



Title	アミロース誘導体の高い剛直性を利用した剛直な環状高分子の創製と溶液中における分子形態と分子間相互作用
Author(s)	寺尾, 憲; 領木, 研之
Citation	高分子論文集. 2016, 73(6), p. 505-513
Version Type	AM
URL	https://hdl.handle.net/11094/77678
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

[総合論文]

アミロース誘導体の高い剛直性を利用した剛直な環状高分子の創製と溶液中における分子形態と分子間相互作用

寺尾 憲*1, 領木 研之*1

*1 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)

Running Title: 剛直な環状アミロース誘導体の分子形態と分子間相互作用

要旨

アミロースカルバメート誘導体は、隣接した繰り返し単位の置換基間の分子内水素結合、そして置換基の嵩高さ、さらには水素結合した溶媒分子によって、様々ならせん構造や剛直性を発現する。これらのうち、特に後者の剛直性は、ジメチルスルホキシド中のアミロースの2倍から20倍の範囲にわたる。我々は最近、溶液中で比較的屈曲性の高い鎖として振る舞う環状アミロースを原料として様々な剛直性を持つ環状鎖が合成可能であることを提案した。本報では、アミロースカルバメート誘導体の剛直性の起源、そして剛直な環状アミロースカルバメート誘導体の溶液中での分子形態や分子間相互作用について報告する。剛直環状鎖の分子形態や分子間相互作用には線状鎖のみからは予想できない特徴がみられた。

1 はじめに

環状高分子と線状高分子の違いは両末端が共有結合しているかどうかにかかわらず、溶液中における環状高分子の特性は線状鎖と大きく異なる場合がある。例えば、高分子間の排除体積効果が消失するシータ温度は星形鎖^{1,2)}や楕形鎖^{3,4)}などの分岐構造を含んでいても線状鎖との差が非常に小さいのに対し、環状鎖の場合、高分子間の位相幾何学（トポロジー）的な相互作用が顕著に現れることが、実験的^{5,6)}にも理論的⁷⁻¹⁰⁾にも示されている。このような相互作用の違いは高分子の結晶化挙動や両親媒性環状高分子の集合挙動に顕著な違いとして観察されることも最近報告されている¹¹⁻¹⁵⁾。さらには、原核生物が遺伝情報の保存に環状の DNA を選択したこと¹⁶⁾からも環状高分子の分子形態や分子間相互作用は興味深い研究分野である。

このような環状高分子の溶液中における挙動は、制御重合により得られた線状高分子の両末端をカップリング法により結合した合成環状高分子、そして環状 DNA¹⁷⁻²⁰⁾について主に調べられてきた。後者は二重らせん構造により環状化の際に生じるねじれに伴う超らせん構造をとる¹⁶⁾ため環状鎖のモデル分子としては必ずしも適切ではない。また前者の手法は末端のカップリングの際に両末端の接触確率がある一定以上でないと反応が進行しないため、屈曲性高分子に限られる。このため、線状鎖の溶液研究が様々な局所形態（剛直性）のものについて網羅的に調べられている^{21,22)}のに対し、環状鎖の物性研究は前述の環状 DNA の他にはポリスチレン²³⁻²⁷⁾、ポリジメチルシロキサン²⁸⁾、そしてアミロース²⁹⁻³¹⁾などの屈曲性高分子以外にはほとんどみられない。比較的最近の研究より、屈曲性環状高分子に適切な高分子鎖をグラフトしたものがチューブなどの高次の構造体を形成すること³²⁾、さらには必ずしも高分子とはいえないが環状のペプチド類の両末端がつながっていることによるコンホメーション制限によって線状のペプチドとは大きく異なる生理活性を示し、創薬のターゲットの一つとなっていること³³⁾が報告されている。これらの現象や環状高分子の機能性を明らかにするためには、様々な剛直性をもつ環状鎖を合成し、その溶液中における分子形態や分子間相互作用について調査することが重要であると考えられる。

近年我々は、酵素合成アミロースから調製されるアミロースカルバメート誘導体類の溶液中における分子形態を詳細に調査し³⁴⁻⁴¹⁾、その置換基と溶媒に依存して剛直性とらせん構造が著しく変化すること、そして、一部の溶媒系はシータ溶媒として振る舞うことを報告した。さらに、酵素合成法により得られる環状アミロース^{31,42)}を原料とすることによって、20 量体から 300 量体に及ぶ環状アミロースカルバメート誘導体を調製できることを見出した⁴³⁾。したがって、環状アミロース誘導体は様々な剛直性をもつ環状高分子のモデルとして適していると考えられる。本報では、後に環状鎖の研究へ発展させた二種類の線状アミロースカルバメート誘導体の溶液中における局所らせん構造と剛直性についてまとめると共に、図 1 に化学構造を示す環状アミロ

ーストリス（フェニルカルバメート）（cATPC）^{43,44}と環状アミローストリス（*n*-ブチルカルバメート）（cATBC）⁴⁵の分子形態及び分子間相互作用についての最近の研究結果について報告する。

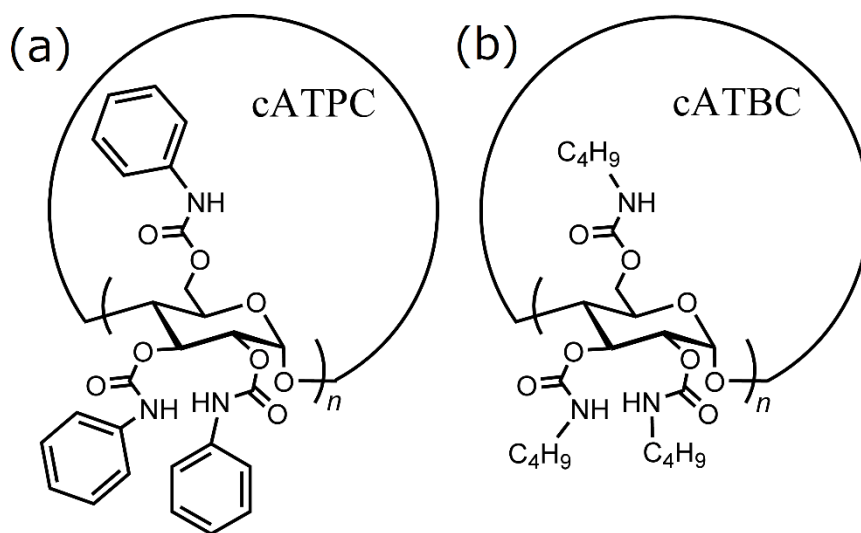


Figure 1. Chemical structures of (a) cyclic amylose tris(phenylcarbamate) (cATPC) and (b) cyclic amylose tris(*n*-butylcarbamate) (cATBC).

