

溶液中における剛直環状高分子：環状アミローストリス（フェニルカルバメート）と環状アミローストリス（*n*-ブチルカルバメート）

Rigid Cyclic Polymers in Solution: Cyclic Amylose Tris(phenylcarbamate) and Cyclic Amylose Tris(*n*-butylcarbamate)

寺尾憲\*, 浅野奈月, 繁内一也, 小山田景子

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\*, Natsuki Asano, Kazuya Shigeuchi, and Keiko Oyamada

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

## 1 はじめに

直鎖高分子溶液の研究が屈曲性鎖から高い剛直性を持つ高分子にわたって網羅されているのに対し、環状高分子の研究は環状 DNA を除いて、未だに屈曲性鎖に限られる。環状高分子の合成法には主に、直鎖高分子の両末端を結合する方法が用いられるため、末端同士の接触確率が極端に低い剛直高分子への適用が容易でないためであろう。他方、最近我々は、直鎖アミロースのカルバメート誘導体の溶液物性を系統的に研究し、アミロースカルバメート誘導体がジメチルスルホキシド中のアミロースと比べて最大で 20 倍程度剛直な鎖として振る舞うこと[1-4]、らせん構造と剛直性が置換基や溶媒に強く依存すること[5-8]を報告した。これらの内、表 1 に本研究に関わるアミローストリス（フェニルカルバメート）(ATPC)の 1,4-ジオキサソ(DIOX)、2-エトキシエタノール(2EE)溶液系、そしてアミローストリス（*n*-ブチルカルバメート）(ATBC)のメタノール(MeOH)、2-プロパノール(2PrOH)、テトラヒドロフラン(THF)溶液について得られた繰り返し単位当たりのらせんのピッチ  $h$  及び鎖の剛直性の指標となる Kuhn の統計セグメント長  $\lambda^{-1}$  をまとめる。

化学構造を示す環状 ATPC (cATPC)と環状 ATBC (cATBC)を調製した。特に表 1 に示すように、後者はその剛直性が溶媒により 7 倍程度変化することが期待された。本報では、これらの分子形態について、放射光小角 X 線散乱法を用いて調べた結果[9-10]について概説する。

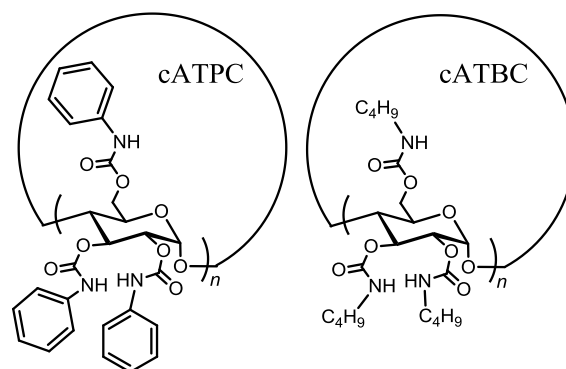


図 1 : アミローストリス（フェニルカルバメート）(cATPC)とアミローストリス（*n*-ブチルカルバメート）(cATBC)の化学構造。

表 1: ATPC と ATBC の  $h$  と  $\lambda^{-1}$

Polymer	Solvent	$h$ (nm)	$\lambda^{-1}$ (nm)
ATPC	DIOX	0.34 <sup>a</sup>	22 <sup>a</sup>
ATPC	2EE	0.32 <sup>a</sup>	16 <sup>a</sup>
ATBC	THF	0.26 <sup>b</sup>	75 <sup>b</sup>
ATBC	2PrOH	0.29 <sup>c</sup>	20 <sup>c</sup>
ATBC	MeOH	0.32 <sup>b</sup>	11 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> ref [1]. <sup>b</sup> ref [2]. <sup>c</sup> ref [6].

