

SPring-8 研究報告書

■ユーザーデータ

氏名：金子 拓真

所属：千葉大学大学院自然科学研究科

学年：D 3

ユーザー番号：0020046

■課題データ

課題番号：2007B1653

課題名：ヨウ素・臭素 - シクロデキストリン包接体の水溶液中での XAFS 解析

ビームライン：BL01B1

■研究概要

◇目的◇

アミロースやシクロデキストリン (CD) は、ヨウ素と複合体を形成することが知られている。特に環状構造を持つ CD は、水溶液中でヨウ化物イオン等の陰イオンを包摂することがわかっている。しかしその構造はいまだよくわかっていない。本研究は、水液中でのヨウ素-CD 系における包接の機構に注目して XAFS を行い、水溶液中での包接体の構造及びその機構の詳細を調べるものである。

◇実験◇

KI (Wako, >99.5%) および α 、 β 、 γ -CD (Wako, >97.0%) を用意し、表 1 のような組み合わせで水溶液を調製した。KI の濃度は全て 0.05M である。

表 1. KI-CD 水溶液の濃度

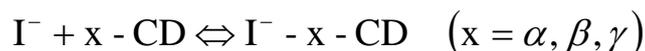
0.05M KI のみ	0.05M KI + 0.001M β -CD
0.05M KI + 0.01M α -CD	0.05M KI + 0.008M β -CD
0.05M KI + 0.05M α -CD	0.05M KI + 0.015M β -CD
0.05M KI + 0.09M α -CD	0.05M KI + 0.01M γ -CD
0.05M KI + 0.14M α -CD	0.05M KI + 0.08M γ -CD
	0.05M KI + 0.15M γ -CD

水溶液は I K-edge 用の光路長 3.0 cm のセル、I L-edge 用の 0.3 mm のセルにそれぞれ封入し、室温大気圧の下で透過法により測定した。

また比較として KI の代わりに KBr (Wako, >99.5%) を用いた水溶液を調製し、その XAFS スペクトルを測定した。サンプルには光路長 1.0 cm のセルを用い、テクノス社の EXAC820 により透過法で測定した。

◇結果・考察◇

水溶液中において I^- は以下の平衡状態にある。



よって平衡定数 K_{x-CD} は以下の式で与えられる。

$$K_{x-CD} = \frac{[I^- \cdot x - CD]}{[I^-][x - CD]}$$

水溶液中のヨウ素の化学種は包接されたものと水和しているもののみと仮定し、上の式から包接率を求めた。包接定数は Diard ら [1] によって報告された値 ($K_{\alpha-CD}=8M^{-1}$ 、 $K_{\beta-CD}=10M^{-1}$ 、 $K_{\gamma-CD}=1.3M^{-1}$) を用いた。

各 CD 系における、I K-edge EXAFS スペクトルのフーリエ変換を図 1 に示す。2.8Å 付近のピークは水和したヨウ素による I-O のものだと考えられるが、CD 濃度が濃くなり I^- の包接率が上昇するに伴いピーク強度は減少している。これは、 I^- が包接される際に水和構造の一部が破壊され水和水の数が減少するというこれまでの我々の解釈 [2] を裏付けている。またピークの高さを包接率でプロットしたものを図 2 に示す。 β -CD のみ他の CD と異なる減少傾向が見られるが、これは β -CD の I^- に対する包接定数が他に比べて大きいことと関係があると思われる。現在定量的な解析を行っている。

次に、I K-edge の XANES スペクトルおよびその微分を図 3 に示す。生スペクトルではその違いがわかりにくいですが、微分したスペクトルではピーク（変曲点）の位置に CD の種類や濃度の違いに対応した系統的な変化が見られる。

XANES スペクトルの解析には K-edge よりも寿命幅の小さい L-edge の方が有利である。図 4 に L_I 、 L_{III} -edge XANES スペクトルを示す。包接によってスペクトルが変化しているのがわ

