

シクロデキストリンポリマーによる 染料含有廃水の吸着処理に関する研究

伊 原 靖 二

Adsorption of Acid Dyes from Aqueous Solution onto Polymers Containing Cyclodextrin

Yasuji IHARA

Summary

The adsorption isotherms of acid dyes onto water-soluble and insoluble polymers containing cyclodextrin were measured in aqueous solution at 25 °C. The acid dyes used were 10 azo dyes with different structures. The adsorption affinities of dyes with water-soluble polymer increased with increases in the length of alkyl chain units in the dyes. The adsorption affinities of dyes with water-insoluble polymer increased with increases in the ratio of hydrophobic components in the dyes. The relationship between adsorption affinities and OSQR properties were also discussed in order to determine preferred adsorption behaviors of different cyclodextrin polymers and acid dyes.

1. 緒 言

シクロデキストリン (1, CD) は、グルコース単位が α -1,4 結合で環状に数個つながった、非還元性の環状オリゴ糖であり、代表的なものは 6, 7, 8 個のグルコース単位で構成され、 α , β , γ -CD のように区別されている。この環状分子の外側周辺部には親水性を示す-OH基が並んでおり、一方、空洞内部には疎水性を示す-CH基が並んでいる。このため、空洞内に脂肪族、芳香族の炭化水素のような疎水性化合物を取り込み、包接化合物を形成することが知られている。その中で、染料や界面活性剤がゲストとして包接されることも、数多く報告されている^{1,2)}。このように、シクロデキストリン (CD) は、その特異な構造とホスト機能が注目されて活発な研究が展開されてきた。その内、各種染料とCDとの相互作用の研究は数多く報告されており^{4,13)}、種々の複合体を生成することを見いだしている。原田らは^{7,9)}メチルオレンジのナトリウム及びカリウム塩との包接化合物の結晶解析を試み、アゾ基とベンゼン間は空洞内に、ジメチルアミノ基とスルホン酸は空洞外に位置していることを示した。前報においては^{14,15)}、特に染料分子の選択的包接作用を検討する目的で、系統的に疎水性を変化させた染料とシクロデキストリンとの相互作用を試み、疎水性側鎖の包接作用に及ぼす影響について検討を行なった。すなわち、染料として側鎖のアルキル鎖長の異なるメチルオレンジ及びその同族体を用い、 α -、 β -及び γ -CDとの包接作用を吸収スペクトル変化法より検討した。そして、包接に及ぼすCDと染料の疎水性及び分子サイズの影響を考察した。さらに温度を変化させ、結合定

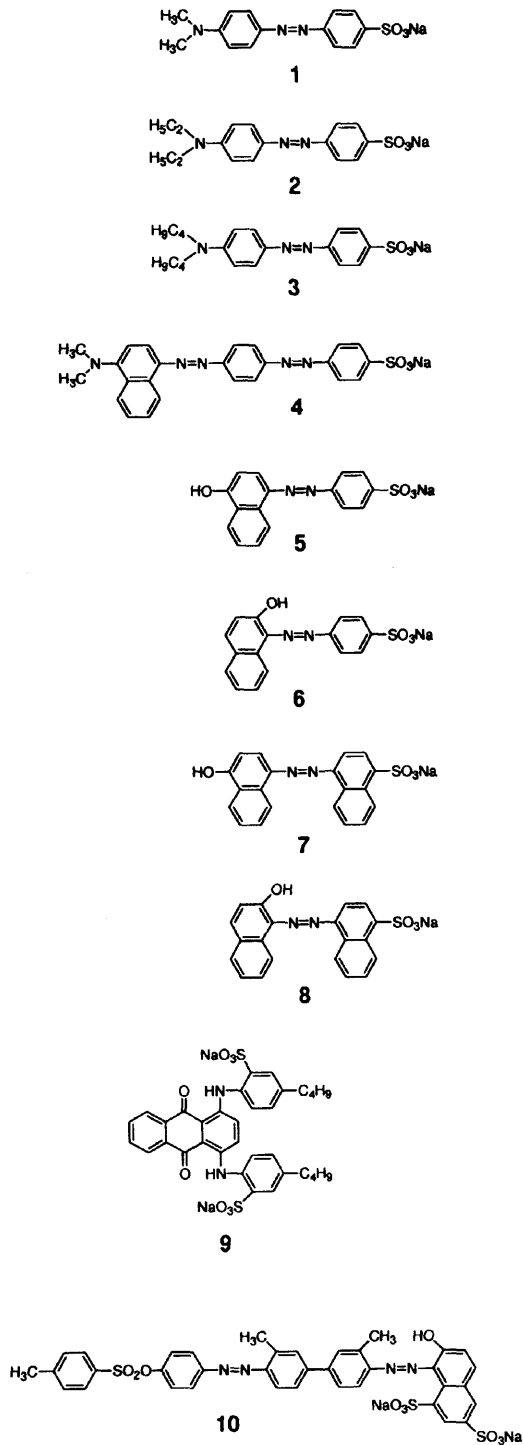
数の温度依存性から熱力学パラメーターを算出することによりその相互作用の機構を考察した。また、一部、分子モデル計算により、CDと染料の包接作用で得られる分子複合体の安定構造を推定した。

