

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2011～2013

課題番号：23750128

研究課題名(和文) 剛直性直鎖及び環状高分子の分子間相互作用と新奇液晶構造の探索

研究課題名(英文) Intermolecular interactions and liquid crystallinity of rigid linear and cyclic polymers in solution

研究代表者

寺尾 憲 (Terao, Ken)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・講師

研究者番号：60334132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円、(間接経費) 1,080,000円

研究成果の概要(和文)：直鎖及び環状多糖誘導体数種について、その希薄溶液中における静的及び動的な光散乱、小角X線散乱、粘度、赤外吸収、円二色性の測定を行い、様々な溶媒中における分子形態と分子間相互作用を決定し、溶媒分子との相互作用によって高分子の形態が様々に変化することを明らかにした。特に、環状高分子と直鎖高分子の局所構造に明確な違いがあることを見出したのは本研究が初めてである。また、異なる溶媒中で異なる液晶相が出現することも見出した。

研究成果の概要(英文)：Static and dynamic light scattering, small-angle X-ray scattering, solution viscosity, infrared absorption, and circular dichroism measurements were made for dilute solution of linear and circular polysaccharide derivatives to determine the molecular structure and intermolecular interactions in various solvents. Particularly, we found that the linear and cyclic polymers have different local conformation in some polymer-solvent systems. Furthermore, both cholesteric and smectic phases were observed in different solvents.

研究分野：高分子化学

科研費の分科・細目：高分子物性

キーワード：環状高分子 多糖誘導体 分子形態 分子間相互作用 液晶 光散乱 X線散乱 水素結合

1. 研究開始当初の背景

均一な高分子溶液の構造と熱力学的性質を支配するものは何か？それは、主に1分子の形態および高分子間の相互作用によるといっても過言ではない。ポリスチレンをはじめとする屈曲性高分子については過去から多くの研究があり、温度や圧力の変化に伴う分子間相互作用の変化について、そのほとんどが理解されたといつてよい。これに対し、鎖の剛直性が高くなると、一般に微結晶の発生によるゲル化や会合が生じやすくなるため、シート状態など、高分子間相互作用が引力的になる系の達成は、極めて困難というのが通説であった。他方で、シート状態を達成できると、温度変化による相分離の観測が可能となり、温度応答型高分子としての応用の可能性を探ることが可能になる。これに対し、筆者らは最近図1に代表されるアミロースの誘導体類の主鎖がポリスチレンと比べて約5から40倍剛直になるのに対し、複数のシート溶媒が存在することを見出した。

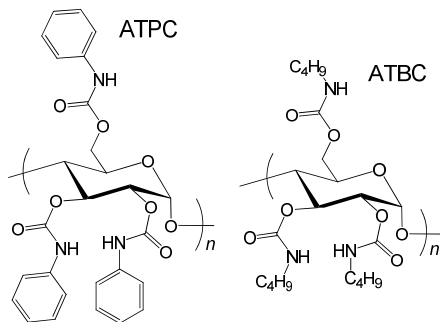


図1. アミロース誘導体類 (ATPC, ATBC) の化学構造

2. 研究の目的

本研究ではシート溶媒を含む様々な溶媒中における多糖誘導体の分子形態を詳細に決定すると共に、そのいくつかについて液晶性についての知見を得ることを目的とした。さらに、シート溶媒中での分子間相互作用について興味を持たれる環状アミロース誘導体についてシート溶媒中における分子形態および分子間相互作用を詳細に調べた。

3. 研究の方法

様々な直鎖及び環状アミロース誘導体を調製し、その希薄溶液中における分子形態を小角X線散乱法、静的及び動的散乱法、粘度法を併用して調べた。さらに、局所構造や水素結合状態に関する知見を得るため赤外吸収、円二色性についても調べた。液晶については、濃厚溶液について等方相と二相領域そして二相領域と異方相の間の相境界濃度を決定したほか、液晶相の構造について偏光顕微鏡観察、円二色性、小角X線散乱を行った。特に小角X線散乱については強磁場中で配向した試料についても測定を行い、反射の同定を行った。

4. 研究成果

(1) 直鎖多糖誘導体の分子形態

置換基により変化するアミロースアルキルカルバメート誘導体の剛直らせん構造 (発表論文)

