

シゾフィランの水溶液中での秩序-無秩序転移 におけるカルボキシ基導入の効果

岡本理花*, 吉場一真*, 土橋敏明*

* 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]

1. 緒言

シゾフィラン (SPG) はスエヒロタケから産生される中性の天然多糖で、水溶液中では三重らせんで溶解する。¹⁾ 水溶液中のシゾフィランは、低温で側鎖の秩序-無秩序転移を起こすことが知られている。²⁾ 転移は、側鎖グルコースと水分子との間で形成される秩序構造が高温で水素結合が壊れて無秩序構造になることで起こる。

シゾフィランの側鎖を過よう素酸酸化、亜塩素酸酸化を用いて化学修飾すると側鎖がカルボキシ基となったカルボン酸型シゾフィラン (Sclerox) が得られる (Fig.1)。³⁾

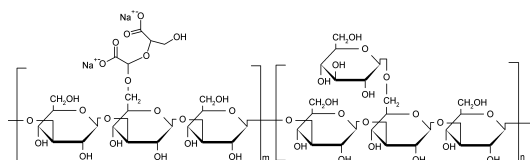


Fig.1. Chemical structure of carboxylated schizophyllan.

本研究では秩序-無秩序転移に与える Sclerox の酸化度の影響を DSC, 及び旋光度測定で調査した。得られた結果から秩序-無秩序転移の分子機構を解明することを目的とした。

2. 実験方法

2-1. 試料: SPG ($M_w=34.1 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n=1.4$) を用いて、過よう素酸ナトリウムと亜塩素酸ナトリウムによりカルボキシ化した試料 Sclerox-0.2 ($M_w=32.4 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n=1.4$), Sclerox-0.4 ($M_w=32.2 \times 10^4$ g/mol, $M_w/M_n=1.4$) を合成した。

2-2. DSC 測定: SPG, Sclerox-0.2, 及び Sclerox-0.4 について 0.1 M NaCl D₂O を溶媒として Perkin Elmer Pyris-1 DSC を用いて DSC 測定した。10wt% 試料溶液について走査速度 2.0 °C/min で測定を行った。

2-3. 旋光度測定: SPG, Sclerox-0.2, 及び Sclerox-0.4 の 1wt% 試料溶液の波長 589 nm における比旋光度 $[\alpha]_{589}$ を JASCO DIP-1000 旋光計で測定した。溶媒に 0.1 M NaCl D₂O を用いた。

3. 実験結果と考察

DSC 測定から求めた各試料の転移温度 T_T , 転移エンタルピー ΔH_T , 及び酸化度 DS を Table 1 に示す。DS の増加に伴い T_T は低下し, ΔH_T は減少した。

Table 1. Transition temperature T_T and transition enthalpy ΔH_T for the sclerox solutions in 0.1 M NaCl D₂O.

Sample	DS	T_T / °C	ΔH_T / kJ mol ⁻¹
SPG	0	18.3	3.9
Sclerox-0.2	0.16	16.6	3.0
Sclerox-0.4	0.20	13.9	2.3

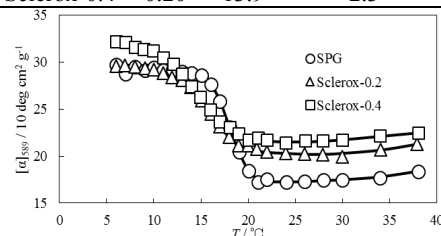
Fig.2. Temperature dependences of $[\alpha]_{589}$ for SPG, Sclerox-0.2, and Sclerox-0.4 in 0.1 M NaCl D₂O.

Fig.2 に各試料の $[\alpha]_{589}$ の温度依存性を示す。酸化度の増加とともに転移曲線は低温へ移動し、ブロードとなった。これは酸化によりカルボン酸型の側鎖が導入されたことにより、秩序構造の長さが短くなったためと考えられる。

5. 結言

シゾフィランの側鎖を酸化すると、秩序-無秩序転移の転移温度は低下し、転移エンタルピーは減少する。酸化度の増加により秩序構造の長さが減少し、転移曲線が変わる。

謝 辞

御議論いただきました大阪大学大学院理学研究科の佐藤尚弘教授に感謝いたします。

文 献

- 1) Norisuye, T., Yanaki, T., Fujita, H.: J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.1980, **18**, 547
- 2) Itou, T., Teramoto, A., Matsuo, T., Suga, H.: Macromolecules 1986, **19**, 1234-1240.
- 3) Yoshida, K., Sato, T., Osumi, T., Ulset, A.-S. T. Christensen, B. E.: Carbohydr. Polym. 2015, **134**, 1-5.