

分子包接現象に関する熱量測定(第2報)

298.15Kの水溶液中におけるメタノール, 1-プロパノール, 1-ペンタノールとシクロヘプタアミロースの系

前田 宗*, 高木定夫*

(昭和58年1月13日受理)

Calorimetric Studies on Molecular Inclusion. II. Systems of methanol +, 1-propanol +, and 1-pentanol + cyclodextrin in aqueous solutions at 298.15 K

Mune Maeda and Sadao Takagi

The molar enthalpies of transfer of methanol, 1-propanol, and 1-pentanol from aqueous to aqueous cyclodextrin solutions have been determined by direct calorimetric measurements at 298.15 K as a function of the mole fraction of the alcohols. The experimental result of the enthalpy for methanol was athermal and those for 1-propanol and 1-pentanol were endothermic. The enthalpies of inclusion of the latter two alcohols by cyclodextrin in aqueous solutions have been evaluated by the method proposed earlier by the present authors [*Nippon Kagaku Kaishi*, 1983 (2), 188.].

1. 緒 言

分子の特異的空間構造に基づく分子間相互作用の非対称性は生体内反応を含む多くの化学反応の過程において重要な役割を演じているものと考えられる。筆者らは前報¹⁾において、親油性に富んだ空洞を有するシクロヘキサアミロース(α -CD)分子が疎水基と親水基よりなるアルコール分子を水溶液中で包接するに際して、アルコール分子のアルキル基の長さの影響をどのように蒙るかを明らかにする目的で、メタノール, 1-プロパノール, 1-ペンタノールが水溶液中から α -CD水溶液中に移行した際の移行エンタルピーを測定し、これらの系に対する包接化エンタルピーを決定した。その結果、 CH_3 -基のみを有するメタノールでは、ほぼ0であり、アルキル鎖長の短い1-プロパノールでは $-5.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,

空洞の奥深く適合し得る1-ペンタノールでは $-16.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ であることが明らかとなった。本報では、空洞の直径が α -CDより大きいシクロヘプタアミロース(β -CD)による包接化について報告する。

2. 理 論

アルコールの移行エンタルピー $\Delta_{tr}H$ は、 $n_2 \text{ mol}$ の β -CDが $n'_1 \text{ mol}$ の水に溶けている溶液と、 $n_3 \text{ mol}$ のアルコールが $n''_1 \text{ mol}$ の水に溶けている溶液との混合により、 $n_2 \text{ mol}$ の β -CDと $n_3 \text{ mol}$ のアルコールが $(n'_1 + n''_1) \text{ mol}$ の水に溶けている溶液が生じた際の混合エンタルピー $-\Delta_{mix}H$ より、次式によって与えられる¹⁾。

$$\Delta_{tr}H = \Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H(\text{ROH}) - \Delta_{dil}H(\beta\text{-CD}) \quad (1)$$

ここで、 $\Delta_{dil}H(\text{ROH})$ は混合前のアルコール水溶液を $n'_1 \text{ mol}$ の水で希釈した際の希釈エンタルピーであり、 $\Delta_{dil}H(\beta\text{-CD})$ は混合前の β -CD水溶液を $n''_1 \text{ mol}$ の水で希釈したときの希釈エンタルピーである。本報では、上記の混合エンタルピーと β -CD水溶液の希釈エンタルピーを実測し、アルコール水溶液の希釈エンタルピー

* 近畿大学理工学部化学科：東大阪市小若江3-4-1
〒577

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Kinki University, Kowakae, Higashi-osaka, Osaka 577, JAPAN.

の値は先に測定し、報告した結果²⁾を用いた。以上の様にして、アルコールの移行エンタルピーを、 β -CDと水の比率 $n_2 / (n_1' + n_1'')$ を一定に保ちつつ、アルコールと β -CD の比率を種々変えて測定し、アルコール 1 mol 当りの移行エンタルピー $\Delta_{tr}H_m$ がアルコールと β -CD のみに注目した擬二成分系でのアルコールのモル分率 $f = n_3 / (n_2 + n_3)$ に依存する様子より、前報¹⁾で導いた取扱いにしたがって β -CD に包接されたアルコールの比率 y を求め、その値を用いて包接化に伴う系のエンタルピー変化の大きさを決定した。