2 線状アミロース誘導体の分子形態

溶液中のアミロースが剛直性パラメータである Kuhn の統計セグメント長 $\lambda^1 = 4$ nm 程度の比較的屈曲性の高い鎖として溶液中で振る舞う^{46,47})のに対し、アミローストリス（フェニルカルバメート）（ATPC）が剛直な鎖として振る舞うことは古くから知られていた^{48,49})。この高分子の溶液中での円二色性は主鎖のグルコシド結合のみが異なるセルローストリス（フェニルカルバメート）（CTPC）と比べて顕著であったことから、分子内水素結合で安定化されらせん構造を取っていることが予想されており⁵⁰)、最近希薄溶液の赤外吸収からも確認された⁵¹)。ATPC のみみず鎖パラメータについてはいくつかのグループから報告されていたが^{49,52-54})、比較的値のバラつきが大きかった。この原因として排除体積効果を精密に考慮できる準二定数理論^{22,55,56})を利用した解析法が確立する前の研究がほとんどであったことが挙げられる。さらには、他の多くの高分子については化学構造や結晶構造からある程度決めることのできる経路長とモル質量の比例係数（単位経路長あたりのモル質量 M_L ）が、アミロースカルバメート誘導体の場合、主鎖軸方向に伸び縮みしやすいらせん構造をとるため、溶液中での M_L を予測困難であったことも一因であったと推察される。実際にアミロース及びそのエステル誘導体の結晶構造からは、らせん構造を反映する繰り返し単位当たりのらせんのピッチ（あるいは繰り返し単位当たりの経路長） h について 0.1 nm から 0.4 nm までの値が報告されており⁵⁷⁻⁶³)、これらから結晶構造の報告の無いアミロースカ

ルバメート誘導体の溶液中の値を推定することは不可能である。

溶液中における M_L を正確に決めるためには分子量既知の試料について小角 X 線散乱測定を行うことが有効である。著者らがアミロースカルバメート誘導体の研究に着手した 2005 年当時、SPring-8 にて入射光強度の時間変化が極めて小さくなる Top-up 運転が一年を通して行われるようになり、高分子希薄溶液についても静的光散乱に匹敵する高品質な散乱データが得られるようになった⁶⁴⁾。我々はアミロースカルバメート誘導体について、従来の光散乱法、粘度法に並行して放射光小角 X 線散乱測定を用いて溶液データを収集すると共に、半屈曲性高分子についてすでに確立されていたみみず鎖モデル⁶⁵⁾と準二定数理論²²⁾を組み合わせることで解析することにより、アミロース誘導体の局所分子形態を反映する M_L と λ^{-1} の両方を精密に決定した³⁴⁾。前者の M_L からはアミロース誘導体の局所らせん構造を反映する h が直接計算できるため、これらの二つの分子パラメータから置換基や溶媒変化に伴うらせん構造の変化、そして局所構造の揺らぎの大きさと相関がある剛直性の双方が決定されたことになる。我々のグループではすでに原著論文として報告したもので、6 種の誘導体について異なる溶媒中で希薄溶液の研究を行い、計 31 種の系について分子形態を決定した。これらを総括してわかったアミロースカルバメート誘導体の分子形態の決定要素については既報^{66,67)}をご参照頂きたい。ここでは環状鎖へ研究を展開した、ATPC とアミローストリス (n -ブチルカルバメート) (ATBC) の分子形態およびその溶媒変化について述べるにとどめる。

2-1. 線状アミローストリス (n -ブチルカルバメート) (ATBC)^{36,37,39)}

ATBC は、岡本ら⁶⁸⁾のアミロースシクロヘキシルカルバメート誘導体の合成法に倣い、アミロースを予めジメチルアセトアミドの塩化リチウム溶液に溶解させ、ピリジンと過剰量の n -ブチルイソシアナートを添加することにより合成した。原料となる酵素合成アミロースの重合度が 6000 を超えるものを除いて、主鎖の切断に伴う分子量が目立った低下はみられなかった³⁶⁾。分別沈殿法によりさらに精製して得られた試料はメタノールからヘキサノールまでのアルコール、テトラヒドロフラン (THF) やジオキサンなどの環状エーテル、エーテルアルコールそして乳酸エチルなどに可溶であった。剛直性パラメータ λ^{-1} は主に溶媒の極性の低下と共に著しく増大し、メタノール中で $\lambda^{-1} = 11 \text{ nm}$ であったのに対し THF 中では $\lambda^{-1} = 75 \text{ nm}$ まで増加した。また、これに伴ってらせん構造を反映する h は 0.32 nm から 0.26 nm まで緩やかに減少した。溶液の赤外吸収スペクトル (アミド I バンド) の波形分離より、剛直性の増加と共に ATBC のカルボニル基の分子内水素結合率 f_{hyd} が増加することが分かった (図 2)。すなわち、THF 中で ATBC は分子内水素結合により安定化されたらせん構造を形成している。ただし、この分子内水素結合は ATBC の分子量や温度、そして微量の水の混入には非常に鈍感であることから、水素結合の協同性の強いポリペプチドの α らせんとは異なり

^{69,70)}、溶媒の極性の増加に伴う水素結合の切断はランダムに起こると考えられる。そこで、 h と λ^{-1} 、そして f_{hyd} の溶媒変化を、高分子の隣り合う 2 つのモノマーが水素結合している剛直セグメントと水素結合していない屈曲性セグメントがランダムに配列した二状態モデル ⁷¹⁾ (図 3) で解析した。前者の剛直セグメントの h と λ をそれぞれ h_R と λ_R 、後者の屈曲性セグメントについてそれぞれ h_F 、 λ_F とすると、二状態モデルにおける平均の h と λ は次式で与えられる。

$$h = f h_R + (1 - f) h_F \quad (1)$$

$$\lambda h = f \lambda_R h_R + (1 - f) \lambda_F h_F \quad (2)$$

$$f \propto f_{\text{hyd}} \quad (3)$$

式(1)(2)に対応する図 2 の二つのプロットが直線に従うことから、このモデルが ATBC の分子形態の溶媒変化を矛盾なく説明できる、すなわち高分子内の水素結合数が分子形態を決定づけることが明らかとなった。ただし、同じ極性を持つ D-乳酸エチル中と L-乳酸エチル中の剛直性が 1.5 倍強異なった。すなわち、厳密には分子内水素結合は必ずしも溶媒の極性のみによって決まるのではなく、溶媒分子の形状が影響している。同様の結果は、より小さな置換基をもつアミローストリス (エチルカルバメート)

(ATEC) についても得られている ⁴¹⁾。ただし、水素結合率が高くなる低極性溶媒中での剛直らせん構造は置換基によってかなり異なり、THF 中での ATBC の h が 0.26 nm であるのに対し、ATEC のそれは 0.36 nm であった。したがって、主鎖のらせん空孔付近での置換基のパッキングあるいは排除体積が剛直らせん構造にも影響する。これらの他、1-プロパノールや 2-プロパノール中では高温溶解型 (UCST 型) の相分離挙動が観測され、実際に第二ビリアル係数 A_2 が 0 になるシータ温度の存在が確認された。このことは、後に述べる環状高分子間の分子間相互作用の研究に ATBC が適していることを示している。

