

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3670026号  
(P3670026)**

(45) 発行日 平成17年7月13日(2005.7.13)

(24) 登録日 平成17年4月22日(2005.4.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

F I

**C07C 39/15**

C O 7 C 39/15

**C07C 39/367**

C O 7 C 39/367

**C07C 43/23**

C O 7 C 43/23

D

**C07C 255/03**

C O 7 C 255/03

**C09K 3/00**

C O 9 K 3/00

Y

請求項の数 1 (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願平5-200043  
 (22) 出願日 平成5年7月19日(1993.7.19)  
 (65) 公開番号 特開平7-53427  
 (43) 公開日 平成7年2月28日(1995.2.28)  
     審査請求日 平成12年7月14日(2000.7.14)  
     審判番号 不服2003-23784(P2003-23784/J1)  
     審判請求日 平成15年12月9日(2003.12.9)  
 (31) 優先権主張番号 特願平5-165156  
 (32) 優先日 平成5年6月10日(1993.6.10)  
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 000004307  
 日本曹達株式会社  
 東京都千代田区大手町2丁目2番1号  
 (74) 代理人 100113860  
 弁理士 松橋 泰典  
 (72) 発明者 鈴木 啓之  
 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本  
 曹達株式会社 機能製品研究所内  
 (72) 発明者 市川 多加子  
 千葉県市原市五井南海岸12-54 日本  
 曹達株式会社 機能製品研究所内

最終頁に続く

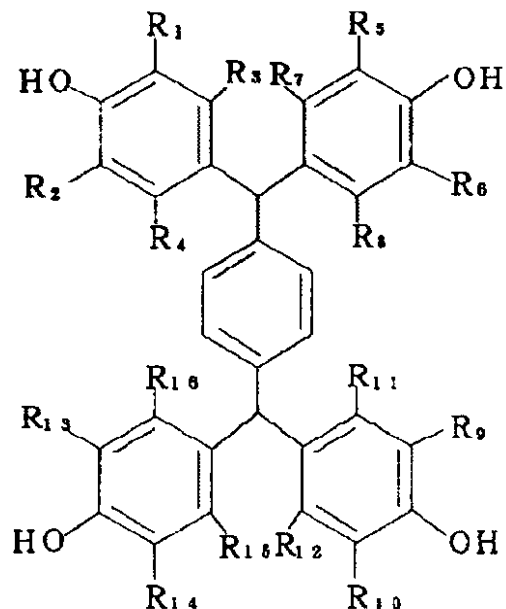
(54) 【発明の名称】 ホスト化合物及び包接化合物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

一般式化1

## 【化1】



(式中、 $R_1 \sim R_{16}$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、アルキル基及びアルコキシ基からなる群から選ばれる一種を表す。)で表されるテトラキス(ヒドロキシフェニル)キシレンを用いることを特徴とする有機化合物の包接化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【産業上の利用分野】

本発明はホスト化合物及び包接化合物に係り、更に詳しくはテトラキス(ヒドロキシフェニル)キシレンをホスト化合物とし、ゲスト有機化合物の捕捉並びに放出を視覚的に認識することができるようにした包接化合物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

包接化合物は、ホスト分子の作る空洞内にゲスト分子が入り込んだ構造を有する化合物であり、近年、選択分離、化学的安定化、不揮発化、粉末化などの技術分野における応用が期待されている。

従来の包接化合物としては、例えば、特開昭61-53201号公報には、1,1,6,6-テトラフェニル-2,4-ヘキサジイン-1,6-ジオール又は1,1-ジ(2,4-ジメチルフェニル)-2-プロピン-1-オールを、特開昭62-22701号公報には、1,1'-ビス-2-ナフトールをそれぞれホストとして、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(CMI)等をゲストとするもの等が知られている。又、テトラキスフェノール類をホストとする包接化合物は、テトラキス(4-ヒドロキシフェニル)エタンをホストとするものが知られている(Tetrahedron Letters.,33(42),6319(1992).参照)。

