

科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 28 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究（B）

研究期間：2009～2011

課題番号：21350064

研究課題名（和文）高分子溶液における溶媒和と水和の解明

研究課題名（英文）Investigation of Solvation and Hydration in Polymer Solutions

研究代表者

四方 俊幸（SHIKATA TOSHIYUKI）

大阪大学・大学院理学研究科・准教授

研究者番号：10178858

研究成果の概要（和文）：200 字程度

コラーゲンモデルポリペプチドやプルランなど代表的な合成および天然高分子の水溶液中での水和数、あるいは有機溶媒中での溶媒和数を超高周波数域誘電緩和法を用いて決定することに成功した。アミド基を有する多くの高分子の水和数は 30℃ 付近に脱水和温度を有することが特徴で、モノマーであるアミノ酸から多くのたんぱく質まで、この特徴を示すことが分かり、水溶液中でのそれらの分子の広がり温度依存性にも影響していることが明らかになった。

研究成果の概要（英文）：

Hydration numbers and solvation numbers of typical synthetic and natural polymers like collagen model polypeptides and pullulan were successfully determined in solutions of aqueous and organic media using high frequency dielectric relaxation techniques. Many polymers possessing amide groups show characteristic dehydration behavior, in other words decreasing in the hydration number, around 30 °C. Such the kind of dehydration behavior is commonly observed in proteins and also in their monomers, amino acids, and is responsible for the temperature dependence of sizes of proteins in aqueous solutions.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2009 年度	12,500,000	3,750,000	16,250,000
2010 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2011 年度	1,400,000	420,000	1,820,000
年度			
年度			
総計	15,300,000	4,590,000	19,890,000

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・高分子科学

キーワード：水和、溶媒和、多糖、ポリペプチド、誘電緩和、緩和時間

1. 研究開始当初の背景

これまでの高分子溶液研究においては、溶媒を連続媒体と見なしその中に溶解した高分子がブラウン運動しているという描像を基本に、平均的な高分子の形態と自己拡散が主に議論されてきた。実際、溶液中の溶解した高分子の形態は、散乱実験から求めた粒子散

乱関数の散乱ベクトル依存性を形態を仮定して理論的に計算されたものと比較することや、固有粘度の分子量依存性を理論計算と比較することなどでかなり正確に決めることができるようになってきた。しかし、モノマーオーダーの分子運動性や溶媒との相互作用の強さについての一般的な理解は、充分

とは言えない状況にあった。

その状況の中で、今まで慣れ親しんできた「溶媒和と水和」なる語句に対してもこれまでの抽象的で感覚的な表現には止まらない、高分子のモノマーと溶媒分子あるいは水分子間に存在する相互作用から自発的に構築される微視的構造とダイナミクスを表現することができる明瞭な描像が望まれるようになっていた。

2. 研究の目的

本研究では、「高分子が溶媒に溶けている」ということは一体どのような状態なのかを完全に理解することを究極の目的とした。幾つかの高分子物質においては、そもそも適当な溶媒が見つけられない場合が多々ある。たとえ、上手く溶かすことができる溶媒は見つかったとしても、溶解度が温度に対して敏感に変化して下限あるいは上限相溶臨界温度 (LCST あるいは UCST) 等を示す場合も少なくない。従って、高分子物質は低分子の溶質とは大きく異なる溶液挙動を示すことが知られている。その中で、特に本研究期間内に我々の研究グループが想定した達成目的は、溶媒を有する高分子の溶解原因を統一的に理解することであった。そのためには、モノマー内に存在する官能基別に溶媒和数と溶媒和寿命についての実験結果をできる限り多く (少なくとも、水酸基、カルボキシ基、アミド基、さらにエーテル基については) 収集し、それぞれの高分子の溶解性に対して溶媒和が与える寄与の大きさについての議論を研究期間内に完了させたい。

一方、溶解する溶媒を待たない不溶性高分子における不溶原因の解明と可溶化方法の開発は非常に大きな重要課題であるが、本研究期間中での達成は困難かも知れないと想定した。

