

三重らせん多糖シゾフィラン溶液の秩序-無秩序転移の溶媒濃度依存性 I — 分子量 $M_w = 9.78 \times 10^4$ のシゾフィラン重水溶液の熱容量 —

前の記事で紹介しましたように、末広茸由来の天然多糖であるシゾフィランは、水溶液中で三重らせん構造を形成することが知られています。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-無秩序転移を起こすという非常に珍しい現象を示します。また、この秩序-無秩序転移には、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が見られます。これまでのシゾフィラン溶液の研究は、比較的濃度の低い溶液で行われており、等方性液体状態からコレステリック液晶状態への相変化を経ても、転移温度や転移エンタルピー・エントロピーに目立った濃度依存性は見られませんでした。今回、秩序-無秩序転移やガラス転移などのシゾフィラン溶液の熱的性質の溶媒濃度依存性を調べるために比較的高濃度のシゾフィラン重水溶液の熱容量測定を行いました。

測定に用いたシゾフィランは、超音波で分解したシゾフィラン粗試料を溶媒に水、沈殿剤にアセトンまたはエタノールを用いて分別沈殿法により分子量分別し、さらに液晶分別した後、凍結乾燥して得ました。粘度測定から粘度平均分子量は $M_v = 9.60 \times 10^4$ 、超遠心沈降平衡測定から重量平均分子量および分子量分布はそれぞれ $M_w = 9.78 \times 10^4$ 、 $M_w/M_n = 1.3$ と決定されました。熱容量測定は 30.6% および 48.3% 重水溶液試料と乾燥試料について行いました。この溶液濃度では、試料はコレステリック液晶状態にあります。

30.6% 試料、48.3% 試料、および乾燥試料の全温度領域の熱容量を Fig. 1 に、秩序-無秩序転移温度付近の過剰熱容量を Fig. 1 の挿入図に示します。30.6% 試料と 48.3% 試料において、1 分間に 2~3 K の冷却速度で冷却したシリーズ（急冷試料）では、約 150 K に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なだらかなガラス転移が見出されました。さらに 200 K 以上で過冷却

した一部の重水の結晶化による発熱と 276 K 付近に重水の融解が観測されました。また、秩序-無秩序転移が 30.6% 試料で 285.6 K に、48.3% 試料で 286.3 K に見出されました。発熱が最大である 235 K 付近で発熱がなくなるまでアニールして再び冷却したシリーズ（アニール試料）でも、急冷試料とほぼ同じ温度にガラス転移が観測されました。乾燥試料では何も熱異常は見られませんでした。

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 30.6% 試料と 48.3% 試料における束縛重水量を求めたところ、両試料とも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。

30.6% 試料と 48.3% 試料における正常熱容量を前の紹介記事で述べた方法で求め（Fig. 1 の挿入図中の破線）、秩序-無秩序転移に関する過剰熱容量を計算しました（Fig. 2）。計算された過剰熱容量から 30.6% 試料と 48.3% 試料の転移エンタルピー・エントロピーを求めたところ、それぞれ $\Delta_{\text{trs}}H = 5.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $\Delta_{\text{trs}}S = 19.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\Delta_{\text{trs}}H = 4.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ および $\Delta_{\text{trs}}S = 17.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ となりました。この濃度範囲では、転移温度と

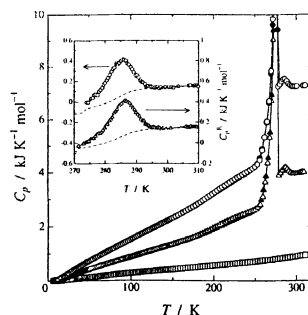


Fig. 1. Heat capacities per mole schizophyllan repeat unit of 30.6% (○, ●) and 48.3% (△, ▲) schizophyllan D_2O solutions and dried schizophyllan (□). Open and closed marks indicate samples quenched and annealed around 235 K, respectively. Inset shows excess heat capacities of 30.6 and 48.3% samples in the vicinity of the order-disorder transition. Broken curves represent the normal heat capacities of 30.6 and 48.3% samples.

