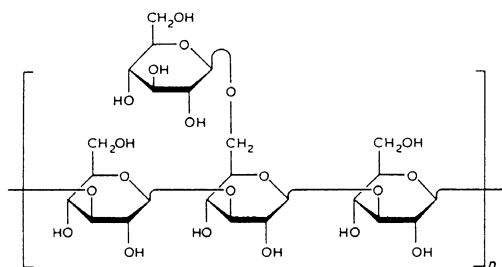


シゾフィラン水溶液の相転移における重水素同位体効果

標題の高分子物質シゾフィランは末広茸 *Schizophyllum commune* Fr. の菌糸体を作る多糖類です。この高分子は水とDMSO(dimethylsulphoxide)のいずれにも溶解します。則末らによると、このこと自体が高分子溶液論的に特異であるのですが、さらに奇妙なことに、これら二つの溶媒中でシゾフィランは異なる分子量をもつことが超遠心沈降平衡からも光散乱からも示されたのです(則末, 梁木, 藤田, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, 18, 547(1980))。広範囲の分子量にわたって3倍という比率が一定であることから、水溶液中ではシゾフィラン高分子鎖が3本でより合さって太い棒状高分子を作ると考えられます。3本の高分子がこのように会合すると、単に分子量が大きくなるだけでなく、分子形態が変わることが予想され、実際、溶液粘度の分子量依存性からそのことが裏づけられました。棒状高分子の長さは分子量に比例しますが、糸まり状高分子の一次的ひろがりはずっと弱い分子量依存性を持ち、その差が極限粘度の分子量依存性に反映されるのです。いくつかの分子量について詳しい測定を行なった結果、則末らはシゾフィランが水溶液中で棒状3重らせんを作ることを示しました。粘度の解析と構造模型によるとこの3重らせんは直径が2~3 nm, 長さが重合度に応じてその10~100倍の円筒と見なすことができます。ただし、繰返し単位の構造式から分るように側鎖としてグルコース環が付いており、この部分は3重らせんから外向きに突き出ています。3本の主鎖が会合するのはそれらの間に形成される水素結合が重要



な要因であることは容易に想像されますが、側鎖や、主鎖のうちでも3重らせん形成で飽和していない親水性部位が溶媒と水素結合すると考えられます。

この水和状態には明瞭に異なる二つの状態があり、あたかも秩序-無秩序転移のような変化が280K付近で起ることを昨年の本レポートで述べました。(ここで状態ということばを不明確に使っています。上記の2状態とは低エントロピー状態を高エントロピー状態ですが、高エントロピー状態はそれ自体が多くの状態から成っています。)この非常に興味深い現象は当理学部高分子学科寺本教授のグループで発見され、粘度と旋光度の測定を中心とする詳しい研究が行なわれました。熱測定による研究は同グループと共同で行われたものです。そこでの結論は低温相から高温相に移るに伴って旋光度と粘度が小さくなること、熱容量が転移温度でピークをもつこと、そしてこれらの異常性の温度依存性および分子量依存性がZimm-Bragg-Nagaiの統計理論でよく記述されるということでした。

どのような機構がエントロピーを担い、また、高分子鎖に沿って秩序を伝えるのでしょうか。親水性棒状高分子が水に溶解しているという状況からだけでは相転移に結びつく必然性があると考え難く、そこにはある種の強誘電体に見られるように水素結合系がとりうる様々の状態の安定性の推移が作用していると思われる。

本稿では昨年以降の展開として、この相転移における重水素同位体効果について述べます。重水溶液を研究することの目的は転移温度や転移エンタルピーにおける同位体効果(興味深い効果であるがその機構は明らかでない)の実測と、軽水溶液では不可能であった転移の低温端の様子を調べることです。重水素化によって氷の融点の上昇以上にシゾフィランの転移温度が上がるので後者の実験が可能となります。

