

# 綿岡勲・梶原莞爾

目的別テーマ：ハイパフォーマンス/ハイブリッド繊維の評価と実用

## 研究テーマ

15-5-12：機能性糖鎖のナノ構造と機能性発現に必要な特異分子間相互作用様式との相関に関する研究

16-5-22：機能性糖鎖のナノ構造と機能性発現に必要な特異分子間相互作用様式との相関に関する研究 II：側鎖の重要性

## ABSTRACT

Oligomaltose-carrying polystyrene (glycoconjugate polystyrene) was synthesized by the homopolymerization of vinylbenzyl oligomaltose amide, including maltose, maltotriose, maltopentaose and maltoheptaose amides. Resulted amphiphilic glycoconjugate polystyrene was dissolved respectively in 0.1 M urea aqueous solution, and its structure was characterized by the small-angle X-ray scattering and the molecular modeling. The conformation of the main chain is determined by not only the chemical nature of an oligosaccharide side chain but also its length.

The structure of two polysaccharides was characterized by the small-angle X-ray scattering and the molecular modeling. These two samples were extracted from the sea cucumber and the squid, respectively. The main difference of the chemical nature in two samples is presence of the side chain. Experimental SAXS profiles from these two samples are different. It is suggested the conformational difference is caused by the stiffness of a main chain by the effect of the excluded volume.

## 研究目的

機能性糖鎖の機能発現には溶液中における分子構造が大きな役割を担っている。特異的な分子内および分子間相互作用に依存した構造が機能発現と相関を持っていることが推察されている。この分子内および分子間の相互作用による構造を明らかにするために溶液中での機能性糖鎖の構造を詳細に検討した。機能性糖鎖分子の三次元的構造を明らかにすることにより、糖鎖の持つ特異な機能性発現を予測した上での分子設計できるだけでなく更なる高機能発現の鍵を見つけることが期待できる。

## 5年間の研究内容と成果

### 研究内容

一次構造が正確に判明している合成機能性糖鎖である糖鎖高分子をもとにしてその側鎖の長さと分子構造の相関を検討した。オリゴマルトースを側鎖に持つ糖鎖高分子はビニルベンジルマルトアミドの単独重合によって得た。用いた4つの糖鎖高分子の側鎖長はそれぞれ2、3、5、7である。得られた糖鎖高分子（両親媒性ポリマクロモノマー）を0.1M尿素水溶液に溶かしその構造を小角X線散乱法と分子モデリングにより構造解析した。マルトースを側鎖にもつポリマクロモノマーは分子ブラシとして存在しポリスチレンの骨格による大きな断面を持つ擬螺旋とオリゴマルトースのブラシで構成されている。ポ

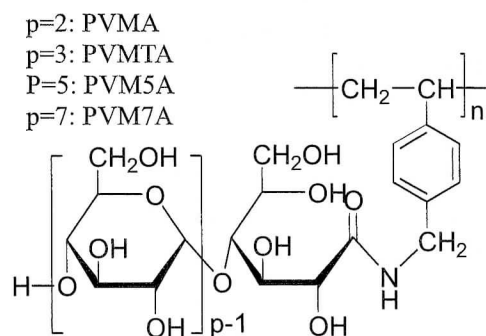


Fig.1 Chemical structure of glycopolymer

リスチレンの大きな擬螺旋はTT、TG、TTGGなどのシーケンスでランダムに構成している。その様子を図に示す。オリゴマルトース側鎖長が短い場合、主鎖の断面は側鎖長が長い場合よりも大きくなるという結果が得られた。親水性の側鎖オリゴマルトースが硬くても主鎖が構成する大きな擬螺旋は側鎖により骨格を覆うようにして存在する。主鎖のコンフォメーションが側鎖の化学的性質のみならずその長さに大きく影響を受けていることを示唆している。得られた分子モデルから主鎖の擬螺旋のピッチや側鎖の広がりパラメータ化し、側鎖長による違いについて考察した。

