

解説

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

吉場 一真, 寺本 明夫, 宮崎 裕司, 佐藤 尚弘

(受取日: 2010年9月3日, 受理日: 2010年10月18日)

Order-Disorder Transition of a Triple Helical Polysaccharide Schizophyllan in Aqueous Solution

Kazuto Yoshiba, Akio Teramoto, Yuji Miyazaki, and Takahiro Sato

(Received Sep. 3, 2010; Accepted Oct. 18, 2010)

A triple helical polysaccharide, schizophyllan, undergoes an order-disorder transition which is concerned with the side chain glucose residues and water molecules in aqueous solution. The order-disorder transition exhibits a strong molecular weight dependence, indicating a highly cooperative conformational change of side-chain glucose residues, and it was treated in terms of a linear cooperative theory originally proposed for the helix-coil transition of polypeptides. From concentration dependences of the transition temperature and the transition enthalpy, we divided the solvated water around the triple helix into four layers from of loosely structured water to of strongly bound water. The order-disorder transition of the schizophyllan triple helix is also reflected on characteristic temperature dependences of the dielectric dispersion and the cholesteric pitch of aqueous solutions of schizophyllan. The dielectric dispersion data demonstrated increase of free water and decrease of structured water at the transition from the order state to the disorder state. Abrupt change of the cholesteric pitch with temperature corresponds to the change of the side chain conformation and solvated water structure during the order-disorder transition.

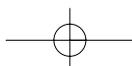
Keywords: schizophyllan, linear cooperative transition, hydrated structure, lyotropic cholesteric liquid crystal

1. はじめに

生体および天然高分子の多くは水に溶解し、水分子と強く相互作用している。これらの高分子の分子形態の安定性や生理活性・機能発現には、水との相互作用、特に水和水素結合が深く関わっている。¹⁻⁴⁾ そのため、生体・天然高分子と水分子との相互作用の研究手法を確立し、基礎的物性を評価する必要があると考えられている。

天然多糖の一つであるシゾフィラン (Schizophyllan) は、水溶液の状態において三重らせん構造を形成し、さらに側鎖グルコース残基が水分子との水素結合を介して秩序構造を形成している。温度上昇とともに、三重らせん構造は保持しながら、側鎖構造は秩序状態から無秩序状態へ転移す

る。この特異な転移現象は、生体・天然高分子と水分子との間の水素結合による秩序構造形成の一例として大変興味深い現象である。よく知られたポリペプチドのヘリックス—コイル転移と類似した秩序—無秩序転移に強い分子量依存性が見出されているが、水分子との水素結合を介した側鎖の高次構造転移であり、ヘリックス—コイル転移よりも、水分子の役割が重要であると考えられる。このシゾフィラン側鎖の秩序—無秩序転移の研究は、これまで断熱カロリメトリーを中心に行われてきた。熱容量測定は、熱力学的考察が行える強力な手法である。本稿では、このシゾフィランの秩序—無秩序転移に注目し、これまでに行われた精密熱容量測定の実験データを基礎とした理論解析から得られた転移機構の詳細と、広い濃度範囲で見積もられた



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

熱力学量から考察された三重らせん周りの水和構造に関する知見をまず解説する。

シゾフィランは、その棒状形態により水溶液中でコレステリック液晶を形成する。コレステリックらせん構造は、溶液中での高分子間のキラルな相互作用によって生じ、シゾフィラン三重らせん周りの側鎖の高次構造および水和構造がコレステリックピッチに影響を与えていると考えられる。また、水は誘電率が大きく、水が重要な役割を演じているシゾフィランの秩序-無秩序転移を調べる上で、誘電緩和測定は有用な手法であると考えられる。本稿の後半では、シゾフィランの秩序-無秩序転移と誘電緩和およびコレス

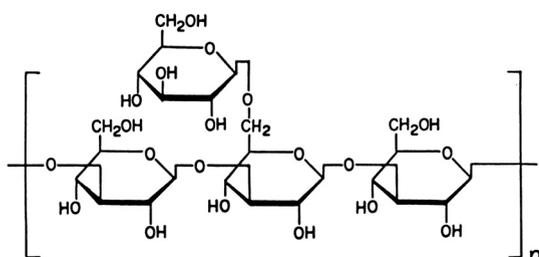


Fig.1 Chemical structure of repeating unit of schizophyllan.

