

三重らせん多糖シゾフィラン溶液の秩序－無秩序転移 － ヘリックス－コイル転移の統計理論との比較 －

シゾフィランは末広茸の菌糸体を作る天然多糖で、Fig. 1(a) の繰り返し単位から成ります。このシゾフィランの最大の特徴は Fig. 1(b) に示されるような三重らせん構造をもっていることです。この三重らせん構造はシゾフィランの制癌作用と深く関係しています。非常に興味深い現象として、シゾフィランは水溶液中において、280 K 付近で側鎖とそれに水素結合した水分子の構造変化による秩序－無秩序転移を起こします。また、水を重水に置換すると、転移温度が 10 K ほど高温側へシフトするという顕著な重水素効果を示します。シゾフィラン溶液は、希薄濃度では等方性液体状態にありますが、濃度を高くすると、ある濃度でコレステリック液晶状態に変化します。シゾフィラン水溶液または重水溶液の秩序－無秩序転移の熱力学的性質や重水素効果については以前に本レポート No. 8 と No. 9 で紹介されています。

今回、私たちの研究グループは、大阪大学名誉教授で現在立命館大学教授の寺本明夫先生のグループとシゾフィランについて共同研究を行うことになりました。この記事では、粘度平均分子量 $M_v = 3.4 \times 10^5$ のシゾフィラン重水溶液の熱容量測定結果について紹介します。熱容量測定は等方性液体状態にある 4.0% 重水溶液について行いました。

Fig. 2(a) に全体の熱容量を、Fig. 2(b) に全体の熱容量から乾燥シゾフィランの熱容量(次の記事で紹介します)と重水の熱容量を差し引いた過剰熱容量を示します。276.9 K に

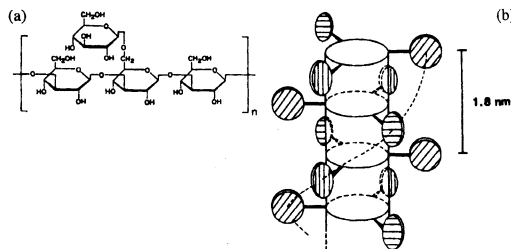


Fig. 1. Repeat unit (a) and triple-helical structure (b) of schizophyllan.

重水の融解が、291.5 K に秩序－無秩序転移が観測されました。さらに、全体の熱容量ではわかりませんが、過剰熱容量には 120 K 付近と 150 K 付近に重水の水のガラス転移とシゾフィラン分子とその周りの重水分子の協同的運動に関係する非常にブロードなガラス転移が見られます。観測された重水の融解による融解エンタルピーの値から、束縛重水量を求めたところ、シゾフィラン繰り返し単位 1 mol 当たり約 12 mol の束縛重水が存在することがわかりました。

シゾフィラン溶液の秩序－無秩序転移は低温側に広い温度範囲にわたってなだらかな裾をもつため、これまでは正常熱容量を的確に求めることができませんでした。ところが、最近行った高濃度溶液の熱容量測定から(来年の本レポートで紹介する予定です)正常熱容量をより正確に見積もることができるようになりました。今

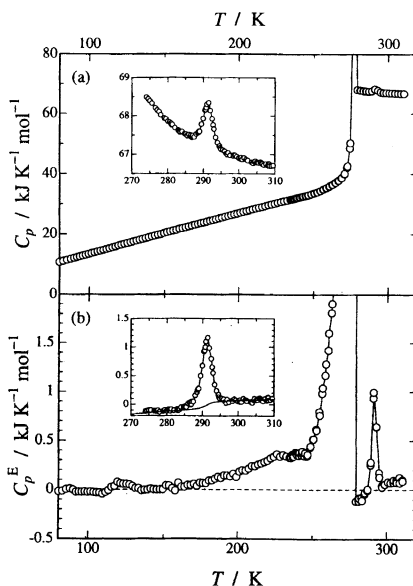


Fig. 2. Heat capacities per mole schizophyllan repeat unit (a) and excess heat capacities (b) of 4.0% schizophyllan D_2O solution. Insets in (a) and (b) indicate heat capacities per mole schizophyllan repeat unit and excess heat capacities in the vicinity of the order-disorder transition, respectively.