本研究では特に各種染料の選択的吸着処理を検討する目的で、 β -CDを含む水溶性及び不溶性の高分子を用い、染料として構造の異なる酸性染料の吸着処理を平衡吸着実験より検討した。そして、染料に対するポリマーの吸着能及びその作用機構を検討した。そして、吸着性に及ぼすシクロデキストリンと染料の親水性・疎水性のバランス及び分子サイズの影響を考察した。さらに、分子モデル計算により求められた染料の安定構造から得られた各種物理学的性質と吸着能の関係を推定した。

2. 実 験

2-1 染料

今回使用した染料のうち1, 2, 5, 及び8は市販試薬を水またはエタノール-水混合溶媒より繰り返し再結晶することにより精製して使用した。3, 4, 6, 及び7は相当するアミノスルホン酸とN,N-ジアルキルアニリンまたはナフトール類をカップリングし、その後得られた粗生成物をカラムクロマトグラフィにより不純物を分離し、再結晶にて精製した。9及び10はそれぞれ市販染料のSuminol Milling Green G及びKayanol Milling Red RSをRobinson-Millの方法にて繰り返し精製して使用した。



2-2 シクロデキストリン含有ポリマー

水溶性シクロデキストリンポリマーは β -シクロデキストリンをクロロメチルオキシランで架橋して得られた水溶性ポリマーで平均分子量は14700のものを用いた。不溶性シクロデキストリンポリマーは β -CDの水酸基をエピクロルヒドリンで三次元的に架橋して得られた樹脂であり、78.5%の β -CDを含有したものを吸着剤として使用した(日本食品化工

社製)。上記の不溶性ポリマーは約 50-200 メッシュに粉碎したものを実験に用いた。

2-3 平衡透析実験

水溶性ポリマーによる平衡透析実験はpH7.0に調節した水溶性ポリマー溶液をセルロースチューブに入れ、栓付試験管中の各染料溶液に浸し、25℃の恒温槽中にて24時間浸とうさせた。その後、緩衝溶液中の染料の濃度を分光光度計にて測定し結合量を求めた。

2-4 平衡吸着実験

不溶性ポリマーによる平衡吸着実験は栓付試験管に所定の濃度に調製した染料とシクロデキストリンポリマーをいれ、25℃で24~48時間恒温槽中で平衡になるまで吸着させたのち、試験管中の染料濃度を分光光度計で測定し吸着量を求めた。

2-5 分子モデル計算

分子モデル計算はWindows95,98上で動作するHypercube社の分子設計支援プログラムHyperChemの分子力場計算プログラムMM+を用いて最適化した後、さらに半経験的分子軌道法のAM1ハミルトニアンを用いて最適化を行った。

2-6 OSQR (構造活性相関) 値の計算

染料の初期構造はあらかじめ ChemDraw により平面直鎖状に構造式を作成し、Chem3Dにて3次元に変換後、最適化した。今回求めた各染料の構造活性相関値は疎水性の尺度としてのLog P, 分子屈折率 (Molar refractivity), 表面積 (Surface area), 及び体積 (Volume) である。

