

# 水溶性カリックスアレーンを含むキトサン樹脂によるフタル酸ジ-*n*-ブチル(DBP)の吸着

柳 明洋<sup>\*\*\*</sup>・大塚英幸<sup>\*\*</sup>・高原 淳<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>材料科学部・<sup>\*\*</sup>九州大学先導物質化学研究所

## Adsorption of di-*n*-butyl phthalate (DBP) by chitosan beads modified with water-soluble calixarenes

Akihiro YANAGI<sup>\*\*\*</sup>・Hideyuki OTSUKA<sup>\*\*</sup>・Atsushi TAKAHARA<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Materials Science and Technology Division・

<sup>\*\*</sup>Institute for Materials Chemistry and Engineering, 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。これまでに、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[n]アレーン[SCAn (n=4, 6, 8)]及び参照化合物である 2,6-ジメチル-4-スルホナトフェノール(DMSP)を用い DBP をゲストとした包接現象の有無を確認した。今回、これらの分子認識素子をキトサンビーズに固定化し、DBP の吸着について検討した。その結果、SCA6 を固定化したキトサンビーズは、キトサンビーズ単独の系に比べて約 5 倍の吸着量を示した。また、カリックスアレーンのフェノール性水酸基にプロピルスルホン酸基を導入した分子認識素子を合成し、これらの分子認識素子による DBP をゲストとした包接挙動を確認した。その結果、類似単量体及び環状 4 量体をホストとして用いた場合には包接挙動は観測されなかったが、環状 6 量体及び環状 8 量体については DBP の包接が観測され、SCAn の場合と同様の傾向を示した。

### 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、選択的に目的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。

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, 6, 8), Fig. 1]及びその参照化合物である DMSP をキトサンビーズにポリイオンコンプレッ

クス(PIC)形成により固定化した樹脂を調製し、これらの樹脂による DBP の吸着挙動を検討した。また、これまではカリックスアレーンの“upper rim”にスルホン酸基を有する化合物を分子認識素子として検討してきたが、これに対して“lower rim”に水溶性を付与する置換基（プロピルスルホン酸基）を導入したカリックスアレーン [CAnPS, (n=4, 6, 8), Fig. 2]を合成し、これについても DBP の包接挙動について確認した。

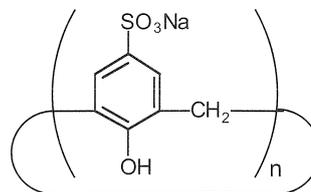


Fig. 1 *p*-Sulfonatocalix[n]arene [SCAn (n=4, 6, 8)]

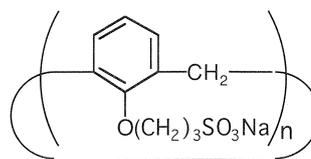


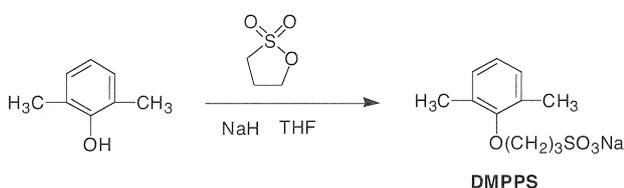
Fig. 2 Calix[n]arene-O-propylsulfonate [CAnPS (n=4, 6, 8)]

## 2. 実験

### 2.1. 試薬

*p*-スルホナトカリックス[n]アレーン[SCAn (n=4, 6, 8)]は常法により合成した<sup>(1)</sup>. DMSP は前報による方法により合成した<sup>(2)</sup>. カリックス[n]アレーン-O-プロピルスルホナート[CA<sub>n</sub>PS (n=4, 6, 8)]はカリックス[n]アレーンと1,3-プロパンスルトンより合成した<sup>(3)</sup>. 3-(2,6-ジメチルフェノキシ)プロパン-1-スルホン酸ナトリウム塩(DMPPS)は、2,6-ジメチルフェノールと1,3-プロパンスルトンより合成した(Scheme 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.



