

## 溶液中の高分子構造解析はみみずの身体測定？

松田 靖弘

「高分子の構造」と聞くと、タンパク質の結晶解析で得られるような高次構造を思い浮かべる方も多いかもしれない。しかし、溶液中の高分子は結晶のようにきっちりとした構造ではなく、乱れた形態をとっていて、話はそう簡単ではない。合成高分子だけではなく多糖類なども分子量すら揃っていない(きちんと揃っている方が生体高分子を含めても例外である)。図1aはエチレンの20量体であり、「高分子」とは言い難いほど短いが、実際の高分子にはこれより遥かに長く、絡まった糸まりのような複雑な形態をとっている。

高分子化学者は、絡まった糸まりのような高分子を、硬さを持った「みみず」(一定の硬さを持つ曲線)に例えて考える。これが「みみず鎖モデル」である(図1b)。みみずの硬さを表す「持続長」(何nmまで真っすぐに延びるか)と、高分子鎖の単位長さ当たりの分子量を示す「経路長当たりの分子量」を与えると、溶液中の高分子の広がりを示す「回転半径」(高分子鎖の重心から各モノマーの平均距離)や「固有粘度」(単位濃度の高分子がどれだけ溶液の粘度を上昇させるかを示す指標)を計算できる<sup>1)</sup>。

実際には、高分子の分子量と回転半径などを光散乱測定などの実験から求め、持続長を求めることで高分子の硬さを議論することが多い。みみずの身長(回転半径)と体重(分子量)の両方を測れば、みみずの硬さがわかるのである。「みみずの身体測定」は合成高分子だけでなく、生物高分子にも行われている。汎用合成高分子の多くは柔らかく持続長は数nm程度であるが、セルロース誘導体(セルロース自体は溶媒に溶けにくい)は十から数十nmであり、分子構造から予想されるように硬い高分子であることが定量的にわかる。二重らせん構造を取るDNAの持続長は60nmで、かなり硬い。しかし、完全に伸び切っているのではなく、有限の値を取り、全長が60nmを越えると糸まり構造に近づいて行く。三重

らせん構造を持つ多糖類であるシゾフィラン(抗がん剤として利用)の持続長は200nmにも及ぶ。

みみずの身体測定が高分子構造解析に決定的な情報を与えることも多い。食品の増粘剤として使われる多糖類のキサンタンはX線構造解析から、らせん構造を取ることがわかっていたが<sup>2)</sup>、単一鎖によるらせんか、二重らせんかで長年議論が続いてきた。佐藤ら<sup>3)</sup>は幅広い分子量でキサントンの回転半径や固有粘度を測定することで、持続長を120nm、経路長当たりの分子量を $1940\text{ nm}^{-1}$ と決定した。この経路長当たりの分子量はX線構造解析で決定された二重らせん構造によって計算される値と一致したため、キサンタンが単一鎖によるらせんではなく、二重らせん構造を取っている決定的な証拠となった。

従来、持続長と経路長当たりの分子量を求めるには、分子量の異なる高分子試料を多数用意して、それぞれの試料に対して分子量、回転半径、固有粘度などを決定する実験を行う必要があった。高分子をサイズごとに分別するサイズ排除クロマトグラフィーの検出器として2000年代以降、多角度光散乱計や粘度計などをオンラインで接続することが多くなってきた。これにより分子量分布がある試料を注入するだけで、カラムで分子量分別し、連続して光散乱測定や粘度測定を行い、分子量、回転半径、固有粘度を決定できる。1匹ずつ長さの違うみみずを選び分けて身体測定していたのが、自動的にカラムで選り分けて身体測定までしてくれるようになったのである。これによって、持続長と経路長当たりの分子量が大幅に簡便に決定できるようになった。

また、分岐構造を持った高分子は、同じモノマーからなり、同じ分子量であっても、分岐のない高分子とは回転半径や固有粘度が異なる。そのため、分岐構造を持つ試料と持たない試料を上述の検出器を用いてサイズ排除クロマトグラフィー測定することで、どのような分岐構造を有しているかを明らかにすることができる。

「みみずの身体測定」は今後も溶液中の高分子構造解析で大きな役割を持つと期待される。

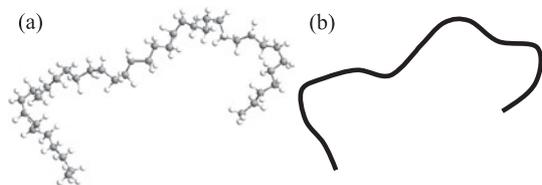


図1. エチレン20量体の分子構造 (a) とみみず鎖モデル (b)

- 1) 村橋俊介ら：高分子化学 第5版，共立出版(2007)。
- 2) Moorhouse, R. *et al.* (Sandford, P. A. and Laskin, A. Eds.): *Extracellular Microbial Polysaccharides*, p. 90, American Chemical Society (1977)。
- 3) Sato, T. *et al.*: *Polym. J.*, **16**, 341 (1984)。