

Title	剛直高分子の希薄溶液に対する放射光小角X線散乱
Author(s)	寺尾,憲
Citation	SPring-8 利用者情報. 2010, 15(4), p. 247-251
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/25945
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

The University of Osaka

剛直高分子の希薄溶液に対する放射光小角X線散乱

1. はじめに

溶液や固体中における高分子1本鎖の形態は究極 的にはそれらの物性(粘弾性や液晶性等)と深く関 わっているため、高分子鎖の形態を正確に知ること は、高分子の構造・物性相関の理解の助けとなり、 ひいては新規な高分子材料開発の設計指針にもなり うる。ポリエチレンをはじめとする屈曲性の高い高 分子では分子鎖の内部回転ポテンシャルを精密に見 積もることによって、かなり正確にその分子形態を 予測することができる反面、剛直性が高くなるに従 い、要求されるポテンシャルの精度も飛躍的に上昇 し、正確な形態の予測は困難になる。このような場 合には分子の全体構造も測定できる散乱法などの高 分子希薄溶液物性からのアプローチが依然有効であ る。みみず鎖が適用できる場合、高分子鎖を特性化 する量は高分子の剛直性(Kuhnの統計セグメント 長λ-1)とらせん構造(繰り返し単位当たりのらせ んのピッチh)である。本稿では、高分子の化学構 造や溶媒と、溶液中における高分子の形態との相関 をより精密に知るために著者らが行っている研究の 内、高分子内および高分子-溶媒間の相互作用(水 素結合や静電的相互作用等)が比較的剛直な高分子 の形態にどのように影響するのかについてSPring-8 のBL40B2を用いて行ったものを中心に紹介する。 高分子の散乱関数を決定するためには溶液の散乱関 数から溶媒の散乱関数を差し引く必要があるが、1 分子の形態を知るためには希薄溶液を用いる必要が あるためこの差は非常に小さい。このため、光源お よび検出器には高い輝度および安定性が求められ、 放射光を用いた実験が、その高精度化には極めて重 要であった。

2. アミロース誘導体

これまでの高分子希薄溶液物性の研究には、いわ ゆるビニルポリマーの研究例が最も多い。しかしな がらこれらの高分子にはタクシティシーなどで表現

される立体構造の不均一性があり、高分子の局所の 化学構造と分子形態を比較する上での議論をあいま いにする。そこで本研究では1次構造が均一である 多糖誘導体を中心に研究を始めた。特に酵素合成さ れたアミロースは、極めて制御された1次構造を持 ち、分子量分布も狭い試料の合成が可能であるため、 分子量分布を嫌う溶液研究にも都合がよい。また各 種イソシアネートとの反応はほぼ定量的に進行する ため、側鎖の異なる高分子試料を容易に調製可能で ある。得られたアミロースカルバメート誘導体には 糖ユニット当たり3対のNH基とC=O基があるた め、高分子内および高分子 – 溶媒間の分子内水素結 合が高分子の形態に及ぼす影響について調べるのに 適切である。ここでは最近我々が研究した多糖誘導 体の内、その分子形態の溶媒依存性が高分子内の分 子内水素結合数の違いのみによって説明できるアミ ロースアルキルカルバメート誘導体と高分子に水素 結合した溶媒分子が高分子の局所形態にも影響を及 ぼすアミロースフェニルカルバメート誘導体類につ いて概説する。

(ア)分子形態が主に高分子内水素結合により決まる系-アミローストリス(n-ブチルカルバメート)
 (ATBC)^([1][2])

最近我々は分子量200万程度のATBCがテトラヒ ドロフラン中でメタノール中の約7倍の固有粘度を 持つことを見出した。この固有粘度の強い溶媒依存 性は高分子の剛直性或いはらせん構造の違いによ る。そこで小角散乱のデータを光散乱・粘度法のそ れと併用してみみず鎖モデルで解析し、λ⁻¹とhを 精密に分離評価した。

ここで、溶液散乱関数の見方についておさらいす る。図1(a)の赤の実線は円筒みみず鎖の理論値の Holtzerプロットを示す。一点鎖線は分子の直径dを 無視した場合(d = 0)である。赤の矢印のあたり の水平領域の高さは1分子の経路に沿った長さ(経