3. 研究の方法

高周波誘電緩和測定の結果得られる溶液中の溶媒分子が示す緩和強度の変化から、溶質分子に溶媒和あるいは水和している分子数を求める手法が既に確立していた。我々は研究開始当時 20GHz までの帯域を持った測定システムを用いて研究を進めていたが、測定精度を上げるためには周波数帯域がさらに広いシステムの導入が不可欠であった。その理由は純水の 25°C における誘電緩和周波数がまさに 20GHz で、水和を議論する実験としては周波数範囲が必ずしも十分ではなかったからである。確実に実験精度を得るために、本研究課題では水の誘電緩和周波数を十分に超える 50GHz 帯域の測定システムの構築を計画した。平成 21 年度はその新システムの構築を目指した。

平成 22 年度は実際に高分子試料溶液の水

和数の決定を進める実験を行った。この年度は特に、水和数の温度依存性が強く、温度の変化に伴って水和数が大きく変化するコラーゲンのモデル物質でもある、合成ポリペプチド試料とそのモノマー試料の溶液についての測定を行った。また、水以外の溶媒を用いた溶液中での溶媒和を取り扱う研究を始めるに当たり、対象とする溶媒の種類をジメチルスルホキシド (DMSO) と決め、DMSO の溶媒和数を決定する手法の確立も行った。

平成 23 年度は特に生体由来の高分子である天然多糖類の水和について研究を展開した。水溶性の多糖類は種類に限られるが、特に高く温度に依存しない安定な溶解性を有するプルランとそのモノマーであるマルトトリオースの水溶液の水和数の決定を中心に行った。プルランとマルトトリオースの DMSO 溶液中での溶媒和数の決定も行った。

また、超高周波域までの誘電スペクトルを測定できるシステムを手に入れた好機を利用して、極性有機溶媒一般の誘電緩和挙動と分子運動の関連性を根本から再考する研究もこの年度から付加的に開始することになった。

さらに、この年度は最終年度なので、それまでに得られたデータを総合して高分子の溶媒和と水和を生じる機構としての一般論を議論した。

4. 研究成果

ネットワークアナライザが納入された後、液体試料の超高周波誘電緩和測定法として有効なプローブ法を用いた測定システムを迅速に完成させた。

測定システムの構築と並行して行った、コラーゲンモデル物質の水和についての研究から以下のことが明らかになった。コラーゲンモデル物質の (Prolyl-Prolyl Glycyl)_n (PPG_n) は、 $n \geq 9$ で天然コラーゲンと同じ 7/2-周期の三重らせんを形成し、水溶液は 30 °C 付近で三重螺旋-単鎖 (TH-SC) 転移を示す。PPG₁₀ の TH-SC 転移はこれまで旋光分散や円偏光二色性を利用して議論されてきたが、単鎖状態のモル分率 f_{coil} を求めるための基準が曖昧であったため、温度に対する f_{coil} の変化は正確には議論されていなかった。本研究では、PPG₁₀ 水溶液あるいは 20 mM 酢酸溶液の超高周波数域での誘電緩和挙動を詳細に調べ、PPG₁₀ が溶液中で形成する三重らせんと単鎖状態のダイナミクスの議論から、 f_{coil} を温度の関数として正確に求める方法を確立した (図 1 参照)。また、TH-SC 転移を化学反応としてとらえることによって、誘電緩和挙動から得られた f_{coil} の温度依存性を用いて TH-SC 転移を熱力学的に解析することを実現した。

