

カルボン酸型シゾフィランの水溶液中での構造変化

大隅隆光*, 吉場一真*, 佐藤尚弘**

* 群馬大学大学院 理工学府 [〒376-8515 群馬県桐生市天神町 1-5-1]

** 大阪大学大学院 理学研究科 [〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1]

1. 緒言

シゾフィラン (SPG) は β -1, 3-グルコシド結合を主鎖とする多糖であり, 主鎖グルコース 3 残基当たり 1 つ β -1, 6-結合の側鎖グルコースを持つ. この多糖は水溶液中では剛直な三重らせん構造で溶解する.¹⁾ Crescenzi らは過ヨウ素酸ナトリウム (NaIO_4) と亜塩素酸ナトリウム (NaClO_2) を用いた二段階の酸化反応により側鎖グルコースを開裂させた Fig.1 に示すカルボン酸型シゾフィラン (Sclerox) を合成した.²⁾ 側鎖にカルボキシ基が導入されているため, Sclerox は水溶液中で電解質高分子の性質を示す.

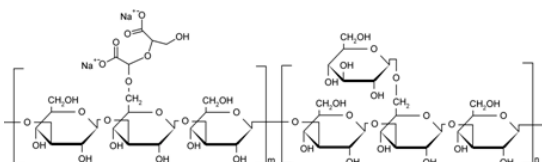


Fig.1 Chemical structure of carboxylated schizophyllan

最近, 我々は Sclerox が反応後に三量体を維持しており, その分子形態が SPG よりも屈曲性が高くなり, 伸びた分子形態となることを報告した.³⁾ 本研究では, 多角度光散乱検出器付きサイズ排除クロマトグラフィー (SEC-MALS), 及び粘度測定により Sclerox の三重らせんの水溶液中での構造変化について調査した.

2. 実験方法

2-1. 試料: 分別精製した SPG を, NaIO_4 , 及び NaClO_2 を用いた酸化反応によって酸化度の異なる Sclerox 試料を合成した. 合成した試料の酸化度 (DS) を 0.01 M NaOH を用いた塩基滴定により決定した.

2-2. SEC-MALS 測定: Sclerox を 0.1 M NaCl+0.01 M NaOH 水溶液に溶解させた. この溶液を 40~90 °C で 2 時間加熱処理した後 40 °C で SEC-MALS 測定を行った. SEC カラムとして SHODEX 製 OHpak-806MHQ を二本直列に用い, MALS に Wyatt technology DAWN HELLEOS II を用いた. 溶出液に 0.1 M NaCl 水溶液を用い, 1.0 ml/min の流出速度で行った.

2-3. 粘度測定: Ubbelohde 型毛細管粘度計を用いて Sclerox 試料の 0.1 M NaCl+0.01 M NaOH 水溶液の粘度を測定した.

3. 実験結果と考察

Fig. 2 は Sclerox-1.0 (DS=0.32) の 0.1 M NaCl 水溶液中 0.01 M NaOH の溶媒条件で 40°C から 90°C で 10°C 間隔で 2 時間の加熱処理後に測定された 40°C での SEC-MALS 測定の結果を示す.

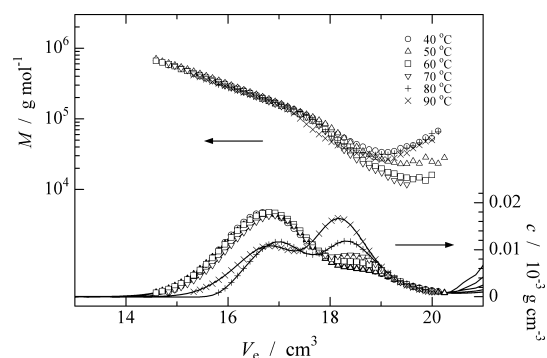


Fig. 2 Elution curves for Sclerox-1.0 (DS=0.32) in 0.1 M NaCl after heating at indicated temperatures for 2 hours.

70°C 以上の加熱処理後の試料では, 低 M 側のピークが増加し, 高 M 側のピークが減少した. 40°C で加熱した試料では $M_w=184,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w/M_n=1.7$) であったが, 90°C で加熱した試料では $M_w=107,000 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w/M_n=1.9$) まで低下した. 同じ条件で行われた粘度測定でも加熱処理後の粘度は低下した. これらの結果は加熱により解離した単一鎖が三重鎖と溶液中に共存し, 三重鎖から単一鎖への構造変化が不可逆であることを示している. ピーク位置が加熱温度にほとんど依存しないことから, Sclerox の三重鎖から単一鎖への構造変化は中間状態を経ずに起こると考えられる.

4. 結言

Sclerox は三重鎖から単一鎖へ構造変化は中間状態を経ずに起こり, 三重鎖と単一鎖の混合状態となる.

文 献

- 1) Norisuye, T., Yanaki, T., Fujita, H. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1980, 18, 547-558.
- 2) Crescenzi, V., Gamini, A., Paradossi, G., Torri, G. Carbohydr. Polym. 1983, 3, 273-286.
- 3) Yoshiba, K., Sato, T., Osumi, T., Ulset, T. A.-S., Christensen, E. B. Carbohydr. Polym. 2015, 134, 1-5.