

(様式第4号)

コラーゲンモデルペプチドをグラフトした高分子鎖の高次構造
Higher-order structure of polymer chain grafting collagen model peptide

寺尾 憲・喜田裕介・落合隆晃
Ken Terao・Yusuke Kita・Takaaki Ochiai

大阪大学理学研究科高分子科学専攻
Department of Macromolecular Science, Osaka University

1. 概要

コラーゲンモデルペプチドをグラフトしたポリアクリル酸ナトリウムのメタノール及び塩水溶液について小角 X 線散乱測定を行った。トリアルユースの範囲では溶液構造解析が可能な過剰散乱強度を得ることはできなかった。

(English)

Small-angle X-ray scattering measurements were made on methanol and aqueous sodium chloride solutions of polyacrylic acid grafting collagen model peptides at the BL15 beamline in SAGA-LS. Unfortunately, the obtained scattering intensity was not enough significant to determine the solution structure of the polymer in the two solvents.

2. 背景と研究目的：

楕形高分子(CP)の側鎖間の相互作用は主鎖の形状にきわめて大きな影響を及ぼす。我々はある種の CP について側鎖間の相互作用をより斥力的にすると、その主鎖が伸ばされ棒状に近い形状をとることを示した[1]。CP の溶液中の形状に関する研究は現在までに数多く報告されているが、側鎖間の単純な斥力的相互作用の大きが主鎖の剛直性に影響するものが多い。これは溶液中の高分子の形状を測定するためには、高分子間の相互作用が斥力的でなければならないためであり、即ち側鎖間の相互作用も斥力的でなければならないということを意味する。

高分子間の相互作用を斥力的としたまま側鎖間に強い引力を付与した高分子として、本研究では側鎖にコラーゲンモデルペプチド(以下 CMP と呼ぶ)をもつ CP を用いる。図 1 に示すように CMP は水やメタノール中で最近我々は、低温で CMP が 1 本鎖として溶液中に存在した場合、鎖間の相互作用が引力的に、3 重らせん構造をとった場合には鎖間の相互作用は斥力的になることを見出した[2]。一方で CMP 3 分子の片方の末端を化学結合で繋いだ分子は分子分散させたものよりも高い温度まで 3 重らせん構造が安定に存在することを考慮すると、図 1 に示

すように CMP を側鎖に持つ CP 希薄溶液の温度低下に伴うらせん構造の形成は CP 分子内にとどまり、形成された 3 重らせんの根元の主鎖 3 モノマー間には引力、すなわち強い曲げの力がかかり、主鎖が変形されることが期待される。

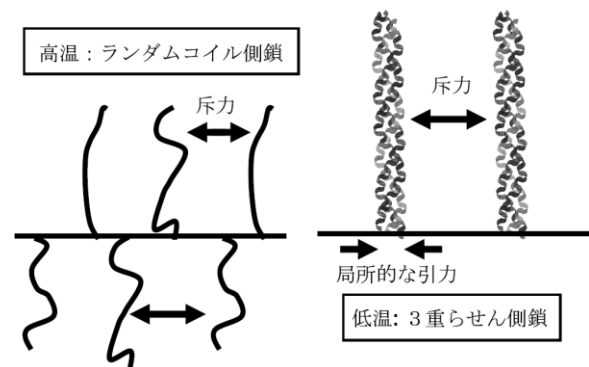


図 1. 側鎖にコラーゲンモデルペプチドをもつ楕形高分子の模式図。

そこで本研究では、CP 分子を合成し、この SAXS 測定を水中（3 重らせんを形成しない）及びメタノール中（3 重らせんを形成）で行い、この高分子の溶液中のコンホメーションに関する知見を得ることを試みた。

3. 実験内容：

分子量2万のポリアクリル酸の5%のカルボキシル基をモデルペプチドでグラフトして得た高分子を適切な高分子質量濃度 c になるようにメタノール及び水に溶かした。得られた溶液をキャピラリーに詰め、温度一定に調節されたキャピラリーホルダにセットして、X線を照射した。入射X線のエネルギーは10 keV、カメラ長は1.7 mとし、イメージングプレートを用いてSAXS測定を行った。

また、予備実験としてベヘン酸銀をキャピラリーに詰めたもの、及び以前SPring-8 BL40B2で小角散乱を行ったことがある高分子試料の溶液のSAXS測定も行った。

