論文特集「機能性ミセル」

(日本化学会誌, 1980, (3), p. 406~411)

© 1980 The Chemical Society of Japan

糖とスチレン誘導体からの両親媒性高分子の合成,
および水中における有機化合物の取り込み

(1979 年 11 月 29 日 受理)

小林 一清・住友 宏*

糖の機能高分子化を目的として、グルコースと(クロロメチル)スチレンとからモノマー〔1〕を合成し、そのラジカル重合、および引きつづく脱保護基によって、高分子量の水溶性ポリマー〔3〕を合成した。

〔3〕は、親水性のグルコース部分と疎水性のビニルベンジル部分からなる両親媒性物質である。〔3〕の水中での極限粘度数は、DMSO 中にくらべていちじるしく小さく、水中で〔3〕が密に収縮したコンホメーションをとっていることを示した。水中での〔3〕とメチルオレンジとの相互作用を差スペクトルを用いて測定し、Benesi-Hildebrand 法および Klotz の方法によって解析した。算出された大きな取り込み定数は、〔3〕が水中で有機化合物を強く取り込むことを示している。〔3〕のビニルベンジル基が、疎水性相互作用により分子内で凝集し、その周囲を親水性のグルコース残基が取り巻いた、一種の高分子ミセルを形成し、その疎水性部位に有機化合物が取り込まれるものと推測した。

1 緒 言

炭水化物とその誘導体は細胞のほとんどあらゆる部分に見いだされ、細胞の構築材料としての役割と、細胞の機能を果たす役目をもっている。たとえば、多糖として植物や微生物の細胞壁を形成するとともに、複合糖質として生体膜中に存在しており、また核酸の成分として遺伝情報の伝達に関係している。簡単な炭水化物すなわち糖は、細胞中でのエネルギー生産や、生体物質の合成・代謝に不可欠の物質である。これらの生化学的な作用と関連して、多数個の不斉中心をもち、水と特異的な親和性を示すとともに、水中で非常に異なった性質をもついろいろな形で存在する糖は、比較的安価に入手できる有機原料としても興味深い。本研究は、糖のもつ特異な性質を活用して、新規な機能性高分子を開発することを目的として始めた。

糖のビニル誘導体の合成と、その重合により得られる高分子に関する研究の歴史は古い¹⁾。とくに、Merrifield²⁾が固相担体を

用いるポリペプチド合成を報告して以来、糖を側鎖にもつ高分子担体が、オリゴ糖合成や糖の化学変換の中間体としてさかんに利用されてきた^{3)~5)}。しかし、糖のもつ性質を機能性高分子として応用しようとする試みは比較的最近始まったばかりである。たとえば、高分子固相に担持された糖の不斉中心を用いて、有機化合物の光学分割や不斉合成が試みられている^{6)~8)}。糖の高い親水性が、逆浸透膜⁹⁾や選択分離膜¹⁰⁾の分子設計に利用されている。また、

2) R. B. Merrifield, *J. Am. Chem. Soc.*, **85**, 2149(1963).3) J. M. Fréchet, C. Schuerch, *ibid.*, **93**, 492(1971).4) R. D. Guthrie, A. D. Jenkins, J. Stehlíček, *J. Chem. Soc., (C)*, 1971, 2690.5) J. M. J. Fréchet, G. Pellé, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1975, 225.6) M. Kawana, S. Emoto, *Tetrahedron Lett.*, 1972, 4855.7) G. Wulff, W. Vesper, R. Grobe-Einsler, A. Sarhan, *Makromol. Chem.*, **178**, 2799(1977).8) A. Harada, M. Furue, S. Nozakura, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **16**, 189(1978).9) G. Maconochie, A. Sharples, G. Thompson, *Eur. Polym. J.*, **7**, 499(1971).10) K. Kobayashi, H. Sumitomo, *Polym. Bull.*, **1**, 121(1978).