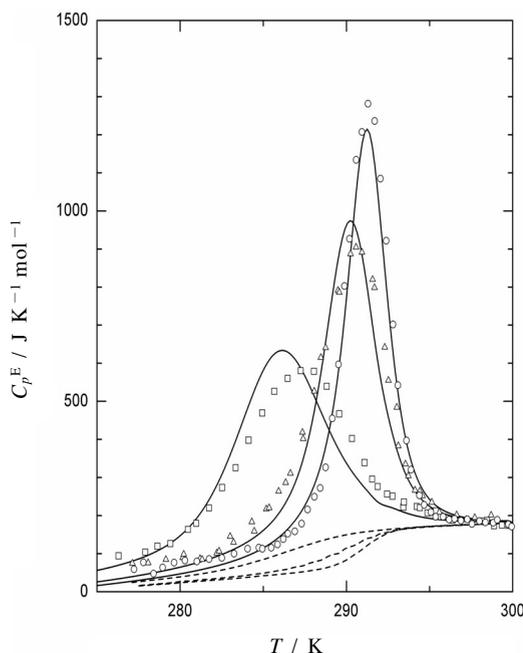


Fig.2 Excess heat capacities for D_2O solutions of three schizophyllan samples¹⁵⁾ (polymer weight fraction $w \sim 0.08$); \square , $N = 43$; \triangle , $N = 94$; \circ , $N = 154$. Dashed curves, baselines; solid curves, theoretical curves calculated with $\Delta H_f^\infty = 4.6$ kJ mol⁻¹, $T_f^\infty = 292.3$ K and $\sigma^{1/2} = 0.0135$.

テリックピッチとの関係についての研究を紹介する。

2. 三重らせん多糖シゾフィラン

シゾフィランはスエヒロタケの菌糸から産生される β -1,3-D-グルカンを主鎖構造にもつ細胞外多糖であり (**Fig.1**), 水とジメチルスルホキシド (DMSO) に溶解する。則末らは希薄溶液を用いた系統的研究⁵⁻⁹⁾により、水溶液では三本鎖のらせん構造、DMSO 中では単一鎖のランダムコイル形態をとっていることを発見した。シゾフィランの三重らせんは大変剛直な構造であり、比較的高分子量域まで棒状に近い形態をとる。また、側鎖は主鎖とグリコシド結合で結ばれ、比較的自由に運動ができるため水によく溶ける。水溶液中でのこの三重らせん構造は安定で、三重らせんの解離は380 K以上の高温でないと起こらない。シゾフィラン三重らせんは剛直な棒状形態をとり、かつ光学活性であるため、濃厚水溶液は相分離を経てコレステリック液晶を形成する。^{10,11)} 朝川らはシゾフィラン水溶液のコレステリックピッチの測定により280 K付近で急激に変化することを発見し、DSC測定によりコレステリックピッチの変化温度領域で吸熱ピークをもつ転移であることを明らかにした。¹²⁾ 以下、この転移を秩序-無秩序転移と呼ぶ。なお、秩序-無秩序転移はシゾフィランの同属体でも起こることが報告されている。¹³⁾

3. 秩序-無秩序転移

シゾフィランの秩序-無秩序転移は、水、重水、あるいは水(重水)-DMSO混合溶媒中で観測され、低温ではシゾフィラン側鎖と水分子との水素結合形成により秩序構造を形成し、高温では側鎖と水分子間の高次構造が崩壊して無秩序状態となる。^{14,15)} 秩序状態から無秩序状態への転移は可逆的に起こる。**Fig.2**は重水と乾燥試料の寄与を差し引いた溶液の過剰熱容量を示す。**Fig.2**に示すように、この転移は著しい分子量依存性を示し、秩序構造は隣接する残基間の状態の影響を受け、三重らせんの軸方向に協同的に形成されることを示唆する (**Fig.3**参照)。この一次元協同転移に対する統計理論として、ここではZimmとBragg,¹⁶⁾ および永井^{17,18)}によりポリペプチドのヘリックス-コイル転移に対して提案された理論を利用して、シゾフィランの秩序-無秩序転移の協同性を評価する。

まず、転移を起こすユニットをシゾフィラン三重らせんのグルコース残基1ピッチ分(すなわち3本鎖の3残基)と選び、三重らせん当たりのユニット数を $N = M/3M_0$ (M は分子量、 M_0 は繰り返し単位の分子量)から計算する。無秩序状態にあるユニットの状態を基準にすると、秩序状態にあるユニットは溶媒との水素結合形成により無秩序状態に比べて相対的に自由エネルギーが低くなる。ただし、その

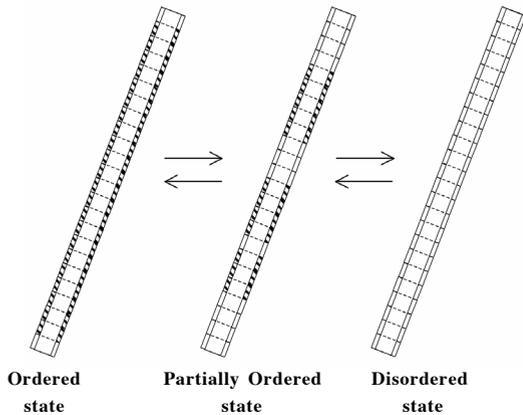


Fig.3 Schematic diagram of order-disorder transition of schizophyllan in aqueous solution. Hatched and un-hatched portions represent side chains in the ordered and disordered states, respectively.