## 【0003】

さらに、有機化合物が包接されることにより色彩が変化する包接化合物としては特開平3-232861号公報に記載されたものが知られている。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする問題点】

上述の固相系包接化合物の主流を占めている結合の方法論は水素結合等による分子間(ホスト-ゲスト)相互作用であるが、この作用を確認する手段としては赤外分光法が唯一の方法であり、その応用範囲(例えば、センサー等)に枠をはめる原因となっていた。

## 【0005】

本発明はこのような実情からみてなされたものであり、ゲスト有機化合物を包接し得るテ





キシフェニル - p - キシレン、  
 - 3 - フロロフェニル - p - キシレン等を挙げることができる。

【0012】

本発明のテトラキス(ヒドロキシフェニル)キシレンに包接されるゲスト有機化合物としては、水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-プロパノール等のアルコール類、アセトニトリル、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、エチルエーテル等のエーテル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル等の酢酸エステル類、置換されていてもよいピリジン、置換されていてもよいピロール、置換されていてもよいピリミジン、置換されていてもよいピリダジン、置換されていてもよいイミダゾール、置換されていてもよいピラゾール等の含窒素ヘテロ環化合物、酢酸、プロピオン酸、クエン酸、スルファミン酸等の有機酸、5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン(CMI)、ヒノキチオール、シネオール、チモール、メントール、テルピネオール、ボルネオール、ノポール、シトラール、シトロネオール、シトラネオール、リナロール、ジメチルオクタノール、キンモクセイ、ジャスミン、レモン等の精油、香料類などを例示することができる。

10

【0013】

本発明の包接化合物は、通常、ゲストとなる有機化合物とホストとなる本発明のテトラキス(ヒドロキシフェニル)キシレン類とを、場合によっては不活性溶媒存在下に常温~100で数分間~数時間攪拌して反応させることにより得ることができる。

【0014】

以下、本発明を実施例に沿って更に詳細に説明する。

20

(実施例1)

(ホスト化合物)TXP(、  
 - テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) - p - キシレン)の合成

攪拌棒、温度計を備えた500ml-3口フラスコに、テレフタルアルデヒド10.0g(0.071mol)、とフェノール70.0g(0.74mol)を仕込み、50で攪拌しながら35%塩酸5mlを滴下した。ついで50でそのまま3時間攪拌し反応を終了させた。反応終了後、未反応のフェノールを100で減圧除去し、橙色の固化物を得た。この固化物をクロロホルムで洗浄し、100で真空乾燥させて、淡橙色の粉末32.0g(収率91.2%)を得た。この粉末が、  
 - テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) - p - キシレンであることを赤外吸収スペクトル及び核磁気共鳴スペクトルで確認した。

30

TXPの $^1\text{H}$ -NMRスペクトル(溶媒： $d^4$ -MeOH、内部標準：TMS)を図1に、IRスペクトル(KBr法、以下同じ)を図2にそれぞれ示す。

【0015】

(実施例2)試料：1~5の製造

ホスト化合物としてTXP〔、  
 - テトラキス(4-ヒドロキシフェニル) - p - キシレン〕2.11mmol(1.0g)を、ゲストとしたい有機化合物10ml中に加えて、TXPが完全に溶解した後さらに所定の時間反応させ、この反応液を室温で放置して結晶を析出させた。この析出物を濾別後、室温にて真空乾燥を行い、本発明包接化合物である試料、1~5を得た。

40

包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。また、包接化合物の色調は測色色差計を用いて測定した。C.I.E.(Commission International d'Éclairage)表示法に基づいた色測定値を表1に纏めて示す。

【0016】

得られた本発明の包接化合物でゲスト化合物がアセトニトリルであるもの(試料2)のIRスペクトルを図3、1,4-ジオキサンであるもの(試料3)のIRスペクトルを図4、ベンズアルデヒドのもの(試料4)のIRスペクトルを図5、ピリジンのもの(試料5)のIRスペクトルを図6にそれぞれ示す。

