Osaka University Knowledge Archive

| | |
|---|---|
| Title | らせん状多糖誘導体の溶液物性 |
| Author(s) | 寺尾, 憲 |
| Citation | 高分子. 2017, 66(5), p. 225-226 |
| Version Type | AM |
| URL | https://hdl.handle.net/11094/77677 |
| rights | |
| Note | |

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

# らせん状多糖誘導体の溶液物性

寺尾　憲

大阪大学大学院理学研究科高分子科学専攻
［560-0043］大阪府豊中市待兼山町 1-1
准教授，博士（理学）．
専門分野　高分子溶液物性.
E-mail: kterao@chem.sci.osaka-u.ac.jp
研究室 URL http://osku.jp/k016

## 1. はじめに－かたい高分子とは

溶液中における高分子の‘かたさ’とは必ずしも熱揺らぎに対する形態変化の起こりやすさを表すのではなく、平均構造が直線状（棒状）からどれくらい外れているのかで評価される。‘かたい’高分子は溶解に伴う主鎖の配座エントロピーの利得が小さく、結晶化やゲル化が起こりやすいため、溶解性を担保するためには何らかの仕掛けが必要となる。実際、良溶媒中にすら分子分散させることができない剛直高分子も珍しくない。溶液中の分子形態が報告されている剛直高分子には、比較的長い側鎖を持つものが多い [1]。この溶解性の低さが、剛直高分子の合成、そして主に溶液中で行われる高分子の特性決定を困難にしている。

剛直高分子の溶液物性の研究の端緒の一つとして、会合性が高い種々の中性多糖の分子量、分子形態の研究に利用され [2]、その後キラルカラムの担体 [3]として利用されるカルバメート誘導体が挙げられる。最も古くから調べられている誘導体の一つであるアミロストリス（フェニルカルバメート）(図 1 の 4)は特段、側鎖に高い自由度があるようには見えないが、剛直鎖にもかかわらずシータ溶媒が複数報告されている。筆者らは最近、酵素合成法により得られる線状及び環状アミロースを原料として様々なアミロースカルバメート誘導体の溶液物性を調査した結果、アミロース主鎖のらせん構造が溶解性を含む溶液物性に重要な役割を果たすことが分かってきた。本稿では、これらの高分子の溶液中での挙動について光学分割能との相関を交えながら話を進めてゆく。

## 2. 線状アミロース誘導体の分子形態

アミロース誘導体の希薄溶液に関する電磁波の散乱、そして粘性率のデータは主にみみず鎖で解析される。その結果、分子形態を特徴づける量として決まるのは、主に繰り返し単位あたりのらせんのピッチ（経路長）$h$、そして剛直性パラメータ（Kuhn の統計セグメント長）$\lambda^{-1}$ である [4]。6 種の誘導体について様々な溶媒中で決めた $h$ と $\lambda^{-1}$ を図 1 にまとめる。アミロース主鎖のらせん構造を反映する前者は 0.25 nm から 0.42 nm にわたって連続的に分布している。これらの値はアミロース V 型結晶の約 0.1 nm よりは長く、伸び切りの 0.44 nm よりも短いが、そのかなりの部分を占める。

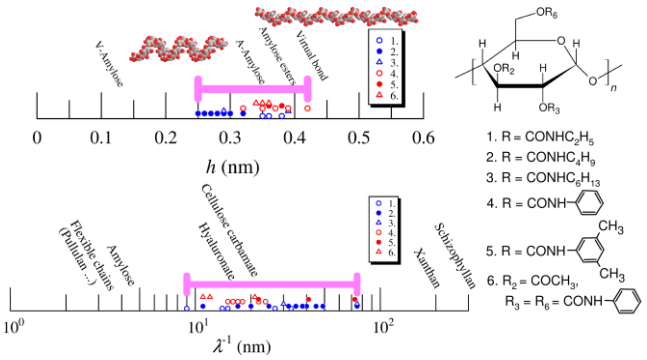
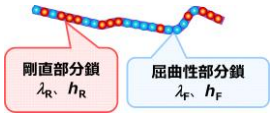



