (fcc) 結晶の特徴的な構造をもつことがわかった。

4. ペプチドを用いる金の選択回収技術開発への挑戦 [13]

これまでの研究により, ナフタレン環やアントラセン環のような芳香族化合物が金イオンを還元することで金ナノ結晶の合成が可能となった。また, ナフタレン環とアントラセン環のように, 金イオンに対する総合的な還元力は金ナノ結晶の形態に影響する可能性が極めて高く, 貴金属イオン混合水溶液中の金イオンに対して選択的に還元する可能性がある。その場合, 対象となる金イオンは, 芳香族アミノ酸含有ペプチドの自己集合化によって希薄条件下であっても均一な水溶液 (有機溶媒なし) からペプチド集合体の内部疎水場に濃縮され還元されることが期待される。そして, 生成した金を含む沈殿物は十分に密度が大きくなっていることが予想されるため, 反応混合物から単純な遠心分離操作により金を容易に分離回収することが可能であり, 持続可能社会形成に向けた貴金属回収技術の基準を満たすと思われる。そこで, H₂AuCl₄ を還元し金ナノ結晶を与えた芳香族アミノ酸含有ペプチド RU006 および [Ant⁶]-RU006 を用いて, 金イオンと白金イオンの混合物を含む希薄で均一な水溶液から金を選択的に回収することを試みた。

まず, ペプチド (4.0×10^{-4} M) と H₂AuCl₄ (1.0×10^{-4} M) の水溶液を等体積で混合し 24 時間反応させたところ, いずれのペプチドにおいても H₂AuCl₄ が還元されて金ナノ結晶の生成を示唆する吸収スペクトルデータを得た。一方, ペプチド (4.0×10^{-4} M) と塩化白金酸 (H₂PtCl₆, 1.0×10^{-4} M) の水溶液を同様に反応させたところ, いずれのペプチドにおいても白金ナノ結晶の生成を示唆するような吸収スペクトルデータは得られなかった。次に, これらペプチド (4.0×10^{-4} M) を H₂AuCl₄ と H₂PtCl₆ の混合物 (それぞれ 1.0×10^{-4} M) を含む水溶液と等体積で混合したところ, いずれのペプチドにおいても H₂AuCl₄ のみの場合とは異なる吸収スペクトルデータが得られた。このことは, ペプチド中のナフタレン環およびアントラセン環は H₂AuCl₄ を還元することはできるが, H₂PtCl₆ を還元することができないことを示唆している。また, H₂AuCl₄ を用いた場合の吸収スペクトルと H₂AuCl₄ と H₂PtCl₆ の混合物を用いた場合の吸収スペクトルの違いは, 金に加えて白金ナノ結晶が存在するためであると考えられる。

ペプチドと HAuCl_4 と H_2PtCl_6 の混合によって生じた金属ナノ結晶の組成を調べるために、遠心分離によって反応混合物から沈殿物を回収し、エネルギー分散型 X 線分光法と電解放出型走査電子顕微鏡を組み合わせた測定 (EDS-FESEM) により沈殿物表面の元素マッピングを行なった。その結果、RU006, HAuCl_4 および H_2PtCl_6 を含む反応混合物から得られた沈殿物の白金原子数に対する金原子数の割合 (Au/Pt 原子数比) は 2.2 であり、RU006 が金イオンを白金イオンに比べて 2 倍効率よく還元したことを示している。一方、 $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}$ を用いた場合は、Au/Pt 原子数比が 7.5 であり、 HAuCl_4 および H_2PtCl_6 を含む反応混合物から金を選択的に還元するには、ナフタレン環よりもアントラセン環の方が適していることがわかった。

また、沈殿物を分離回収した反応混合物上清中に残存する金属イオン濃度を誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) により定量し、金属元素回収率に換算したところ、RU006 を用いた場合は、金回収率が 95%、白金回収率が 44% であったのに対し、 $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}$ を用いた場合は、金回収率が 93%、白金回収率が 12% であった。以上のように、EDS-FESEM を用いた沈殿物の組成分析の結果と ICP-OES を用いた上清中の残存金属イオン濃度定量の結果は同じ傾向にあり、ペプチド中のアントラセン環による金イオンの迅速な還元は、低濃度の HAuCl_4 および H_2PtCl_6 を含む均一水溶液から金イオンを選択的に還元する機能の発現において非常に重要であると思われる。

5. 産業応用を指向した金選択回収を可能とするペプチドの最小構造の決定 [14]

