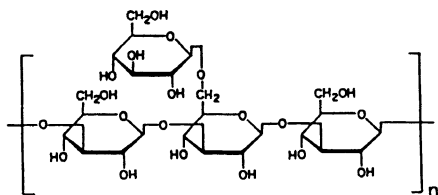


シゾフィラン水溶液の相転移

シゾフィランは次式を繰返し単位とする高分子多糖類です。この物質が高分子物理学的に極



めて興味深いのは、その構造が3重らせんより成るという点です。核酸の2重らせんについては多くの方が御存知でしょう。2重らせんの構造模型を見ると自然の巧妙な仕組みに全く驚かされます。シゾフィランは上図のような繰返し単位で出来た高分子鎖が、3本で規則正しく撚り合わさって、綱のような3重らせんを作るのです。この驚くべき構造は当理学部高分子学科の則末、梁木、藤田らによって発見されました。高分子鎖が3重らせんを成しますと屈曲性が失われ、棒状となります。しかし糖類ですから親水基が沢山あって、水によく溶解します。その溶液は、棒状高分子が水中を動くとき水から大きい粘性抵抗を受けるであろうということから理解されるように、高い粘度をもちます。粘度と分子量の測定に基づいて3重らせんであることが最初に推論されたのです。棒状高分子は高濃度においてよく液晶となります。今の場合はコレステリック液晶です（溶媒濃度を変えることによって液晶相が出現するので、リオトロピック液晶と呼ばれます）。

さて、コレステリック相の性質を旋光性から研究しているとき、低濃度の等方性溶液においても旋光度の温度依存性に奇妙なことが見付かりました。図1に示すように、極めて狭い温度範囲で旋光度 α_0 が急に減少するのです。旋光性自体は1本のらせんと、それを作る不整炭素の存在によって、コレステリック性とは一応無関係に理解できます。稀薄溶液におけるこのような変化は、各3重らせんが溶液中で独立に同

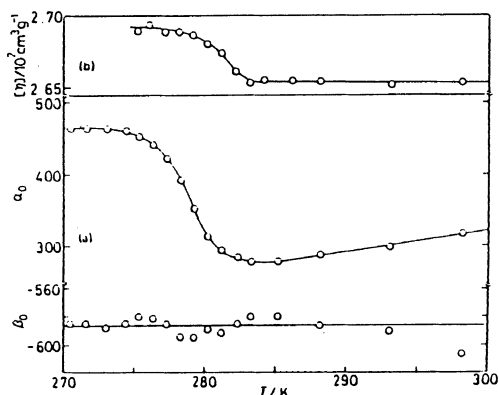


Fig. 1 Temperature dependence of the Moffit parameters α_0 and β_0 for the optical rotation (curve a) and the limiting viscosity η_0 (curve b) of the aqueous solution of schizophyllan.

じ温度で相変化を起こすからであると考えられます。当学部高分子学科の寺本教授のもとで旋光性と粘性の面から詳しい研究が行われ、その結果に基づいて熱測定を行うことになりました。それには、ちょうど完成して使いやすくなった小型断熱型熱量計を利用することが出来ました。「小型」というのが特に意味のあるところで、生物起源の高分子物質の、分子量の異なる試料を、鋭い分子量分布で熱容量測定に必要な量だけ得るには、大変な努力と時間を要するからです。

図2に熱容量測定結果の一例を示します。分

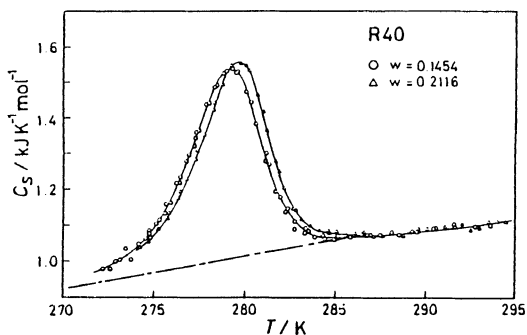


Fig. 2 Molar heat capacity of schizophyllan in aqueous solution. $\circ$ isotropic liquid, Δ cholesteric liquid crystal.

