

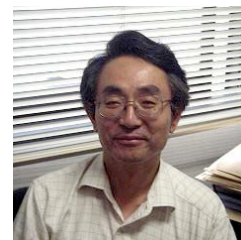
高分子集合体科学研究室

教授：佐藤尚弘

助教：橋爪章仁

URL: http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/morisima/sato_lab_j/index_j.html

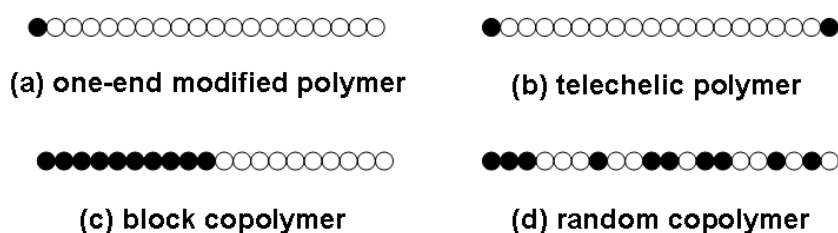
E-mail: tsato@chem.sci.osaka-u.ac.jp



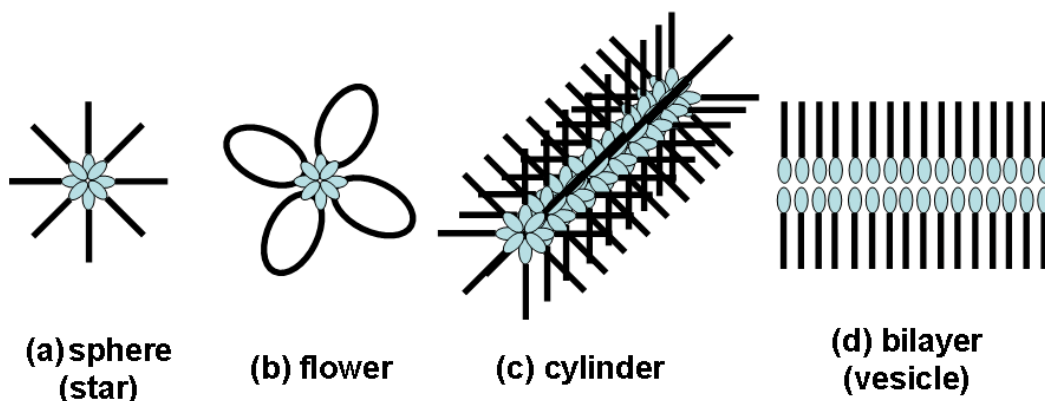
高分子集合体の構造解析

生体は、その生命活動を維持するために、分子レベルでの認識、選択、調節などの作業を行っているが、それらの分子過程において、タンパク質や核酸の間の生体高分子集合体が重要な役割を演じている。したがって、そのような高分子集合体の構造解析は、生命現象を理解する上で、非常に重要な作業である。他方、近年合成高分子の分野においても、高分子集合体に興味をもたれている。高分子集合体には、しばしば刺激応答性が備わっており、様々な潜在的な実用性を有しているのが、その興味をもたれる理由である。

我々はこれまでに、生体および合成高分子集合体の両方について構造研究を行ってきた。以下に、我々が研究対象としてきた合成の両親媒性高分子の模式図を示す。図中、黒丸が疎水性モノ



マー単位、白丸が親水性モノマー単位を表している。これらの両親媒性高分子を水に溶解させると、黒丸で示した疎水性モノマー単位同士は互いに集まる傾向があり、その結果疎水性の核を形成し、高分子は自発的に、下に示すような様々な種類のミセルを構築する。



このような種々のミセルの構造解析は、静的・動的散乱法、超遠心法、蛍光法、粘度法、そして多角度散乱検出器付サイズ排除クロマトグラフィー（SEC-MALS）を用いて行われた。これらの実験手法は、ミセルを溶液状態のまま観察できる利点を持っており、特に弱く会合しているミセル系の研究に適している。また、その点で種々の顕微鏡法（電子顕微鏡、原子間力顕微

鏡など)より優れている。例として、最近我々は、非極性溶媒中での高分子リビングアニオンの会合挙動を、光散乱法により調べ、その会合数と会合定数を決定した。これらの会合を特徴づけるパラメータは、リビングアニオン重合の反応速度論において重要であり、我々は得られたパラメータから、ブタジエンのシクロヘキサン中でのリビングアニオン重合における真の成長反応速度定数を始めて決定することに成功した。そして、リビングアニオン重合の成長速度がラジカル重合よりも遅いのは、主として活性末端が会合しているためであることを実証した。

