

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 5 月 18 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25410130

研究課題名(和文) 低温での高分子溶液物性測定法の確立と低温に特異ならせん構造や液晶構造への応用

研究課題名(英文) Polymer solution properties over a wide temperature range: Application to temperature dependent local structure and liquid crystallinity

研究代表者

寺尾 憲 (Terao, Ken)

大阪大学・理学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：60334132

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000円

研究成果の概要(和文)：主に放射光小角X線散乱を用いて、様々な有機溶剤の融点近くまでの広い温度範囲で、高分子の溶液物性を測定した。これらの手法を用い以下の系の研究に応用した。ポリスチレンの非摂動広がりがケトン中で不自然な温度依存性を持つことを発見した。ポリシランのサーモクロミズムに伴う分子形態の変化をとらえた。新規らせん高分子の溶液構造解析を行った。温度可逆性の3重らせん構造の変化に伴う高次の集合体形成、そして分子形態変化を観測した。

研究成果の概要(英文)：We established a new method to determine solution properties over a wide temperature range between melting and boiling points of common organic solvents. We published the following findings. 1. An abnormal temperature dependence of polystyrene in a ketone. 2. Change in molecular shape for polysilanes around their thermochromic temperature in solution. 3. Determination of solution structure of a novel synthetic helical polymer. 4. Temperature induced complex formation-deformation behavior of collagen model peptides and polyelectrolytes in aqueous solution.

研究分野：高分子溶液

キーワード：高分子 分子形態 分子間相互作用 温度依存性

1. 研究開始当初の背景

散乱法などから得られる高分子希薄溶液物性からは、電子顕微鏡法や原子間力顕微鏡法とは異なり、溶液中の高分子の形態をその場で決定できる。反面、多くの興味深い物性は極低温などの極限状態において見つかることが多いこと、低温条件での精密重合の研究にも溶液物性の知見が重要であることにもかかわらず、高分子希薄溶液の測定法は常温 - 高温領域にとどまる。高分子希薄溶液物性測定の主力法である光散乱、超遠心、粘度法などが氷点以下の低温に向いていないためである。実際、当研究室でも光散乱は 10 程度、超遠心は 4、粘度は -27 が限界であり、動的散乱や小角中性子散乱を用いた会合やゲル化の研究例がわずかにみられる程度であった。しかし、図 1 に示すように汎用有機溶剤の融点が -120 に達すること、一般に物理化学の研究は低温領域で大きな成果を生む場合が多いことを考慮すると、低温領域での測定法を確立することが重要であった。

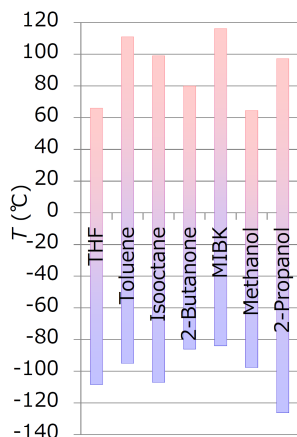


図 1. 汎用有機溶剤の融点と沸点。

2. 研究の目的

本研究では、汎用有機溶剤の凝固点付近の低温領域を含む広い温度範囲における放射光小角及び極小角 X 線散乱法及び動的散乱の測定法を確立し、その手法を用いて広い温度範囲における直鎖・環状アミロース誘導体及び共役高分子のらせん構造と剛直性、およびそれらの濃厚溶液が形成する液晶相について調べた。

3. 研究の方法

直鎖及び環状の多糖（アミロース、セルロース）誘導体、ポリシランの希薄溶液中における分子形態と高分子間相互作用を広い温度範囲で調べるために、放射光施設を利用して小角及び極小角 X 線散乱を、現有のプロブ型装置を活用して動的散乱を低温領域でも測定可能にした。主鎖が剛直な多糖誘導体については、液晶相の構造を円二色性及び、上述の(極)小角 X 線散乱法を活用し、低温領域に特異な液晶相の探索を行った。さらに環

