

ブロック共重合体による高分子構造の制御

高分子化学研究室 伊藤大道

私たちはこれまで異種高分子鎖どうしが鎖末端で結合したブロック共重合体[1]を合成し、ポリマーの二次構造、高次構造、巨視的な構造に至るまでの形態とサイズの制御に取り組んできた。ここでは特に、ブロック共重合による高分子鎖の二次構造の制御を目的として得てきた結果に焦点をあてて紹介する。

ポリ（アスパラギン酸エステル）である poly(β -phenethyl-L-aspartate) (PA) は、溶液中で右巻きの螺旋構造を形成し、温度を上げると左巻きに可逆に転移することが知られている[2]。PA の側鎖のコンホメーションの多様性が右巻きと左巻きのときとは異なることが指摘されており、このエントロピー的な要因が螺旋反転を引き起こしていると考えられている。一方、螺旋構造の安定性が比較的低いと考えられる鎖末端の効果も考えられるが、検討例がほとんどない。これまで私たちは PA の各鎖末端に異種高分子であるポリスチレン (PS) を結合させたブロック共重合体を通して、鎖末端の運動性に変化を与えることによって引き起こされる二次構造転移の変化について検討を行ってきた。

用いるブロック共重合体は、スチレンの ATRP と PLA-NCA の開環重合を組み合わせることによって得た。N 末端もしくは C 末端に PS が結合した PA をそれぞれ PA_n -N- PS_m 、 PS_n -C- PA_m (m と n はそれぞれの鎖の重合度) と表記することにする (図 1)。

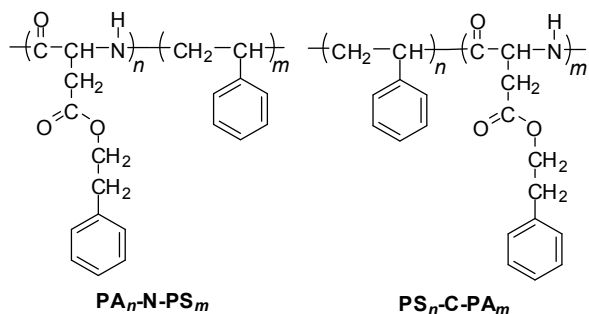


図 1. PA と PS からなるブロック共重合体

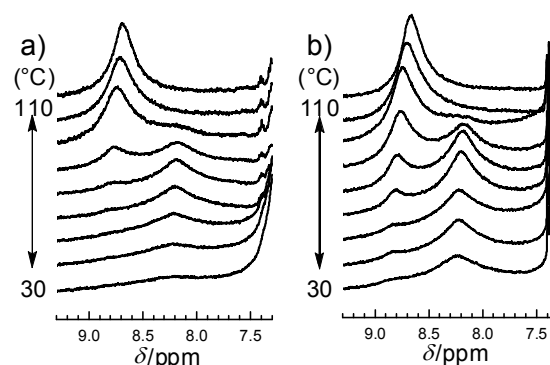


図 2. ^1H NMR による NH プロトンシグナルの温度依存性. a) $H\text{-}PA_{68}$ および b) $PA_{68}\text{-N-}PS_{38}$ は重テトラクロロエタンに溶かし、30～110°C の間で 10°C ごとに測定した。

また、比較対象として PA 単独重合体 ($H\text{-}PA_n$) も合成した。ポリマーの構造は GPC と ^1H NMR によって確認し、各成分鎖の重合度は ^1H NMR から算出した。各温度での PA 鎖の二次構造は重テトラクロロエタン中、 ^1H NMR を用いて評価した。

PA の二次構造と螺旋構造の巻き性は NH プロトンのシグナルから評価できる。 $H\text{-}PA_{68}$ は、図 2a に示すとおり、30°C では 8.2 ppm にシグナルが見られることから、右巻きの螺旋構造を形成していることがわかる。温度を上昇させていくと、70°C 付近からこのシグナルの強度が小さくなり、100°C では完全に消失する。一方、この右巻きを示すシグナルの消失に伴って、8.8 ppm に新たなシグナルが現れている。これは温度の上昇と共に PA の螺旋構造が右巻きから左巻きに反転していることを示している。

この $H\text{-}PA_{68}$ を成分鎖にもつ $PA_{68}\text{-N-}PS_{38}$ も 30°C では右巻きのシグナルを示しているが、40°C で既に左巻きのシグナルをわずかながら示している (図 2b)。これらの PA 鎖は同一であるため、ここで見られる螺旋反転挙動の差異が PS 鎖に因ることは明らかである。全 NH プロトンの積分に対する左巻き由来のシグナルの積分比 (r_{LH}) を温度に対してプロットすると、60°C までは緩やかな増加を示し、70°C 以上では $H\text{-}PA_{68}$ と同様に急激に

