

# 高分子溶液学研究室

<スタッフ> 寺尾 憲 (教授)

<研究のキーワード>

- (1) らせん高分子 (2) 多重らせん (3) 静電相互作用
- (4) 時間分解測定 (5) 多分岐高分子 (6) キラル分離

<令和4年度の主な研究活動概要>

当研究室では、溶液中に存在する高分子鎖の分子形態、分子間相互作用、そして高分子ナノ集合体の構造を研究している。本年度は、(1) 塩化ナトリウム水溶液中における二重らせん多糖ザンサンの変性および再形成過程の動力学<sup>1</sup>、(2) シリカナノ粒子とザンサンの複合体形成挙動<sup>2</sup>、(3) 多分岐構造を持つ高度分岐環状デキストリンカルバメート誘導体の分子構造とキラル認識能の解明<sup>3</sup>について研究を行った。

## (1) 塩化ナトリウム水溶液中における二重らせん多糖ザンサンの変性および再形成過程の動力学<sup>1</sup>

塩水溶液中低温で二重らせん構造をとるザンサンは、古くから増粘剤として食品に用いられている。高分子鎖の分子形態は溶液の粘性率に大きく影響するが、ザンサンの分子形態の温度変化、特に急激な温度変化に対する、分子形態の時間変化に

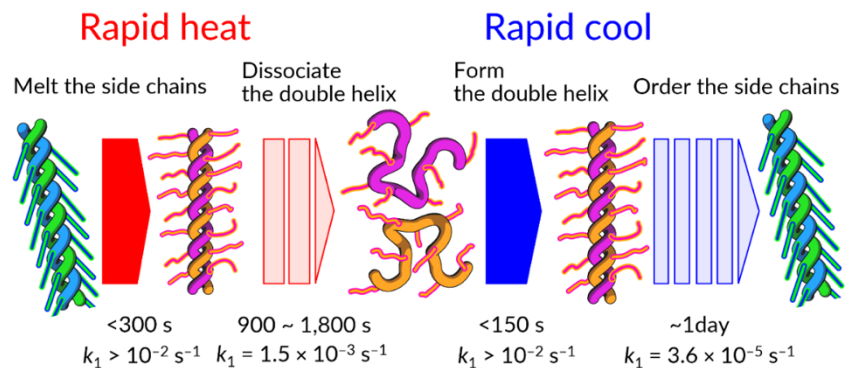


図 1. NaCl 水溶液中でのキサントンの変性と再形成過程の模式図

ついてはほとんど研究されていない。そこで本研究ではザンサン-塩化ナトリウム水溶液について、急激な温度変化に伴う二重らせん構造の融解および再形成過程を小角X線散乱 (SAXS)、円二色性 (CD) 測定によって調べた。温度上昇に伴い、CD で観測される側鎖の構造変化が迅速であるのに対し、SAXS より観測される主鎖の融解はゆっくりであることを明らかにした。これに対し、温度低下に伴う、二重らせん構造形成は、主鎖の二重らせん構造形成が先行し、側鎖の構造形成には1日以上時間を要することもわかった (図 1)。多重らせん構造の融解や再形成には、おもに CD などの分光法を用いて調べられることが一般的であるが、高分子自体の形の変化をより直接的にとらえる SAXS 法を併用することにより、中間体の存在が明らかになった。

## (2) シリカナノ粒子とザンサンの複合体形成挙動<sup>2</sup>

当研究室では最近、シリカナノ粒子とコラーゲンが水溶液中で静電相互作用によ

る複合体を形成すること、そしてシリカナノ粒子の分布状態がコラーゲンの分子形態によって大きく変化することを報告した。そこで本研究では、水溶液中で温度変化に伴い、可逆に二重らせん—1本鎖の構造変化を起こす高分子電解質多糖ゼラン

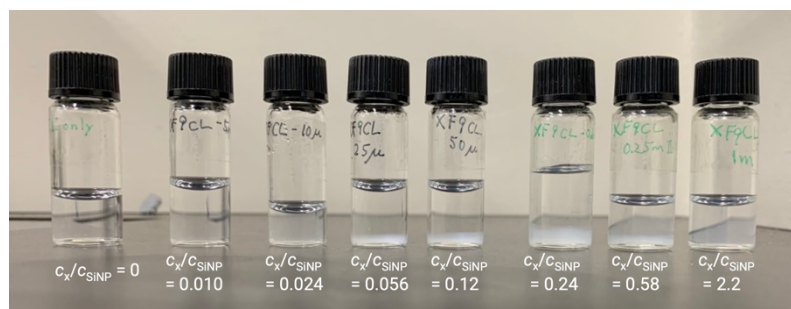


図 2. 混合比  $c_x/c_{SiNP}$  の異なるシリカナノ粒子とゼランの混合水溶液の写真。ただし  $c_{SiNP} = 0.6 \text{ mg cm}^{-3}$ 。

と正に帯電したシリカナノ粒子とのポリイオンコンプレクス形成挙動を研究した。電気泳動光散乱よりゼータ電位が反転する混合比付近で沈殿が観測されたのに対し (図 2)、ゼラン過剰の条件ではゼラン含量の増加とともに流体力学的半径が減少したことから、過剰量のゼランが複合体を安定化していることがわかった。また小角 X 線散乱測定より、複合体中でシリカ粒子は比較的疎に分布しており、ゼランのコンホメーションはシリカ粒子の集合状態に大きな影響を与えないこともわかった。

### (3) 多分岐構造を持つ高度分岐環状デキストリンカルバメート誘導体の分子構造とキラル認識能の解明<sup>3</sup>

アミロペクチンを酵素処理して合成される高度分岐環状デキストリン (HBCD) は、水溶性、アミロペクチンと比較して狭い分子量分布をもつ。この HBCD を原料としてジメチルフェニルカルバメート誘導体 (HDMPC) を合成した。この高分子は図 3 に示すような剛直鎖からなる分岐鎖となる。有機溶媒中での分子形態を散乱法、粘度法により調べた。得られた回転半径と固有粘度は、同じモル質量をもつ線状鎖試料よりもはるかに小さく、形状因子は既存の多分岐鎖の理論で説明できた。HDMPC をシリカ粒子に担持させたキラルカラムは 8 種のラセミ体に対してキラル分離能を示し、線状鎖とは異なる化合物を分離すること、すなわち、多分岐鎖と低分子との分子間相互作用が線状鎖とのそれとは有意に異なることを明らかにした。

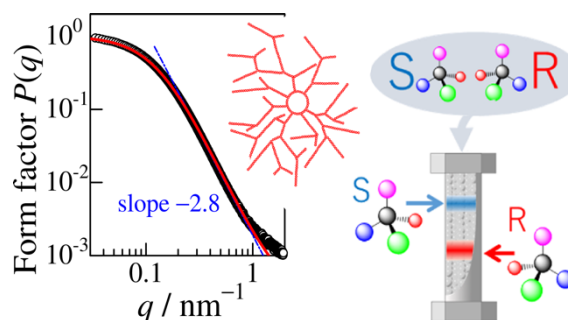


図 3. 酢酸メチル中における HDMPC の形状因子  $P(q)$  (左) とキラル分離カラムの模式図 (右)。

#### <参考文献>

1. Tomofuji, Y.; Matsuo, K.; Terao, K. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 275, 118681.
2. Tomofuji, Y.; Terao, K. *Macromol. Symp.*, **2023**, 408, 2200025.
3. Kishimoto, A.; Mizuguchi, M.; Ryoki, A.; Terao, K. *Carbohydr. Polym.*, **2022**, 290, 119491.