

水溶性カリックスアレーンによるフタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)の包接

柳 明洋*・大塚英幸**・高原 淳**

*材料科学部・**九州大学有機化学基礎研究センター

Water-soluble calixarene as a receptor for di-*n*-butyl phthalate (DBP)

Akihiro YANAGI*・Hideyuki OTSUKA**・Atsushi TAKAHARA**

*Materials Science and Technology Division・

**Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry, Kyushu University

要旨

本研究は、「分子認識」を利用した有機系環境汚染物質の選択的な吸着・分離材料の創製を目的としている。前年度、分子認識素子として水溶性カリックスアレーンである *p*-スルホナトカリックス[6]アレーン (SCA6) を用い DBP をゲストとした包接挙動を確認した。今回、環員数が異なる *p*-スルホナトカリックス[*n*]アレーン[SCAn (*n*=4, 8)]及び参照化合物として 2,6-ジメチル-4-スルホナトフェノール(DMSP)による DBP の包接挙動について検討した。その結果、DMSP 及び SCA4 をホストとして用いた場合には包接挙動は見られなかったが、SCA8 については前回報告した SCA6 の場合と同様に DBP の包接が確認された。

1. はじめに

近年、POPs (残留性有機汚染物質) や内分泌かく乱物質に代表される有機系環境汚染物質に対する関心が高まっている。本研究においては、河川などの「水系」に存在する有機系環境汚染物質に着目した。本用途でよく用いられている活性炭は化学物質に対する選択性に乏しく、頻繁に活性炭の再処理が必要となっている。従って、選択的に目標物質の除去が可能になれば有用な環境浄化材料となり得ると考えられる。

このような状況において、本研究では「分子認識」という特異的会合現象を利用しターゲットとする環境汚染物質を選択的に分離・除去する機能性材料の構築を目的としている。

本研究における分子認識素子の基体としては、(1)疎水的空孔を有する(2)合成が簡便(3)容易に化学修飾可能という理由でカリックスアレーンを選択した。

また、ターゲットとする化合物としては、注目されている化学物質の中でも、内分泌攪乱物質と疑われている化学物質の一つであるフタル酸ジ-*n*-ブチル (DBP) を対象として選択した。

今回、SCAn[(*n*=4, 8), Fig. 1]及びその参照化合物である DMSP による DBP への包接挙動を確認した。以上について報告する。

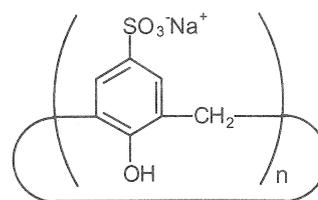
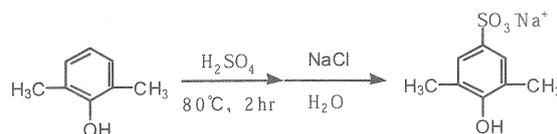


Fig. 1 *p*-sulfonatocalix[*n*]arene [SCAn (*n*=4, 8)]

2. 実験

2. 1. 試薬

p-スルホナトカリックス[4]アレーン (SCA4) は常法により合成した⁽¹⁾。DMSP は 2,6-ジメチルフェノールを濃硫酸中に加え、80℃で 2 時間攪拌し得られた反応液を塩析することにより得た (Scheme 1)。



Scheme 1 Sulfonation of 2,6-dimethylphenol to DMSP

その他の試薬、溶媒については市販品をそのまま使用した。

2. 2. 装置

¹H-NMR 測定には Bruker 社製 DPX-400 型, ARX-300 型及び日本電子 (株) 社製 JNM-EX400 型を用いた。

2. 3. SCA_n 及び DMSP による DBP の包接挙動の確認⁽²⁾

0.15 M DBP の重メタノール溶液 5 μ l を SCA4 の重水溶液 0.6 ml ([SCA4]/[DBP]=2 eq., 15 eq., 50 eq., 100 eq.) に加え 1 時間超音波処理を行った。その後、¹H-NMR 測定を行った。

SCA8 及び DMSP の系についても同様に行った。

3. 結果及び考察

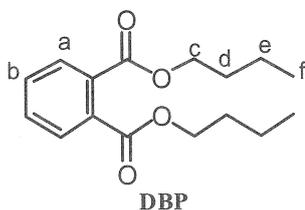
3. 1. SCA4 による DBP の包接挙動の確認

各条件での ¹H-NMR 測定における DBP 由来の化学シフト値を Table 1 に示す。

Table 1 ¹H-NMR chemical shift (in ppm) of DBP in the presence of SCA4 in D₂O (with 0.8 % of CD₃OD)