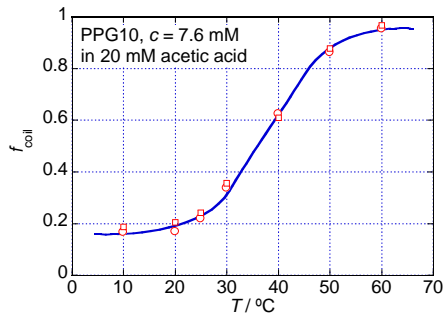


図 1. 酢酸溶液中における PPG10 の単一鎖状態が持つモル分率 f_{coil} の温度 T 依存性。

感熱応答性ブロック共重合体である poly(*N*-isopropyl-acrylamide)-*b*-poly(*N*-vinyl-2-pyrrolidone) (PNIPAM-*b*-PNVP) の水溶液中、温度変化によって形成される様々なミセルの形成機構を解明し、高分子ミセルの高精度な構造制御を目的として研究を行った。まず同系でミセル化を引き起こす起源となっている PNIPAM ブロック鎖と水との相互作用を詳細に調べるために、NIPAM と親水性モノマー acrylamide とのランダム共重合体 P(NIPAM-AAM) の水溶液に対する誘電緩和測定を行い、高分子に水和している水分子のうち NIPAM-NIPAM 間および NIPAM-AAM 間の橋架け水和水が温度上昇に伴って脱水和することを明らかにした。

高分子を良く溶かす極性溶媒の代表的存在である、dimethylsulfoxide (DMSO) が、強い双極子-双極子相互作用によって反平行なコンフォメーションでの二分子間会合を生じることを誘電スペクトル測定から明らかにした (図 2 参照)。

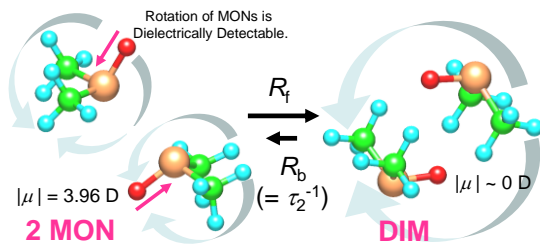


図 2. 誘電緩和法によって明らかにされた dimethylsulfoxide (DMSO) の二量体の模式図。形成される二量体は、電気双極子を反平行に配置して全体の電気双極子を消去している。

また、コラーゲンモデル物質である (*L*-Prolyl-*L*-ProlylGlycyl)_{*n*} (PPG_{*n*}) や天然由来の幾つかのタンパク質、あるいは単量体に相当するアミノ酸の水溶液における水和・脱水和についての研究を誘電スペクトル

測定法を用いて行った。その結果、PPG5 や PPG7 は分子量が低いため温度に依らず単一鎖の形態で存在するが、概ね 30°C 付近の温度 T_{dh} で脱水和を生じ、アミノ酸残基当たりの水和数 m は低温側では 9、一方、高温側では 3 と評価された (図 3 参照)。このような脱水和挙動は、天然の低分子化コラーゲンやリゾチーム、さらに多くのアミノ酸でも共通に確認された。従って、これらの 30°C 付近での脱水和挙動は、単量体であるアミノ酸が有する基本的な特性が高分子化して保持されたものと結論付けられた。

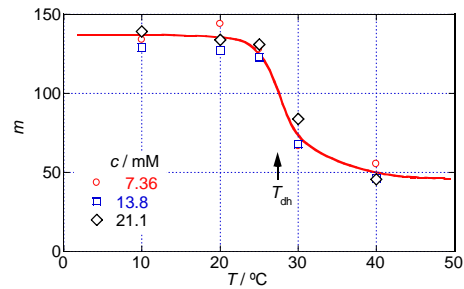


図 3. 幾つかの濃度 c におけるコラーゲンモデルポリペプチド PPG5 の水溶液中での水和数 m の温度 T 依存性。脱水和温度 T_{dh} で m が激しく減少。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 15 件)

① Toshiyuki Shikata, Nao Yoshida, Dielectric Behavior of Some Small Ketones as Ideal Polar Molecules, *J. Phys. Chem. A*, 査読有, 116 巻, (2012), 4735-4744.

② 四方 俊幸, 西田 拓哉, 英 謙二, Tris-3,7-dimethyloctyl-*cis*-1,3,5-cyclohexanetricarboxamide が *n*-decane 中で形成する水素結合性超分子ポリマーの構造とダイナミクス, *日本レオロジー学会誌*, 査読有, 40 巻, (2012), 41-47.

③ Toshiyuki Shikata, Natsuki Sugimoto, Dimeric Molecular Association of Dimethyl Sulfoxide in Solutions of Nonpolar Liquids, *The Journal of Physical Chemistry A*, 査読有, 116 巻, (2012), 990-999.