Scheme 1 Sulfonatopropylation of 2,6-dimethylphenol to DMPPS

### 2.2 装置

<sup>1</sup>H-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. XPS 測定には, アルバックファイ(株)社製 Quantum 2000 型, Phi ESCA5800 型を用いた. UV 測定には日立社製 U-2000 型を用いた.

### 2.3. SCAn (n=4, 6, 8)及び DMSP のキトサンビーズへの固定化による吸着剤の調製

市販キトサンビーズであるキトパール AL-01(富士紡績(株)社製)4.0g を蒸留水 40ml に分散させ, 2.5wt%酢酸水溶液 160ml(66.3mmol)を加えた. これに SCAn (n=4, 6, 8)(2.6g, キトパール AL-01 がすべてキトサンユニットで構成されていると仮定したときのキトサンユニット量に対して 0.5 当量)を水 40ml(SCA8 のみ水 550ml)に溶解し, これを徐々に滴下した. 十分に攪拌後, 固形物をろ取り, 蒸留水でろ液が pH=7 になるまで洗浄し樹脂を得た.

DMSP のキトサンビーズへの固定化についても同様に調製した.

### 2.4. SCAn (n=4, 6, 8)及び DMSP のキトサンビーズへの固定量の確認

2.3 で得た樹脂を減圧乾燥した後, X 線光電子分光(XPS)測定を行った.

### 2.5. SCAn (n=4, 6, 8)を固定化したキトパールによる DBP の吸着

2.3 で調製した樹脂 1g をリン酸緩衝液(pH=7.0) 100 ml

に分散させた. これに DBP270  $\mu$ l(278mg1.0mmol)を加え 25°C で 24 時間振とうした. その後樹脂をろ取り, これを n-ヘキササン 80ml に分散し, 1 時間攪拌した. ガラス繊維ろ紙を用いて樹脂をろ別し, 得られた n-ヘキササン溶液を 100ml にメスアップして UV 測定を行った.

### 2.6. CA<sub>n</sub>PS (n=4, 6, 8)及び DMPPS による DBP の包接挙動の確認<sup>(4)</sup>

0.15 M DBP の重メタノール溶液 5  $\mu$ l を CA4PS の重水溶液 0.6ml ([CA4PS]/[DBP]=2eq., 15eq., 50eq., 100eq.)に加え 1 時間超音波処理を行った. その後, <sup>1</sup>H-NMR 測定を行った.

CA6PS, CA8PS 及び DMSP の系についても同様に行った. 但し, [CA8PS]/[DBP]=100eq. の系については, CA8PS 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.

## 3. 結果及び考察

### 3.1. SCAn (n=4, 6, 8)及び DMSP のキトサンビーズへの固定量の確認

XPS 測定によりキトサン由来の N<sub>1s</sub> と SCAn(n=4, 6, 8) 及び DMSP 由来の S<sub>2p</sub> を定量し, 固定量を決定した. その結果を Table 1 に示す.

XPS 測定の結果, 今回調製した各樹脂中には分子認識素子由来のフェノールユニットがほぼ同量存在することが確認できた.

Table 1 Ratio of SCAn (n=4, 6, 8) (or DMSP) and chitosan in adsorbent determined by XPS

Receptor	S <sub>2p</sub> /N <sub>1s</sub>	Chitosan unit : receptor
DMSP	0.47 ( $\sigma^a=0.02$ )	100:47
SCA4	0.65 ( $\sigma^a=0.03$ )	100:16.3
SCA6	0.59 ( $\sigma^a=0.04$ )	100:9.8
SCA8	0.63 ( $\sigma^a=0.04$ )	100:7.9

<sup>a</sup>  $\sigma$  is a standard deviation calculated from 20 data.

### 3.2. SCAn (n=4, 6, 8)を固定化したキトパールによる DBP の吸着

各樹脂による DBP の吸着量を Table 2 に示す.