50

## 【0017】

(実施例3) 試料：6の製造

ホスト化合物としてTXP2.11mmol(1.0g)を、ゲスト化合物のベンゼン10ml中に加え、ベンゼンが煮沸するまで加熱攪拌した後、反応液を室温まで放置して結晶を析出させた。結晶を濾別後、室温にて真空乾燥を行い、本発明包接化合物である試料、6を得た。

包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。また、包接化合物の色調は測色色差計を用いて測定した。C.I.E.(Commission International d'Éclairage)表示法に基づいた色測定値を表1に示す。

## 【0018】

(実施例4) 試料：7の製造

メタノール5ml中にTXP2.11mmol(1.0g)を加え、TXPが完全に溶解するまで加温しながら攪拌した。これにゲスト化合物のシネオール5mlを徐々に滴下し、50で5分攪拌しながら反応させた後、この反応液を室温で放置して結晶を析出させた。この析出物を濾別後、室温にて真空乾燥を行い、本発明包接化合物である試料、7を得た。

包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。また、包接化合物の色調は測色色差計を用いて測定した。C.I.E.(Commission International d'Éclairage)表示法に基づいた色測定値を表1に示す。

また、試料7のIRスペクトルを図7に示す。

## 【0019】

(実施例5) 試料：8の製造

水10ml中にTXP2.11mmol(1.0g)を加え、50で20分攪拌する。ここへケーソンWT(ローム&ハース社製)20g(CMIとして11.4mmol)を徐々に滴下し、25で24時間攪拌しながら反応させた。ついで、この液を室温でしばらく静置した後、沈澱物を吸引濾過し、濾過物を室温にて真空乾燥して赤橙色粉末の試料8を得た。

包接化合物の確認は、TG-DTA測定、IR測定により行った。また、包接化合物の色調は測色色差計を用いて測定した。C.I.E.(Commission International d'Éclairage)表示法に基づいた色測定値を表2に示す。

なお、実施例5で使用した水溶性殺菌剤(ケーソンWT)の分析値は、下記のとおりである。

CMI(5-クロロ-2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン)： 10.1 wt%  
MI(2-メチル-4-イソチアゾリン-3-オン)： 3.8 wt%  
残部： 塩化マグネシウム+硝酸マグネシウム+水

また、試料8のIRスペクトルを図8に示す。

## 【0020】

(実施例6) 試料：1~5のゲスト化合物再放出に伴う色調変化

実施例1で得られた包接化合物を各々ドライヤーの熱風にさらしてゲスト化合物の放出試験を行ったところ、各包接化合物は変色して各々元のホスト化合物の色に戻った。

## 【0021】

この結果より、本発明のホスト化合物と、このホスト化合物にゲスト化合物を包接してなる本発明の包接化合物とは色が異なり、変色によりゲスト化合物の有無を知ることができることが明かである。

## 【0022】

(実施例7) 試料：7のゲスト化合物の徐放性

実施例3で得られた試料7及び比較試料1, 8-シネオール単独のそれぞれを、ゲスト化合物換算で0.6gとなるようにシャーレに採り、25に保持したデシケーター中にセットした。これに乾燥空気を250ml/分で導入し、経時的に重量減少を測定した。その結果を表3に示す。表3より、本発明の包接化合物は有効成分の徐放性に優れることが