本研究では、これらの知見を活かして様々な剛直性を持つ環状鎖の創製を試みた。酵素合成により得られる高純度の環状アミロースを原料とし、図 1 に

## 2 実験

重量平均モル質量  $M_w$  が  $1.3 \times 10^4$  から  $1.5 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup> の cATPC 6 試料の 1,4-ジオキサソ (DIOX)、2-エトキシエタノール (2EE) 及び  $1.6 \times 10^4$  から  $1.1 \times 10^5$  g mol<sup>-1</sup> の cATBC 9 試料のメタノール (MeOH)、2-プロパノール (2PrOH)、テトラヒドロフラン (THF) 溶液について、放射光小角 X 線散乱測定を行い、 $M_w$ 、 $z$ -平均自乗回転半径  $\langle S^2 \rangle_z$ 、粒子散乱関数  $P(q)$  を決定した。これらの物理量は無限希釈に外挿する必要があるため、それぞれ異なる 4 つの濃度について測定した。光源には PF の BL-10C の他、SPRING-8 の BL40B2 を用い、検出器は理学社製イメージングプレート R-AXIS VII を用いた。

## 3 結果および考察

図2に THF 中における cATBC の  $\langle S^2 \rangle_z$  の  $M_w$  依存性を示す。実験値は直鎖のものよりも系統的に小さいことがわかる。これらの実験値は、直鎖とほぼ同じ同じ繰り返し単位のらせんのピッチ  $h$  をもつ環の回転半径  $\langle S^2 \rangle$  (この場合は環の半径) でほぼ定量的に再現される。実際には ATBC は有限の剛直性 ( $\lambda^{-1} = 75$  nm) をもつが、本研究で用いた環状鎖の  $M_w$  の範囲では、cATBC はほぼ剛直環状鎖とみなせるためであろう。実際、直鎖と同じパラメータをもつ環状みみず鎖の  $\langle S^2 \rangle$  は剛直極限のそれとほとんど変わらないことがわかる。すなわち、THF 中では直鎖の場合と同様に ATBC 分子内の水素結合により、剛直な鎖として振る舞うことがわかる。

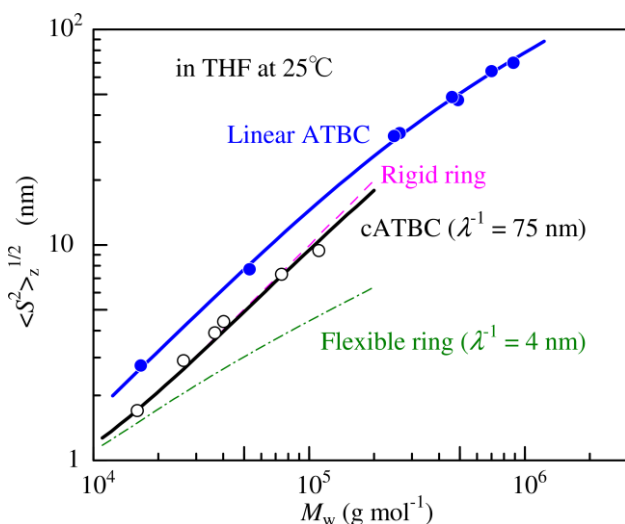


図2：THF 中 25°Cにおける cATBC と直鎖 ATBC の  $\langle S^2 \rangle_z$  の  $M_w$  依存性。青と黒の実線は直鎖及び環状みみず鎖に対する理論値。マゼンタと緑の線はそれぞれ剛直環状鎖と  $\lambda^{-1} = 4$  nm の柔らかい環状鎖に対する理論値 [10]。

他方、図3に示すように、過去の研究で ATBC の分子内水素結合がほぼ完全に切断されるメタノール中では  $M_w$  に対する  $\langle S^2 \rangle_z$  の傾きはかなり弱くなり、剛直鎖と屈曲性の高い環状アミロースについて知られる  $\lambda^{-1} = 4$  nm に対する環状みみず鎖の理論値の中間的な傾きをもつことがわかる。メタノール中の直鎖に同じく  $\lambda^{-1} = 11$  nm について計算される環状みみず鎖の理論値ではほぼ定量的に再現されることからメタノール中においても環状鎖は直鎖とほぼ同じ局所構造及び剛直性を持っていると考えられる。なお、ここには示さないが、cATBC の 2PrOH、cATPC の DIOX や 2EE 中においても、 $\langle S^2 \rangle_z$  は直鎖とほぼ同じ分子パラメータを用いて計算される環状みみず鎖で定量的に再現された [9-10]。

