

立命大総合理工 寺尾 憲・寺尾 良美・寺本 明夫・中村 尚武  
 阪大院理 寺川 育世・夏目 朋子・佐藤 尚弘、NTT 物性基礎研 藤木 道也

[目的] 主鎖の Si-Si 結合に基づく強い吸光性を近紫外領域に持つポリシランは溶液中でらせん構造をとることが知られている。このポリシランに光学活性基を持たせることにより、その溶液の円二色性から主鎖のらせん構造について知ることが出来る。さらにその分子量依存性と1次元協同モデルとの比較より1分子内におけるらせんがどの程度の距離にわたって続いているのかという情報が得られる。このことは1本鎖のグローバルコンホメーションとも深くかかわっていると考えられる。そこで我々は図1に示す4種のポリシランの希薄溶液物性を測定し、溶液中における1本鎖のらせん構造とグローバルコンホメーションについて詳細な検討を行った。

[実験] 上述した4種のポリシランのそれぞれについて異なる分子量の試料を GPC を用いて調製した。これらのイソオクタン溶液について光散乱実験、沈降平衡実験、粘度測定を行い、回転半径と固有粘度を分子量の関数として決定した。さらに円二色性を測定し、Kuhn's dissymmetry factor  $g_{abs}$  を重合度と温度の関数として決定した。

[結果と考察] ポリシラン 2 と 3 の  $g_{abs}$  の温度依存性が非常に弱かったのに対してポリシラン 1 は温度の上昇とともに比較的急激に減少し 0 に近づく事がわかった。この高分子の  $g_{abs}$  の分子量依存性を理論を用いて解析した結果、温度の上昇とともに分子中でらせんの反転する個所が急激に増大し、らせんの持続距離が減少することがわかった。実際に固有粘度から温度の上昇とともに1本鎖の広がりが減少し、鎖が曲がったコンホメーションをとることが観測された。また、温度が上がっても  $g_{abs}$  が減少しないポリシラン 2 と 3 は棒状に近いコンホメーションをとる。

一方でイソオクタン中でのポリシラン 4 の  $g_{abs}$  は -20°C から 20°C の間で急激に減少し 3°C 付近で符合が変わり、優勢ならせんの向きが入れ替わる。しかしこの過程の中でグローバルコンホメーションはあまり変化せず、棒状に近いコンホメーションをとる。このことは分子内でらせんが反転する個所が少ないことから説明される。

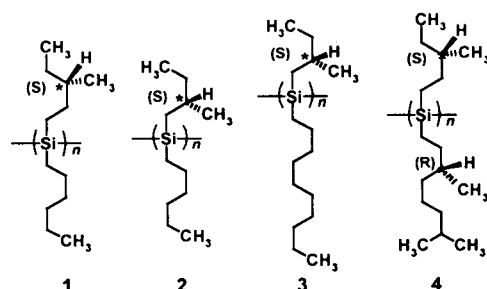


Figure 1. Polysilylenes investigated.

## A602

ポリペプチド固体における可逆なヘリックス-ヘリックス転移 — その駆動力とメカニズムを追う  
 東工大 高分子工学専攻 \*坂尻浩一・渡邊順次

狂牛病、ヒトクロイツフェルトヤコブ病、アルツハイマー病が最近のトピックとして研究されている。それらは分子が構築している  $\alpha$ -ヘリックス構造が  $\beta$ -シート構造へ転移することで発病すると言われている。我々の対象もポリペプチドの二次構造変化である。具体的には、アスパルギン酸エステルを繰り返し単位とするポリアスパルテート螺旋分子の巻き性が温度により右巻きから左巻きへ反転する現象である。しかも、固体状態で可逆に転移するのである。

それでは何故(駆動力)、どの様に(メカニズム)転移するのか? これらが研究の焦点である。特に、前者は最大の問題であり、病因のみならず、生体の機能を担う螺旋構造に関する知見を得る為の手掛かりとなるかもしれない。

今回は、固体状態で温度により可逆に螺旋分子の巻き性を反転させるポリ ( $\beta$ -フェニルプロピル L-アスパルテート) について、IR 二色比、複屈折性、計算機を駆使して明らかにしたことを発表する。結果の概略は以下の通りである。

転移は分子長軸方向の配向を維持したまま、一次元ジッパータイプで起こる。それに対して、側鎖の配向は転移で著しく変化し、左巻きヘリックスでは、許される側鎖構造が増大した。これは転移が左右ヘリックスの側鎖構造エントロピー差により引き起こされることを示唆する。

### 文献

- 1 J.Watanabe, S.Okamoto, K.Satoh, K.Sakajiri, H.Furuya and A.Abe, *Macromolecules* **29**, 7084 (1996)
- 2 K.Sakajiri, K.Satoh, S.Kawauchi and J.Watanabe, *J.Mol.Struct.*, **476**, 1 (1999)
- 3 K.Sakajiri, K.Satoh, K.Yoshioka, S.Kawauchi and J.Watanabe, *J.Mol.Struct.*, **477**, 175 (1999)
- 4 K.Sakajiri, S.Saeki, S.Kawauchi and J.Watanabe, *Polym.J.*, **32**, 803 (2000)