状高分子に特有な液晶相の物理的性質を調べた。ポリシランについて局所構造情報とグローバルコンホメーションを一貫して説明するために必要な理論を構築することにより類似の共役高分子系の低温物性予測を可能にすることを目指した。

4. 研究成果

(1) 低温での小角 X 線散乱法による高分子の分子形態の決定とポリスチレンの非摂動広がり温度依存性 (雑誌論文)

低温の窒素ガス吹付装置と放射光での SAXS を組み合わせ、溶媒の融点付近から沸点付近までの SAXS 測定を可能にした。ここでは、屈曲性高分子の代表であるポリスチレンと室温で剛直でコンホメーションが温度に依らないと考えられる剛直環状鎖について広い温度で SAXS 測定を行った。後者の広がりには予想通りほとんど温度依存性が見られなかったのに対し、図 2 に示すように前者の特性比はトルエン中で温度の低下と共に単調に上昇したのに対し、2-ブタノン中では極小が見られた。

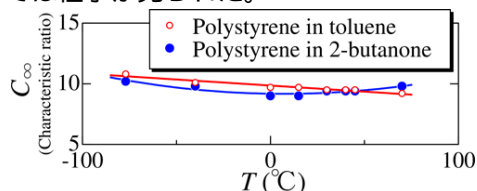


図 2. ポリスチレンの特性比の温度変化。

(2) ジアルキルポリシランのサーモクロミズムと分子形態、分子間相互作用との相関

溶液中で低温領域にサーモクロミズムをもつ 2 種のポリシランとサーモクロミズムを持たないポリシランについて、溶液中での分子形態と分子間相互作用を広い温度範囲にわたって詳細に調べた。サーモクロミズムを持つもののみ高分子間の相互作用が顕著に変化し、低温側で引力的となった。これに対して、図 3 に示すように主鎖を反映する紫外吸収に顕著な変化があった温度領域でも、分子形態にはほとんど変化は見られず、低温領域の分子形態を UV スペクトルから予測することはできないことが明らかとなった。(雑誌論文)

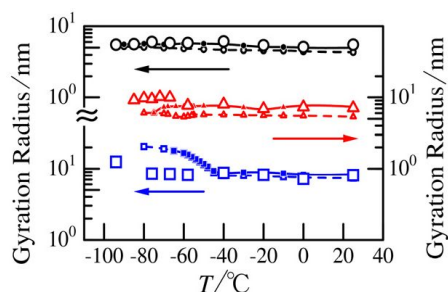


図 3. 試料の化学構造と回転半径の温度依存性。

(3) 主鎖に共役性を持たせん高分子の局所らせん構造と剛直性

近年その独特のらせん性より様々な機能が研究されているポリキノキサリン類の内、最も基本的な化学構造を持つポリ[5,8-ジメチル-6,7-ビス(プロポキシメチル)キノキサリン-2,3-ジイル]の溶液中での分子形態を決定した。図4中に示すような内部回転角約120°のらせん構造を取ること、そして水素結合などを分子中に持たないものとしてはかなり高い剛直性(Kuhnの統計セグメント長で43nm)を示すことを明らかにした。(雑誌論文)

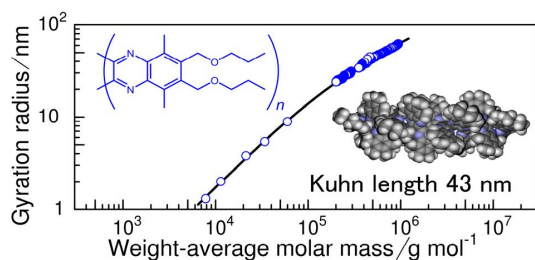


図4. 回転半径の分子量依存性と局所らせん構造。

(4) 三重らせんペプチドの分子形態の温度変化に伴う高分子電解質との複合体形成

3重らせん構造をとるモデルペプチドとカルボキシメチルアミロースが、静電相互作用により複合体を形成することを明らかにした。さらに、図5に示すように、その複合体のモル質量が3重らせんの融解温度付近で急激に減少し、完全に一本鎖となる高温領域では分子分散していることを示した。(雑誌論文)

