

Title	分子チューブとアルキルスルホン酸ナトリウムとの包接錯体形成に関する物理化学的解析
Author(s)	廣田, 悦子
Citation	
Issue Date	2001-03
Type	Thesis or Dissertation
Text version	none
URL	http://hdl.handle.net/10119/2750
Rights	
Description	Supervisor: 由井 伸彦, 材料科学研究科, 修士

分子チューブとアルキルスルホン酸ナトリウムとの 包接錯体形成に関する物理化学的解析

廣田 悦子（由井研究室）

【緒言】複数の環状分子を共有結合させ円筒状にした分子チューブ(Molecular Tube, MT)は、その強い包接能によりゲスト分子を自発的に包接し錯体を形成する。本研究では、 α -CD を共有結合させた MT の包接挙動に関する平衡論・速度論的解析を通じて、MT の包接挙動に関する基礎的研究を行なった。これにより、外部刺激存在下における MT とゲスト分子の相互作用に関する解釈が可能となり、本研究室での機能性高分子としての MT 応用展開（ネットワーク形成）に対する指針を示すことができると期待される。

【実験】MT は、本研究室において既に確立した方法で合成した¹⁾。等温滴定型熱量（ITC）分析装置により MT とアルキルスルホン酸ナトリウム($C_nH_{2n+1}SO_3Na$ 、 $n = 8,10,12$)の包接挙動に関する熱力学パラメータを算出し、熱力学パラメータのアルキル鎖長依存性と温度依存性を調べた。その結果から、相互作用に関する考察を行なった。さらに、750MHz 1H 核磁気共鳴（NMR）装置による測定で得た $C_{12}H_{25}SO_3Na$ NMR スペクトルの半値幅から、包接錯体の形成と解離における交換速度を算出した。以上の結果を総合して、MT の包接挙動に関する考察を行った。

【結果と考察】Table 1 に、ITC 分析装置による測定結果を示した。MT は、 $C_nH_{2n+1}SO_3Na$ と MT : $C_nH_{2n+1}SO_3Na = 1 : 2$ の包接錯体を形成した(Fig.1)。このとき、熱容量変化 (ΔC_p) に大きな負の変化が確認されたことから、強い疎水性相互作用が働いていることが示唆される。さらに、

ΔH が大きな負の値を示したことから、van der Waals 力も寄与した。この非常に大きな負の ΔH は、MT の包接能に特有であり、アルキル鎖の動きが大きく制限されていることを示唆している。また、NMR スペクトルの各温度における半

値幅から交換速度を算出し、 α -CD と $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 包接錯体 (CD- $C_{12}H_{25}SO_3Na$) とを相対的に比較した。両包接錯体とも半値幅が温度上昇につれて狭くなっていくことに伴い、交換速度が速くなることが確認された。また、両包接錯体を比較すると、MT- $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 包接錯体の交換速度のほうが CD- $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 包接錯体より遅いことがわかった。この結果は、大きな負の $T\Delta S$ 値が示すアルキル鎖の包接と対応しており、 α -CD がチューブ状となることによる包接機能の向上を裏付けている。以上のことから、包接錯体を形成する駆動力には疎水性相互作用と van der Waals 力が寄与し、MT 構造によりアルキル鎖を二本、強固に包接するという結論が得られた。

1) T. Ikeda, T. Ooya and N. Yui, *Polym. Adv. Technol.*, **11**, 830 (2000).

Table 1 Thermodynamic Parameters of Inclusion Complexation
between Alkylsulfonic Acid and MT.

Code ^{a)}	n ^{b)} complex	Temp. (K)	K_a $\times 10^{-4} M^{-1}$	$-\Delta H$ ^{d)} kJmol ⁻¹	$-\Delta G$ ^{c)} kJmol ⁻¹	$-T\Delta S$ ^{d)} kJmol ⁻¹
MT-C8-298	0.5	298	1.1	47.4 ± 3.0	23.0 ± 0.3	24.4 ± 3.3
MT-C10-298	0.5	298	4.6	68.8 ± 0.8	26.6 ± 0.1	42.2 ± 0.9
MT-C12-298	0.5	298	12.5	82.7 ± 1.3	29.0 ± 0.2	53.7 ± 1.4
MT-C12-288	0.5	288	6.2	71.8 ± 2.8	26.4 ± 0.3	45.4 ± 3.0
MT-C12-298	0.5	298	12.5	82.7 ± 1.3	29.0 ± 0.2	53.7 ± 0.4
MT-C12-308	0.5	308	10.2	91.6 ± 4.0	29.5 ± 0.4	62.1 ± 4.4

a) MT- C_n ($C_nH_{2n+1}SO_3Na$, $n = 8,10,12$) - Temp.(K) b) stoichiometric number
([MT]/[$C_nH_{2n+1}SO_3Na$]) c) $\Delta G = -RT \ln K_a$ d) $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

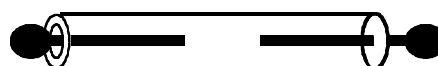


Fig.1 Inclusion complex.

Keywords 分子チューブ、アルキルスルホン酸ナトリウム、等温滴定型熱量分析装置、750MHz 1H NMR 装置