

剛直環状多糖誘導体の溶液中における分子形態と 分子間相互作用

Dimensions and Intermolecular Interaction of a Rigid Cyclic Polysaccharide Derivative in Solution

○浅野奈月¹、寺尾憲¹、北村進一²、佐藤尚弘¹

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、その特徴的な物性に興味を持たれている。しかし、合成の困難さより、環状高分子の研究は屈曲性の高いものに限られている。本研究では、酵素で合成されたシクロアミロースを原料として、剛直環状鎖である環状アミローストリスフェニルカルバメート(cATPC)の合成を試みた。さらに、cATPC の種々の有機溶媒中での分子全体の形態、局所的ならせん構造、分子間相互作用について調べた。

【実験】重量平均分子量 M_w が 1.3 万から 15 万の 6 試料の cATPC を調製した。1,4-ジオキサン、2-エトキシエタノール、酢酸メチル、酢酸エチル、4-メチル-2-ペンタノン(MIBK)中の小角 X 線散乱と静的光散乱から M_w 、散乱関数、z-平均二乗回転半径 $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ 、及び第二ビリアル係数 A_2 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 cATPC の $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ の M_w 依存性を示す。cATPC の実験値は直鎖に近い分子パラメータを持つ環状みみず鎖で説明できた。環状鎖の散乱関数は、ほぼ同じ分子量の直鎖 ATPC とは著しく異なり、剛直環状鎖の理論値で再現された。これらのことから、

cATPC は 1,4-ジオキサン中 ATPC と同様の局所構造および剛直性をもつ環状鎖として振る舞うことがわかった。シータ溶媒である酢酸メチル及び MIBK 中、ATPC のシータ温度における cATPC の A_2 は酢酸メチル中で正、MIBK 中では負であった。前者の正の A_2 は、環状鎖同士が互いに入り込めないトポジカル相互作用で解釈できるが、後者の負の A_2 はその効果では説明ができない。MIBK 中の cATPC の繰返し単位当たりのらせんピッチ h は ATPC と比べ 20% 小さかったことから、環状鎖と直鎖の局所らせん構造の違いが、cATPC 分子間相互作用、すなわち A_2 に反映されたものと考えられる。

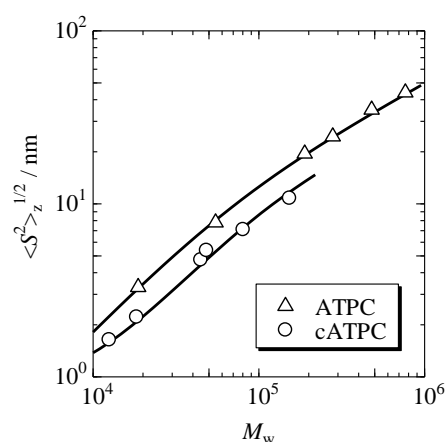


Figure 1. Comparison of the experimental $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ for cATPC (circles) and linear ATPC (triangles) in 1,4-dioxane at 25 °C with the theoretical values calculated for the circular and linear wormlike chains (solid curves).