[SCA4]/[DBP]	0 eq.	2 eq.	15 eq.	50 eq.	100 eq.
d	1.24	1.24	1.40	1.34	1.34
e	0.98	0.97	1.04	1.00	1.00
f	0.48	0.49	0.49	0.50	0.44

unit:ppm, condition:400MHz, D₂O (with 0.8% of CD₃OD), r.t. Chemical shifts of Ha and Hb were not determined due to the overlap of aromatic protons in SCA4, and Chemical shift of Hc was not determined due to the overlap of methylene protons in SCA4.



[SCA4]/[DBP]の増減によらず DBP の化学シフト値の変化は見られなかった。つまり、DBP は SCA4 の疎水性空孔には取り込まれないと考えられる。これは、疎水性相互作用はホストとゲストがより多く接触した方が有利であるので、SCA4 の環員数が少ないことに起因する構造の堅さが影響していると考えられる。

3. 2. SCA8 による DBP の包接挙動の確認

3. 1 と同様に各条件での ¹H-NMR 測定における DBP 由来の化学シフト値を Table 2 に示す。

尚、[SCA8]/[DBP]=100eq.の系については SCA8 が所定の濃度まで重水に溶解しなかったため測定できなかった。

Table 2 ¹H-NMR chemical shift (in ppm) of DBP in the presence of SCA8 in D₂O (with 0.8 % of CD₃OD)

[SCA8]/[DBP]	0 eq.	2 eq.	15 eq.	50 eq.
a	7.07	7.15	7.20	7.19
d	7.29	6.96	6.68	6.60
e	1.24	1.29	1.15	1.11
f	0.98	1.02	0.78	0.73
e	0.48	0.58	0.19	0.10

unit:ppm, condition:400MHz, D₂O (with 0.8% of CD₃OD), r.t. Chemical shift of Hc was not determined due to the overlap of methylene protons in SCA8.

以前報告した SCA6 をホストとして用いた系と同様に DBP に対する SCA8 の増加に伴いいくつかのプロトンについて高磁場側へのシフトが観測された。つまり SCA8 についても SCA6 と同様に DBP を包接していると考えられる。

3. 3. DMSP による DBP の包接挙動の確認

次に DMSP をホストとして用いた系についての測定結果を Table 3 に示す。

Table 3 ¹H-NMR chemical shift (in ppm) of DBP in the presence of DMSP in D₂O (with 0.8 % of CD₃OD)

[DMSP]/[DBP]	0 eq.	2 eq.	15 eq.	50 eq.	100 eq.
a	7.07	7.11	7.08	7.07	7.07
c	3.86	3.90	3.90	3.90	3.93
d	1.24	1.28	1.27	1.28	1.28
e	0.98	1.00	1.01	0.99	1.02
f	0.48	0.52	0.53	0.54	0.54

unit:ppm, condition:400MHz, D₂O (with 0.8% of CD₃OD), r.t. Chemical shift of Hb was not determined due to the overlap of aromatic protons in DMSP.

SCA_n の構成単位の類縁体である DMSP をホストとして用いた場合、[DMSP]/[DBP]の増減によらず DBP の化学シフト値の変化は見られなかった。つまり DBP に対する会合挙動は見られなかった。

このことよりこの系ではホスト化合物が環状構造を有していることが DBP との会合において重要であることが示唆されていると考えられる。

4. まとめ

- (1) SCA8 は SCA6 と同様に DBP をフェノールユニットにより形成される疎水性空孔に包接することを明らかにした。
- (2) SCA4 は疎水性空孔を有するものの DBP を包接しないことを確認した。
- (3) SCA_n の構成単位の類縁体である DMSP は DBP と会合挙動を示さないことを確認した。

今後、カリックスアレーンを基体とする分子認識素子

の **DBP** 包接能に関する検討としてカリックスアレーンの置換基導入による最適化を行ない，この分子認識素子を用いた優れた吸着分離能を有する機能性材料の構築の実現に向けて検討する。

参考文献

- (1) S. Shinkai, H. Kawaguchi, O. Manabe: *J. Polymer Sci., Polymer Lett.*, **26**(1988)391
- (2) M. Baur, M. Frank, J. Schatz, F. Schildbach: *Tetrahedron*, **57**(2001)6991