

セルロースアルキルカルバメート誘導体の溶液中における分子形態 Molecular Conformation of Cellulose Tris(alkylcarbamate)s in Solution

寺尾憲*・蔣昕悦・領木 研之

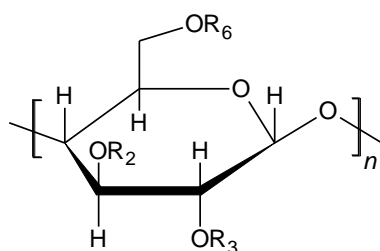
大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻、〒560-0043 豊中市待兼山町 1-1

Ken Terao*, XinYue Jiang, and Akiyuki Ryoki

Department of Macromolecular Science, Graduate School of Science, Osaka University, Toyonaka, 560-0043, Japan

1 はじめに

最近我々はアミロースのカルバメート誘導体がテトラヒドロフラン (THF) 中で分子内水素結合によって安定化された剛直ならせん高分子として振る舞うこと[1-5]、そして、それらの濃厚溶液がコレステリック液晶相を形成することを報告した[6-7]。他方、最も豊富に得られる多糖であるセルロースのカルバメート誘導体の溶液中における分子形態の研究はフェニルカルバメート誘導体に限られる。そこで本研究では図 1 に化学構造を示す、セルロースアルキルカルバメート誘導体の溶液中における分子形態を小角 X 線散乱 (SAXS)、および光散乱 (LS) 法によって調べた[8]。



1. $R_2 = R_3 = R_6 = \text{CONHC}_2\text{H}_5$
2. $R_2 = R_3 = R_6 = \text{CONHC}_4\text{H}_9$
3. $R_2 = R_3 = R_6 = \text{CONHC}_{18}\text{H}_{37}$

図 1 : 本研究に用いたセルロースカルバメート誘導体の化学構造 [8]。

2 実験

図 1 に化学構造を示すセルローストリス (エチルカルバメート) (1. CTEC)、セルローストリス (n -ブチルカルバメート) (2. CTBC)、セルローストリス (n -オクタデシルカルバメート) (3. CTODC) の THF 溶液について SAXS 測定、LS 測定を行い、重量平均モル質量 M_w 、平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z$ 、粒子散乱関数 $P(q)$ を決定した。また、粘度測定を行って固有粘度 $[\eta]$ を決定したほか、溶液中における分子内水素結合率を見積るため、アミド I バンドの赤外吸収測定を行った。

3 結果および考察

ここには詳細は示さないが、主に $\langle S^2 \rangle_z$ と $[\eta]$ の分子量依存性をみみず鎖モデルで解析し、分子パラメータである Kuhn の統計セグメント長 λ^1 と繰り返し単位のらせんのピッチ h を決定した。後者のパラメータは、 $P(q)$ を用いるとより高い精度で決定できることが多いため、図 2 に示す Holtzer プロットを用いて解析を行った。ただし図中の q は散乱ベクトルの絶対値である。

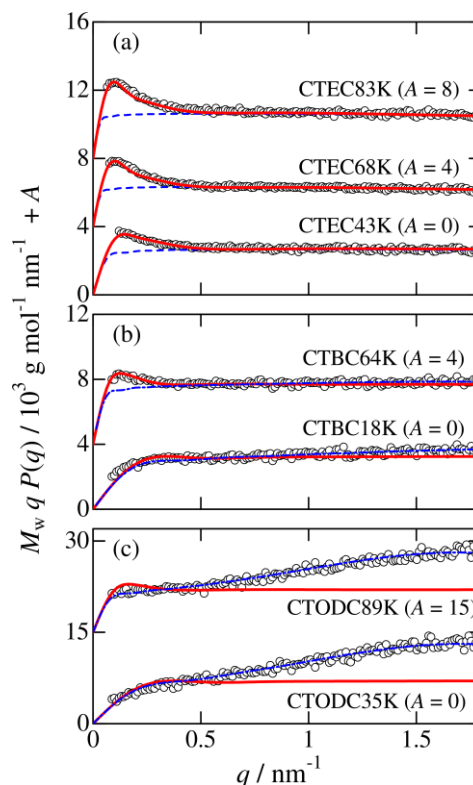


図 2 : セルロースカルバメート誘導体の THF 溶液に対して決定した $P(q)$ [8]。

CTEC、CTBC にみられる、比較的広角側の水平領域は細い棒の挙動を示しており、この部分の高さより、 h が精度よく決定される。また、低角側のピークの領域で、棒極限の青の破線より上にずれており、この部分をみみず鎖に対する理論で解析することにより λ^1 も見積ることができる。得られた値は