3. 結果及び考察

3-1 染料の結合及び吸着

はじめに、水溶性シクロデキストリンポリマーに対する構造の異なる8種類の酸性染料のpH7.0緩衝溶液中、25℃における結合等温線を求めた。図1及び2にその結合等温線を示した。

この図において、横軸は平衡時の染料濃度 [C] (mol/l), 縦軸はポリマー 1g 当たりの結合量 [r] (mol/gポリマー) を示す。これらの結合等温線より明らかなように、いずれの場合も染料濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達するようである。特に図1の1~3を比較すると側鎖アルキル基が増加するにつれて低濃度で吸着量が大きく、又早く平衡に達していることが認められた。また使用した染料で最大の吸着能を示したのは染料3であった。また最大の飽和吸着量は染料5で得られた。これらの結果から、染料3の大きな吸着量はシクロデキストリンの空洞が効果的に結合に関与していることを示している。結合量は染料5, 6が一番多く、染料7, 8の結合量は減少することが認められた。

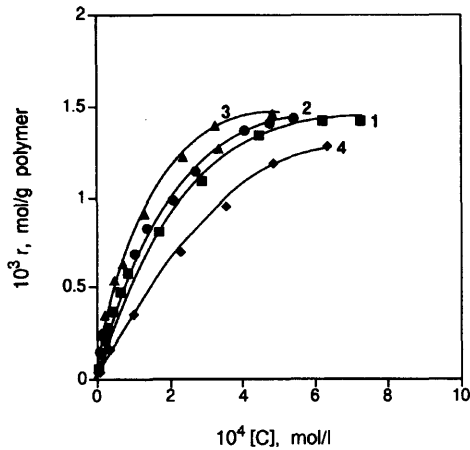


Figure 1 Binding Isotherms of Acid Dyes(1-4) on Water-soluble Polymer in pH 7.0 Buffer Solution at 25 °C.

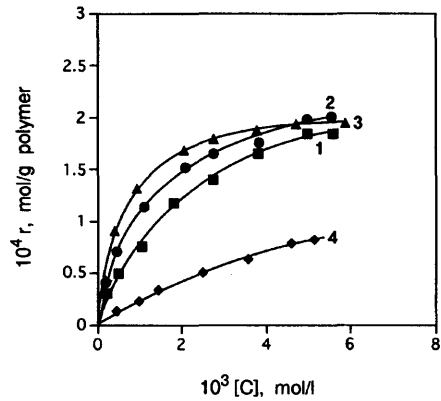


Figure 3 Adsorption Isotherms of Acid Dyes(1-4) on Cyclodextrin Containing Water-Insoluble Polymer in Aqueous Solution at 25°C.

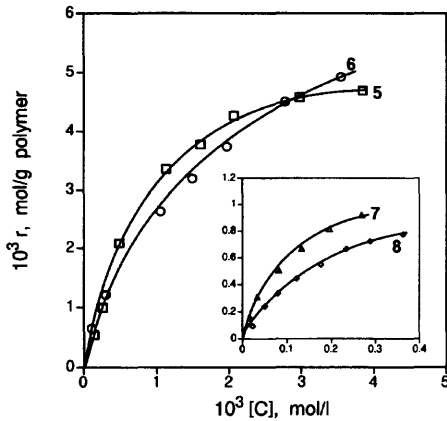


Figure 2 Binding Isotherms of Acid Dyes(5-8) on Water-soluble Polymer in pH 7.0 Buffer Solution at 25 °C.

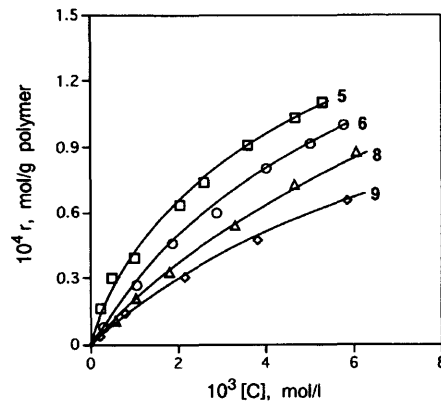


Figure 4 Adsorption Isotherms of Acid Dyes(5, 6, 8, and 9) on Cyclodextrin Containing Water-insoluble Polymer in Aqueous Solution at 25 °C.