自由エネルギーは隣のユニットが秩序状態であるか無秩序状態であるかによって異なる。今、隣のユニットが秩序状態であるときの自由エネルギー差 ΔG_r^∞ を転移のエントルピー $-\Delta H_r^\infty$ と転移温度 T_r^∞ を用いて次式で表す。

$$\frac{\Delta G_r^\infty}{RT} = \frac{\Delta H_r^\infty}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_r^\infty}\right) = \ln s \quad (1)$$

ここで、 R は気体定数、 T は絶対温度、 s は秩序状態の統計重率である。これに対して、隣接するユニットが無秩序状態であるときの ΔG_r^∞ を $\ln(\sigma^{1/2}s)$ と表し、 $\sigma^{1/2}$ を転移の協同性因子と呼ぶ。両末端のユニットは無秩序状態であると仮定すると、1本の高分子鎖の分配関数 Z_N は

$$Z_N = (0 \quad 1) \mathbf{M}^{N-2} \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (2)$$

と表される。 \mathbf{M} は行列であり、

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} s & 1 \\ \sigma^{1/2}s & 1 \end{pmatrix} \quad (3)$$

と定義される。この行列の二つの固有値を λ_1 、 λ_2 と表すと、分配関数は

$$Z_N = \left(\frac{\lambda_1 - s}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \lambda_1^{N-1} + \left(\frac{s - \lambda_2}{\lambda_1 - \lambda_2} \right) \lambda_2^{N-1} \quad (4)$$

となる。 s のべき数は秩序状態のユニットの数を表しているの、重合度 N の鎖中の秩序状態のユニットの平均分率 f_N は

$$f_N(s, \sigma^{1/2}, N) = \frac{1}{N} \frac{\partial \ln Z_N}{\partial \ln s} \quad (5)$$

Table 1 Thermodynamic parameters for order-disorder transition of schizophyllan in different solvents.^{14,15,22)}

Solvent	x_{DMSO}	T_r^∞ / K	$\Delta H_r^\infty / \text{kJ mol}^{-1}$	$\sigma^{1/2}$
H ₂ O	0	280.2	3.70	0.012
D ₂ O	0	292.3	4.60	0.0135
D ₂ O +	0.04982	303.3	5.00	0.01
DMSO	0.09886	311.9	5.45	0.01

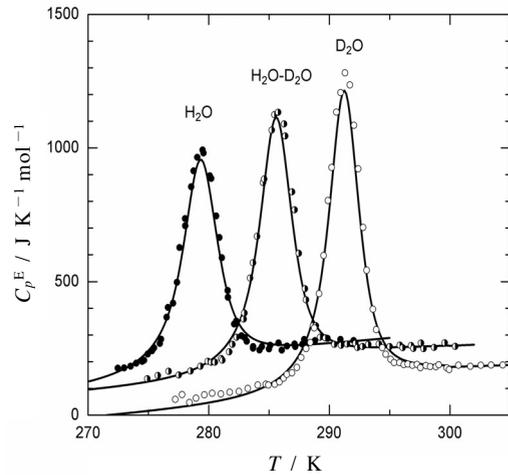


Fig.4 Solvent isotope effect of order-disorder transition of schizophyllan with $N = 154$; (●) in H₂O, (○) in D₂O, and (◐) in H₂O-D₂O equimolar mixture (polymer weight fraction $w \sim 0.08$).¹⁵⁾ Solid curves are theoretical values calculated from eq.7.

から計算される。実験値である転移熱容量 ΔC_s との関係は

$$f_N(T) = -(\Delta H_r^\infty)^{-1} \int_T^{T_b} \Delta C_s dT \quad (6)$$

であり、これから次式が得られる。

$$\Delta C_s = -\frac{\Delta H_r^\infty}{RT^2} \left(\frac{\partial f_N}{\partial \ln s} \right) \quad (7)$$

この関係を用いて、パラメータ $\sigma^{1/2}$ 、 ΔH_r^∞ 、 T_r^∞ から ΔC_s を計算できる。^{19,20)}

Fig.2に示した分子量の異なる3つのシゾフィラン試料の重水溶液中での過剰熱容量 C_p^E の実験結果を、上記の理論と比較する。**Table 1**の重水溶液に対するパラメータを用いて計算した理論値が同図中の実線である。理論は転移のもつ強い分子量依存性を再現している。低分子量試料では

