

# 環状アミロース誘導体の分子形態とキラル分離挙動

寺尾 憲

大阪大学大学院理学研究科

環状高分子鎖に特有な結び目の効果が顕著にならない限り、十分に長い屈曲性高分子からなる環状高分子の広がりや線状高分子の分子形態から予想される値に近い。これに対し、剛直な環状鎖は鎖が曲げられたひずみが高分子鎖の局所構造、さらには溶媒分子などの低分子との相互作用を変化させることが期待される。最近我々は、酵素合成法により高純度で合成できる環状アミロースを原料として、鎖の剛直性を制御した環状高分子を調製できることを報告した。<sup>1)3)</sup>これらの環状アミロース誘導体と対応する線状鎖の局所コンホメーションについて比較すると共に、その違いが溶媒分子との相互作用に及ぼす影響についての我々の最近の結果<sup>4)8)</sup>について紹介する。環状鎖と線状鎖の低分子物質との相互作用の違いは、多糖カルバメート誘導体をもつ高いキラル認識能にも影響を与えることが予想される。実際に線状鎖と環状鎖を用いて調製したキラル分離カラムの分離能についても報告する。

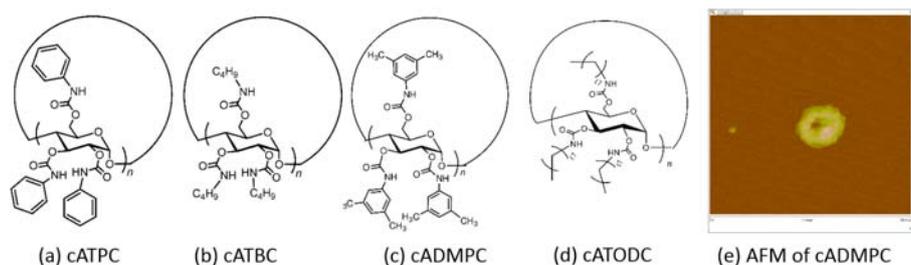


図 1. 環状アミロース誘導体の化学構造と AFM 像。

環状鎖と線状鎖に局所構造の違いがある場合、環状鎖については局所形態の分子量依存性が予想される。そこで、それぞれの環状多糖誘導体試料について散乱実験より得られた散乱関数  $P(q)$  を環状みみず鎖で解析し、剛直性パラメータ  $\lambda_{\text{ring}}^{-1}$  と繰り返し単位当たりのらせんのピッチ  $h_{\text{ring}}$  を決めた。後者を対応する線状鎖の  $h_{\text{linear}}$  で割ったものは、鎖長が短くなる、すなわち鎖の剛直性の寄与が顕著になると、環状鎖の局所らせん構造は線状鎖に比べて有意に引き延ばされていることが分かった。さらに、このような引き延ばされた環状鎖のらせんは対応する線状鎖よりも屈曲性が高くなることも分かった。さらに、線状鎖と環状鎖のらせん構造が異なる場合、環状鎖間のセグメント間相互作用が線状鎖と顕著に異なる系も見出された。

次に環状鎖と線状鎖のキラル分離カラムの分離挙動を調べた。線状鎖、環状鎖双方で分離する物質のほか、どちら片方みのカラムが光学分離を達成する系も見出された。このことは、環状鎖の局所的な曲げやらせん構造がキラル分離能に重要な影響を与えることを示す。さらに、環状鎖によって分離される特徴は市販の化学結合型キラル分離カラムの分離挙動にも類似していた。化学結合型カラムでは線状鎖中の複数の点がシリカ粒子と結合し、局所的に曲げられ、環状鎖に類似した局所構造を持ち、このような結果になったことが示唆される。

<文献> 1) K. Terao, et al., *ACS Macro Lett.*, **1**, 1291 (2012). 2) K. Terao, et al., *Macromolecules*, **46**, 5355 (2013). 3) N. Asano, et al., *J. Phys. Chem. B*, **117**, 9576 (2013). 4) 寺尾憲ら, *高分子論文集*, **73**, 505 (2016). 5) A. Ryoki, et al., *Polym. J.*, **49**, 633 (2017). 6) A. Ryoki, et al., *Macromolecules*, **50**, 4000 (2017). 7) A. Ryoki, et al., *Polymer*, **137**, 13 (2018). 8) 寺尾憲ら, *高分子論文集*, **75**, 254 (2018).