

# 生分解性ポリ(3-ヒドロキシブチレート)とユリアの 包接化と運動性の検討

(龍谷大理工) ○小林 一基、中沖隆彦

【緒言】ユリアはゲスト分子を包接するホスト分子となることが知られており、アルカンなどの線形分子がゲストとして包接される。<sup>1)</sup>また、低分子化合物ばかりでなくポリ(3-ヒドロキシブチレート)(P3HB)のような高分子も包接されることが知られている。<sup>2)</sup>そこで本研究では、P3HBをユリアによって包接して赤外スペクトル測定や固体<sup>13</sup>C NMRなどでゲストであるP3HBの分子構造について検討した。

【実験】P3HBは本研究室で生合成によって得られた試料で $M_w$ は $4.3 \times 10^5$ であった。ユリアとP3HBはそれぞれメタノールとジクロロメタンに溶解し、ユリア溶液にP3HB溶液をゆっくりと滴下して得た。包接していないP3HBを除くためにクロロホルムで3回洗浄した。赤外分光測定はFT/IR-660 Plus、固体<sup>13</sup>C NMRはJEOL JNM-ECA400 IIを用いた。

【結果と考察】ユリア、P3HB、P3HB/ユリア包接化合物の赤外スペクトル測定の結果をFig. 1に示した。P3HB/ユリア包接化合物のスペクトルパターンはユリアとよく似ていて、基本的にはユリアの振動モードを反映している。さらにP3HB/ユリア包接化合物には、矢印で示したように強度は小さいが $1146 \text{ cm}^{-1}$ や $1719 \text{ cm}^{-1}$ にP3HB由来のピークが確認された。Tonelliらはポリプロピレンをユリアで包接させると $1682 \text{ cm}^{-1}$ のCO伸縮振動が $1663 \text{ cm}^{-1}$ 、 $1628 \text{ cm}^{-1}$ と $1599 \text{ cm}^{-1}$ のNH変角振動がそれぞれ $1638 \text{ cm}^{-1}$ と $1614 \text{ cm}^{-1}$ にピークがシフトすることから拡張された正方晶構造をとると報告している。<sup>3)</sup>しかしP3HB/ユリア包接化合物はユリア由来のCO伸縮振動とNH変角振動にピークシフトが確認されなかった。このことより、ユリアの結晶構造は同じで、包接の際にユリアの作る空孔にP3HBが包接されたと考えられる。また、Tonelliらはポリマーをユリアで包接させることでユリアの結晶構造が変化することも報告している。<sup>3)</sup> Tonelliらの報告しているユリアで包接させると六方晶になるポリε-カプロラクトンと三方晶になるポリエチレンオキシドのスペクトルとは違い、拡張された正方晶のポリプロピレンのスペクトルと比較的似ている。これらのことより、P3HB/ユリア包接化合物は正方晶構造をとると考えられる。

次に赤外スペクトル測定の結果では、P3HB由来のスペクトル強度が小さかったことより、さらにP3HB/ユリア包接化合物のCP/MAS<sup>13</sup>C NMR測定を行った。その結果をFig. 2に示した。165 ppm付近のカルボニル炭素のピークは高磁場側がユリア由来、低磁場側がP3HB由来のピークに帰属される。赤外スペクトルではP3HBによる振動ピークは極めて小さかったが、<sup>13</sup>C NMR測定ではユリア由来のピークが小さくP3HB由来のピークが明瞭に観測された。

以上のことより、赤外スペクトル測定よりユリアの結晶構造は包接することで変化することではなく、どちらも同じ正方晶構造をとると考えられる。赤外測定ではP3HB由来のピーク強度は小さかったが、固体<sup>13</sup>C NMRでは逆にP3HB由来のピークの方が大きくなった。

## 【参考文献】

- 1) A. E. Smith et al., *Acta Cryst*, **5**, 224(1952).
- 2) N. Vasanthan et al., *Macromolecules*, **48**, 3080(2015).
- 3) A. E. Tonelli et al., *Macromolecules*, **29**, 2531(1996).

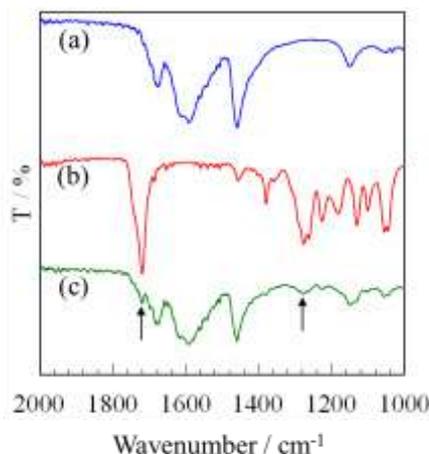


Fig. 1. IR spectra of (a)urea, (b)P3HB and (c)P3HB/urea inclusion compound.

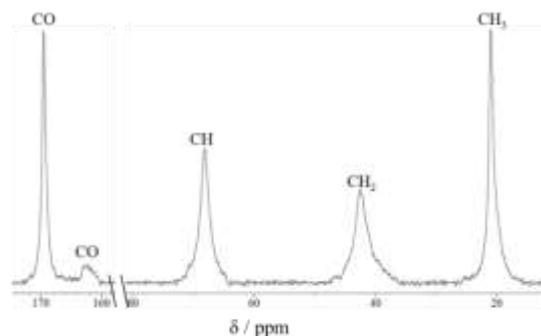


Fig. 2. <sup>13</sup>C CP/MAS spectra of P3HB/urea inclusion compound.

Inclusion and Mobility of Biodegradable Poly(3-hydroxybutyrate) and Urea

Ikki KOBAYASHI, Takahiko NAKAOKI (Department of Materials Chemistry, Ryukoku University, Seta Otsu, 520-2194, Japan)

Tel: 077-543-7661, Fax: 077-543-7483, E-mail: nakaoki@rins.ryukoku.ac.jp