

糖アルコール類における過冷却状態および結晶化の研究

(九大院理) 堤一真、坂口啓志、町田光男

【序】

結晶化に対する過冷却状態の安定性に関する研究は、化学や物理、製薬、食品等の様々な分野において興味を持たれている[1]。ガラス形成をしやすい物質群として、糖アルコール類はよく知られており、これまでに様々な研究が行われてきた。その中で結晶化に関する研究も行われており、過冷却状態における結晶化挙動の違いは、分子量の違いだけではなく、キラルな分子同士でも大きく表れることが指摘されている[2]。そこで、我々は、炭素数5個の糖アルコールに属する、xylitol と D-arabitol(図1)について、固体 NMR 等の手法を用いて過冷却状態や結晶化後における分子の運動性や構造について測定を行い、両者の違いについて考察した。

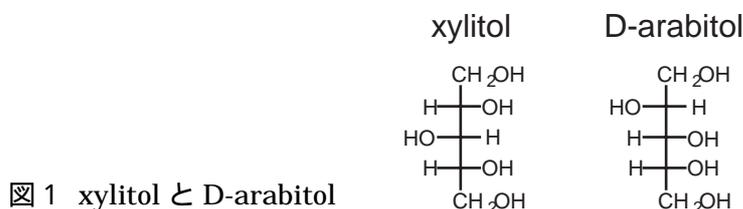


図1 xylitol と D-arabitol

【実験】

測定試料は、Aldrich 社製の xylitol(純度 99%、融点 $T_m=368\text{K}$ 、ガラス転移温度 $T_g=250\text{K}$)と D-arabitol(純度 99%、 $T_m=376\text{K}$ 、 $T_g=261\text{K}$)を、乾燥処理の目的で、真空引きをしながら 120 で 24 時間保持させたものを用いた。

NMRの測定は、固体高分解能核磁気共鳴装置CMX-300を用いた。 ^{13}C -NMRスペクトルは共鳴周波数75.57MHzで、プロトンデカップリングと3.5kHzのマジックアングルスピニングを用いて得た。パルス系列は、液体状態では1パルス、結晶状態では1パルス(1PDA)と交差分極(CP)の二通りの測定を行った。

また、 ^1H -NMRによりスピン-格子緩和時間 T_1 を測定した。共鳴周波数は 300.56kHzである。パルス系列は、 $T_g+40\text{K}$ 以上の温度域では反転回復法を用い、それ以下の温度域では飽和回復法で固体エコーを観測することによって T_1 を求めた。

【結果と考察】

図2に xylitol の液体状態(383K)と結晶化後(273K)の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。結晶化後のスペクトルは CP パルス系列によって得た。結晶化の前後において、ピークの化学シフトにほとんど違いが見られなかった。

図3に D-arabitol の液体状態(383K)と結晶化後(303K)の ^{13}C -NMR スペクトルを示す。結晶化後のスペクトルは、CP と 1PDA パルス系列で測定したもの両方を示している。xylitol の結晶化の場合と比較して、大きく異なる形のスペクトルが観測された。

また、 ^1H -NMR、 ^{13}C -NMR における T_1 を測定した。測定結果と解析、考察については当日発表する。その他の測定結果、議論の詳細等も同様に当日に発表する。

【参考文献】

- [1]S. L. Shamblin, X. Tang, L. Chang, B. C. Hancock and M. J. Pikal, J. Phys. Chem., 103 (1999) 4113.
- [2]L. Carpentier, S. Desprez and M. Descamps, J. Therm. Anal. Cal., 73 (2003) 577.

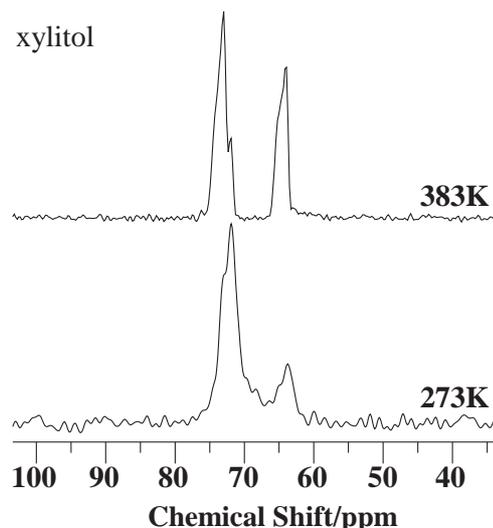


図2 xylitol の ^{13}C -NMR スペクトル

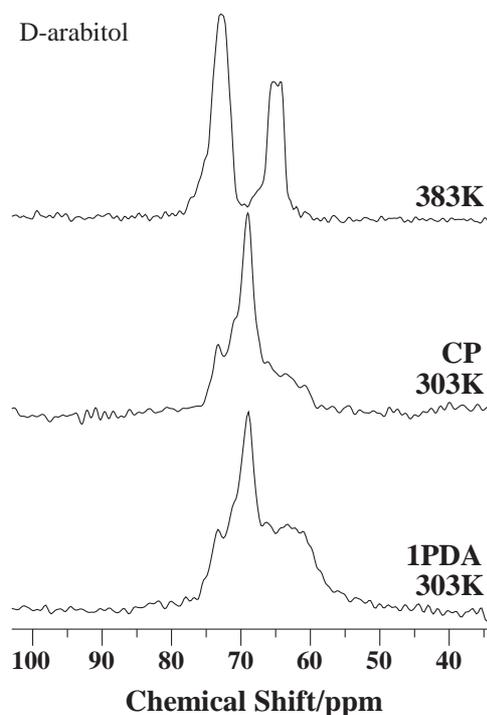


図3 D-arabitol の ^{13}C -NMR スペクトル