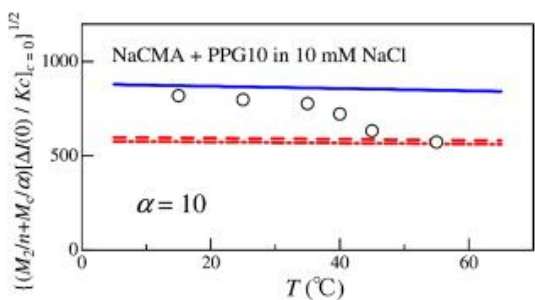


図5. 温度上昇に伴う複合体の解離。

(5) 棒状から星型への分子形態変化：C末端に結合ドメインをもつ三重らせんペプチド

片末端を高い熱安定性を持つ結合ドメインで固定化したコラーゲンペプチドが、水溶液中で温度の上昇と共に棒状鎖から星形鎖に形態を変化することを小角X線散乱法を用いて明らかにした。星形鎖の広がり、変性ペプチドの広がりから予測されるものよりも有意に大きく、結合ドメインとの相互作用によって鎖が広がっていることがわかった。(雑誌論文)

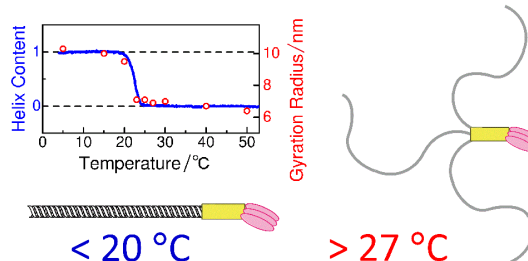


図6. 水溶液中におけるペプチドの転移挙動

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計11件)

多糖カルバメート誘導体の溶液中における分子形態

寺尾 憲, *Cellulose Communications*, **23**, in press. (査読無)

Main-Chain Stiffness and Helical Conformation of a Poly(quinoxaline-2,3-diyl) in Solution

Yuuya Nagata, Hirokazu Hasegawa, Ken Terao, Michinori Sugimoto, *Macromolecules*, **48**, 7983-7989 (2015). (査読有)

DOI: 10.1021/acs.macromol.5b01919

<http://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-2PcEJ3Mj4mts4ZqypBXr>

Chain Dimensions and Intermolecular Interactions of Polysilanes Bearing Alkyl Side Groups over the UV Thermochromic Temperature

Xin Yue Jiang, Ken Terao, Woojung Chung, Masanobu Naito, *Polymer*, **68**, 221-226 (2015). (査読有)

DOI: 10.1016/j.polymer.2015.05.018

Temperature Induced Complex Formation-Deformation Behavior of Collagen Model Peptides and Polyelectrolytes in Aqueous Solution

Ken Terao, Ryoko Kanenaga, Tasuku Yoshida, Kazunori Mizuno, Hans Peter Bachinger, *Polymer*, **64**, 8-13 (2015). (査読有)

DOI: 10.1016/j.polymer.2015.03.013

<http://hdl.handle.net/11094/51740>

Conformational Change from Rigid Rod to Star: A Triple Helical Peptide with a Linker Domain at the C-terminal End

Ken Terao, Kazunori Mizuno, Hans Peter Bachinger, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 3714-3719 (2015). (査読有)

DOI: 10.1021/jp5129172

<http://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-kAyDjkrQvPDcmSf4zNUn>

溶液中における直鎖および環状アミロース誘導体の分子形態と分子間相互作用
寺尾 憲, *熱測定*, **42**, 69-75 (2015). (査読有)

無)
棒状から星型への分子形態変化：C 末端に結合ドメインをもつ三重らせんペプチドを例として

寺尾 憲, *Photon Factory Activity Report 2014*, **32**, Part B, 121 (2015). (査読無)
http://pfwww.kek.jp/acr/2014pdf/part_b/pf14b0121.pdf

Solution SAXS Measurements over a Wide Temperature Range. Unperturbed Chain Dimensions of Polystyrene and a Cyclic Amylose Derivative

