

フーリエ変換型発光分光分析装置によるポリアミドの熱ルミネッセンススペクトルとメイラード反応

(農工大院 BASE¹、(株)日本アプライドテクノロジー²) ○山田太志¹、唐木沢威人¹、
関根正彦¹、石井浩²、佐藤親弘²、中田宗隆¹

【序】我々は以前、必須アミノ酸の一つであるリシンが 453 K の酸素中で 600 nm 付近に微弱発光を示すことを見出した[1]。また、リシンの多量体である ϵ -ポリリシンについて同様の実験を行い、側鎖のアミノ基だけではなく主鎖のアミド結合も酸素と相互作用して発光することを見出した[2]。本研究では、単量体では発光しなかったグリシンやアラニンのポリアミド(図 1)の発光を観測し、 ϵ -ポリリシンの結果と比較することによって、ポリアミドの熱発光機構を解明した。また、 ϵ -ポリリシンを還元糖と一緒に加熱すると、メイラード反応を起こすことが知られている。そこで、 ϵ -ポリリシンと様々な還元糖との混合物の熱発光スペクトルを測定し、メイラード反応が熱発光スペクトルに及ぼす影響とその原因を検討した。

【実験】ポリグリシンおよびポリアラニンは Sigma Aldrich より購入した。グルコース、マルトース、デキストリンは(株)和光より購入した。また、 ϵ -ポリリシンと還元糖の混合物(重量比 1:1)は、 ϵ -ポリリシン水溶液(JNC(株)より提供)に還元糖を溶かした後に、水を除去することによって得た。熱発光スペクトルは固体試料(約 1 g)を 20 ϕ のアルミニウム製の皿に入れて、室温から 453 K に温度を徐々に上げながら、フーリエ変換型発光分光分析装置(日本アプライドテクノロジー社、FT-CL-8310)によって、酸素中または窒素中で測定した。

【結果と考察】グリシンやアラニンは側鎖にフリーのアミノ基を持たないために発光しないことが確認されている[1]。そこで、これらのアミノ酸の多量体であるポリグリシンとポリアラニンの発光スペクトルの測定を行った。二つのポリアミドは酸素中で発光し、開始温度が若干異なったが、ともに 600 nm 付近の発光を示すことがわかった(図 2)。したがって、側鎖にフリーのアミノ基がなくても、主鎖にアミド結合あれば発光すると考えられる。 ϵ -ポリリシンやナイロン-6 などのポリアミドでも熱発光が観測されているが

[2]、最大発光の波長は 550 nm 付近であり、ポリグリシンとポリアラニンの波長 600 nm 付近とは異なっていた。この違いは主鎖のアミド結合間の距離の違いによるものと思われる。すなわち、 ϵ -ポリリシンとナイロン-6 はアミド結合間の炭素数が 5 個、ポリグリシンとポリアラニンでは 1 個であり、立体構造の違いから酸素との相互作用が異なるためであると考えられる。

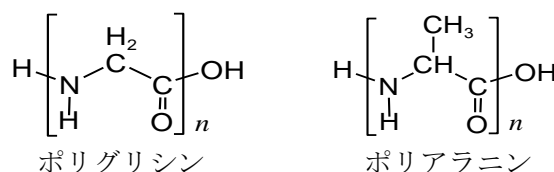


図 1 ポリグリシンとポリアラニンの構造式

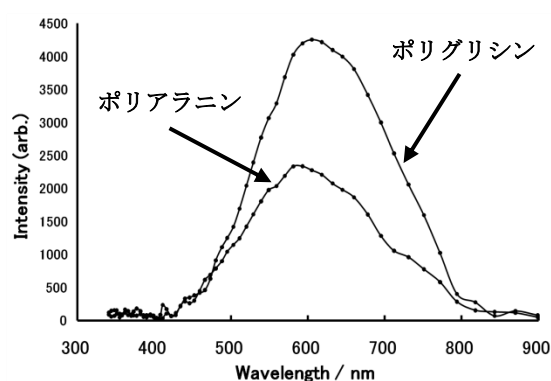
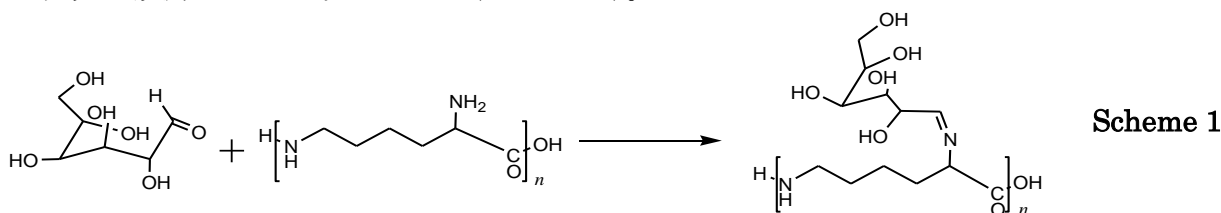


