

水溶性カリックスアレーンによるフタル酸ジ-*n*-ブチルの包接とキトサンへの固定化

柳 明洋・大塚英幸*・高原 淳*

工業化学部・*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 and its immobilization into chitosan

Akihiro YANAGI・Hideyuki OTSUKA*・Atsushi TAKAHARA*

Industrial Chemical Division・

*Institute for Fundamental Research of Organic Chemistry, Kyushu University

要旨

近年、内分泌攪乱物質に代表される有機系環境汚染物質が問題視されている。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。今回、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) を用いフタル酸ジ-*n*-ブチルをゲストとした包接挙動を確認した。また、この水溶性カリックスアレーンをキトサンにイオン結合を利用して固定化し、その固定化量を元素分析及び X 線光電子分光 (XPS) 測定により評価した。その結果、ユニット比でキトサン : [(SCA6)/6]=1:2 のようにキトサンに対して過剰に SCA6 を配合した場合でも、キトサン : [(SCA6)/6]=1:1 とはならずほぼ 2 : 1 付近で飽和に達することが確認された。

1. はじめに

微量の環境汚染物質が人体や生態系に影響を及ぼすことが報告され始めている。その中にはこれまでとは比較にならないような極微量での影響やこれまで注目されていなかった化学物質が問題視されてきている。本研究においては、特に問題視されている河川などの「水系」に存在する有機系環境汚染物質に着目した。現状では、これらの環境汚染物質の除去には活性炭が主に用いられているが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。

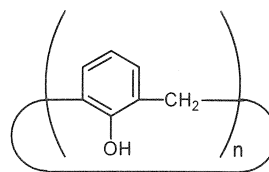
このような状況において、本研究では「分子認識」という特異的な会合現象を利用しターゲットとする環境汚染物質を選択的に分離・除去する機能性材料の構築を目的としている。

ところで、分子認識を行なうホスト化合物としては環状化合物がよく用いられている。その中でもフェノール単位をメチレン鎖で連結した環状オリゴマーであるカリックスアレーン (Fig. 1) は以下の特徴を有している。

- 1) フェノール単位よりなる疎水性空孔を有すること。
- 2) フェノール性水酸基を容易に修飾できること。
- 3) 4, 6, 8 量体を容易かつ大量に合成することが可能であり、環サイズの異なる基質を用いることで大きさ

の異なる認識対象にも対応可能であること。

以上のような特徴を有し様々な機能が期待できる化合物であるカリックスアレーンを分子認識素子として選択した。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。



($n=4, 6, 8, \text{etc.}$)

Fig. 1 Calix[n]arene

今回、カリックス[6]アレーンのフェノールユニットをスルホン化し親水化した化合物による DBP への包接挙動を確認した。また、この水溶性カリックスアレーンを天然由来の多糖類であるキトサンへイオン結合を利用して固定化し、その固定化量を元素分析及び X 線光電子分光 (XPS) 測定により評価した。以上について報告する。

2. 実験

2. 1. 試薬

p-スルホナトカリックス[6]アレーン (SCA6, Fig. 2) は常法により合成した⁽¹⁾。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。

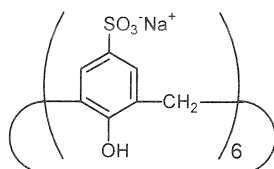


Fig. 2 *p*-sulfonatocalix[6]arene (SCA6)

2. 2. 装置

¹H-NMR 測定には Bruker 社製 DPX-400 型及び日本電子 (株) 社製 JNM-EX400 型を用いた。XPS 測定には、アルバックファイ(株)社製 Quantum 2000 型を用いた。

2. 3. SCA6 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 μl を SCA6 の重水溶液 0.6 ml ([SCA6]/[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。

