

Title	三重らせん多糖シゾフィラン水溶液の熱的性質
Author(s)	宮崎, 裕司
Citation	大阪大学低温センターだより. 2006, 133, p. 1-6
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/11422">https://hdl.handle.net/11094/11422</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

# 三重らせん多糖シゾフィラン水溶液の熱的性質

理学研究科 宮崎 裕 司 (内線 5524)

E-mail: miyazaki@chem.sci.osaka-u.ac.jp

## 1. はじめに

昨今の健康食品ブームの中で、多糖の一種であるβグルカンが癌などの病気に効くということで、大いにもてはやされている。そのβグルカンの仲間であるシゾフィランは、末広茸の菌糸体を作る天然多糖で、図1に示すようなグルコース4個を繰り返し単位として、三重らせんを巻いているという非常に珍しい構造をとっている<sup>[1-3]</sup>。この三重らせん構造が抗癌作用に関係していることがわかっており<sup>[4]</sup>、癌の薬として世の中に出回っている。

シゾフィランは非常に興味深い現象として、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構造水と呼ばれる水分子の構造変化による秩序-無秩序転移を起こす<sup>[5]</sup>。また、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す<sup>[6, 7]</sup>。さらに、シゾフィラン水溶液は、希薄濃度では等方性液体状態にあるが、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する<sup>[8-10]</sup>。

これまでに、いろいろな分子量をもつシゾフィラン水溶液に対して熱力学的研究が行われており<sup>[6, 7, 11-14]</sup>、秩序-無秩序転移の分子量依存性や重水素効果などについて調べられている。本稿では、分子量  $M_w = 1.84 \times 10^5$  をもつシゾフィラン水溶液および重水溶液の熱容量の測定結果<sup>[14, 15]</sup>について紹介する。

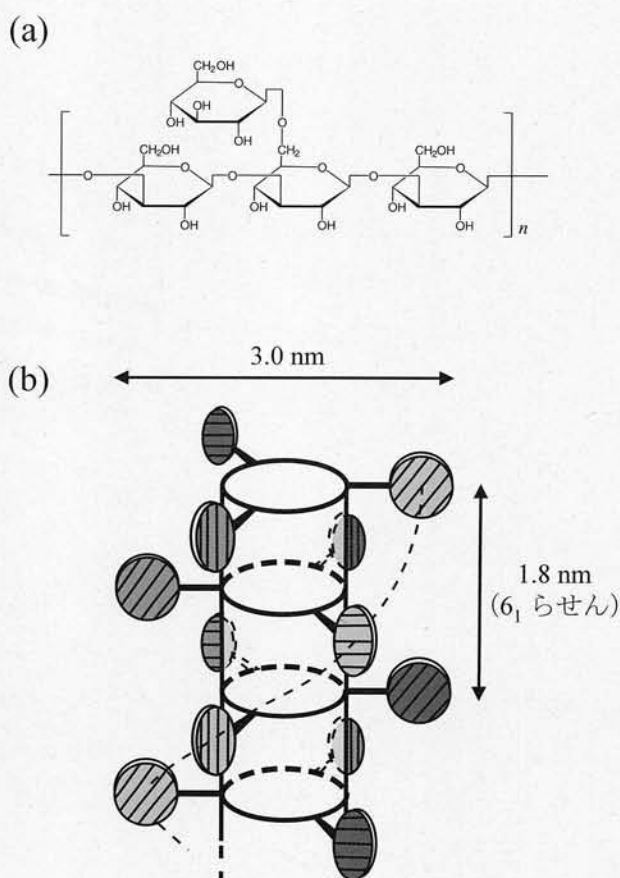


図1. シゾフィランの繰り返し単位 (a) および三重らせん構造 (b)。

## 2. シゾフィラン水溶液の熱容量

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  $M_w=1.84 \times 10^5$ 、 $M_z/M_w=1.3$  と決定された。熱容量測定は乾燥シゾフィラン、およびいくつかの濃度のシゾフィラン水溶液と重水溶液について行われた。試料量が少量であったため、測定には微量試料用断熱型熱量計が用いられた [16]。

図 2 はいくつかの濃度でのシゾフィラン水溶液と重水溶液、および乾燥シゾフィランの室温以下の低温領域における熱容量の測定結果である。熱容量はシゾフィラン繰り返し単位 1 mol あたりに換算してある。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 から非常に急激なガラス転移が見出された。さらに 200

