

三重らせん多糖シゾフィランの水溶液中での秩序－無秩序転移に 及ぼす側鎖のカルボキシル化の効果

近年、選択性の高い酸化反応を多糖の化学修飾に用いて、セルロースナノファイバーなどの新しい材料が開発されています。一方で、食の安全性、環境問題の観点から、多糖の化学修飾についての実験、および理論に裏付けられた精密な研究が期待されています。高い反応選択性をもつ過よう素酸酸化は、多糖の化学構造の決定に古くから用いられており、ジオールの C-C 結合を切断してアルデヒドを生成します。また、亜塩素酸を用いるとアルデヒド基を選択的に酸化するため、カルボン酸型誘導体を合成することができます。

本研究では、水溶性の三重らせん多糖シゾフィランを過よう素酸および亜塩素酸で酸化して得られるカルボン酸型シゾフィラン (Sclerox, Fig. 1) の重水溶液中で起こる秩序－無秩序転移の化学修飾の効果を調査しました。ここで、秩序－無秩序転移とは、三重らせん状態のシゾフィランの側鎖と水分子間の水素結合により起こる温度可逆的な転移を指します。

Fig. 2 にシゾフィラン (SPG) と酸化度の異なる Sclerox 試料 (Sclerox-0.16 および Sclerox-0.20) の重水中での DSC 曲線を示します。溶液には多糖鎖の電荷による影響を防ぐため、0.1 M NaCl を加えています。SPG には 292 K 付近に明瞭な吸熱ピークを観測できます。シゾフィランの秩序－無秩序転移には著しい同位体溶媒効果が見られ、水中で 280 K の転移温度は重水中では 292 K 付近に上昇します。一方で、Sclerox 溶液では転移温度が低下し、DSC 曲線はブロードになります。この転移曲線の変化は酸化度に依存しており、転移エンタルピーも酸化度に依存して減少することがわかりました。旋光度においても DSC 曲線と同様の化学修飾による転移曲線の変化が観測されました。これらの結果は、シゾフィランで観測される分子量依存性に類似しています。シゾフィランの秩序－無秩序転移では、低温の秩序三重らせんが温度上昇するとともに部分的な秩序三重らせんを経由して高温の無秩序三重らせんに転移します。この分子機構により、転移の分子量依存性を説明できます。そこで、一次元協同転移に対する統計熱力学理論を用いて Sclerox での酸化度に対する転移曲線の変化を解析しました。

理論解析の結果を Fig. 3 に示します。転移の熱力学的パラメータには以前の研究の値を用いました。SPG では分子量測定で求めた重合度 N でうまく実験値を説明できます。一方で、Sclerox はほぼ同じ分子量を持つにもかかわらず、転移曲線は SPG よりも小さい N の理論曲線に従っています。この結果は、Sclerox 三重らせんに含まれる未反応の側鎖が転移に関与していることを意味しています。

Fig. 4 に化学修飾後の転移に対する分子機構のモデルを示します。このモデルでは、三重らせんを N 個の転移ユニットに分割します。末端ユニットは無秩序状態であり、その他のユニットは秩序状態と無秩序状態のいずれかの状態をとります。一つのユニットは三つの側鎖を持ち、側鎖がすべて化学修飾されると、そのユニットは秩序構造を形成することができません。酸化後、このユニットが Sclerox 三重らせん中に生成すると、末端ユニットと同じ役割をします。これを黒で示しました。シゾフィランでは転移ユニットだけで秩序三重らせんが構成されるのに対し、Sclerox では連続した転移ユニットが分断されます。このため転移温度が低下したと考えられます。ここでは示しませんが、低分子量の Sclerox 試料についてもモデルの検証を行い、転移に対する化学修飾の効果を定量的に説明することを明らかにしました。

本研究は Norwegian University of Science and Technology (NTNU) の Bjørn E. Christensen 教授との共同研究です。

(吉場一真, 佐藤尚弘)

発表

K. Yoshiba, S. Okamoto, T. Dobashi, H. Oku, B. E. Christensen, and T. Sato, *Carbohydr. Polym.* **168**, 79 (2017).

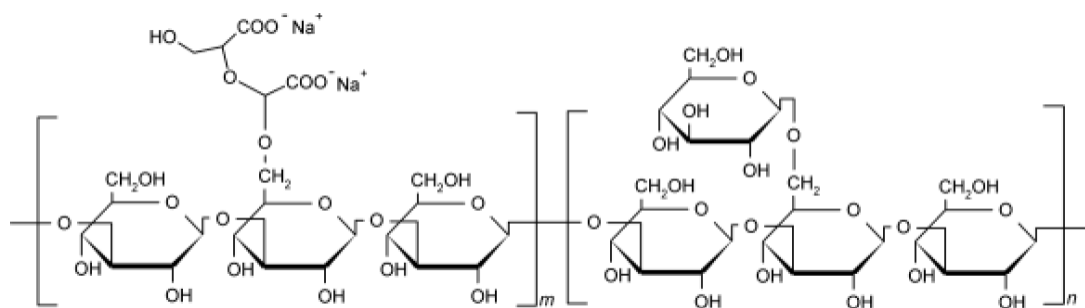


Fig. 1. Chemical structure of the repeating unit of Sclerox- X ; X denotes the degree of carboxylation.