熱容量測定の結果を図1に示します。3つの

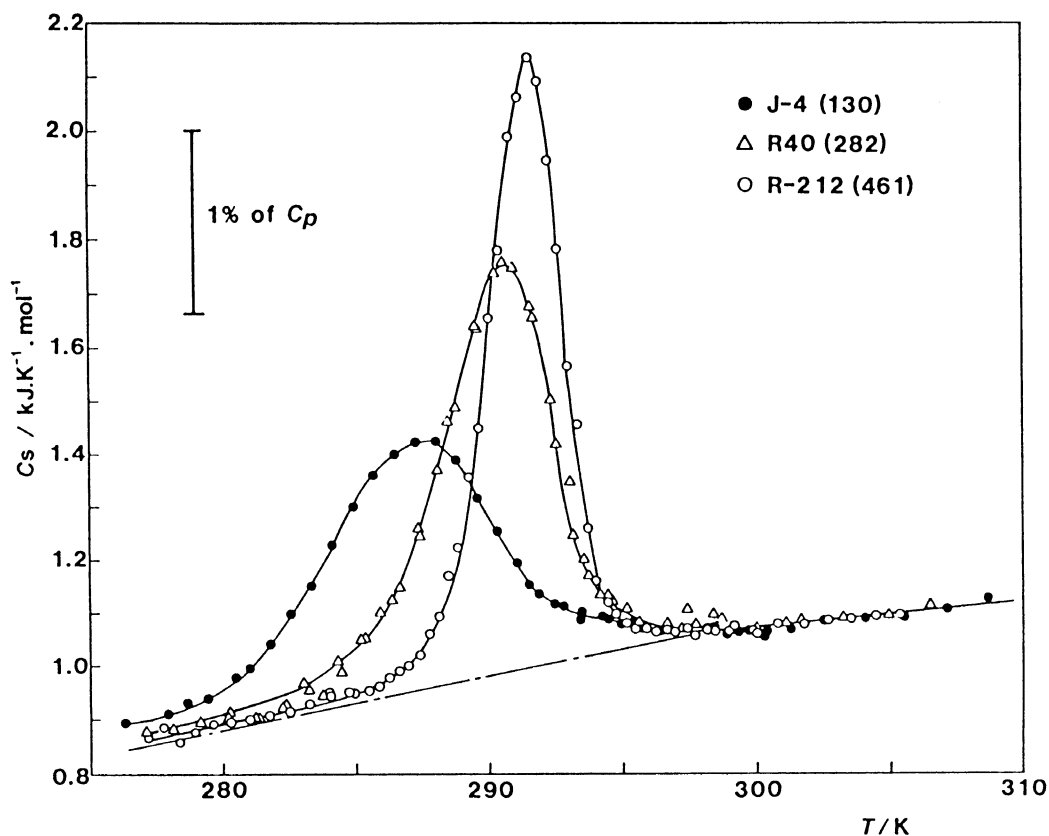


Fig. 1 Apparent molar heat capacity C_s of the schizophyllan repeat unit in D_2O .

曲線は図中に与えた通り、分子量（繰返し単位の数で示す）の異なる試料に関するものです。試料R-212について見ると、 H_2O 中の転移ピー

クは279.5Kに生じましたが、 D_2O 中では291.5Kとなりました。他の試料についても同様に正の同位体効果が得られました。旋光度は図2のよ

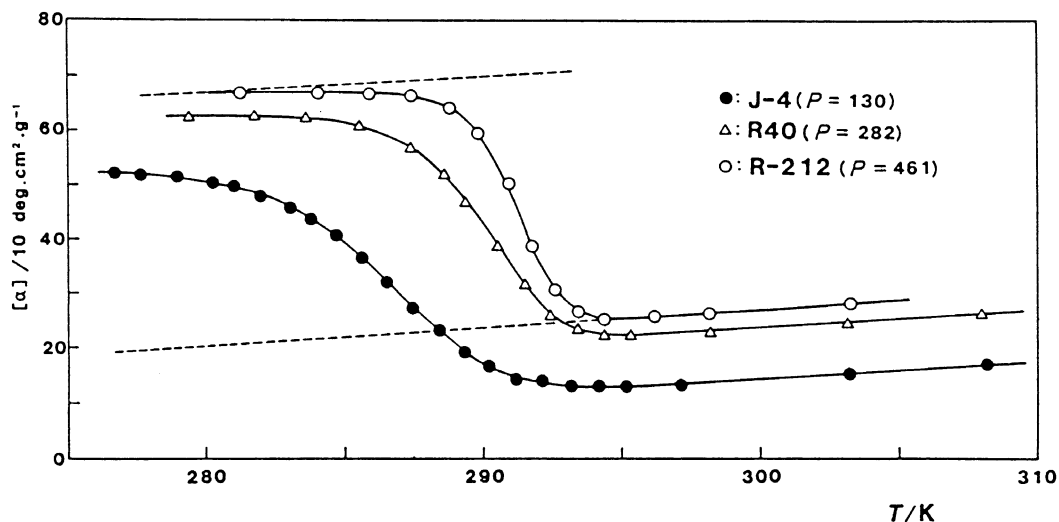


Fig. 2 Temperature dependence of specific rotation $[\alpha]$ at the wave length 350 nm of schizophyllan in D_2O .

うに温度に依存します。図1と比較して旋光度の高い状態がエンタルピーの低い状態に対応することがわかります。この状態にあるセグメントの分率を f_N とするとこの量は異常熱容量 ΔC と比旋光度 $[\alpha]$ に対してそれぞれ次式で関係づけられます。

$$\Delta C_s = \Delta H_s (\partial f_N / \partial T)$$

$$[\alpha] = f_N [\alpha]_1 + (1 - f_N) [\alpha]_2$$

ここで ΔH_s , $[\alpha]_1$, $[\alpha]_2$ は規格化定数に相当するもので、それぞれ、セグメント当りの転移エンタルピー、低温相と高温相の比旋光度であって、実験的に決定される量です。 f_N を仲介として $[\alpha]$ と C_p を比較した結果、両者はよく一致することが示されました。図3でこれら二つの実験