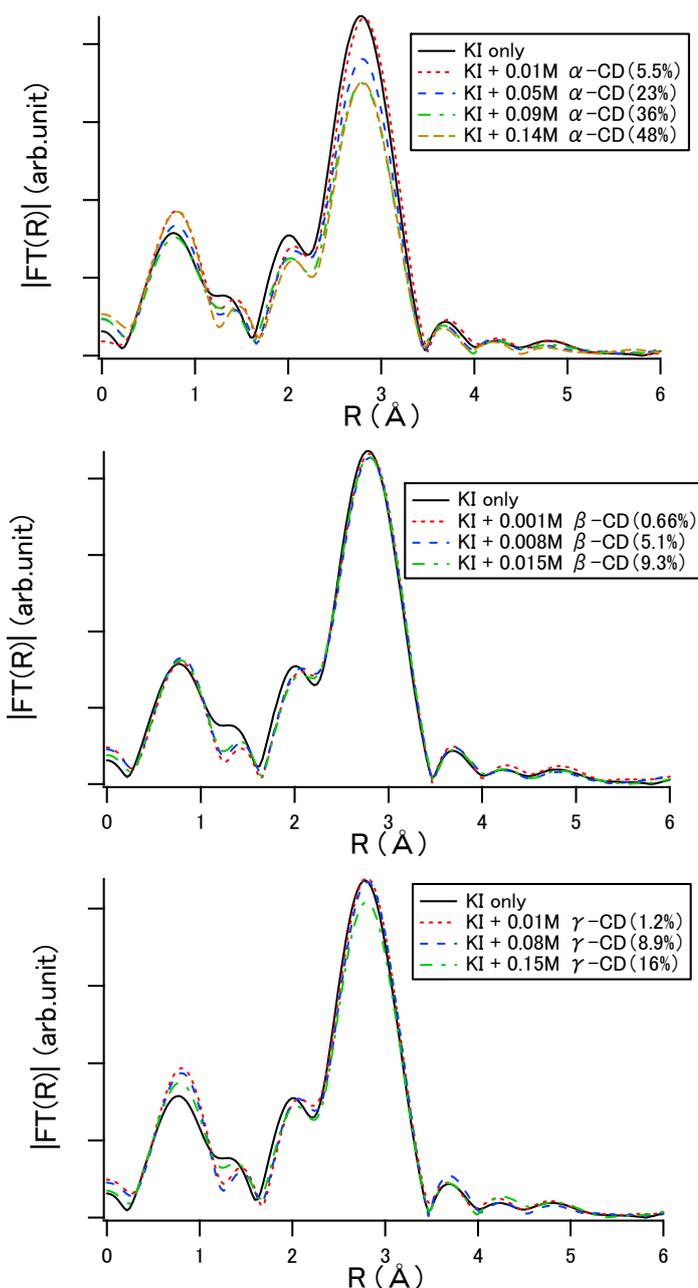


図 1. I^- -CD 水溶液系の I K-edge EXAFS による動径分布関数。括弧内の数字は包接定数より計算した包接率。(上) α -CD・(中) β -CD・(下) γ -CD

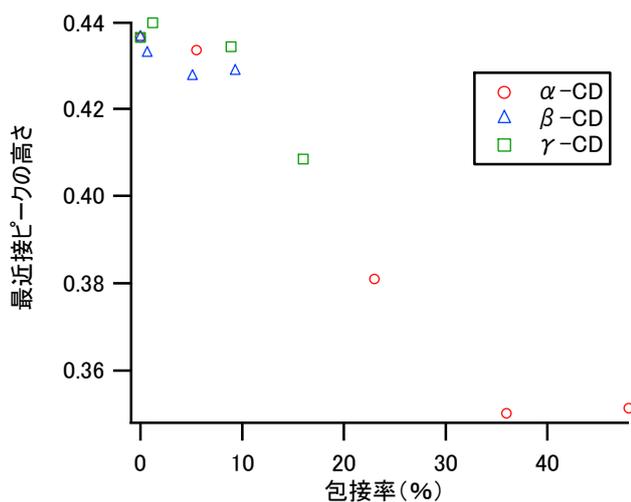


図2. 各 CD 系における包接率と隣近接ピークの相関

かるが、詳細な解析を行うにはヨウ素の化学種ごとにスペクトルを分離する必要がある。しかし包接定数は文献によって異なっているので、現在それによらないスペクトル分離を行っているところである。ここでは上述の包接定数が正しいものとして、測定スペクトルから包接された I^- のスペクトルを抽出することを試みた。規格化された I^- -CD 系の実測スペクトルを μ_{exp} 、同様に KI 水溶液の実測スペクトルを μ_{aq} 、包接された I^- のスペクトルを μ_{ass} 、包接率を α とすると、化学種における仮定から以下の式が導ける。

$$\mu_{exp} = \alpha\mu_{ass} + (1-\alpha)\mu_{aq}$$

そうして得られた各サンプルの IL_I 、 L_{III} -edge の XANES スペクトルを図5に示す。水和している I^- に比べて、CD に包接された I^- のスペクトルはメインピークが低エネルギー側にシフトしているのがわかる。また、異なる CD 間でもスペクトルの形状に違いが見られた。