図 1　アミロースカルバメート誘導体の分子形態

他方、剛直性は 9 nm から 75 nm の範囲で変化する。それぞれの誘導体について剛直性が変化するのは、カルバメートの C=O 基と NH 基間の水素結合率のみで説明できる場合（図 1 の 1,2）そして、溶媒分子が水素結合することに伴う、高分子の内部回転制限の寄与が大きい場合（4,5）に大別される [4,5]。前者に該当する図 1 の 1-3 は THF 中で分子内水素結合によって安定化された剛直ならせん構造を形成するが、$h$ の値はアルキル鎖長に強く依存する（0.26 nm から 0.36 nm まで）。これは一部の側鎖基とアミロースのらせん構造のパッキングが重要となるためである。これらの分子内水素結合率 $F_R$ は主に溶媒の水素結合率の低下と共に下がり、その変化は隣り合う繰り返し単位が水素結合され、剛直な部分と屈曲性の高い部分からなる二状態モデル（図 2 に模式図を示す）で説明できる。




$$h = F_R h_R + (1 - F_R) h_F$$

$$\lambda h = F_R \lambda_R h_R + (1 - F_R) \lambda_F h_F$$

図 2　二状態モデルの模式図とパラメータ

高分子鎖の剛直性を決定する $F_R$ は溶媒分子の極性が高くなると共に小さくなるが、図 1 の 1 と 2 の分子形態を極性が同じはずのキラル溶剤（乳酸エチル）中で決めるとその剛直性が 2 倍近く変化する系も観察された。D-乳酸エチル中の $F_R$ が 1,2 共に 0.45 程度である

のに対し、L-乳酸エチル中での $F_R$ が 6-18 ポイント小さくなることに対応する。この違いは高分子によるキラル分子の認識とみなすこともできるが、一般にアミロースアルキルカルバメート誘導体の光学分割能は悪いとされており、直接の相関は不明である。

高分子に水素結合するような溶媒を用いた場合、置換基が嵩高くなると、溶媒分子のサイズの増加に伴い主鎖は引き伸ばされる（図 3）。ただし、図 1 の 4 のらせん構造が溶媒によって大きく変化するのに対し、光学分割カラムの担体として用いられている 5 の $h$ は溶媒にあまり依らず、らせん構造の揺らぎが小さいことを示唆している。らせん構造が変化しやすい誘導体では低分子のキラリティを認識すべき高分子鎖上の極性基周りの隙間の形状が変化しやすく、認識能が高くならないとみなせる。図 1 の 2, 4 には複数のシータ溶媒が見つかっており、1-3 の高濃度溶液は液晶相を形成するのに対し、5 のシータ溶媒は見つかっておらず、また良溶媒中でも高濃度溶液はゲル化する場合が多く液晶相の分離には至っていない。1-4 には溶液中でらせん構造の揺らぎが残っており、それが高い溶解性を担保していることを示唆している。

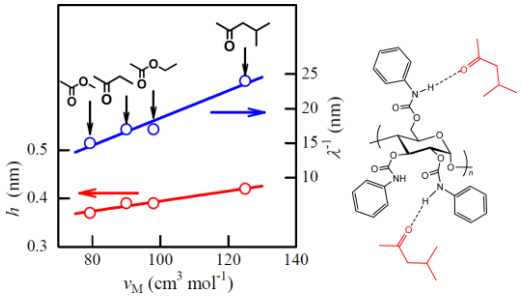



図 3 溶媒の分子サイズ($v_M$: モル体積)と分子形態

## 3. 環状鎖への展開とその特徴

多糖のカルバメート化に伴い、主鎖の切断はほとんど起こらない。すなわち、線状鎖以外の多糖を原料に用いた場合、その主鎖構造を保ったまま誘導体が得られる。最近我々は環状アミロースを原料として図 1 の 2,4 の誘導体（重合度 30-300）を合成した [6]。報告例の極めて少ない剛直な環状鎖が得られたことは原子間力顕微鏡像からも確認された。理論的には環状鎖の平均二乗回転半径は剛直極限で線状鎖の 0.3 倍、ガウス鎖で 0.5 倍となる。比較的屈曲性が高くなる（$\lambda^{-1}$ < 20 nm）側鎖と溶剤の組み合わせでは得られた散乱データは線状鎖のみみず鎖パラメータでほぼ定量的に説明できた。これに対し、線状鎖が高い剛直性を持つ場合には必ずしも線状鎖と同じ分子パラメータで説明することはできない。例えば図 4 に示すように図 1 の 4 の環状鎖をメチルイソブチルケトン（MIBK）に溶かした場合、得られる剛直性パラメータは直鎖の半分程度になり、また $h$ も 20 %程度小さい値となった。みみず鎖は直線状が最安定状態である弾性ワイヤとして定義されるが、鎖の局所形態とエネルギーの関係が、実際にはみみず鎖とは異なっていることを示している。分子鎖形態の分子量依存性を含めた検討はそれぞれの分子量での散乱関数データとシミュレーション結果と比較する方法で解析を進めており、これまで研究したすべての系で剛直性の高い環状鎖では線状鎖とのずれが顕著になることがわかりつつある。