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

多少理論曲線との不一致が見られるが、これは試料の分子量の多分散性のためであると考えられる。

Fig.4は溶媒として水、等モルの水と重水の混合物、および重水溶液に対する熱容量測定の結果である。水溶液では280 K、重水溶液では290 K付近に吸熱ピークをもつ明確な転移曲線が観測され、溶媒に関する強い同位体効果が観測される。水と重水の混合物中では、重水の割合が多くなるに従い、転移温度は高温へ移り、ピークは幾分鋭くなる。この顕著な溶媒効果は、転移に軽水と重水における僅かな分子構造の違いが関与することを強く示唆している。秩序-無秩序転移はDMSOを加えた水および重水の混合溶媒中でも起こり、^{21,22} DMSOの組成増加に対して著しい転移温度の上昇が観測されている。これらの溶液に対しても転移曲線の分子量依存性から理論解析が行われた。これまでに得られた理論パラメータを**Table 1**に示す。求められた $\sigma^{1/2}$ の逆数は $N \rightarrow \infty$ に対する $T_{i,\infty}$ での秩序状態にあるユニ

ットの平均の連鎖長を表す。重水溶液に対して約70ユニットでありDMSO混合溶媒を用いると約100ユニットとなる。このことは転移が非常に高い協同性をもつことを意味する。

4. 三重らせん近傍の水和構造

次に、シゾフィラン水溶液の濃度を増加させたときの秩序-無秩序転移の挙動を、熱容量測定によって調べた結果について紹介する。^{23,24} **Fig.5**には、6つの異なる濃度のシゾフィラン水溶液に対する過剰熱容量 C_p^E の温度依存性を示す。高濃度領域で希薄溶液では見られない異常な転移曲線が観測される。観測される転移曲線はある境界濃度を境に転移温度及び転移エンタルピーの濃度依存性の特徴を変える。転移挙動が変わる境界濃度は、剛直な主鎖三重らせんと柔軟な側鎖構造からなるシゾフィランの構造の特徴に起因すると考えられる。このため、熱容量曲線は4つの濃度領域に分けて議論することができる。まず、「領域I」では転移曲線は希薄溶液とほとんど同じ形状をもち、転移温度・転移エンタルピーともほとんど濃度依存性を示さない。この領域Iよりも高濃度の「領域II」では、転移曲線が幅広くなり、濃度増加に伴い転移曲線は高温へ移動している。ただし、転移エンタルピーは領域Iのときとほとんど変わらない。これに対して「領域III」では、転移温度の濃度依存性がさらに急激になり、また転移エンタルピーが小さくなる。さらに高濃度の「領域IV」では、秩序-無秩序転移が

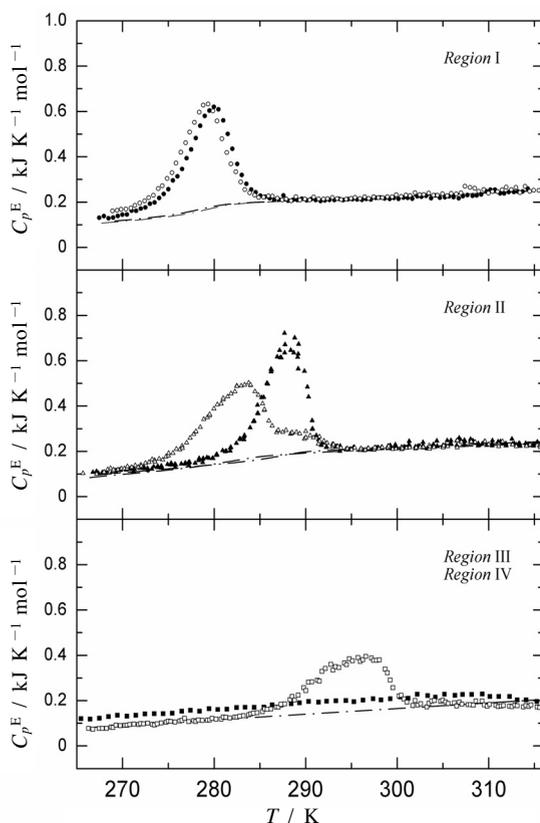


Fig.5 Transition heat capacities of H₂O solutions of schizophyllan ($N = 95$) in four concentration regions. Region I: ○, $w = 0.3045$; ●, $w = 0.4349$. Region II: △, $w = 0.5454$; ▲, $w = 0.6433$. Region III: □, $w = 0.7040$. Region IV: ■, $w = 0.7690$.

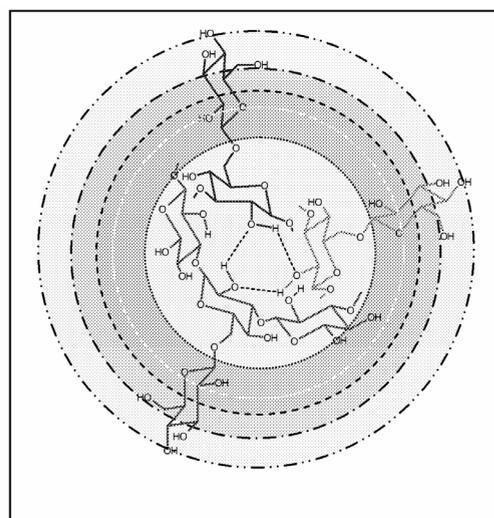


Fig.6 Cross-sectional view of schizophyllan triple helix in water. Circles represent boundaries of four water layers with approximate diameters: helix core-bound water (1.47 nm), bound water-structured water (2.06 nm), structured water-loosely structured water (2.33 nm), and loosely structured water-free water (2.80 nm).

