

水溶液中におけるカルボキシメチルアミロースのコンフォメーション

Conformation of Carboxymethylamylose in Aqueous solution

○齋藤 千亜希¹, 大野 優香¹, 范 滢馨¹, 伊藤 佑樹¹, 清水 結貴¹高田 昌子², 和田 香織³, 清水 繁⁴, 室賀 嘉夫³, 伊掛 浩輝⁴○Chiaki Saitoh¹, Yuka Ohno¹, Yingxin Fan¹, Yuki Itoh¹, Yuki Shimizu¹Masako Takada², Kaori Wada³, Shigeru Shimizu⁴, Yoshio Muroga³, Hiroki Ikake⁴

Abstract: Carboxymethylamylose (CMA) is derived by substituting some hydroxyl groups in glucose unit of amylose with carboxymethyl groups. The conformation of CMA/I₂ complex and CMA in KI aq. solution is analyzed by studying the effect of I₂ and degree of dissociation of carboxyl group (α) on their potentiometric titration behaviors. Supplementary information was obtained from ultraviolet-visible(UV-VIS) spectra and small-angle X-ray scattering (SAXS). It is shown that the conformational transition of CMA/I₂ complex and CMA tends to take place as α is increased.

1. 緒言

水溶液中のアミロースのコンフォメーション, および, pH と共に変化するかという問題は, アミロースが難溶性であるため, 明確に確立されていない. 一方, アミロースのグルコース単位中の水酸基の一部をカルボキシメチル化したカルボキシメチルアミロース (CMA) は, 水に易溶性で, 本研究では, KI 水溶液中における CMA のコンフォメーションに及ぼす pH の影響と, I₂ の存在下では CMA/ヨウ素錯体のらせん構造が予想されるので, I₂ の添加の影響を調べ, これにより, アミロースのコンフォメーションを推察することを目的とする.

2. 実験

2.1 CMA の調製とその置換度

CMA は, アミロース (林原 (株), 平均分子量=1.54×10⁴) を 5M NaOH とモノクロロ酢酸の混合物で 60℃, 9 時間処理して得た^[1]. この試料の置換度は約 24% となった.

2.2 電位差滴定, 紫外可視分光スペクトル及び X 小角散乱測定

Na 型の CMA である CMA-Na 水溶液をカチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合物を充填したカラムを通して H 型の CMA-H 水溶液とし, このポリマー濃度, 中和度 (DN), KI 濃度, I₂ 濃度を調整して試料溶液とした. 測定には, S220 pH meter (METTLER TOREDO), UV-VIS 分光光度計 JASCO V-670, 高エネルギー加速器研究機構 (つくば市) の SAXS 装置を使用した.

3. 結果と考察

高分子電解質の解離度を α とすると, $pK_a (\equiv pH + \log((1-\alpha)/\alpha))$ の α 依存性は, 高分子電解質の局所コンフォメーションを反映する^[2]. Fig.1 は, 水溶液中における CMA の pK_a 対 α のプロットである. ここで, 各プロットの実験条件は, (1) 0.02M(3.33mg/mL) KI + 0.0066M(1.66mg/mL) I₂; (2) 0.02M KI + 0.0013M I₂; (3) 0.02M KI; (4) 0.06M KI + 0.02M I₂; (5) 0.06M KI + 0.004M I₂; (6) 0.06M KI である. Fig.1 の結果から, 0.02M KI / I₂ 水溶液中においては, α が増加するとともに, プロット (1), (2) は, 徐々にプロット (3) に重なる傾向にあり (1), (2) に反映される CMA のコンフォメー