上述のように、ペプチド配列中のアントラセン環が、低濃度の HAuCl_4 および H_2PtCl_6 を含む均一水溶液から金を選択的に分離回収する上で重要な官能基であることがわかった。しかし、ペプチドの構造的特徴から、どのアミノ酸残基が金の選択的分離回収において特に重要な役割を果たすかについてはわかっていない。また、一般にペプチド分子の合成には莫大なコストがかかるため、将来的に産業応用を目指すためには、低コストな非ペプチド性アントラセン誘導体を設計する必要がある。そこで、筆者は、アントラセン含有ペプチド分子構造のうち金選択性を発現するのに必須な最小の分子構造を決定することとした。まず、 $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}$ の構造をもとに、 $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}$ の N 末端 (アミノ酸配列の左側) と C 末端 (アミノ酸配列の右側) の両方から Ant 以外のアミノ酸残基を 1 つずつ欠損させ、両末端をそれぞれアセチル基 (Ac-) およびアミド基 ($-\text{NH}_2$) で修飾した 23 種のペプチド断片を設計し、Fmoc 固相合成法により合成した。 $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}$ のアミノ酸配列は $\text{Ac-Ala}^1\text{-Ile}^2\text{-Ala}^3\text{-Lys}^4\text{-Ala}^5\text{-Ant}^6\text{-Lys}^7\text{-Ile}^8\text{-Ala}^9\text{-NH}_2$ なので、これらのペプチド断片は、 $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}_{x,y}$ で表される。ここで、x および y はこのペプチド断片がそれぞれ開始および終了するもとの $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}$ 上の位置である。例えば、 $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}_{2,9}$ はもとのペプチドの 2 番目から 9 番目の位置にまたがっているため、構造は 1 残基目の Ala を欠損する $\text{Ac-Ile-Ala-Lys-Ala-Ant-Lys-Ile-Ala-NH}_2$ となる。そして、オリジナル $[\text{Ant}^6]\text{-RU006}$ を含む 24 種の異なるアントラセン含有ペプチドを用いて希薄な HAuCl_4 と H_2PtCl_6 (それぞれ 5.0×10^{-5} M) の混合水溶液から金を選択的に回収する機能について評価した。

まず、ペプチド水溶液 (4.0×10^{-4} M) と HAuCl_4 および H_2PtCl_6 を含む水溶液 (それぞれ 1.0×10^{-4} M)

を等体積で混合し 24 時間反応させ、得られた沈殿物を分離回収し、EDS-FESEM によってそれらの元素マッピングを行なった。その結果、オリジナル [Ant⁶]-RU006 を用いた場合は沈殿物の Au/Pt 原子数比は 8.4 となり、上述の結果とほぼ一致した。[Ant⁶]-RU006 の N 末端から 1, 2 および 3 つのアミノ酸残基を欠くペプチド断片 ([Ant⁶]-RU006_{x-9} (x = 2-4)) では、それぞれ 8.6, 8.6 および 8.8 のように [Ant⁶]-RU006 とほぼ等しい値が得られた。驚くべきことに、[Ant⁶]-RU006 の N 末端から 4 つおよび 5 つのアミノ酸を欠損させると、それぞれ 4.9 および 5.1 のように Au/Pt 原子数比が顕著に小さい値となった。また、[Ant⁶]-RU006 の 9 番目の位置の Ala 残基を欠く一連のペプチド断片 ([Ant⁶]-RU006_{x-8} (x = 1-6)) を調べたところ、[Ant⁶]-RU006₁₋₈ は 7.8, [Ant⁶]-RU006₂₋₈ は 7.9, [Ant⁶]-RU006₃₋₈ は 7.6, [Ant⁶]-RU006₄₋₈ は 7.8 となり、優れた金選択性を示した。対照的に、[Ant⁶]-RU006₅₋₈ および [Ant⁶]-RU006₆₋₈ はそれぞれ 5.0 および 3.0 のように Au/Pt 原子数比が大幅に減少した。これらの結果は、オリジナル [Ant⁶]-RU006 の 4 番目の位置にある Lys 残基が、金選択性発現のために重要であることを示唆している。