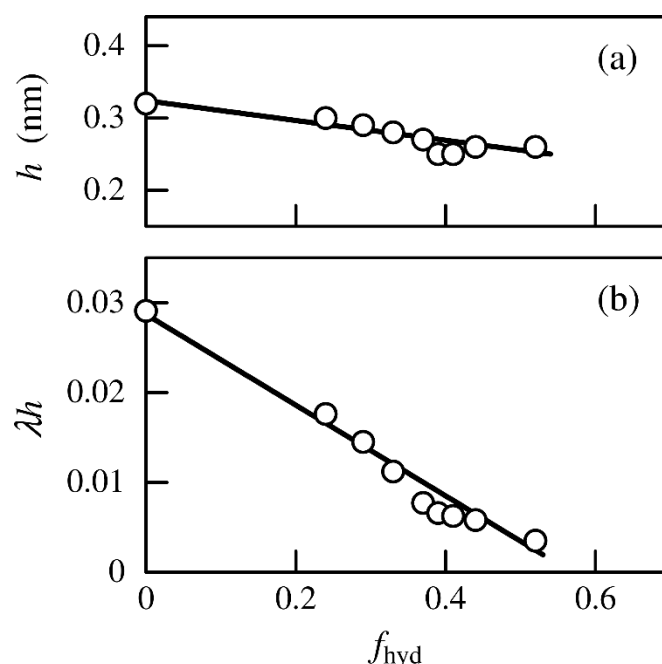


Figure 2. Plots of (a) h vs f_{hyd} and (b) λh vs f_{hyd} for amylose tris(*n*-butylcarbamate) (ATBC) in various solvents^{36,37}.

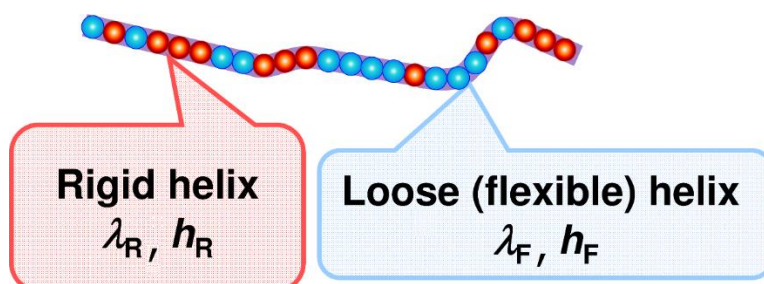


Figure 3. Schematic representation of the two state model.

2-2. 線状アミローストリス（フェニルカルバメート）（ATPC）^{34,35)}

ATPC はジオキサン、THF、エーテルアルコールの他、ケトンやエステルにも溶解する。ただし、決定されたみみず鎖パラメータより前述の二状態モデルは成立しない、すなわち ATPC の分子形態の溶媒変化は ATPC 分子内の水素結合の違いのみでは説明できないことが分かった。 h の値は 1,4-ジオキサンや 2-エトキシエタノール中に比べ、溶媒分子内にカルボニル基をもつケトンやエステル中の方が大きく、図 4 に示すようにケトン、エステル中では溶媒分子のサイズの指標として用いた溶媒のモル体積 v_M の増加と共に h と λ^{-1} 共に直線的に増加することがわかる。ATPC のフェニル基はブチル基と比べてかなり嵩高く、主鎖近くの NH 基の周りの空間が狭い。この NH 基に水素結合した溶媒分子が ATPC 鎖の内部回転を制限したためこのような変化が生じたと推察された。調査した溶媒の中で最も v_M の大きい 4-メチル-2-ペンタノン（MIBK）中

では 58℃以上に温度を上げると A_2 が負となり、また λ^1 も 24 nm から 16 nm に下がった。高温では溶媒分子との水素結合率が下がり、ATPC 鎖の内部回転制限が弱くなったこと、これに伴って高分子間の引力的相互作用が強くなったことに対応する。実際に、さらに高い温度では低温溶解型 (LCST 型) の相分離挙動を示す。温度上昇に伴うシータ状態の発現は、MIBK の他に、酢酸メチルや酢酸エチルを溶媒とした場合にも観察された。その後の研究より、より嵩高い置換基を持ち、市販のキラル分離カラムに利用される ⁷²⁾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) はさらに顕著にケトン、エステル分子サイズの増加に伴って剛直化することが分かっている ³⁸⁾。

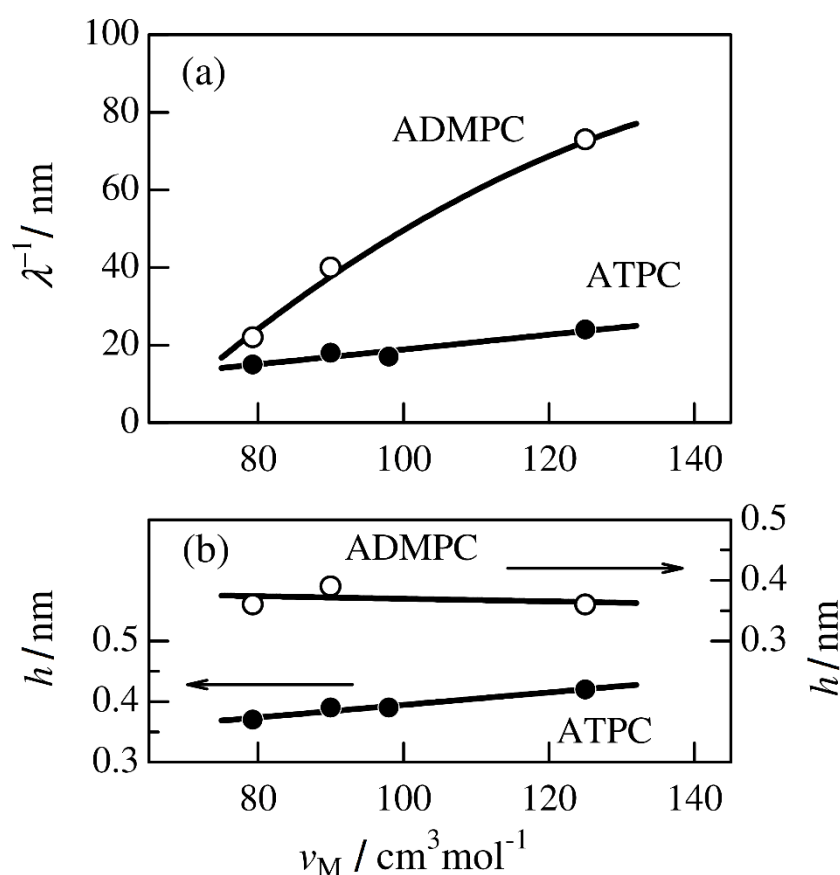


Figure 4. Dependencies of (a) λ^{-1} and (b) h on the molar volume of the solvent (v_M) for amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) (ADMPC, open circles) and amylose tris(phenylcarbamate) (ATPC, filled circles) in ketones and esters^{35,38)}.

