溶液中のデンプンによる吸着および溶媒和について

富田 繁, 寺島 一生

(東京工業試験所)

昭和 44 年 8 月 14 日 受理

Selective Adsorption and Solvation by Starch in Solution

By Shigeru TOMITA and Kazuki TERAJIMA

Government Chemical Industrial Research Institute, Tokyo

When a boundary is formed between the "solvent," that is, a mixture of solvent and nonsolvent, and the "solution," composed of the solvent mixture and a polymer, in which, due to the selective adsorption by the polymer, the concentration of solvent is lower than in the original solvent mixture, then the solvent diffuses rapidly through the boundary of polymer, and one can observe the selective adsorption directly as a schlieren pattern having a depression or a projection around the boundary. This process was applied to the starch solution, containing dimethylsulfoxide (DMSO) and NH_4SCN , and it was found that those are strongly adsorbed by starch in solutions. Further examination on the various salt solutions showed that the tendency for anion to be adsorbed by starch follows the lyotropic series.

The degree of solvation of amylopectin in the solvent mixtures composed of DMSO-dioxane, and of water-dimethylformamide, were measured ultracentrifugally according to Sitohla-Svedberg method. Thus the solvation number of amylopectin in the solution, was estimated to be *ca.* 3 DMSO molecule per glucosic residue, suggesting that the hydroxyl groups take part in the solvation process, and the hydration of amylopectin was *ca.* 6 water molecule per glucosic residue, being twice as much as DMSO.

(Received August 14, 1969)

1. 緒 言

既報^(1,2)のように、われわれはジメチルスルホキシド (DMSO) およびチオシアン酸アンモニウム水溶液がデンプンを溶解し、安定な溶液を与えることを知ったが、これらの溶解の問題に関連してさらに検討を加えた。溶解は一般に溶質-溶媒間の相互作用が、溶質-溶質間の相互作用よりも大きいときに起こると考えられ、したがって溶解の問題は溶質と溶媒間の相互作用の問題となる。

溶液中における高分子と溶媒との相互作用、とくに溶媒和または水和は、高分子および生体高分子分野で、きわめて重要な問題の一つである。この点に関しては、タン白質の場合は比較的研究が進んでおり、乾燥タン白質 1g 当り 0.2~0.6g の水和がある⁽³⁾といわれているが、デンプンについてはほとんど測定例をみない。

溶媒和の測定法としては、溶媒蒸気の吸着をはかる方法、溶媒と非溶媒の混合物から溶媒の吸着をはかる方法、膨潤、溶解、希釈熱などによる熱化学的方法、自由エネルギーなどの熱力学的方法などがあり、その他誘電率から求める方法も用いられる。これらのうち、高分子物質を対象として最も多く用いられる方法は吸着による方法であるが、これらは多く固体による吸着の場合に用いられる方法であり、希薄溶液の場合には測定は必ずしも容易であるとはいえない。またタン白質などの場合、低分子物質との相互作用をはかる方法として平衡透析法⁽⁴⁾が用いられ、塩類、染料などの相互作用の研究に用いられているが、この方法は老化の問題、膜の問題のためにデンプンには適用しがたい。したがって、デンプン溶液の選択的吸着をしらべるための適当な方法が必要となる。そこでまず、この現象を迅速かつ直接的にしらべ

る方法を考案し、デンプンの吸着について定性的な知見を求め、さらに定量的な結果を得るために超遠心法によってデンプン-DMSO系、デンプン-水系の吸着、すなわち溶媒和を測定した結果について報告する。

2. 定性的方法

高分子物の拡散係数は一般に $10^{-7} \text{cm}^2/\text{sec}$ の桁の値をもつ⁽⁵⁾に対し、低分子物の拡散係数は一般に $10^{-6} \text{cm}^2/\text{sec}$ の桁の値⁽⁶⁾であって、低分子物のほうが数十倍ないし百倍程度速く拡散する。したがって高分子-低分子-溶媒系と、低分子-溶媒系の界面をつくと、低分子だけがこの界面を通して拡散してゆくので、両系の低分子に濃度差があれば拡散が起こる。この方法はその性質上、定量化することは困難であるが、実験が迅速であり、わずかな濃度差を直接的に観察できる点に特徴がある。

2-1. 測定法

シュリーレン光学系を用いた場合を第1図に示す。溶液系(高分子-非溶媒-溶媒の3成分系)と、混合溶媒系(非溶媒-溶媒の2成分系)とを接触させて界面をつくと、屈折率 n の変化は細実線のとおりである。溶液側の屈折率は混合溶媒の屈折率 n_0 と、高分子による屈折率

