

セルロースカルバメート誘導体の塩素系有機溶媒中での分子形態

Dimensional properties of a cellulose carbamate derivative in a chlorinated organic solvent

領木 研之¹⁾ 岡田 宙大¹⁾ 元川 竜平²⁾ 中村 洋¹⁾
Akiyuki RYOKI Michihiro OKADA Ryuhei MOTOKAWA Yo NAKAMURA

¹⁾京都大学 ²⁾日本原子力研究開発機構

(概要)

キラル認識能を有することが報告されているセルローストリス（シクロヘキシルカルバメート）について、その重クロロホルム中での分子形態を、SANS-J を用いた小角中性子散乱測定により、解析した。重クロロホルム中におけるセルローストリス（シクロヘキシルカルバメート）の主鎖の剛直性は、他のセルロースカルバメート誘導体の溶液中におけるそれと同程度に高いことが分かった。

キーワード：小角散乱，希薄溶液，分子形態，キラル分離，多糖

1. 目的

多糖カルバメート誘導体を用いたキラル分離カラムは医薬品の精製や分析に使用されている[1-2]。これまでの研究において、多糖誘導体の分子形態とキラル認識能の関係性についての考察が行われ[3-8]、多糖誘導体の高いキラル分離能には、分子鎖のらせん構造が安定であることが寄与していると推察されている。しかし、らせん構造の安定性までを含めた分子形態とキラル分離能を同一の条件下で測定したデータセットは報告されていない。そこで、本研究では、キラル認識能が評価可能な条件下で多糖誘導体の分子形態を調査する。最近当研究室では、セルローストリス（シクロヘキシルカルバメート）（以下では、CTCHC）をクロロホルムに溶解し、溶液中でのキラル認識能を評価した。今回の実験では、小角中性子散乱を用いて、同溶媒中での CTCHC の粒子散乱関数を測定し、その分子形態を解析する。

2. 方法

市販のセルロース試料にシクロヘキシルイソシアナートを反応させ、CTCHC 粗製試料を得た。CTCHC 粗製試料を分別沈殿法により分子量分画し、8つの分画試料を得た。そのうち、重量平均分子量 M_w が 6.4×10^4 の試料を測定に用いた。測定試料を重クロロホルムに溶解し、質量濃度 c が $c = 48.8, 32.4, 22.1, 15.0 \text{ mg/mL}$ の溶液を調製した。溶液と溶媒を光路長 2 mm のセルに充填し、JRR-3 の SANS-J を用いて小角中性子散乱測定を行った。測定 1 回あたりの照射時間は 3600 秒とし、1つの試料につき、カメラ長 4 m および 2 m において、それぞれ、3 回および 2 回の測定を行った。各試料溶液に対して絶対散乱強度 $I(q)$ を散乱ベクトルの大きさ q の関数として得た。

3. 結果及び考察

溶液に対する $I(q)$ から溶媒に対する $I(q)$ を差し引くことにより、過剰絶対散乱強度 $\Delta I(q)$ を求めた。粒子散乱関数 $P(q)$ を $P(q) = [\Delta I(q)/c]_{c \rightarrow 0} / [\Delta I(q)/c]_{c, q \rightarrow 0}$ として決定した。図 1 にその Holtzer プロットを示す。低角側にピークが見られ、広角側に平坦領域が見られることから、CTCHC が重クロロホルム中で半屈曲性高分子として振舞うことが分かる。測定で得た $P(q)$ をみみず鎖モデルの理論値と比較した。繰り返し単位当たりのらせんピッチ h と Kuhn セグメント長 λ^{-1} を $h = 0.34 \text{ nm}$ および $\lambda^{-1} = 18 \text{ nm}$ と選ぶと、図中に実線で示す理論値が、実験値を概ね再現した。CTCH の主鎖の剛直性は、これまでに研究されてきたセルロースカルバメート誘導体[9-12]の溶液中におけるそれと同程度であると言える。ただし、図からわかるように、測定値のノイズが大きく、 $P(q)$ のみから決定した h と λ^{-1} の精度は高くないと思われる。現在、それらの決定精度を高めるため、分子量 M の異なる複数の試料について回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ および固有粘度 $[\eta]$ を測定し、 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ および $[\eta]$ の M 依存性をみみず鎖モデルで解析することを計画している。また、テトラヒドロフランなど他の有機溶媒中における分子形態を解析し、分子形態の溶媒依存性についても調べる予定である。

