

トリ-*O*-メチル- β -シクロデキストリンと安息香酸の包接化合物の固相包接化・非晶化過程

トリメチル- β -シクロデキストリン (TMCD) はよく知られた包接ホスト化合物であると同時に、結晶を粉砕することによって非晶化する興味深い物質です。前回、前々回の本レポートでは、その非晶化過程やガラス転移について報告しました。仲井らはTMCDと安息香酸 (BA) の結晶を粉砕すると、非晶性の包接化合物 (TMCD-BA) を形成することを報告しています。[*J. Incl. Phenom.*, 2, 523 (1984)]。しかし、その際包接化と非晶化がどのような機構で起きているかは明らかではありません。そこで、今回はTMCDとBA二成分系のDSC、粉末X線回折、赤外吸収スペクトルの測定を、次の点に着目して行いました：1) 包接化と非晶化の順序、2) 粉砕時間と非晶化進行度の関係、3) TMCD非晶質のガラス転移との比較、4) 液体急冷ガラス (LQG)と粉砕による非晶質 (GAS)との比較。

TMCD (東進ケミカル社製) とBA (NIST標準試料) は真空中で1日乾燥したものを用品

した。等モルのTMCD (5.9307 g) とBA (0.5078 g) の微結晶をガラス瓶に入れ密封して180分間振り混ぜました。さらに試料を振動ミルで240分間粉砕しました。それらの混合・粉砕の途中で試料を取り出し、各測定を行いました。LQG 試料は、240分間粉砕したTMCD-BAをガラスチューブに入れ、融点以上の200°Cで10分間保ち完全に包接化させた後、氷水で急冷して作成しました。冷却速度は約1000°C・min⁻¹です。以上の試料を取り出すまでの実験操作はすべて乾燥窒素雰囲気で行いました。DSCは室温から200°Cまで3°C・min⁻¹の昇温速度で行いました。測定試料量は3~7 mgでした。赤外吸収スペクトルは400~4000 cm⁻¹の波数範囲で測定しました。粉末X線回折は、3~90°の散乱角を毎分3度の走査速度で行いました。

振り混ぜによる試料の変化を示したのが図1のDSC曲線と図2のX線回折パターンです [(a)BA 結晶, (b)TMCD 結晶, (c)TMCDとBAを180分振り混ぜた試料]。図1より、TMCD

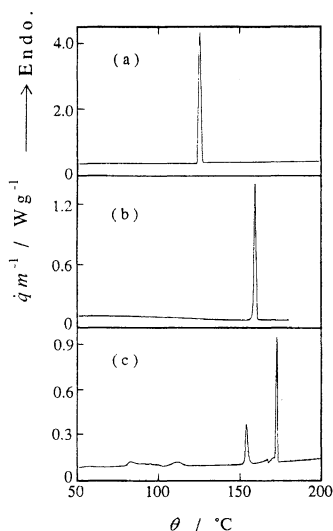


Fig.1 DSC curves of (a) benzoic acid (BA) crystal, (b) tri-*O*-methyl- β -cyclodextrin (TMCD), (c) 1:1 TMCD-BA mixture shaken for 180 min.

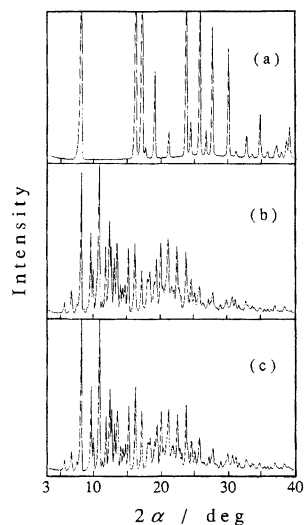


Fig.2 X-ray diffraction patterns of (a) BA crystal, (b) TMCD crystal, (c) 1:1 TMCD-BA mixture shaken for 180 min.