* 名古屋大学農学部, 464 名古屋市千種区不老町

1) K. Takemoto, *J. Macromol. Sci., Revs. Macromol. Chem.*, **C5**, 29(1970).

Scheme 1

水溶性の糖高分子は、糖の生理的および薬理的作用を調べるモデル¹¹⁾¹²⁾として幅広い応用面をもっている。

本報では、グルコースと(クロロメチル)スチレンとを出発物質として図式1のようにして、高分子量のポリマー [3] を合成した。[3] は、グルコースの3位の酸素原子が、酸や塩基に対して安定なベンジルエーテル結合を介して主鎖部分と結合した構造をもつ。糖が還元性末端をもつために反応性が高く、各種の官能基を導入することができるとともに、親水性のグルコース部分と疎水性のビニルベンジル部分とからなる両親媒性物質であることも、天然多糖や従来の糖高分子とは異なる特徴である。両親媒性物質であるために、水中で特異な挙動を示すことが期待される。実際、粘度測定結果から、[3] が水中で密に収縮したコンホメーションをとっており、一種の高分子ミセルを形成することが示唆され、その疎水性部位に有機化合物を強く取り込むことが、差スペクトルの解析から明らかとなった。

有機化合物を取り込むことができるいくつかのグループの物質または集合体が知られている¹³⁾。たとえば、通常ミセルや生体膜では、長鎖状のジグザグ状メチレン鎖やイオンが協同的に取り込みに働いており、シクロデキストリンなどでは包接孔が、クラウンエーテル類では加うるにイオン結合性の配位子が作用している。また、ある種のブロック共重合体やグラフト共重合体は、いわゆるポリソープとして有機化合物をその中に取り込む¹⁴⁾、こ

のときにも長鎖状メチレンやイオンが疎水場形成に寄与している。しかし、これらの取り込み能をもつ物質とは異なって、[3] には、包接孔もなく、イオンももたず、長鎖状メチレンもない。にもかかわらず、水中の有機化合物と強い相互作用を示す。非イオン性水溶性高分子として、ポリ(*N*-ビニルピロリドン)やポリメタクリル酸の取り込み挙動¹⁵⁾と類似点もあるが、構造単位中の親水性および疎水性残基の大きさは[3]の方がずっと大きいことが特徴的であろう。

したがって、[3] は機能性高分子としての特異性を発揮することが期待される。たとえば、タンパク質の剛性球状コンホメーションよりは柔らかいが、従来の水溶性合成高分子には認められない密に収縮したコンホメーションをとっていると予想されるので、溶液物性の研究試料として有用であると考えている。[3] の形成する疎水場は、長鎖状メチレンの形成する疎水場とは異なって、電子供与性の高い芳香族からの寄与が大きいことにも注目したい。一方、近年、木材の中に大量に存在するリグニンと炭水化物との複合体が、バイオマスとしての利用開発に迫られている。リグニンがプロビルベンゼン誘導体からなる高分子であることを考えれば、[3] の機能は、リグニン-炭水化物複合体の材料としての利用の道を拓くことにもつながるであろう。

なお、界面活性剤の構造研究¹⁶⁾、および生体膜類似物の合成¹⁸⁾などを目的として、若干の両親媒性モノマーの合成とその重合も試みられているが、生成ポリマーの性質や機能を明らかにするにはいたっていないようである。

