

シクロデキストリンに包接された農薬 MTMC の光分解反応

(東農工大院・農, 北里大・理*) ○長尾明美, 尾林真理絵*, 高柳正夫

【序】農薬の一種である MTMC (*m*-トリルメチルカルバメート, 別名メトルカルブあるいはツマサイド) は, エタノールなどの極性溶媒中では光フリース転移を起こし, シクロヘキサンなどの無極性溶媒中では異なる生成物を与えることが知られている¹⁾. すなわち存在環境により異なる光反応挙動を示す. α -シクロデキストリン (α -CD) または β -CD に包接させた MTMC に紫外光照射をしたときの反応挙動の異同を調べ, α -CD と β -CD の空洞内環境の違いを考察した.

【実験】 α -CD および β -CD (いずれも WACKER 社製) の 0.01 mol/L 水溶液に, MTMC の 0.01 mol/L 水溶液を CD とのモル比が 1:1 となるように加え, 超音波処理して得られた包接錯体の水溶液を試料とした. α -CD および β -CD の近赤外 (NIR) 拡散反射スペクトルの測定, および MTMC とその α -CD 包接錯体, β -CD 包接錯体の紫外 (UV) 吸収スペクトルの測定には, 紫外可視近赤外分光光度計 (日本分光, V-570D) を用いた. NIR 拡散反射スペクトル測定には, 積分球装置 (日本分光, ISN-470) を使用した.

MTMC (CD 包接前および包接錯体形成後) の光反応では, 試料溶液を入れた光路長 10 mm の石英セルを光源 (アズワン, Handy UV Lamp SLUV-6, ~ 1 mW/cm²) から約 1 cm 離して設置し, 波長 254 nm の紫外光を照射した. 10 分間照射した後, UV 吸収スペクトルを測定した. 以後同様の操作を, 紫外光の累積照射時間が 60 分になるまで繰り返した.

【結果と考察】 Fig. 1(a) は, α -CD および β -CD (いずれも包接錯体形成前) の NIR 拡散反射スペクトルである. 点線の楕円は, α -CD と β -CD のスペクトルが異なる部分を示している. 約 7000 cm⁻¹ に観測されているバンドは, CD の CH 伸縮振動の倍音によるものである. Fig. 1(b) は, Fig. 1(a) の 6000 cm⁻¹ 付近のスペクトルを拡大したものである. 6000 cm⁻¹ 付近では, α -CD のスペクトルに著しい反射率の低下が見られた. α -CD と β -CD の空洞内環境がこのようなスペクトルの差に反映されていると考えられる.

Fig. 2 に, 調製直後, 調製後 1 週間, 2 週間, 4 週間に測定した 0.01 mol/L, MTMC 水溶液の UV 吸収スペクトルを示す. MTMC は, 263 nm および 269 nm に π - π^* 遷移による 2 つの吸収帯を有する. 調製直後のスペクトルで 269 nm に観測された

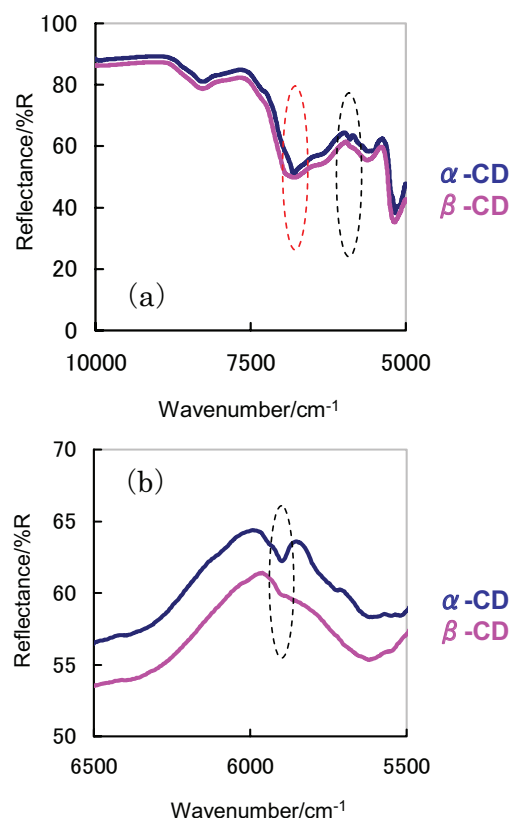


Fig. 1 α -CD および β -CD の近赤外拡散反射スペクトル

ショルダーバンドは、試料調製後 1 週間で 263 nm のバンドと同程度に強まった。さらに 277 nm 付近に新たなバンドがショルダーとして現れた。269 nm のバンドは、4 週間後には 263 nm のバンドよりも強くシャープになった。この変化は、水溶液中の MTMC が時間とともに反応を起こしていることを示している。

