



Title	Conformation and Solution Properties of Linear and Cyclic Amyloses
Author(s)	中田, 靖
Citation	大阪大学, 2003, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/44089">https://hdl.handle.net/11094/44089</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文について</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	なか 田 靖
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 17559 号
学位授与年月日	平成 15 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科高分子科学専攻
学位論文名	Conformation and Solution Properties of Linear and Cyclic Amyloses (線状及び環状アミロースの分子形態と溶液物性)
論文審査委員	(主査) 教授 則末 尚志 (副査) 教授 佐藤 尚弘 教授 北村 進一 助教授 四方 俊幸

### 論文内容の要旨

本研究は、モンテカルロシミュレーションの手法を用い実験から得られる溶液物性データを解析することにより、線状及び環状アミロースの分子形態に関する知見を得ようとするものである。特に環状アミロースについては、NaOH 水溶液中の並進拡散係数の測定実験も行った。

#### 1. モンテカルロシミュレーション

グルコースの 2 量体であるマルトースのコンホメーションナルエネルギー・マップに基づき、モンテカルロ法を用いグリコシド結合の酸素を結ぶ仮想ボンドベクトルをつなげることでアミロースモデル鎖を生成した。排除体積効果をモデルに導入するために、各グルコース残基の重心に半径  $a$  の剛体球を仮定した。

#### 2. 線状アミロース

非摂導鎖の特性比  $\langle R^2 \rangle_0 / xl^2$  ( $l$  は仮想ボンド長) の鎖長依存性は、 $x$  の増加により、らせん性を反映し振動を伴いながら増加し、 $x > 50$  から、次第に一定値に収束した。摂動鎖の  $\langle R^2 \rangle / xl^2$  は、 $x \leq 8$  では同じ値を示し、 $x = 8 \sim 11$  の付近から差が出始めた。 $a = 1 \text{ nm}$  のときの  $\langle S^2 \rangle / M$  ( $M$  は分子量) のシミュレーションデータは、中西らの線状アミロースのジメチルスルフォキサイド (DMSO) 溶液の実験値と滑らかにつながった。また、両データは、 $M > 2 \times 10^3$  つまり  $x > 12$  の領域で、中西らの  $M < 10^4$  における極限粘度  $[\eta]$  の全データを説明できるらせんみみず (HW) 鎖のパラメータの組を用いて計算した  $\langle S^2 \rangle / M$  の値とよく一致した。すなわち今回のシミュレーションデータ ( $M > 2 \times 10^3$ ) は、DMSO 溶液の  $[\eta]$  と  $\langle S^2 \rangle$  の実験値と矛盾しない。溶液中の線状アミロースの分子形態は、局所的にらせん性を持つ屈曲性の高い鎖であると考えられる。以上の結果から、モンテカルロシミュレーションが、多糖鎖の局所および全体の分子形態と希薄溶液中の特性を系統的に理解するために有効であることがわかった。

#### 3. 環状アミロース

モンテカルロ法により生成した膨大な数 (約  $10^7$ ) の線状アミロースモデル鎖の中から、環状アミロースモデル鎖を収集し、その  $\langle S^2 \rangle$  と並進拡散係数  $D$  (または流体力学的半径  $R_H$ ) を計算した。重量平均分子量  $M_w$  が  $5 \times 10^3$  から  $1.8 \times 10^4$  の 7 種類の環状 (1 → 4)- $\alpha$ -D-グルカン (環状アミロース) 試料と  $\gamma$ -シクロデキストリンを沈降平衡法 (DMSO 中 25°C) と動的光散乱法 (0.5 N NaOH 水溶液中 25°C) により解析した。0.5 N NaOH 水溶液は線状アミロースの良溶媒である。

シミュレーションデータは、実験で得られた並進拡散係数  $D$  の  $M_w$  依存性と比較するために、Kirkwood 理論で無視されている流体力学的相互作用のゆらぎ効果と鎖の太さの効果の補正を行った。実験データは、 $a=0.14 \text{ nm}$  としたシミュレーションデータとかなりよく一致した。また、これらのデータは、山川-藤井の環状 Kratky-Porod (KP) 鎖の式を線状アミロースの分子パラメータを使った環状 HW 鎖 (associated-KP 鎖) に変換し、排除体積効果と流体力学的相互作用のゆらぎ効果を考慮することで、定量的に説明することができた。

このように、NaOH 水溶液中のシクロアミロースの  $D$  のふるまいは、マルトースのコンホメーションエネルギーから導かれる分子形態特性、及び、希薄溶液中の線状アミロースの  $\langle S^2 \rangle$  と  $[\eta]$  のデータと矛盾しないことがわかった。

### 論文審査の結果の要旨

中田靖君は、モンテカルロシミュレーションの方法を用いて線状及び環状アミロースの分子形態に関する研究を行い、これら二種のアミロースの溶液中における分子形態特性、排除体積効果が一貫して理解できることを示した。同君はまず、マルトースのエネルギー・マップに基づき非摂動線状アミロース鎖の特性比、両端間距離の分布、回転半径等を重合度の関数として求めた。さらに、排除体積効果を線状鎖に導入し、同効果が分子形態や広がりに及ぼす影響を初めて明らかにした。とくに、シミュレーションからの回転半径が、ジメチルスルホキシド中の実測値のみならずらせんみみず鎖モデルに対する理論とよく一致することを示した。

同君は、次いで上記シミュレーション研究を環状アミロースに拡張し、非摂動及び摂動状態における分子形態を明らかにした上で、回転半径と拡散係数に対する排除体積膨張因子のそれぞれについて、線状と環状鎖の関係を定量化することに成功した。また、苛性ソーダ水溶液中における環状アミロース試料について自ら測定した拡散係数の分子量依存性がシミュレーション結果及び環状みみず鎖に対する理論と定量的に一致することを示した。これにより環状アミロースの拡散挙動は線状鎖の分子特性で記述されることが明らかにされた。

以上のように、中田君の論文は、アミロースの分子形態と希薄溶液物性に明確で新たな知見を与えるものであり、博士（理学）の学位論文として十分価値があると認める。