2 実 験

2.1 モノマー [1] の合成とその重合

グルコースとアセトンとから 1,2:5,6-ジ-*O*-イソプロピリデン- α -D-グルコフラノースを調製し、市販の(クロロメチル)スチレン (30:70 *p*-*m*-異性体混合物) とカップリングさせて、モノマー [1] を合成した¹⁷⁾。粗生成物をベンゼン-ヘキサン (5:1 v/v) ついでベンゼン-エーテル (5:1 v/v) を溶媒とするシリカゲルクロマトグラフィーで精製した。0.01 mol の精製モノマー [1]、所定量のアジビスイソブチロニトリル (AIBN) および 5 ml のベンゼンを重合用ガラス試験管にとり、十分にかきまぜて溶解させた。脱気コックを取り付けて、ドライアイス-メタノール浴中に浸漬し凍結させたのち、減圧下に脱気する操作を3回くり返した。試験管を減圧下に溶封し、60 $\pm$ 0.05°C の恒温水槽中に保持して重合させた。所定時間後に開封し、溶液を大量のメタノール中に注いでポリマーを沈殿させた。上澄層をデカンテーションで除き、新たにメタノールを加えてポリマーを洗浄した。ポリマーをベンゼンに溶解し、メタノールに再沈殿させる操作を3回くり返したのち、ベンゼン溶液を凍結乾燥して、白色粉末状のポリマー [2] を単離した。

2.2 ポリマー [3] の合成

Christensen-Goodman の方法¹⁸⁾を修正して、[2] のイソブ

11) B. Helferich, K.-H. Jung, *Z. Physiol. Chem.*, 311, 54 (1958).

12) L. A. Carpino, H. Ringsdorf, H. Ritter, *Makromol. Chem.*, 177, 1631 (1976).

13) J. H. Fendler, E. J. Fendler, "Catalysis in Micellar and Macromolecular Systems", Academic Press, New York (1975) p. 1.

14) 竹本喜一, 国武豊喜, 今西幸男, 清水剛夫, "高分子触媒", 講談社 (1976) p. 18.

15) D. C. Chung, R. J. Kostelnik, H.-G. Elias, *Makromol. Chem.*, 178, 691 (1977).

16) K. Nishio, T. Nakaya, M. Imoto, *ibid.*, 179, 1117 (1978).

17) K. Kobayashi, H. Sumitomo, *Macromolecules*, 13, No. 2 掲載予定 (1980).

18) J. E. Christensen, L. Goodman, *Carbohydr. Res.*, 7, 510 (1968).

ロピリデン基を脱離させた。0.5g の [2] を 5ml のトリフルオロ酢酸-水 (0.85 : 0.15 v/v) 混合物に溶解し、室温で 40 分間磁気かきまぜして反応させた。100ml の水を加えて希釈したものを、セルロース透析チューブに移し、一昼夜流水中で透析した。ロータリーエバポレーターで濃縮したのち、凍結乾燥して白色粉末として単離した。収率 0.387g (98%)。

2.3 キャラクターゼーション

IR スペクトルは、日本分光製 IR-G 回折格子赤外分光光度計を用いて臭化カリウム錠剤法で測定した。¹H- および ¹³C-NMR スペクトルは、日本電子製 JNM-MH-100 および JNM-FX-100 Fourier 変換核磁気共鳴吸収測定装置を用いて測定した。ゲル浸透クロマトグラフィーは、日立製 634 型高速液体クロマトグラフを用い、カラムとして昭和電工ゲル GPC-802 M (8φ×1000mm) を使用し、クロロホルムを溶媒として行なった。粘度測定は、Ubbelohde 型粘度計を用いて 25°C で行なった。

2.4 有機溶質の取り込み

メチルオレンジとの相互作用は、日本分光製 UVIDEK 505 デジタルダブルビーム自記分光光度計を用いて室温で測定した。ポリマーとしては、表 1 の実験番号 M1 の [2] から誘導した [3] を用いた。リン酸緩衝液 (pH 6.88) を溶媒として、ポリマー濃度はくり返し構造単位あたりのモル数で表示した。差スペクトルは、標準側と試料側のメチルオレンジ濃度が厳密に一定になるようにして測定した。 1×10^{-4} および 0.5×10^{-4} mol/l のメチルオレンジ溶液を調製し、これを標準溶液およびポリマー希釈剤として用いた。差スペクトルの測定は、走査速度 12.5nm/min, スリット幅 1.0nm, 光学密度の拡大スケール×5 の条件で行なった。

