

研究紹介 13

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Ⅱ－ －分子量 $M_w = 1.84 \times 10^5$ のシゾフィラン重水溶液の熱容量－

末広茸由来の天然多糖であるシゾフィランは、Fig. 1(a) に示される繰り返り単位から成り、Fig. 1(b) のような三重らせん構造をもちます。シゾフィランに見られる特異な現象として、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。この秩序－無秩序転移は、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を示します。また、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。

昨年の本レポートで紹介しましたように、コレステリック液晶状態にある比較的高濃度のシゾフィラン重水溶液では、転移温度や転移エンタルピー・エントロピーには顕著な濃度依存性が見られませんでした。今回は、さらに高濃度のシゾフィラン重水溶液の熱容量測定を行い、秩序－無秩序転移に興味深い濃度依存性を見出しました。本レポートでは、その内容について紹介したいと思います。

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 $M_v = 1.62 \times 10^5$ 、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 $M_w = 1.84 \times 10^5$ 、 $M_z/M_w = 1.3$ と決定されま

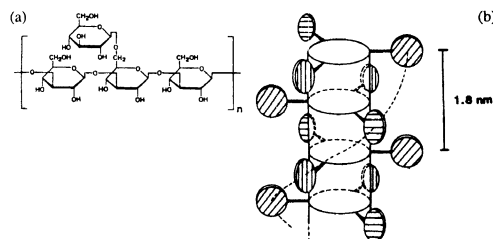


Fig. 1. Repeat unit (a) and triple-helical structure (b) of schizophyllan.

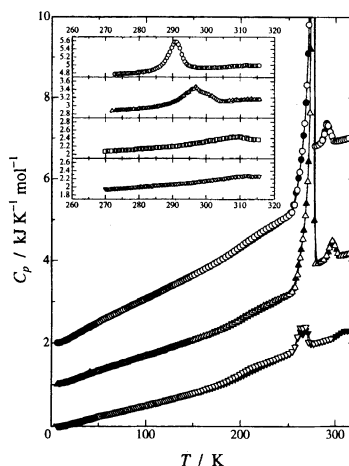


Fig. 2. Heat capacities per mole schizophyllan repeat unit of 42.2 % (○, ●), 57.8 % (△, ▲), and 71.8 % (▽, ▼) schizophyllan D_2O solutions. Open and closed marks indicate samples quenched and annealed around 235 K, respectively. Inset shows heat capacities of 42.2 % (○), 57.8 % (△), 69.1 % (□), and 71.8 % (▽) samples in the vicinity of the order-disorder transition.

した。熱容量測定は 42.2%, 57.8%, 69.1%, および 71.8% 重水溶液試料について行いました。

42.2%, 57.8%, および 71.8% 試料の全温度領域の熱容量を Fig. 2 に、42.2%, 57.8%, 69.1%, および 71.8% 試料の秩序－無秩序転移温度付近の熱容量を Fig. 2 の挿入図に示します。69.1%試料以外の試料において、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の凍結によ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。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。

観測された重水の融解による融解エンタルピー

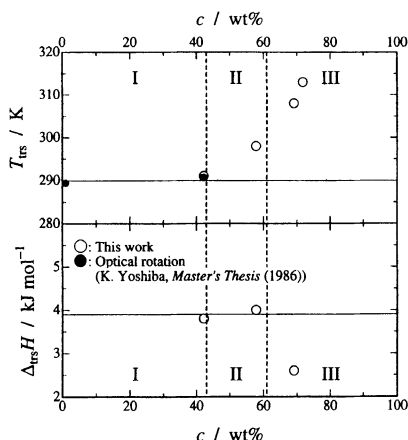


Fig. 3. Concentration dependence of transition temperatures (upper) and transition enthalpies (lower) for order-disorder transitions in schizophyllan D_2O solutions. Regions I, II, and III indicate the existences of free, intermediate (loosely structured), and structured waters, respectively.

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 11 mol の束縛重水が存在することがわかりました。

一方、Fig. 2 の挿入図から、秩序—無秩序転移が 42.2% 試料で 291 K に、57.8% 試料で 298 K に、69.1% 試料で 308 K に、71.8% 試料で 313 K に見出されました。

今回、秩序—無秩序転移の転移温度および転移量の濃度依存性に非常に興味深い傾向が見られました。Fig. 3 は転移温度および転移エンタ

ルピーの濃度依存性を示した図です。転移温度と転移エンタルピーが共に変化しない領域Ⅰ、転移温度のみが変化する領域Ⅱ、転移温度と転移エンタルピーが両方とも変化する領域Ⅲの三つの特徴的な濃度依存性の領域が存在することがわかります。領域Ⅰの濃度依存性は秩序—無秩序転移に影響を及ぼさない自由水量の変化で説明でき、領域Ⅲの濃度依存性は転移量に直接影響を及ぼす構造水量の変化で説明できます。しかし、転移温度のみが変化する領域Ⅱの濃度依存性を理解するためには、自由水と構造水の間に自由水とは若干性質の異なる別の種類の水（中間水または緩い構造水）の存在を考えざるを得ません。この中間水の存在は最近のシゾフィラン溶液の誘電率測定結果からも示唆されています。

今回の研究では、シゾフィラン重水溶液における秩序—無秩序転移の顕著な濃度依存性から、秩序—無秩序転移に影響を及ぼす二種類の水の存在を示す証拠を見出しました。さらに最近、シゾフィラン水溶液において同様の実験を行いました。その結果については次の記事で紹介します。

(宮崎裕司)

発表

菊池 響, 吉場一真, 宮崎裕司, 寺本明夫, 徂徠道夫, 第 36 回熱測定討論会 (東大阪), 3B1000 (2000).

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

— Heat Capacity of Heavy Water Solution of Schizophyllan with Molecular Weight $M_w = 1.84 \times 10^5$ —

Heat capacities of 42.2, 57.8, 69.1, and 71.8 % D_2O solutions of schizophyllan with $M_w = 1.62 \times 10^5$ were measured by adiabatic calorimetry. Very broad glass transitions concerning the cooperative motion between the schizophyllan and the bound D_2O molecules were observed around 150 K for the quenched 42.2, 57.8, and 71.8 % samples. Furthermore, exothermic effects due to the crystallization of supercooled D_2O were found above 200 K, and fusions of D_2O around 276 K. Glass transitions were observed around 150 K for the samples annealed around 235 K. The amounts of the bound D_2O were evaluated to be about 11 mol of D_2O per mole of schizophyllan repeat unit. In the 42.2, 57.8, 69.1, and 71.8 % samples, heat-capacity peaks due to the order-disorder transition were observed at 291, 298, 308, and 313 K, respectively. The D_2O concentration dependences of the transition temperatures and enthalpies suggest the existences of free, intermediate (loosely structured), and structured waters.

(by Y. Miyazaki)