Ken Terao, Naoya Morihana, Hiromi Ichikawa, *Polym. J.*, Vol. 46, No. 3, 155-159 (2014). (査読有)

DOI: 10.1038/pj.2013.76

<http://hdl.handle.net/11094/51733>

剛直性高分子のリオトロピック液晶

寺尾 憲, 佐藤 尚弘, *液晶*, **18**, 108-117 (2014). (査読無)

イソオクタン中低温における高分子量ポリ(ジアルキルシラン)の会合挙動

蒋 昕悦, 寺尾 憲,

SPring-8 重点産業化促進課題・一般課題(産業分野)実施報告書(2013B), 6-7 (2014). (査読無)

http://support.spring8.or.jp/Report_JSR/PDF_JSR_25B/2013B1515.pdf

塩水溶液中におけるコラーゲンモデルペプチドと高分子電解質の複合体形成

寺尾 憲, 金永亮子, 吉田祐, *Photon Factory Activity Report 2013*, **31**, Part B, 160 (2014). (査読無)

http://pfwww.kek.jp/acr2012pdf/part_b/pf12b108.pdf

[学会発表](計 39 件)

- 1 環状アミローストリス(*n*-オクタデシルカルバメート)の溶液中での分子形態
領木研之, 北村進一, 寺尾 憲, 2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ, つくば (2016.3.15-16).
- 2 溶液中におけるセルロース、アミロース及びその誘導体のコンホメーションとダイナミックス
蒋 昕悦, 寺尾 憲, 井上正志, 佐藤尚弘, 2015 年度量子ビームサイエンスフェスタ, つくば (2016.3.15-16).
- 3 剛直な環状多糖誘導体の溶液中における形態と分子間相互作用
寺尾 憲, 領木研之, 2015 年度高分子基礎物性研究会・高分子計算機科学研究会 合同討論会, 大阪 (2016.3.7-8).
- 4 直鎖及び環状アミロース誘導体の溶液中における分子形態
寺尾 憲, 領木研之, 市川広美, 長谷川博一, 高分子基礎研究会 2015, 由布 (2016.1.29-31).

- 5 Local conformation and intermolecular interactions of rigid cyclic amylose carbamate derivatives
Ken Terao, PACIFICHEM 2015, Honolulu, HI, USA (2015.12.15-20).
- 6 Solution structure of branched peptides and polymer-peptide complexes in terms of the theories for branched polymers
Ken Terao, PACIFICHEM 2015, Honolulu, HI, USA (2015.12.15-20).
- 7 Chain dimensions and intermolecular interactions of polysilanes bearing alkyl side groups over the thermochromism temperature
XinYue Jiang, Ken Terao, Woojung Chung, and Masanobu Naito, PACIFICHEM 2015, Honolulu, HI, USA (2015.12.15-20).
- 8 Conformation and dynamics of polysaccharides and their derivatives in solution
XinYue Jiang, Ken Terao, and Tadashi Inoue, PACIFICHEM 2015, Honolulu, HI, USA (2015.12.15-20).
- 9 Dimensional properties of cyclic amylose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) in solution
Akiyuki Ryoki, Hiromi Ichikawa, Shinichi Kitamura, and Ken Terao, PACIFICHEM 2015, Honolulu, HI, USA (2015.12.15-20).
- 10 Dimensional properties of linear and cyclic amylose tris(*n*-octadecylcarbamate) in solution
Akiyuki Ryoki, Shinichi Kitamura, and Ken Terao, PACIFICHEM 2015, Honolulu, HI, USA (2015.12.15-20).
- 11 分岐高分子の散乱理論を用いた分岐ペプチド及び高分子 - ペプチド複体の溶液中における形態の解析
寺尾 憲, 金永亮子, 吉田 祐, 佐藤尚弘, 水野一乗, Hans Peter Bachinger, 第 25 回 MRS 年次大会, 横浜 (2015.12.8-10).
- 12 両親媒性多糖類の溶液中における自己組織化挙動
亀山侑季, 寺尾 憲, 佐藤尚弘, 第 25 回 MRS 年次大会, 横浜 (2015.12.8-10).
- 13 環状アミロース誘導体の溶液物性より導かれる直鎖アミロース誘導体の局所コンホメーション
寺尾 憲, 領木研之, 市川広美, 第 64 回高分子討論会, 仙台 (2015.9.15-17).
- 14 直鎖および環状アミローストリス(*n*-オクタデシルカルバメート)の溶液中での分子形態
領木研之, 寺尾 憲, 北村進一, 第 64 回高分子討論会, 仙台 (2015.9.15-17).
- 15 SEC-MALS-VISCO および放射光小角 X 線散乱を用いたポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の希薄溶液物性
長谷川博一, 寺尾 憲, 長田裕也, 杉野目道紀, 第 61 回高分子研究発表会(神戸),