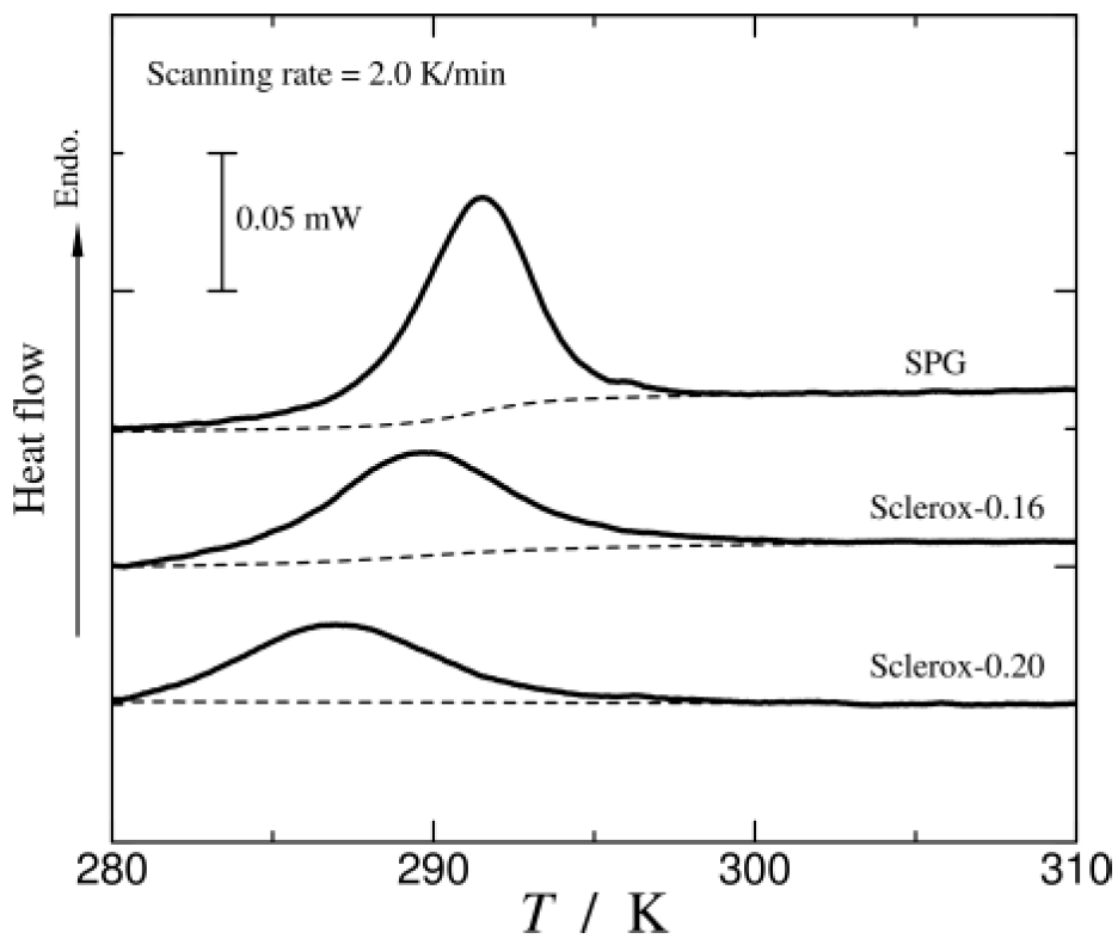


Fig. 2. DSC curves for schizophyllan (SPG), Sclerox (Sclerox-0.16, Sclerox-0.20) in D_2O containing 0.1 M NaCl. Dashed curves are the baseline.

