

Title	Solution Properties and Chiral Separation Ability of Cyclic Amylose Carbamates
Author(s)	領木, 研之
Citation	大阪大学, 2019, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/72676
rights	(Chapter III)Copyright 2018 American Chemical Society
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (領木 研之)

論文題名

Solution Properties and Chiral Separation Ability of Cyclic Amylose Carbamates
(環状アミロースカルバメート誘導体の溶液物性とキラル分離能)

論文内容の要旨

原核生物のDNAが環状鎖であるように、環状高分子は天然に多く存在する。人工的には多糖の酵素による環状化や反応性末端を持つ線状高分子の閉環反応などにより合成される。環状鎖の溶液物性は線状鎖と異なることが知られており、屈曲性の高い主鎖を持つ環状高分子については比較的多くの報告がある。他方、剛直な環状鎖の溶液物性については理論的研究が先行している反面、その試料合成の困難さゆえに実験的研究の報告は極めて少なかった。最近、屈曲性の高い酵素合成環状アミロースから得られる環状アミロースカルバメート誘導体が、有機溶媒中で剛直環状鎖としてふるまうことが報告された。さらに希薄溶液中での分子形態、および分子間相互作用の解析から、環状鎖の局所形態、そして分子間相互作用が線状鎖と異なることが見出された。これらは剛直な環状鎖の特徴と考えられるが、環状高分子鎖の分子形態の解析に最も重要である散乱関数の解析が不十分であり、その分子形態は精密には決定されなかった。線状のアミロースカルバメート誘導体は、市販のキラル分離カラムの固定相として使用されているため、線状鎖と環状鎖の局所的な分子形態の違いのキラル分離能への影響を調べることにより、キラルカラムの分離メカニズムの解明や高性能カラムの開発に寄与することが期待される。

そこで本研究では、最近報告された半屈曲性環状鎖の散乱関数を数値的に求める手法を用いて、前述の環状アミロースカルバメート誘導体の散乱関数を解析し、溶液中における分子形態を精密に決定し、環状鎖の局所分子形態が置換基や溶媒だけでなく鎖長によっても変化することを明らかにした。さらに、アミロースカルバメート誘導体のキラル分離メカニズムの研究に発展させるため、高いキラル分離能を持つ誘導体を含む2種類の環状アミロースカルバメート誘導体を合成し、溶液中における分子形態を調べた。そして、それら環状鎖と対応する線状鎖それぞれからキラル分離カラムを作製し、局所形態の違いがキラル分離能へ及ぼす影響を調査した。

環状アミローストリス(*n*-ブチルおよびフェニルカルバメート) (cATBCとcATPC) の溶液中での分子形態

主に分子内の水素結合によって剛直化されているcATBCとcATPCの溶液中での散乱関数を、環状みみず鎖に対するモンテカルロシミュレーションを用いて解析した。いくつかの系では、従来の解析法では検出することができなかった環状鎖と線状鎖の局所的な分子形態の違いが確認された。とくに高い剛直性をもつ系では、分子内の水素結合数に顕著な違いはみられないのに対し、環状鎖の局所らせん構造が線状鎖よりも引き伸ばされており、結果としてその剛直性は線状鎖よりも低いことを明らかにした。

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)の溶液中での分子形態

アミローストリス(3,5-ジメチルフェニルカルバメート) (ADMPC)はキラル分離カラムの固定相として広く使用されている。本研究ではcADMPCを酵素合成環状アミロースから合成し、酢酸メチル中、4-メチル-2-ペンタノン中およびTHF中での分子形態を小角X線散乱により調査した。環状鎖の局所らせん構造が線状鎖よりも伸びていること、そして低い剛直性をもつことを見出した。

ブラシ状側鎖を持つ線状および環状アミロースカルバメート誘導体の溶液物性

側鎖間の斥力的相互作用によってブラシ状の側鎖をもつ高分子の剛直性が高くなることが知られている。本研究ではブラシ状の側鎖を持つ線状および環状アミローストリス(*n*-オクタデシルカルバメート) (ATODCおよびcATODC)を合成し、光散乱法と小角X線散乱を用いて2-オクタノン中、メチル-*n*-ブチルエーテル中およびTHF中での分子形態を調査した。得られたデータを解析した結果、側鎖の構造は大きく異なるが、ATODCとcATODCの局所分子形態の違いは前述の3種の高分子に近いことがわかった。

環状アミロースカルバメート誘導体のキラル分離

cADMPCおよびその線状鎖ADMPCを担体であるシリカ粒子上に塗布した塗布型(coated-type)固定相およびシリカ粒子上で架橋した化学結合型(immobilized-type)固定相を調製した。固定相を充填したカラム上で各種ラセミ体を展開して両者のキラル分離能を比較した。環状鎖と線状鎖の塗布型カラムのキラル分離能には顕著な差がみられ、分子鎖の局所形態がキラル分離に影響することが示された。また、環状鎖の塗布型カラムのキラル分離能は、線状鎖の化学結合型カラムの分離能に近く、化学結合により固定化された主鎖の局所形態が塗布された環状鎖のそれに近いことが示唆された。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (領 木 研 之)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授 佐藤尚弘
	副 査 教 授 井上正志
	副 査 教 授 今田勝巳
	副 査 准教授 寺尾 憲

論文審査の結果の要旨

環状鎖の溶液物性は線状鎖と異なることが知られており、屈曲性の高い主鎖を持つ環状高分子については比較的多くの報告がある。他方、剛直な環状鎖の溶液物性については理論的研究が先行している反面、その試料合成の困難さゆえに実験的研究の報告は極めて少なかった。最近、屈曲性の高い酵素合成環状アミロースから得られる環状アミロースカルバメート誘導体が、有機溶媒中で剛直環状鎖としてふるまうことが報告された。さらに希薄溶液中での分子形態、および分子間相互作用の解析から、環状鎖の局所形態、そして分子間相互作用が線状鎖と異なることが見出された。これらは剛直な環状鎖の特徴と考えられるが、環状高分子鎖の分子形態の解析に最も重要である散乱関数の解析が不十分であり、その分子形態は精密には決定されなかった。さらに、線状のアミロースカルバメート誘導体は、市販のキラル分離カラムの固定相として使用されているが、線状鎖と環状鎖の局所的な分子形態の違いがキラル分離能へ影響するのであれば、キラルカラムの分離メカニズムの解明や高性能カラムの開発に寄与することが期待される。

そこで本学位論文では、最近報告された半屈曲性環状鎖の散乱関数を数値的に求める手法を用いて、前述の環状アミロースカルバメート誘導体の散乱関数を解析し、溶液中における局所分子形態を精密に決定した。剛直高分子が環を巻くことによる束縛条件により、分子パラメータが分子量に依存するという本研究で扱ったような高分子の分子特性解析法には、この散乱関数を用いる手法が最も適しており、これまでの特性化におけるあいまいさを解消し、剛直な環状鎖の分子形態が同種の高分子の線状鎖とは異なるという興味ある結果を明確に示した。

さらに、線状鎖と環状鎖の局所分子形態が異なることを利用して、両者をキラル分離カラムの固定相として使用したときのキラル分離能の違いを、分離されるラセミ体の種類、溶出液条件、および固定相の調整方法を変えて系統的に調査した。その結果、線状鎖と環状鎖ではキラル分離能が異なることを実証し、多糖誘導体の局所分子形態とキラル分離能とが密接に関係していることをより直接的に明らかにした。

以上の研究成果は学術的に意義深く、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。