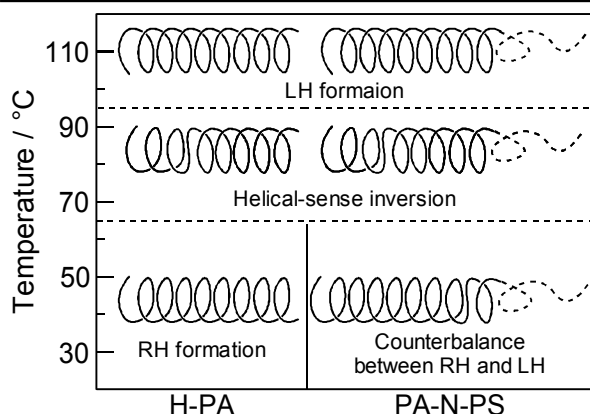


図 3. H-PA_n と PA_n-N-PS_m の二次構造転移を示す相図

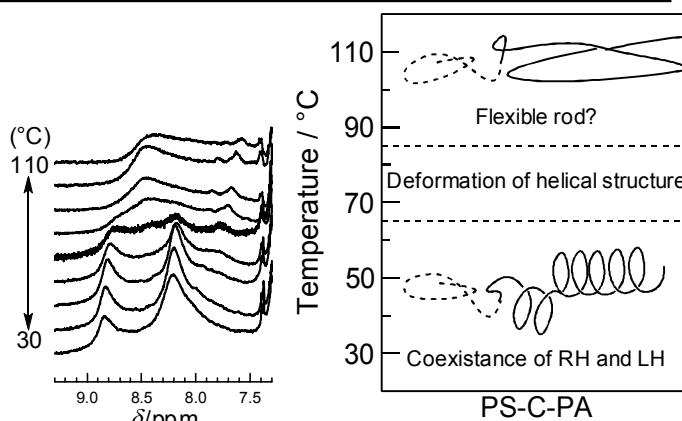


図 4. PS_n-C-PA_m の ¹H NMR による NH プロトンシグナルの温度依存性 (左) と二次構造転移の相図 (右)

増加していた。60℃までの緩やかな螺旋反転は、PA 本来の右巻き螺旋構造を形成する力と、PS 鎖による右巻き螺旋構造の不安定化に伴う N 末端側での左巻き螺旋の形成とが拮抗しているために見られたものと解釈できる (図 3)。

PS₇₀-C-PA₁₇₀ の NH プロトンシグナルの温度依存性は、これまで見られた挙動とはまったく異なっている (図 4 左)。PA 鎖が H-PA₆₈ や PA₆₈-N-PS₃₈ よりも長いにもかかわらず、PS₇₀-C-PA₁₇₀ では 30℃で右巻きのシグナルに加えて左巻きのシグナルが明確に確認できる。室温において、PA 鎖の伸長に伴い r_{LH} の値が低下していたことから、PA 鎖は PS 鎖と結合している C 末端付近で左巻きを形成していると考えられる。しかし r_{LH} が 50℃まではまったく変わっておらず、これ以上の螺旋反転は起こっていない。温度をさらに上げると、左右の螺旋構造に由来するシグナルは両方とも消失し、代わりに 8.4 ppm 付近にブロードなシグナルが現れた。このシグナルはこれまで PA では見られたことがなく、帰属できる二次構造は明らかではない。ただし、私たちが検討している他の PA の系においても同じシグナルが見られており、このとき CD で 222nm 付近の Cotton 効果が見られないため、螺旋構造を形成していない可能性が高い。加えて、温度をさらに上昇させ 120～130℃にするとポリマーの析出が見られる。これらのことから β -構造に近いランダムコイル (flexible-rod) を形成しているのであろうと推測している (図 4 右)。

PA の螺旋構造は PS とのブロック共重合によって変化を受けるとことがわかる。さらに、結合点を N 末端にしたときよりも C 末端のときのほうが PS 鎖の影響を受けやすかった。これは、PA の各末端での螺旋構造の安定性が異なることを示している。この理由は定かではないが、タンパク質では helix-capping によって各末端の螺旋構造の安定性に差異があることが指摘されており[3]、PA でも同様のことが起こっているのではないかと考えている。

ここまで PA と PS からなるブロック共重合体の溶液中での挙動について紹介してきたが、バルクが示す二次構造転移と、それによって引き起こされる高次構造転移についても検討を進めており、興味深い結果が得られている。これはまたの機会に紹介したい。

文 献

- 1.I. W. Hamley: "The Physics of Block Copolymers", Oxford University Press, Inc., New York, N.Y., 1998.
- 2.A. Abe, et al.: *Biopolymers (Peptide Science)*, **43**, 405–412 (1997).
- 3.R. Aurora and G. D. Rose: *Protein Science*, **7**, 21–38 (1998).