

β-シクロデキストリン水和物の解離圧測定

β-シクロデキストリン (β-CD) はデンプンのアミラーゼによる分解で生成する環状オリゴ糖であり、七つのd-グルコースが1,4-αグルコシド結合で結ばれて環を形成したものです。β-シクロデキストリン分子の模式図を図1に示します。これを水から再結晶すると、β-シクロデキストリンの環の空洞の内側と外側に水分子を取り込んだ水和物が晶出します。以前は12水和物が報告されていましたが、その後11水和物が発見されました。両水和物はX線回折により、結晶水の位置と配向に関して著しい乱れを含むことが知られています。そこで、室温でβ-シクロデキストリンを水から再結晶したものの水蒸気解離圧測定を行い、310.25Kの等温解離圧曲線を決定しました。結晶を無水物まで脱水した後、吸水方向でも同様の等温線を観測しました。

図2に蒸気圧測定装置図を示します。これは研究室既設のものを改良したものです。今回は第二恒温槽を中心に改良しましたが、これは第一恒温槽と外界との温度差によって水蒸気がガラス壁に凝縮するのを防ぐためです。これによって第一恒温槽は±0.02Kの精度で温度制御が可能になりました。しかし、第二恒温槽は図に示

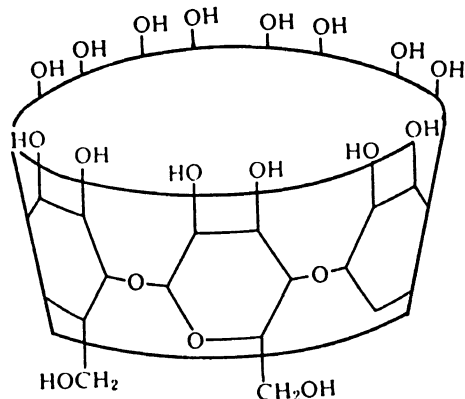


Fig. 1 Schematic presentation of a β-cyclodextrin molecule.

すように大きいので、温度分布があります。これを改良するのは今後の課題です。

図3にβ-シクロデキストリン水和物の解離圧測定の結果を示します。水和数は試料の重さが恒量になるまで真空中で脱水し、それを無水物として決定しました。Fを系の自由度(独立に変えられる組成、圧力等の示強性変数の数)、Cを成分の数、Pを相の数とすると、次式の関係(Gibbsの相律)が成り立ちます。

$$F = C - P + 2$$

この系ではC=2 (β-シクロデキストリンと水)です。気相と二つの固相があれば、自由度

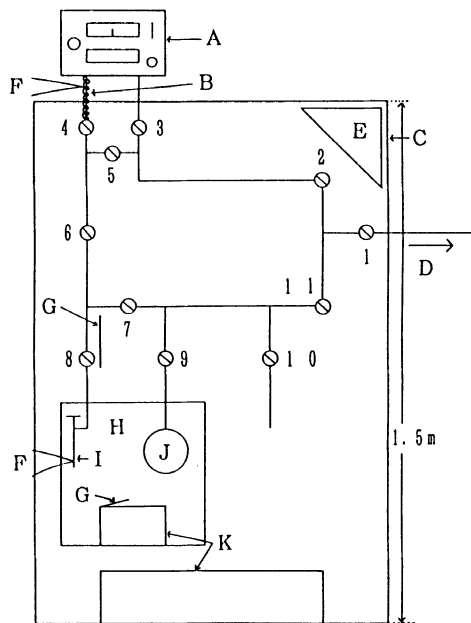


Fig. 2 An apparatus for vapor pressure measurement.

A: pressure gauge, B: heater, C: air thermostat No. 2, D: to vacuum pump, E: fan, F: thermocouple, G: thermistor, H: air thermostat No. 1, I: sample container, J: flask, K: heater and fan, 1-11: valve.

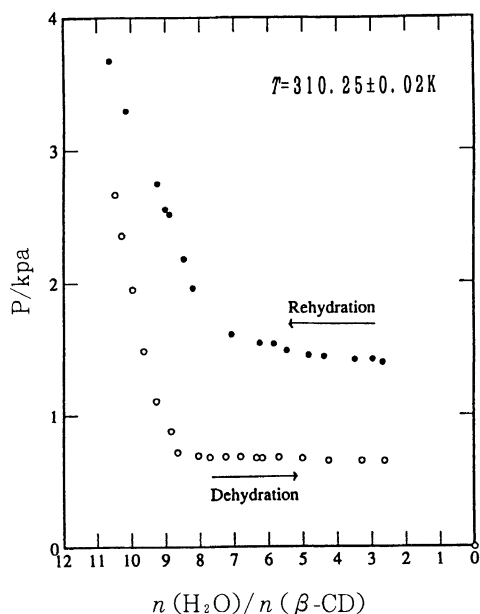


Fig. 3 Dissociation pressure vs composition isotherm of β -Cyclodextrin hydrate.

は1で平均組成によらず解離圧は温度のみの関数となります。脱水方向における平らな部分がこれに相当します。5水和物を境にしてごくわずかな段が見られますが、これは5水和物の存在を示しています。気相と一つの固相が共存すれば、自由度は2で、温度一定の条件下においても固相の組成と共に解離圧が変化します。脱水方向において水和数が多い領域（8.5～10）がこれに相当します。これは不定比化合物の存在を示したことになります。圧力変化が ± 1.5 Pa以内で数時間続いたとき、これを平衡圧としました。結晶水の量によって平衡に到達する時

間は異なり、脱水方向の単一固相域で数時間、二相共存域で数日かかりました。吸水方向では1日以内に平衡に到達しました。脱水方向と吸水方向では、解離圧の値がかなり異なります。この原因は現在のところ不明です。無水物が結晶性であるかどうかについてX線回折で研究中です。吸水方向で固相の組成により解離圧が変化するのは、非晶質であるためか不定比化合物であるためかまだ不明です。結晶水が少ない部分は平衡に到達するのが非常に遅く、解離しにくい結晶水が存在するようです。1週間放置しても平衡に到達しない組成域が存在することが分かりました。水和数の大きい領域で12水和物と11水和物が共存すれば、11水和物以上の組成域で解離圧が一定となるはずですが、現在装置を改良中で今後の課題です。

今回、新しく発見された5水和物はどういう構造のものでしょうか？ 以前行われた12水和物と11水和物のX線回折の結果（藤原ら、日化、2, 181, 1983）によると、 β -シクロデキストリンの環の空洞の外側には八つの位置に五個の水分子が統計的に分布しています。また、その空洞の内側の水分子のほうが外側のものよりも激しく熱運動している（あるいは分子配向が乱れている）ことが理解できます。一般に、シクロデキストリンの内側は疎水性で外側は親水性であることが知られています。これらの理由により、5水和物は β -シクロデキストリンの環の空洞の内側が空になったものというのがひとつの可能なモデルです。

参考文献

水谷祥之，松尾隆祐，菅 宏，第27回熱測定討論会（京都），1212B，（1991）。