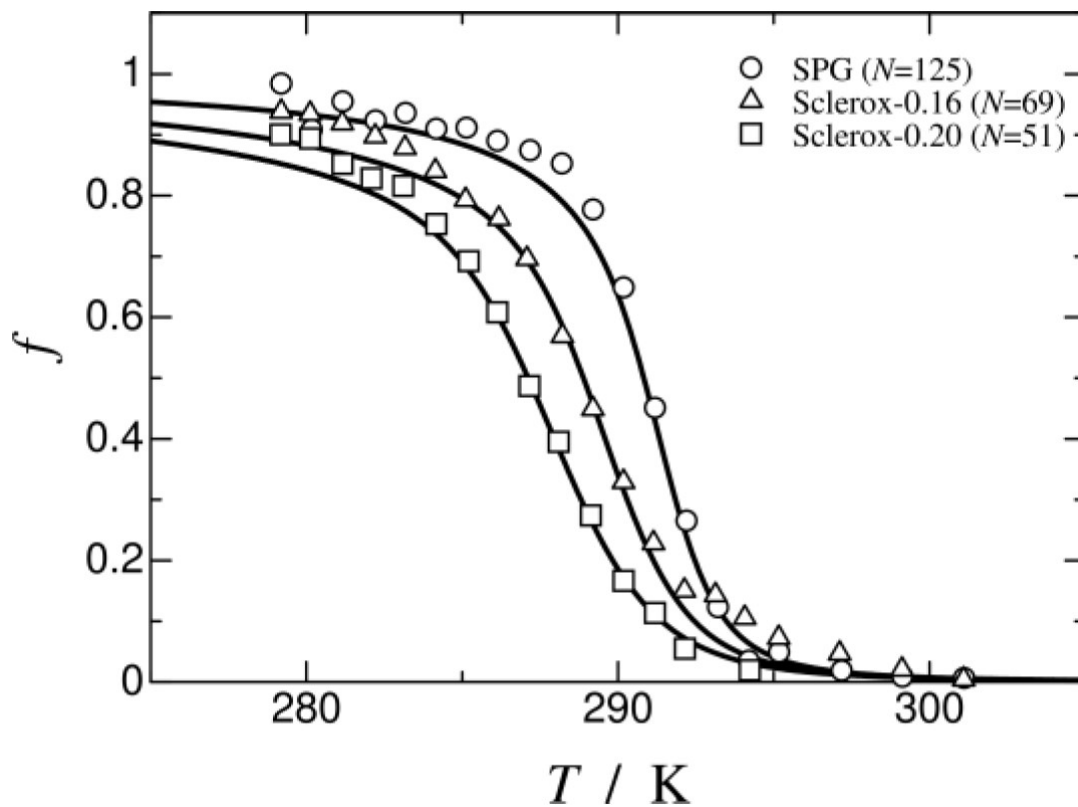


Fig. 3. Comparison of the fraction of the ordered structure from the optical rotation data with the linear cooperative transition theory.

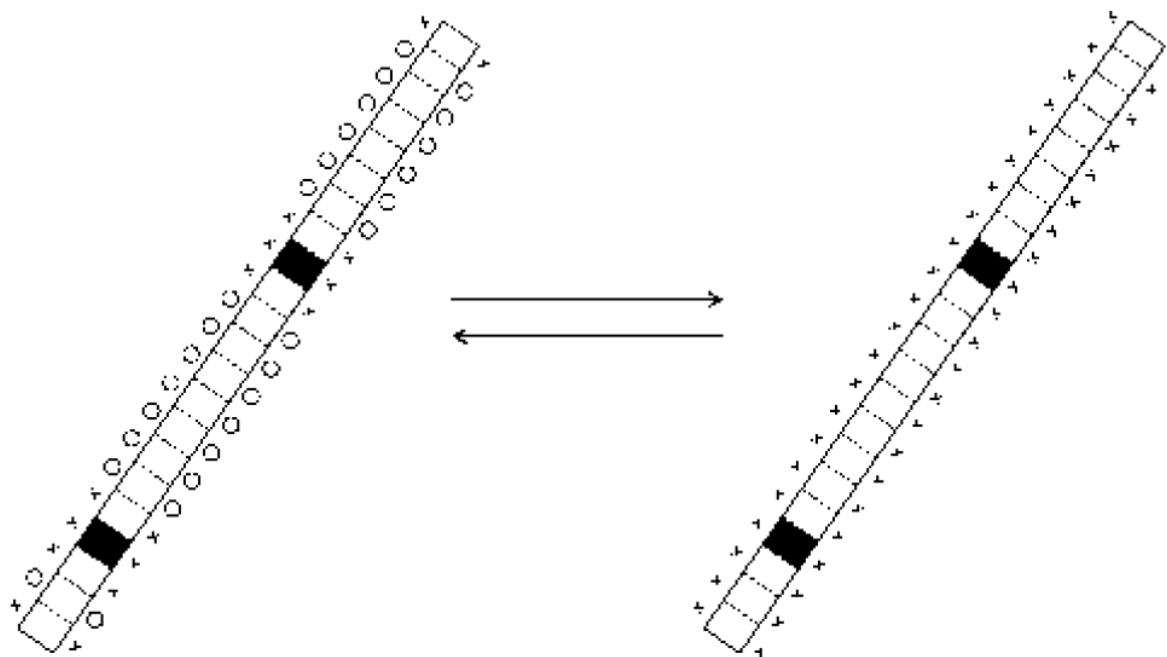


Fig. 4. Schematic illustration for the molecular mechanism of the order-disorder transition of Sclerox-*X* in the aqueous solution.