以前我々は側鎖に極性基をもつアミローストリス(*n*-ブチルカルバメート) (ATBC)は比較的極性の低いテトラヒドロフラン (THF) 中で剛直らせん構造を形成するが、そのらせん構造を特徴づける繰り返し単位当たりの経路長 h は結晶中のアミロースやその誘導体類とは異なり 0.26 nm という値をとることを報告した。この剛直らせん構造の形成が置換基の違いによってどのように異なるのかについて調べるため、図2に化学構造を示すアミローストリス(エチルカルバメート) (ATEC) 及びアミローストリス(*n*-ヘキシルカルバメート) (ATHC) の溶液物性を様々な溶媒について調べ、ATBCと同様に、溶媒の極性の低下に伴って著しく剛直性が増加し、THF 中では剛直らせん構造をとることを見出した。ATHCについて得られた h が ATBC に近かったのに対し、ATECのそれは 0.35 nm とかなり長くなった。図1に示すようにアミロースの主鎖のらせんにはほかの原子が入りうるほどの隙間があると考えられるが、この隙間に側鎖を適切に包接することができるように主鎖のらせん構造が決まっていると推察される。

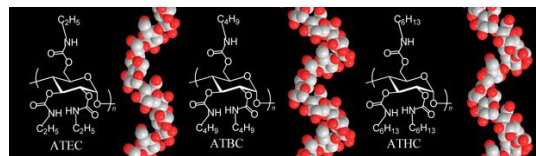


図2. ATEC、ATBC、ATHCの化学構造と繰り返し単位当たりのらせんのピッチ h より推察される主鎖のらせん構造

カードランのカルバメート誘導体の溶液物性 (発表論文)

アミロース(α -1,4-グルカン)やセルロース(β -1,4-グルカン)のトリスフェニルカルバメート誘導体(それぞれATPC、CTPCとする)は、THFや1,4-ジオキサン中で分子内水素結合を形成するが、溶液中で先に述べたアミロースアルキルカルバメート誘導体ほど剛直な構造は取らない。これに対し、カードラン(β -1,3-グルカン)のトリスフェニルカルバメート誘導体(CdTPC)はジメチルスルホキシドや塩基性水溶液中におけるカードランよりもかなり大きな広がりを持ち、THF中でATBCに匹敵する剛直性を持つことを見出した。赤外吸収より分子内水素結合について調べたところ、アミロースやセルロースの誘導体に比べ、1つ1つの水素結合は弱い、ATPCやCTPC比、2倍程度多くの分子内水素結合が存在することを見出した。

光学活性溶媒中における多糖誘導体の形態（発表論文）

互いに光学異性体にある物質は、融点、沸点、密度、屈折率等ほとんど同じ物性を示すが、光学活性な高分子の溶媒として用いた場合、その高分子との相互作用には有意な差が期待される。我々は、低極性溶媒中で剛直らせん構造をとる ATBC が、D-乳酸エチル中において、L-乳酸エチル中よりも約 50% 高い剛直性を示すことを見出した。溶媒のキラリティによって高分子鎖の分子形態が変化することを見出したのは本研究が初めてである。他の溶媒中のデータとの比較より、この差は主に D 体中での高分子内水素結合が L 体中よりも 15% 多いことに起因する。この水素結合率の差は、溶解熱の差異としても検出された。

位置選択置換多糖誘導体の形態（発表論文）

位置選択的に置換基を導入したアミロースカルバメート誘導体(AAPC)の溶液中における分子形態を決定し、先に研究した ATPC と比較した。鎖の堅さを表す Kuhn の統計セグメント長は、ジオキサン中において ATPC のそれとほとんど変わらないのに対し、より極性の高いエトキシエタノールやメチルエチルケトン中では ATPC のそれよりもかなり小さくなることを見出した。すなわち、側鎖周りの嵩高さが ATPC よりも低い AAPC では、その主鎖を剛直にしている分子内水素結合が ATPC のそれよりも極性溶媒中で切断されやすいためであると考えられる。