3. 実験

3.1 試料

シクロヘプタアミロース(β -CD)は林原生物化学研究所(株)製の、分析表付特級試薬を精製水に加熱溶解し、予め精製水を用いて濾過洗浄した孔径 $0.1 \mu\text{m}$ のメンブランフィルター(東洋濾紙 TM-5)にて濾過した。この濾液を濃縮し、長時間(2~3日)にわたって徐々に結晶を成長させ、一稜が 2~3mm 程度の大きさの透明結晶を得た。この操作を更に 2 回繰り返した。得られた結晶をシリカゲルにて予備乾燥し、メノウ乳鉢ですりつぶした。最大約 1g 程度の必要量について、 $10^{-1} \times 10^{-2}$ Pa の真空下で 368~371 K にて約 4h の加熱脱水を行った。乾燥試料は充分に乾燥させたドライボックス中においても、 α -CD と同じく、僅かに存在している水分を短時間内に吸湿して質量の増加を示したので、吸湿による濃度の誤差を最小限におさえるため、測定の度ごとに分取することを避け、真空下での加熱脱水に用いた試料容器をドライボックス中ですばやく封じ、秤量したのち全量を用いて水溶液を調製した。濃度の変化を防ぎ、微生物から保護する目的で、1 回の測定に必要とする量に分け、硬質ガラスアンブル中に封じて沸とう水中で 20~30 分間加熱殺菌したのち、280 K 以下に保たれた冷蔵庫内に保存した。これらの試料は使用直前に、析出していた結晶を完全に加熱溶解して用いた。試料の純度は旋光度³⁾測定より、重量分率で 1.00~0.997 であった。不純物の殆どは水分であると考えられる。

水⁴⁾およびアルコール類²⁾の精製方法は既報と同様である。アルコール類の水分を除外した純度は GLC 測定の結果²⁾より、メタノール: 99.98%, 1-プロパノール: 99.95%, 1-ペンタノール: 99.84% であった。また、Karl-Fischer 法で得た含水量は、メタノール: 0.028%, 1-プロパノール: 0.14%, 1-ペンタノール: 0.30% であった。試料溶液は全て秤量によって調製し、アルコールについては含水量の補正を行って濃度を決定した。

3.2 熱量の測定

β -CD 水溶液の希釈エンタルピーならびに β -CD 水溶液とアルコール水溶液の混合エンタルピーの測定は 298.15 K において、前報¹⁾と同一の条件下で同一の双子型回転式伝導熱量計⁵⁾を用いて行った。希釈エンタルピーの測定では、約 3.0 g の β -CD 水溶液と約 0.75 g の水を混合し、混合エンタルピーの測定では、約 3.0 g の β -CD 水溶液と約 0.75 g のアルコール水溶液を混合した。液の攪拌には、左右合計 10 回の隔壁移動を行った。全ての測定において、試料容器の器壁ならびに水銀表面の湿潤エンタルピー(-2.6 mJ)の補正を行った。

4. 結果

溶解度近くの濃度での β -CD 希薄水溶液の希釈エンタルピーの結果を Table 1 に示した。得られた結果は、この濃度に対応する α -CD の希薄水溶液の希釈エンタルピー¹⁾と同じく、湿潤エンタルピー測定の誤差内でゼロであった。 $f = n_3 / (n_2 + n_3)$ の種々の値について測定した混合エンタルピーの実測値(湿潤エンタルピーの補正済)を必要なデータとともに Table 2 にまとめて示した。

混合エンタルピーの測定に当っては、各々の系につき β -CD 水溶液の濃度 $n_2 / (n_1' + n_1'')$ がほぼ一定になるように留意した。

Table 1. Results of the enthalpies of dilution of aqueous cycloheptaamylose (β -CD) solutions at 298.15 K.^a

$10^5 n_2$ mol	$10^4 x_2^i$	$10^4 x_2^f$	$\Delta_{dil}H$ mJ
2.566	2.276	1.832	0.0
2.790	2.590	2.032	+0.3
4.023	2.481	2.099	-0.3
4.107	2.462	1.945	+0.5
4.100	2.466	1.953	-0.1

^a n_2 , amount of β -CD in the solution; x_2^i and x_2^f , mole fractions of β -CD in the solution before and after dilution, respectively; $\Delta_{dil}H$, experimental enthalpy of dilution corrected for the enthalpy of wetting (-2.6 ± 0.5 mJ).

