

(横市大院・総合理) 秋池 正彦・薬師 洋三・○本多 尚

〔序論〕 フタル酸ジエステルおよびビスフェノール A は内分泌攪乱物質(環境ホルモン)と考えられており、社会問題となっている。そこで、環境ホルモン物質がどのような性質を備えた物質に吸着されやすいか理解しておくことは有益である。ゼオライトは天然鉱物中に含まれるものから、吸着剤、乾燥剤、土壌改良剤など用途に応じて人工的に作られた物まで数百種類以上あり、さまざまな場所で広く用いられている。

本研究で用いたフォージャサイト型ゼオライトの基本骨格を図 1 に示す。ゼオライトはアルミノケイ酸塩で、各頂点には Si もしくは Al 原子があり、その間に O 原子がある。図 1 の中心に描かれている細孔はスーパーケージと呼ばれ、高分子以外の分子を吸着させることができる。通常、スーパーケージには包蔵水が取り込まれているが、加熱等で容易に取り除くことができる。フォージャサイト型ゼオライトのスーパーケージの直径は 780 pm である。

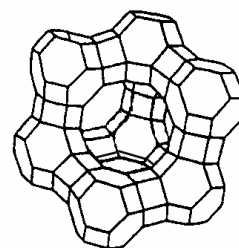


図 1 フォージャサイト型ゼオライト

吸着状態の解明には、 ^1H HS-MAS NMR 法を主に用いた。これは、分子がゼオライトに吸着することにより H 原子上の電子状態が大きく変化することが期待できるからである。

〔実験〕 ゼオライト中の包蔵水は 10^{-5} Pa、673 K の条件を 24 時間保つことで取り除いた。包蔵水の影響を明らかにするために前記の脱水処理を行わなかったゼオライトも用意した。以後これらを脱水ゼオライト、未処理ゼオライトと呼ぶ。フタル酸ジエステルおよびビスフェノール A は種々の溶媒に溶解させ、バッチ法でゼオライトに吸着させた。ゼオライト表面に物理吸着しているものは、溶媒で数回洗い流すことで取り除いた。分子構造と吸着状態の関係を詳しく調べるために、表題化合物と構造が類似しているテレフタル酸ジメチル、安息香酸エチル、*p*-クレゾール、*p*-*t*-ブチルフェノールについても同様の実験を行った。なお、*p*-クレゾールも環境ホルモン物質として考えられている。

^1H HS-MAS NMR 測定には Bruker 社製 Avance 600 分光器を用いた。 ^1H 核の共鳴周波数は 600.13 MHz で、MAS の回転速度は 30 kHz である。

〔結果〕 ^{29}Si NMR 測定を行ったところ、脱水処理によりゼオライトの構造が変化していないことが確認された。

図 1 にビスフェノール A の各溶液をゼオライトに吸着させた場合の ^1H HS-MAS NMR スペクトルを示す。4 ppm 付近の大きなピークはゼオライトの OH 基由来のピークである。図 2 でベンゼン環水素のピーク (7.7 ppm) およびメチル基水素のピーク (2.2 ppm) が観測されたことから、ビスフェノール A は脱水ゼオライトに吸着していると

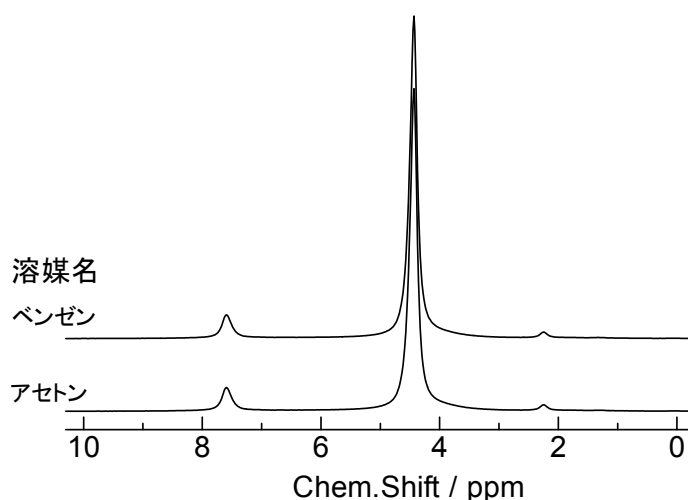


図 2 脱水ゼオライトにビスフェノール A を吸着させた場合の ^1H HS-MAS NMR スペクトル

言える。一方、ビスフェノール A 溶液を浸した未処理ゼオライトの場合、図 2 のようなビスフェノール A 由来の信号が観測されなかった。これらの結果から包蔵水がビスフェノール A の吸着を阻害していることが考えられる。