10

20

30

40

50

明かである。  
【0023】  
【表1】

表1

| 試料 | ホスト化合物 | ホスト化合物の色 | ゲスト化合物    | 反応条件      |       | 包接化合物 |                 | 包接化合物の色(C.I.E.表示) 3) |     |      |       |       |       |
|----|--------|----------|-----------|-----------|-------|-------|-----------------|----------------------|-----|------|-------|-------|-------|
|    |        |          |           | 反応溶媒      | 温度(℃) | 時間(分) | ゲスト/ホスト(モル比) 2) | ゲスト再放出温度(℃)          | 色   | Yc   | x     | y     |       |
| *  | TXP1)  | 橙色       | -         | -         | -     | -     | -               | -                    | -   | 橙色   | 57.21 | 0.450 | 0.368 |
| 1  | "      | "        | メタノール     | メタノール     | 50    | 5     | 2.0             | 73                   | 73  | 淡白黄色 | 83.75 | 0.341 | 0.334 |
| 2  | "      | "        | アセトニトリル   | アセトニトリル   | 80    | 3     | 2.0             | 97                   | 97  | 黄色   | 63.00 | 0.427 | 0.369 |
| 3  | "      | "        | 1,4-ジオキサン | 1,4-ジオキサン | 90    | 5     | 2.0             | 138                  | 138 | 淡白黄色 | 86.23 | 0.351 | 0.345 |
| 4  | "      | "        | ベンズアルデヒド  | ベンズアルデヒド  | 100   | 5     | 1.0             | 110                  | 110 | 赤紫色  | 41.00 | 0.411 | 0.304 |
| 5  | "      | "        | ピリジン      | ピリジン      | 60    | 5     | 2.0             | 58                   | 58  | 赤紫色  | 33.30 | 0.423 | 0.289 |
| 6  | "      | "        | ベンゼン      | ベンゼン      | 80    | 5     | 1.0             | 129                  | 129 | 橙色   | 55.37 | 0.460 | 0.370 |
| 7  | "      | "        | シネオール     | メタノール     | 50    | 5     | 1.0             | 168                  | 168 | 橙色   | 55.40 | 0.451 | 0.362 |

注) 1): a, a, a, テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) キシレン

2): 容量比

3): C.I.E. = Commission International d'Éclairage

【0024】  
【表2】

表 2

| 試料 | ホスト化合物 | ホスト化合物の色 | ゲスト化合物 | 反応条件 |        | 包接化合物 |                 |           | 包接化合物の色(C.I.E.表示) 3) |     |       |       |       |
|----|--------|----------|--------|------|--------|-------|-----------------|-----------|----------------------|-----|-------|-------|-------|
|    |        |          |        | 反応溶媒 | 温度(°C) | 時間(分) | ゲスト/ホスト(モル比) 2) | 色         | Yc                   | x   | y     |       |       |
| 8  | TXP    | 橙色       | ケーンンWT | —    | 25     | 24時間  | CMI<br>1.0      | MI<br>0.1 | 131                  | 赤橙色 | 50.14 | 0.442 | 0.348 |

注) 1): a, a', a'', テトラキス (4-ヒドロキシフェニル) キシレン

2): 容量比

3): C.I.E. = Commission Internationale d'Eclairage

表 3

| 試料   | 試料内容          | 重量減少量(%) | 経過時間 (日) |     |     |     |     |     |     |
|------|---------------|----------|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|      |               |          | 1        | 2   | 4   | 6   | 8   | 12  | 18  |
| 7    | 1,8-シネール包接化合物 | 重量減少量(%) | 0.1      | 0.3 | 0.7 | 1.0 | 1.3 | 2.0 | 3.0 |
| 比較試料 | 1,8-シネール      | 重量減少量(%) | 24       | 49  | 100 |     |     |     |     |

10

20

30

40

【 0 0 2 6 】

【 発 明 の 効 果 】

本発明は、ゲストとなる有機化合物を包接することによりホスト化合物の色調が変化する包接化合物である。従来、ゲスト分子が包接されているか否かは視覚のみでは判断できな

かったが、本発明の包接化合物によれば工業用殺菌剤、各種香料、精油などのゲスト有機化合物の捕捉並びに放出を視覚的に認識可能な包接化合物が提供される。

【0027】

さらに、本発明のホスト化合物であるテトラキス(ヒドロキシフェニル)キシレン類は、広範囲な有機化合物を包接することができ、ホスト化合物の安定性、取扱性、加工性などが改善される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のゲスト化合物であるTXPの $H^1$ -NMRスペクトル