次に、不溶性シクロデキストリンポリマーによる10種類の各染料の吸着能を比較検討した。図3、図4に各染料の吸着等温線を示した。表示単位濃度の関係で染料7、10の図は省略した。水溶性ポリマーと同様に、水溶液中25℃における平衡濃度[C]と吸着量rとの関係を示した。この図において、横軸は平衡時の染料濃度[C] (mol/l)、縦軸はポリマー1g当たりの吸着量[r] (mol/gポリマー)を示す。これらの吸着等温線より明らかのように、水溶性ポリマーの結果と同様に、いずれの場合も染料濃度の増加とともに増加し、ある濃度になるとほぼ一定となり平衡に達するようである。興味深いことに染料7で一番多く吸着し、ついで染料3であった。染料8になると極端に吸着量が減少していることがわかる。

なお、これらのデータをさらに定量的に取り扱うために、 $1/r$ と $1/C$ の関係、すなわち逆数プロットを求めたところそれぞれ良い直線関係を示した。その結果、見かけ上Langmuir型吸着¹⁰⁾に相当する関係が成立し、したがってその変形であるKlotzの式(式1)¹¹⁾で整理することにした。

$$1/r = (1/nK [C]) + (1/n) \quad (1)$$

ここでn及びKはそれぞれ結合座席数および固有結合定数を示す。又、下の式2に示すように総計的に第一次結合定数(k_1)はnKに等しくなるの

$$k_1 = K [n - (i-1)] / i \quad (2)$$

$$(i = 1, 2, 3, \dots, n)$$

$$k_1 = nK$$

で、このnKを結合の尺度として用いることができる。またnは飽和吸着量を示しているの、以下nK及びnを用いて吸着機能を比較検討することにする。nK及びn値は先の逆数プロットの勾配及び切片から求めることができるが、本実験においては非線形最小自乗法を適用し算出した。その求めた結果を表1に

まとめた。

表1に示すように、各染料のnK値は水溶性及び不溶性ポリマーで大きな差が認められた。これらの値はそれぞれポリマーのシクロデキストリン含有量や測定条件(緩衝溶液及び水溶液)が異なるので直接比較出来ないが、水溶性ポリマーの場合、3次元網目構造中に染料が入り込むことが推定出来る。不溶性ポリマーの場合は樹脂表面への吸着が主として起こっていることを示している。各ポリマーでの吸着能を比較すると、水溶性ポリマーでは染料1-3の場合側鎖アルキル基が増加するにつれて吸着能は増加した。しかしn値はほぼ同程度の値を示した。最大のnK値は染料3で、最大のn値は染料6で得られた。染料4の場合、芳香族環が増えれば吸着能が増加するのではないかと期待したが、その逆で染料1, 2よりも小さかった。また、側鎖のOH基の位置が異なる染料5, 6及び7, 8において、p位の5及び7の方が大きなnK値が得られた。これらの結果はシクロデキストリンの空洞が結合に大きく関与していることを示している。また不溶性ポリマーの場合は染料1-3の結果は上記と同じ傾向を示したが、最大の吸着能は染料7で認められ、また染料4及び10も比較的大きな値を示した。これらの結果はこの系において疎水性結合の存在を示唆している。今回使用したシクロデキストリンポリマーは、β-CDの水酸基をオキシシラン及びエピクロロヒドリンにて三次元的に架橋したポリマーであり、CDの特異的な性質の包接作用は保持されているものと考えられる。それゆえ、ゲスト分子との結合部位は1) CDの分子空洞空間、2) 高分子ゲルの3次元の網目の格子間、及び3) 高分子表面への疎水的吸着の3カ所によるものと考えられる。上記の実験の結果から水溶性ポリマーの場合はシクロデキストリンの空洞及びゲルの3次元の網目の格子間、また不溶性ポリマーの場合は高分子ゲルの3次元格子間とアルキル基との疎水性結合が吸着にかなり関与していることを示している。