5. 考察

5.1 水中より β -CD 水溶液中へのアルコールの移行エンタルピー

アルコール水溶液の希釈エンタルピーを既報の関係式²⁾を用いて算出し、(1)式より $\Delta_{tr}H$ を求め、アルコール 1 mol が水溶液中より β -CD 水溶液へ移行した際のモル移行エンタルピー $\Delta_{tr}H_m$ の値を決定して Table 2 な

Table 2. Experimental enthalpies of mixing $\Delta_{\text{mix}}H$, molar enthalpies of transfer of alcohols $\Delta_{\text{tr}}H_m$, and deviations of the enthalpies of transfer from smoothed values^a at 298.15 K.^b

f	n_1' mol	$10^2 n_1''$ mol	$10^5 n_2$ mol	$10^5 n_3$ mol	$\Delta_{\text{mix}}H$ mJ	$\Delta_{\text{tr}}H_m$ kJ·mol ⁻¹	$\delta(\Delta_{\text{tr}}H_m)$ kJ·mol ⁻¹
methanol (3) + cycloheptaamylose (2) + H ₂ O (1)							
0.2193	0.16411	4.173	4.047	1.137	-1.6	-0.14	
0.3655	0.16915	4.157	4.172	2.403	1.8	0.08	
0.4001	0.17075	4.272	4.211	2.809	-3.1	-0.10	
0.4959	0.16901	4.327	4.168	4.100	2.0	0.06	
0.8240	0.16721	4.371	4.124	19.31	3.9	0.07	
1-propanol (3) + cycloheptaamylose (2) + H ₂ O (1)							
0.1877	0.16239	4.075	3.929	0.9078	3.1	0.347	0.010
0.2955	0.11246	2.785	2.604	1.092	3.2	0.303	-0.014
0.3018	0.10781	2.930	2.658	1.149	2.9	0.262	-0.066
0.3622	0.16341	4.097	4.030	2.289	7.2	0.328	0.003
0.4380	0.16118	4.132	3.829	2.984	10.7	0.377	0.071
0.5721	0.15011	4.177	3.642	4.870	10.4	0.243	-0.042
0.6400	0.16836	3.933	4.172	7.417	15.7	0.262	-0.018
0.6556	0.16667	4.143	4.104	7.813	16.9	0.266	-0.006
0.7114	0.16998	4.393	4.410	10.87	20.4	0.253	-0.007
0.7222	0.16800	4.579	4.359	11.33	21.8	0.257	0.002
0.7620	0.16577	4.452	4.232	13.55	22.4	0.246	0.010
0.8013	0.16880	4.492	4.309	17.38	23.1	0.238	0.023
1-pentanol (3) + cycloheptaamylose (2) + H ₂ O (1)							
0.1152	0.16721	4.661	4.057	0.5282	7.6	1.44	0.114
0.1189	0.15673	4.525	3.802	0.5129	7.0	1.37	0.044
0.1539	0.16805	4.423	4.145	0.7539	10.3	1.37	0.048
0.2093	0.16314	4.699	3.958	1.048	15.9	1.53	0.247
0.2329	0.17133	3.992	4.225	1.283	15.9	1.26	-0.039
0.2402	0.16648	4.227	4.039	1.277	13.9	1.10	-0.172
0.3204	0.16719	4.597	4.056	1.912	19.8	1.06	-0.155
0.3974	0.16087	4.068	3.903	2.574	26.9	1.09	-0.070
0.4429	0.17044	4.746	4.135	3.288	29.2	0.932	-0.167
0.5884	0.17139	4.489	4.158	5.944	43.4	0.840	-0.059
0.7421	0.17084	4.379	4.145	11.93	33.1	0.615	0.024

^a Calculated through Eq. (9).

^b $f = n_3 / (n_2 + n_3)$; n_1' , n_1'' , n_2 , and n_3 , amounts of the substances concerned.

