

Ordering in aqueous schizophyllan solutions

吉場 一真

シゾフィランは水溶性の多糖で、グルコース4つからなる繰り返し構造をもっている。そのうちの1つは側鎖である。この多糖は水中では三重らせん構造をとっており、剛直な棒状形態である。シゾフィランの水溶液は、ごく狭い温度領域 ($0\sim 7^{\circ}\text{C}$) で水和構造の異なる構造転移をおこす。本論文ではこの転移に特に注目した。転移温度よりも低い温度領域では、側鎖とその周りの水分子が水素結合により秩序化した構造を形成する。秩序構造で形成される構造化した水分子（構造水と呼ばれる）はいわゆる生体高分子の結合水とは以下の点で異なっていた。

1. 転移点付近で協同的に転移する。その協同性はポリペプチドのヘリックス-コイル転移に類似する。従ってヘリックス-コイル転移の理論により転移の分子機構を分子量依存性から解析することができ、分子機構を模式的に示した。
2. 水と氷のエンタルピー差（融解熱）は水の分子運動の尺度となる。論文中ではこれをEnthalpy levelと呼んでいる。構造水は水よりも約6.3%だけ氷の構造に近い。シゾフィランの周りには結合水も存在するが、この水の構造は構造水よりも氷の構造に近く、約57%であった。
3. 誘電緩和時間から、構造水は純水よりも二桁遅い運動性を持つことを示した。結合水は緩和時間が異なる二つの運動として分離され、この運動は過剰熱容量として現れる。
4. 構造水の周りには、純粋の水と緩和時間の近い構造の水の相があり、転移はこの水と構造水との交換により起こる。

これらの水の構造は、シゾフィランの濃度に対しある決まった量を持ち、このことは三重らせんや側鎖によって誘起された三つの構造化した水の相を形成していることを意味する。これらの水の相をエンタルピーレベルや緩和時間の違いにより区別した。

また転移とコレステリックピッチとの相関関係について述べた。ピッチは二つのキラルな相互作用によって決定される。測定データを最新の理論によりキラルな相互作用を分散力(δ^*)と斥力項($\lambda\Delta$)とに分け、これらの相互作用と転移との関係について他の高分子の解析データも含めて議論した。