2. 4. SCA6 のキトサンへの固定化⁽³⁾

キトサン(和光純薬工業(株)社製キトサン 10(粘度 5~20 cP (5g/l, 20°C)), 0.5g, 3.10 unit mmol, Fig. 3) を 2 wt% 酢酸水溶液 25 ml (8.28 mmol) に溶解した。これに SCA6 (0.32 g, 0.26 mmol、キトサンの正電荷に対して 0.5 等量) を水 5 ml に溶解したものを徐々に滴下した。滴下と共に白色の沈殿が生成したので、これについて遠心分離操作を行い、沈殿物を得た。この沈殿物を水に分散し十分に攪拌した後、遠心分離操作により上澄み液を除いた。この操作を 4 回繰り返した後、50°C で一晩乾燥した。更に 105°C で減圧乾燥を行い、淡褐色フィルムを得た。

同様の方法でキトサンの正電荷に対して SCA6 (負電荷) 0.33 等量, 1 等量, 2 等量の系についてそれぞれ実施した。

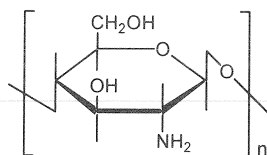


Fig. 3 Chitosan

2. 5. SCA6 のキトサン中への固定化量の確認

2. 4 で得たフィルムについて元素分析及び XPS 測定を行なった。

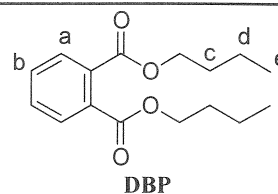
3. 結果及び考察

3. 1. SCA6 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 SCA6 in D₂O (with 0.8 % of CD₃OD)

[SCA6]/[DBP]	0 eq.	2 eq.	15 eq.	50 eq.	100 eq.
a	7.07	7.17	7.10	7.03	7.02
b	7.29	6.81	6.38	6.22	6.13
c	1.24	1.28	1.11	1.07	1.05
d	0.98	0.91	0.69	0.62	0.59
e	0.48	0.32	0.05	-0.05	-0.09



各条件において SCA6 の化学シフト値の変化がほとんどなかったのに対し、DBP の化学シフト値はいくつかのプロトンについて大きく高磁場側へシフトした。このことは、DBP が SCA6 の疎水性空孔に取り込まれることにより生じる SCA6 からの遮蔽効果に起因するものと考えられる。すなわち、SCA6 は DBP をフェノールユニットよりなる疎水性空孔に包接していると考えられる。

また今回の検討の結果、DBP の芳香族プロトンだけでなくアルキル鎖についても高磁場シフトが観測されたことより、Fig. 4 に示すように SCA6 と DBP の錯体形成は SCA6:DBP=1:1 では無く複数個の SCA6 分子が DBP 1 分子に対して錯体を形成している可能性がある。この点については、今後、明らかにしていく予定である。

3. 2. SCA6 のキトサンへの固定化

各調製条件での収率を Table 2 に示す。

Table 2 Yields of polyion complex film

run	Chitosan :[(SCA6)/6]	Yield (%)
1	1:2	33.6
2	1:1	62.6
3	2:1	37.6
4	3:1	16.1

キトサンユニットに対して [(SCA6)/6] を 1:1 以上の過剰に加えても収率は向上しなかった。このことよりキトサンに対して SCA6 は一定比以上は固定化されないこと

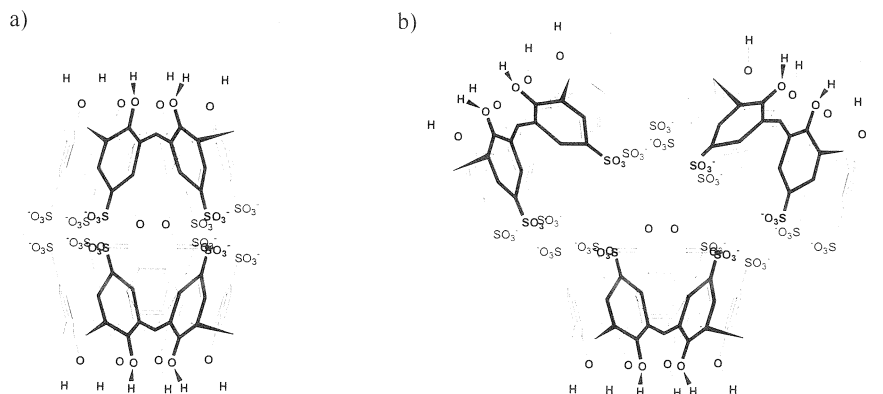


Fig. 4 Schematic structure proposed for the complex of SCA6 and DBP
a) SCA6:DBP=2:1, b) SCA6:DBP=3:1