らびに Fig. 1 に示した。その結果、メタノールは移行によってエンタルピー変化を示さず、 α -CD の場合と同様に f の値に無関係に $\Delta_{\text{tr}}H_m = 0$ であった。しかしながら、1-プロパノールと1-ペンタノールは α -CD の場合と大きく異なり、 β -CD 系では正の値を示し、包接によって系のエンタルピーが増加し、エンタルピー的に不安定化することが明らかとなった。また1-ペンタノールは1-プロパノールよりも大きい吸熱を示し、移行による不安定化がアルキル基が長くなることによって増大することを示した。これらの吸熱量は、Fig. 1 から明らかなように、 f の減少とともに増大し、アルコール1分子当り多量の β -CD 空洞が用意されている状態に対応する $f \rightarrow 0$ の極限で最大値を示す。以上の結果より、移行エンタルピーが負の値を示した α -CD 系とは逆に、水中から β -CD 水溶液中への1-プロパノール、1-ペンタノールの移行エンタルピーは正の値であり、水溶液中での β -

CD によるこれらのアルコールの包接に伴って系のエンタルピーは増加することが明らかになった。さらに、 β -CD の空洞内により良く適合すると思われる1-ペンタノールの包接の場合の方が、このエンタルピー的不安定化がより大きいようにみえる⁹⁾。

5.2 包接化にともなうエンタルピー変化

メタノール⁶⁾および1-プロパノール⁷⁾の β -CD 水溶液から得られた包接化合物結晶で見られるように、これらのアルコールと β -CD が水溶液中においても1:1の分子比で包接化合物を形成しているものとすれば、 α -CD の場合¹⁾と同様に取扱うことが出来る。すなわち、今回測定を行った希薄水溶液においては、(1)各成分の活量係数を1と近似することが出来る。(2)1:1包接化合物のみが生成する、との仮定が成立するものと考えると、前報の(18)式¹⁾より包接されたアルコールの割合 y は(2)式によって与えられる。

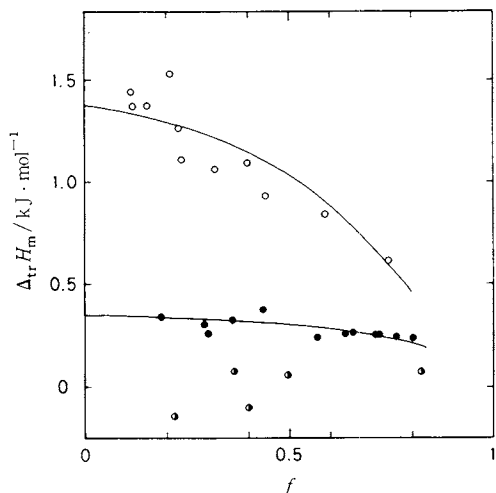


Fig. 1. Molar enthalpy of transfer $\Delta_{tr}H_m$ of an alcohol from aqueous to aqueous β -CD solutions at 298.15 K as a function of $f = n_3 / (n_2 + n_3)$. Curves were obtained by Eq. (9); ○, methanol; ●, 1-propanol; ○, 1-pentanol.

$$y = \frac{1}{2} + \frac{1-f}{2f} + \frac{(1-f)z}{2f(1+K)} - \sqrt{\left\{ \frac{1}{2} + \frac{1-f}{2f} + \frac{(1-f)z}{2f(1+K)} \right\}^2 - \frac{(1-f)K}{f(1+K)}} \quad (2)$$

ここで、

$$y = n_4 / n_3, \quad z = n_1 / n_2, \quad n_1 = n'_1 + n''_1 \quad (3)$$

また、 n_4 は 1 : 1 包接化合物の量であり、 K は 1 : 1 包接化合物生成の平衡定数である¹⁾。 y の値は f の減少とともに大きくなり、 $f \rightarrow 0$ において最大値 y_{max} を与える。

$$y_{max} = \frac{K}{1+z+K} \quad (4)$$

以上のように、 y の f 依存性は z および K の値によって定まる。上述の (1) および (2) の仮定が近似的に成立するならば、本測定より得られたモル移行エンタルピー $\Delta_{tr}H_m$ の f 依存性は y の f 依存性と等価である。そこで、 $f \rightarrow 0$ における $\Delta_{tr}H_m$ の値である $\Delta_{tr}H_m^\infty$ と y_{max} とを等しく 100 としたときの $100 \cdot \Delta_{tr}H_m / \Delta_{tr}H_m^\infty$ の値の f 依存性は関数：