SCA6 を固定化したキトパールを用いた場合, キトパール単独に比べて 5 倍程度の吸着量が観測された. しかしながら他の分子認識素子をキトパールに固定化した系では, 2 倍前後の吸着量の増加が見られるものの SCA6 固定化キトパール程の効果は見られなかった. 3.1 に述

べたとおり、今回調製した各樹脂中に含まれるフェノールユニットの量は分子認識素子の種類によらずほぼ同程度であり、疎水基の量に起因する疎水性効果は環構造を無視すればほぼ同等であると考えられる。しかしながら、SCA6 の場合にのみ大きな吸着量の増加が見られていること及びSCA6 が水溶液中でDBPを包接することより、その環構造が大きな役割を果たしていると考えられる。

また、SCA8 の水溶液状態における<sup>1</sup>H-NMR測定ではSCA6と同様にDBPの包接挙動を示したが、今回の吸着実験では吸着量の大きな増加は見られなかった。これは、SCA8は柔軟な環構造をもつことが知られていて溶液状態ではコンフォメーション変化を起こすことによりDBPを包接していたと考えられるが、キトパール上に固定化されることによりコンフォメーション変化が制限されて有効な疎水性相互作用が得られなくなったことが考えられる。

Table 2 Adsorption of DBP by batch method

Adsorbent	Adsorbed DBP (mg/g)
Chitopearl AL-01	11
Chitopearl AL-01 with DMSP	26
Chitopearl AL-01 with SCA4	25
Chitopearl AL-01 with SCA6	57
Chitopearl AL-01 with SCA8	14

### 3.3. CAnPS (n=4, 6, 8)及びDMPPSによるDBPの包接挙動の確認<sup>(2),(5)</sup>

CA6PSをホストとして用いた場合の各条件での<sup>1</sup>H-NMR測定におけるDBP由来の化学シフト値をTable 3に示す。

SCA6をホストとして用いた場合と同様に、DBPに対するCA6PSの増加に伴い、DBPのいくつかのプロトンについて高磁場シフトが観測された。つまり、CA6PSもDBPを包接していると考えられる。

同様にCA8PS, CA4PS, DMPPSをホストとしDBPをゲストとして用いた場合の<sup>1</sup>H-NMR測定結果をそれぞれTable 4, Table 5, Table 6に示す。

CA8PSの系についてはCA6PSやSCA8と同様の傾向が見られたのでこの系でもDBPの包接が起きていると考えられる(Table 4)。

CA4PSをホストとして用いた場合、SCA4をホストとして用いた場合と同様にDBPの化学シフト値の変化は見られなかった(Table 5)。この一連の化合物でも4員環では包接は起こらないことが確認された。4員環では環構造に柔軟性がないため包接に最適な構造を取り難いことが考えられる。

CAnPSの構成単位の類縁体であるDMPPSをホスト

として用いた場合、SCAnの構成単位の類縁体であるDMSPをホストとして用いた系と同様に、DMPPSについてもDBPと特異的な相互作用は見られなかった(Table 6)。この系でも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。

Table 3 <sup>1</sup>H-NMR chemical shift (in ppm) of DBP in the presence of CA6PS in D<sub>2</sub>O (with 0.8 % of CD<sub>3</sub>OD)

[CA6PS]/ [DBP]	0 eq.	2 eq.	15 eq.	50 eq.	100 eq.
d	1.24	1.25	1.23	1.02	0.99
e	0.98	0.98	0.96	0.76	0.74
f	0.48	0.50	0.48	0.30	0.28

unit: ppm, condition: 400MHz, D<sub>2</sub>O (with 0.8% of CD<sub>3</sub>OD), r.t. Chemical shifts of Ha and Hb were not determined due to the overlap of aromatic protons in CA6PS. Chemical shift of Hc was not determined due to the overlap of methylene protons in CA6PS.