Table 1 Binding and Adsorption Constants of Acid Dyes for Cyclodextrin Containing Polymers in Aqueous Solution at 25 °C

Dyes	nK ^{a)}	10 ³ n ^{b)}	nK ^{a)}	10 ⁴ n ^{b)}
1	9.08	1.86	0.106	2.86
2	9.54	1.95	0.233	2.28
3	15.37	1.80	0.346	2.02
4	4.27	2.45	0.256	2.73
5	5.18	6.48	0.0444	1.98
6	3.51	7.87	0.0240	2.45
7	7.88	1.56	0.575	1.52
8	2.36	1.43	0.0178	1.19
9			0.0331	0.894
10			0.323	0.456

^{a)}Water-soluble polymer in pH 7.0 buffer solution at 25 °C.

^{b)}Water-insoluble polymer in aqueous solution at 25 °C.

3-2 吸着能とOSQR値との関係

酸性染料のCDポリマーに対する水溶液からの結合及び吸着性は、両者それぞれの物性の相互作用により種々変化する。吸着性におよぼす染料の物性の主なものは、親水性・疎水性のバランス、分子サイズ、及び親水基の電気的性質である。そこでOSQR値を求めることにより吸着能との関係を考察することにした。OSQR値はHyperChemのオープンションであるChemPlusを用いて計算した。各染料は前もって同じくHyperChemの分子力場計算により構造を極小化し、さらに半経験的分子軌道計算AM1ハミルトニアンを用いて最適化した。この最適化した構造より各種OSQR値を算出した。LogPはオクタノール-水分配係数のLog値で、疎水性の尺度として用いられる。LogPの計算はGhoseら^{18,19)}により導かれた原子パラメータを用いることにより行った。分子屈折率はLogPと同じ方法により推定された^{20,21)}。また表面積及び体積はVan der Waals半径を元に計算された。表2にその結果を示す。この表より明らかなように、染料10はすべての値で最大値を示した。分子も大きくまた疎水性であることがわかる。染料1はLogP及び分子屈折率で最小値を、染料6は表面積及び体積で最小値を示した。これらOSQR値と吸着能の関係をそれぞれ図5、図6に示した。図5は水溶性及び不溶性ポリマーとLogP及び分子屈折率の関係を示した。また図6は各ポリマーと表面積及び体積の関係を示した。図5より明らかなように、LogP及び分子屈折率は水溶性ポリマーでは比較的良好な相関を示したが、不溶性ポリマーではほとんど相関は認められなかった。水溶性ポリマーでは、染料1, 2, 及び7が、相関からずれる傾向を示した。

Table 2 Calculated OSQR Properties of Acid Dyes

Dyes	Log P	Refractivity	Surface Area(Å ²)	Volume(Å ³)
1	4.60	85.54	531.74	858.47
2	5.29	95.03	569.71	939.83
3	7.02	113.28	692.05	1155.29
4	7.91	136.31	747.52	1266.97
5	8.92	90.26	522.36	859.20
6	8.92	90.26	518.42	848.96
7	10.74	105.98	562.07	960.12
8	9.59	96.55	554.51	952.55
9	6.00	174.81	960.54	1684.85
10	22.47	192.14	1061.37	1878.94

また図6より明らかなように、水溶性ポリマーの場合において表面積との関係において、染料4を除き、R=0.8189と比較的良好な相関が認められた。染料4の相関からのずれは、今のところ明らかではないがナフタレン環が結合に何らかの影響を与えていることが推定出来る。シクロデキストリン環への包接作用及び高分子ゲルの三次元の網目の格子間への結合が主として生じていることを示している。