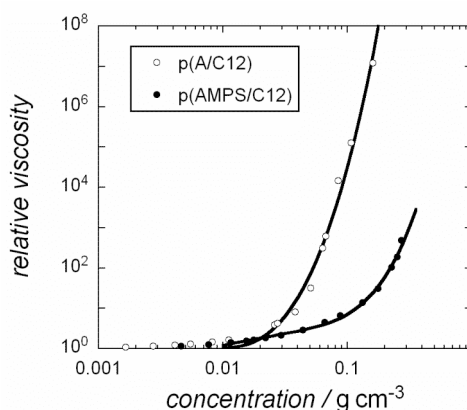
生体高分子集合体は、上記の合成高分子集合体よりも複雑な構造をとることが多い。我々は、これまでに、二重らせん多糖や球状タンパク質を熱変性後に再性させる過程で生じる会合体や、球状タンパク質とイオン性多糖との間で形成される複合体などの構造について研究してきた。それらの複雑な構造の解析において、SEC-MALSは非常に有効な実験手段である。

溶液中における高分子の構造と物性との関係

高分子集合体の形成は、その溶液物性の著しい変化を伴う。したがって、高分子集合体の構造と種々の溶液物性との間の関係を明らかにすることは、もうひとつの重要な作業である。たとえば、疎水基修飾高分子電解質(両親媒性ランダム共重合体)は、水溶液粘度を著しく増加させる。この性質のため、疎水基修飾高分子電解質は、しばしば増粘剤やゲル化剤として利用されている。

右には、二種類の疎水基修飾高分子電解質の水溶液が、高分子濃度の増加に伴って急激な粘度増加を呈することを示している。これらの疎水基修飾高分子電解質は、水溶液中で星型ミセルを形成していること、および全ての疎水基が疎水性核内に取り込まれているわけではないことが示された。その結果、疎水性核内に取り込まれていない剥き出しの疎水性基間の疎水性相互作用により、星型ミセルはさらに会合して、濃厚溶液中では網目構造を形成しており、それが溶液の著しい粘度増加を引き起こしている。すなわち、疎水基修飾高分子電解質の増粘能力は、そのミセル構造によって支配されているということが出来る。

また我々は、熱変性させた二重らせん多糖の再性過程での増粘効果、 π 共役高分子のらせん状会合体の誘起円二色性、イオン性多糖との複合体形成に伴う球状タンパク質の二次・三次構造の熱安定性などについて研究を行った。



References (main papers in 2007)

- (1) Control of Helical Structure in Random Copolymers of Chiral and Achiral Aryl Isocyanides Prepared with Palladium-Platinum μ -Ethyndiyl Complexes, Fumie Takei, Kiyotaka Onitsuka, Shigetoshi Takahashi, Ken Terao, and Takahiro Sato, *Macromolecules*, **40**, 5245-5254 (2007).
- (2) Temperature-Induced Chiroptical Changes in a Helical Poly(phenylacetylene) Bearing N,N-Diisopropylaminomethyl Groups with Chiral Acids in Water, Kanji Nagai, Katsuhiro Maeda, Yoshihisa Takeyama, Takahiro Sato, and Eiji Yashima, " *Chem. Asian J.*, **2**, 1314-1321 (2007).
- (3) Micellar Structure of Amphiphilic Statistical Copolymers Bearing Dodecyl Hydrophobes in Aqueous Media, Takefumi Kawata, Akihito Hashidzume, and Takahiro Sato, *Macromolecules*, **40**, 1174-1180 (2007).
- (4) Reversed Micelle of Polybutadiene Living Anions in Cyclohexane, Yasuhiro Matsuda, Rika Nojima, Takahiro Sato, and Hiroshi Watanabe, *Macromolecules*, **40**, 1631-1637 (2007).
- (5) Association-Dissociation Equilibrium of an Amphiphilic Polyelectrolyte in Aqueous Solution, Rica Nojima, Akihito Hashidzume, and Takahiro Sato, *Macromol. Symp.*, **249-250**, 502-508 (2007).
- (6) Structure of Aggregates Formed by a Thermally Denatured Protein After Quench, Aiko Kondo and Takahiro Sato, *Kobunshi Ronbunshu*, **64**, 452-457 (2007).
- (7) Dynamic Light Scattering from Non-Entangled Wormlike Micellar Solutions, Takahiro Sato and Yoshiyuki Einaga, " *Langmuir*, in press.

For other papers, see:

http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/morisima/sato_lab_j/member_j/sato_j/sato2_pb_j.html