 図1 SAXS測定より得られる粒子散乱関数P(k)の Holtzer Plot。(a) 半屈曲性高分子にみられる散乱関 数の例。(b) 分子量約5万のATBC試料のTHF中に おけるP(k)。(c) 同試料のメタノール中でのデータ。 共に文献^[1]より。

路長) Lの逆数に比例し、実線が一点鎖線に比べて緩 やかに下がってゆくのは分子の太さのためである。 図に示すような中央部分の平坦領域が見られる場 合、かなり正確に経路長(さらにはh)を決定するこ とが可能となる。他方、低角側での散乱強度がrod limit (青の破線)に比べて高くなるのは分子の屈曲 性に基づくもので、この領域の散乱関数からλ⁻¹を 分離評価できる。図1の(b)(c)に分子量約5万の ATBC試料のTHF中およびメタノール (MeOH) 中の散乱関数を示す。後者のみの低角側にピークが みられることから前者の剛直性が後者に比べ著しく 高いことが、さらには、前者の平坦領域が後者のそ れよりも約2割高いことからTHF中でMeOH中に 比べて主鎖軸方向に20%程度縮んだ剛直らせん構造 を持つことがわかる。

分子鎖形態と分子内水素結合との相関について調 べるために、全9種の溶媒中における λ⁻¹、 h、お よび赤外吸収より見積もられる分子内水素結合率を 決定した。理論との比較より、この高分子は図2左 に示す剛直らせん鎖を安定化させている水素結合の 一部が切断された構造を持つこと、その高分子内水 素結合数は溶媒に強く依存し、メタノール中では、 ほぼすべての分子内水素結合が切断されていること がわかった。すなわち、この高分子の溶液中におけ るコンホメーションには分子内水素結合が大きな役 割を果たし、その溶媒依存性も分子内水素結合率の 変化のみで説明できることを見出した。

(イ) 主鎖の形態が溶媒との水素結合に強く影響される系-アミロースフェニルカルバメート誘導体^([3] [4] [5])

図2の立体構造をもう一度見てみよう。青や赤で 表現される窒素原子や酸素原子はその外側を取り巻 いているアルキル基よりも、らせんの中心軸の近傍 に位置していることがわかる。アルキル基をかさ高 いフェニル基で置換した場合、極性基は、その周り にフェニル基が密に存在することになるので、置換 基に囲まれた狭い空間に存在することは容易に予測 できる。これらの誘導体類は光学活性物質の分離に 広く用いられているが、これは極性基周りのキラル なナノ空孔のサイズが、その分離に適しているため



図2 ATBC鎖に予測される剛直らせん構造(左)とみみず鎖パラメー タの溶媒依存性(右)^[2]。



図3 ATPC鎖とADMPC鎖の剛直性パラメータの溶媒依存性。

であると考えられている^[6]。裏を返せばこれらの 極性基にナノ空孔程度のサイズの分子が水素結合す ることにより、高分子の局所形態に影響しても不思 議ではない。本研究では、アミローストリス(フェ ニルカルバメート) (ATPC) に対し、サイズの異な るケトン-エステルを溶媒とした場合とこれらの極 性基とは強い相互作用はしないと考えられる1.4-ジ オキサン中における分子の形態を前項のものと同様 の手法で決定した。ケトン・エステル中では分子サ イズ (あるいは溶媒のモル体積)の上昇に従って、主 鎖が引き伸ばされ剛直性も増加することを見出し た。このことはキラルなナノ空孔のサイズが溶媒分 子程度であることの有力な根拠となりうるであろ う。さらに、かさ高い置換基を持つアミローストリ ス (3.5-ジメチルフェニルカルバメート) (ADMPC) の場合、hの溶媒依存性はむしろ小さくなり、溶媒 分子サイズの増加に伴う剛直性の増加がATPCと比 べて極めて顕著になることがわかった(図3)。後者 の高分子の局所らせん構造は、溶媒分子の水素結合

によってあまり変化せず、代わりに剛直性の増加と して表れたと考えられる。ADMPCはATPCよりも 優れた光学分割能を持つとされるが、この理由とし て前者のらせん構造の安定性の高さを挙げることも できる。