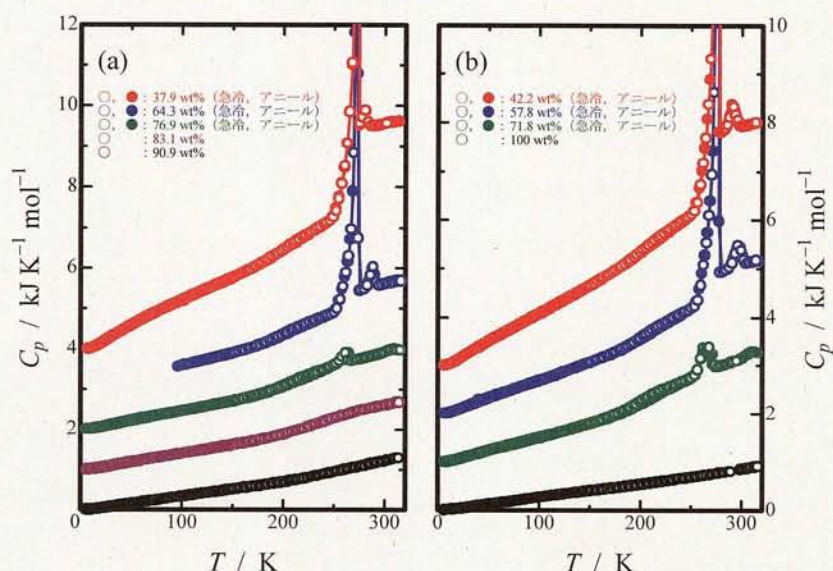


図 2. シゾフィラン水溶液 (a) および重水溶液 (b) の熱容量。

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 および 276 K 付近に水および重水の融解が観測された。また、室温領域に見られる小さな熱容量ピークは秩序-無秩序転移によるものである。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た。水の融解が見られない高濃度でのシゾフィラン水溶液では、濃度が高くなるにつれてガラス転移温度が上昇する傾向が見られるので、これらのガラス転移は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ものである。このようなガラス転移現象は蛋白質-水系でも観測されている [17, 18]。

観測された水の融解による融解エンタルピーの値から結晶化しない水、すなわち結合水 (または束縛水) 量を求めたところ、水溶液、重水溶液ともにシゾフィラン繰り返し単位 1 mol 当たり約 11 mol の結合水が存在することがわかった。

## 3. シゾフィラン水溶液の秩序-無秩序転移の濃度依存性

図 3 にいくつかの濃度でのシゾフィラン水溶液と重水溶液の室温領域における熱容量を示す。秩序-無秩序転移による比較的ブロードな熱容量ピークが、水溶液では 30.4 wt% 試料で 279 K に、37.9 wt% 試料で 280 K に、54.5 wt% 試料で 283 K に、56.4 wt% 試料で 284 K に、64.3 wt% 試料で

288 K に、70.4 wt% 試料で 296 K に、重水溶液では 42.2 wt% 試料で 291 K に、57.8 wt% 試料で 298 K に、69.1 wt% 試料で 308 K に、71.8 wt% 試料で 313 K に観測された。水溶液で 37.9 wt% 以下、重水溶液で 42.2 wt% 以下の試料では転移温度と転移ピーク面積ともほとんど変化が見られないが、水溶液で 37.9 wt% と 64.3 wt% の間、重水溶液で 42.2 wt%

と 69.1 wt% の間の試料では溶液濃度の増加とともに転移温度のみが増加し、水溶液で 64.3 wt% 以上、重水溶液で 69.1 wt% 以上の試料では溶液濃度の増加とともに転移温度と転移ピーク面積の両方が増加する傾向が見られる。

今回の熱容量測定から、シゾフィラン水溶液の秩序-無秩序転移に非常に興味深い濃度依存性が見出された。図 4 は結合水量、秩序-無秩序転移の転移エンタルピー、および転移温度の濃度依存性を示した図である。四つの特徴的な濃度依存性の領域が存在することがわかる。すなわち、転移温度と転移エンタルピーが濃度に依存しない領域 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、および秩序-無秩序転移が消失して結合水量が変化する領域 IV である。結合水量は領域 I - III では濃度に依存しない。なお、領域 I 中の破線領域は等方性液体相とコレステリック液晶相の二相共存領域を表す。領域 I と IV 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および結合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る。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