一方、フタル酸ジエステルの場合、図 1 のビスフェノール A とは異なり、2 種類の吸着状態があることもスペクトルから明らかになった。紙面の都合上、フタル酸ジエチルの場合のみ図 3 に示す。高磁場側の 7.7~7.9 ppm に観測されたベンゼン環の 2 つの線幅は、6.7~6.9 ppm に観測されたものよりも大きく、吸着状態が異なることを示している。また、ビスフェノール A とは異なり、未処理ゼオライトにも吸着し、吸着サイトを 2 種類とすることも明らかになった(図 4)。

ビスフェノール A とフタル酸ジエステルで吸着サイトの数が異なるのは、分子構造が大きく関係していると考えられるので、これらの化合物と構造が類似している物質について同様の吸着実験を行った。その結果、安息香酸エチルでも 2 つの吸着サイトが観測され、テレフタル酸ジエチル、*p*-クレゾール、*p*-*t*-ブチルフェノールでは、1 つの吸着サイトしか観測されなかった。

[考察] フォージャサイト型ゼオライトの場合、安定な吸着サイトが 2 つ考えられる。一つは 6 個の Si 原子で囲まれた面(Si-6)を中心としたサイト、もう一つは 4 個の Si が作る面(Si-4)を中心としたサイトである(図 1 参照)。Si-6 面は、スーパーケージ内に 4 個あり、ちょうど正四面体の頂点位置を占めている。

ビスフェノール A の場合、分子の構造上、一方の OH 基が Si-6 面に吸着すると、他方のサイトは別の Si-6 面に吸着しなければならない。このとき、スーパーケージの中心部分を占有するので、包蔵水の影響を強く受けると考えられる。一方、フタル酸ジエステルの場合、スーパーケージに対し平行に吸着できる分子構造を持っている。そのため、1 つのスーパーケージに 2 個以上の分子が入ることができ、2 種類の吸着状態が観測されていると考えられる。スーパーケージに 2 種類以上の分子が含まれていることは、フタル酸ジエチルの濃度を非常に小さくした溶液を吸着させた場合、吸着サイトが 1 つしか観測されなかったことから明らかになった。フタル酸エチルの場合も分子構造からスーパーケージに平行に吸着できると考えられる。

このように、分子構造により吸着状態が異なることが ^1H HS-MAS NMR 測定で明らかになった。また、測定は易溶な溶媒を用いて、洗浄を行った後に行っていることから、一度吸着した環境ホルモン物質を脱離させることが難しいことも明らかになった。

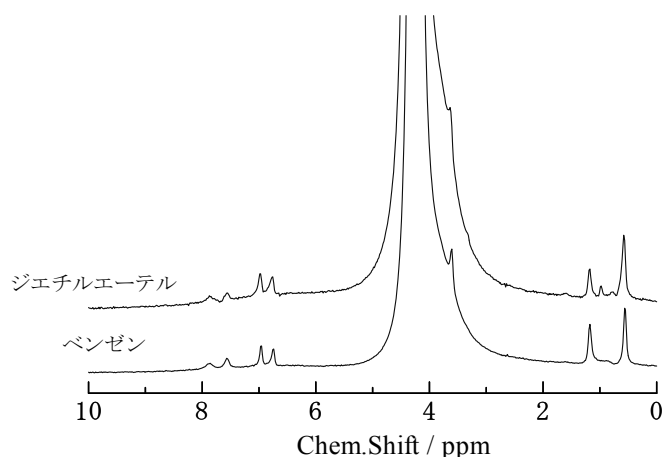


図 3 脱水ゼオライトにフタル酸ジエチルを吸着させた場合の ^1H HS-MAS NMR スペクトル

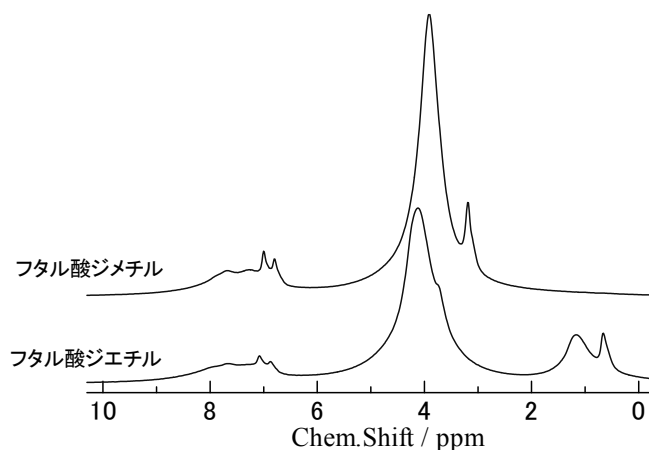


図 4 未処理ゼオライトにフタル酸ジエステルを吸着させた場合の ^1H HS-MAS NMR スペクトル