包接による I^- の周辺構造の変化は、CD の内径に対し I^- の水和半径が大きいいためその構造を維持できないことによると考えられる。そのため内径の異なる CD、例えば α -CD に比べて内径が約 4Å 大きい γ -CD では α -CD ほど水和構造破壊性は強くなく、包接後も I^- は水和構造をある程度保っていると予想できる。これは、Br の K-edge XANES スペクトルが α -CD への包接の前後でほとんど変化が見られなかったことから類推される (図6)。

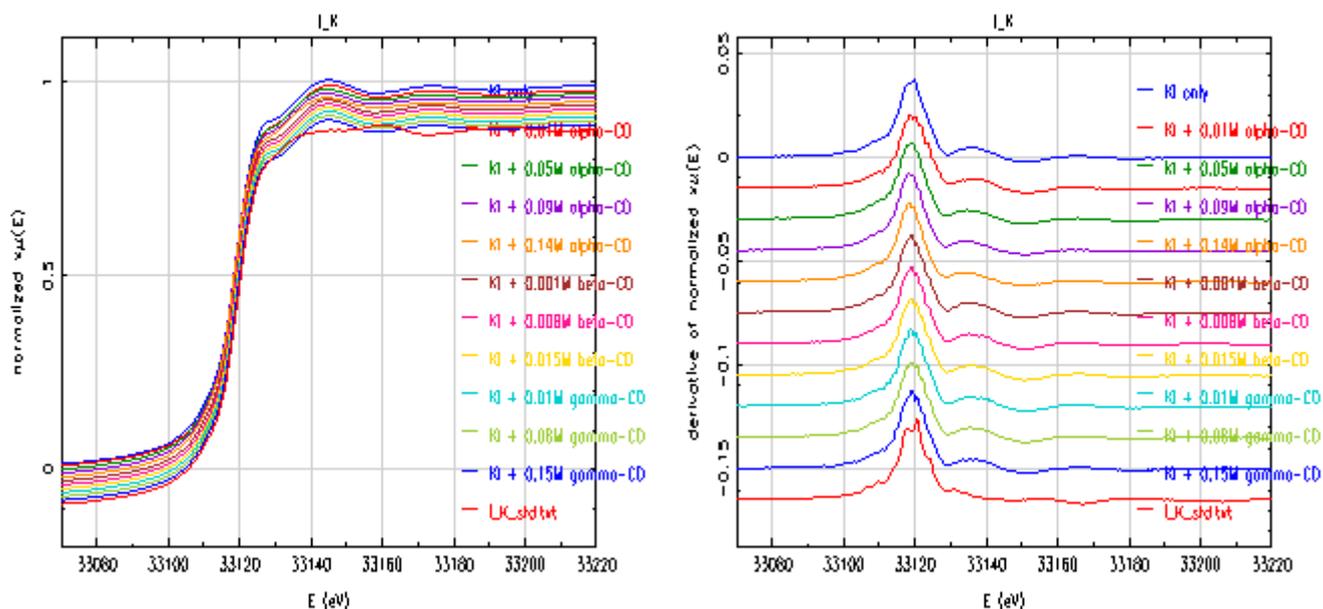


図3. I K-edge の XANES スペクトルとその微分

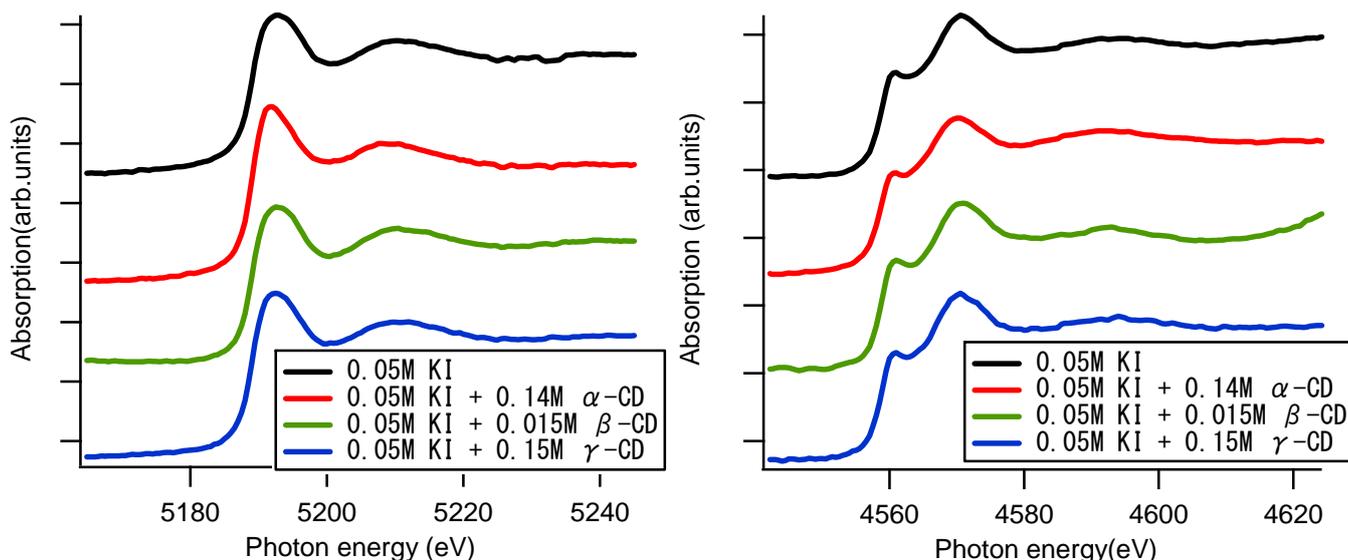


図4. I L-edge XANES スペクトル。(右) L_I -edge (左) L_{III} -edge

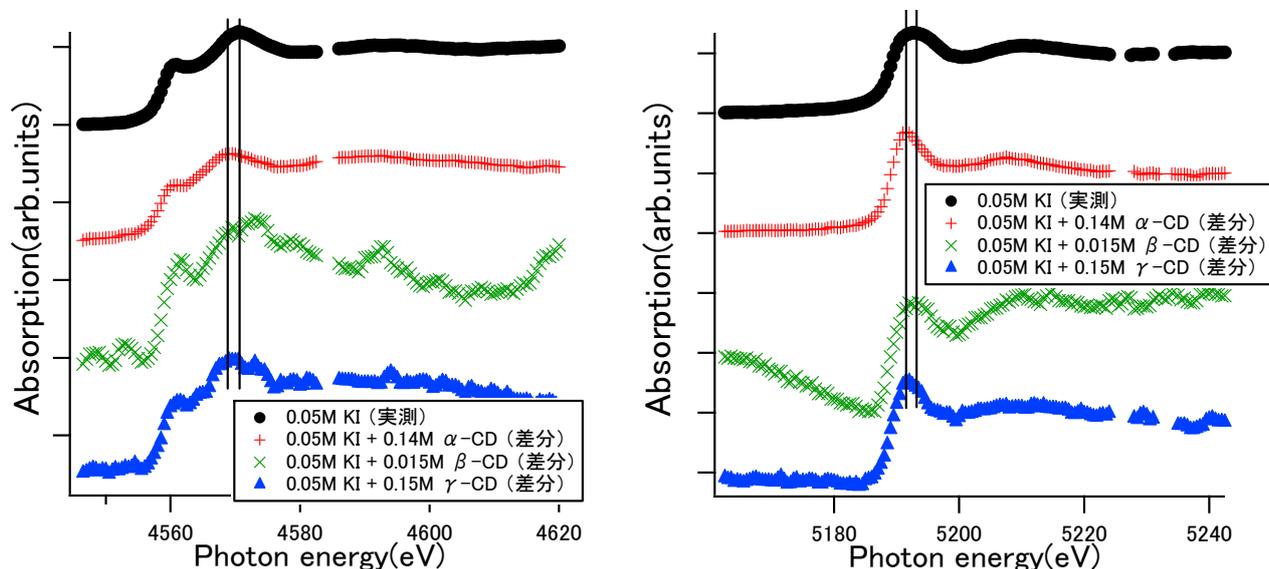


図5. KI 水溶液の XANES スペクトルおよび実測から求めた差分スペクトル。(右) L_I -edge (左) L_{III} -edge

◇XANES の理論計算◇

包接された I^- の位置を調べるため、 I^- - α -CD 包接体の構造モデルを作成してその XANES スペクトルを計算し、モデルの妥当性を検証した。 α -CD の構造には Hingerty ら [3] の XRD による結晶 α -CD-メタノール 5 水和複合体のものを使用し、計算には藤川 [4] の多重散乱理論によるスペクトル計算式を用いた。これまでに述べた結果から I^- は完全に脱水和して包接されているとし、内孔中心から内壁に向かって I^- の位置をシフトさせながら計算を行った。シフトの方向は、 α -CD がほぼ 6 回対称であることから、分子中心からグルコース環中心への方向および架橋酸素原子への方向の 2 種類を選択した (図 7、8)。同図にその計算結果を示す。 I^- の位置によって XANES スペクトルの形状は変化しているが、実験スペクトルとよく一致するものは見られなかった。今後は、水分子を含めたモデルの計算を行う予定である。