(2) 環状多糖誘導体の分子形態

環状アミローストリス(フェニルカルバメート)の調製と分子形態（発表論文）

アミロースに比べ ATPC が溶液中でかなり剛直であることを利用して、これまでほとんど合成例のない剛直性の高い環状高分子の創製を目指し、環状アミロース誘導体から直鎖と同様の方法で、重合度が 24-290 の環状 ATPC (cATPC) を調製した。小角 X 線散乱測定より得られた広がり、直鎖と同様の剛直性パラメータをもつ環状みみず鎖の理論値によって再現され、剛直環状鎖が得られたことが裏付けられた。また、この剛直環状鎖は広い温度範囲で高い溶解性を保ち分子形態もほとんど変化しない。

環状アミローストリス(*n*-ブチルカルバメート)の分子形態と液晶性（発表論文）

環状アミロースより合成した環状アミローストリス(*n*-ブチルカルバメート)が、剛直環状鎖として振る舞うことを見出した。そして、その濃厚溶液が液晶相を形成することを発見した。剛直環状鎖の液晶相が確認されたのは本研究が初めてである。さらに、直鎖のシート条件下における第二ビリアル係数は正であり、その大きさはトポロジカルな分子間相互作用でほぼ定量的に説明できること

を明らかにした。

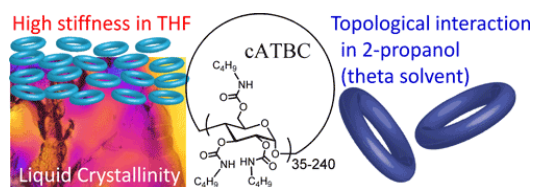


図 3. 環状アミロース誘導体が形成する液晶の顕微鏡写真（左）と環状鎖に特異な分子間相互作用の模式図（右）

直鎖高分子と異なる環状高分子の剛直性と局所構造（発表論文）

屈曲性の環状高分子の局所構造が直鎖のそれと同じになることはほぼ自明であるのに対し、剛直環状鎖の場合、その固有の曲率が局所構造や剛直性に影響を及ぼしうる。本研究では 1,4-ジオキサン中の環状アミロース（トリスフェニルカルバメート）(cATPC) の剛直性と残基あたりの経路長が直鎖から予測されるものであったのに対し、ケトン及びエステル中では、溶媒分子サイズ（溶媒のモル体積）の増加と共に、直鎖との違いが顕著になることを見出した（図 4 参照）。先の研究より直鎖 ATPC の分子形態には溶媒との相互作用が重要であることがわかっており、溶媒との相互作用が直鎖と環状鎖で異なることが示唆される。実際、これらの溶媒中における環状高分子間の分子間相互作用は、直鎖のものとは比べて著しく引力的になることがわかった。この結果は、多糖誘導体のキラルカラムの担体として用いられる際における性能がカラム中の高分子の局所曲率と相関があることを示唆している。

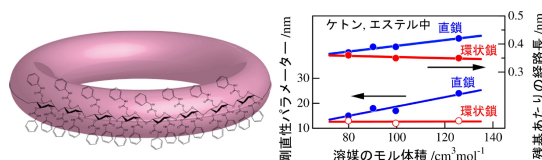


図 4. (左) 環状アミローストリス(フェニルカルバメート)の構造(右)鎖の剛直性と残基あたりの経路長の溶媒分子のモル体積に対するプロット

(3) アミロースアルキルカルバメートの液晶性とその構造（発表論文）

アミロースアルキルカルバメート誘導体(ATAC)は、様々な溶媒に高い溶解性を持ち、それらの濃厚溶液はリオトロピック液晶性を示す。本研究では、ATAC のテトラヒドロフラン(THF)溶液が、可視領域に選択反射を示すコレステリック液晶を形成するのに対し、乳酸エチル溶液は広い二相領域を持ち、濃厚相がスメクチック相を形成することを、円二色性及び磁場配向試料の小角 X 線散乱等の実験より明らかにした。溶液中でスメクチック相が出現することは珍しく、今後、分

子間相互作用等の解析を詳細に行うことにより、このメカニズムを明らかにしたい。

5. 主な発表論文等 〔雑誌論文〕(計 12 件)

剛直性高分子のリオトロピック液晶
寺尾憲, 佐藤尚弘, 液晶, 印刷中 (2014).
(査読有)

Solution SAXS Measurements over a Wide Temperature Range. Unperturbed Chain Dimensions of Polystyrene and a Cyclic Amylose Derivative