3 結果と考察

3.1 [3] の合成と構造解析

ベンゼン中 AIBN を開始剤として 60°C でモノマー [1] の重合を行なった。重合率が約 60% を越えると、生成物の溶解性が低下したので、適度の重合率のところで重合を停止した。結果の一部を表 1 にまとめた。白色粉末状のポリマー [2] は、クロロホルム、ベンゼン、アセトン、ピリジン、DMF、および DMSO に可溶性であった。示差熱分析から、[2] は約 90°C にガラス転移点を持ち、160~180°C で着色、分解にいたることが示された。実験番号 M1 の [2] の、GPC 測定から求めた数平均分子量は、 1.58×10^5 ($\overline{DP}_n$, 420) であり、十分に高分子量のポリマーが生成している。

[2] のイソプロピリデン基を、トリフルオロ酢酸-水 (0.85 : 0.15 v/v) 混合物中で脱離させるを試みた。この反応は、ポリマーを試薬に溶解させたのち、室温で 40 分間かきまぜるだけ

で容易に完結した。反応溶液を水中で透析したのち、凍結乾燥することにより、白色粉末状の [3] を単離した。生成物は、水、DMSO, DMF, およびピリジンなどに可溶性であった。

[2] と [3] の IR, ¹H- および ¹³C-NMR スペクトルを図 1, 2 および 3 にそれぞれ掲げて比較した。ポリマー [2] の IR スペクトルには、2980, 1385, および 1375cm^{-1} にイソプロピリデン基に由来する吸収があるが、[3] には検知されず、かわりに 3400cm^{-1} に幅広いヒドロキシル基の吸収が現われた。同じように ¹H-NMR スペクトルには、[2] に観測される δ 1.52, 1.44, および 1.32 のメチル水素が [3] では消失し、ヒドロキシル基プロトンが δ 3.3 に現われている。[2] の ¹³C-NMR スペクトルにも、イソプロピリデン基のメチル炭素が δ 26.85, 26.31 および 25.58 に、アセタール炭素の吸収が δ 111.69 および 108.86 に現われるのに対して、[3] のスペクトルにはこれらの吸収は観測されない。これらのスペクトルのデータはいずれも、イソプロピリデン保護基の脱離が定量的に完結していることを示している。

つぎにグルコース残基の環構造について考察したい。[2] のクロロホルム中での旋光度 $[\alpha]_D$ は -23.1° ($C=1\%$), [3] の水中での $[\alpha]_D$ は $+32.9^\circ$ ($C=1\%$) である。このことはフラノース環構造からピラノース環構造に変化したことを定性的に示し

Fig. 1 IR spectra of [2] and [3]

Fig. 2 ¹H-NMR spectra of [2] in CDCl₃ and [3] in DMSO-d₆

Table 1 Polymerization of [1]^{a)}

Exp.	Monomer (g)	AIBN (mol%)	Time (hr)	Yield		$[\eta]^b$
				(g)	(%)	
M1	3.76	0.50	9	2.07	55.1	0.68
I8	3.78	0.26	13	1.71	45.5	0.89
K24	3.76	0.10	17	1.16	30.9	0.93

a) Solvent: Benzene 5ml, Temp.: 60°C.

b) Determined in benzene at 25°C.

Fig. 3 ^{13}C -NMR spectra of [2] in CDCl_3 and [3] in $\text{DMSO}-d_6$ solutions

ている。定量的な情報は図3の ^{13}C -NMR スペクトルから得られた。[2] のスペクトルの $\delta 105.21$ のシグナルは、フラノース環の α -アノマー型の C-1 炭素に帰属できるが、[3] のスペクトルにはこの付近にシグナルはなく、96.05 に β -ピラノースの C-1, 92.20 に α -ピラノースの C-1, 84.64 に β -ピラノースの C-3, および 82.11 に α -ピラノースの C-3 に帰属できるピークが観測できた。[3] のグルコース残基は α - および β -ピラノース環の平衡混合物からなることがわかった。各ピークの面積比から求めた水中および DMSO 中での α - および β -アノマーの存在割合は、0.46 : 0.54 となり、水中での D-グルコースの α : β -アノマー比 0.373 : 0.626¹⁹⁾ にくらべると、 α -アノマー含量が若干高い値を示した。