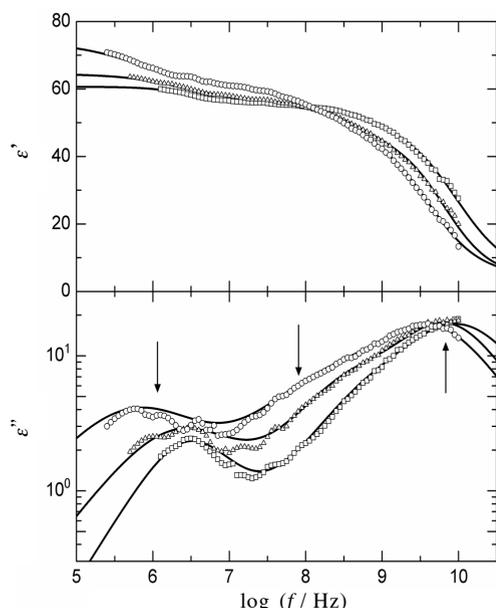


Fig.7 Temperature dependence of dielectric relaxation curves of D_2O solution of schizophyllan with $N = 95$ ($w = 0.428$); upper panel, real part; lower panel, imaginary part; circles, 273 K; triangles, 288 K; squares, 303 K.

起こらず、熱容量曲線からピークが消失している。

ここには示していないが、重水溶液でも同様の転移熱容量曲線の濃度依存性が得られた。加えて、水溶液と重水溶液の濃度領域の境界はほとんど同じであり、転移挙動は溶液中のシゾフィラン濃度で決まっていることがわかる。

シゾフィラン三重らせんのらせん軸に対して垂直な断面図をFig.6に模式的に示す。シゾフィラン三重らせんの周りには円筒の層状に水和構造が形成されていると考えられる。Fig.5に示したシゾフィラン水溶液は、シゾフィランの重量分率 w が約0.2以上では液晶状態となっており、溶液中で隣接する三重らせんはほぼ平行に配向している。そのような液晶溶液中での隣接三重らせん間の平均距離 D は、近似的に次式で計算される。

$$D = \sqrt{\frac{4M_L[v_0(1-w) + \bar{v}w]}{\partial N_A w}} \quad (8)$$

ここで、 M_L はシゾフィラン三重らせんの単位経路長当りのモル質量 ($2150 \text{ g mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$)、 v_0 と \bar{v} は溶媒とシゾフィランの比容、そして N_A はAvogadro定数を表す。シゾフィランに対する \bar{v} は、部分比容の実測値 ($0.628 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$)²³⁾が利用できる。

秩序-無秩序転移の熱容量曲線の濃度依存性から分類されたそれぞれの濃度領域の境界での D を式(8)から計算し、

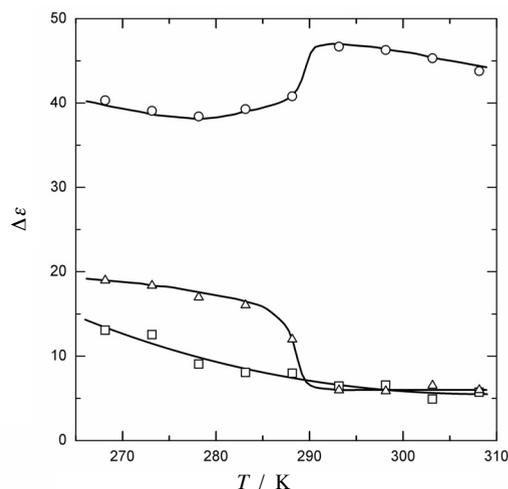


Fig.8 Temperature dependence of dielectric relaxation strengths for the D_2O solution of schizophyllan with $N = 95$ ($w = 0.428$); circles, free water; triangles, structured water + bound water; squares, side chain + bound water; solid curves, eyeguides.

それらの D を直径とする円をFig.6に示した。ここで、二本のらせんの中心軸が D だけ離れているときには、直径が D である2本のらせんの同心円筒 (Fig.6の円) がちょうど接触していることに注意されたい。図中の二点鎖線の円が、領域IとIIの境界濃度での接触同心円筒を表している。領域Iでは、秩序-無秩序転移に濃度依存性がほとんどないことから、シゾフィラン三重らせんと水和している水は、この二点鎖線の円内に存在すると考えることができ、この領域内の秩序-無秩序転移に参与する水を構造水 (Structured water) と呼ぶ。領域IIでは、隣接三重らせんのこの構造水の領域が重なり、水和構造が変化すると考えられる。その結果、領域IIでは転移温度が変化している。ただし、転移エンタルピーは領域Iと同じで、二点鎖線と一点鎖線の円の間の層領域に存在する水は緩い構造水 (Loosely structured water) と呼ばれる。