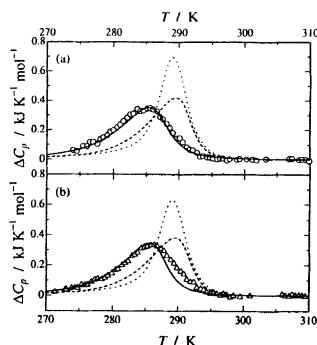


Fig. 2. Excess heat capacities for order-disorder transition of 30.6% (a) and 48.3% (b) schizophyllan D₂O solutions. Dotted, dashed, and solid curves in (a) and (b) indicate the theoretical curves for the order-disorder transition with $\Delta_{trs}H^\infty = 6.57 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{trs}^\infty = 291.588 \text{ K}$, and $\sigma^{1/2} = 0.0218$ in monodispersity and in molecular weight polydispersity, and with $\Delta_{trs}H^\infty = 5.71 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{trs}^\infty = 287.30 \text{ K}$, and $\sigma^{1/2} = 0.0345$ in (a) and with $\Delta_{trs}H^\infty = 6.57 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{trs}^\infty = 291.588 \text{ K}$, and $\sigma^{1/2} = 0.0218$ in monodispersity and in molecular weight polydispersity, and with $\Delta_{trs}H^\infty = 6.02 \text{ kJ mol}^{-1}$, $T_{trs}^\infty = 287.43 \text{ K}$, and $\sigma^{1/2} = 0.0304$ in (b), respectively.

転移エンタルピー・エントロピーにはあまり濃度依存性は見られませんでした。

最後に、30.6% 試料と 48.3% 試料における秩序—無秩序転移の熱容量曲線を Zimm-Bragg-Nagai のヘリックス—コイル転移に関する統計理論と比較しました。最初に前の記事で求めた理論曲線のパラメーターを用いて比較したところ、Fig. 2 の点線で示されるように、実験値をうまく再現しません。 $M_i/M_w = 1.3$

からわかるように、分子量分布を考慮していないことが原因として考えられますので、次に対数正規型の分子量分布を仮定して理論曲線と比較しました (Fig. 2 中の破線)。しかし、まだ実験値と一致しません。そこで、理論曲線のパラメーターに濃度依存性があると考え、熱容量曲線と理論曲線が合うように、両試料について理論曲線のパラメーターを決定しました (Fig. 2 中の実線)。

今回の研究では、転移温度や転移エンタルピー・エントロピーの実験値には顕著な濃度依存性は見られませんでした。理論曲線のパラメーターには何らかの濃度依存性を示す結果が得られました。最近、さらに高濃度のシゾフィラン溶液の熱容量測定を行っており、秩序—無秩序転移に興味深い濃度依存性を見出しました。その内容については、来年本レポートで紹介します。

(宮崎裕司)

発表

宮崎裕司, 吉場一真, 王 琦, 寺本明夫, 徂徠道夫, 第 36 回熱測定討論会 (東大阪), 3B0940 (2000).

K. Yoshiba, T. Ishino, A. Teramoto, N. Nakamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, Q. Wang, Y. Hayashi, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Biopolymers*, **63**, 370 (2002).

Solvent Concentration Dependence of Order-Disorder Transition of Triple-Helical Polysaccharide Schizophyllan Solution I

— Heat Capacity of Heavy Water Solution of Schizophyllan with Molecular Weight $M_w = 9.78 \times 10^4$ —

Heat capacities of 30.6 and 48.3% D₂O solutions of schizophyllan and dried schizophyllan with $M_w = 9.78 \times 10^4$ were measured by adiabatic calorimetry. Very broad glass transitions concerning the cooperative motion between the schizophyllan and the bound D₂O molecules were observed around 150 K for the quenched 30.6 and 48.3% samples. Furthermore, exothermic effects due to the crystallization of supercooled D₂O were found above 200 K, and fusions of D₂O around 276 K. Glass transitions were observed around 150 K for the samples annealed around 235 K. In the 30.6 and 48.3% samples, heat capacity peaks due to the order-disorder transition were observed at 285.6 and 286.3 K, respectively. In the dried sample, no thermal anomaly occurred. The amounts of the bound D₂O were evaluated to be about 12 mol of D₂O per mole of schizophyllan repeat unit. The transition enthalpies and entropies were determined to be $\Delta_{trs}H = 5.04 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta_{trs}S = 19.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for the 30.6 sample, and $\Delta_{trs}H = 4.57 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\Delta_{trs}S = 17.9 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ for the 48.3% sample. Remarkable solvent concentration dependence of transition temperatures, enthalpies, and entropies was not found.

(by Y. Miyazaki)