K. Terao*, N. Morihana, H. Ichikawa, *Polym. J.*, **46**, 155-159 (2014). (査読有)

DOI: dx.doi.org/10.1038/pj.2013.76

Solution Properties of a Cyclic Chain Having Tunable Chain Stiffness: Cyclic Amylose Tris (*n*-butylcarbamate) in Θ and Good Solvents

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

DOI: 10.1021/ma400774r

Local Conformation and Intermolecular Interaction of Rigid Ring Polymers Are Not Always the Same as the Linear Analogue: Cyclic Amylose Tris(phenylcarbamate) in Θ Solvents

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

DOI: 10.1021/jp406607w

Lyotropic Liquid Crystallinity of Amylose Tris(alkylcarbamates): Cholesteric and Smectic Phase Formation in Different Solvents

K. Oyamada, K. Terao*, M. Suwa, S. Kitamura, T. Sato, *Macromolecules*, **46**, 4589-4595 (2013). (査読有)

DOI: 10.1021/ma400787c

溶液中における剛直環状高分子: 環状アミローストリス(フェニルカルバメート)と環状アミローストリス(*n*-ブチルカルバメート)

寺尾憲, 浅野奈月, 繁内一也, 小山田景子, *Photon Factory Activity Report 2012*, **30**, Part B, 108 (2013). (査読無)

http://pfwww.kek.jp/acr2012pdf/part_b/pf12b108.pdf

Side-chain Dependent Helical Conformation of Amylose Alkylcarbamates: Amylose Tris(ethylcarbamate) and Amylose Tris(*n*-hexylcarbamate)

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

DOI: 10.1021/jp307998t

Rigid Helical Conformation of Curdlan Tris(phenylcarbamate) in Solution

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

(2012). (査読有)

DOI: 10.1016/j.polymer.2012.07.004

Conformational Change of an Amylose Derivative in Chiral Solvents: Amylose Tris (*n*-butylcarbamate) in Ethyl Lactates

S. Arakawa, K. Terao*, S. Kitamura, T. Sato, *Polym. Chem.*, **2**, 472-478 (2012). (査読有)

DOI: 10.1039/C1PY00432H

Solvent Dependent Conformation of a Regioselective Amylose Carbamate. Amylose-2-acetyl-3,6-bis(phenylcarbamate)

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

DOI: 10.1002/bip.22118

Rigid Cyclic Polymer in Solution: Cycloamylose Tris(phenylcarbamate) in 1,4-Dioxane and 2-Ethoxyethanol

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

DOI: 10.1021/mz3004506

アミロースアルキルカルバメート - 乳酸エチル系のリオトロピック液晶構造

寺尾憲, 小山田景子, 佐藤尚弘, *Photon Factory Activity Report 2011*, **29**, Part B, 181 (2012). (査読無)

http://pfwww.kek.jp/acr2011pdf/part_b/pf11b181.pdf

〔学会発表〕(計 24 件)

Local Conformation and Intermolecular Interactions of Rigid Cyclic Amylose Carbamate Derivatives

K. Terao, N. Asano, S. Kitamura, T. Sato, Synchrotron Radiation in Nano-medicine and Advanced Health Care, Kobe, Japan (2014.1.9-10).

広い温度範囲における溶液 SAXS 測定-ポリスチレンと環状アミロース誘導体の非摂動広がり温度係数

寺尾憲, 市川広美, 森花直也, 第23回日本MRS年次大会, 横浜 (2013.12.9-11).

光散乱および小角 X 線散乱法による溶液中における高分子および高分子複合体の構造解析

寺尾憲, 第146回東海高分子研究会講演会(高分子学会東海支部)名古屋 (2013.12.7).

Local Conformation and Intermolecular Interactions of Rigid Cyclic Amylose Carbamate Derivatives

K. Terao, N. Asano, S. Kitamura, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC13), Kaohsiung, Taiwan (2013.11.17-22).