3 環状アミロース誘導体の分子形態と分子間相互作用

我々の研究室では共同研究先である大阪府立大学の北村進一教授らによって合成された環状アミロースを原料として、線状鎖よりも幾分低温の条件でカルバメート化を行い、定量的に置換反応が起こることを確認し、主鎖重合度で約 30 から 300 にわ

たる cATBC 及び cATPC 試料を調製した。これらの試料の調製及び特性決定については既報をご覧いただきたい^{43,45)}。ここではまず分子形態が主に分子内水素結合によって特徴づけられる cATBC について述べたのち、溶媒分子との水素結合が重要な影響を与える cATPC の分子形態についてまとめ、最後に環状高分子間の相互作用について説明する。現在、誘導体調製及び精製時の主鎖の切断に伴う線状鎖の混入について直接的に調べる有効な手段は見出せていないが、先に述べたように誘導体化に伴う主鎖の切断は非常に長い線状鎖にのみに限られていることから、合成時のずり流動に伴う主鎖の伸長が起こりにくいと考えられる比較的短い環状鎖については主鎖の切断は非常に少ないことが予想される。最近新規に合成した環状の ADMPC (cADMPC) の原子間力顕微鏡像に、観察した範囲で線状鎖が確認できなかったこと、そして線状 ADMPC が常温では溶解しない THF 中で、cADMPC は完全に溶解し、希薄溶液の小角 X 線散乱測定からも会合体由来の散乱が検出されなかったことから、線状鎖の混入は極めて少ないと推察している。

3-1. 環状アミローストリス (*n*-ブチルカルバメート) (cATBC) の分子形態⁴⁵⁾

図 5 に重量平均モル質量 M_w の異なる cATBC2 試料の THF、2-プロパノール、そしてメタノール中における赤外吸収スペクトルを示す。なお、試料名の〇〇K は M_w の大まかな値に対応する。分子内水素結合を反映するアミド I 領域の吸収は線状鎖と環状鎖でほとんど変わらず、また環状鎖の分子量にもほとんどよらないため、線状鎖と環状鎖でほとんど同じ分子内水素結合状態を保っていることがわかる。さらに図 6 に示す回転半径の M_w 依存性も環状みみず鎖の回転半径に対する山川—島田⁷³⁾の式

$$\begin{aligned} \langle S^2 \rangle_0 &= \frac{L^2}{4\pi^2} \left[\begin{aligned} &1 - 0.1140 \lambda L - 0.0055258 (\lambda L)^2 \\ &+ 0.0022471 (\lambda L)^3 - 0.00013155 (\lambda L)^4 \end{aligned} \right] \quad \text{for } \lambda L \leq 6 \\ &= \frac{L}{12\lambda} \left\{ 1 - \frac{7}{6\lambda L} - 0.025 \exp[-0.01(\lambda L)^2] \right\} \quad \text{for } \lambda L \geq 6 \end{aligned} \quad (4)$$

に線状鎖と矛盾のない分子パラメータを代入して計算される理論値によってよく再現できることがわかる。式中、経路長 L は cATBC の M_L と M_w から計算される。このことから、剛直な環状鎖が得られたことがわかるが、環状鎖の分子量範囲が線状鎖に比べて比較的低いところにとどまっていることから、環状鎖の剛直性の決定精度は剛直性の増加と共に低下する。 $\lambda^{-1} > 30 \text{ nm}$ の剛直性をもつ系については、測定分子量範囲での環状みみず鎖の理論値が剛直極限に近く、回転半径から λ^{-1} を決定することは困難であった。当時、散乱関数に対する環状みみず鎖の適切な理論が存在しなかったため解析を見送っていたが、ごく最近、環状みみず鎖の散乱関数が計算できる井田ら

^{9,74)}のシミュレーションプログラムを用いて散乱関数の解析を行っており、鎖の剛直性が非常に高くなると環状鎖と線状鎖の剛直性の違いが顕著になることがわかり始めている。この違いは分子内水素結合がランダムに切断された鎖をみみず鎖で解析したはずみの現れかもしれない、今後様々な誘導体を用いた調査が必要である。

他方、剛直な環状鎖の散乱関数 $P(q)$ は

$$P(q) = \int_0^{\pi/2} \left[4J_0 \left(\frac{Lq \sin \xi}{2\pi} \right) J_1 \left(\frac{dq}{2} \right) / dq \right]^2 \sin \xi d\xi \quad (5)$$

より計算される^{75,76)}。式中 q は散乱ベクトルの絶対値、 d は環状鎖の太さ（直径）、 J_n は第 1 種ベッセル関数である。比較的分子量の低い試料の散乱関数は図 7 に示すように、線状に近い h をもつ剛直な環状鎖で再現できることから、局所らせん構造は線状鎖に近いと考えられる。また、cATBC の THF 濃厚溶液からは、強い複屈折が観測され、環状高分子がリオトロピック液晶性を示すことが示された。ただし、cATBC の液晶相の発現濃度は ATBC⁷⁷⁾のそれと比較してかなり高く、試料によってはゲル化のみしか観察されなかったため、環状高分子のリオトロピック液晶の研究にはさらに適切な誘導体と溶媒の組み合わせを探索する必要がある。

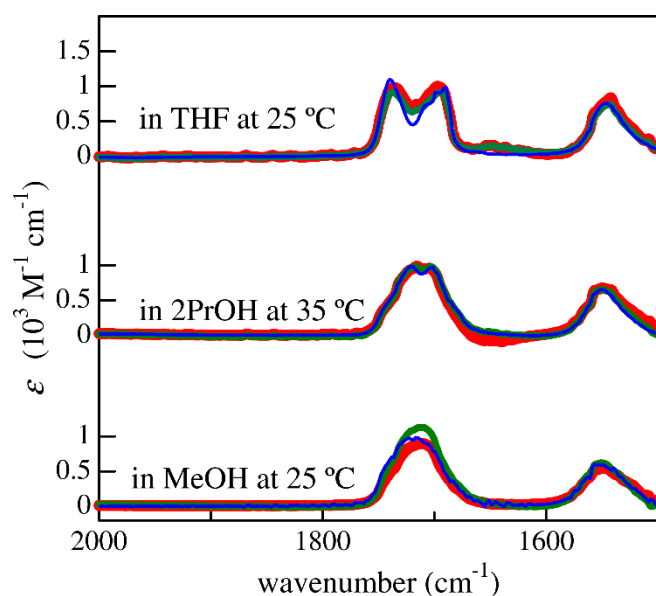


Figure 5. IR spectra in tetrahydrofuran (THF) at 25 °C, in 2-propanol (2PrOH) at 35 °C, and in methanol (MeOH) at 25 °C for cATBC16K (red, $M_w = 1.60 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) and cATBC19K (green, $M_w = 1.88 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$) along with those for linear ATBC (blue)⁴⁵⁾.

