

非極性有機溶媒中でのシクロデキストリン誘導体と  
塩素化芳香族化合物間での包接錯体形成の評価

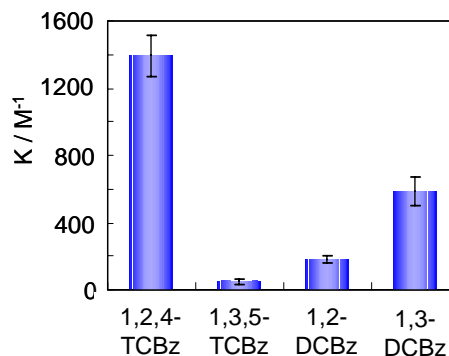
阪大院工<sup>1</sup>・ネオス<sup>2</sup> 藤野能宜<sup>1</sup>・菊澤 明<sup>1</sup>・木田敏之<sup>1</sup>・宮脇和博<sup>2</sup>・加藤栄一<sup>2</sup>・明石 満<sup>1</sup>

**[緒言]** シクロデキストリン (CD) は D-グルコピラノースが  $\alpha$ -1,4 結合でつながった環状オリゴ糖であり、その空孔内に有機分子を取り込んで包接錯体を形成することができる。しかしその包接錯体形成の大部分は水中あるいは極性有機溶媒中で行われたものであり、非極性有機溶媒中での包接錯体形成に関する報告はほとんどない。非極性有機溶媒中のゲスト分子と効果的に包接錯体を形成する CD 誘導体が開発できれば、オイル中に混入した有機汚染物質の除去 [1] など、環境分野をはじめ CD の用途拡大につながると期待される。本研究では、非極性有機溶媒中での CD 誘導体と塩素化芳香族化合物間での包接錯体形成について検討を行ったので報告する。

**[実験]** CD 誘導体には 6 位の水酸基を *tert*-ブチルジメチルシリル化 (Si-CD) あるいはアルキル化した CD、2,3 位の水酸基をベンジル化した CD (Bn-CD) を、塩素化芳香族化合物にはモノクロロベンゼン (MCBz)、ジクロロベンゼン (DCBz)、トリクロロベンゼン (TCBz) を用いた。包接錯体形成の評価は、重ベンゼンあるいは重シクロヘキサンを溶媒に用いて、<sup>1</sup>H-NMR により行った。CD 誘導体溶液 ( $1 \times 10^{-3}$  M) に塩素化芳香族化合物溶液 (0.1 M) を所定量ずつ添加し、CD 誘導体のプロトンシグナルの変化を追跡することで、会合定数を算出した。

**[結果と考察]** 重ベンゼンあるいは重シクロヘキサン中、Si- $\beta$ -CD に塩素化芳香族化合物を添加すると、Si- $\beta$ -CD の 3,5 位のプロトンシグナルのシフトが観測され、Si- $\beta$ -CD と塩素化芳香族化合物間での包接錯体形成が認められた。一方、Si- $\alpha$ -CD や Bn- $\beta$ -CD の場合にはいずれのプロトンのシフトも観測されず、包接錯体形成は認められなかったことから、非極性有機溶媒中での塩素化芳香族化合物との包接錯体形成には、CD の環サイズと 6 位水酸基の化学修飾が重要であることが分かった。Figure 1 に重ベンゼン中での Si- $\beta$ -CD と塩素化芳香族化合物間での会合定数を示す。Si- $\beta$ -CD は 1,2,4-TCBz に対して高い包接能を示すことが分かった。

[1] Kida, T. et al. *Anal. Chem.* **2008**, *80*, 317.



**Figure 1.** Association constants (M<sup>-1</sup>) for complexes of Si- $\beta$ -CD with chlorinated aromatics in benzene-*d*<sub>6</sub> at 25°C.

**Evaluation of Inclusion Complex Formation between Cyclodextrin Derivatives and Chlorinated Aromatic Compounds in Nonpolar Organic Solvents**

Yoshinori FUJINO<sup>1</sup>, Akira KIKUZAWA<sup>1</sup>, Toshiyuki KIDA<sup>1</sup>, Kazuhiro MIYAWAKI<sup>2</sup>, Eiichi KATO<sup>2</sup>, and Mitsuru AKASHI<sup>1</sup> (<sup>1</sup>Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Osaka University, 2-1 Yamada-oka, Suita 565-0871, JAPAN, <sup>2</sup>NEOS Co. Ltd, 1-1 Oike-cho, Konan 520-3213, JAPAN)

<sup>1</sup>Tel: +81-6-6879-7357, Fax: +81-6-6879-7359, E-mail: [akashi@chem.eng.osaka-u.ac.jp](mailto:akashi@chem.eng.osaka-u.ac.jp)

**Key Word:** cyclodextrin / inclusion complex / chlorinated aromatic compound / nonpolar organic media

**Abstract:** It is well-known that cyclodextrins (CDs) can incorporate various guest molecules into their cavities mainly through hydrophobic interactions in aqueous media. However, it has been believed that inclusion complex formation between CDs and guest molecules in nonpolar organic solvents would be very difficult. In this study, we examined the inclusion complex formation between CD derivatives and chlorinated aromatic compounds in nonpolar organic solvents. It was found that heptakis(6-*O-tert*-butyldimethylsilyl)- $\beta$ -CD formed the inclusion complex with chlorinated aromatic compounds in both benzene-*d*<sub>6</sub> and cyclohexane-*d*<sub>12</sub>.