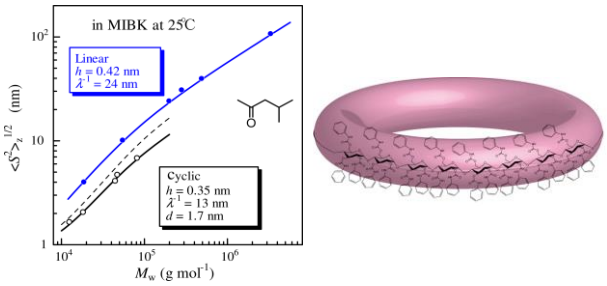



図 4　環状鎖の分子形態が線状鎖からの予測と異なる例。破線が線状鎖からの予測値

## 4. おわりに

一部のアミロース誘導体の分子形態が二状態モデルで表されること、溶媒分子との相互作用に伴うらせん構造の変化、そして環状鎖と線状鎖で高分子の局所的な形態（らせん構造、剛直性）に違いがみられるということは、どれもこれらの高分子のらせん構造は溶液中で図 1 に示したような均一なものではなく、伸縮方向にもかなり揺らいでいることを示唆している。冒頭に述べた多糖カルバメート誘導体の高い溶解性はこの揺らぎが重要であると考えられる。

アミロース誘導体に限らず側鎖間や溶媒との相互作用を巧みに制御することによって高分子の分子形態をある程度は設計することが可能になってきている。これに対し、溶液の特性として最も重要である溶解性を高分子の化学構造のみから予言することは未だに困難である。今回紹介したアミロースカルバメート誘導体の光学分割能は高分子と低分子のわずかな相互作用の違いを検出する手段ともいえるが、溶液中の分子形態と光学分割能との相関からこの低分子との相互作用に対する重要な知見が得られると期待している。

文　　献


1）“高分子の構造と物性”, 松下裕秀ら 講談社 (2013).
2) Burchard, W. In *Soft Matter Characterization*; Borsali, R., Pecora, R., Eds.; Springer: 2008, p 463.
3) 岡本佳男, *高分子*, **64**, 217 (2015).
4) “光散乱法の基礎と応用”, 柴山充弘ら 講談社 (2014).
5) 寺尾憲, *熱測定*, **42**, 69-75 (2015).
6) 寺尾憲ら, *高分子論文集*, **73**, 505-513 (2016).

## Digest for English Readers

# Solution Properties of Helical Polysaccharide Derivatives

Ken TERAO
Ph.D.
Affiliation: Osaka University
Job Title: Associate Professor
E-mail: kterao@chem.sci.osaka-u.ac.jp
URL: http://osku.jp/k072

Abstract: Polysaccharide carbamate derivatives, which are well known as chiral stationary phases, are generally well soluble in organic solvents even though they have a relatively stiff main chain. We determined the helix pitch per residue value as well as the chain stiffness for six amylose carbamate derivatives of in total 31 systems and found that both parameters vary in a certain range. Furthermore, we were able to obtain rigid and semiflexible cyclic polymers in terms of the carbanilation of flexible cyclic amylose. These cyclic derivatives may have appreciably different local conformation, indicating that the helical structure of amylosic chains should fluctuate in solution at room temperature. The high solubility of polysaccharide derivatives may be reason allowing these conformational features.

Keywords: Amylose Carbamates / Wormlike Chains / Chain Stiffness / Helical Structure / Hydrogen Bonds / Two State Model / Cyclic Chains