直鎖および環状アミロース誘導体の溶液性状 - 分子の'かたさ'の制御から液晶構造まで

寺尾憲, 第7回多糖の未来フォーラム(糖鎖化学研究会, 日本応用糖質科学会, セルロース学会, 日本キチン・キトサン学会,

シクロデキストリン学会)大阪
(2013.11.1).
剛直な環状アミロースカルバメート誘導
体の局所形態と分子間相互作用
寺尾憲, 浅野奈月, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 62 回 高分子 討論会, 金沢
(2013.9.11-13).
アミロースアルキルカルバメートのリオ
トロピック液晶性
寺尾憲, 小山田景子, 佐藤尚弘, 高分子基
礎研究会 2013, 福山 (2013.1.25-27).
Dimensions and Intermolecular Interactions
of Rigid Cyclic Polymers in Solution
K. Terao, N. Asano, K. Shigeuchi, K.
Oyamada, S., Kitamura, T. Sato, The 9th
SPSJ International Polymer Conference
(IPC2012), Kobe (2012.12.11-14).
Dimensions and Intermolecular Interactions
of Rigid Cyclic Polymers in Solution
K. Terao, N. Asano, K. Shigeuchi, K.
Oyamada, S. Kitamura, T. Sato, Joint
Symposium: 5th International Symposium on
Polymer Materials Science (ISPMS'12) & 8th
Osaka University Macromolecular
Symposium (OUMS'12), Osaka
(2012.11.10-11).
アミロース誘導体が溶液中で形成するコ
レステリックらせん構造
佐藤尚弘, 小山田景子, 北村進一, 寺尾憲,
第 61 回 高分子 討論会, 名古屋
(2012.9.19-21).
高分子溶液物性と放射光小角 X 線散乱
寺尾憲, PJ ゼオン賞座談会(日本ゼオン)
静岡 (2012.7.13-14).
A Cyclic Polysaccharide Derivative Having
Tunable Chain Stiffness - Cycloamylose
Tris(*n*-butylcarbamate)
K. Terao, K. Shigeuchi, K. Oyamada, S.
Kitamura, T. Sato, 第 61 回 高分子学会年次
大会, 横浜 (2012.5.29-31).
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
浅野奈月, 寺尾憲, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 29 回 PF シンポジウム, つくば
(2012.3.15).
剛直環状鎖の形態と分子間相互作用
寺尾憲, 11-2 高分子基礎物性・高分子計算
機科学合同研究会(高分子学会)東京
(2012.3.13).
環状アミロースカルバメート類の分子形
態と相互作用
寺尾憲, 浅野奈月, 繁内一也, 小山田景子,
佐藤尚弘, 北村進一, 高分子基礎研究会
2012, 箱根 (2012.1.27-29).
種々の溶媒中におけるシクロアミロース
トリス(フェニルカルバメート)の形態と
分子間相互作用
浅野奈月, 寺尾憲, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜
(2011.12.19-21).

種々の溶媒中におけるアミロースアルキ
ルカルバメートのリオトロピック液晶性
小山田景子, 寺尾憲, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 21 回日本 MRS 学術シンポジウム, 横浜
(2011.12.19-21).

静的散乱法 - その基礎と応用 -
寺尾憲, 第 23 回 散乱研究会(大塚電子)
東京 (2011.11.11).

シート溶媒中における環状アミロースト
リス(フェニルカルバメート)の分子間相
互作用

浅野奈月, 寺尾憲, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 60 回 高分子 討論会, 岡山
(2011.9.28-30).

アミロースアルキルカルバメート誘導
体のリオトロピック液晶性 - テトラヒドロ
フラン及び乳酸エチル溶液の相挙動及び
液晶構造 -

小山田景子, 寺尾憲, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 60 回 高分子 討論会, 岡山
(2011.9.28-30).

②1 アミロースアルキルカルバメート誘導
体のリオトロピック液晶性
小山田景子, 寺尾憲, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 28 回 PF シンポジウム, つくば
(2011.7.12-13).

②2 Solution Properties of Amylose Tris
(phenylcarbamate): Local Conformation and
Chain Stiffness in 1,4-Dioxane
寺尾憲, ポリマージャーナル日本ゼオン
賞講演会(日本ゼオン)神奈川
(2011.6.17-18).

②3 環状アミロース誘導体の合成と溶液特性
決定
浅野奈月, 寺尾憲, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 60 回 高分子学会年次大会, 大阪
(2011.5.25-27).

②4 アミロースアルキルカルバメート誘導
体のリオトロピック液晶性
小山田景子, 寺尾憲, 北村進一, 佐藤尚弘,
第 60 回 高分子学会年次大会, 大阪
(2011.5.25-27).

〔その他〕
ホームページ等
<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/sato>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

寺尾 憲 (TERAO, Ken)
大阪大学・大学院理学研究科・講師
研究者番号: 60334132