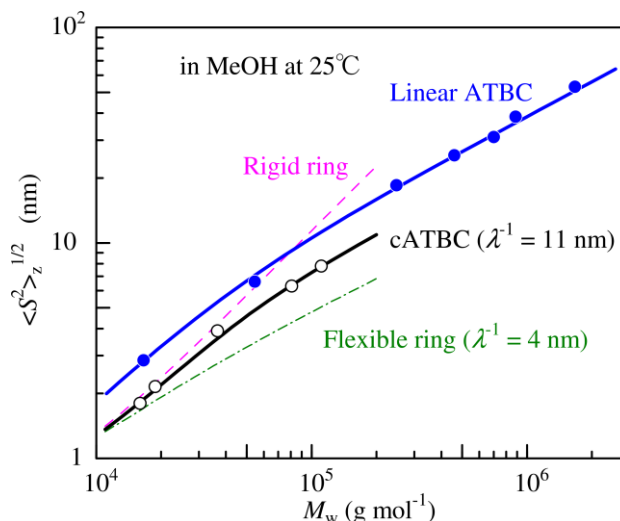


図3：MeOH 中 25°Cにおける cATBC と直鎖 ATBC の  $\langle S^2 \rangle_z$  の  $M_w$  依存性。青と黒の実線は直鎖及び環状みみず鎖に対する理論値。マゼンタと緑の線はそれぞれ剛直環状鎖と  $\lambda^{-1} = 4$  nm の柔らかい環状鎖に対する理論値 [10]。

図4に 2PrOH 中の散乱関数の Holtzer プロットを示す。図中の散乱関数は直鎖の場合と異なり、屈曲性鎖ではないにもかかわらず低角領域にかなり大きなピークがみられる。現状では環状みみず鎖に対する散乱関数の理論は報告されていないため、ここでは環状剛直鎖と比較する。図中緑の破線で示すように、剛直環状鎖の理論値は広角側で振動するのに対し、実験値はなだらかに減少することがわかる。この原因として、試料の多分散性、及び環状鎖の屈曲性の存在が挙げられる。上で述べたように後者は議論できないため、ここでは、分子量分布に対数正規分布を仮定し、 $M_w/M_n$  を実際の試料の値に近い 1.05 と 1.2 として計算したものを青線と赤線としてそれぞれ示す。これらの実線は2つの高分子量試料の低角側の実験値を除いてほぼ定量的に実験値を再現することがわかり、少なくとも低分子量側については適切な分子量分布を考慮することにより、散乱関数を定量的に説明できることがわかった。高分子量側の試料で、低角側の実験値が再現できなかったのは、cATBC 鎖の屈曲性の効果であると考えられる。実際、この分子量領域の  $\langle S^2 \rangle_z$  は剛直極限の理論値よりも有意に小さかった。他の4つの系についても広角側については分子量分布を考慮した環状剛直鎖の理論値ではほぼ定量的に再現されたのに対し、高分子量試料の低角側は一律に過小評価された。また、その傾向は剛直性の低下と共に顕著となった。今後、剛直な環状鎖の分子形態をより詳細に議論するために、理論的研究の発展が期待される。