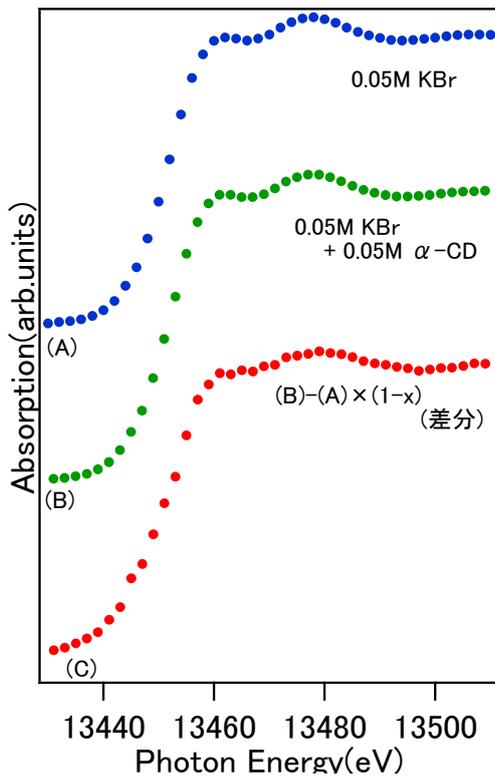


図6. KBr 水溶液および KBr- α -CD 水溶液の Br K-edge XANES スペクトルとその差分スペクトル

◇参照文献◇

[1] J.P.Diard, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **189** (1985) 113.
 [2] T.Kaneko, et.al., X-ray Absorption Fine Structure-XAFS13(American Institute of Physics) CP882 (2007) 340-342.
 [3] B.Hingerty, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **98** (1987) 3357.
 [4] T.Fujikawa, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **50** (1981) 321.