子の大きさは、3重らせん1本当りの単位数にして282です。らせんの周期と直径から考えて、この分子量では径と長さの比が1:100程度の棒状高分子を想像して下さい。図2に2つの曲線が与えられていますが、それらは高分子の濃度が質量にして14.5%と21.16%のものです。後者はコレステリック液晶ですが、ピークの形は殆んど同じで、ただ0.5℃ばかり高い温度で変化が起ります。図1と図2を比較すると、 α_0 に対する曲線を温度で微分して負号を付したものが、およそ熱容量となっていることがわかります。これは、高分子鎖に高い旋光度をもつ状態と低い旋光度をもつ状態を考え、後者が高いエントロピーをもつ状態であると考ええることによって理解されます。また分子量依存性については、図3のように分子量の大きいもの程転移

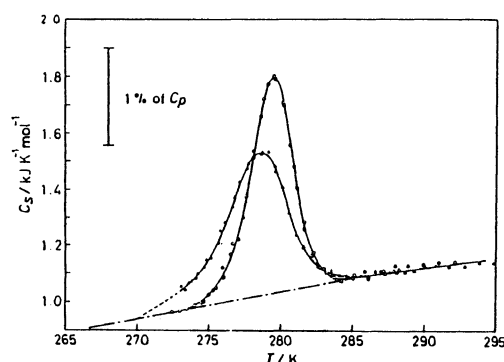


Fig. 3 Molar heat capacity of schizophyllan in aqueous solution for different molecular weights. ○ 461 repeating units per triple helix, △ 282 r. u. 's per triple helix.

温度が高く、ピークが鋭いことがわかりました(2本の曲線の分子量比は1.63です)。これらの結果を高分子鎖の統計理論に従って解析することにより、理論に含まれる幾つかのパラメーターが決定されました。この解析から結論されることは、(1)各3重らせんは内部的にセグメントから成り、各セグメントが高エンタルピー状態と低エンタルピーをとりうる。言いかえれば、鎖が全体として高エンタルピーと低エンタ

ルピーの状態をとりうるのではない。(2)しかし各セグメントは独立でなく、隣接セグメントは協同現象性をもって同じ状態をとりやすい、ということです。2番目の結論は、ファントホフエンタルピーを用いて論じられるような化学平衡モデルが不適切であることを意味します。

分子レベルではどのようなことが起るのでしょうか。図1の上半に示すように、極限粘度(これは水中に浮いた1本の3重らせんの流動性を反映します)が1.5%程度変化します。この変化は、らせんの実効直径が高温側でこの程度の割合で減少することを表わすと解されます。低温では、側鎖とそれに水素結合した水分子が、その外側を流動する水に対して剛体的に作用する結果粘度が高く、高温ではそれらが可動性を得て溶媒との摩擦が減少する結果粘度が小さくなると言って良いでしょう。側鎖と水和水の自由度が高温相で増大することは、転移エントロピー ΔS に現れています。 $\Delta S = 10 \sim 13 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ という実験値に基づいて、側鎖(および水和水)のとりうる状態数が、高温相では繰返し単位あたり約4倍になると結論されます。より局所的な理解は、分光学的方法によって今後得られるものと思われます。溶媒を重水にすることによって生じる同位体効果についても興味深い結果が得られましたが、紙面の都合上、別の機会にまわします。なお2重らせんは計り知れない大きな生物学的意味がありますが、シゾフィランの3重らせんは、ある種の癌細胞と特異な相互作用をすることが知られています。

参考文献

- T. Itou, A. Teramoto, T. Matsuo and H. Suga, *Macromolecules*, **19**, 1234(1986).
- T. Itou, A. Teramoto, T. Matsuo and H. Suga, *Carbohydrate Res.*, in press.
- 伊藤隆司, 寺本明夫, 松尾隆祐, 菅 宏, 第22回熱測定討論会(筑波), B114(1986).