増加分 Δn との和である。もし高分子が溶媒を吸着すれば自由な溶媒の量が減少し、溶媒および非溶媒の屈折率を n_s, n_n としたとき、 $n_s > n_n$ であれば、残った混合溶媒の屈折率 n'_0 は n_0 よりも小さくなる。したがって、2成分系と3成分系について混合溶媒のみに着目すれば濃度差が生ずることになり、前者から後者への拡散が起こり、その結果、屈折率の変化は太い点線のようになり、全体としての屈折率の変化は太い実線のようになり、シュリーレン図形は結局下図のようになり、界面の近くに凹みを生ずることになる。この凹みは溶媒と非溶媒の屈折率の差が大きく、かつ吸着量が多いほど大きくなるから、シュリーレン図形をみるだけで、ある程度吸着の大きさを知ることができる特徴がある。

2-2. 実験方法

デンプン試料としてリントナーの可溶性デンプンを用い、試料1gに溶媒混合液100mlを加え、封管内にて適当な温度に加熱かくはんして溶解させる。また混合液だけを全く同じ条件で処理し、両液を用いてSPINCO-H型拡散装置を使用して11mlセル中で、通常の拡散測定と同じ操作で鋭い界面をつくり、界面形成後、数分以内にシュリーレン図形を撮影する。

3. 実験結果

以上の方法で測定した結果を第2図に示す。デンプンの良溶媒であるDMSOと、非溶媒であるジオキサンの混合液を用いると、(A)に示すような結果が得られ、DMSOが選択的に吸着されたことを示す典型的な図形を与える。この場合はDMSOの屈折率のほうがジオキサンの屈折率よりも大きい、もし非溶媒の屈折率のほうが大きいとシュリーレン図形は(B)のようになり、界面の近くが凸になる。この場合、中央部の凹みはデンプンの界面を示している。以上のように、本方法は吸着状態を直視できることが大きな特徴である。

さらに、デンプンの良溶媒であるDMSOと貧溶媒である水との混合液について測定すると、(C)のようにDMSOのほうが多い場合(DMSO 90 vol %)にはDMSOを、水のほうが多い場合(水 90 vol %)は水をデンプンが吸着することが示される。

この方法は溶媒と非溶媒の組合わせだけでなく、一般に低分子物の高分子物への吸着にも利用できる。

デンプンの水溶液は共存する塩類によって老化の程度が異なり、離液系列の順に老化を起こしやすいことが知

第1図 選択的吸着を示す図形の説明図

上段: 屈折率分布図

下段: 撮影されるシュリーレン図形

第 2 図 デンプンによる混合溶媒からの選択的吸着
可溶性デンプン 1% 溶液 * 界面形成後の時間。以下すべて同じ。

第 3 図 離液系列と吸着の関係：陰イオンの比較
可溶性デンプン 1% 溶液

第 4 図 離液系列と吸着との関係：陽イオンの比較

可溶性デンプン 1% 溶液

られている⁽⁷⁾が、それについて本方法を適用してしらべた。その結果、陰イオンについては離液系列の小さいものほどデンプンに吸着されることが明らかにされた。第 3 図はその数例を示しており、 SCN^- が最もよく吸着され、 I^- がそれにつぎ、 NO_3^- はほとんど吸着されていない。また陽イオンの場合は第 4 図に示すように、 Ba^{2+} を除いてはほとんど吸着されないことが認められた。以上の事実は、各種塩類溶液中で NH_4SCN がデンプンを最もよく溶解し、また有機溶媒中では DMSO がデンプンの良溶媒であることを考え合わせると興味あることである。

4. 定量的方法

前記の定性的方法によって、デンプンが DMSO を選択的に吸着することが明らかにされたが、さらにその量的関係を求めるため Svedberg ら⁽⁸⁾の提案した方法を取り上げた。この方法は前と同様に、混合溶媒に高分子物を溶解し、遠心力場によって沈降させる際、同伴して沈降した溶媒の量を沈降図形から計算する方法である。この方法により Svedberg ら⁽⁸⁾はニトロセルロースの溶媒和を求めているが、その後ほとんど応用例を見ず、またデンプンへの適用もないが、超遠心法の一応用例として