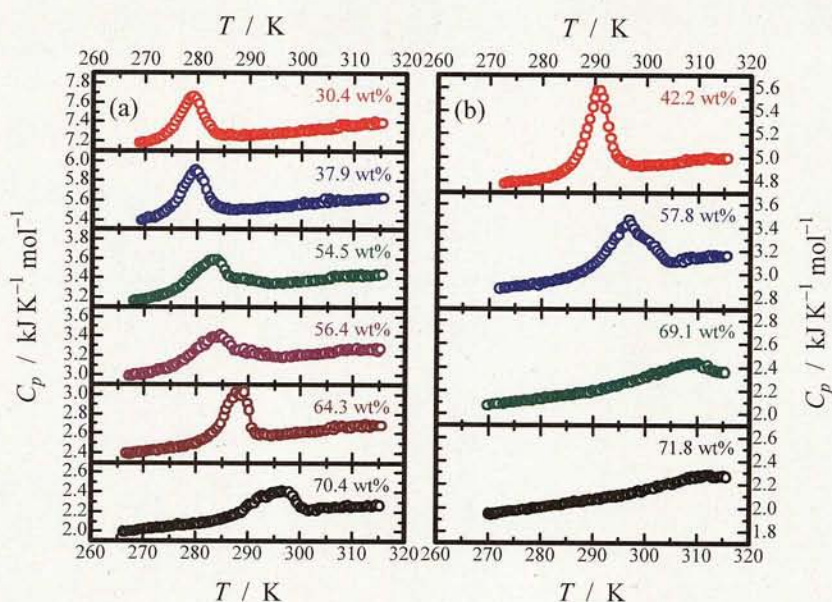


図 3. 秩序-無秩序転移温度付近のシゾフィラン水溶液 (a) および重水溶液 (b) の熱容量。

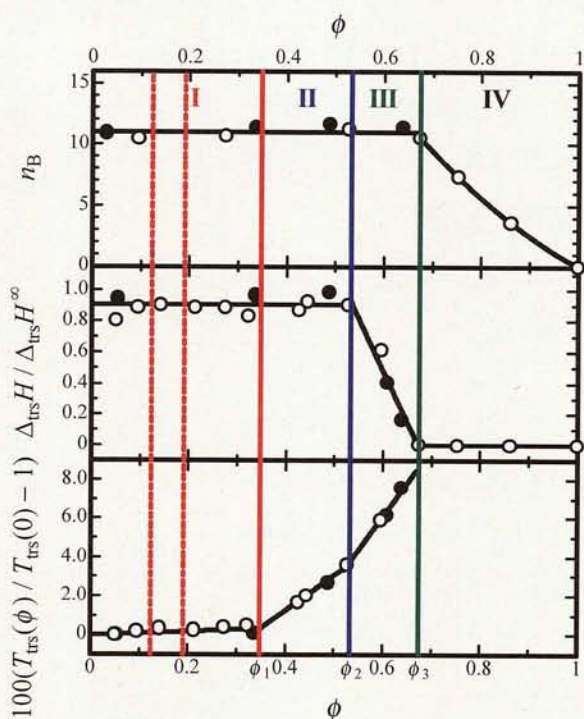


図 4. シゾフィラン水溶液 (○) および重水溶液 (●) の結合水量、秩序-無秩序転移の転移エンタルピー・転移温度の濃度依存性。

性質の異なる別の種類の水の存在を考えざるを得ない。我々はこのような水を緩い構造水と呼んでいる。この緩い構造水の存在は、最近のシゾフィラン水溶液の誘電率の測定結果からも示唆されている [19, 20]。

#### 4. シゾフィランの水和構造と相関係

今回のシゾフィラン水溶液の秩序-無秩序転移の濃度依存性の結果から、シゾフィランの水和構造を推察することができる。図5は温度によるシゾフィランの水和構造の変化を模式的に表したものである。秩序-無秩序転移温度 ( $T_{\text{trs}}$ ) 以下では、水溶液中でのシゾフィランは内側から結合水、構造水、緩い構造水、自由水の順に水和圏を形成している。転移温度以上では、構造水と緩い構造水の区別がつかなくなる。一方、水または重水の融点 ( $T_{\text{fus}}$ ) 以下では、自由水ばかりでなく構造水や緩い構造水もとともに凍って区別がつかなくなる。しかし、結合水は融点以下でも融点以上とほぼ同じ状態を保っている。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) 以下になると、結合水の分子運動が凍結してしまい、氷とほぼ同じ熱容量の値を示す。

