

シクロデキストリンポリマーからなる自己組織化粒子の構造制御と水および油中における芳香族ゲスト分子の包接能評価

(阪市工研¹・阪大院工²) ○川野真太郎¹・木田敏之²・明石満²・佐藤博文¹・静間基博¹・小野大助¹

【諸言】 環状オリゴ糖であるシクロデキストリン(CD)は、サブナノメートルサイズの空孔を有し、水中で有機ゲスト分子と包接錯体を形成することが知られている。また、 β -CD の 6 位水酸基をトリアルキルシリル基で修飾した β -CD 誘導体や、芳香族分子からなる架橋剤で 6 位架橋された γ -CD ポリマーを用いることで、非極性溶媒中や油中においても塩素化芳香族化合物¹⁾や多環式芳香族化合物²⁾と包接錯体を形成することがわかっている。本研究では、水および油環境中において、有害物質に指定される様々な芳香族化合物を包接(吸着)するための環境適応型吸着剤の創製を目的として、 β -CD 誘導体を基本骨格とする架橋型 β -CD ポリマーの作製を行った。特に、CD ポリマー溶液から様々な貧溶媒を用いた再沈殿法により構築される CD ポリマーの構造制御と、芳香族化合物の吸着能について評価を行った。

【実験・結果】 脱水 DMF 中で 2,6-ジメチル β -CD(DM- β -CD)とジイソシアネート(DI)型架橋剤(p-phenylene DI(PDI)、4,4'-diphenylmethane DI(MDI))を 70 °C で反応させ([CD]:[架橋剤]=1:3~5)、DM- β -CD/ウレタン架橋ポリマーを作製した(Fig. 1a)。反応溶液を各貧溶媒中に滴下し、生成した白色固形物をろ取、乾燥後 DM- β -CD ポリマー粒子集合体を得た。架橋剤 PDI および MDI を用いた DM- β -CD ポリマーの水中で形成される構造体の SEM 像を Fig. 1b, c に示した。DM- β -CD/MDI ポリマーは、200~300 nm の粒子径を有し、DM- β -CD/PDI ポリマーに比べ径が大きかった。塩素化芳香族化合物の一つである、ポリ塩化ビフェニル(10 ppm) (Fig. 1d)のオイル中からのカラム吸着実験を行った。DM- β -CD/MDI ポリマーにおいて、100%の吸着除去率を示し、70%のクリーンな油を回収

できることが明らかになった。本発表では、他の貧溶媒を用いた時の自己組織化粒子の構造について、さらには水中および水/油の不均一溶媒中からの芳香族化合物の吸着能についても報告する。

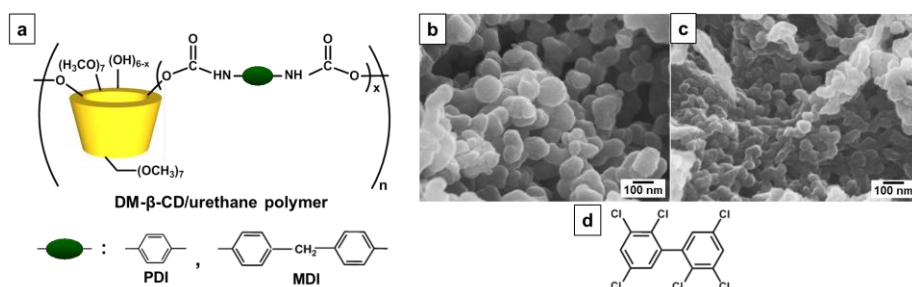


Fig. 1 (a)Chemical structure of DM- β -CD/urethane polymer. (b, c)SEM images of DM- β -CD/urethane polymer crosslinking with MDI(b) and PDI(c). (d)Chemical structure of 2,2',3,3',5,5'-HeCB.

References: 1) T. Kida, et al., *Org. Lett.* **2009**, 22, 5282. 2) T. Kida et al., *Org. Lett.* **2011**, 13, 4570.

Inclusion of Aromatic Molecules in Water and/or Oil by Self-assembled Cyclodextrin Polymer Particles
S. KAWANO¹, T. KIDA², M. AKASHI², H. SATO¹, M. SHIZUMA¹, AND D. ONO¹ (¹Osaka Municipal Tech. Res. Inst., ²Osaka Univ. E-mail: skawano@omtri.or.jp)

Cyclodextrin (CD) polymer was obtained by crosslinking of 2,6-di-o-methyl β -cyclodextrin (DM- β -CD) with aromatic diisocyanate. When the DM- β -CD polymer solution was re-precipitated into the water as a poor solvent, self-assembled CD polymer particles were formed. Diameters of the DM- β -CD polymer particles crosslinked with 4,4'-diphenylmethane diisocyanate (MDI) ranging from 200 to 300 nm were larger than that of a DM- β -CD polymer with p-phenylene diisocyanate (PDI) (Diameters: 100 nm). Inclusion capability of the CD polymer particles towards a chlorinated aromatics, 2,2',3,3',5,5'-hexachlorobiphenyl (2,2',3,3',5,5'-HeCB) in insulating oil was studied. When the DM- β -CD polymer with MDI was used, 100% removal of 2,2',3,3',5,5'-HeCB was achieved with pure insulating oil in about 70%.