3.2 [3] の性質

[3] は水によく溶解し、その水溶液をかきまぜ、ふりまぜるとよく泡立つ。クロロホルムやベンゼンなどの有機溶媒とともに水溶液をかきまぜたときには、有機溶媒が一部可溶化し、境界面に安定な懸濁液が生成した。これらの性質は [3] の両親媒性に由来するものである。実験番号 K 24 の [2] とそれから誘導した [3] の溶液粘度をいくつかの溶媒中で測定し、図4に比較した。挙動が大きく異なることから、ポリマーがこれらの溶液中でたがいにかなり異なったコンホメーションをとっていることがわかる。とくに注目すべき点は [3] の極限粘度数が DMSO 中で 1.38 であるのに対して水中で 0.26 となり、約 5.3 倍もの大きな差を示すことである。水中での Huggins 定数 (k') がほぼ 0 であることから、[3] が水中では小さく収縮したコンホメーションをとっていることが推測される。このことは [3] の重水中と $\text{DMSO}-d_6$ 溶媒中での NMR スペクトルを比較することからも支持される。 $\text{DMSO}-d_6$ 中に比べて、重水中での [3] の各シグナルとくにフェニル基のシグナルは幅広く、水中ではフェニル基のスタッキングが強まるとともに、主鎖の流動性が低下していることが示唆される。これらの観測結果から、[3] が水中で一種の高分子ミセルともいえる特異な形で溶解していることが示されたので、つぎに水中での有機化合物の取り込みについて調べた。

Fig. 4 Viscosity behaviors of [2] and [3]

Fig. 5 Absorption spectra of Methyl Orange

A : Free Methyl Orange

B : Methyl Orange in the presence of [3]

C : Assumed for bound Methyl Orange

[MO] : 1×10^{-4} mol/l, [3] : 5×10^{-3} mol/l

3.3 メチルオレンジの取り込み

図5にリン酸緩衝液中のメチルオレンジ単独の吸収スペクトル(A)と、[3] が共存するときのメチルオレンジの吸収スペクトル(B)を比較した。Bではメチルオレンジの吸収が若干短波長シフトするとともに、吸光度が減少している。このようなわずかな差を定量的に取り扱うためには、高性能分光光度計を用いてAの溶液を標準側におき、Bの溶液を試料側において、差スペクトルとして測定すると効果的であることが知られている。試料側の [3] の濃度を变化させて差スペクトルを測定した結果を図6に示した。

スペクトルはいずれも、493 と 390nm に極小点を持ち、362 nm に差吸光度 (ΔOD) が 0 となる等吸収点をもつ。これは、測定した波長領域では [3] の吸収の影響をまったく受けずに、両者の相互作用だけが定量的に表わされていることを示している。またこの領域に 1 箇所のみ等吸収点しか観測されないことから、遊

19) C. Williams, A. Allerhand, *Carbohydr. Res.*, 56, 173 (1977).

Fig. 6 Difference absorption spectra of Methyl Orange in the presence of [3]

[MO]: 1×10^{-4} mol/l

Fig. 7 Benesi-Hildebrand plots for the binding of Methyl Orange to [3]

[MO] (mol/l) —

○: 1×10^{-4} , ●: 0.5×10^{-4}

ΔOD: The difference optical density at 493nm

$K = 80 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\epsilon = -6700$

離のメチルオレンジ以外には1種類の取り込まれたメチルオレンジ種が存在することがわかる。取り込まれたメチルオレンジの濃度 $[\text{MO}]_B$ は ΔOD と式(1)で関係づけることができる。

$$\Delta OD = [\text{MO}]_B \times (\epsilon_B - \epsilon_F) \quad (1)$$

ただし、 ϵ_B と ϵ_F はそれぞれ取り込まれたメチルオレンジと遊離のメチルオレンジのモル吸光係数である。 $[\text{MO}]_B$ が求めれば、遊離のメチルオレンジの濃度 $[\text{MO}]_F$ は仕込みメチルオレンジ濃度 $[\text{MO}]$ から式(2)を用いて算出できる。

