



粒径分布の狭い花型ミセルを形成する多糖誘導体の合成と水溶液中における構造解析

理学研究科 高分子科学専攻

教授 寺尾 憲


<https://researchmap.jp/kenterao>

研究の概要

加工でんぷんをはじめとする多糖のコハク酸誘導体は、乳化安定剤として広く利用されている。これらが水溶液中でミセル構造を形成することは示唆されているが、ミセル構造は不均一であると推測されており、実際に構造が詳細に決定された例は非常に少ない。この課題に対処するため、本研究では多糖類のひとつであるプルランに飽和アルキル基をもつコハク酸無水物を反応させ、均一なミセル構造の形成に成功した。その結果、図2に示す花型ミセル構造が形成されることを明らかにした。さらに、水溶液のpHを7から10に変化させることで、糖の水酸基の一部が部分的にイオン化し、より小さなミセルへの変化も観測された。

研究の背景と結果

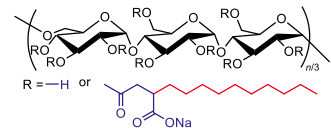
本研究で取り扱う高分子ミセルを含め、溶液中の高分子が形成する集合体の形成挙動は、水中において温度や溶媒組成に依存する分子内および分子間の弱い相互作用によって大きく変化する。このため、光・X線・中性子などの量子ビームを用いた溶液散乱実験は、この挙動を観測する上で非常に有効な手法である。一方で、この測定手法から得られるデータは、溶液中の多数の分子集合体の平均値となるため、形状やサイズの分布が広い場合には正確な結果を得るのが難しくなるという課題がある。過去の研究において、疎水基をランダムに配置した両親媒性の合成高分子が比較的均一なミセル構造を形成し、その構造が精密に決定されていることが示されている。一方、従来法により合成された多糖のコハク酸誘導体のミセル構造は、水媒体中での合成過程に伴い反応溶液が不均一系となり、構造分布が広がるため、構造決定には必ずしも適していないことが指摘されていた。また、近年では生分解性の低い合成高分子が生態系に与える悪影響が懸念される状況を踏まえると、天然高分子由来の両親媒性高分子について精緻な構造解析を行い、構造と物性の相関関係を明らかにすることは重要である。そこで本研究では、多糖のカルバメート誘導体合成に利用してきた溶媒系を適用し、プルランのコハク酸誘導体を合成した。その水溶液について小角X線散乱測定を行った結果、図3に示すような高分子ミセルに特徴的な散乱データを得ることに成功した。解析の結果、花型ミセルが複数連結した「フラワーネックレス型ミセル」のモデルを用いることで、得られたデータを正確に再現できることを明らかにした。今後は、さまざまな糖鎖の主鎖構造や置換基、置換度に応じたミセル構造を精密に調べることで、化学構造とミセル構造、さらには乳化能などの機能性との関係を解明することが期待される。加えて、従来法によって合成された試料のミセル構造の決定にも、この研究成果が応用される可能性がある。

研究の意義と将来展望

両親媒性を付与した多糖類は、乳化安定剤として利用されるだけでなく、薬物送達材料としても広く研究されている。一方、食品用途のために工業的に製造された多糖類のミセル構造は、必ずしも均質ではなく、精密な構造解析に適さない場合が多い。本研究では、従来の合成法を再検討し、均一なミセル構造を得ることに成功した。その結果、得られたミセル構造を精密に解析することで、置換基の導入によって形成されるミセル構造の詳細を明らかにした。今後、油脂の存在下で

の構造変化を詳細に評価することで、乳化過程におけるミセルの構造変化および界面安定化のメカニズムを解明することを目指す。その成果を通じて、食品、化粧品、医薬分野での乳化剤としての応用展開が期待される。

(a) 化学構造



(b) 疎水基の分布

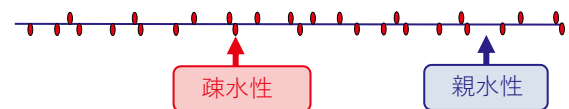


図1. (a) デシルコハク酸プルラン(PulDS)の化学構造 (b) 疎水基分布の模式図

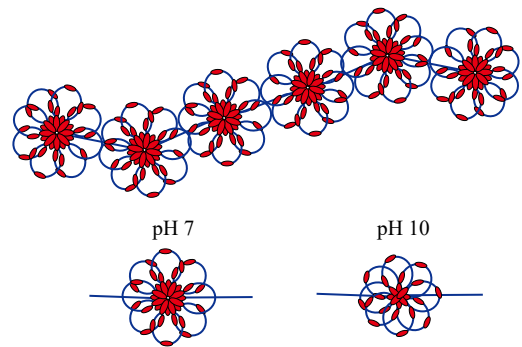


図2. 水溶液中におけるフラワーネックレス型ミセル構造、およびそのpH変化についての模式図。

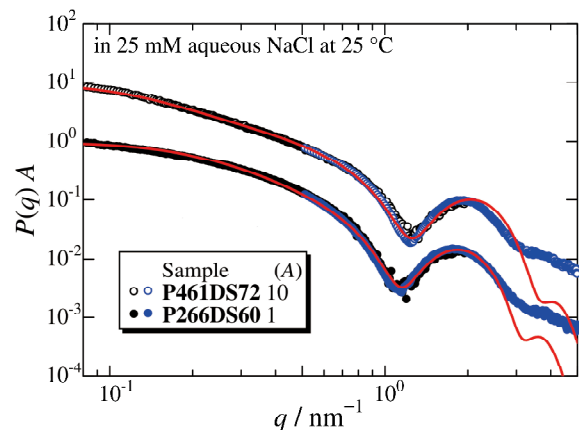


図3. 25mMのNaCl水溶液中におけるPulDSサンプルの $P(q)$ データと、フラワーネックレス型ミセルによる理論値。

特許	
論文	Suenaga, Risa; Komuro, Yuzu; Terao, Ken. Highly soluble and well-defined polysaccharide-based micelle in aqueous media: Decyl succinic anhydride-modified pullulan. <i>Carbohydr. Polym.</i> 2025, 358, 123504. doi: 10.1016/j.carbpol.2025.123504
参考文献	Sato, Takahiro; Yang, Jia; Terao, Ken. Micellar structure of hydrophobically modified polysaccharides in aqueous solution. <i>Polym. J.</i> 2022, 54, 403-412. doi: 10.1038/s41428-021-00561-4
参考URL	https://www.chem.sci.osaka-u.ac.jp/lab/terao/
キーワード	多糖、両親媒性高分子、ミセル、食品添加物