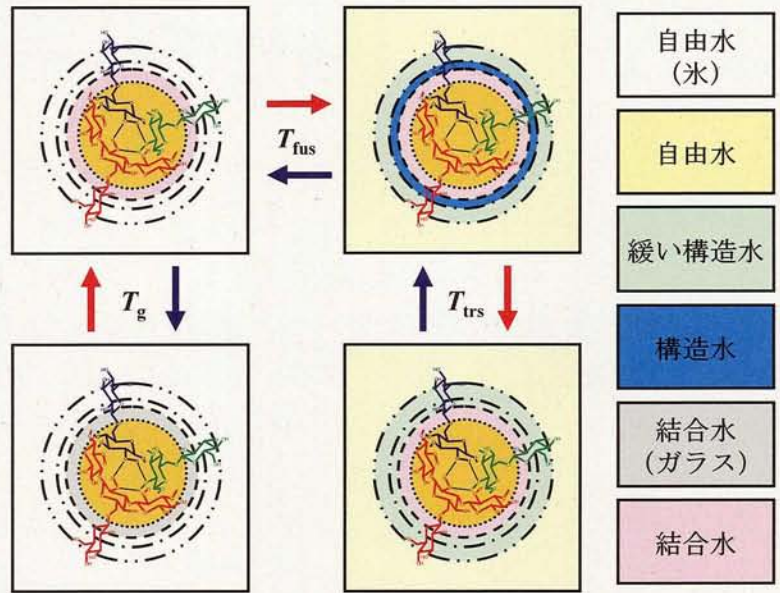


図5. シゾフィランの水和構造の温度変化。

図6は各濃度領域における秩序-無秩序転移温度前後でのシゾフィランの水和構造の変化を表したものである。先に述べたように、領域Iのある濃度より高い濃度ではシゾフィラン水溶液はコレステリック液晶状態になるが、興味深いことに領域II以降の高濃度領域ではヘキサゴナル的な液晶状態を形成しているように見える。実際、この濃度領域でシゾフィラン水溶液のコレステリック液晶相から別の液晶相への移行をほのめかすコ

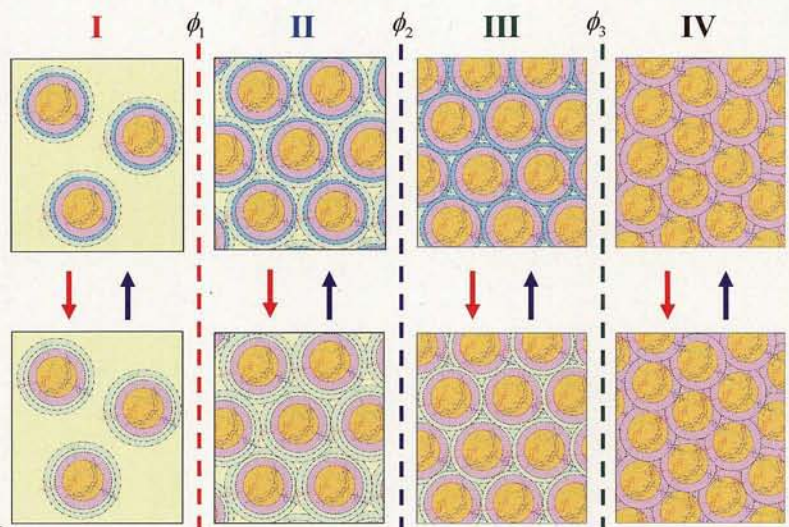


図6. 各濃度領域における秩序-無秩序転移温度前後でのシゾフィランの水和構造の変化。

レステリックピッチの濃度依存性が観測された<sup>[21]</sup>。また、図3の領域Ⅱに相当する濃度(54.5 wt%、56.4 wt%水溶液および57.8 wt%重水溶液)での熱容量をよく見ると、秩序-無秩序転移による熱容量ピークが二重になっているように見える。最近、この濃度領域でシゾフィラン重水溶液の熱容量の濃度依存性を詳細に調べたところ、秩序-無秩序転移による熱容量ピークが二重になるばかりでなく、濃度が高くなるにつれて低温側の熱容量ピーク面積が減少し、高温側の熱容量ピーク面積が増加する現象が観測された。このことは、領域Ⅱがコレステリック液晶相とヘキサゴナル液晶相と思われる別の液晶相との二相共存領域であることを示唆しているものと思われる。現在、高濃度領域でのシゾフィラン水溶液の小角X線散乱実験を準備中である。

