

京都工芸繊維大学繊維学部) ○細矢 憲, 渡部悦幸, 池上 亨, 田中信男

東北大学大学院環境科学専攻) 久保拓也, 彼谷邦光

はじめに

分子インプリント法は、文字通り特定の分子の形や官能基の配置を合成高分子などに「転写」し、人工レセプター様の分子認識能を獲得する手法である。しかしこの手法では、例えば転写に用いる分子(鑄型分子)の毒性が高い場合には、現実的には実行が容易ではなく、標題のダイオキシンなどはその一例である。

我々は、このように現実的に鑄型分子が使用不可能な場合に、目的分子と構造が類似した「擬似鑄型分子」を用いることにより、目的分子に対する認識をも有する人工レセプターを得ることに成功している。特に、塩素化芳香族化合物の擬似鑄型分子としては、塩素がメチル基で置き換わった化合物が好適であることもわかっている。

本研究では、4塩素置換ダイオキシンを目的分子として、塩素の置換位置の相違による異性体の認識、および毒性が高い異性体の認識を容易とするような人工レセプターの調製と、それによる分子認識能の検討を目的としている。

本発表では、今までに得られた知見について、報告を行う。

実験

用いた4塩素置換ダイオキシンを図1に示す。図中の各異性体の左上の番号は、逆相高速液体クロマトグラフィーにおいて、典型的なC₁₈固定相(ODS固定相)を用いた場合の溶出の順序を表しており、いわゆる疎水性の大きさに対応している。

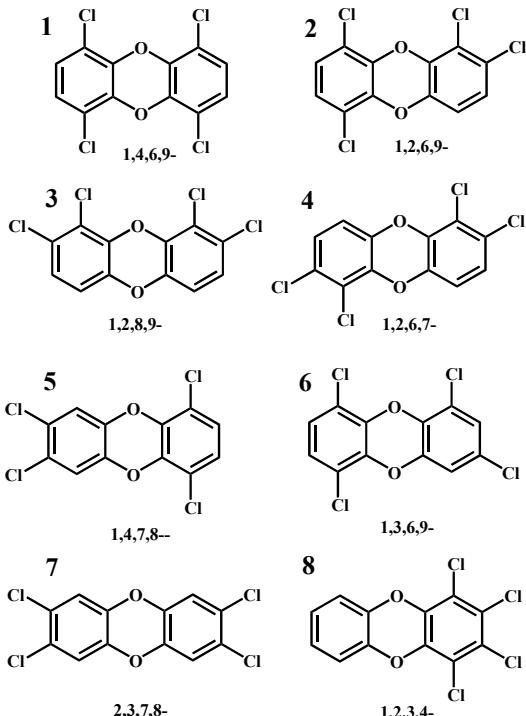


図1. 用いた4塩素置換ダイオキシン異性体

人工レセプターの合成には、図2に示す化合物を用いた。ここで、EDMAおよびBDMAは架橋剤であり、疑似鑄型分子としては、キシレンのオルト異性体(o-xylene)およびパラ異性体(p-xylene)を用いた。人工レセプターは、これら架橋剤と疑似鑄型分子の組み合わせにより、多段階膨潤重合法に基づき、均一粒子とし

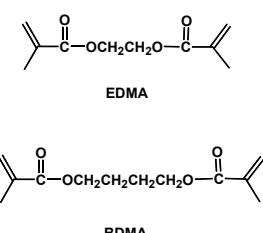


図2. 用いた化合物

て得た。得られた人工レセプター粒子は、ステンレススチール製カラム(4.6 mm ID X 150 mm)に湿式充てんして、高速液体クロマトグラフにより、その分子認識能について評価を行った。移動相としては、90%メタノール(10%水)を用い、流速 1.0 ml/min で行った。

結果と考察

EDMA を架橋剤として用いて合成した人工レセプターについて、*o*-xylene または、*p*-xylene を疑似鉄型分子として用いた場合の分子認識能の比較を図 3 に示す。