$$[\text{MO}]_F = [\text{MO}] - [\text{MO}]_B \quad (2)$$

図7に493nmにおける ΔOD の値を用いて、Benesi-Hildebrand²⁰⁾の関係式(3)をプロットした。

$$\frac{[\text{MO}]}{\Delta OD} = \frac{1}{[\text{3}]} \times \frac{1}{K\epsilon} + \frac{1}{\epsilon} \quad (3)$$

ただし、 $\epsilon = \epsilon_B - \epsilon_F$ である。直線の傾きから取り込み定数として

20) H. A. Benesi, J. H. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 2703(1949).

$80 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られ、直線と縦軸との切片から493nmにおける ϵ の値として -6700 を得た。この値と各スペクトルの493nmにおける ΔOD の実測値を用いて、各ポリマー濃度での $[\text{MO}]_B$ と $[\text{MO}]_F$ を式(1)および(2)から算出した。つぎに各波長での ΔOD を読みとると、式(1)から各波長での $\epsilon_B - \epsilon_F$ が求まる。図5-Aから得た ϵ_F を代入すると、各波長での取り込まれたメチルオレンジのモル吸光係数 ϵ_B を算出でき、それをプロットした結果が図5-Cである。この仮想的な吸収曲線は445nmに $\lambda_{\text{max}}(\epsilon_{\text{max}}, 21300)$ をもつので、遊離のメチルオレンジの λ_{max} (464nm: $\epsilon_{\text{max}}, 25100$)から約20nmブルーシフトしたことになる。

Klotz²¹⁾によって提案されたLangmuirの等温吸着式の変形式(4)も取り込みの性質を調べるために有効である。

$$\frac{[\text{3}]}{[\text{MO}]_B} = \frac{1}{[\text{MO}]_F} \times \frac{1}{Kn} + \frac{1}{n} \quad (4)$$

本系でのデータをいれると、図8に示すように良好な直線関係が得られた。直線の傾きから構造単位あたりの取り込み定数 Kn として、 $90 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ が得られた。これはBenesi-Hildebrandの関係から求めた値とよく一致している。縦軸との切片は、1個の溶質を取り込むのに最少限必要な構造単位の数($1/n$)を示しており、その値は20であった。したがって固有の取り込み定数(K)は $1800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$ となった。

メチルオレンジを強く取り込み、その取り込み定数が求められている代表的な高分子^{22)~27)}との比較を表2で試みた。ポリクラ

Fig. 8 Klotz relationship for the binding of Methyl Orange to [3]

$Kn = 90 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$, $1/n = 20$, $K = 1800 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 21) I. M. Klotz, F. M. Walker, R. B. Pivan, *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1486(1946).
- 22) P. Molyneux, H. P. Frank, *ibid.*, 83, 3169(1961).
- 23) I. M. Klotz, K. Shikama, *Arch. Biochem. Biophys.*, 123, 551(1968).
- 24) T. Takagishi, N. Kuroki, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11, 1889(1973).
- 25) I. M. Klotz, J. M. Urquhart, *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 847(1949).
- 26) J. Smid, S. Shah, L. Wong, J. Hurley, *ibid.*, 97, 5932(1975).
- 27) L. Wong, J. Smid, *ibid.*, 99, 5637(1977).

Table 2 Binding between Methyl Orange and polymers

Polymer	$\lambda_{\max}$ of bound Methyl Orange ^{a)} (nm)	$K^* \times 10^{-4}$ (10^5 g/l) ⁻¹	Ref.
Poly(<i>N</i> -vinylpyrrolidone)	470	2.7 ^{b)} ^{d)}	23)
		1.79 ^{b)} ^{d)}	24)
[3]	445	3.0 ^{c)} ^{e)}	this paper
Bovine serum albumin	435	6.1 ^{b)} ^{d)}	23)
Poly(vinylbenzo-18-crown-6)	435	33.4 ^{c)} ^{d)}	27)

a) Free Methyl Orange, 464 nm. b) Equilibrium dialysis. c) Spectrophotometric method. d) At 25°C. e) At room temperature.

