

高分子イオノフォアによる有機色素ゲストの分子認識

橋 本 久 穂*

Molecular Recognition of Organic Dyes Guests with Macromolecular Ionophore

Hisaho HASHIMOTO

要 旨

天然の六炭糖であるD-マンニトールから誘導したポリ [(1→6)-2,5-アンヒドロ-3,4-ジ-O-エチル-D-グルシトール] (poly-1) は、高い分子認識能を有し、特にメチレン・ブルーやローダミン6Gに対して高い捕捉能を示す高分子イオノフォアであることが確認されている。

本研究では、poly-1と各種有機色素を用いてpoly-1の分子認識の特徴を明らかにすることを目的とした。溶媒抽出法を用いて、poly-1と色素ゲストとの錯体を形成し、poly-1に捕捉された色素ゲストの量を紫外・可視スペクトルの測定から求めた。その結果、poly-1は芳香環の電子密度の低いスルホンフタレイン系の色素ならびにより安定な芳香族カチオン色素を強く捕捉することが判明した。

Abstract

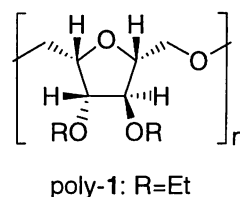
Poly[(1→6)-2,5-anhydro-3,4-di-O-ethyl-D-glucitol] (poly-1) which was derived from naturally occurring D-mannitol, has high molecular recognition ability, essentially for methylene blue and rhodamine 6G.

This paper purpose clarifies characteristics of the molecular recognition of poly-1 using any organic dyes. The complex formed between the poly-1 and dyes. The amounts of dyes, which were trapped by the poly-1, estimated by the UV-VIS spectra measurements. This results showing that the poly-1 captures strongly with the dyes of sulfonphtharein derivatives and of more stable aromatic cations.

1. 緒 言

天然の抗生物質系イオノフォアであるモネンシンやナイジェリシンは分子中にテトラヒドロフラン環やテトラヒドロピラン環を有し、生体膜中でナトリウムやカリウムイオンを輸送している¹⁾。既に天然の糖であるD-マンニトールから誘導したポリ[(1→6)-2,5-アンヒドロ-3,4-ジ-O-エチル-D-グルシトール] (以下poly-1と略記する) がアルカリ金属イオンは元よりメチレン・ブルーやローダミン6Gなどのいわゆる色素イオンに対して高いゲスト認識能を有することを報告した^{2,3)}。これは poly-1が高分子イオノフォアとし

て機能することを示唆し、そのゲスト認識能は主鎖がゲストイオンに巻き付くことにより捕捉しているものと考えている。高分子イオノフォアは主鎖のコン



ホメーションを比較的自由にゲストの形状に応じて変化させ、色素イオンのような大きなイオンにもホスト分子として対応できるためである。

本報告ではこの高分子イオノフォアであるpoly-1の色素イオン認識能を詳細に検討するために9種の色素イオンについて溶媒抽出法によるゲスト捕捉能を評価した。

2. 実験

2.1 試薬

Methyl Orange (一級)、Congo Red (一級)、Bromocresol Purpul(特級) および Bromophenol Blue (特級) は、和光純薬製を使用した。Methyl Violet (一級)、Malachite Green Oxalate (一級)、Phenol Red (特級)、Bromocresol Greenは関東化学製、Neutral Redは東京化成製をそのまま使用した。塩化メチレンは和光純薬製を常法により精製し使用した。poly-1は既に報告した方法で合成した²⁾。

2.2 使用機器

紫外・可視分光光度計は、HITACHI-PERKIN-ELMER-139型 UV-VIS Spectrophotometerを用いた。

2.3 溶媒抽出法

各種指示薬水溶液をそれぞれのモル吸光係数に応じて、 $10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ Mの濃度に調整した。この指示薬水溶液 10 mLと、指示薬水溶液の濃度の15倍の濃度(モノマーユニット濃度で)に調整したpoly-1の塩化メチレン溶液 10 mLをネジ口付き試験管に入れ室温で200回振とうした。また、対照サンプルとして、先に調整した各種指示薬水溶液と塩化メチレンを同条件下にて振とうしたものを用意した。静置して水層と塩化メチレン層が分離後、水層側の350~800 nmの波長の紫外・可視スペクトルを測定し、最大吸収波長から塩化メチレン層に移動した指示薬の量を求め、抽出率を算出した。各指示薬の濃度はTable 1の通りである。