4. 結果、および、考察：

溶液だけでなく溶媒からもかなり強い散乱強度が観測された。溶液からの散乱は溶媒よりも幾分強かったが、その差から回転半径、散乱関数を決定するのに十分な精度を持つ過剰散乱強度は得られなかった。図2に水溶液中 55°Cで測定した高分子の過剰散乱強度 ΔI を散乱ベクトルの絶対値 k の自乗に対してプロットしたもの (Berry プロット) を図2に示す。有限濃度の散乱強度の角度依存性は低角であるにもかかわらず波打っているように見える。これらのデータを濃度 0 に外挿して得た散乱強度の角度依存性から見積もった回転半径は化学構造から予測されるものと比べ相当小さかった。これらのことから今回の小角散乱測定の結果からこの高分子の溶液構造を決定するのは困難であると判断した。

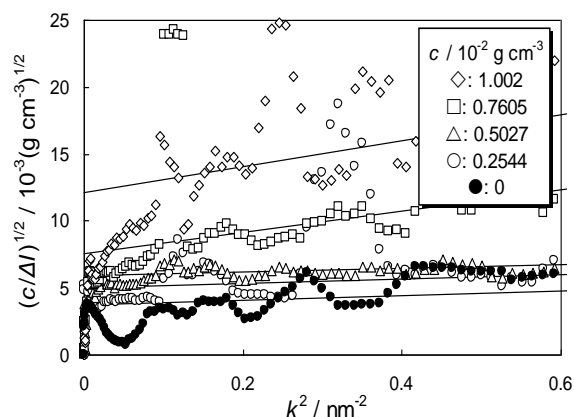


図2. Berry plot の一例 (水溶液、55°C)

ベヘン酸銀、多糖誘導体溶液についても同様の測定を行った。前者の粉末からは有意な散乱ピークが見られたが、同様の測定を行った

SPring-8 のデータに比べるとコントラストが弱いように見えた。さらに、多糖誘導体の溶液からの散乱は、Spring-8 の BL40B2 を使用した場合、低角側で溶媒の散乱強度の 4-6 倍程度になるように調製していたが、ここでの測定では溶媒の 1.1 倍未満に留まった。この差が、前者の溶液構造解析の困難さにつながったのではないかと推察される。

5. 今後の課題：

筆者の推測ではあるが、BL15 を溶液の小角散乱に用いる場合、真空パスのカプトン膜からの散乱を SPring-8 の BL40B2 の真空パス並みに低減させることができれば S/N の飛躍的な向上が望まれると期待される。また、溶液散乱では溶液の散乱強度から溶媒の散乱強度を厳密に引くことが必要になるため、シャッターを自動で開閉するプログラムを使用すること、さらには、入射 X 線の積分強度を記録できるようになることが望ましいと思われる。

6. 論文発表状況・特許状況

現段階では特に予定していない。

7. 参考文献

[1] “Chain Dimensions and Hydration Behavior of Collagen Model Peptides in Aqueous Solution: [Glycyl-4(R)-Hydroxyprolyl-4(R)-Hydroxyproline] $_n$, [Glycylprolyl-4(R)-Hydroxyproline] $_n$, and Some Related Model Peptides,” K. Terao, K. Mizuno, M. Murashima, Y. Kita, C. Hongo, K. Okuyama, T. Norisuye, H. P. Bächinger, *Macromolecules*, 41, 7203-7210 (2008).

[2] “Dimensions and Viscosity Behavior of Polyelectrolyte Brushes in Aqueous Sodium Chloride. A Polymacromonomer Consisting of Sodium Poly(styrene sulfonate),” E. Kanemaru, K. Terao, Y. Nakamura, T. Norisuye, *Polymer*, 49, 4174-4179 (2008).

8. キーワード

- ・小角 X 線散乱測定：X 線の波長よりもかなり大きな構造を決定するための散乱法。ここでは溶液中の高分子の形状を知るために用いた。
- ・コラーゲンモデルペプチド：低温で 3 重らせん構造を取るためコラーゲンのモデルとしてよく用いられる分子。
- ・楕型高分子：長い高分子鎖に一定の長さの複数の側鎖を持つものの総称。規則分岐高分子の一つとして、高分子物性研究に頻用される。