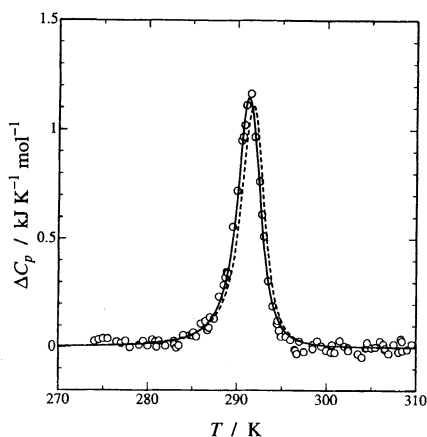


Fig. 3. Excess heat capacities for order-disorder transition of 4.0 % schizophyllan D₂O solution. Broken and solid curves indicate the theoretical curves for the order-disorder transition with $\Delta_{\text{trs}}H^\infty = 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{\text{trs}}^\infty = 292.3 \text{ K}$, and $\sigma^{1/2} = 0.0135$ and with $\Delta_{\text{trs}}H^\infty = 6.57 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{\text{trs}}^\infty = 291.588 \text{ K}$, and $\sigma^{1/2} = 0.0218$, respectively.

回はこの高濃度溶液における正常熱容量を参考にして、Fig. 1(b) の挿入図中の曲線で表された正常熱容量を求め、秩序-無秩序転移に関する過剰熱容量を計算しました (Fig. 3). 計算された過剰熱容量から転移エンタルピー・エントロピーを求めたところ、それぞれ $\Delta_{\text{trs}}H = 4.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $\Delta_{\text{trs}}S = 17.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。

これまでの研究から、シゾフィラン溶液の秩序-無秩序転移が Zimm-Bragg-Nagai のヘリックス-コイル転移に関する統計理論 (詳しく

くは A. Teramoto, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 667 (2001) をご覧ください) でうまく説明できることがわかっています。今回、実験で求められた秩序-無秩序転移の熱容量曲線を以前に求められている分子量無限大における転移エンタルピー $\Delta_{\text{trs}}H^\infty = 4.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ および転移温度 $T_{\text{trs}}^\infty = 292.3 \text{ K}$ と協同性パラメーター (転移中点における相関長の逆数に対応) $\sigma^{1/2} = 0.0135$ から得られる理論曲線と比較してみました (Fig. 3 中の破線)。Fig. 3 からわかるように、多少の不一致が見られます。この原因が以前の理論曲線のパラメーターの見積りでの不正確さによるものと考えられるので、今回の熱容量曲線の実験値から理論曲線のパラメーターを求めました。その結果、Fig. 3 中の実線のように実験値と非常に良く合う理論曲線のパラメーターが得られました [$\Delta_{\text{trs}}H^\infty = (6.57 \pm 0.94) \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{\text{trs}}^\infty = (291.588 \pm 0.086) \text{ K}$, $\sigma^{1/2} = (0.0218 \pm 0.0043)$]。

このように、今回の研究でシゾフィラン溶液の秩序-無秩序転移に関するより正確な熱力学量を求めるのに成功しました。次の記事では比較的高濃度のシゾフィラン溶液の熱容量測定から秩序-無秩序転移の溶媒濃度依存性について紹介したいと思います。

(宮崎裕司)

発表

A. Teramoto, H. Gu, Y. Miyazaki, M. Sorai, and S. Mashimo, *Biopolymers*, **36**, 803 (1995).

Order-Disorder Transition of Triple-Helical Polysaccharide Schizophyllan Solution

— Comparison with Statistical Theory for Helix-Coil Transition —

Heat capacities of 4.0% D₂O solution of schizophyllan with $M_n = 3.4 \times 10^5$ were measured by adiabatic calorimetry. Heat capacity peaks due to fusion of D₂O and order-disorder transition were observed at 276.9 and 291.5 K, respectively. Furthermore, glass transitions of D₂O ice and concerning the cooperative motion between the schizophyllan and the bound D₂O molecules were found around 120 and 150 K, respectively. The amount of the bound D₂O was evaluated to be about 12 mol of D₂O per mole of schizophyllan repeat unit. The transition enthalpy and entropy were determined to be $\Delta_{\text{trs}}H = 4.84 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta_{\text{trs}}S = 17.1 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, respectively. The parameters for the theoretical curve were estimated to be $\Delta_{\text{trs}}H^\infty = (6.57 \pm 0.94) \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{\text{trs}}^\infty = (291.588 \pm 0.086) \text{ K}$, and $\sigma^{1/2} = (0.0218 \pm 0.0043)$ by comparison of the experimental heat capacity curve for the order-disorder transition with the Zimm-Bragg-Nagai theory.

(by Y. Miyazaki)