これに対して、隣接三重らせんがFig.6中の一点鎖線と点線の円の間領域で重なる領域IIIの濃度領域では、転移エンタルピーの減少が見られ、これらの円で挟まれた領域内の水は三重らせんより強固に相互作用しており、無秩序状態に転移後も完全な自由水にはなれないと考えられる。そして、領域IVでは転移ピークが消失していることより、点線で示した円筒内の水は秩序-無秩序転移には参与しない。以上述べた秩序-無秩序転移の熱容量曲線の濃度依存性から見積もった水和水の存在領域は、Fig.6に示したように、シゾフィラン三重らせんモデルと矛盾しない。

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

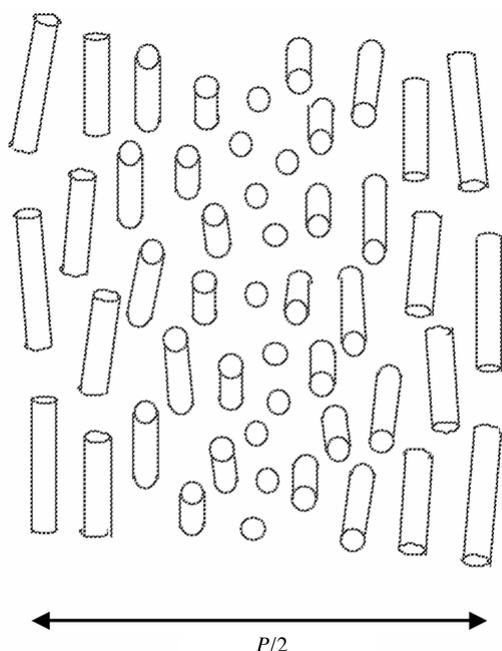


Fig.9 Helical arrangement of rodlike molecules in a cholesteric liquid crystal.

5. 誘電緩和挙動の温度依存性

高分子溶液に対する誘電緩和挙動は、高分子と溶媒分子の分子再配向運動を反映しており、我々に有意義な分子情報を提供する。ここでは、シゾフィラン水溶液に対する誘電緩和挙動の温度依存性と上述の秩序-無秩序転移との関係を調べた研究を紹介する。²⁵⁻²⁷⁾ **Fig.7**には、重量分率 $w = 0.428$ のシゾフィラン重水溶液の異なる温度における誘電分散および損失曲線を示す。誘電損失曲線 ϵ'' を見ると、図中に矢印で示すように、周波数が 10 GHz 付近、100 MHz 付近、および 1 MHz 付近に運動性の異なる三つのモードが観測される。

適当な緩和関数を利用して、誘電緩和曲線を3つの緩和モードに分離すると、各モードの強度 $\Delta\epsilon$ は、**Fig.8**に示すような温度依存性を呈する。図中に丸印で示した緩和周波数が 10 GHz 付近の緩和モードは、自由水の回転運動に対応すると考えられる。**Fig.2**の熱容量曲線と比較するとわかるように、その強度は、温度上昇に伴い、シゾフィランの秩序-無秩序転移点付近で急激に増加しており、前節で述べた構造水が、無秩序状態で自由水の運動モードに変化したことを示している。(Fig.8の溶液は、領域Iに属することに注意。)これに対して、中間の緩和モードは、図中に三角で示したように、その強度がシゾフィランの秩序-無秩序転

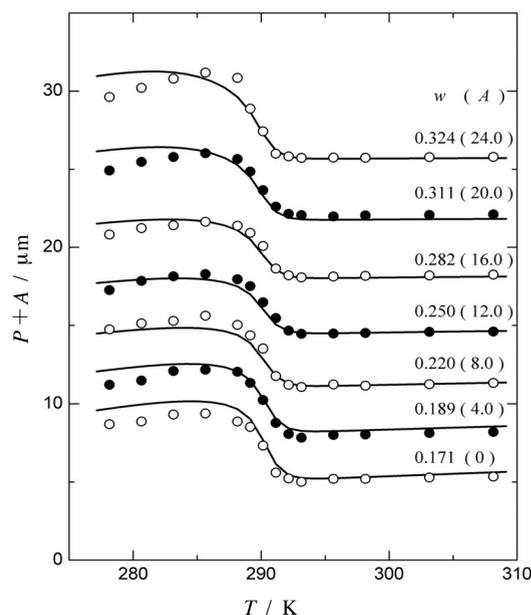


Fig.10 Temperature dependences of the cholesteric pitch P for D_2O solutions of schizophyllan with $N = 122$ at different concentrations. Solid curves, theoretical values calculated by a cholesteric liquid crystal theory with chiral interaction parameters suitably chosen. The data points and curves are shifted vertically by values in parentheses for viewing clearly.

