

環状アミロース誘導体の合成と希薄溶液物性 Synthesis and Dilute Solution Properties of a Cycloamylose Derivative

浅野奈月¹、寺尾憲¹、佐藤尚弘¹、北村進一²

1 阪大院理、2 阪府大院総合環境

(緒言) 環状高分子は、直鎖とは違うトポロジーを有するため、直鎖高分子とは異なる特性もつ。しかし、その合成の難しさから、環状高分子の研究は現在のところ屈曲性の高いものに限られる。本研究では、屈曲性の比較的高い環状多糖であるシクロアミロースの誘導体であるシクロアミローストリスフェニルカルバメート(cATPC)に着目した。直鎖のもの(ATPC)は種々の有機溶媒に高い溶解性を持ち、多数の良溶媒の他に、3つのシータ溶媒も見つかっていること、鎖の剛直性を表す Kuhn の統計セグメント長がアミロースについて 4 nm であるのに対し、ATPC のそれは、1,4-ジオキサン中で 22 nm に達することから、cATPC は剛直環状鎖のモデル高分子として適していると考えられる。本研究では酵素合成法より調製された分子量分布の狭いシクロアミロースを原料として分子量1万から8万の5試料のcATPCを合成、精製した。得られた試料の希薄溶液の小角 X 線散乱測定(SAXS)から重量平均分子量 M_w 、散乱関数 $P(k)$ 、及び回転半径を決定した。

(結果と考察) Figure 1に1,4-ジオキサン中 25°Cでの cATPC20K ($M_w \sim 20,000$) 及び cATPC50K ($M_w \sim 50,000$) の還元 Holtzer プロットを示す。環状鎖に対する実験値はほぼ同じ分子量の直鎖のものとは大きく異なり、分子量分布を考慮した剛直環状鎖の理論値でほぼ定量的に再現される。また環状鎖の回転半径は直鎖よりも有意に小さく、直鎖に近い分子パラメータを持つみみず鎖でほぼ定量的に説明できた。すなわち、得られた cATPC が ATPC と同様の局所構造を持ち、剛直な環状鎖として溶解していることが明らかにされた。当日は LCST 型のシータ溶媒であるメチルイソブチルケトン中異なる温度で得た結果も合わせて報告する。

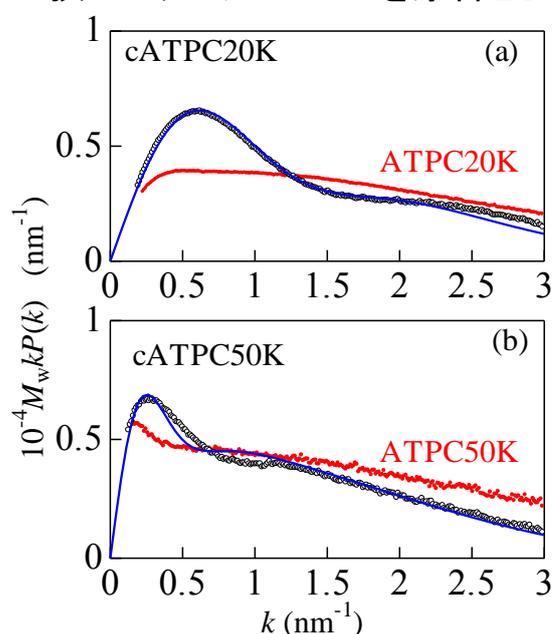


Figure 1, Reduced Holtzer plot for (a) cATPC20K (open circles) and ATPC20K (filled circles), (b) cATPC50K (open circles) and ATPC50K (filled circles) in 1,4-dioxane at 25 °C. Solid line, theoretical values for rigid ring.