

# 剛直な環状アミロース誘導体の溶液中における分子形態 Molecular Structure of Rigid Cyclic Amylose Carbamate Derivatives in Solution

寺尾 憲\*・領木 研之・横島 広美・金 東賛

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\*, Akiyuki Ryoki, Hiromi Yokobatake, and DongChan Kim

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

## 1 はじめに

環状高分子は、線状高分子の両末端が共有結合しただけの、極めて単純な一次構造を持つ高分子に過ぎないが、その分子形態を理解するには線状高分子や分岐高分子では問題にならない結び目の効果が重要になる。また、その力学的性質も線状鎖とは著しく異なることが知られている。この結び目の問題は高分子鎖が比較的柔軟でかつ、全長が長くなるにつれて重要になる。他方、鎖長が短くなり、鎖の剛直性が重要になると、両末端が繋がっているという拘束が局所構造に影響を与えても不思議ではない。

最近私たちは、酵素合成法によって高純度で合成できる環状アミロースを原料として、剛直環状鎖のモデルになりうる高分子を調製できることを報告した[1-3]。置換基と溶媒の選択によっては、線状鎖と環状鎖の局所らせん構造の違いが、分子全体のサイズや、さらには溶媒分子との相互作用に顕著な影響を与える系も見出された[4-6]。しかし、当時比較的剛直な鎖に対する粒子散乱関数（干渉因子） $P(q)$ を計算できる理論は環状鎖については未整備であった。このため、分子形態に対しては平均二乗回転半径を用いた低角極限のデータの解析と剛直環状鎖を用いた広角領域のみの解析にとどまっておられ、分子形態に関する情報は限られていた。そこで、我々は坪内ら[7]が開発したシミュレーションプログラムを用いて計算される様々な剛直性を持つ環状鎖の  $P(q)$ を、文献[1-2,4]の実験値と比較することにより、環状鎖の分子形態に関する情報を得た[8]。さらに、光学分割カラムの担体として高いシェアを誇るアミロース誘導体や[9]、様々な非極性有機溶剤への可溶性からキラル分割能と分子形態の機能-構造相関を調べるのに適したアミロース誘導体[10]及びそれらの環状鎖を新たに合成し、それらの溶液中における分子形態を調べた結果についても報告する。

## 2 実験

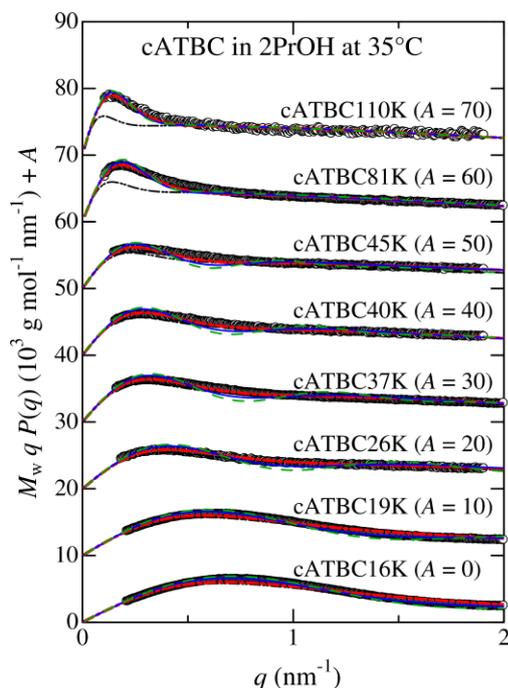
以前研究した環状アミローストリス（フェニルカルバメート）（cATPC）及び環状アミローストリス（*n*-ブチルカルバメート）（cATBC）について、前者は 1,4-ジオキササン（DIOX）、2-エトキシエタノール（2EE）、酢酸メチル（MEA）、酢酸エチル（EA）、そして 4-メチル-2-ペンタノン（MIBK）中

の  $P(q)$ を、後者の cATBC についてはテトラヒドロフラン（THF）、2-プロパノール（2PrOH）、メタノールを溶媒として得たデータを解析に用いた。さらに、その線状鎖が高い光学分割能を持つ環状アミローストリス（3,5-ジメチルフェニルカルバメート）（cADMPC）の MEA、MIBK、THF 溶液、そして非極性溶媒への溶解性が高い環状アミローストリス（*n*-オクタデシルカルバメート）（cATODC）の 2-オクタノン、メチルイソブチルケトン、THF 希薄溶液について、濃度を変えた溶液を数点用意し、それぞれと、その溶媒について小角 X 線散乱測定を行い、散乱強度データを無限希釈に外挿することにより  $P(q)$ を決定した。それぞれの試料の重量平均モル質量  $M_w$  及び分子量分散度  $D$  ( $M_w$  と数平均モル質量の比) はサイズ排除クロマトグラフィー、静的光散乱、そして超遠心機を用いた沈降平衡法を併用して決定した。