- 神戸 (2015.7.17).
- 16 SEC-MALS-VISCO および放射光小角 X 線散乱を用いたポリ(キノキサリン-2,3-ジイル)の希薄溶液物性
長谷川博一, 寺尾 憲, 長田裕也, 杉野目道紀, 第 64 回高分子学会年次大会, 札幌 (2015.5.27-29).
 - 17 直鎖および環状アミローストリス (*n*-オクタデシルカルバメート) の溶液中での分子形態
領木研之, 北村進一, 寺尾 憲, 物構研サイエンスフェスタ 2014, つくば (2015.3.17-18).
 - 18 Complex formation consisting of triple helical peptides and polyelectrolytes
Ken Terao, Ryoko Kanenaga, Tasuku Yoshida, Yusuke Kita, Takahiro Sato, Kazunori Mizuno and Hans Peter Bachinger, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), Tsukuba, Japan (2014.12.2-5).
 - 19 Temperature changes in molecular conformation and intermolecular interactions of poly(dialkylsilane) in solution
XinYue Jiang, Ken Terao, Woojung Chung, Masanobu Naito, The 10th SPSJ International Polymer Conference (IPC 2014), Tsukuba, Japan (2014.12.2-5).
 - 20 光散乱及び小角 X 線散乱法による高分子及び高分子複合体の構造解析
寺尾 憲, 第 26 回 散乱研究会 (大塚電子) 東京 (2014.11.21).
 - 21 光学活性な溶媒中におけるアミロースカルバメート誘導体の分子形態と等温測定カロリメトリー
寺尾 憲, 荒川翔太, 北村進一, 佐藤尚弘, 第 50 回記念熱測定討論会, 大阪 (2014.9.28-30).
 - 22 分岐高分子の散乱理論を用いた分岐ペプチド及び高分子 - ペプチド複合体の溶液中における形態の解析
寺尾 憲, 第 63 回高分子討論会, 長崎 (2014.9.24-26).
 - 23 広い温度範囲における高分子希薄溶液の SAXS 測定: ポリスチレンの広がりの温度変化
森花直也, 市川広美, 寺尾 憲, 第 60 回高分子研究発表会 (神戸), 神戸 (2014.7.24-25).
 - 24 環状アミローストリス(3,5-ジメチルフェニルカルバメート) の溶液中における分子形態
領木研之, 市川広美, 北村進一, 寺尾 憲, 第 60 回高分子研究発表会 (神戸), 神戸 (2014.7.24-25).
 - 25 分岐高分子の散乱理論を用いた分岐ペプチド及び高分子 - ペプチド複合体の溶液中における形態の解析
寺尾 憲, PJ ゼオン賞高分子座談会 (日本ゼオン) 静岡 (2014.7.13).
 - 26 コラーゲンモデルペプチドとカルボキシメチルアミロースの水溶液中における複合体形成
寺尾 憲, 金永亮子, 吉田 祐, 第 63 回高分子学会年次大会, 名古屋 (2014.5.28-30).
 - 27 コラーゲンモデルペプチドとカルボキシメチルアミロースの水溶液中における複合体形成
寺尾 憲, 金永亮子, 吉田祐
物構研サイエンスフェスタ 2013, つくば (2014.3.18-19).
 - 28 溶液中におけるポリジアルキルポリシランの分子形態と分子間相互作用の温度変化
蒋 昕悦, 寺尾 憲, 鄭 祐政, 内藤昌信, 佐藤尚弘, 物構研サイエンスフェスタ 2013, つくば (2014.3.18-19).
 - 29 Local Conformation and Intermolecular Interactions of Rigid Cyclic Amylose Carbamate Derivatives
Ken Terao, Natsuki Asano, Shinichi Kitamura, Takahiro Sato, Synchrotron Radiation in Nano-medicine and Advanced Health Care, Kobe, Japan (2014.1.9-10).
 - 30 Temperature Changes in Molecular Conformation and Intermolecular Interactions of Polydialkylsilanes in Solution
Xinyue Jiang, Ken Terao, Woojung Chung, Masanobu Naito, Takahito Sato, Synchrotron Radiation in Nano-medicine and Advanced Health Care, Kobe, Japan (2014.1.9-10).
 - 31 広い温度範囲における溶液 SAXS 測定-ポリスチレンと環状アミロース誘導体の非摂動広がりの温度係数
寺尾 憲, 市川広美, 森花直也, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜 (2013.12.9-11).
 - 32 溶液中におけるポリジアルキルポリシランの分子形態と分子間相互作用の温度変化
蒋 昕悦, 寺尾 憲, 鄭 祐政, 内藤昌信, 佐藤尚弘, 第 23 回日本 MRS 年次大会, 横浜 (2013.12.9-11).
 - 33 光散乱および小角 X 線散乱法による溶液中における高分子および高分子複合体の構造解析
寺尾 憲, 第 146 回東海高分子研究会講演会 (高分子学会東海支部) 名古屋 (2013.12.7).
 - 34 低温での溶液散乱法の開発と高分子の非摂動広がりとの分子間相互作用の温度依存性
寺尾 憲, 高分子基礎研究会 2013, 竹原 (2013.11.22-24).
 - 35 Local Conformation and Intermolecular Interactions of Rigid Cyclic Amylose Carbamate Derivatives
Ken Terao, Natsuki Asano, Shinichi, Kitamura, The 13th Pacific Polymer Conference (PPC13), Kaohsiung, Taiwan