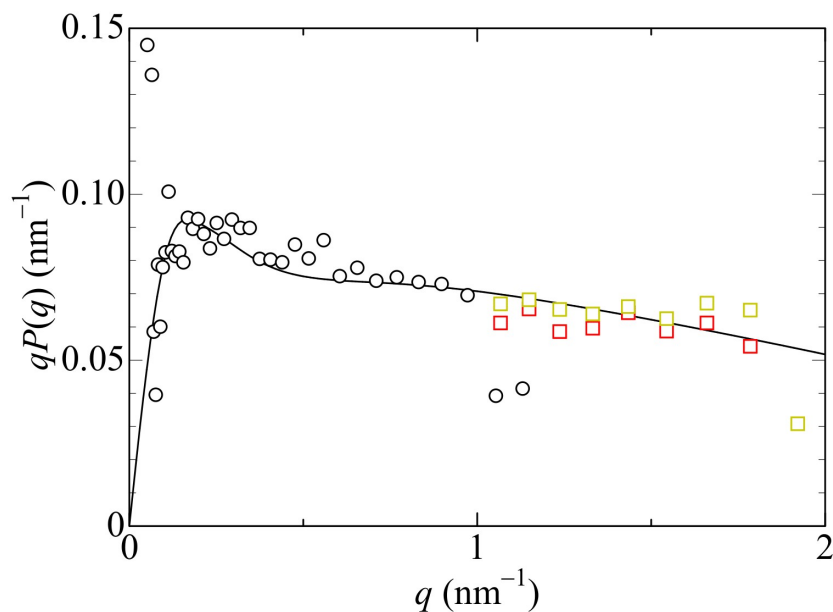


図 1. CTCHC ($M_w = 6.4 \times 10^4$) の重クロロホルム中 25 °C における Holtzer プロット.

4. 引用(参照)文献等

- [1] Y. Okamoto, M. Kawashima, and K. Hatada, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 5357-5359 (1984).
- [2] J. Shen and Y. Okamoto, *Chem. Rev.*, **116**, 1094-1138 (2016).
- [3] R. Aburatani, Y. Okamoto, and K. Hatada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **63**, 3606-3610 (1990).
- [4] A. Ryoki, Y. Kimura, S. Kitamura, K. Maeda, and K. Terao, *J. Chromatogr. A*, **1599**, 144-151 (2019).
- [5] E. Yashima, C. Yamamoto, and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4036-4048 (1996).
- [6] C. Yamamoto, E. Yashima, and Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 12583-12589 (2002).
- [7] R. B. Kasat, Y. Zvinevich, H. W. Hillhouse, K. T. Thomson, N.-H. L. Wang, and E. I. Franses, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14114-14122 (2006).
- [8] R. B. Kasat, E. I. Franses, and N.-H. L. Wang, *Chirality*, **22**, 565-579 (2009).
- [9] F. Kasabo, T. Kanematsu, T. Nakagawa, T. Sato, and A. Teramoto, *Macromolecules*, **33**, 2748-2756 (2000).
- [10] T. Norisuye, A. Tsuboi, T. Sato, and A. Teramoto, *Macromol. Symp.* **120**, 65-76 (1997).
- [11] A. Tsuboi, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Macromolecules*, **29**, 3597-3602 (1996).
- [12] X.Y. Jiang, A. Ryoki, and K. Terao, *Polymer*, **112**, 152-158 (2017).