続いて、オリジナル [Ant⁶]-RU006 の 8 番目と 9 番目の位置の 2 つのアミノ酸残基を欠損したペプチド断片 [Ant⁶]-RU006_{x-7} (x = 1-6) についても、EDS-FESEM によって評価した。その結果、[Ant⁶]-RU006₁₋₇ および [Ant⁶]-RU006₂₋₇ の Au/Pt 原子数比はそれぞれ 7.9 および 7.8 であり、有意なレベルの金選択性を維持していた。しかし、[Ant⁶]-RU006₁₋₇ の 2 番目の位置にある Ile 残基を欠損した [Ant⁶]-RU006₃₋₇ および [Ant⁶]-RU006₄₋₇ の場合は、Au/Pt 原子数比がそれぞれ 3.8 および 4.3 と顕著に減少した。[Ant⁶]-RU006_{x-7} (x = 5-6) の試料では、4 番目の位置の Lys 残基が欠損しているにもかかわらず、Au/Pt 原子数比に更なる大きな変動はなかった (それぞれ 3.2 および 2.8)。これらのデータは、[Ant⁶]-RU006₁₋₇ の 2 番目の位置にある疎水性の Ile 残基が金回収における高い金選択性発現に不可欠であることを示している。

最後に、オリジナル [Ant⁶]-RU006 の 7 番目, 8 番目, 9 番目の位置の 3 つのアミノ酸残基を欠損させたペプチド断片 [Ant⁶]-RU006_{x-6} (x = 1-5) および 6 番目の Ant 残基のみで構成されている Ac-Ant-NH₂ ([Ant⁶]-RU006₆) を用いて、沈殿物の Au/Pt 原子数比を評価した。これらのペプチドの選択性は、[Ant⁶]-RU006_{x-7} (x = 1-6) シリーズと同様の傾向にあり、[Ant⁶]-RU006₁₋₆ および [Ant⁶]-RU006₂₋₆ の Au/Pt 原子数比はそれぞれ 6.2 および 6.4 であるのに対し、[Ant⁶]-RU006₁₋₆ の 2 番目の位置の Ile 残基を欠損させると、明らかに Au/Pt 原子数比が減少した ([Ant⁶]-RU006_{x-6} (x = 3-5) の値はそれぞれ 2.8, 4.0, 2.5 および Ac-Ant-NH₂ の値は 2.6)。興味深いことに、ペプチド [Ant⁶]-RU006₄₋₈ と [Ant⁶]-RU006₃₋₇ は、それぞれ 5 つのアミノ酸残基で構成されており、[Ant⁶]-RU006₄₋₈ が疎水性の Ile 残基を含むことが唯一の違いであるにもかかわらず、Au/Pt 原子数比が大きく異なった。このことは、ペプチドの構造に疎水性の Ile 残基と正に帯電した Lys 残基を組み込むことが、金選択性発現において不可欠であることを示唆する。すなわち、Ile 残基が疎水性相互作用を通じて反応初期のペプチドの自己集合化を促進し、Lys 残基が自己集合化ペプチドナノ構造体内に金イオンを静電的に濃縮するのではないかと考えられる。

したがって、オリジナル [Ant⁶]-RU006 と比べても遜色ない Au/Pt 原子数比を示しつつ、最も構成アミノ酸残基数が少ない [Ant⁶]-RU006₄₋₈ を金イオンと白金イオンの混合水溶液から金を選択的に分離回収するために必要な最小機能構造であると決定した。[Ant⁶]-RU006₄₋₈ の構造的長として、金イオンの還元剤であるアントラセン環、自己集合体を形成するための疎水性部位、金イオンを集合体内部へ取り込むための二つの正電荷そして水素結合により自己集合化を促進する複数のアミド基を有することである。今後は、これらの構造情報をもとに、低コストで調製可能な非ペプチド性アントラセン誘導体の設計へと繋げる。

6. まとめと将来展望

生体分子であるペプチドは、化学合成が可能であり、アミノ酸の種類と配置を適切に組み合わせることで、用途に応じた機能を有するペプチドを獲得可能である。本研究では、持続可能社会形成の観点から、産業廃棄物から貴金属を分離回収する技術、特に金の分離回収に着目し、ペプチドが水溶性であることと自己集合化することを利用して、希薄な貴金属イオンを含む均一水溶液から分離対象となる貴金属元素を選択的に回収する技術について研究してきた。これまでに、筆者らの研究グループでは、ペプチド中のアントラセン環が、塩化金酸と塩化白金酸を含む均一水溶液から、塩化金酸を選択的に還元することで金を選択的かつ簡便に分離回収できることを示し、金選択性発現に必要なペプチドの最小機能構造も特定した。これにより、低コストな非ペプチド性アントラセン誘導体の設計が可能となった。今後は、これらの構造情報をもとに、非ペプチド性アントラセン誘導体の設計・合成を行い、産業技術としての応用展開を図る。