3. 溶液中で可逆的な3重らせん-1本鎖転移を示 すコラーゲンモデルペプチド^([7])

(Gly-Pro-Pro)(Gly: グリシン、Pro: プロリン)と いう繰り返し単位を持つモデルペプチドは水やアル コールなどの溶液中で可逆的な1本鎖-3重らせん のコンホメーション転移を示すためコラーゲンのモ デルとして古くから多くの研究例があり、その結晶 構造は精密に決定されている。我々はまずこれらの 分子の溶液中の形態が結晶構造に対応していること を調べるために、3重らせんモデルペプチドの小角 X線散乱測定を行った。図4左に示す(Gly-Hyp-Hyp)₉ の散乱関数は $k < 1.7 \text{ nm}^{-1}$ の領域で長さ8.1 nm直径 1.5 nmの剛直円筒(図中の赤の実線)でよく再現さ



図4(左) コラーゲンモデルペプチド(Gly-Hyp-Hyp)gの3重らせんの散乱関数(○)と計算値 との比較。青線:結晶構造(PDB 1YM8^[8])から計算される散乱関数。赤線:表中に示した サイズを持つ円柱の散乱関数。(右)ペプチドの回転半径の残基数依存性。△:3重らせん コラーゲンモデルペプチド^[7]。○:1本鎖モデルペプチド^[7]。十:変性(ランダムコイル) タンパク質^[9]。

れるが、それ以上のkの領域では計算値とのずれが 大きくなる。結晶構造から得られた原子配置[8]より 計算した散乱関数 (図中の青の実線) は全領域の散 乱関数を大体再現することから溶液中の3重らせん 構造が結晶中とほぼ変わらないことが確認された。 ただし、低角領域をよく見ると実験値は青の実線よ りも幾分小さい。この原因として溶液中の熱揺らぎ により、分子が結晶中よりも幾分伸びた構造をとっ ていることが考えられる。図4右に3重らせんおよ び1本鎖状態のコラーゲンモデルペプチドについて 得られた回転半径を変性ペプチドについて報告され ている値^[9]と比較する。3重らせんに対応する点 が明らかに上方にあるのに対し、1本鎖ペプチドの 回転半径 〈S²〉。は変性ペプチドのそれに一致する。 散乱関数を組み合わせて決定した1本鎖のλ-1は 2±1 nmであった。本研究で用いたコラーゲンモデ ルペプチドはその2/3がペプチド鎖の内部回転を制 限すると考えられるイミノ酸からなるが、分子の剛 直性にイミノ酸の存在はほとんど影響しないことが 明らかにされた。

高密度櫛形高分子の溶液中の形態に対する側鎖 の電荷の効果^[10]

ここまでは主に高分子内、高分子間、および高分 子 - 溶媒分子間の水素結合が分子を剛直にする例を 紹介したが、側鎖間の立体的な反発も主鎖の剛直性 に大きく寄与する場合もある。代表的な例は、ポリ スチレンなどのマクロモノマーを単独重合して得ら れる高密度櫛形高分子・ポリマクロモノマーであ り、側鎖長の増加に伴い、主鎖の剛直性は著しく高 くなる。このポリマクロモノマーの側鎖に電荷をも たせた場合、側鎖近傍のイオン性基の密度は極めて 高くなって対イオン凝縮が起こり、側鎖間の相互作 用は必ずしも斥力的にはならない可能性が示唆され ていた。イオン性基の有無が、主鎖の形態がどのよ うに影響するのかについて知るためには、長さの等 しい側鎖を持つ非電解質および電解質ポリマクロモ ノマーの剛直性を直接比較する必要があった。本研 究では以前の研究[11] で予め剛直性を精密に決定し てあるポリスチレンポリマクロモノマー(側鎖重合 度15)の側鎖をスルホン化し、その主鎖の剛直性を 決めた。図5に得られた回転半径の分子量依存性を 示す。電解質ポリマクロモノマーの回転半径は高分 子量側で同じ主鎖重合度の非電解質ポリマクロモノ マーのそれと比べ、2倍以上大きい。決定された電