機能性糖鎖の一つであるコンドロイチン硫酸とそれに側鎖がついたグリコサミノグルカンがこの研究のターゲット試料として用いた。コンドロイチン硫酸は鳥賊由来のグリコサミノグルカン試料（以下SQと省略）を、側鎖がついたものは海鼠由来のグリコサミノグルカン試料（以下SCと省略）をそれぞれ用いた。これらの水溶液中での分子構造の違いを明らかにするために、水溶液中のコンフォメーション解析に適した小角X線散乱法（SAXS）により実験を行った。溶媒には0.1MNaCl水溶液を用いた。実験は多角度を短時間で測定できるPhoton FactoryのBL10Cにある酵素回折計で行った。これら2種の試料の実測散乱曲線を右図に示す。この散乱曲線からはSCとSQの試料ではっきりと異なる結果が得られた。解析を進めるとSCでは分子形態の棒状近似によりその断面径を見積もることができた。しかしながらSQではその近似が成立しない。これは側鎖が存在するためにSQの主鎖を構成する糖鎖よりもSCの主鎖の方が排除体積効果により剛直さが増すからであると考えられる。SCに関してSAXS実測値とよく一致するコンフォメーションを分子モデリングの手法により得た。

### 研究成果

機能性糖鎖分子の三次元的構造を明らかにすることにより、糖鎖の持つ特異な機能性発現を予測した上での分子設計できる可能性を示すことができた。

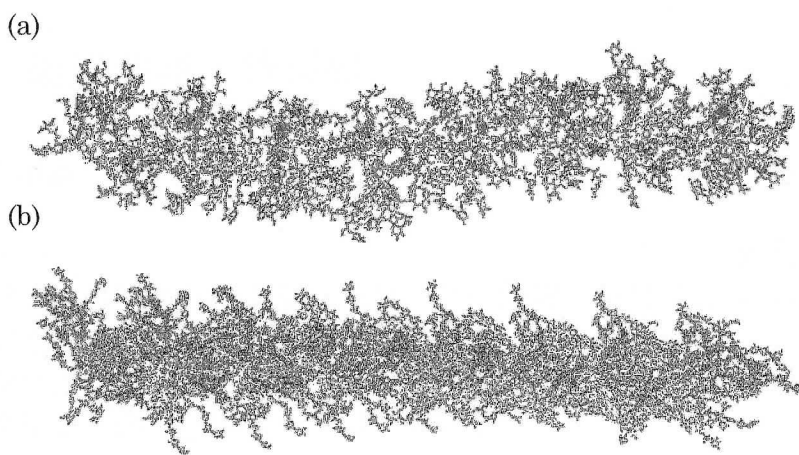


Fig.2 Molecular model of PVMA (a) and PVM7A (b)

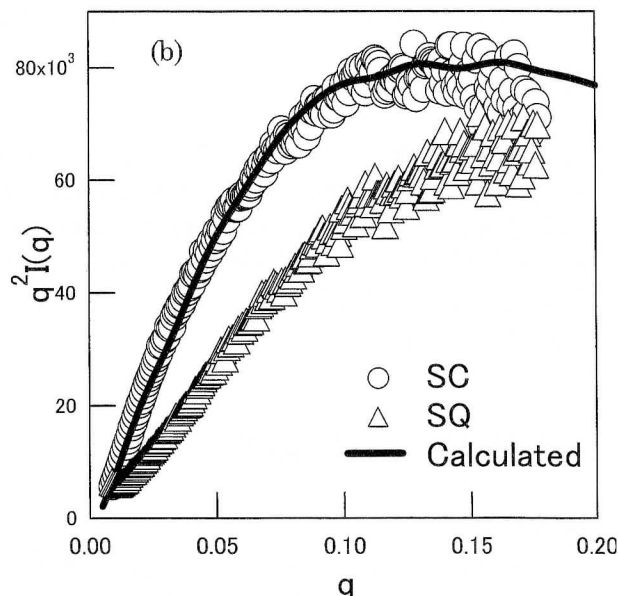
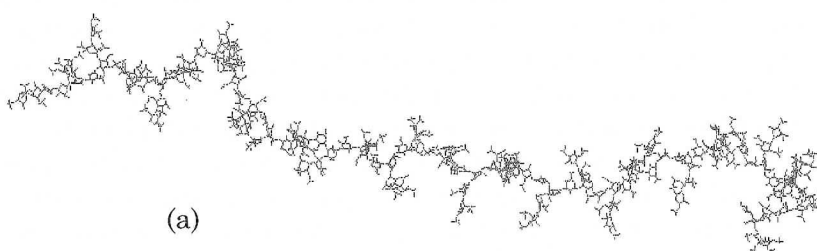


Fig.3 (a) Molecular model of SC and (b) the observed SAXS profile of SC (open circles) and SQ (open triangle) and calculated one from SC model.