図 2 ポリアラニンおよびポリグリシンの熱発光スペクトル

次に、メイラード反応が ϵ -ポリリシンの発光スペクトルにどのような影響を及ぼすかについて調べた。 ϵ -ポリリシンとグルコースとの混合物は酸素中で 428 K 付近で発光を始め、これまでに調べた化合物と同様に、温度上昇とともに強度が増加することがわかった (図 3)。この間、波長は徐々に長波長側へシフトし、最終的に 740 nm 付近に到達した。強度は ϵ -ポリリシン単独の場合に比べて 1/30 程度と弱かった。また、453 K に温度を一定に保っても、強度は減少しなかった。そこで、加熱の前後で混合物の赤外吸収スペクトルを測定すると、スペクトルは大きく変化していることがわかった。したがって、波長シフトの原因は、加熱によってメイラード反応が起きたためであると考えられる。すなわち、 ϵ -ポリリシンのフリーのアミノ基と還元糖のアルデヒド基が Schiff 塩基を形成し、最終糖化生成物 (AGEs) を生成し、 ϵ -ポリリシンの代わりに AGEs の発光が観測されたと考えられる (Scheme 1)。



次に、還元糖をグルコース (単糖類) からマルトース (二糖類) に変えて発光スペクトルを測定すると、グルコースと同様の温度変化が観測された (図 4)。しかし、発光の開始温度はグルコースとの混合物よりも低く 418 K であり、長波長側へのシフト量は少なく 720 nm 付近であった。また、強度はグルコースとの混合物よりも強かった。さらに還元糖をデキストリン (多糖類) に変えて発光スペクトルを測定すると、400 K 付近で、まず ϵ -ポリリシンのアミド結合の関与する発光を 550 nm 付近に観測できた。さらに温度を上げると、波長はしだいに 680 nm にシフトしながら、強度もしだいに増加した。デキストリンとの混合物では、 ϵ -ポリリシンの発光が始まる温度よりも高い温度でメイラード反応が起こって AGEs が生成し、温度上昇とともに AGEs の発光が増加したと考えられる。また、強度はマルトースとの混合物よりもさらに強かった。以上のことから、還元糖の空間的なサイズが大きいほどメイラード反応は高温で起こり、生成する AGEs の発光は短波長にシフトすることがわかった。また、還元糖の空間的なサイズが大きいほど AGEs の発光強度が大きくなることがわかった。今回、熱発光スペクトルの測定によって、メイラード反応の進行を観測できることがわかった。

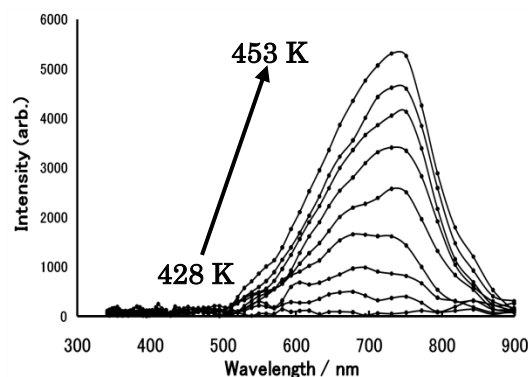


図 3 ϵ -ポリリシンとグルコース混合物の熱発光スペクトル

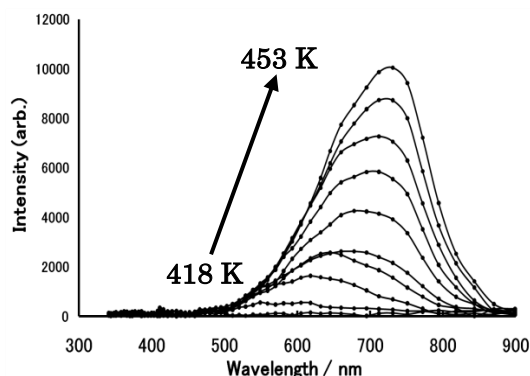


図 4 ϵ -ポリリシンとマルトース混合物の熱発光スペクトル

[1] H. Ishii et al., *Chem. Phys. Lett.*, **496**, 330-334 (2010).

[2] 山田太志ら, 本討論会要旨, 1B07.