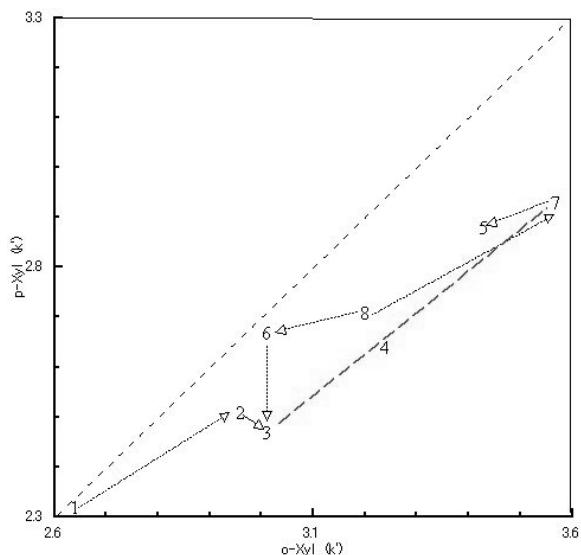


図 3. EDMA 基材人工レセプターの分子認識能比較

ここで、縦軸は *p*-xylene を、横軸は *o*-xylene を疑似鉄型分子として用いた人工レセプターにおける保持係数(*k'*)を表しており、各プロットには図 1 に示したダイオキシン異性体の番号を直接用いている。図中の点線は、人工レセプターでの保持が同じ、というラインを示しており、このラインからどちらかの軸側にプロットがずれた場合には、ずれた方の軸が表す人工レセプターでの保持が有利であることを示している。

図 3 から、人工レセプターでは、疎水性の大きさによる保持とは異なった保持機構の関与が推察された。また、1 や 6 のように、塩素の置換位置がパラ位である場合には、相対的に *p*-xylene を疑似鉄型分子として用いた人工レセプターで保

持が大きいことがわかる。逆に、3, 4, および 7 では、塩素の置換位置がオルト位であることから、*o*-xylene を疑似鉄型分子として用いた人工レセプターでの保持が大きいことがわかる。これにより、用いた疑似鉄型分子のメチル置換位置により、ダイオキシン異性体の塩素の置換位置の認識が可能であることが示された。また、8 種類の 4 塩素置換ダイオキシンの中では、毒性の高い 2,3,7,8-ダイオキシンが最も大きな保持を与えた。

BDMA を架橋剤として、*o*-xylene を疑似鉄型分子として用いて合成した人工レセプターを、EDMA を架橋剤として、*o*-xylene を疑似鉄型分子として用いて合成した人工レセプターと比較した結果を図 4 に示す。

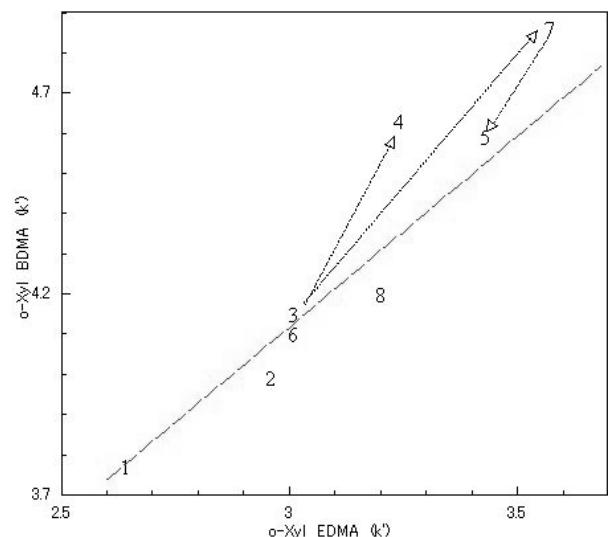


図 4. EDMA 基材および BDMA 基材の比較

ここで縦軸に BDMA を架橋剤として用いた人工レセプターの(*k'*)を示している。図 2 からもわかるように、BDMA は EDMA より架橋点間距離が長いために、全体的に EDMA 基材のものより大きな保持を与えた。一方、BDMA では、毒性の高い 2,3,7,8-ダイオキシンの保持が最も大きく、また、横方向に大きなダイオキシン異性体 (たとえば 4) に対して大きな保持を与える傾向が見られた。このことは、2,3,7,8-ダイオキシンを基本とする毒性の高いダイオキシン同族体の認識に BDMA 基材の人工レセプターが優れていることを示唆している。