## 3 結果および考察

図 1 に cATBC の散乱関数を還元型の Holtzer plot [ $M_w q P(q)$  対  $q$  のプロット。  $q$  は散乱ベクトルの絶対値] を示す。試料名の後ろの数字は  $M_w$  (kg mol<sup>-1</sup> 単位) に対応する。この図に示すものも含めて、ほぼすべての実験値は、分子量分布を考慮した環状みみず鎖に対するシミュレーション値で定量的に再現され、その結果高分子の経路長  $L$  を決定できた。この  $L$  と  $M_w$  より見積もられる繰り返し単位のらせんのピッチ  $h$  はアミロース及び誘導体の局所らせん構造を反映する値で、らせん構造の違いにより 0.1 nm から 0.4 nm 程度の値を取りうる（溶液中におけるアミロースカルバメート誘導体については 0.25 - 0.42 nm）。環状鎖について決定した  $h_{\text{ring}}$  を対応する線状鎖についての文献値  $h_{\text{linear}}$  で除した値を還元鎖長  $N_{K, \text{linear}}$ （Kuhn の統計セグメント数）に対してプロットしたものを図 2 に示す[11]。ただし図中の  $N_{K, \text{linear}}$  は環状鎖試料の  $M_w$  と同じ分子量の線状鎖に対する  $L$  と鎖の剛直性パラメータ  $\lambda^{-1}$  から  $N_K \equiv \lambda L$  の関係より計算した。後で説明する黒丸のデータを除いて、 $N_{K, \text{linear}}$  が 1 より大きい領域の  $h_{\text{ring}}/h_{\text{linear}}$  は 1 に近く、環状鎖の局所らせん構造が線状鎖のそれに近いのに対し、 $N_{K, \text{linear}} < 1$  の領域では  $h_{\text{ring}}$  は  $h_{\text{linear}}$  よりも大きくなる傾向がみられる。剛直ならせんを屈曲させることによ

り、引き伸ばされたらせん構造を取ることによると考えられる。

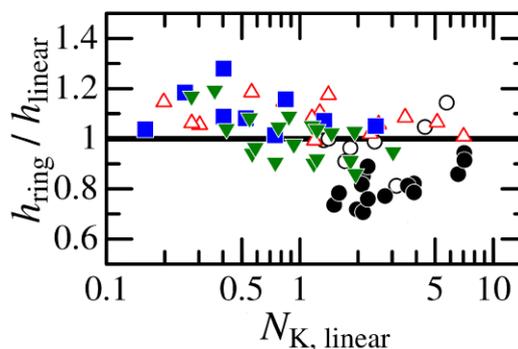


**Figure 1.** Comparison between the experimental  $P(q)$  data (unfilled circles) and the theoretical values for the indicated cATBC samples in 2PrOH at 35 °C. Dashed, solid, and dot-dashed curves are the simulation values for the wormlike ring model with the dispersity index  $D = 1.00, 1.05,$  and  $1.20,$  respectively. The double-dot-dashed black curve represents the theoretical values for the rigid ring ( $D = 1.2$ ). The ordinate values are shifted by  $A$  for clarity [8].

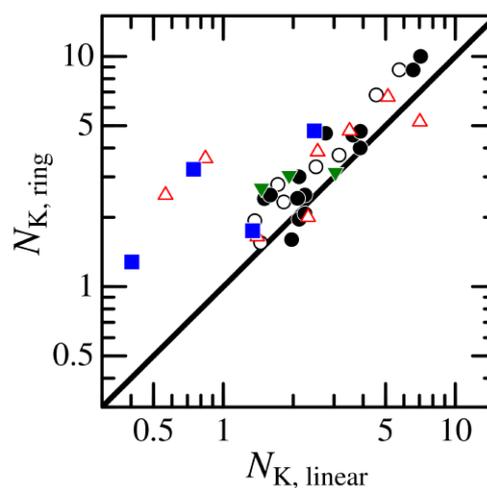
他方、黒丸で示す cATPC のケトン-エステル溶媒系では、線状 ATPC の NH 基に水素結合した溶媒分子が ATPC の局所的ならせん構造を引き伸ばすと考えられている[12-14]。環状鎖の  $h_{\text{ring}}$  が線状鎖の  $h_{\text{linear}}$  よりも小さいことは、環状鎖の方が線状鎖よりも水素結合している溶媒分子数が少ないことに対応している。実際、これらの系については環状鎖間の相互作用が線状鎖よりも引力的になっている[4,6]。