ウンエーテルには陽イオンと相互作用しうる基があり、牛血清アルブミンにはイオン結合性部位や疎水性ポケットがあるために、非イオン性高分子である[3]の比較の対象とはなりにくい。ポリ(*N*-ビニルピロリドン)は、非イオン性高分子としてはもっとも強い取り込み能を発揮することが知られているが、[3]のメチルオレンジ取り込みはそれよりも強いことが明らかである。たとえば、[3]の Kn 値はポリ(*N*-ビニルピロリドン)の Kn 値の約4倍であるが、 Kn は構造単位の大きさによって変わるために、重量単位 (10^5 g) あたりの取り込み定数 K^* がしばしば使われるので、表2には K^* の値が示されている。 K^* で比較しても、[3]はポリ(*N*-ビニルピロリドン)よりも明らかに高い取り込み能を示した。

一方、取り込まれたメチルオレンジの $\lambda_{\max}$ は取り込み部位の極性を示す指標となる。ポリ(*N*-ビニルピロリドン)の場合には、遊離のメチルオレンジの $\lambda_{\max}$ よりも若干長波長側にずれており、水とあまり変わらない親水性環境であると考えられている²³⁾。それに対して牛血清アルブミンやポリクラウンエーテルに取り込まれたメチルオレンジの $\lambda_{\max}$ は短波長に移動しており、強い疎水性部位に取り込まれていることを示している²³⁾²⁷⁾。[3]の場合には後者のグループにより近く、[3]は高い疎水性環境を保持していることがわかった。

3.4 水中における高分子ミセルの形成

[3]の粘度挙動や、メチルオレンジを疎水性部位に強く取り込むことから、[3]が水中でつぎのような高分子ミセルを形成するものと考えた。ビニルベンジル基は水との親和性が小さいために水中で十分に拡がることができず、分子内でたがいに凝集して疎水性部位を形成し、その周囲を親水性のグルコース残基が取り巻いているのであろう。グルコース残基とビニルベンジル基とが直接に結合しているので、立体障害のために、ある程度以上大きな疎水性部位を形成することができない。1個のメチルオレンジを取り込むためには、最低20個の構造単位が必要であることがわかったので、おそらくこの程度の大きさのマイクロドメインが形成されており、[3]の数平均重合度が420であることを考えれば、1分子内に約20の疎水性マイクロドメインが存在するものと推測される。

Special Article

on Functional Micelles

A Novel Amphiphilic Polymer Consisting of Sugar and Styrene Derivative. Synthesis and Binding of Organic Solutes in Water

Kazukiyo KOBAYASHI and Hiroshi SUMITOMO

Faculty of Agriculture, Nagoya University;
Chikusa-ku, Nagoya-shi 464 Japan

An amphiphilic polymer [3] was prepared according to Scheme 1 from glucose and (chloromethyl)styrene as starting materials to develop a new type of speciality polymers having sugar as the pendant group. The structures of [3] and its precursor [2] were established from IR, ^1H - and ^{13}C -NMR analyses. It was suggested from the solution properties, particularly the viscosities in water and in DMSO that [3] was in a tightly-coiled conformation in water. A spectrophotometric investigation revealed that Methyl Orange was strongly bound to the hydrophobic region of [3] in water. Binding constants were determined by the methods of Benesi-Hildebrand and Klotz as shown in Fig. 7 and 8, respectively, and were found to be higher than those of poly(*N*-vinylpyrrolidone), which had been reputed to bind organic solutes most strongly among nonionic polymers. Intramolecular aggregation of the hydrophobic vinylbenzyl residues was considered to be responsible for the formation of a kind of polymer micelle.