

カルボン酸型シゾフィランの水溶液中での形態変化と秩序－無秩序転移

シゾフィランは β -1,3-グルコースを主鎖構造にもつ中性の天然多糖です。この多糖は水溶液中で剛直な三重らせん構造をもち、室温以下の低温で秩序的水和構造に関する秩序－無秩序転移が起こることが知られています。シゾフィランの側鎖グルコースは過ヨウ素酸による酸化反応により開環し、アルデヒド基を導入することができます。さらに亜塩素酸による酸化反応を利用すれば、水溶性のカルボン酸型のシゾフィランが得られます (Fig. 1)。中性の側鎖がカルボキシ基に変更されているため、溶解性の変化だけでなく天然状態のシゾフィランにはない新たな溶液物性が期待できます。そこで、水溶液中の分子特性解析と断熱型熱量計による熱容量測定により、部分的に化学修飾したカルボン酸型シゾフィランの水溶液中の三重らせん構造の安定性と秩序－無秩序転移について調査しました。

Fig. 2 にシゾフィランとカルボン酸型シゾフィランの重水溶液中での秩序－無秩序転移の熱容量曲線を示します。過ヨウ素酸を用いた酸化反応では、側鎖の開環反応が化学量論的に起こることが知られていますので、カルボン酸型シゾフィランの酸化反応に用いた過ヨウ素酸と側鎖グルコースのモル比 x を用いて試料を Sclerox- x と表しています。シゾフィランと Sclerox-0.20, Sclerox-0.30 を比較すると転移温度がより低温へシフトしていることがわかります。転移エンタルピーを求めますと、シゾフィランは 4.4 kJ mol^{-1} , Sclerox-0.20 では 4.0 kJ mol^{-1} , Sclerox-0.30 では 3.3 kJ mol^{-1} となりました。酸化反応後の転移エンタルピーの減少は、酸化反応により開環・電解質化された側鎖には秩序的水和構造が形成されないことを意味します。

Fig. 3 にサイズ排除クロマトグラフィーと多角度光散乱検出器を用いた SEC-MALS 測定により得られた回転半径 $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の分子量依存性を示します。シゾフィランの $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の強い分子量依存性と比較すると、Sclerox-0.20 と Sclerox-0.40 の $\langle S^2 \rangle^{1/2}$ の分子量依存性は大きく減少しています。しかし、酸化反応後の試料の分子量分布曲線には、三重らせん構造の解離のような大きな変化が見られませんでした。酸化反応により三重らせんに折れ曲がりが生じているため屈曲性が増加したと考えられます。加えて、三重らせんが解離すると、秩序的水和構造が形成されず転移が起こりません。酸化反応による側鎖構造の変化は、三重らせんの部分的な解離による折れ曲がりと連続した秩序構造の長さの減少を引き起こし、その結果として鎖の屈曲性を増加させ、転移温度を低下させると考えられます。

(吉場一真, 佐藤尚弘, 宮崎裕司)

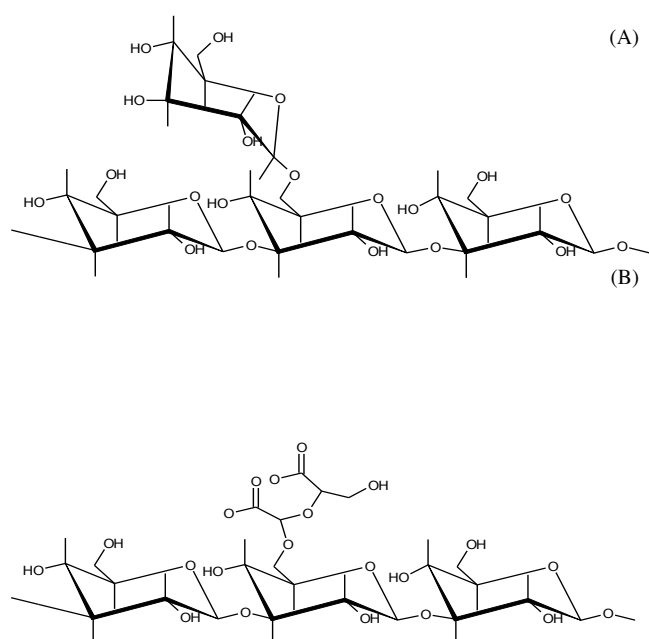


Fig. 1. The chemical structure of the repeating unit of schizophyllan (A) and carboxylated schizophyllan (B).