移点付近で急激に減少しており、**Fig.6**の二点鎖線と点線の円で挟まれた領域の構造水の回転運動に対応すると考えられる。最後に、緩和時間が数MHz付近の緩和モードは、**Fig.8**に四角で示すように、その強度が秩序-無秩序転移前後で強い温度変化をしていない。シゾフィランの側鎖および**Fig.6**の点線の円内の領域で側鎖と強く相互作用している水の運動に対応していると考えられる。

6. コレステリックらせん構造の温度依存性

シゾフィラン水溶液は、濃度増加に伴い、等方溶液から液晶溶液となる。シゾフィランの液晶溶液はコレステリック液晶であり、偏光顕微鏡観察により特有の指紋模様 (Finger print texture) が観測される。^{10-12,28)} コレステリック液晶は、棒状分子の配向軸が**Fig.9**に示すようにらせん状に回転しており、指紋の間隔は、コレステリックピッチ P の半分に等しい。コレステリックらせん構造は、隣接する棒状分子間のキラルな相互作用によって決まり、シゾフィランのようならせん高分子では、側面のねじ山状の凹凸が存在し、その凹凸がキラルな分子間相互作用を生じさせる。^{29,30)} 側面の凹凸構造は、**Fig.6**に示した二点鎖線の円内

の構造水の状態変化およびシゾフィラン側鎖自身の構造変化を反映し、したがって、シゾフィランの秩序-無秩序転移はコレステリックピッチの変化をもたらすと期待される。

Fig.10にシゾフィラン重水溶液のコレステリックピッチの温度依存性を示す。^{31,32} コレステリックピッチの測定を行った溶液は、いずれも領域Iに属している。**Fig.2**と比較すると、期待されたように、シゾフィランの秩序-無秩序転移が起こっている温度領域で、急激なコレステリックピッチの温度変化が起こっている。

らせん状高分子溶液が形成するコレステリック液晶の理論²⁹によれば、コレステリックピッチはらせん状高分子側面のねじ山状の凹凸（ハードコア斥力）と、やはり高分子のらせん構造に起因するキラル分散力とによって決まっている。これらハードコア斥力とキラル分散力とを特徴づける二つの相互作用パラメータの温度依存性を適当に仮定すれば、**Fig.10**に実線で示すように、 P の高分子濃度 w 依存性を定量的に記述できる。³² 2つの相互作用パラメータは、シゾフィランの秩序-無秩序転移温度付近で急激に変化しているが、³² これはシゾフィランの側鎖および水和水の構造がその温度付近で急激に変化した結果と解釈できる。

シゾフィランの秩序-無秩序転移の研究では、コレステリックピッチの温度依存性の異常性が、朝川らによってまず発見され、それを契機に熱測定や誘電分散の測定が行われた。ただし、発見当時では、まだコレステリックピッチに関する理論的基礎が確立しておらず、コレステリックピッチの温度依存性の異常性からは、何ら分子論的な解釈が行われなかった。上述の考察は、その後のコレステリックピッチに関する理論的発展の成果である。

7. おわりに

三重らせん構造をもつ多糖シゾフィランの側鎖と水分子により引き起こされる秩序-無秩序転移を、熱容量測定、誘電分散測定、およびコレステリックピッチ測定という3つの異なる実験手法で調べた研究例を紹介した。いずれの実験からも、特異的な温度異常が観測され、シゾフィラン三重らせん周りの水の状態の温度転移として矛盾なく説明された。この成果は、他の生体・天然高分子の水和状態を調べる上でも、熱容量測定、誘電分散測定、およびコレステリックピッチ測定が有用な情報を提供する可能性を示唆している。

この研究にご協力いただいた多くの共同研究者の皆様へ心からお礼申し上げます。この研究に対して多大なる貢献をされた寺本明夫大阪大学名誉教授が他界した。この紙面をお借りしてご冥福をお祈りする。