を示唆している. 予想されるキトサンと SCA6 の PIC 形成の図を Fig. 5 に示す.

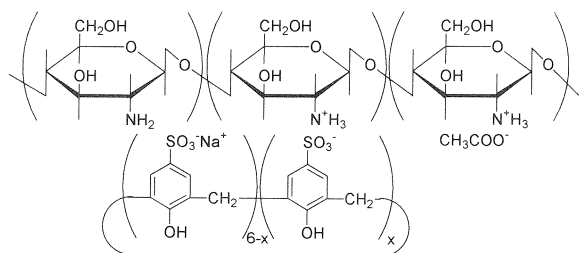


Fig. 5 Schematic structure proposed for the complex of chitosan and SCA6

3. 3. SCA6 のキトサン中への固定化量の確認

元素分析による定量については, 実測の C/N 比に一致するように SCA6 とのポリイオンコンプレックス (PIC) 形成に寄与していないキトサンユニットの量を外挿することで固定化量を決定した. 結果を Table 3 に示す.

Table 3 Ratio of SCA6 and chitosan in polyion complex films determined by elemental analysis

Chitosan :[(SCA6)/6] (Blend ratio)	C/N	Chitosan :[(SCA6)/6] (Calculated from C/N ratio)
1:2	9.46	1.65:1
1:1	9.37	1.70:1
2:1	8.56	2.52:1
3:1	8.75	2.26:1

同様に元素分析の結果からも本系において, キトサンに対して SCA6 は一定比以上は固定化されないことが示唆される.

また, XPS 測定による定量についてはキトサン由来の N_{1s} と SCA6 由来の S_{2p} を定量することで決定した. その結果を Table 4 に示す.

Table 4 Ratio of SCA6 and chitosan in polyion complex films determined by XPS

Chitosan :[(SCA6)/6] (Blend ratio)	N/S (n=20)	Chitosan :[(SCA6)/6] (Determined from N/S ratio)
1:2	2.01 (σ ^a =0.19)	2.01:1
1:1	1.90 (σ ^a =0.14)	1.90:1
2:1	2.04 (σ ^a =0.17)	2.04:1
3:1	2.45 (σ ^a =0.31)	2.45:1

^aσ is a standard deviation calculated from 20 data.

XPS 測定の結果は, 元素分析の結果と同様の傾向を示した. つまり, キトサンに対して SCA6 は一定比以上は固定化されないことを示唆している. これは SCA6 が 1 分子中にスルホン酸基を 6 つ有しており, キトサン分子が SCA6 の 2 つ以上のスルホン酸基で架橋されるため, 少ない SCA6 で PIC の溶解性が低下することが要因として考えられる. このことは, キトサンに対して SCA6 が不足している系 (例えばキトサン : [(SCA6)/6]=3:1) において実測値がそれを明確に反映していないことの要因でもあると考えられる.

4. まとめ

- (1) **SCA6** は **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) **SCA6** はキトサンと PIC を形成し、**SCA6** の固定化が確認された。
- (3) PIC におけるキトサンと **SCA6** の比率が元素分析及び XPS 測定において確認できた。キトサンに対して **SCA6** を過剰に加えてもキトサン： $[(\text{SCA6})/6]=1:1$ とはならず、2:1 付近で飽和した。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環員数及び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むけて検討する。

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
- (3) A. Tsuge, K. Masumi, T. Moriguchi, K. Sakata: Aust. J. Chem., **51**(1998)1175