

生体高分子ヒアルロン酸がつくる動的な水和空間での 拡散現象と電荷効果

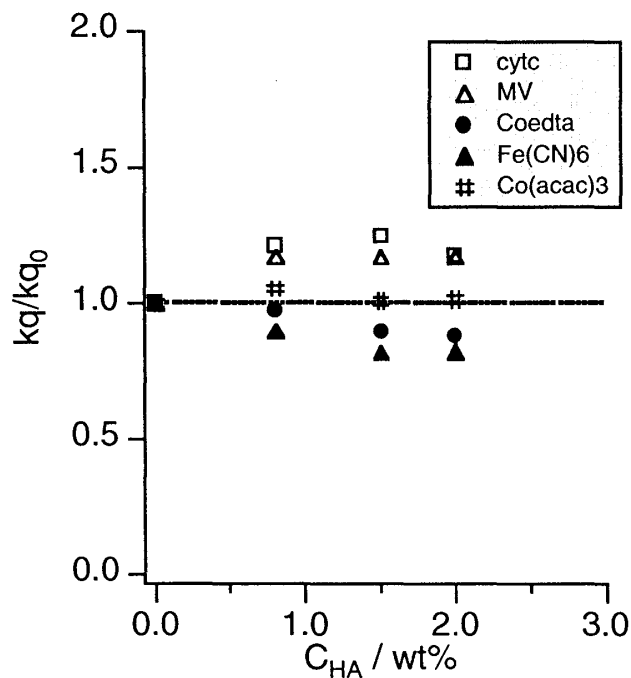
理研 益田晶子、丑田公規、山下宏一、Thomas Kluge

【はじめに】 生体高分子を含む溶液は、様々な空間的サイズの階層構造をもち、またそれらの構造は広範囲の時間的・空間的スケールの揺らぎを生じる。我々は、そのような生体高分子ヒアルロン酸（HA）水溶液中での拡散現象を、観測する時間・空間領域を変えて測定することにより、拡散定数（ D ）がHAの morphology と相関があり、平均的な拡散距離に依存することを示してきた¹⁾。直鎖多糖のHAは水溶液中で数 nm—数十 nm スケールの3次元網目構造を形成し、網目内に一種の水和空間が生まれる。マイクロメートルオーダーの比較的長距離の分子拡散は、この網目構造によって遅くなったが、HAのつくる水和空間内での数十 nm の短距離拡散に対しては、HAを含まない溶液中と同等の拡散定数を示した。ここでは、水和空間内の拡散現象を、光励起2分子間反応をプローブとして検証し、拡散する分子の電荷の効果を明らかにする。

【ヒアルロン酸のつくる水和空間内での拡散】 ルテニウムトリスビピリジン錯体（Rubpy）の励起三重項状態からの発光の消光速度定数から D を求めた。用いた消光剤は、ヘキサシアノ鉄(III)錯体（3-）、コバルト（III）エチレンジアミン四酢酸錯体（-1）、トリスアセチルアセトナトコバルト(III)錯体（0）、メチルビオローゲン（+2）、シトクロムc（+9）である。（カッコ内の数字は電荷を表す）。これらの消光剤を用いたときの消光速度定数はHAの添加による変化が小さい。これはHAの水和空間内の拡散を反映しており、統計的に分子がHAと衝突する頻度が少ないために、HAの影響を受けにくいからであると考えられる。しかし、詳細に調べると、消光剤の電荷によって、消光速度定数のHA濃度依存性にある傾向が見られた。すなわち、正電荷をもつ消光剤では、HA添加により消光定数が増加する傾向にあるのに対し、負電荷をもつ消光剤では、逆に消光定数が減少した。そして電気的中性の消光剤では、ほとんどHA添加の効果は見られなかった。HA自体は、水溶液中でカルボキシル基が解離してポリアニオンになっているため、水和空間内のHAがつくるイオン雰囲気の影響によって、正電荷をもつ Rubpy と消光剤との反応は促進され、逆

に負電荷をもつ消光剤との反応は阻害されているものと考えられる。また、下図に示したように、HA添加によって消光速度定数（拡散定数）は単調に増加／減少するのではなく、HA濃度が1 wt%を越えたあたりから飽和するように変化することから、単に電荷の問題だけではなく、HAの水和空間の構造変化にも相関があるようで興味深い。実際、HA水溶液のレオロジーなどは1 wt%程度のところに転移点がある。

参考文献ほか：1) A. Masuda et. al, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 11468 (2001). および、本研究会の口頭発表（7/17（水） 11:40- 生体高分子溶液の動的ナノ構造：拡散係数の距離依存性によるスケーリング）。



図。種々の消光剤を用いたときの、消光速度定数のHA濃度依存性。縦軸はHAを含まない溶液中の値で規格化している。