の融解 (157°C) に伴う吸熱が、混合物では153°Cに移動し、同時にピークも小さくブロードになりました。またBAの融解ピークは80~120°Cの範囲で数個のピークに分裂しました。そして170°C付近にTMCD-BAの融解と考えられる大きな吸熱が観測されました。この結果より、両結晶を振り混ぜるだけで固相包接化が起こることが明らかとなりました。また、この現象は赤外吸収スペクトルによっても裏付けられました。ところが、図2の(b)と(c)のX線回折パターンはほとんど違いが見られません。これはBAが室温のTMCDの構造をほとんど変えずに包接されることを示しています。

次に、振動ミルで粉碎を行うと、約3分間で包接化が完了しました。さらに粉碎を続けると40分で非晶化が完了し、最終的にはLQGと同じ T_g (65°C) をもつ非晶質固体が得られました。これらの非晶化の過程はTMCDのみの場合とほぼ同じです。

図3に示したのはTMCD-BAのDSC 曲線です [(a):LQGを94°Cでアニールして得られた結晶, (b): 240分粉碎したGAS, (c):GASを115°Cまで加熱してから室温に戻した結晶]。(a)(b)(c)とも174°Cの吸熱は融解によるものです。

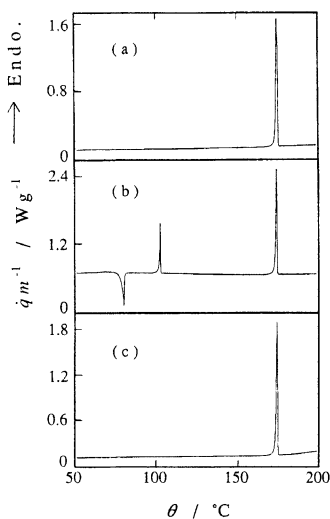


Fig.3 DSC curves of TMCD-BA inclusion compounds : (a) crystal obtained by annealing the liquid-quenched glass, (b) amorphous solid ground for 240 min, (c) crystal obtained by heating the amorphous solid up to 115°C.

(b)の80°Cの発熱は結晶化によるもの、102°Cでの吸熱は次に示すX線回折の結果より、準安定結晶相から安定結晶相への相転移と考えられます。図4はX線回折の結果です [(a):LQGより得られた結晶, (b):240 分粉碎したGASを発熱が終わる80°Cまで昇温したのち室温に戻した試料, (c): GASを102°Cの吸熱が終わる温度まで昇温したのち室温に戻した試料]。図4の(a)と(c)の回折パターンは一致しました。一方、(b)の回折パターンは(a)(c)とは異なっています。さらに、図2(c)の回折パターンは図4のいずれの回折パターンとも異なっています。以上の結果から、TMCD-BAのGASはまず準安定結晶相に結晶化し、それから安定結晶相へ不可逆に転移することが明らかになりました。さらにGAS から得られた準安定結晶相は、振り混ぜによって得られた準安定結晶相とも異なることがわかりました。

参考文献

I. Tsukushi, O. Yamamuro and H. Suga, *Thermochim. Acta*, **200**, 71 (1992).

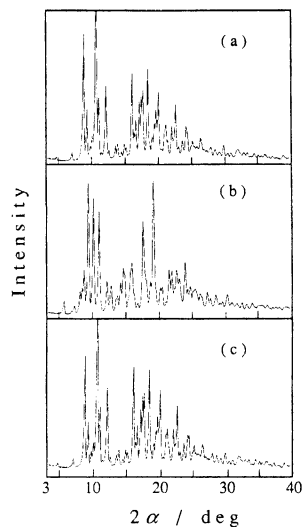


Fig.4 X-ray powder diffraction patterns of TMCD-BA inclusion compounds: (a) crystal obtained by annealing the liquid-quenched glass, (b) crystal obtained by heating the amorphous solid up to 78 °C, (c) crystal obtained by heating the amorphous solid up to 121°C.