3. 結果と考察

3.1 Poly-1 による色素ゲストの抽出

各色素の水層のUV-VISスペクトルを測定し、それを各々の対照実験の水層のスペクトルと比較した。Malachite Green Oxalateの典型的なスペクトルをFig.1に示した。実線で示したスペクトルはpoly-1を含む系のものであり、点線の対照実験のスペクトルと比較してスペクトルの吸光度の減少から塩化メチレン層にMalachite Green Oxalateが移動したことがわかる。実際にこの現象は目視でも確認でき、振とう前には水層に存在したMalachite Green Oxalateの青色が振とう後

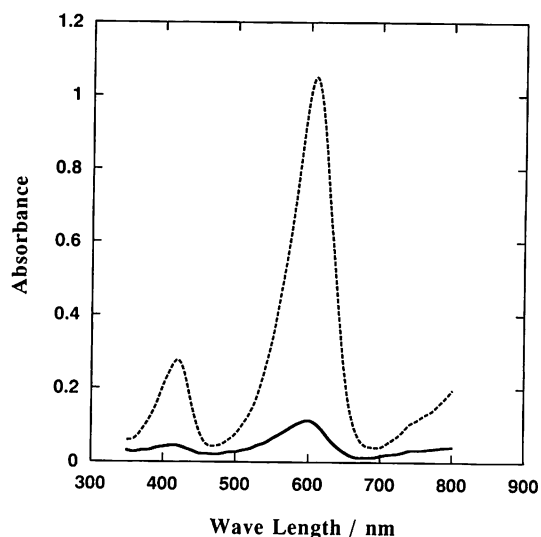


Figure 1. UV-VIS spectra of malachite green oxalate in aqueous solution after extraction in the presence (solid curve) and absence (dotted curve) of poly-1.

は有機層に移り、青緑色を呈していた。各々のスペクトルより各色素の有機層への抽出率(%)を求めた。結果をTable 1に示した。Table 1には抽出率を算出する際に確認した最大吸収波長も示した。

抽出率が90%を越えるものについては最大吸収波長は確認できなかった所以对照実験の水層のスペクトルから求め、この最大吸収波長における吸光度から抽出率を算出した。

Neutral RedとMethyl Orangeについては対照実験の最大吸収波長とpoly-1を含む系の最大吸収波長が異なり、それぞれをTable 1でreferenceとsampleとして示した。この二者はいずれもpoly-1を含む系の水層の最大吸収波長が長波長側にシフトしていた。

3.2 Poly-1 と色素ゲスト間の相互作用

Bromophenol Blue、Bromocresol Purpul、Bromocresol Greenはそれぞれフェノール環の置換基であるプロモ基とメチル基の数が異なるだけの構造である。4つのプロモ基を有するBromophenol Blueが最も抽出されやすく、同じくプロモ基を4つ有するBromocresol Greenはさらに2つのメチル基を持ち、抽出率が低下する。両者の中間に位置するBromocresol Purpul (3つのプロモ基と1つのメチル基) は中間の抽出率であった。プロモ基が電子求引性の置換基であり、メチル基は電子供与性の置換基であることから考