文 献

- 1) D. Eisenberg and W. Kauzmann, *The Structure and Properties of Water*, Clarendon Press, Oxford (1969).
- 2) I. D. Kuntz and W. Kauzmann, *Adv. Protein Chem.* **28**, 239 (1974).
- 3) J. A. Rupley and G. Careri, *Adv. Protein Chem.* **41**, 37 (1991).
- 4) D. Ringe and G. A. Petsko, *Biophys. Chem.* **105**, 667 (2003).
- 5) T. Norisuye, T. Yanaki, and H. Fujita, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **18**, 547 (1980).
- 6) T. Yanaki, T. Norisuye, and H. Fujita, *Macromolecules* **13**, 1462 (1980).
- 7) Y. Kashiwagi, T. Norisuye, and H. Fujita, *Macromolecules* **14**, 1220 (1981).
- 8) T. Sato, T. Norisuye, and H. Fujita, *Carbohydr. Res.* **95**, 195 (1981).
- 9) T. Sato, T. Norisuye, and H. Fujita, *Macromolecules* **16**, 185 (1983).
- 10) K. Van, T. Norisuye, and A. Teramoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **78**, 123 (1981).
- 11) T. Itou, K. Van, and A. Teramoto, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.* **41**, 35 (1985).
- 12) T. Asakawa, K. Van, and A. Teramoto, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **116**, 129 (1984).
- 13) S. Kitamura, M. Ozawa, H. Tokioka, C. Hara, S. Ukai, and T. Kuge, *Thermodyn. Acta* **163**, 89 (1990).
- 14) T. Itou, A. Teramoto, T. Matsuo, and H. Suga, *Macromolecules* **19**, 1234 (1986).
- 15) T. Itou, A. Teramoto, T. Matsuo, and H. Suga, *Carbohydr. Res.* **160**, 243 (1987).
- 16) B. H. Zimm and J. K. Bragg, *J. Chem. Phys.* **31**, 526 (1959).
- 17) K. Nagai, *J. Phys. Soc. Jpn.* **15**, 407 (1960).
- 18) K. Nagai, *J. Chem. Phys.* **34**, 887 (1961).
- 19) A. Teramoto, *Prog. Polym. Sci.* **26**, 667 (2001).
- 20) K. Nakamoto, H. Suga, S. Seki, A. Teramoto, T. Norisuye, and H. Fujita, *Macromolecules* **7**, 784 (1974).
- 21) S. Kitamura and T. Kuge *Biopolymers* **28**, 639 (1989).
- 22) T. Hirao, T. Sato, A. Teramoto, T. Matsuo, and H. Suga, *Biopolymers* **29**, 1867 (1990).
- 23) K. Yoshiba, T. Ishino, A. Teramoto, N. Nakamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, Q. Wang, Y. Hayashi, N. Shinyashiki, and S. Yagihara, *Biopolymers* **63**, 370 (2002).
- 24) K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, K. Kikuchi, Y. Miyazaki, and M. Sorai, *Biomacromolecules* **4**, 1348 (2003).
- 25) A. Teramoto, H. Gu, Y. Miyazaki, M. Sorai, and S. Mashimo, *Biopolymers* **36**, 803 (1995).
- 26) Y. Hayashi, N. Shinyashiki, S. Yagihara, K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, and Q. Wang, *Biopolymers* **63**, 21 (2002).
- 27) K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, Y. Miyazaki, M. Sorai, T. Shikata, Y. Hayashi, and N. Miura, *Biomacromolecules* **5**, 2137 (2004).

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

- 28) K. Van, T. Asakawa, and A. Teramoto, *Polym. J.* **16**, 61 (1984).
 29) T. Sato, J. Nakamura, A. Teramoto, and M. M. Green, *Macromolecules* **31**, 1398 (1998).
 30) T. Sato and A. Teramoto, *Macromolecules* **29**, 4107 (1996).
 31) A. Teramoto, K. Yoshiba, N. Nakamura, J. Nakamura, and T. Sato, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **365**, 373 (2001).
 32) K. Yoshiba, A. Teramoto, N. Nakamura, and T. Sato, *Macromolecules* **36**, 2108 (2003).

要 旨

三重らせん多糖シゾフィラン水溶液は、溶液状態で側鎖と水との水素結合により秩序-無秩序転移を起こす。秩序-無秩序転移の強い分子量依存性は、一次元協同転移理論により説明することができる。水と側鎖により主鎖軸方向に協同的に秩序構造が形成され、温度上昇により無秩序状態となる。三重らせんの近傍では層状に水和構造が形成される。誘電緩和測定により運動性の異なる3つのモードに分離され、各緩和モードの温度による強度変化は、転移により変化した水の運動状態の変化と一致する。濃厚溶液で観測されるコレステリックピッチは、転移によりキラな分子間相互作用が変化するために大きく変化する。



吉場 一真 Kazuto Yoshiba
 群馬大学大学院工学研究科, Graduate School of Engineering, Gunma University
 E-mail: yoshiba@chem-bio.gunma-u.ac.jp
 研究テーマ: 生体・天然高分子水溶液
 趣味: クラシックギター



寺本 明夫 Akio Teramoto
 大阪大学大学院理学研究科, Graduate School of Science, Osaka University
 研究テーマ: 高分子溶液, 液晶



宮崎 裕司 Yuji Miyazaki
 大阪大学大学院理学研究科, Graduate School of Science, Osaka University
 E-mail: miyazaki@chem.sci.osaka-u.ac.jp
 研究テーマ: 磁性物質および生体分子の熱力学的研究
 趣味: 音楽鑑賞, 天体観測, 鉄道旅行, 熱帯魚飼育



佐藤 尚弘 Takahiro Sato
 大阪大学大学院理学研究科, Graduate School of Science, Osaka University
 E-mail: tsato@chem.sci.osaka-u.ac.jp
 研究テーマ: 会合性高分子の溶液学
 趣味: 音楽鑑賞