7. 謝辞

本研究紹介は、脇坂将太氏（2011 年度龍谷大学大学院理工学研究科物質化学専攻修士課程修了）、岡本卓也氏（2017 年度同修了）、殿田樹生氏（2019 年度同修了）の修士論文をもとに執筆したものであり、三氏に感謝する。また、これらの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）、龍谷大学科学技術共同研究センターおよび龍谷大学重点強化型研究推進事業の支援により実施された。最後に、電子顕微鏡観察を指導いただいた龍谷大学先端理工学部今井崇人実験講師および残存イオン濃度定量を指導いただいた龍谷大学先端理工学部環境生態工学課程浅野昌弘講師に感謝する。

8. 参考文献

- [1] Kaya, M. Recovery of Materials and Nonmaterials from Electronic Wastes by Physical and Chemical Recycling Processes *Waste Manage.* **2016**, *57*, 64–90.
- [2] Cox, M. Solvent Extraction in Hydrometallurgy, *In Solvent Extraction Principles and Practice, Second Edition, Revised and Expanded*, Eds. Rydberg, J.; Cox, M.; Musikas, C.; Choppin, G. R. Marcel Dekker, Inc., New York Basel, pp455–505.
- [3] Daniel, M.-C.; Astruc, D. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 293–346.
- [4] Sau, T. K.; Rogach, A. L.; Jackel, F.; Klar, T. A.; Feldmann, J. Properties and Applications of Colloidal Nonspherical Noble Metal Nanoparticles. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 1805–1825.
- [5] Jana, N. R.; Gearheart, L.; Murphy, C. J. Seed-Mediated Growth Approach for Shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rod-like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1389–1393.
- [6] Feng, H.; Yang, Y.; You, Y.; Li, G.; Guo, J.; Yu, T.; Shen, Z.; Wu, T.; Xing, B. Simple and Rapid Synthesis of Ultrathin Gold Nanowires, Their Self-Assembly and Application in Surface-Enhanced Raman Scattering. *Chem. Commun.* **2009**, 1984–1986.
- [7] Zhao, N.; Wei, Y.; Sun, N.; Chen, Q.; Bai, J.; Zhou, L.; Qin, Y.; Li, M.; Qi, L. Controlled Synthesis of Gold Nanobelts and Nanocombs in Aqueous Mixed Surfactant Solutions. *Langmuir* **2008**, *24*, 991–998.
- [8] Miranda, A.; Malheiro, E.; Skiba, E.; Quaresma, P.; Carvalho, P. A.; Eaton, P.; de Castro, B.; Shelnutt, J. A.; Pereira, E. One-Pot Synthesis of Triangular Gold Nanoplates Allowing Broad and Fine Tuning of Edge Length. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2209–2216.
- [9] Seo, D.; Yoo, C. I.; Park, J. C.; Park, S. M.; Ryu, S.; Song, H. Directed Surface Overgrowth and Morphology Control of Polyhedral Gold Nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 763–767.
- [10] Skrabalak, S. E.; Chen, J.; Sun, Y.; Lu, X.; Au, L.; Cobley, C. M.; Xia, Y. Gold Nanocages: Synthesis, Properties, and Applications. *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1587–1595.
- [11] Tomizaki, K.-Y.; Wakizaka, S.; Yamaguchi, Y.; Kobayashi, A.; Imai, T. Ultrathin Gold Nanoribbons Synthesized within the Interior Cavity of a Self-Assembled Peptide Nanoarchitecture. *Langmuir* **2014**, *30*, 846–856.
- [12] Tomizaki, K.-Y.; Kishioka, K.; Kobayashi, H.; Kobayashi, A.; Yamada, N.; Kataoka, S.; Imai, T.; Kasuno, M. Roles of Aromatic Side Chains and Template Effects of the Hydrophobic Cavity of a Self-Assembled Peptide Nanoarchitecture for Anisotropic Growth of Gold Nanocrystals. *Bioorg. Med. Chem.* **2015**, *23*, 7282–7291.
- [13] Tomizaki, K.-Y.; Okamoto, T.; Tonoda, T.; Imai, T.; Asano, M. Selective Gold Recovery from Homogenous Aqueous Solutions Containing Gold and Platinum Ions by Aromatic Amino Acid-Containing Peptides. *Int. J. Mol. Sci.* **2020**, *21*, 5060.
- [14] Tomizaki, K.-Y.; Tonoda, T.; Teramura, S.; Okazaki, H.; Imai, T.; Asano, M. Miniaturization of Anthracene-Containing Nonapeptides for Selective Precipitation/Recovery of Metallic Gold from Aqueous Solutions Containing Gold and Platinum Ions. *Processes* **2021**, *9*, 2010.