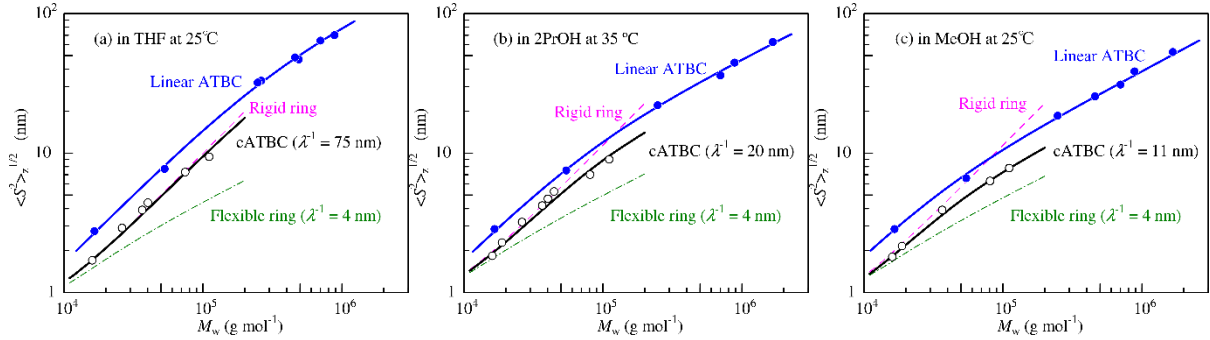


Figure 6. Double logarithmic plots of z -average radius of gyration $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ vs weight-average molar mass M_w for cATBC (open circles) and linear ATBC (filled circles) in THF at 25 °C (a), in 2PrOH at 35 °C (b), and in MeOH at 25 °C (c). Solid black curves, theoretical values for cylindrical wormlike ring. Dashed (magenta) and dot-dashed (green) lines, theoretical values for rigid ($\lambda^{-1} = \infty$) and rather flexible ($\lambda^{-1} = 4$ nm) cyclic wormlike cylinders⁴⁵.

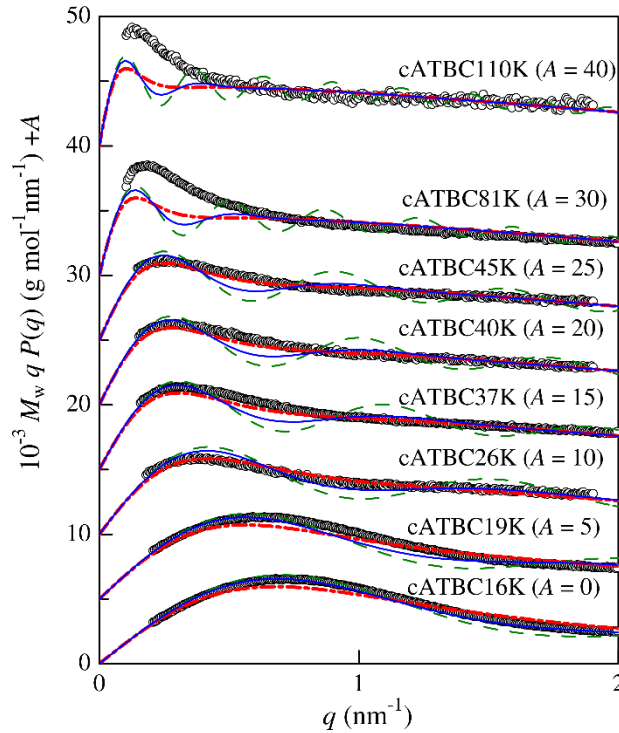


Figure 7. Reduced Holtzer plots for indicated cATBC samples in 2PrOH at 35 °C. Sample codes indicate M_w . Dashed (green), solid (blue), and dot-dashed (red) curves, theoretical values for cylindrical rigid rings calculated with $M_w/M_n = 1, 1.05, \text{ and } 1.2$, respectively, where M_n denotes the number-average molar mass. The ordinate values are shifted by A for clarity⁴⁵.

3-2. 環状アミローストリス（フェニルカルバメート）（cATPC）の分子形態^{43,44}

前節で述べた cATBC と同様に cATPC の溶液データを解析した。溶媒分子との水素結合が重要ではないジオキサン及び 2-エトキシエタノール中での回転半径は線状鎖に近いパラメータ（それぞれ $\lambda^1 = 22 \text{ nm}$ 、 $\lambda^1 = 16 \text{ nm}$ ）でほぼ定量的に再現される。また、ジオキサン中における円二色性も線状鎖と環状鎖でほとんど違いはみられず、局所構造には顕著な違いは無いといえる。

これに対し、図 8 に示すようにケトンやエステル中での回転半径は線状鎖のみみず鎖パラメータより計算される値より小さく、またそのずれは溶媒分子のサイズが大きくなるとより顕著になることが分かった。このことは図 9 に示すケトン、エステル中で決定した h と λ^1 を v_M に対してプロットした図からもわかる。線状の ATPC では高分子に水素結合した溶媒分子が高分子を伸長そして剛直化させているのに対し、環状鎖ではその変化がほとんどみられない。溶液中での ATPC 鎖中では比較的直線的な部分と曲がっている部分が刻一刻と変化していることが推察されるが、溶媒分子が高分子に水素結合することに伴う高分子鎖の伸長は主に鎖が直線に近い部分で起きているようである。言い換えれば高分子の局所的な曲率によって低分子の認識能が変化することを予想させる。ATPC よりもさらに嵩高い置換基を持つアミローストリス（3,5-ジメチルフェニルカルバメート）は高いキラル認識能が知られているが、このキラル認識能に、高分子の局所的な曲率、すなわち環状鎖と線状鎖の違いが重要な影響を与える可能性を示唆する。いずれにせよ、十分に高分子量の環状鎖は屈曲性鎖として振る舞うので線状鎖の局所コンホメーションに近づくはずであり、その分子形態は線状鎖のみみず鎖パラメータで記述されるべきである。このクロスオーバー領域は現状では実験的に観測できていないが、より高分子量の環状鎖について研究を進めるか、原子間力顕微鏡による一本鎖のフォースカーブ測定^{78,79}により検出することができるかもしれない。

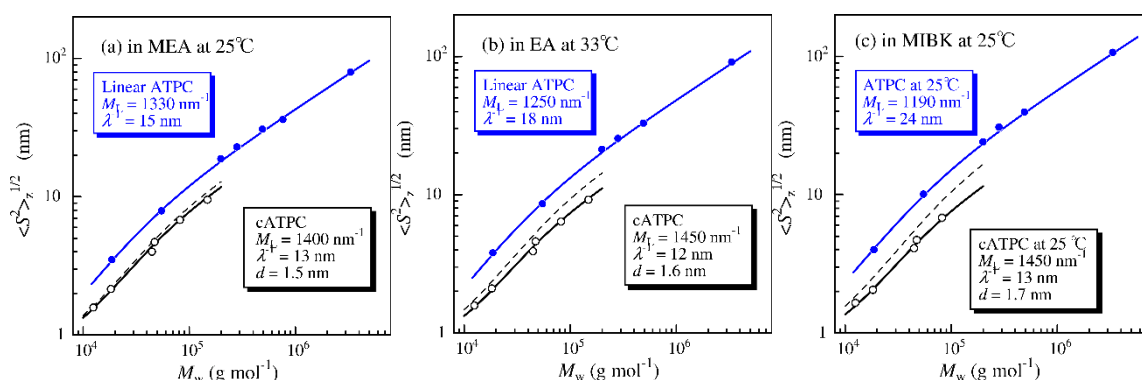


Figure 8. Molar mass dependence of $\langle S^2 \rangle_z^{1/2}$ for cATPC (open circles) and linear ATPC (filled circles) in methyl acetate (MEA) at 25 °C (a), in ethyl acetate (EA) at 33 °C (b), and in MIBK at 25 °C (c). Solid black and blue curves indicate theoretical curves for cylindrical wormlike

ring and linear chains, respectively, calculated with the parameters listed in each figure. Dashed lines are theoretical values for the wormlike ring with the parameters for linear ATPC.