Table 4 <sup>1</sup>H-NMR chemical shift (in ppm) of DBP in the presence of CA8PS in D<sub>2</sub>O (with 0.8 % of CD<sub>3</sub>OD)

[CA8PS]/ [DBP]	0 eq.	2 eq.	15 eq.	50 eq.
d	1.24	1.40	0.83	0.59
e	0.98	1.07	0.54	0.43
f	0.48	0.54	0.02	0.07

unit: ppm, condition: 400MHz, D<sub>2</sub>O (with 0.8% of CD<sub>3</sub>OD), r.t. Chemical shifts of Ha and Hb were not determined due to the overlap of aromatic protons in CA8PS. Chemical shift of Hc was not determined due to the overlap of methylene protons in CA8PS.

Table 5 <sup>1</sup>H-NMR chemical shift (in ppm) of DBP in the presence of CA4PS in D<sub>2</sub>O (with 0.8 % of CD<sub>3</sub>OD)

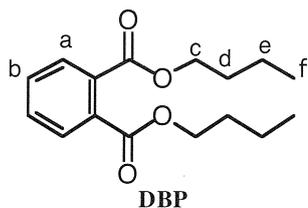
[CA4PS]/ [DBP]	0 eq.	2 eq.	15 eq.	50 eq.	100 eq.
d	1.24	1.25	1.27	1.30	1.33
e	0.98	1.01	1.00	1.03	1.06
f	0.48	0.53	0.51	0.53	0.56

unit: ppm, condition: 400MHz, D<sub>2</sub>O (with 0.8% of CD<sub>3</sub>OD), r.t. Chemical shifts of Ha and Hb were not determined due to the overlap of aromatic protons in CA4PS, and chemical shift of Hc was not determined due to the overlap of methylene protons in CA4PS.

Table 6 <sup>1</sup>H-NMR chemical shift (in ppm) of DBP in the presence of DMPPS in D<sub>2</sub>O (with 0.8 % of CD<sub>3</sub>OD)

[DMPPS]/ [DBP]	0 eq.	2 eq.	15 eq.	50 eq.	100 eq.
a	7.07	7.11	7.11	7.12	7.09
b	7.29	7.33	7.32	7.34	7.20
d	1.24	1.28	1.29	1.28	1.27
e	0.98	1.02	1.00	1.04	1.07
f	0.48	0.52	0.52	0.54	0.56

unit: ppm, condition: 400MHz, D<sub>2</sub>O (with 0.8% of CD<sub>3</sub>OD), r.t. Chemical shift of Hc was not determined due to the overlap of methylene protons in DMPPS.



#### 4. まとめ

- (1) **SCA6** をキトサンビーズに固定化した樹脂はキトサンビーズ単独に比べて約 5 倍の **DBP** 吸着量を示すことが明らかとなった。
- (2) **CAnPS** ( $n=4, 6, 8$ ) は **SCAn** ( $n=4, 6, 8$ ) と同様に、6 員環及び 8 員環の化合物は **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が、4 員環では包接しないことを確認した。
- (3) **CAnPS** の構成単位の類縁体である **DMPPS** は **DBP** と会合挙動を示さないことを確認した。

今後、**DBP** への **SCAn** のキトサンビーズに対する固定量の増減に伴う吸着挙動の変化やカラム法による吸着能の検討を行い更なる最適化を行う。また、今回報告した **CAnPS** の系についても同様に吸着能を評価し、分子認識素子の構造と吸着能の関係について検討する。

#### 5. 謝辞

本研究は文部科学省のナノテクノロジー総合支援プロジェクト（九州大学ナノ物質合成・解析支援）の支援を受けて実施された。

#### 参考文献

- (1) S. Shinkai, H. Kawaguchi, O. Manabe: *J. Polymer Sci., Polymer Lett.*, **26**(1988), p391
- (2) 柳明洋, 大塚英幸, 高原淳: 平成 14 年度大分県産業科学技術センター研究報告, (2003), p127
- (3) S. Shinkai, T. Arimura, K. Araki, H. Kawabata: *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, (1989), p2039
- (4) M. Baur, M. Frank, J. Schatz, F. Schildbach: *Tetrahedron*, **57**(2001), p6991
- (5) 柳明洋, 大塚英幸, 高原淳: 平成 13 年度大分県産業科学技術センター研究報告, (2002), p136