【図2】本発明のゲスト化合物であるTXPのIRスペクトル

【図3】本発明の包接化合物である試料2のIRスペクトル

【図4】本発明の包接化合物である試料3のIRスペクトル

【図5】本発明の包接化合物である試料4のIRスペクトル

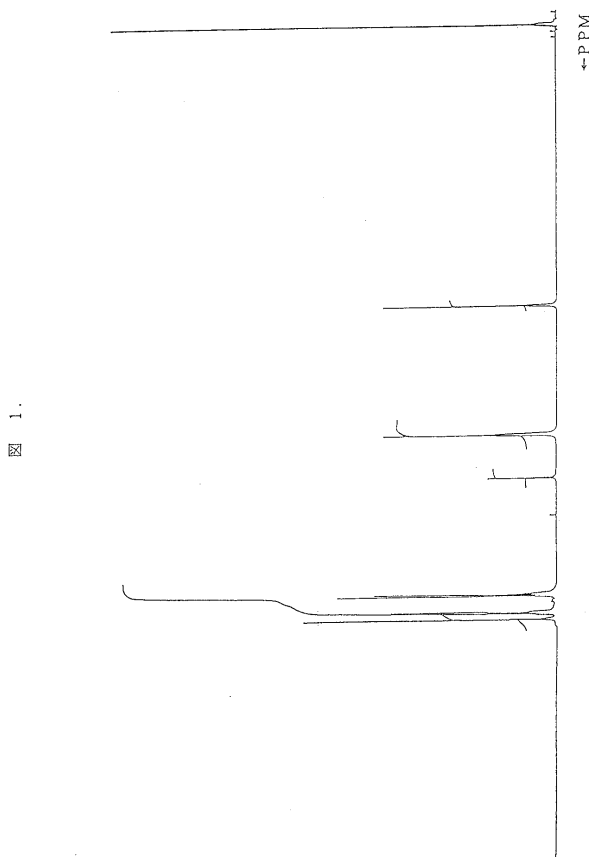
【図6】本発明の包接化合物である試料5のIRスペクトル

【図7】本発明の包接化合物である試料7のIRスペクトル

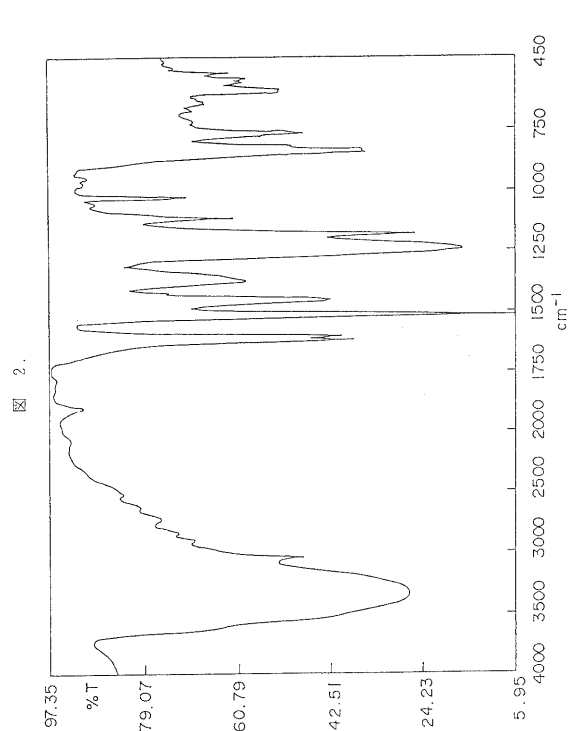
【図8】本発明の包接化合物である試料8のIRスペクトル