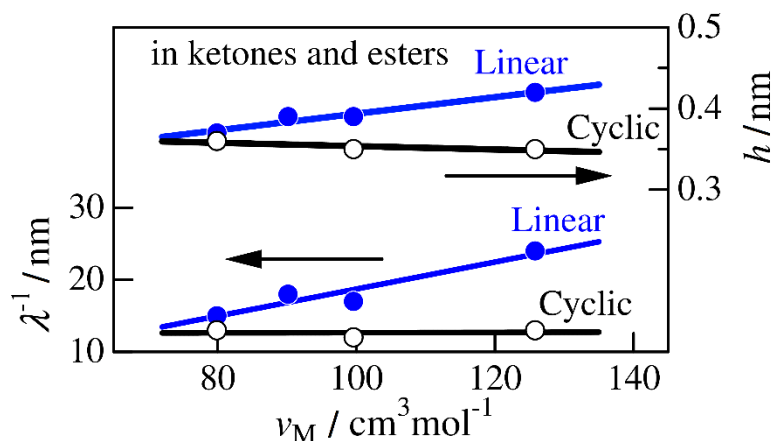


Figure 9. Dependences of h and λ^{-1} on v_M for cATPC (open circles) and ATPC in ketones and esters (filled circles).

3-3. 環状高分子の溶液中における分子間相互作用^{44,45)}

冒頭でも述べたように環状高分子鎖間の分子間相互作用は線状鎖とは大きく異なり、2つの完全に離れた環状鎖は、溶液中で接近しても決して図10に示すような配置はとらないため、それに伴う追加の排除体積が生じる。これを A_2 への位相幾何学的な相互作用の寄与と呼ぶ。良溶媒中では、同じモル質量の線状鎖と環状鎖間の A_2 の違いは、この位相幾何学的相互作用の他に、線状鎖と環状鎖の広がりの違いが影響するため議論が複雑になる。線状鎖の A_2 が消失するシータ状態では、二体のセグメント間相互作用が消失し、位相幾何学的相互作用の寄与のみが A_2 として現れるため、その実験的な検出が容易になる。実際、屈曲性環状鎖である環状ポリスチレンの A_2 が線状鎖のシータ溶媒中（線状鎖の $A_2 = 0$ ）でかなり大きな正の値となることはよく知られた実験事実である^{5,6,80,81)}。

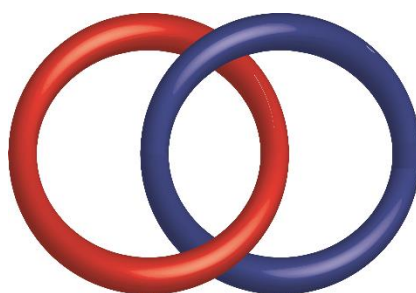


Figure 10. Schematic illustration of an impossible conformation of two rings⁶⁷⁾.

それでは実際にアミロースカルバメート誘導体の実験データをみてみよう。線状鎖と環状鎖の h と λ^{-1} が近い cATBC の 2-プロパノール (2PrOH) 系では、線状 ATBC 鎖のシータ温度³⁷⁾である 35°C で $10^{-4} \text{ mol cm}^3 \text{g}^{-2}$ 程度の正の A_2 が観測され、環状鎖の A_2 が消失する温度はそれよりもさらに 15 °C 以上低かった。井田ら^{9,10,82)}は最近、広い剛直性の範囲にわたって分子間位相幾何学的相互作用の A_2 への寄与を計算し、シータ溶媒中の環状ポリスチレンの A_2 を半定量的に再現できることを報告した。図 11 に示すように、この理論値と我々の決定した cATBC の A_2 はかなり近くなり、cATBC 試料に観測された正の A_2 は主に位相幾何学的相互作用によるものであると結論付けられる。

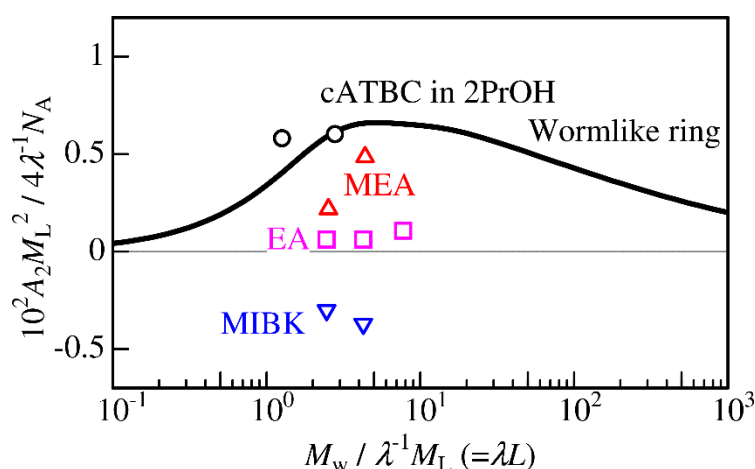


Figure 11. Reduced chain length λL dependence of reduced second virial coefficient ($A_2 M_L^2 / 4 \lambda^{-1} N_A$) for cATBC in 2-propanol (circles), cATPC in MEA (upright triangles), EA (squares), and MIBK (inverted triangles) at the corresponding Θ temperatures. Solid curve are results of a Monte Carlo simulation by Ida et al⁴⁴⁾.

これに対し、線状鎖と環状鎖のみみず鎖パラメータの違いが顕著になる cATPC のケトンやエステル系では対照的な結果が得られた。線状 ATPC については、酢酸メチル、酢酸エチル、MIBK 中で A_2 が消失する温度がみられる³⁵⁾。溶媒の分子サイズが小さく比較的環状鎖のパラメータが線状鎖に近い酢酸メチルの場合、 A_2 が井田らの理論からの予測の半分程度になるのに対し、酢酸エチル中では線状鎖のシータ温度における環状鎖の A_2 がほぼ 0 に近く、cATPC のセグメント間の引力的相互作用が位相幾何学的相互作用と相殺する。さらに大きな MIBK 中では負の A_2 が観測される。

線状鎖のところでも述べたように、ケトンやエステル中での ATPC は典型的な LCST を示す水溶性高分子群と同様に溶媒分子との水素結合が高分子の溶解性を向上させていると考えられるが、この溶媒の水素結合によるコンホメーション変化が起こらない環状鎖では、水素結合した溶媒分子による溶解性の向上もなく、結果として線状鎖