興味ある方法である。

4-1. 測定法

たとえば、DMSO とジオキサン⁽⁹⁾の混合溶媒にアミロペクチンを溶かし沈降を行なうと、上澄液ははじめの組成より、アミロペクチンに吸着し、同伴して沈降した分だけ DMSO が減って、その分だけ屈折率が小さくなる。上澄液の屈折率を n_0' とし、沈降前のアミロペクチン溶液の屈折率を n とすれば、

$$n - n_0' = \Delta n'$$

$\Delta n'$ は沈降図形から計算できる。したがって、 n の値がわかれば n_0' は求められる。 n の値は実測できるが正確に測定することは困難で、むしろ誤差が大きい⁽⁸⁾ので、すべて計算によって求める。

本方法においては、i) 混合溶媒の屈折率は各成分のモル比にのみ関係する。ii) 非溶媒は高分子物質に吸着されない。iii) 混合溶媒中の高分子物による屈折率増加分 Δn は高分子物質の濃度⁽¹⁰⁾にのみ関係する、ということ仮定する。これらの仮定は多少問題はあるが、近似的には成立すると考えられている⁽⁸⁾。

上の仮定に従って混合溶媒の屈折率 n_0 は

$$n_0 = \frac{m_s n_s + m_n n_n}{100}$$

から計算できる。 m_s , m_n は溶媒および非溶媒のモル % である。また dn/dc を高分子物の屈折率の濃度増分とし, c を混合溶媒 100 g 当りの溶質の g 数で表わした濃度とすると,

$$n = n_0 + \Delta n = n_0 + (dn/dc)c$$

したがって Δm をはじめの混合溶媒 100 モル当り高分子物と同伴して沈降した溶媒のモル数とすると次式

$$\Delta m = m_s - m_n \frac{n_n - n_0'}{n_0' - n_s}$$

から Δm が求まる。この Δm を混合溶媒 100 モル中における高分子物の単量体のモル数で表わした濃度 C で除すれば, 単量体 1 モル当り, すなわちグルコース残基 1 個当りに溶媒和した溶媒分子のモル数 (溶媒和数: S で示す) が求められる。

4-2. 実験方法

DMSO は特級試薬を酸化カルシウム上にて数時間還流し, ついで真空蒸溜して中間の溜分を取り, デシケーター中に保存して使用した。ジオキサンは特級品を金属ナトリウムの存在下で還流し, 真空中で蒸溜して同様に保存した。DMSO 2 容, ジオキサン 1 容の混合液を調製し, それにジャガイモデンプンから常法により分離精製したアミロースまたはアミロペクチンを精秤して加え, 封管中で溶解して試料溶液とし, また別に比重を測定した。沈降は SPINCO-E 型超遠心機により通常のセルを用いて行ない, 適当な回転数としてピークが完全にメニスカスを離れるのをまって沈降図形を撮影し, 万能投影機によりピークを 20 ないし 30 分割して Z_i , すなわち各 x_i (回転中心からの距離) におけるピークの高さを読んだ。アミロースまたはアミロペクチンの dn/dc は次のようにして求めた。まず合成界面セルを用いて濃度既知のショ糖溶液の沈降図形を撮影し, 上と同様にして図形を読み, 次式に従って計算した。

$$\Delta n = k \tan \theta \sum Z_i \Delta x$$

上式において k は装置定数⁽⁹⁾, θ は bar の角度である。一連の実験中 θ を一定にしておけば $k \tan \theta$ が定数となるので, 文献値の Δn の値⁽¹⁰⁾ から $k \tan \theta$ を求め, さらに濃度既知の試料の DMSO 溶液を合成界面セルによって同様に処理し, 試料の Δn を求めた。その結果をアミロペクチンについて第 5 図に示す。傾斜から dn/dc を計算して 7.504×10^{-4} とした。同様に測定したアミロースの dn/dc はアミロペクチンよりも小さく, 6.532×10^{-4} であって Foster ら⁽¹¹⁾ の値に近い。またアミロペ

第 5 図 合成界面セルによるアミロペクチン-DMSO 系の dn/dc の測定

クチン水溶液の dn/dc は 1.289×10^{-3} であった。この値は多少小さいように思われるが, 同一試料を用いて同一の条件で溶媒和を計算する関係上, そのまま採用した。これらの dn/dc の値から式により n を求め, $\Delta n'$ は前記の沈降図形より次式

$$\Delta n' = k \tan \theta \frac{\Delta x}{x_m^2} \sum_{x_m}^{x_p} x_i^2 Z_i$$

により計算して n_0' を求めた。

アミロペクチン-水系の場合, 非溶媒として用いたジメチルホルムアミドは特級試薬を真空蒸溜して用い, 水 2 容に対し 1 容の割合で混合した。その他の測定は上記と同一に行なった。