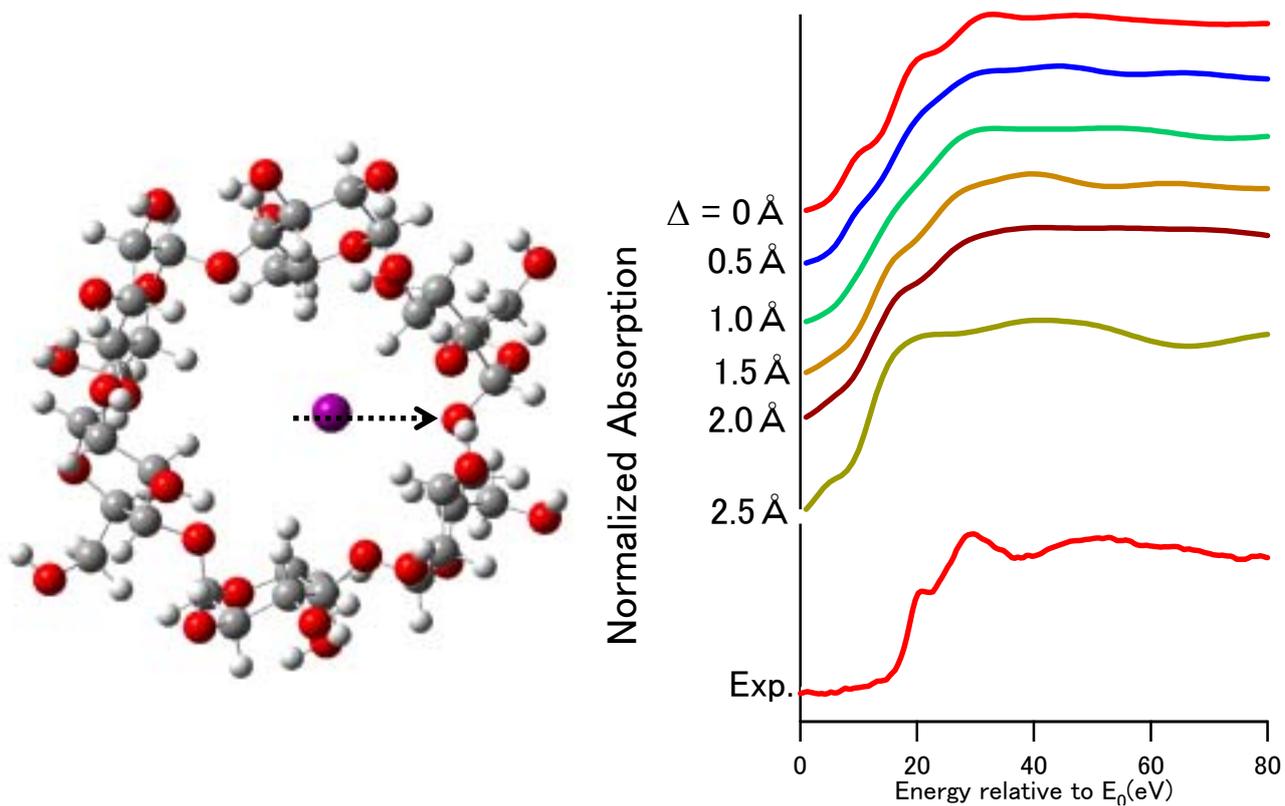


図7. I^- - α -CD 包接体構造モデル (左) およびその計算スペクトルと実験結果差分スペクトル (右)。 Δ は α -CD 中心から架橋酸素側へ I^- をシフトさせた距離。

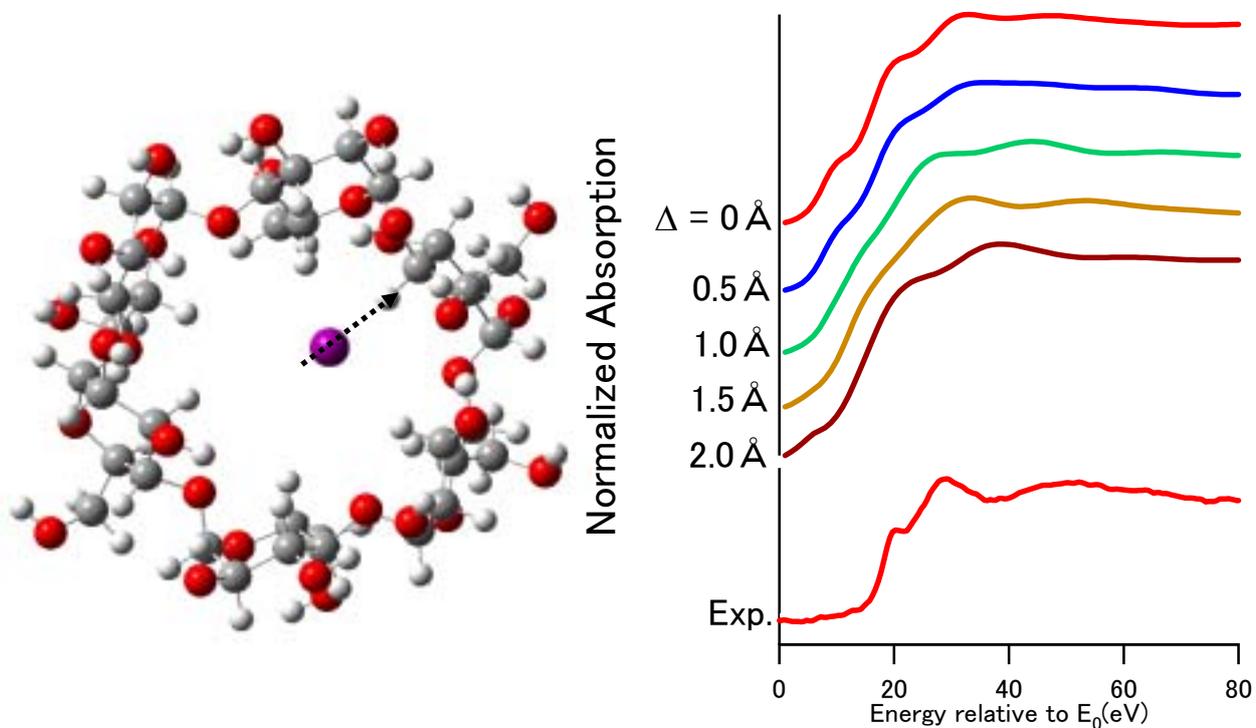


図8. I^- - α -CD 包接体構造モデル (左) およびその計算スペクトルと実験結果差分スペクトル (右)。 Δ は α -CD 中心からグルコース環側へ I^- をシフトさせた距離。