④ 四方 俊幸, 来間 祐一, 英 謙二, 1-stearoylamino-3,5-bis(2-ethylhexylamino carbonyl)benzene が *n*-decane 中で形成する水素結合性超分子ポリマーの構造とダイナ

ミックス, *日本レオロジー学会誌*, 査読有, 39 巻, (2011), 119-125.

⑤ Shogo Nobukawa, Osamu Urakawa, Toshiyuki Shikata, Tadashi Inoue, Cooperative Dynamics in Polystyrene and Low-Mass Molecule Mixtures, *Macromolecules*, 査読有, 44 巻, (2011), 8324-8332.

⑥ Toshiyuki Shikata; Natsuki Sugimoto, Reconsideration of the anomalous dielectric behavior of dimethyl sulfoxide in the pure liquid state, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 査読有, 13 巻, (2011), 16542-16547.

⑦ Makiko Takeda, Takumi Kusano, Takuro Matsunaga, Hitoshi Endo, and Mitsuhiro Shibayama, Toshiyuki Shikata, Rheo-SANS Studies on Shear-thickening/thinning in Aqueous Rodlike Micellar Solutions, *Langmuir*, 査読有, 27 巻, (2011), 1731-1738.

⑧ Shogo Nobukawa, Osamu Urakawa, Toshiyuki Shikata, Tadashi Inoue, Evaluation of Nematic Interaction Parameter between Polymer Segments and Low-Mass Molecules in Mixtures, *Macromolecules*, 査読有, 43 巻, (2010), 6099-6105.

⑨ 四方俊幸, 超分子ポリマー系の構造とダイナミックス, *高分子*, 査読無, 59 巻, (2010), 705-708.

⑩ 浦川理, 信川省吾, 四方俊幸, 井上正志, 高分子に溶解した低分子のダイナミックス, *日本レオロジー学会誌*, 査読有, 38 巻, (2010), 41-46.

⑪ Kenji Nakamura, Toshiyuki Shikata, Viscoelastic Behavior of Aqueous Solutions of Charged Hybrid Threadlike Micelles, *Nihon Reorogi Gakkaishi (日本レオロジー学会誌)*, 査読有, 38 巻, (2010), 31-39.

⑫ Toshiyuki Shikata, Nao Yoshida, Kenji Okuyama, Anomalous Dehydration Behavior of a Short Collagen Model Polypeptide, (*L*-Prolyl-*L*-ProlylGlycyl)₅, in Aqueous Solution, *J. Phys. Chem. Lett.*, 査読有, 1 巻, (2010), 412-416.

⑬ Kenji Nakamura, Toshiyuki Shikata, Systematic Dielectric and NMR Study for 1-alkyl-3-methyl-imidazolium Series, *ChemPhysChem*, 査読有, 11 巻, (2009),

285-294.

⑭ Toshiyuki Shikata, Ayako Minakawa, Kenji Okuyama, Structure, Dynamics and Hydration Behavior of a Collagen Model Polypeptide, (*L*-Prolyl-*L*-Prolyl Glycyl)₁₀, in Aqueous Media: a Chemical Equilibrium Analysis of Triple Helix-to-Single Coil Transition, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 113 巻, (2009), 14504-14512.

⑮ Toshiyuki Shikata, Nao Yoshida, Kenji Okuyama, Dynamics and Hydration Behavior of a Short Collagen Model Polypeptide, (*L*-Prolyl-*L*-Prolyl Glycyl)₅, in Aqueous Media, *J. Phys. Chem. B*, 査読有, 113 巻, (2009), 9055-9058.