よりも、同じ温度でセグメント間の相互作用がより引力的となったと考えると説明がつく。また MIBK 中での負の A_2 より、環状鎖と線状鎖のセグメント間相互作用の違いは系によっては位相幾何学的相互作用の寄与を凌駕することが明らかにされた。線状高分子と環状高分子で分子間相互作用が顕著に異なるということは、すなわち環状高分子を構成するセグメント間の相互作用に異方性があることを示唆している。この異方性を利用することによって、チューブや多面体構造などのさまざまな集合体の形成を誘起することができるかもしれない。

4 まとめ

本報ではよく知られたアミロースのカルバメート化を利用して、屈曲性の環状アミロース鎖から一段階の反応で様々な剛直性をもつ環状鎖を合成できることを示した。cATBC と cATPC の溶液中の挙動からは、線状鎖の挙動からは予想できなかった、剛直な環状鎖ならではの分子形態や分子間相互作用の違いが見出された。今後、様々な誘導体を研究して、剛直環状鎖の分子形態や分子間相互作用を明らかにしてゆくことにより、線状鎖のみの研究からは理解が困難な鎖の局所曲率が分子認識能へ及ぼす影響を明らかにできるのではないかと考えている。さらには環状化によって生じる溶液中における異方的なセグメント間相互作用を制御することができれば、剛直環状鎖より、様々な形態の集合体の設計につなげることも期待できる。

謝 辞 本研究は大阪府立大学の北村進一教授、大阪大学の則末尚志名誉教授、佐藤尚弘教授、そして数名の研究室の卒業研究生・大学院生と共に行われた。また、一部は JSPS 科研費 23750128 と 25410130 の助成を、放射光小角 X 線散乱測定は JASRI 課題番号 2007A034、2007B1296、2008A1313、2009A1049、2011A1049、2011A1925、2011B1068、KEK-PF 課題番号 2010G080、2011G557 で実施したものである。

文 献

- 1) M. Okumoto, K. Terao, Y. Nakamura, T. Norisuye, A. Teramoto. *Macromolecules*, **30**, 7493-7499 (1997).
- 2) Y. Nishi, Y. Nakamura, T. Norisuye. *Polym. J.*, **41**, 58-62 (2009).
- 3) K. Terao, Y. Takeo, M. Tazaki, Y. Nakamura, T. Norisuye. *Polym. J.*, **31**, 193-198 (1999).
- 4) K. Terao, Y. Nakamura, T. Norisuye. *Macromolecules*, **32**, 711-716 (1999).
- 5) J. Roovers, P. M. Toporowski. *Macromolecules*, **16**, 843-849 (1983).
- 6) J. Roovers. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **23**, 1117-1126 (1985).
- 7) S. F. Edwards. *Proc. Phys. Soc., London*, **91**, 513-519 (1967).
- 8) S. F. Edwards. *J. Phys. A: Gen. Phys.*, **1**, 15-28 (1968).
- 9) 井田大地. *高分子論文集*, **72**, 529-538 (2015).

- 10) D. Ida. *Polym. J.*, **46**, 399-404 (2014).
- 11) T. Yamamoto, Y. Tezuka. *Polym. Chem.*, **2**, 1930-1941 (2011).
- 12) 北原綱樹, 山崎慎一, 木村邦生. *高分子論文集*, **68**, 694-701 (2011).
- 13) 山本拓矢, 手塚育志. *高分子論文集*, **68**, 782-794 (2011).
- 14) T. Yamamoto, Y. Tezuka. *Soft Matter*, **11**, 7458-7468 (2015).
- 15) R. J. Williams, A. P. Dove, R. K. O'Reilly. *Polym. Chem.*, **6**, 2998-3008 (2015).
- 16) A. D. Bates, A. Maxwell, *DNA topology*. Oxford University Press, USA, (2005).
- 17) G. W. Brady, D. B. Fein, H. Lambertson, V. Grassian, D. Foos, C. J. Benham. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Biological Sciences*, **80**, 741-744 (1983).
- 18) J. Langowski, U. Giesen. *Biophys. Chem.*, **34**, 9-18 (1989).
- 19) J. C. Seils, R. Pecora. *Macromolecules*, **25**, 354-362 (1992).
- 20) D. M. Fishman, G. D. Patterson. *Biopolymers*, **38**, 535-552 (1996).
- 21) T. Norisuye. *Prog. Polym. Sci.*, **18**, 543-584 (1993).
- 22) H. Yamakawa, T. Yoshizaki, *Helical wormlike chains in polymer solutions, 2nd ed.*, Springer, (2016).
- 23) M. Ragnetti, D. Geiser, H. Hocker, R. C. Oberthur. *Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys.*, **186**, 1701-1709 (1985).
- 24) P. Lutz, G. B. McKenna, P. Rempp, C. Strazielle. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, **7**, 599-605 (1986).
- 25) G. Hadziioannou, P. M. Cotts, G. Tenbrinke, C. C. Han, P. Lutz, C. Strazielle, P. Rempp, A. J. Kovacs. *Macromolecules*, **20**, 493-497 (1987).
- 26) A. Takano, Y. Ohta, K. Masuoka, K. Matsubara, T. Nakano, A. Hieno, M. Itakura, K. Takahashi, S. Kinugasa, D. Kawaguchi, Y. Takahashi, Y. Matsushita. *Macromolecules*, **45**, 369-373 (2012).
- 27) S. Gooßen, A. R. Brás, W. Pyckhout-Hintzen, A. Wischniewski, D. Richter, M. Rubinstein, J. Roovers, P. J. Lutz, Y. Jeong, T. Chang, D. Vlassopoulos. *Macromolecules*, **48**, 1598-1605 (2015).
- 28) J. S. Higgins, K. Dodgson, J. A. Semlyen. *Polymer*, **20**, 553-558 (1979).
- 29) S. Kitamura, H. Isuda, J. Shimada, T. Takada, T. Takaha, S. Okada, M. Mimura, K. Kajiwara. *Carbohydr. Res.*, **304**, 303-314 (1997).
- 30) J. Shimada, H. Kaneko, T. Takada, S. Kitamura, K. Kajiwara. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2136-2147 (2000).
- 31) Y. Nakata, K. Amitani, T. Norisuye, S. Kitamura. *Biopolymers*, **69**, 508-516 (2003).
- 32) M. Schappacher, A. Deffieux. *Science*, **319**, 1512-1515 (2008).
- 33) 林剛介, 大城幸紀, 菅裕明. *生化学*, **82**, 505-514 (2010).
- 34) K. Terao, T. Fujii, M. Tsuda, S. Kitamura, T. Norisuye. *Polym. J.*, **41**, 201-207 (2009).
- 35) T. Fujii, K. Terao, M. Tsuda, S. Kitamura, T. Norisuye. *Biopolymers*, **91**, 729-736 (2009).
- 36) K. Terao, M. Murashima, Y. Sano, S. Arakawa, S. Kitamura, T. Norisuye. *Macromolecules*, **43**, 1061-

1068 (2010).

37) Y. Sano, K. Terao, S. Arakawa, M. Ohtoh, S. Kitamura, T. Norisuye. *Polymer*, **51**, 4243-4248 (2010).

