

高分子鎖上に直線状に並んだ電荷の作るイオン雰囲気

丑田公規、益田晶子（理化学研究所）

1. はじめに

非生物的材料では電氣的に中性な高分子が多いが、生体系では電荷を持ったポリマーが重要な働きをする。DNAがその代表であるが、細胞外マトリックス(ECM)に含まれる高分子糖鎖であるヒアルロン酸(HA)^{1,2}もその一つである。HAは図1に示すようにN-アセチルグルコサミンとグルクロン酸という2つの糖をユニットとする単純な高分子であるが、最近では化粧品材料、健康食品などとして付加価値が高まっている。生体系に存在する場合の分子量は数100万以上で、この場合は数千ユニットあることになる。1ユニットの長さはおよそ1nmで、ほぼ100%解離した極性基(COO⁻)が必ずひとつ存在する。緩やかな螺旋構造をとることから持続長も長く、およそ5-10nmと言われているので、通常の1wt%程度の水溶液では直線性のよい高分子鎖が自然に絡み合い、網目構造を持つと言われている。本研究では、この特異な高分子の鎖が作るイオン雰囲気について古典的に考察する。

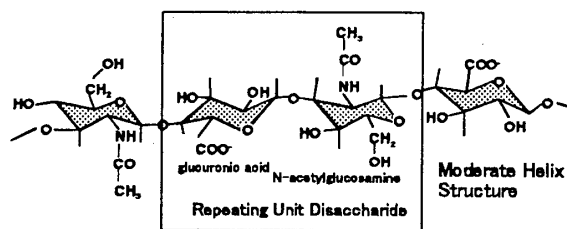


図1 ヒアルロン酸の単位構造

2. 直線状に並んだ電荷の効果

HAは通常ナトリウム塩でバッファ中に溶かした1wt%の水溶液において、モル数から算出したイオン強度はほぼ0.1である。これはほぼ0.1NのNaCl水溶液と対応する。しかし、0.1NのNaCl水溶液のデバイ半径はおよそ1nmとなるが、これをそのままHAに当てはめると、図2のように隣同士の電荷のつくるデバイ半径が半分重なることがわかる。持続長が長いことを考慮すると、高分子鎖上の負電荷の作る静電界は隣同士の電荷が相互作用して、むしろ軸状のポテンシャルを作ると考えた方がよいことになる。この事情はDNAなどでも実現するかのように思えるが、DNAは大きな円筒の表面に電荷が分布するのでこの程度の濃度では特段に変わったことは起きないと考えられる。

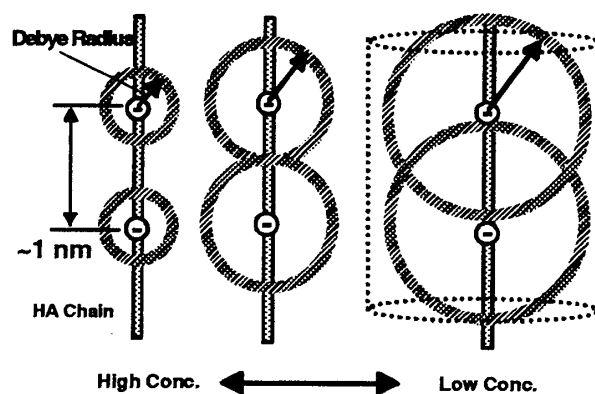


図2 Debye半径の重なりと軸性ポテンシャル

3. 直線状ポリアニオンの特殊効果

図3にランダム鎖の場合のポリアニオンと、HAのような直線状ポリアニオンを比較して

図示する。両者とも、負電荷は固定されて居ることには変わりがなく、対イオン(ナトリウムイオン)は自由に拡散している。古典的なデバイヒュッケル(DH)理論の考え方を適用すると、対イオンが拡散により溶媒(水)空間に静電ポテンシャルを感じながら拡がって、内部エネルギーがボルツマン分布となることになる。ランダム

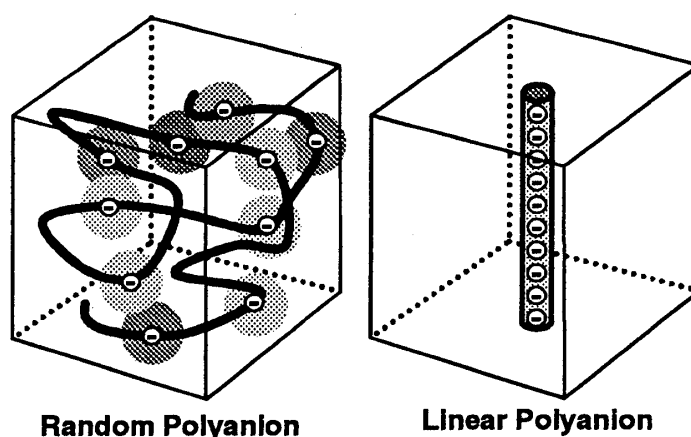


図3 ランダムなポリアニオンと直線状ポリアニオン

鎖の場合は、アニオン中心が固定されているだけで全く通常のDH理論とは事情が変わらないが、直線状ポリアニオンの場合はアニオンの近傍では軸状の異方性を持った静電ポテンシャルとなる。また、対陽イオンの近傍では依然として球形ポテンシャルとなるだろう。なお軸ポテンシャルによって作られるイオン雰囲気の様子はすでに古典的に求められていて第2種拡張ベッセル関数 $K_2(x)$ で

$$\varphi_{cat} = \frac{\lambda}{2\pi\epsilon} \left[\frac{K_0(\kappa r)}{\kappa a K_1(\kappa a)} + \log_e \left(\frac{r}{r_\infty} \right) \right]$$

と書ける。³ここに κ はデバイ半径の逆数、 a はHA軸の半径、 λ は線電荷密度となる。このポテンシャルは対数なので $1/r$ に比べて遠達力がある。したがって、定性的には、濃度が小さい場合にデバイ半径が大きくなり、軸性が強くなり、アニオンのある軸から遠くまで静電力が到達する事になるので、アニオン鎖のない空間に静電ポテンシャルが効果的に伝搬する事になり、その位置に対イオンが分散して存在しやすくなる。すなわち、イオン雰囲気が低濃度でも効果的に空間に拡がる事になる。

4. 実験結果の解釈

我々はイオン強度に依存する事のわかっている2分子反応をHA水溶液中で測定した。この反応はDebye-Smoluchowski⁴の取扱で解析される。同じ化学量的イオン強度(Stoichiometric Ion Strength)で調整したHA水溶液とNaCl水溶液を用い、両者における実際のイオン雰囲気を化学反応速度から解析すると、低濃度では、HAが実際に作るイオン雰囲気はNaClに比較して強力であった。これは軸性ポテンシャルが効果的に空間に拡がっている一つの証拠であると考えている。

5. 参考文献1) Lapčik, Jr et al *Chem. Rev.* **98**, 2663 (1998). 2) "Chemistry, Biology and Medical Applications of Hyaluronann and its Derivatives", T. C. Laurent, Ed, Portland Press, London (1998). 3) T. L. Hill, *Arch. Biochem. Biophys.*, **57**, 229 (1955). 4) J. Keizer, *Chem. Rev.*, **87**, 167 (1987).