$\langle S^2 \rangle_z$ と $[\eta]$ から得られたものと矛盾がない。他方、側鎖に比較的長いアルキル鎖長をもつ CTODC の $qP(q)$ は、 q に対して単調増加しており、細いみみず鎖では説明できない。主鎖近傍が比較的高い電子密度を持つのにに対し、側鎖部分の電子密度が低いことが原因と考えられる。この電子密度差を考慮した二重円筒モデルを用いることにより、図2の青の破線のように実験値を定量的に再現できる。

このようにして決定したみみず鎖パラメータ (h と λ) を図3にまとめる。横軸の数値は側鎖のアルキル鎖長に対応する。アミロース誘導体に見られたのに類似して、 h の値には極小があり、中間的な長さのアルキル鎖を持つ場合に、らせん軸方向に縮んだ、剛直ならせん構造を形成する傾向にあることがわかる。ただし、同じ置換基で比較すると、セルロース誘導体の剛直性はアミロース誘導体のそれに比べてかなり低く、局所的ならせん構造に対応する h が大きいことから、あまり強く巻いたらせん構造は形成していないようである。実際、赤外吸収より調べたセルロース誘導体分子のカルボニル基の高分子内水素結合率は、40 - 44% であり、アミロース誘導体の約 50% よりも 4 - 8 ポイント低い。フリーな水素結合サイトが対応するアミロース誘導体よりも多く残されていることがわかる。実際、セルロースのカルバメート誘導体の各種有機溶剤に対する溶解性は主鎖がアミロースの場合と比べてかなり低い系もあり、特に側鎖が短い CTEC では顕著であった。

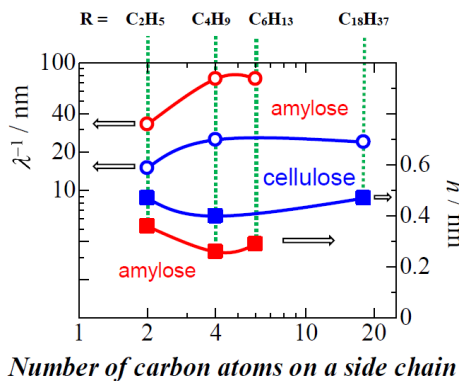


図3：みみず鎖パラメータの側鎖依存性 [8]。

4 まとめ

アルキル鎖長の異なる3種のセルロースのアルキルカルバメート誘導体について、その希薄溶液中での分子形態を決定した。同様の側鎖を持つアミロース誘導体に類似して、アルキル鎖長が中間的な長さをもつときに最も主鎖軸方向に縮んだらせん構造をとり、剛直となることが明らかになった。ただし、分子内水素結合率は同種のアミロース誘導体に比べて低く、有機溶剤への溶解性も低いことがわかった。セルロースアルキルカルバメート誘導体の高分子間

水素結合がアミロース誘導体に比べて形成しやすいことが原因であると考えられる。

謝辞

SAXSの測定はPFのスタッフの協力の下で行われた。また、有益な議論をしていただいた大阪大学の佐藤尚弘教授に感謝する。

参考文献

- [1] K. Terao; M. Murashima; Y. Sano; S. Arakawa; S. Kitamura; T. Norisuye *Macromolecules* **43**, 1061-1068, (2010).
- [2] K. Terao; F. Maeda; K. Oyamada; T. Ochiai; S. Kitamura; T. Sato *J. Phys. Chem. B* **116**, 12714-12720, (2012).
- [3] 寺尾憲 *熱測定* **42**, 69-75, (2015).
- [4] 寺尾憲 *Cellulose communications* **23**, 71-75, (2016).
- [5] 寺尾憲; 領木研之 *高分子論文集* **73**, 505-513, (2016).
- [6] K. Oyamada; K. Terao; M. Suwa; S. Kitamura; T. Sato *Macromolecules* **46**, 4589-4595, (2013).
- [7] 寺尾憲; 佐藤尚弘 *液晶* **18**, 108-117, (2014).
- [8] X. Y. Jiang; A. Ryoki; K. Terao *Polymer* **112**, 152-158, (2017).

* kterao@chem.sci.osaka-u.ac.jp