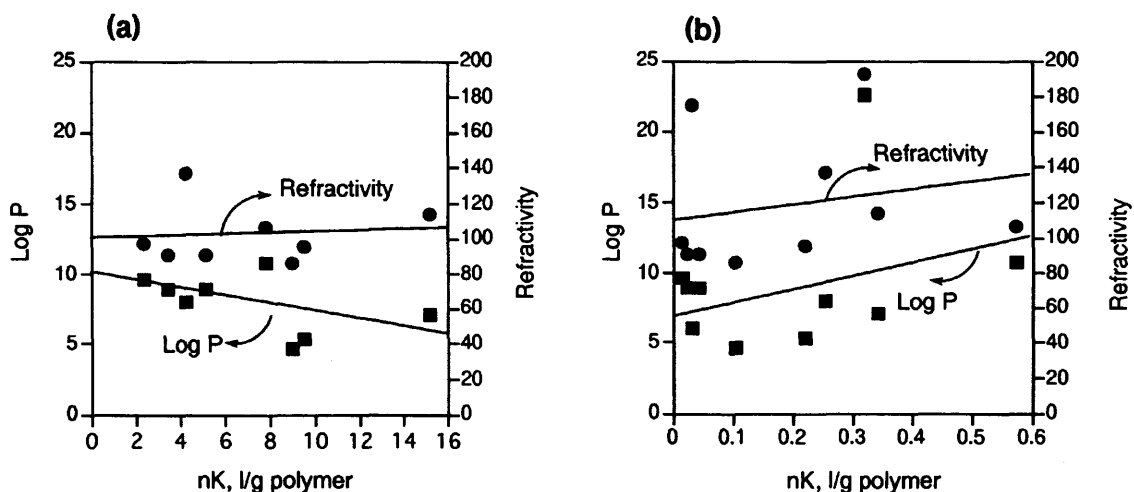


Figure 5 Relationship between nK and Calculated OSQR Properties.
 (a) nK vs. LogP and Refractivity (Water-soluble Polymer)
 (b) nK vs. LogP and Refractivity (Water-insoluble Polymer)

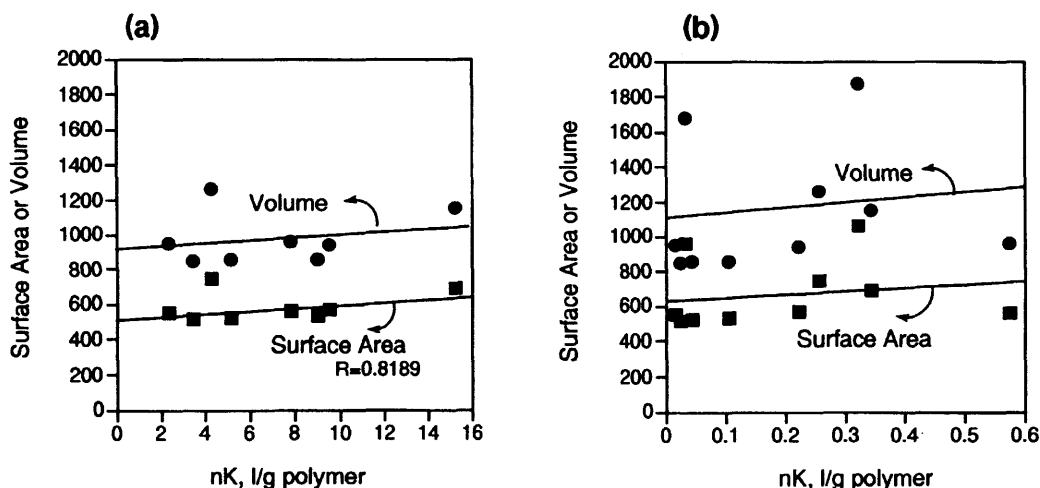


Figure 6 Relationship between nK and Calculated OSQR Properties.
 (a) nK vs. Surface Area and Volume (Water-soluble Polymer)
 (b) nK vs. Surface Area and Volume (Water-insoluble Polymer)

また不溶性ポリマーの場合は水溶性ポリマーほどの良い相関は認められなかった。特に染料 9, 10 は全く相関からずれ, そこでそれらを除いて計算した場合, 表面積との関係において, 比較的良好な相関が認められた。この場合も水溶性ポリマーと同様に, 染料 4 が少しずれる傾向が認められた。これらの事実からも染料の構造が大きくなると表面の吸着サイトを妨害することが推定でき, 染料 9, 10 のように分子サイズが大きいのものは内部の細孔に入りにくいことを示している。その結果, 全体の吸着能が減少したものと考えられる。