10

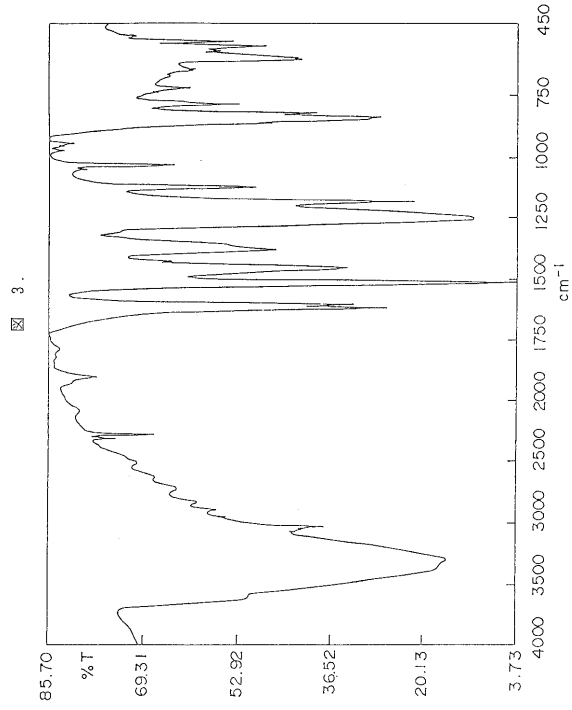
【図1】



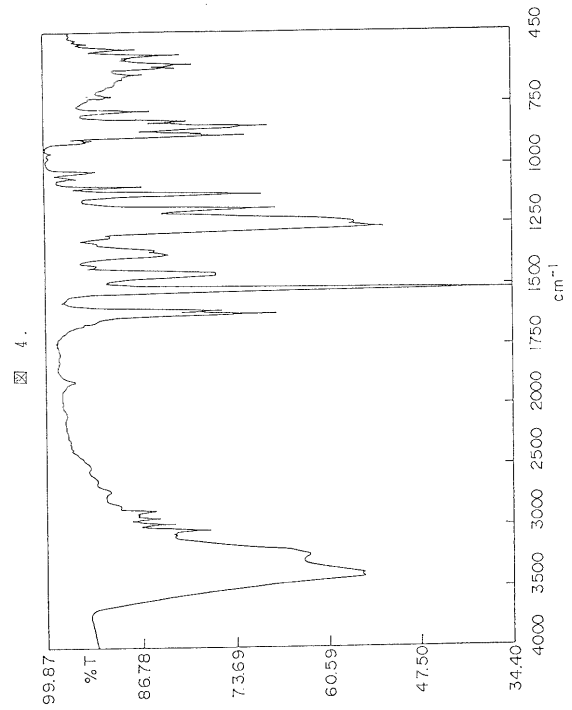
【図2】



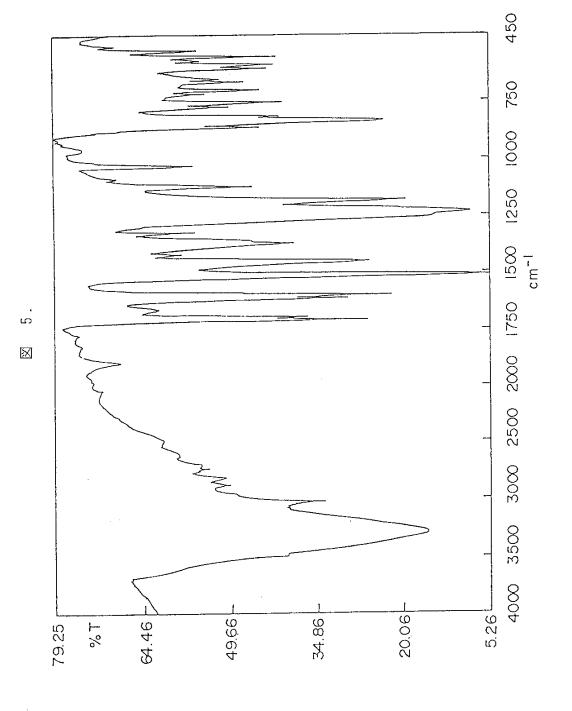
【 3 】



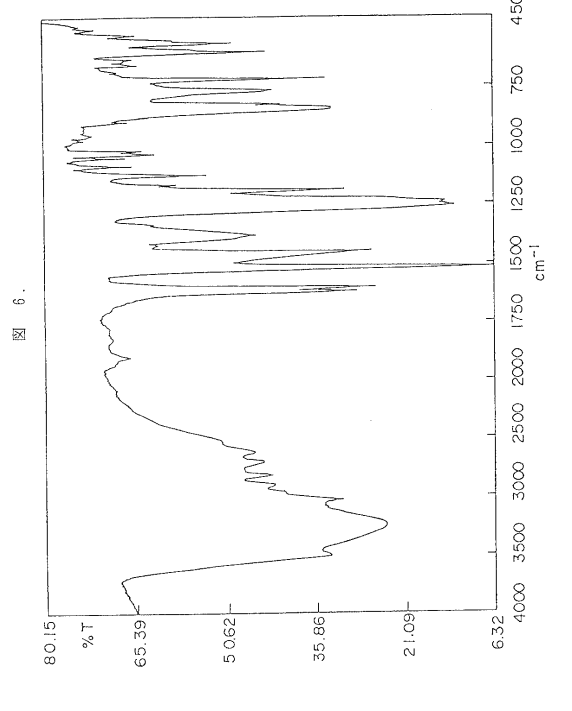
【 4 】



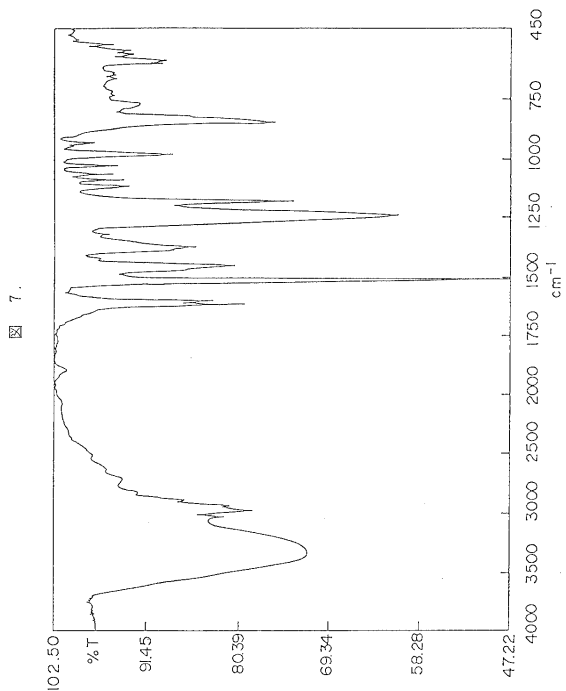
【 5 】



