



Title	Interactions between Polyelectrolytes and Oppositely Charged Particles As Studied by Fluorescence Techniques
Author(s)	佐藤, 剛
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40851">https://hdl.handle.net/11094/40851</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名	さ とう たけし 佐 藤 剛
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 3 6 7 0 号
学 位 授 与 年 月 日	平成10年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科高分子学専攻
学 位 論 文 名	Interactions between Polyelectrolytes and Oppositely Charged Particles As Studied by Fluorescence Techniques (高分子電解質と荷電粒子との相互作用)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 蒲池 幹治  (副査) 教 授 則末 尚志    教 授 足立桂一郎    助教授 原田 明

### 論 文 内 容 の 要 旨

高分子電解質（ポリイオン）と荷電粒子（対イオン，たんぱく質，および荷電ミセル）とのコンプレックス形成は主に静電相互作用によって引き起こされる現象であることが知られている。荷電粒子が対イオンの場合は，ポリイオンの線電荷密度と対イオンの価数によって決定される凝縮臨界濃度の存在が指摘されている。また，ポリイオンとたんぱく質または荷電ミセルとのコンプレックス形成は，ポリイオンの線電荷密度（ $\xi$ ），荷電粒子の表面電荷密度（ $\sigma$ ），およびデバイ長（ $\kappa^{-1}$ ）の三者の積がある一定値となった臨界条件下で始めて起こる現象であることが，動的光散乱(DLS) および濁度測定，電気泳動測定等によって確認されている。 $\kappa^{-1}$ は溶液のイオン強度（ $\mu$ ）の平方根に逆比例するので，コンプレックス形成が起こる条件は実験的に次式で表わせられる。

$$\xi \sigma \sim \mu^{1/2} \quad (1)$$

本研究では，荷電粒子とポリイオンとのコンプレックス形成が起こる条件を UV および蛍光測定，濁度測定，動的光散乱法，電気泳動法，電位差滴定等種々の測定法を組み合わせることで調べた。

ポリイオンに対する対イオンの凝縮現象に関しては，蛍光プローブとしてフェナンスレン（Phen）をラベルしたポリアニオンにその対カチオンとして重原子消光剤である  $Tl^{+}$  イオンを用いて，アルカリ金属イオンまたはアルカリ土類金属イオンの存在下，Phen 蛍光の消光挙動を調べる事により対イオンの凝縮臨界濃度の存在を確認した。

たんぱく質としてリゾチームを用いた場合では，リゾチーム中のトリプトファン残基(Trp) からポリアニオンにラベルしたピレン(Py)へのエネルギー移動を利用してコンプレックス形成を調べた。ポリアニオンとリゾチームとを含む水溶液の pH を下げてリゾチーム表面の正電荷密度（ $\sigma$ ）を増加させると，ある pH 以下で顕著なエネルギー移動が起こり，コンプレックス形成が示唆され，DLSで確認された。しかし，この現象が起こる pH は  $\xi$  や  $\mu$  を変えても不変で(1)式に従わなかった。さらに電位差滴定の結果，より高い pH 領域で既にコンプレックス形成は起こっており，顕著なエネルギー移動は，リゾチーム自体の凝集の解離に起因していることが示唆された。

カチオン性／中性界面活性剤混合ミセルと Py をラベルしたポリアニオンの系では，従来の濁度測定で検出可能な相分離を起こす電荷密度よりはるかに低い電荷密度で，動的な相互作用をしていることが蛍光スペクトル，蛍光寿命の変化から確認された。この場合は静電相互作用のみならず疎水性相互作用によるコンプレックス形成も示唆された。

以上のことから、蛍光法と光散乱法のような巨視的な手法と組み合わせることにより、ポリイオンと荷電粒子との間の静電相互作用によるコンプレックス形成以外に、疎水性相互作用によるコンプレックス形成も観察できることが分かった。

#### 論文審査の結果の要旨

蛍光プローブとして少量のピレンを結合した高分子電解質（ポリイオン）を利用し、そのポリイオンと球状たんぱく質リゾチームとのコンプレックス形成を、リゾチーム中のトリプトファン(Trp) 残基からピレン(Py)へのエネルギー移動現象を広い範囲で調べた研究で、蛍光強度の変化を通してエネルギー移動効率の pH 依存性を調べることにより、ポリイオンのコンプレックス形成をこれまでより微視的に捕えることが可能なことを明らかにした。

上記の事より、本研究は、博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。