## 5. おわりに

今回、ある分子量をもつシゾフィランに話を絞って、シゾフィラン水溶液および重水溶液の熱容量が示す興味深い濃度依存性について紹介してきた。本稿では詳しく述べなかったが、シゾフィラン水溶液で見られる秩序-無秩序転移は Zimm-Bragg-Nagai 理論(いわゆる協同性一次元イジングモデル)でうまく説明できることがわかっている<sup>[22]</sup>。今後、この理論を用いて秩序-無秩序転移の濃度依存性や分子量・溶媒依存性をさらに詳しく調べていく予定である。また、上で述べた高濃度領域でのシゾフィラン水溶液の構造や、等方性液体-コレステリック液晶二相共存領域での秩序-無秩序転移の濃度依存性の詳細な研究も行っていきたい。

## 謝辞

本研究は大阪大学名誉教授の寺本明夫教授および群馬大学工学部の吉場一真博士との共同研究により進められております。この場を借りて感謝申し上げます。

## 参考文献

- [1] T. Norisuye, T. Yanaki, and H. Fujita, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **18**, 547 (1980).
- [2] T. Yanaki, T. Norisuye, and H. Fujita, *Macromolecules* **13**, 1462 (1980).
- [3] Y. Kashiwagi, T. Norisuye, and H. Fujita, *Macromolecules* **14**, 1220 (1981).
- [4] T. Yanaki, W. Ito, K. Tabata, T. Kojima, T. Norisuye, N. Takano, and H. Fujita, *Biophys. Chem.* **17**, 337 (1983).
- [5] T. Asakawa, K. Van, and A. Teramoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **116**, 129 (1984).
- [6] T. Itou, A. Teramoto, T. Matsuo, and H. Suga, *Macromolecules* **19**, 1234 (1986).
- [7] T. Itou, A. Teramoto, T. Matsuo, and H. Suga, *Carbohydr. Res.* **160**, 243 (1987).
- [8] K. Van, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 123 (1981).
- [9] K. Van and A. Teramoto, *Polym. J.* **14**, 999 (1982).
- [10] T. Itou, K. Van, and A. Teramoto, *J. Appl. Polym. Sci. Appl. Polym. Symp.* **41**, 35 (1985).
- [11] S. Kitamura and T. Kuge, *Biopolymers* **28**, 639 (1989).
- [12] T. Hirao, T. Sato, A. Teramoto, T. Matsuo, and H. Suga, *Biopolymers* **29**, 1867 (1990).

- [13] A. Teramoto, H. Gu, Y. Miyazaki, M. Sorai, and S. Mashimo, *Biopolymers* **36**, 803 (1995).
- [14] K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, Y. Hayashi, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Biopolymers* **63**, 370 (2002).
- [15] K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, K. Kikuchi, Y. Miyazaki, and M. Sorai, *Biomacromolecules* **4**, 1348 (2003).
- [16] Y. Kume, Y. Miyazaki, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1297 (1992).
- [17] Y. Miyazaki, T. Matsuo, and H. Suga, *Chem. Phys. Lett.* **213**, 303 (1993).
- [18] Y. Miyazaki, T. Matsuo, and H. Suga, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8044 (2000).
- [19] Y. Hayashi, N. Shinyashiki, S. Yagihara, K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, and Q. Wang, *Biopolymers* **63**, 21 (2002).
- [20] K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, T. Shikata, Y. Miyazaki, M. Sorai, Y. Hayashi, and N. Miura, *Biomacromolecules* **5**, 2137 (2004).
- [21] K. Yoshiba, A. Teramoto, and N. Nakamura, *Macromolecules* **36**, 2108 (2003).
- [22] A. Teramoto, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 667 (2001).