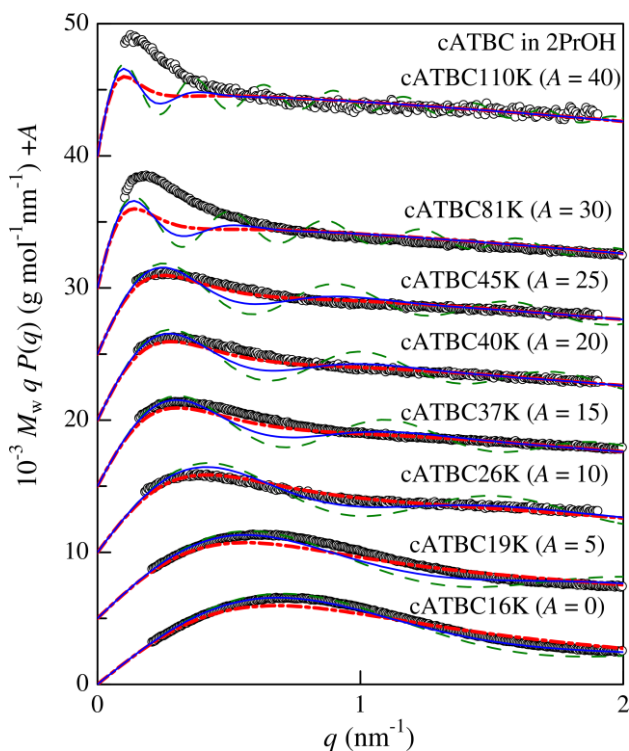


図4：2PrOH中35°CにおけるcATBCの $\langle S^2 \rangle_z$ の還元 Holtzer プロット。青の実線は環状剛直鎖の理論値( )、緑の破線と赤の一点鎖線はそれぞれ  $M_w/M_n = 1.05$  と  $1.2$  に対して得られる環状剛直鎖の理論値 [10]。

#### 4 まとめ

通常の高分子合成の手法では調製が困難であると考えられる半屈曲性～剛直環状鎖の調製を、酵素合成より得られる屈曲性の高い環状アミロースを原料としたカルバメート化の手法により、得ることができた。得られた試料の剛直性パラメーター $\lambda^{-1}$ は置換基及び溶媒によって、11 nm から 75 nm までの広い範囲にわたること、シータ溶媒を含む種々の有機溶剤に対して高い溶解性を示すことから、非屈曲性環状鎖のモデル高分子として様々な物性研究への応用が期待される。特に主鎖が剛直な ATBC の濃厚溶液はリオトロピック液晶性を有するが、形成する液晶相は溶剤により異なり、コレステリック相及びスメクチックを形成することを報告しているが [11][12]、実際に cATBC も液晶相を形成するため [10]、液晶相中の cATBC 鎖の分子配向や光学物性に興味を持たれる。

#### 謝辞

有益な議論をしていただいた大阪大学の佐藤尚弘教授、測定法等を指導していただいた大阪大学の猪子洋二博士、アミロース試料をご提供頂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; T. Fujii; M. Tsuda; S. Kitamura; T. Norisuye *Polym. J.* **41**, 201-207, (2009).
- [2] K. Terao; M. Murashima; Y. Sano; S. Arakawa; S. Kitamura; T. Norisuye *Macromolecules* **43**, 1061-1068, (2010).
- [3] M. Tsuda; K. Terao; Y. Nakamura; Y. Kita; S. Kitamura; T. Sato *Macromolecules* **43**, 5779-5784, (2010).
- [4] K. Terao; F. Maeda; K. Oyamada; T. Ochiai; S. Kitamura; T. Sato *J. Phys. Chem. B* **116**, 12714-12720, (2012).
- [5] T. Fujii; K. Terao; M. Tsuda; S. Kitamura; T. Norisuye *Biopolymers* **91**, 729-736, (2009).
- [6] Y. Sano; K. Terao; S. Arakawa; M. Ohtoh; S. Kitamura; T. Norisuye *Polymer* **51**, 4243-4248, (2010).
- [7] S. Arakawa; K. Terao; S. Kitamura; T. Sato *Polym. Chem.* **3**, 472-478, (2012).
- [8] M. Tsuda; K. Terao; S. Kitamura; T. Sato *Biopolymers* **97**, 1010-1017, (2012).
- [9] K. Terao; N. Asano; S. Kitamura; T. Sato *ACS Macro Lett.* **1**, 1291-1294, (2012).
- [10] K. Terao; K. Shigeuchi; K. Oyamada; S. Kitamura; T. Sato *Macromolecules*, in press (DOI: 10.1021/ma400774r).
- [11] K. Oyamada; K. Terao; M. Suwa; S. Kitamura; T. Sato *Macromolecules* **46**, 4589-4595, (2013).
- [12] 寺尾 憲, 小山田景子, 佐藤尚弘 Photon Factory Activity Report 2011, No. 29, 181 (2012).

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