Table 1. Dyes Chemical Structures and Extraction with poly-1^a

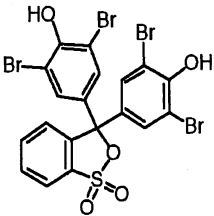
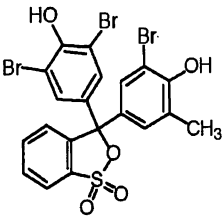
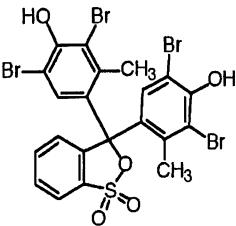
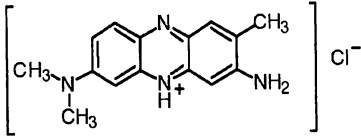
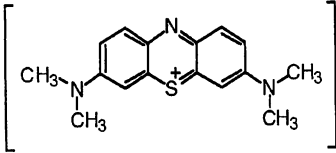
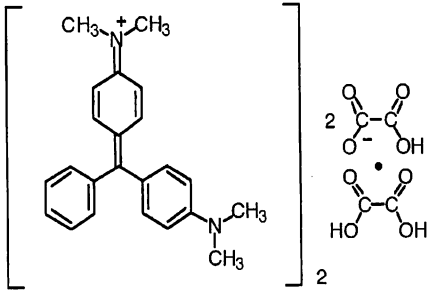
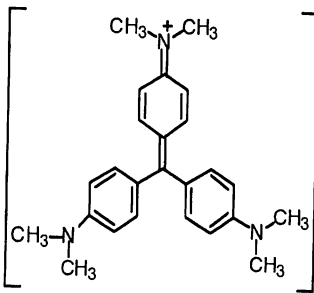
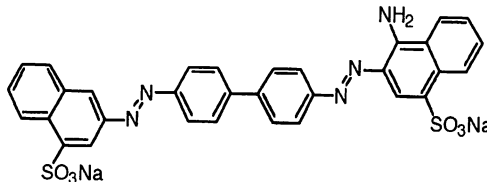
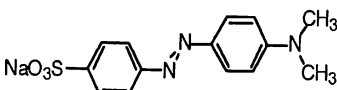
Name	Structure	Maximal Absorption nm	Concentration mol·L ⁻¹	% Dyes Extracted
Bromophenol Blue		593	1x10 ⁻⁵	99.9
Bromocresol Purple		590	2x10 ⁻⁴	99.5
Bromocresol Green		620	1x10 ⁻⁵	97.9
Neutral Red		520 ^b 410 ^c	1x10 ⁻⁴	12.9
Methylene Blue		650	1x10 ⁻⁵	97.6
Malachite Green Oxalate		600	1x10 ⁻⁴	88.6

Table 1. Continued

Name	Structure	Maximal Absorption nm	Concentration mol·L ⁻¹	% Dyes Extracted
Methyl Violet		560	1x10 ⁻⁵	98.1
Congo Red		500	2x10 ⁻⁵	98.7
Methyl Orange		490 ^b 470 ^c	1x10 ⁻⁴	10.0

^a The concentration of monomer units of poly-1 is 15 times higher than dyes respectively.

^b sample (in the presence of poly-1).

^c reference.

え、芳香環の電子密度が低下していると抽出率を向上させるものと考えられる。

最近、例えばクマリン誘導体のX線結晶解析によるCH/O相互作用が報告されている。Sarmaらによるとクマリン誘導体中のメチル基やCHが、分子間や分子内で酸素原子と相互作用しネットワークを形成していることが報告されている⁴⁾。芳香環のCHもこの相互作用にあづかり、Houkらは、カテナン類の自己組織化におけるCH/n、CH/ π 相互作用、 π/π スタッキングの役割を比較し詳しく論じた⁵⁾。このCH/O相互作用をBromophenol Blue、Bromocresol Purpul、Bromocresol Greenのそれぞれとpoly-1の間で考えると、poly-1中の酸素ドナーは色素の芳香環のCHと相互作用し、色素を捕捉しているものと考えられる。この時、芳香環のCHの酸性度、換言すると芳香環の電子密度が低いほどこのCH/O相互作用は強くなると考えられ、これが上記の抽出率の違いになって観測されたものと言える。

一方、色素分子中の芳香環が正の電荷を予め有する色素、Neutral RedとMethylene BlueおよびMalachite Green OxalateとMethyl Violetで比較すると、分子中のジメチルアミノ基の数が増加すると抽出率が向上する。ジメチルアミノ基は強い電子供与性置換基であるから、より安定な芳香族カチオンがpoly-1に捕捉されやすいこととなる。