図5 同じ側鎖長(15ユニットのスチレンからなる)を 持つ電解質ポリマクロモノマー(赤)と非電解質ポリ マクロモノマー(青)の回転半径の主鎖重合度依存性。

解質ポリマクロモノマーのλ⁻¹は120 nmであり、非 電解質のものの16 nmと比較して7.5倍も大きくなる ことがわかった。すなわち、極めて高い密度のイオ ン性基を持つ電解質ポリマクロモノマーの側鎖間に は極めて強い静電反発が生じており、それが主鎖を 著しく剛直化させることを明らかにした。

5. おわりに

本稿では種々の相互作用が分子鎖の形態(特に剛 直性やらせん構造)に強く影響する系を選び、実際 にどのような相互作用がどのように分子形態に作用 しうるのかということについていくつかの例を示し た。これらにはすべて、SPring-8のSAXS測定を用 いたデータの高精度化が必要であった。著者らは得 られた分子形態の情報を基に、これらの高分子のリ オトロピック液晶性や異なるトポロジー(環状など) をもつ高分子に関する研究に発展させている。希薄 溶液中の分子形態と分子間相互作用を決定すること により、濃厚溶液の相挙動や粘性などがある程度正 確に予測できることを考えると、希薄溶液中におけ る分子形態の決定は材料開発の一つの指標としても 有用となりうるはずである。しかしながら、現段階 では分子量既知で分子量分布の狭い試料が要求され るなど、溶液中の分子形態の精密決定は多くの人に とってまだまだ敷居の高い手法ともいわれる。実際 我々も一つの高分子の溶液中の形態を決定するのに 1年以上を要することもしばしばである。現在いく つかのグループによって開発が行われている放射光 小角X線散乱をサイズ排除クロマトグラフィーの検 出器として用いる方法等を導入し、ユーザーが負担 する人的・時間的なコストを大幅に下げることによ って潜在的な需要を得ることが期待される。

謝辞

本稿で紹介した研究の放射光小角X線散乱測定は SPring-8の BL40B2に て 行 わ れ た (課題番号 2006A1055、2007A1034、2007A1556、2007B1084、 2007B1296、2008A1313、2009A1049)。また、則末 尚志名誉教授、奥山健二名誉教授、佐藤尚弘教授 (以上大阪大学)、北村進一教授(大阪府立大学)、 中村洋准教授(京都大学)をはじめとする共同研究 者各位に深く感謝する。

参考文献

- [1] K. Terao, M. Murashima, S. Kitamura, T. Norisuye et al.: Macromolecules **43** (2010) 1061-1068.
- [2] Y. Sano, K. Terao, S. Kitamura, T. Norisuye et al.: Polymer **51** (2010) 4243-4248.
- [3] K. Terao, T. Fujii, M. Tsuda, S. Kitamura and T. Norisuye: Polym. J. 41 (2009) 201-207.
- [4] T. Fujii, K. Terao, M. Tsuda, S. Kitamura and T. Norisuye: Biopolymers 91 (2009) 729-736.
- [5] M. Tsuda, K. Terao, S. Kitamura, T. Sato et al.: Macromolecules 43 (2010) 5779-5784.
- [6] T. Ikai and Y. Okamoto: Chem. Rev. **109** (2009) 6077-6101.
- [7] K. Terao, K. Mizuno, K. Okuyama, T. Norisuye, H.
 P. Bächinger et al.: Macromolecules 41 (2008) 7203-7210.
- [8] M. Schumacher, K. Mizuno and H. P. Bächinger: J. Biol. Chem. 280 (2005) 20397-20403.
- [9] J. E. Kohn et al.: Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 101 (2004) 12491-12496.
- [10] E. Kanemaru, K. Terao, Y. Nakamura and T. Norisuye: Polymer **49** (2008) 4174-4179.
- [11] K. Terao, Y. Nakamura and T. Norisuye: Macromolecules **32** (1999) 711-716.

<u>寺尾 憲 TERAO Ken</u> 大阪大学大学院 理学研究科 高分子科学専攻 〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町1-1 TEL:06-6850-5459 FAX:06-6850-5461 e-mail:kterao@chem.sci.osaka-u.ac.jp