$$Y(K, f_i, z_i) \equiv 100 y / y_{max} \quad (5)$$

の f 依存性によって表される。したがって、 $\Delta_{tr}H_m^\infty$ の値は $\Delta_{tr}H_m$ に対する全実測値を用いて、(6)式で与えた r の値を最小にする M の値を求めることによって得られる。

$$r = \sum_i \{ M \cdot \Delta_{tr}H_m(f_i, z_i) - Y(K, f_i, z_i) \}^2 \quad (6)$$

ここで、

$$100 M^{-1} = \Delta_{tr}H_m^\infty \quad (7)$$

この数学的操作を行うため、先ず K に任意の値を仮りに与えて最小二乗法により M を求めた。次いで、異なる値を K に与え、最小二乗法による計算を行い、順次この操作を繰り返すことによって (5) 式の r が最小になる K の値を探した。最終段階においては、 K の値に $\log_{10} K$ で 0.001 きざみの値を与えて最小の r を与える M の最適値を決定した。なお、このときの K の値は $\Delta_{tr}H_m$ の実測値の f 依存性と上記の理論的考察によって求められた平衡定数 K の最適値である。以上の操作により得られた結果をモル移行エンタルピーに対する標準偏差 s とともに Table 3 に示した。 $\Delta_{tr}H_m$ (calc.) は (9) 式に K の最適

$$s = \left[\sum \{ \Delta_{tr}H_m(\text{obs.}) - \Delta_{tr}H_m(\text{calc.}) \}^2 / N \right]^{1/2} \quad (8)$$

$$\Delta_{tr}H_m = \frac{\Delta_{tr}H_m^\infty}{y_{max}} y \quad (9)$$

値および z の値を代入して求められる。本測定においては、 z が一定値を保つよう留意して試料を調製したので、(9)式の計算には z の平均値を用い、(6)式では y_{max} には平均値を、 y には各々の実測値を用いた。Fig. 1 中の曲線はこのようにして、(9)式より得られたものである。Fig. 2 および Fig. 3 は上記の取扱いで用いた関数 y とモル移行エンタルピーの実測値の f 依存性を比較したものである。この z の平均値 z_{mean} ならびに $f \approx 0$ におけるアルコールの包接化率 y_{max} の値を Table 4 に示す。 y_{max} の値より、 β -CD の空洞が大過剰に存在する(但し、 β -CD の z 倍の水分子が共存している)状態で、1-プロパノールは 18.4% が β -CD に包接されており、1-ペンタノールは 63.9% が包接されることが判る。したがって、 $\Delta_{tr}H_m^\infty / y_{max}$ より、 β -CD によるアルコール 1 mol 当りの包接化エンタルピー $\Delta_{inc}H_m$ を求めると、298.15 K において、1-プロパノールでは $1.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、1-ペンタノールでは $2.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の吸熱であり、いずれの場合も水溶液中のアルコールが水溶液中で β -CD に包接されることによって、ともに約 $2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ のエ

Table 3. Equilibrium constants for the formation of 1:1 inclusion compounds and limiting ($f \rightarrow 0$) molar enthalpies of transfer of alcohols at 298.15 K.

	$\log_{10} K$	$\frac{\Delta_{tr}H_m^\infty}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	s^a
methanol	—	0	—
1-propanol	3.059	0.353	0.032
1-pentanol	3.964	1.38	0.12

^a Standard deviations, see Eq. (8) in the text.

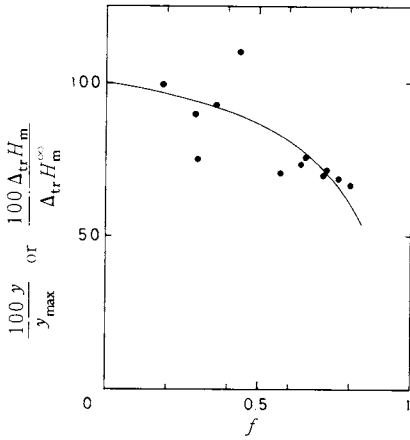


Fig. 2. Comparison of the dependencies upon f of the experimental molar enthalpies of transfer of 1-propanol (●) and the function y (—), of which values were obtained by a use of $z_{\text{mean}} = 5090$ and $\log_{10} K = 3.059$. The experimental enthalpies were corrected to the values having $z = 5090$ by $\Delta_{\text{tr}} H_m \times y (z = 5090) / y (z_{\text{obs}})$.

