

研究紹介 14

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

シゾフィランは三重らせん構造という特異な構造をもつ天然多糖です。シゾフィランの水溶液では、280 K 付近に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－無秩序転移が観測され、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。

前の記事では、高濃度のシゾフィラン重水溶液の熱容量測定から転移温度や転移エンタルピーに顕著な濃度依存性が見られ、自由水と構造水の間に中間水（緩い構造水）が存在することを見出したことを紹介しました。私たちは、シゾフィラン溶液の秩序－無秩序転移の溶媒濃度依存性と重水素効果の機構をさらに詳しく解明するために、高濃度のシゾフィラン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、重水溶液の時と同じものを用いました。熱容量測定は 30.4%、37.9%、54.5%、56.4%、64.3%、および 70.4% 水溶液試料について行いました。

37.9% および 64.3% 試料の全温度領域の熱容量を Fig. 1 に、30.4%、37.9%、54.5%、56.4%、64.3%、および 70.4% 試料の秩序－無秩序転移温度付近の熱容量を Fig. 1 の挿入図に示します。37.9% および 64.3% 試料において、急冷したシリーズ（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観測されました。さらに 200 K 以上で過冷却した一部の水の結晶化による発熱と 273 K 付近に水の融解が見出されました。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。これらのガラス転移温度には特に顕著な重水素効果は見られませんでした。

観測された水の融解による融解エンタルピーの値から束縛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

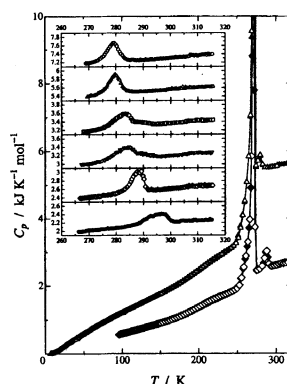


Fig. 1. Heat capacities per mole schizophysyllan repeat unit of 37.9 % (Δ , $\blacktriangle$) and 64.3 % ($\diamond$, $\blacklozenge$) schizophysyllan H_2O solutions. Open and closed marks indicate samples quenched and annealed around 235 K, respectively. Inset shows heat capacities of 30.4 % ($\circ$), 37.9 % ($\triangle$), 54.5 % ($\square$), 56.4 % (∇), 64.3 % ($\diamond$), and 70.4 % ($\odot$) samples in the vicinity of the order-disorder transition.

水が存在することがわかりました。この値も重水溶液試料の場合と同じ値になりました。

一方、Fig. 1 の挿入図から、秩序－無秩序転移が 30.4% 試料で 279 K に、37.9% 試料で 280 K に、54.5% 試料で 283 K に、56.4% 試料で 284 K に、64.3% 試料で 288 K に、70.4% 試料で 296 K に観測されました。

Fig. 2 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。重水溶液試料の場合と同様に、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。すなわち、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によるもの、領域Ⅱの濃度依存性は転移温度のみに影響を及ぼす中間水（緩い構造水）量の変化によるもの、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によるものです。

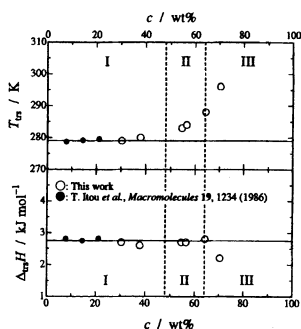


Fig. 2. Concentration dependence of transition temperatures (upper) and transition enthalpies (lower) for order-disorder transitions in schizophyllan H_2O solutions. Regions I, II, and III indicate the existences of free, intermediate (loosely structured), and structured waters, respectively.

シゾフィラン溶液の秩序—無秩序転移で見られる重水素効果は、シゾフィラン分子間の空間的配置とシゾフィラン分子と周りの水分子の間に働く水素結合の違いによるものと考えられるので、今回の水溶液試料における濃度依存性と前記事の重水溶液試料における濃度依存性を統一的に理解するために、両方のデータを濃度は体積分率に、転移量は分子量無限大の時の値でスケールした値に変換して比較してみました。Fig. 3 はスケールした転移量の体積分率依存性を示したものです。両データともほぼ同じ体積分率依存性を示すことがわかります。

以上、シゾフィラン水溶液およびシゾフィラ

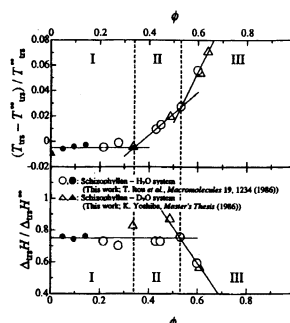


Fig. 3. Volume fraction dependence of scaled transition temperatures (upper) and transition enthalpies (lower) for order-disorder transitions in schizophyllan solutions. Regions I, II, and III indicate the existences of free, intermediate (loosely structured), and structured waters, respectively.

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について紹介してきました。今後はシゾフィラン溶液の等方性液体相とコレステリック液晶相における熱力学的挙動の違いについて調べていく予定です。なお、これらの研究は立命館大学の寺本明夫先生のグループとの共同研究です。

(宮崎裕司)

発表

菊池 響, 吉場一真, 宮崎裕司, 寺本明夫, 祖徠道夫, 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 III

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

Heat capacities of 30.4, 37.9, 54.5, 56.4, 64.3, and 70.4 % H_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 H_2O molecules were observed around 150 K for the quenched 37.9 and 64.3 % samples. Furthermore, exothermic effects due to the crystallization of supercooled H_2O were found above 200 K, and fusions of H_2O around 273 K. Glass transitions were observed around 150 K for the samples annealed around 235 K. The amounts of the bound H_2O were evaluated to be about 11 mol of H_2O per mole of schizophyllan repeat unit. In the 30.4, 37.9, 54.5, 56.4, 64.3, and 70.4 % samples, heat-capacity peaks due to the order-disorder transition were observed at 279, 280, 283, 284, 288, and 296 K, respectively. The H_2O concentration dependences of the transition temperatures and enthalpies suggest the existences of free, intermediate (loosely structured), and structured waters.

(by Y. Miyazaki)