図 1 の散乱関数が 2 つの高分子試料を除いて剛直な環状鎖に対する理論値でもほぼ実験値を再現していることから、散乱関数から剛直性を評価できるのは  $M_w$  の比較的大きな試料に限られることがわかる。実際に鎖の剛直性を表す Kuhn の統計セグメント長  $\lambda^{-1}$  を決定できたデータについて、その還元鎖長を  $N_{K,\text{ring}}$  を同じ  $M_w$  を持つ線状鎖の  $N_{K,\text{linear}}$  と比較したのが図 3 である。 $h_{\text{ring}}$  の挙動に類似して  $N_{K,\text{linear}}$  が 1 より小さい領域で環状鎖の剛直性が線状鎖よりも著しく小さくなることがわかる。この  $N_K = 1$  という値はみみず鎖の閉環確率が鎖長と共に急激に減少する鎖長に相当しており、それ以下では、線状鎖ではあまり取ることができない構造を環状鎖がとっている。す

なわち、環状アミロース誘導体を屈曲させると、局所的にはならせん構造が伸びてしまい、その結果生じる歪んだならせん鎖の部分の剛直性は元の線状鎖のならせん構造ほど剛直ではなくると結論できる。



**Figure 2.** Plots of  $h_{\text{ring}}/h_{\text{linear}}$  against  $N_{K,\text{linear}}$  for cATPC (circles), cATBC (triangles), cADMPC (squares), and cATODC (inverted triangles). Unfilled circles (in DIOX and 2EE) and filled circles (in MEA, EA, and MIBK) [11].



**Figure 3.** Double logarithmic plots of  $N_{K,\text{ring}}$  against  $N_{K,\text{linear}}$  for cATPC (circles), cATBC (triangles), cADMPC (squares), and cATODC (inverted triangles). A solid line,  $N_{K,\text{ring}} = N_{K,\text{linear}}$  [11].

#### 4 まとめ

本研究では、剛直ならせん構造を形成する 4 種の環状アミロース誘導体の分子形態を調べるために、鎖長、溶媒を変えて小角 X 線散乱法を用いて決定した粒子散乱関数を、最新のシミュレーション手法によって解析した結果を紹介した。剛直環状鎖について観測されたならせん構造のひずみと、剛直性の低下は、以前の回転半径の解析のみから結論することはできず、今回の解析で初めて明らかにすることができた。アミロースカルバメート誘導体は、医薬品の精製や不斉合成の鏡像体過剰率の決定で極めて重要なキラル分離カラムの担体として高いシェアを保つ

ているが、ここで紹介した結果が比較的最近開発された多糖誘導体をシリカに化学結合させた分離剤と、従来の物理吸着型分離剤の光学分割挙動の違いを明らかにする重要な知見となることが期待される。

#### 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、環状アミロース試料を提供いただいた大阪府立大学の北村進一教授に感謝する。

#### 参考文献

- [1] K. Terao; N. Asano; S. Kitamura; T. Sato *ACS Macro Lett.* **1**, 1291-1294, (2012).
- [2] K. Terao; K. Shigeuchi; K. Oyamada; S. Kitamura; T. Sato *Macromolecules* **46**, 5355-5362, (2013).
- [3] K. Terao; N. Asano; K. Shigeuchi; K. Oyamada *Photon Factory Activity Report 2012* **30**, 108, (2013).
- [4] N. Asano; S. Kitamura; K. Terao *J. Phys. Chem. B* **117**, 9576-9583, (2013).
- [5] 寺尾憲 *熱測定* **42**, 69-75, (2015).
- [6] 寺尾憲; 領木研之 *高分子論文集* **73**, 505-513, (2016).
- [7] R. Tsubouchi; D. Ida; T. Yoshizaki; H. Yamakawa *Macromolecules* **47**, 1449-1454, (2014).
- [8] A. Ryoki; D. Ida; K. Terao *Polym. J.* **49**, 633-637, (2017).
- [9] A. Ryoki; H. Yokobatake; H. Hasegawa; A. Takenaka; D. Ida; S. Kitamura; K. Terao *Macromolecules* **50**, 4000-4006, (2017).
- [10] A. Ryoki; D. Kim; S. Kitamura; K. Terao *Polymer* **137**, 13-21, (2018).
- [11] 寺尾憲; 蔣昕悦; 領木研之; 長谷川博一 *高分子論文集*, in press, (2018).
- [12] T. Fujii; K. Terao; M. Tsuda; S. Kitamura; T. Norisuye *Biopolymers* **91**, 729-736, (2009).
- [13] 寺尾憲 *Cellulose communications* **23**, 71-75, (2016).
- [14] 寺尾憲 *高分子* **66**, 225-226, (2017).

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