とZimm-Bragg-Nagaiの理論曲線を比較しました。この理論は高分子の各セグメントが独立に振る舞おうとするエントロピー的な力と隣接セグメントが協同性をもつことによる秩序化への力、および現実の高分子が有限の長さをもつことの効果を取り入れた包括的な統計理論です。図からわかるように三つの実験データが共通のパラメーターでよく再現されます。このフィッティングから得られる興味深い結果の一つは転移中点における相関長です。無限に長い鎖についてこの量は繰り返し単位の数にして222となりました。従って分子量の小さい試料J-4などでは1本の鎖に含まれるすべてのセグメントがすべて低温相にあるか、あるいはすべて高温

相にある確率が高いということになります。この秩序—無秩序変化の協同現象性が極めて高いということが以上の解析の結論です。

転移点に対する重水素効果として、水分子が主要な役割を担うと考えられる結晶の相転移とシゾフィランの場合を表1に比較して示しました。これらすべてについて重水化物の方が高い転移温度をもちます。しかしその差は短い水素結合系として知られている KH_2PO_4 などのように50~100%に達するものに比べるとはるかに小さく5%内外にあります。シゾフィランはもちろん結晶ではありませんが、この表に見られるように、その同位体効果の水和物結晶のほ

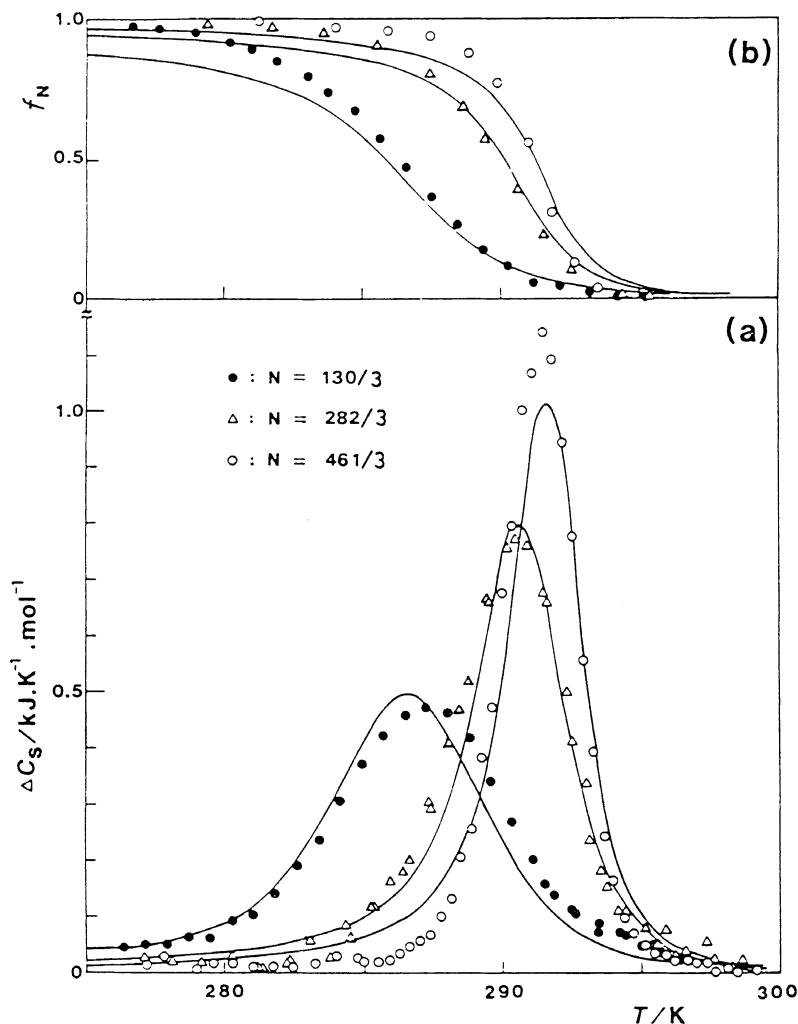


Fig. 3 Comparison of the theoretical and experimental values of (a) ΔC_s and f_N .

表 1 水分子の関与する相転移に対する同位体効果

物 質	$T_{\text{trs}}(\text{H})/\text{K}$	$T_{\text{trs}}(\text{D})/\text{K}$	$(\text{D}/\text{H} - 1)/\%$
H_2O (氷I _h)	72.0	75.9	5.4 a, b
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	218.01	234.65	7.6 c
$\text{Cu}(\text{HCO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	235.78	245.64	4.2 d
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	247.8	252.7	2.0 e
シゾフィラン	279.5	291.5	4.3 f

- a. 田島, 松尾, 菅, *J. Phys. Chem. Solids* **45**, 1135(1984).
b. 松尾, 田島, 菅, *J. Phys. Chem. Solids* **47**, 165(1986).
c. 龍見, 松尾, 菅, 関, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **52**, 716(1979).
d. 松尾, 久米, 菅, 関, *J. Phys. Chem. Solids* **37**, 499(1976).
e. 小国, 松尾, 菅, 関, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48**, 379(1975).
f. 本稿参考文献

ば平均的な大きさをもつことから考えて、側鎖とそのまわりに水素結合した水和水の状態がこの秩序—無秩序変化の主役であることが推察されます。

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 Research* **160**, 243(1987).