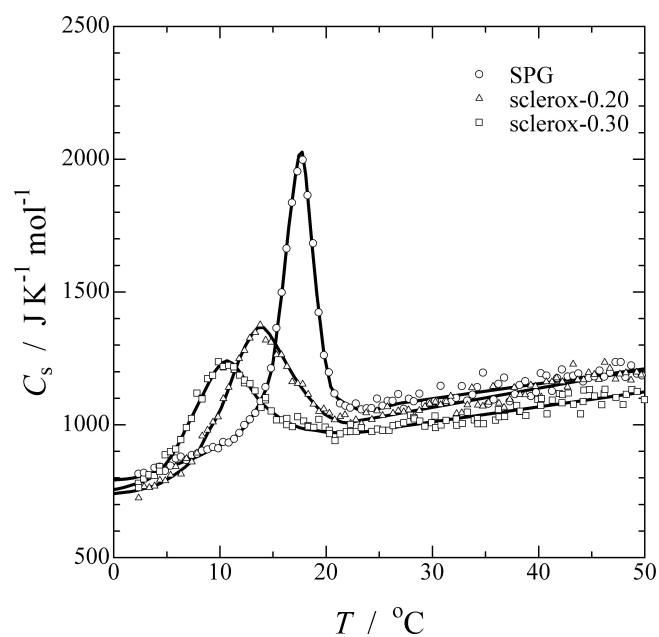


Fig. 2. The transition heat capacity from heat capacity measurements; schizophyllan ($\circ$, 9.887 wt%), two carboxylated schizophyllan, sclerox-0.20 ($\triangle$, 9.879 wt%) and sclerox-0.30 ($\square$, 9.956 wt%) in aqueous 0.01 M NaCl of D_2O . Solid curves are eye-guides

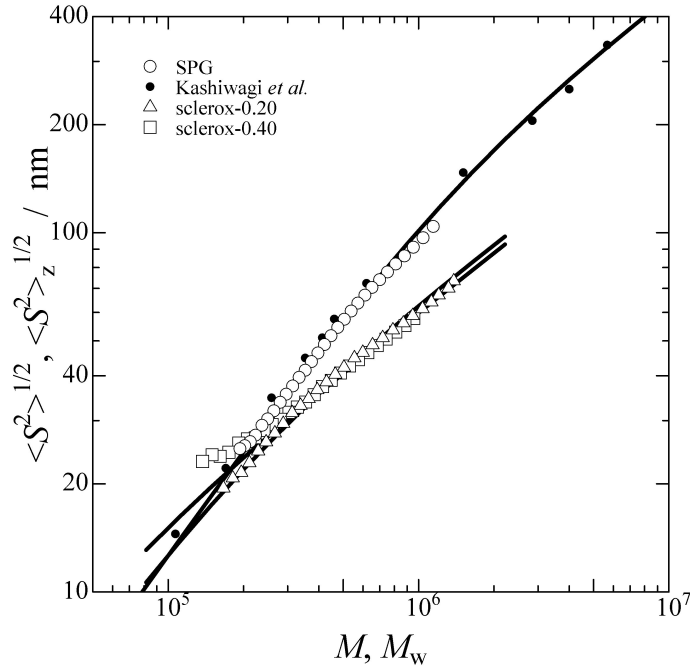


Fig. 3. The molecular weight dependences of the radius gyration, $\langle S^2 \rangle^{1/2}$, estimated from SEC-MALS measurements for schizophyllan and carboxylated schizophyllan in aqueous 0.10 M NaCl at 40 °C. Solid curves represent the theoretical curves analyzed by Benoit-Doty equation for wormlike chain model; unfilled and filled circles, schizophyllan ($q = 150$ nm, $M_L = 2200$ nm⁻¹); triangles, Sclerox-0.20 ($q = 25$ nm, $M_L = 1900$ nm⁻¹); squares, Sclerox-0.40 ($q = 12$ nm, $M_L = 1200$ nm⁻¹)