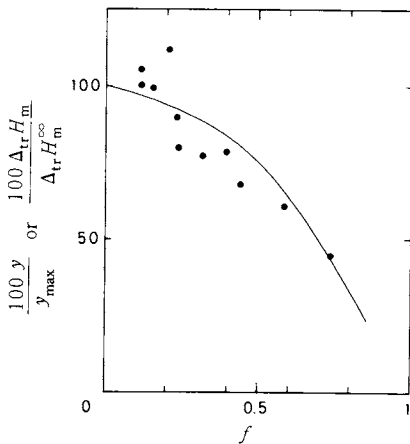


Fig. 3. Comparison of the dependencies upon f of the experimental molar enthalpies of transfer of 1-pentanol (●) and the function y (—), of which values were obtained by a use of $z_{\text{mean}} = 5205$ and $\log_{10} K = 3.964$. The experimental enthalpies were corrected to the values having $z = 5205$ by $\Delta_{\text{tr}} H_m \times y (z = 5205) / y (z_{\text{obs}})$.

ンタルピー的不安定化を生ずることが明らかになった。なお、1-ペンタノールについては、松井ら⁸⁾が間接的な分光学的方法を用いて $4.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の吸熱を得ており、熱量の直接測定に基づいて得られた我々の結果と良く一致しているといえる。メタノールについては、 $\Delta_{\text{tr}} H_m$ がほぼゼロであったことより、包接化によるエンタルピー

Table 4. The mean values of z , y_{max} at $f \simeq 0$, and the molar enthalpies of inclusion of alcohols by cycloheptaamylose at 298.15 K.

	z_{mean}	y_{max}	$\frac{\Delta_{\text{inc}} H_m}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
methanol	5083	—	~ 0
1-propanol	5090	0.184	1.92
1-pentanol	5205	0.639	2.16

変化は殆ど生じないものと考えられる。

1-プロパノールならびに1-ペンタノールはいずれも α -CDによる包接化エンタルピーは負であり、さらに空洞の奥深く適合し得る1-ペンタノールの方が大きい安定化を示す事実¹⁾と考え合わせると、空洞内径の大きい β -CDの場合には、ゲスト分子とホストの空洞内壁との間に存在する空隙のために、分子間相互作用による安定化が水中におけるよりも小さく、このため水中からアルコール分子を抜き出す際の吸熱量をまかない切れぬものと考えられる。しかしながら、空隙の多い空洞内ではアルコール分子はかなり自由に振舞うことが出来、このエントロピー効果のために包接化が実現されるのであろう。さらに考察を進めるには、空洞内の水やシクロアミロース分子の歪などに関する水溶液中での知見が必要である。

以上の通り、モル移行エンタルピーについては、1-ペンタノールは1-プロパノールよりも大きい吸熱を示したが、包接化エンタルピーの値はほぼ同等であった。

文 献

- 1) 前田 宗, 高木定夫, 日本化学会誌, **1983**, 188.
- 2) M. Maeda, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* (投稿中).
- 3) D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur, E. Norberg, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 353 (1949).
- 4) T. Kimura, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **11**, 47, 119 (1979).
- 5) T. Kimura, S. Takagi, *J. Chem. Thermodyn.* **10**, 495 (1978).
- 6) K. Lindner, Dissertation, Universität Göttingen, 1980.
- 7) J. J. Stezowski, K. H. Jogun, E. Eckle, and K. Bartels, *Nature* **274**, 617 (1978).
- 8) Y. Matsui, K. Mochida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 2808 (1979).
- 9) 日本生物物理学会第16回年会(1977年9月)にて1-プロパノール系, 第18回年会(1980年10月)にてメタノールおよび1-ペンタノール系の結果を報告した。