5. 実験結果および考察

以上のようにして計算した結果を第 1 表に示す。表によれば DMSO-ジオキサン系におけるアミロペクチンの溶媒和は, グルコース残基 1 個当り DMSO 3.0 個という結果が得られる。濃度が小さくなると S の値は幾分小さくなるが, 一応実験誤差と考えて平均値をとった。これに対しアミロースの場合は平均値 4.1 という値が得られる。これはアミロペクチンが枝分れ高分子であるのに対し, アミロースは線状高分子であるので, アミロペクチンのほうがより緊密な状態で存在することによる差であると考えられる。

また, この溶媒和数の値はグルコース残基の OH 基の数とほぼ一致するので, デンプンはその OH 基によって DMSO と結合しており, これがデンプンが DMSO に溶

第1表 超遠心法による溶媒和の測定結果

溶質	アミロペクチン					アミロース			アミロペクチン		
溶媒	ジメチルスルホキシド 2 vol								水 2 vol		
非溶媒	ジオキサン 1 vol								ジメチルホルムアミド 1 vol		
C*	0.42	0.37	0.33	0.33	0.19	0.37			0.12	0.10	0.09
S**	3.5	3.1	2.8	2.3	3.2	4.2 3.9			6.7	7.0	3.9
平均S	3.0					4.1			5.9		

* 溶媒-非溶媒混合物 100 モルに対する溶質のモル数 (グルコース残基として)

** グルコース残基 1 個当りの溶媒和した溶媒分子の数: 溶媒和数

解する原因であると考えられる。

さらに、アミロペクチンの水-ジメチルホルムアミド系における水和は、平均値として 5.9 という値が得られ、グルコース残基 1 個当り約 6 個の水分子が水和していることを示している。これは DMSO と水分子の大きさからみれば充分考えられる値であろう。なおアミロースは水-ジメチルホルムアミド系に不溶であるので測定していないが、DMSO の場合から察して、アミロペクチンとはほぼ同様な水和をしているとして差つかえないであろう。

デンプンに対する水または DMSO の溶媒和については溶液中における測定例がないが、デンプン粒による吸湿⁽¹²⁾については多くの研究がある。それによれば、8~11% の水はデンプンと強固に結合し、これはデンプン 1 水和物、 $n(C_6H_{10}O_5 \cdot H_2O)$ に相当して構造水と考えられ、また飽和水蒸気中では 4~5 水和物の形をとっている。またデンプンのアルファ化、老化などには 30% (ほぼ 4 水和物に相当) 以上の水が必要である⁽¹³⁾ ことからすれば、デンプン分子が溶液中において、互いに束縛されずに自由な挙動をとるためには、デンプン中の OH 基 1 個当り 1 分子以上の水の存在が必要であると考えられ、上記の結果はほぼ妥当であると思われる。

またデンプンの溶媒という見地からみれば、以上のようにデンプンの溶媒として最も優れている DMSO と NH_4SCN 水溶液が、デンプン分子に選択的に吸着されることが示された。 NH_4SCN 水溶液によるデンプンの溶解、および陰イオンの吸着と離液系列の関係については既報⁽²⁾において考察したように、デンプン分子とイオンとの吸着によると考えられる。一方 DMSO は次の共鳴構造をとる^(14,15)とされている。

水と DMSO は強い相互作用を有し、 $DMSO \cdot 2H_2O$ の形の水和物をつくる傾向^(16,17)を示している。たとえば

DMSO-水系のヒドロキシエチルセルロースに対する分散力は、1対2のモル比に相当する 66 vol % の DMSO の点で最低を示すことが知られており⁽¹⁷⁾、これより水が多いと水が溶媒となり、DMSO が多いとこれが溶媒となると考えられている。前記の実験において、DMSO が多

いとデンプンが DMSO を吸着し、水が多いと DMSO が吸着されずにむしろ水のほうが吸着されることは上と同様に説明されるであろう。すなわち DMSO が多いと、水和していない DMSO がデンプンの OH 基との間の強い水素結合を介してデンプンに吸着され、

の形の錯体をつくってデンプンを溶解すると考えられ⁽¹⁸⁾、このとき、前述のようにグルコース残基の 3 個の OH 基にすべて結合するものと考えられる。また水の量が増加したとき、第 6 図のように約 80 vol % の DMSO の点で偏比容が変化するが、これは DMSO 対水のモル比として 1 対 1 に相当し、この点でデンプンの溶解状態が変化すると思われる。この場合、