38) M. Tsuda, K. Terao, Y. Nakamura, Y. Kita, S. Kitamura, T. Sato. *Macromolecules*, **43**, 5779-5784 (2010).

39) S. Arakawa, K. Terao, S. Kitamura, T. Sato. *Polym. Chem.*, **3**, 472-478 (2012).

40) M. Tsuda, K. Terao, S. Kitamura, T. Sato. *Biopolymers*, **97**, 1010-1017 (2012).

41) K. Terao, F. Maeda, K. Oyamada, T. Ochiai, S. Kitamura, T. Sato. *J. Phys. Chem. B*, **116**, 12714-12720 (2012).

42) T. Takaha, M. Yanase, H. Takata, S. Okada, S. M. Smith. *J. Biol. Chem.*, **271**, 2902-2908 (1996).

43) K. Terao, N. Asano, S. Kitamura, T. Sato. *ACS Macro Lett.*, **1**, 1291-1294 (2012).

44) N. Asano, S. Kitamura, K. Terao. *J. Phys. Chem. B*, **117**, 9576-9583 (2013).

45) K. Terao, K. Shigeuchi, K. Oyamada, S. Kitamura, T. Sato. *Macromolecules*, **46**, 5355-5362 (2013).

46) Y. Nakanishi, T. Norisuye, A. Teramoto, S. Kitamura. *Macromolecules*, **26**, 4220-4225 (1993).

47) T. Norisuye. *Polym. J.*, **26**, 1303-1307 (1994).

48) W. Burchard, E. Husemann. *Makromol. Chem.*, **44-6**, 358-387 (1961).

49) W. Burchard. in *Soft matter characterization* (eds Redouane Borsali and Robert Pecora) Ch. 9, 463-603 Springer Netherlands, (2008).

50) H. Bittiger, G. Keilich. *Biopolymers*, **7**, 539-556 (1969).

51) T. Ochiai, K. Terao, Y. Nakamura, C. Yoshikawa, T. Sato. *Polymer*, **53**, 3946-3950 (2012).

52) W. Burchard. *Br. Polym. J.*, **3**, 214-221 (1971).

53) B. Pfannemuller, M. Schmidt, G. Ziegast, K. Matsuo. *Macromolecules*, **17**, 710-716 (1984).

54) Y. Muroga, K. Hayashi, M. Fukunaga, T. Kato, S. Shimizu, K. Kurita. *Biophys. Chem.*, **121**, 96-104 (2006).

55) H. Yamakawa, W. H. Stockmayer. *J. Chem. Phys.*, **57**, 2843-2854 (1972).

56) J. Shimada, H. Yamakawa. *J. Chem. Phys.*, **85**, 591-600 (1986).

57) P. Zugenmaier, H. Steinmeier. *Polymer*, **27**, 1601-1608 (1986).

58) Y. Takahashi, T. Kumano, S. Nishikawa. *Macromolecules*, **37**, 6827-6832 (2004).

59) J. A. Putseys, L. Lamberts, J. A. Delcour. *Journal of Cereal Science*, **51**, 238-247 (2010).

60) M. B. Cardoso, J. L. Putaux, Y. Nishiyama, W. Helbert, M. Hytch, N. P. Silveira, H. Chanzy. *Biomacromolecules*, **8**, 1319-1326 (2007).

61) Y. Nishiyama, K. Mazeau, M. Morin, M. B. Cardoso, H. Chanzy, J. L. Putaux. *Macromolecules*, **43**, 8628-8636 (2010).

62) P. Zugenmaier, U. Vogt. *Makromol. Chem.*, **184**, 1749-1760 (1983).

63) Y. Takahashi, S. Nishikawa. *Macromolecules*, **36**, 8656-8661 (2003).

64) 寺尾憲. *SPring-8 利用者情報*, **15**, 247-251 (2010).

65) O. Kratky, G. Porod. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **68**, 1106-1122 (1949).

- 66) 寺尾憲, 佐藤尚弘. *液晶*, **18**, 108-117 (2014).
- 67) 寺尾憲. *熱測定*, **42**, 69-75 (2015).
- 68) T. Kubota, C. Yamamoto, Y. Okamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 4056-4059 (2000).
- 69) A. Teramoto. *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 667-720 (2001).
- 70) A. Teramoto, H. Fujita. in *Macroconformation of polymers* 65-149 Springer Berlin Heidelberg, (1975).
- 71) S. Chisaka, T. Norisuye. *J. Polym. Sci., Part. B: Polym. Phys.*, **39**, 2071-2080 (2001).
- 72) T. Ikai, Y. Okamoto. *Chem. Rev.*, **109**, 6077-6101 (2009).
- 73) J. Shimada, H. Yamakawa. *Biopolymers*, **27**, 657-673 (1988).
- 74) R. Tsubouchi, D. Ida, T. Yoshizaki, H. Yamakawa. *Macromolecules*, **47**, 1449-1454 (2014).
- 75) G. Oster, D. P. Riley. *Acta Crystallogr.*, **5**, 272-276 (1952).
- 76) K. Huber, W. H. Stockmayer. *Polymer*, **28**, 1987-1989 (1987).
- 77) K. Oyamada, K. Terao, M. Suwa, S. Kitamura, T. Sato. *Macromolecules*, **46**, 4589-4595 (2013).
- 78) M. I. Giannotti, G. J. Vancso. *ChemPhysChem*, **8**, 2290-2307 (2007).
- 79) 中嶋健, 大野直人, 渡辺謙治, 西敏夫. *高分子論文集*, **64**, 441-451 (2007).
- 80) J. X. Huang, J. Shen, C. R. Li, D. Z. Liu. *Makromol. Chem. Macromol. Chem. Phys.*, **192**, 1249-1254 (1991).
- 81) A. Takano, Y. Kushida, Y. Ohta, K. Masuoka, Y. Matsushita. *Polymer*, **50**, 1300-1303 (2009).
- 82) D. Ida, D. Nakatomi, T. Yoshizaki. *Polym. J.*, **42**, 735-744 (2010).

[Comprehensive Papers]

Novel Synthesis of Rigid Cyclic Polymers and Their Molecular Conformation and Intermolecular Interactions in Solution

Ken TERAOKA^{*1} and Akiyuki RYOKI^{*1}

^{*1} Department of Macromolecular Science, Osaka University (1-1 Machikaneyama-cho, Toyonaka, Osaka 560-0043, Japan)

Amylose carbamate derivatives may have various helical structures and chain stiffness in solution depending on their intramolecular hydrogen bonding, bulkiness of side groups, including hydrogen bonding solvent molecules. Indeed, the chain stiffness varies from ca. twice to 20 times larger than for amylose in dimethyl sulfoxide. We recently proposed a novel synthesis of rigid cyclic amylose carbamate derivatives from rather flexible cyclic amylose. In this paper, we report recently obtained characteristics for rigid cyclic amylose derivatives in solution.

KEY WORDS: Ring Polymers / Polysaccharide / Amylose / Wormlike Chains / Small-angle X-ray Scattering