[学会発表] (計 18 件)

① 四方俊幸, 極性分子液体の誘電分散とテラヘルツ分光, JST 産学共創基礎基盤研究「テラヘルツ分光による高分子構造の解明と制御」研究打ち合わせ会議, 2012 年 3 月 7 日, 兵庫県淡路市夢舞台国際会議場

② 四方俊幸, 北村直也, 長谷川龍太, 水素結合性超分子ポリマーの構造とダイナミックス, 第 59 回レオロジー討論会, 2011 年 10 月 8 日, 桐生文化会館

③ 吉田奈央, 四方俊幸, タンパク質の水和・脱水と挙動, 第 59 回レオロジー討論会, 2011 年 10 月 8 日, 桐生文化会館

④ 杉本奈津希, 四方俊幸, 多糖類水溶液の誘電緩和挙動, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学

⑤ 四方俊幸, 前田朋子, 長谷川龍太, 源恵美, 勝本之昌, ポリ(2-アルキル-2-オキサゾリン)水溶液の水和・脱水と相分離挙動, 第 60 回高分子討論会, 2011 年 9 月 29 日, 岡山大学

⑥ 四方俊幸, 前田朋子, 遊佐真一, 部分的に親水化されたポリ(*N*-イソプロピルアクリルアミド)水溶液の相分離挙動, 第 60 回高分子年会, 2011 年 5 月 26 日, 大阪国際会議場

⑦ Toshiyuki Shikata, Hydration behavior of partially hydrophilically modified poly(*N*-isopropylacrylamide) in aqueous solution, 環太平洋化学会議, 2010 年 12 月 17 日, Honolulu Convention Center (USA)

⑧ 四方俊幸, 英謙二, 水素結合性有機ゲルの構造とダイナミックス, 田中豊一記念シンポジウム 2010, 2010年11月20日, 京都大学桂キャンパス

⑨ 四方俊幸, 環状および高分子量線状アミロースの水溶液中でのナノレオロジー, 第58回レオロジー討論会, 2010年10月4日, 仙台国際センター

⑩ 四方俊幸, 広域誘電緩和による高分子と溶媒のダイナミックス, ゲルワークショップ イン 奈井江, 2010年9月18日, 新しいえ温泉ホテル北の湯

⑪ 四方俊幸, 北村直也, 英謙二, 水素結合性超分子ポリマーの電気複屈折挙動, 第59回高分子討論会, 2010年9月15日, 北海道大学

⑫ Toshiyuki Shikata, Takuya Nishida, Kenji Hanabusa, Structure and Dynamics of Supramolecular Polymers Formed by Hydrogen Bonds in Apolar Solvents, 5th Pacific Rim Conference on Rheology, 2010年8月2日, 北海道大学

⑬ Toshiyuki Shikata, Hydration and Dynamics of Pullulan in Aqueous Solution, International Seminar on Food Hydrocolloids, 2009年12月1日, 大阪市立大学

⑭ 四方俊幸, 皆川綾子, 吉田奈央, 奥山健二, コラーゲンモデルポリペプチドの水溶液中でのダイナミックスと水和挙動, 第一回ナノレオロジー研究会, 2009年10月22日, 東京大学生産技術研究所

⑮ 皆川綾子, 四方俊幸, 奥山健二, コラーゲンモデルポリペプチド (Pro-Pro-Gly)₁₀ 水溶液のダイナミックス II, 第57回レオロジー討論会, 2009年10月7日, 宇部全日空ホテル

⑯ 前田朋子, 四方俊幸, 部分的に親水化したポリ (N-イソプロピルアクリルアミド) の水和とダイナミックス, 第57回レオロジー討論会, 2009年10月7日, 宇部全日空ホテル

⑰ 皆川綾子, 吉田奈央, 四方俊幸, 奥山健二, コラーゲンモデルポリペプチド (Pro-Pro-Gly)₅ 水溶液の誘電緩和挙動, 第58回高分子討論会, 2009年9月17日, 熊本大学

⑱ 前田朋子, 四方俊幸, 部分的に親水化した

Poly(*N*-isopropylacrylamide)の水和挙動, 第58回高分子討論会, 2009年9月17日, 熊本大学

6. 研究組織

(1) 研究代表者

四方 俊幸 (SHIKATA TOSHIYUKI)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 10178858

(2) 研究分担者

井上 正志 (INOUE TADASHI)
同上・教授
研究者番号: 80201937

浦川 理 (URAKAWA OSAMU)
同上・講師
研究者番号: 70273539