の形の錯体⁽¹⁸⁾が生ずると考えられ、さらに水が増加するとともに $DMSO \cdot 2H_2O$ の錯体が生じ、漸次この錯体

第6図 DMSO-水混合溶媒中におけるアミロース、アミロペクチンの偏比容の変化

* 文献(2)に従って求めた計算値
x アミロース o アミロペクチン

が増加して DMSO とデンプンの相互作用が減少し、水溶液の状態に連続的に継続してゆくと考えられる。第 6 図においてもその傾向が認められ、またアミロースの極限粘度-分子量関係式の冪数の変化にも同様な傾向⁽¹⁸⁾があり、さらに最近、アミロースその他の多糖類について DMSO-2 H₂O の点で旋光度の不連続点が存在する⁽¹⁹⁾ことが報告されていることも、この解釈を支持するものであろうと考えられる。

6. 要 約

デンプンの溶媒である DMSO および NH₄SCN 水溶液とデンプンの親和性をみるため、デンプン溶液の選択的吸着および溶媒和をしらべた。

溶液中における溶媒和を測定する従来の方法は、定性的知見を得るには間接的で煩雑すぎる欠点があるので、吸着を直接的に迅速かつ容易にしらべる方法を考案した。すなわち、溶媒-非溶媒-高分子系からなる溶液と、溶媒-非溶媒系からなる混合溶媒とが界面をつくったとき、吸着によって両方の混合溶媒系に濃度差が生ずれば拡散が起こり、シュリーレン図形で高分子の界面の周囲の凹みまたは突起として観察することができる。この方法をデンプン-DMSO-水またはジオキサン系に適用したところ、DMSO はデンプンに選択的に吸着することが示され、デンプン-NH₄SCN-水系でも同様であった。さらにデンプンの他の塩類水溶液について検討したところ、陰イオンの被吸着性は離液系列に対応することが見出された。

ついで Sitohla-Svedberg の方法に従い、超遠心法によりアミロペクチンと DMSO-ジオキサン系、水-ジメチルホルムアミド系について溶媒和を測定した結果、アミロペクチンの溶媒和はグルコース残基 1 個当り DMSO 3 個という結果が得られ、DMSO の吸着は OH 基に対し 1 対 1 であろうと考えられ、また水和量は約 6 個と計算

され、DMSO の吸着量のほぼ 2 倍である結果が得られた。

なお本報告の要旨は昭和 42 年 10 月、日本化学会中国四国大会で発表した。

- (1) 富田 繁, 寺島一生: 農化, **42**, 513 (1968).
- (2) 富田 繁, 寺島一生, 農化, **43**, 631 (1969).
- (3) 東 健一: 蛋白化学, 4 巻, 共立出版, 1956, p. 127.
- (4) I. M. Klotz, 今堀和友訳: 蛋白化学, 4 巻, 共立出版, 1956, p. 15.
- (5) H. A. Ende: "Polymer Handbook," ed. by J. Brandrup, E. H. Immergut, Vol. IV, Interscience Publishers, 1966, p. 73.
- (6) たとえば, 日本化学会編: 化学便覧, 5 章, 丸善, 1958.
- (7) M. K. S. Morsi and C. Sterling: *J. Polymer Sci.*, **A 1**, 3547 (1963).
- (8) H. Sitohla and T. Svedberg: *Acta. Chem. Scand.*, **2**, 474 (1948).
- (9) Beckman Instruments Inc.: "Model E Analytical Ultracentrifuge," Instruction Manual (1964).
- (10) B. A. Brice and M. Halwer: *J. Opt. Soc. Amer.*, **41**, 1033 (1951).
- (11) W. W. Everett and J. F. Foster: *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 3459 (1959).
- (12) 例えは, H. W. Leach: "Starch, Chemistry and Technology," Vol. I, Chap. 12, Academic Press, 1965, p. 289.
- (13) 二国二郎編: デンプンハンドブック, 第 4 編, 朝倉書店, 1961, p. 601, 634.
- (14) W. W. Epstein and F. W. Sweat: *Chem. Rev.*, **67**, 243 (1967).
- (15) S. R. Erlander and R. Tobin: *Makromol. Chem.*, **111**, 194 (1968).
- (16) J. M. G. Cowie and P. M. Toporowski: *Can. J. Chem.*, **39**, 2240 (1961).
- (17) F. Friedberg, W. Brown, D. Henley and J. Öhman: *Makromol. Chem.*, **66**, 168 (1963).
- (18) J. M. G. Cowie: *ibid.*, **59**, 189 (1963).
- (19) F. R. Dintzis and R. Tobin: *Biopolymers*, **7**, 581 (1969).