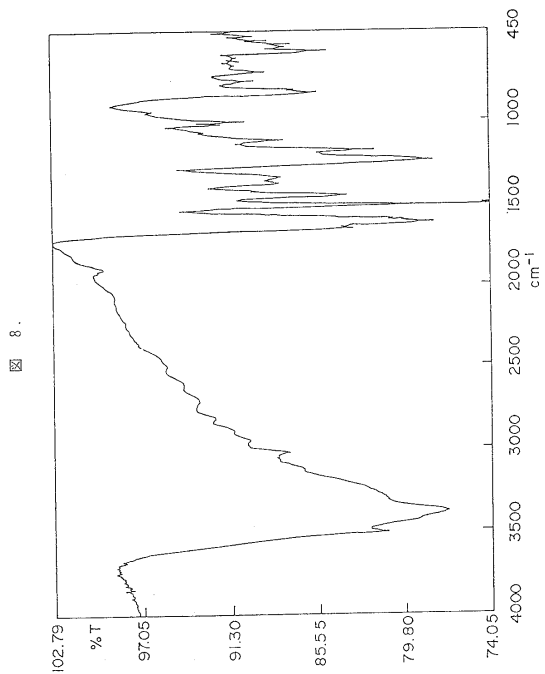
【 6 】



【 図 7 】



【 図 8 】



---

フロントページの続き

合議体  
審判長 脇村 善一  
審判官 関 美祝  
審判官 富永 保

(56)参考文献 特開昭55-139373(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl.<sup>7</sup>,DB名)

C07C 39/15, 39/367, 43/23, 255/03

C09K 3/00

CA(STN)

REGISTRY(STN)