

高分子溶液学研究室

<スタッフ> 寺尾 憲 (教授) 高橋 倫太郎 (准教授)

<研究のキーワード>

- (1) らせん高分子
- (2) 静電相互作用
- (3) 分岐高分子
- (4) 相分離
- (5) 自己組織化
- (6) 小角散乱法

<令和6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) 金ナノ粒子とコラーゲンの複合体形成¹、(2) 線状および多分岐多糖誘導体水溶液の相分離と低分子化合物との複合体形成^{2,3}、(3) ポリベンジルメタクリレートの解重合機構について研究を行った。

(1) 金ナノ粒子とコラーゲンの複合体形成¹

アテロコラーゲン (AC) と金ナノ粒子 (AuNP) の複合体形成を、小角 X 線散乱と紫外可視吸収分光法を用いて調べた。異なる温度条件で調製した混合溶液について測定を行い、特に小さな AuNP において強い引力相互作用が観察された。また、AC が一本鎖として溶解している 50 °C で溶液を混合した場合、AuNPs 間の相互作用がより強くなることもわかった (図 1)。さらに、表面プラズモン吸収シフトにより、AuNP の凝集が確認され、その吸収スペクトルから高密度に凝集した AuNP の存在も明らかになった。

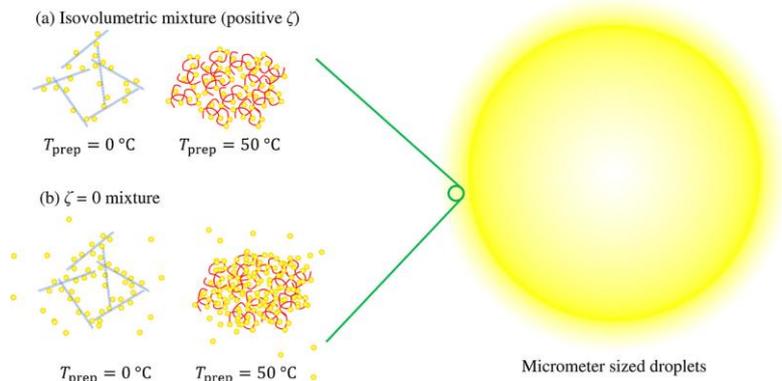


図 1. 金ナノ粒子と異なるコンホメーションを持つコラーゲンとの相互作用の模式図

(2) 二重温度応答性多糖誘導体の相分離挙動と低分子化合物との複合体形成²

置換度が 0.3 程度の部分置換アミロースブチルカルバメート (ABC) 試料の水溶液が二重の温度応答性、すなわち UCST と LCST の両方を有する閉環型の相図を持つことを発見した (図 2)。ABC 鎖主鎖の剛直性のため、多くの屈曲性高分子が貧溶媒中でグロビュールと呼ばれる縮ん

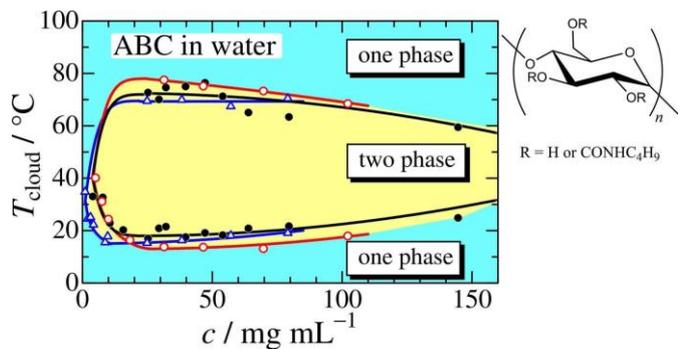


図 2. ABC-水系の相図

だ形態をとるのに対し、希薄水溶液中における ABC の分子形態は 15 °C から 75 °C の範囲で温度にほとんど変化しないこと、そして置換度が比較的低いことから、ヨウ素との複合体形成能が未置換のアミロースに近いことも確認された。

(3) 多分岐構造を持つ多糖誘導体の相分離挙動と低分子化合物との複合体形成³

市販の高度分岐環状デキストリンを原料として、部分的に置換されたエチルカルバメート誘導体 (HEC) を合成した。水中での固有粘度や形状因子を決定し、HEC が高度に分岐した構造を持つことを確認した。置換度 (DS) が

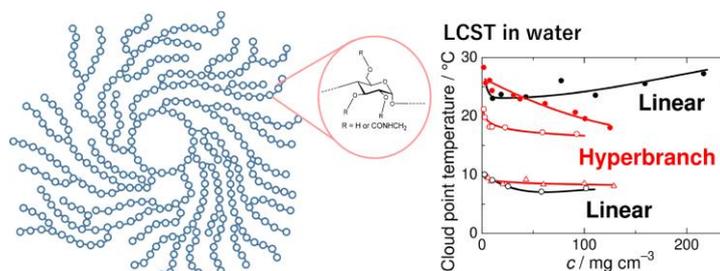


図 3. HEC-水系の相図

0.3 から 1.5 までの試料を調製し、特に DS が 1 前後の試料は水中で LCST 型の相分離を示した (図 3)。また、HEC とヨウ素や蛍光分子との相互作用を調査した。多分岐構造を持つ HEC は、局所的に屈曲したらせん構造により、低分子との相互作用が線状鎖とは大きく異なることを明らかにした。

(4) ポリベンジルメタクリレートの解重合機構⁴

可逆的付加-開裂連鎖移動 (RAFT) 重合により合成したポリベンジルメタクリレートに *p*-キシレン中で 120 °C に加熱することにより解重合してゆく過程を時間分解小角 X 線散乱 (SAXS) により観察した。時間経過に伴い、重量平均分子量は単調に減少した。その一方で *z*-平均回転半径は解重合反応の転化率が 50% 程度になるまでほとんど一定のままであった。この実験結果は、高分子が端から順に解重合する機構 (Unzipping 機構) に基づくモデルにより定量的に再現された。本研究によって初めて Unzipping 機構で解重合する過程を直接的に観察することに成功した。

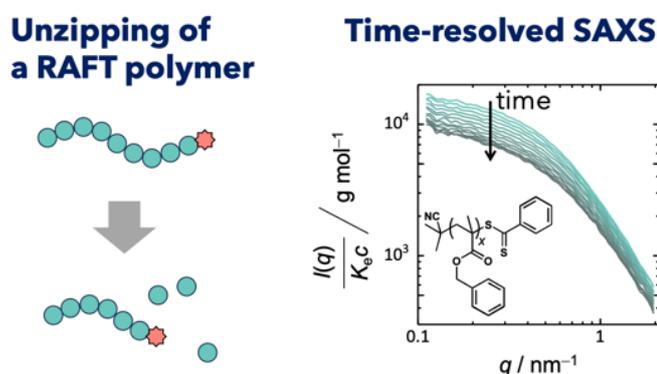


図 4. 解重合過程における SAXS プロファイルの時間変化

<参考文献>

1. Sagawa, K.; Terao, K. *Langmuir* **2024**, *40*, 20755-20762.
2. Nakata, Y.; Kitamura, S.; Terao, K. *Carbohydr. Polym.* **2024**, *325*, 121587.
3. Kobayashi, A.; Terao, K. *Carbohydr. Polym.* **2024**, *343*, 122473.
4. Takahashi, R.; Sugawara-Narutaki, A. *ACS Polym. Au* **2025**, *5*, 129.