1: 日大理工・学部・応化, 2: 日大短大・教員・化学, 3: 日大理工・研究員・理工研, 4: 日大理工・教員・応化

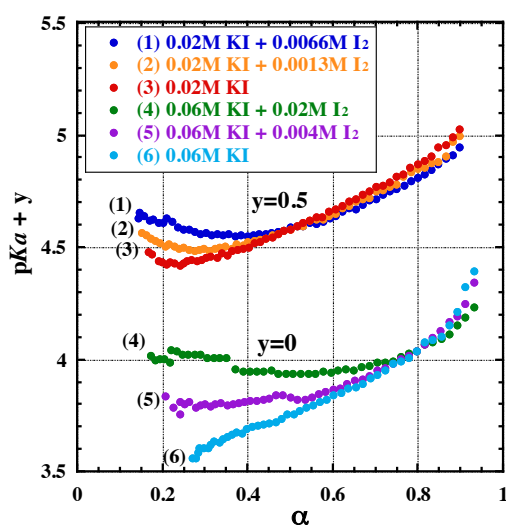
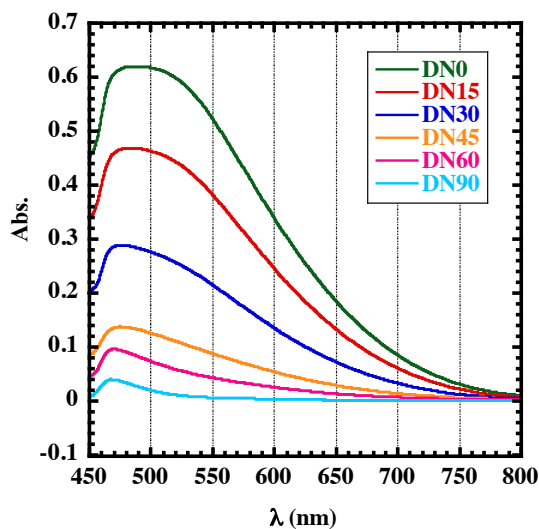
Fig. 1 pKa vs α for CMA

Fig. 2 UV-VIS for CMA

ションが、徐々にプロット (3) で表されるコンフォメーションに変化していくことが明らかにされる。このことは、0.06M KI / I_2 水溶液中の CMA の場合についてもいえることで、 α が約 0.8 以上の領域においては、プロット (4), (5), (6) の 3 者がほぼ重なる。更に、 I_2 が存在しない場合のプロット (6) において α が約 0.3 以上の領域のデータの $\alpha=0$ への外挿点は、3.4 となり、カルボキシメチルセルロースやガラクトuron 酸などで得られる 3.42 に近い値を与える。従って、少なくともこの領域において、CMA はコイル状態のコンフォメーションにあることが示唆される。

Fig. 2 は 0.06M KI + 0.02M I_2 水溶液中の CMA の UV-VIS スペクトルに及ぼす DN の影響を示す。DN が大きくなるほど 450~550nm の波長領域に現れる吸収の極大の高さは低くなり、その位置は低波長側に移動する。この傾向は、0.02M KI + 0.0066M I_2 水溶液中の CMA の場合においてもみられ、DN が高くなるにつれて、CMA/ヨウ素錯体のらせん構造が崩れる傾向にあることが明らかにされる。Fig. 1 の pKa 対 α の関係と Fig. 2 の UV-VIS スペクトルの結果を結び合わせると、 α が大きくなるにつれて、CMA/ヨウ素錯体のらせん構造はランダムコイルへとコンフォメーション変化をすると考えられる。このことは、SAXS データの解析からも支持される。また、0.06M KI 水溶液中において、CMA (プロット (3)) と CMA/ヨウ素錯体 (プロット (1) と (2)) の pKa 対 α の関係は互いにきわめて類似する。従って、KI 水溶液中、酸性領域における CMA のコンフォメーションは、ランダムコイルの部分と交互に連結するゆるく巻いたらせんで表されると推察される。

4. 結論

以上の結果から、 α が大きくなるにつれて、CMA/ヨウ素錯体の構造は、らせん構造からランダムコイルへと変化する事、及び、酸性領域の KI 水溶液中の CMA のコンフォメーションは、ランダムコイルセグメントと交互に連結するゆるく巻いたらせんセグメントで表されることが示される。

References

- [1] J. W. Green, in "Methods in Carbohydrate Chemistry", Vol. III, R. L. Whistler, Ed., Academic Press, New York, N. Y., 1963, p322-327.
- [2] M. Nagasawa and A. Holtzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **86**, 538 (1964).