また LogP 及び屈折率より, むしろ表面積及び体積との関係において比較的良好な相関が得られており, これらの結果はこの系において疎水性結合の存在を示唆しており, 高分子ゲルの三次元の網目の格子間への結合も無視出来ないことを示している。

3-4 結論

水溶液からの構造の異なる酸性染料のシクロデキストリン含有ポリマーへの吸着性を検討した結果, 次のような知見が得られた。

- 1) 水溶性ポリマーへの染料の吸着は, 一般に染料のアルキル鎖長が長くなるにつれて増加する傾向を示し, その吸着量は, 染料 1-3 が多く, 染料 4, 6, 及び 7 ではその吸着量は減少した。また, 最大の nK 値は染料 3 で, 最大の n 値は染料 6 で得られた。
- 2) 不溶性ポリマーへの染料の吸着は, 水溶性ポリマーと比べてその吸着能は相対的に低く, また染料 1-3 の結果は上記と同じ傾向を示したが, 最大の吸着能は染料 7 で認められ, また染料 4 及び 10 も比較的大きな値を示した。
- 3) OSQR 値と吸着能の関係の結果において, 表面積と吸着能の関係が一番良好な相関が認められた。これ

らの結果、水溶性ポリマー系においてはシクロデキストリンの空洞への包接が主として起こり、高分子ゲルの三次元の網目の格子間への結合も無視出来なく、また、不溶性ポリマー系ではシクロデキストリンの空洞よりむしろポリマー表面への疎水的吸着が主として起こり高分子ゲルの三次元の網目の格子間への結合も無視出来ないことを示している。

本研究の遂行にあたり、多大なご助言をいただいた大阪市立工業研究所・安部郁夫博士及び実験に協力して下さった卒論生の野中香織、三石典子、河内山幸枝、林田美幸の諸氏に深く感謝致します。また試料の提供をいただいた日本食品化工株式会社に厚く御礼申し上げます。

本研究の一部は平成10年度文部省科学研究費（課題番号10680123）により行われた。

参考文献

- 1) M. L. Bender and M. Komiyama, "Cyclodextrin Chemistry" Springer-Verlag, New York(1977).
- 2) W. Saenger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **19**, 344(1980).
- 3) L. J. Cline Love, M. L. Grayesky, and J. Novoski, *Anal. Chim. Acta*, **170**, 3 (1985).
- 4) F. Garcia Sanchez, M. Hernandez, and A. Heredia, *Anal. Chim. Acta*, **187**, 147 (1986).
- 5) H-J. Buschmann, D. Knittel, and E. Schollmeyer, *Melliand Textilber.*, **72**, 1012 (1991).
- 6) E. Junquera, G. Tardaios, and E. Aicart, *Langmuir*, **9**, 1213(1993).
- 7) K. Harada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **49**, 1493 (1976).
- 8) A. Harada et. al. *Polymer J.*, **13**, 777(1981).
- 9) 原田 明, 第3回生体機能関連化学シンポジウム講演要旨集, p145, (1988),
- 10) R. L. VanEtten et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3242 (1967). *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 3253 (1967).
- 11) K. M. Tawarah, *Dyes Pigm.*, **19**, 59 (1992).
- 12) A. Hersey and B. H. Robinson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans., I*, **80**, 2039 (1984).
- 13) 軽部幸恵, 飯島俊郎, *繊維学会誌*, **50**, 477 (1994).
- 14) 伊原靖二, *山口女子大学家政学部研究報告*, **22**, 9 (1996).
- 15) 伊原靖二, *山口女子大学生生活科学部研究報告*, **24**, 1 (1998).
- 16) I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **40**, 1361 (1918).
- 17) I. M. Klotz, F. Walker, and R. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1486 (1946).
- 18) A. K. Ghose, Prichett, and G. M. Crippen, *J. Comp. Chem.*, **9**, 80 (1988).
- 19) V. N. Viswanadhan, A. K. Ghose, G. N. Revankar,

- R. K. Robins, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.*, **29**, 163 (1989).
- 20) N. Bodor, Z. Gabanyi, C. Wong, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 3783 (1989).
- 21) A. Gavezotti, *J. Am. Chem. Soc.*, **10**, 5220 (1983).