Fig. 3(a)~(c)には、MTMC 水溶液および MTMC の α -CD、 β -CD 包接錯体（いずれも 0.01 mol/L）の UV 吸収スペクトル（調整直後および紫外光照射累積時間 60 分までの変化）を示す。紫外光により、時間とともに全体の吸光度が増加した。特に 263 nm より短波長の領域の吸収強度が著しく増加した。さらに、269 nm のバンド強度や 300 nm よりも長波長側の吸収強度も大きく増加し、バンドは全体としてブロードとなった。いずれの試料でも、紫外光照射により 269 nm のバンドの吸収強度が増加した。この変化は、10 分間の紫外光照射によっても観測された。

269 nm のバンドの吸収強度増大は、0.01 mol/L の MTMC 水溶液を長時間放置したときに観測された変化と同様の変化である。従って、紫外光照射により起こる変化と長時間放置により起こる変化が同一、あるいは類似の反応であると考えられる。

包接されていない MTMC や β -CD 包接錯体に比べると、 α -CD 包接錯体のスペクトル変化は紫外光照射 30 分までが比較的小さく、その後 60 分までに大きく変化している [Fig. 3(b)]。 β -CD 包接錯体では、このような傾向は観測されなかった [Fig. 3(c)]。これらの結果には、再現性が見られた。

α -CD 包接錯体の光照射に対する特徴的な挙動は、MTMC が比較的狭い α -CD の空洞内に取り込まれたことに起因すると考えられる。MTMC の光反応には溶媒依存性があり、溶媒により異なる光反応生成物を与えることが知られている。NIR 拡散反射スペクトルからも、 α -CD と β -CD 空洞内部の環境が異なっていることが示唆されている。さらに薄層クロマトグラフィーを用いた分析結果より、包接錯体（ α -CD 包接錯体、 β -CD 包接錯体とも）が包接されていない MTMC と異なる生成物を与えることも見出された。以上より、CD への包接が MTMC の光反応過程に影響していると考えられる。

【参考文献】 1) B. Addison *et al*, *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, **3**, 73 (1973).

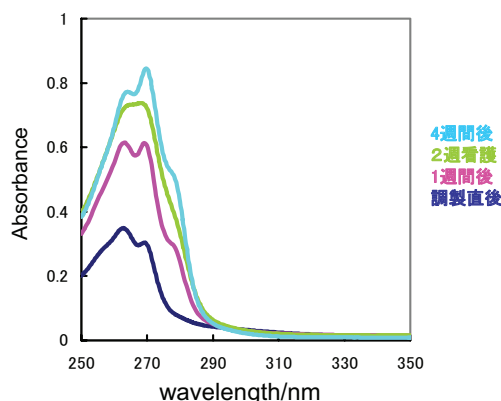


Fig. 2 MTMC 水溶液 (0.01 mol/L) の UV 吸収スペクトルの経時変化 (光照射無し)

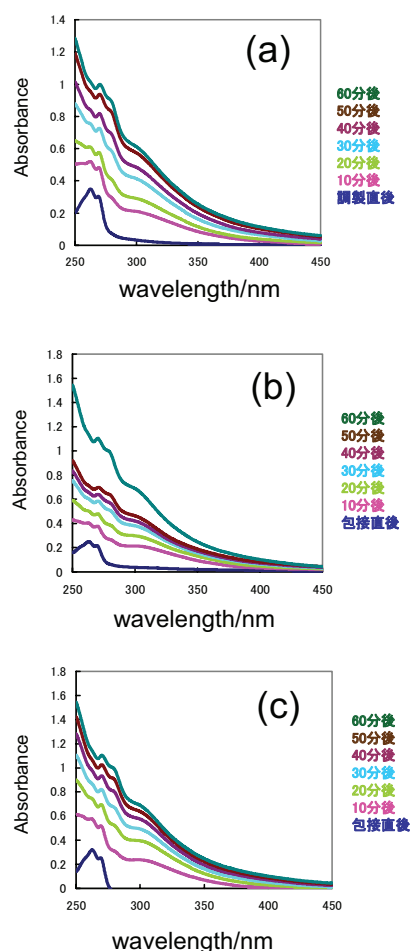


Fig. 3 (a) MTMC, (b) α -CD 包接錯体および (c) β -CD 包接錯体の UV 吸収スペクトルの紫外照射による変化。