Congo RedとMethyl Orangeの場合は、他の色素とは異なり、色素分子自体はアニオン性の色素である。従って、poly-1との相互作用は対カチオンのナトリウムイオンがpoly-1に捕捉され、このナトリウムイオンの対アニオンとして色素アニオンが塩化メチレン層に移動するものである。両者の抽出率の差は、Congo Redがジスルホン酸ナトリウム塩であるのに対し、Methyl Orangeはモノスルホン酸ナトリウム塩であるためと推定できる。

4. 結 論

高分子イオノフォア、ポリ[(1→6)-2,5-アンヒドロ-3,4-ジ-O-エチル-D-グルシトール] (poly-1)は、各種有機色素に対してホスト分子として作用することが明らかとなった。特にスルホンフタレイン系の色素ゲストに対する捕捉能は高く、色素分子中の芳香環の電子密度の低下が芳香環のCHの酸性度を上げ、CH/O相互作用に基づいて捕捉するものと考えた。

Neutral Red、Methylene Blueおよびトリフェニルメタン系色素では、より安定な芳香族カチオンが強くpoly-1と相互作用していた。さらにアゾ系色素では、ナトリウムイオンがpoly-1に捕捉され、その対イオンとして色素アニオンが抽出されることが明らかとなった。

参 考 文 献

- 1) Hilgenfeld, R.; Saenger, W. In Host Guest Complex Chemistry Macrocycles Synthesis, Structure, Applications; F. Vötle and E. Weber, Ed.; Springer-Verlag: Berlin, **1985**; pp 43.
- 2) Hashimoto, H.; Kakuchi, T.; Yokota, K. *J. Org. Chem.*, **1991**, *56*, 6470-6472.
- 3)(a) Hashimoto, H.; Kakuchi, T.; Yokota, K. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1828-1831. (b) Kakuchi, T.; Harada, Y.; Satoh, T.; Yokota, K.; Hashimoto, H. *Polymer*, **1994**, *35*, 204-206. (c) Kakuchi, T.; Satoh, T.; Umeda, S.; Hashimoto, H.; Yokota, K. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 4062-4066. (d) Kakuchi, T.; Satoh, T.; Umeda, S.; Hashimoto, H.; Yokota, K. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 5643. (e) Kakuchi, T.; Umeda, S.; Satoh, T.; Hashimoto, H.; Yokota, K. *MACROMOLECULAR REPORTS*, **1995**, *A32*, 1007-1018. (f) Kakuchi, T.; Satoh, T.; Mata, J.; Umeda, S.; Hashimoto, H.; Yokota, K. *J. Macromol. Sci., Pure and Applied Chem.*, **1996**, *A33*(3), 325-336. (g) Satoh, T.; Hatakeyama, T.; Umeda, S.; Hashimoto, H.; Yokota, K.; Kakuchi, T. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3447-3452. (h) Kakuchi, T.; Satoh, T.; Kanai, H.; Umeda, S.; Hatakeyama, T.; Hashimoto, H.; Yokota, K. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 4490-4493. (i) Kakuchi, T.; Haba, O.; Uesaka, T.; Obata, M.; Morimoto, Y.; Yokota, K. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 3812-3817. (j) Satoh, T.; Kitazawa, D.; Hashimoto, H.; Yokota, K.; Kakuchi, T. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2802-2804. (k) 覚知豊次; 佐藤敏文; 横田和明; 有機合成協誌, **1997**, *55*, 290-300. (l) Satoh, T.; Kitazawa, D.; Nonokawa, R.; Kamada, M.; Yokota, K.; Hashimoto, H.; Kakuchi, T. *Macromolecules*, **2000**, *33*, 5303-5307.
- 4) 西尾元宏 有機化学のための分子間力入門; 講談社: **2000**, pp 28.
- 5) Houk, K. N.; Menzer, S.; Newton, S. P.; Raymo, F. M.; Stoddart, J. F.; Williams, D. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, *121*, 1479-1487.

(平成12年11月22日受理)