- (2013.11.17-22).
- 36 直鎖および環状アミロース誘導体の溶液性状 - 分子の 'かたさ' の制御から液晶構造まで
寺尾 憲, 第7回多糖の未来フォーラム (糖鎖化学研究会, 日本応用糖質科学会, セルロース学会, 日本キチン・キトサン学会, シクロデキストリン学会) 大阪 (2013.11.1).
- 37 剛直な環状アミロースカルバメート誘導体の局所形態と分子間相互作用
寺尾 憲, 浅野奈月, 北村進一, 佐藤尚弘, 第62回高分子討論会, 金沢 (2013.9.11-13).
- 38 低温での溶液散乱法の開発と高分子の非摂動広がり温度依存性
寺尾 憲, PJ ゼオン賞高分子座談会 (日本ゼオン) 静岡 (2013.7.13).
- 39 溶液中におけるポリジアルキルシランの分子形態と分子間相互作用の温度変化
蔣 昕悦, 寺尾 憲, 鄭 祐政, 内藤昌信, 佐藤尚弘, 第59回高分子研究発表会 (神戸), 神戸 (2013.7.12).

〔図書〕(計1件)

アミロース誘導体の希薄溶液物性と構造
寺尾 憲
柴山充弘, 佐藤 尚弘, 岩井俊昭, 木村康之編,
光散乱法の基礎と応用, 講談社, 161-174 (2014).

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/sato/>

6. 研究組織

(1)研究代表者

寺尾 憲 (TERAO, Ken)
大阪大学・大学院理学研究科・准教授
研究者番号: 60334132

(2)連携研究者

佐藤 尚弘 (SATO, Takahiro)
大阪大学・大学院理学研究科・教授
研究者番号: 10196248