

ラマン分光法および密度汎関数法による アルギン酸カルシウムの立体構造研究

(神戸大院自・神戸大農) ○田中丈幸・入江麻衣・土橋慶輔・大野隆・幡山文一

【序論】アルギン酸は褐藻類の細胞壁粘質多糖分子であり、 β -1,4 結合の D-マンヌロン酸と α -1,4 結合の L-グルロン酸から構成されている(図 1)。その粘性を利用して食品添加剤、培

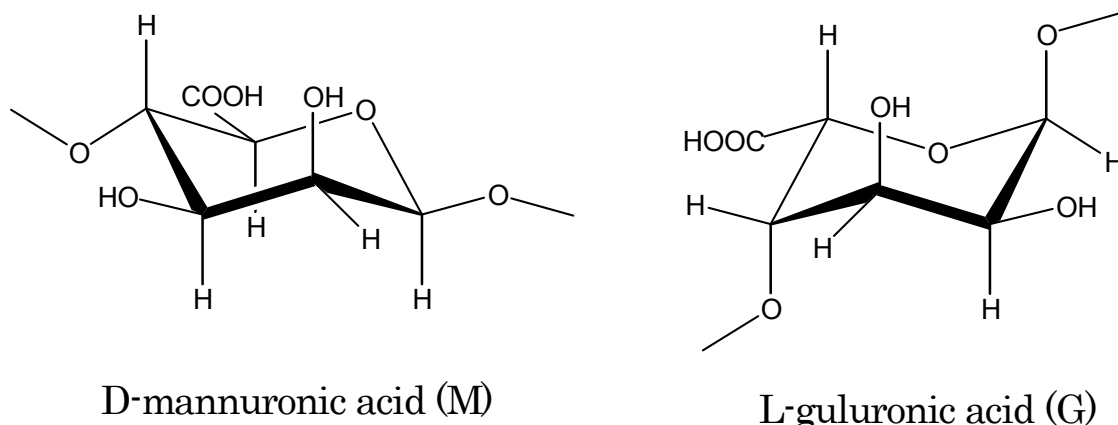


図 1 β D-マンヌロン酸と α L-グルロン酸

養基、乳化剤などに利用されており、繊維として手術糸にも用いられている。カルボキシル基を有するアルギン酸は 1 価の金属イオンと結合すると水溶性塩を、2 価以上の金属イオンと結合するとゲル状の不溶性塩を形成する。このゲル化の原因は、アルギン酸と金属イオンがエッグボックス構造を形成するためであると考えられている。アルギン酸の部分構造を D-マンヌロン酸(M)からなる M ブロック、L-グルロン酸(G)からなる G ブロック、M と G がランダムに結合した MG ブロックの 3 種のブロックに分けると、エッグボックス構造では G ブロックが多いと報告されている。本研究ではアルギン酸カルシウムのラマンスペクトルを測定し、アルギン酸とカルシウムの相互作用について研究した。また、密度汎関数法によってエッグボックス構造モデルと実測のラマンバンドの関係を考察した。

【方法】アルギン酸はナカライテスク株式会社から購入し、塩化カルシウム二水和物は和光純薬工業株式会社から購入した。アルギン酸を酸性条件下で水に溶かし、塩化カルシウム二水和物を加えて沈殿させた。pH を調整した水溶液に沈殿物を加えて懸濁させ、その懸濁液を十分に攪拌した後、再度沈殿物を採取し、ラマン測定用試料とした。ラマン散乱測定には、Kaiser Optical Systems 社製の Holo Probe 532 を用い、密度汎関数計算には GAUSSIAN98 を使用した。密度汎関数に B3LYP、基底関数に 6-31G(d)を用いて構造最適

化を行い、得られた振動数とラマン強度から、半値幅 7cm^{-1} のローレンツ波形を仮定してラマンスペクトルのシミュレーションを行った。

【結果・考察】pHを2から5まで変化させた場合にアルギン酸カルシウムのラマンスペクトルの変化を図2に示す。スペクトルは、 880 および 950cm^{-1} のバンド強度が一定になるように規格化した。図2の(a)(b)および(d)(e)(f)はそれぞれスペクトルが一致し、(b)と(d)の間でスペクトル変化が見られた。図2の(a)(b)はアルギン酸のラマンスペクトルと一致しているので、(d)(e)(f)ではカルシウム塩の状態にあると考えられ、(c)ではアルギン酸カルシウムから弱く結合していたカルシウムが脱離した状態にあることが推察される。さらに、pHが2.5から3.5までの範囲を0.2間隔で変化させてラマンスペクトルを測定し、ラマンバンドの変化を調べた。その結果、アルギン酸とカルシウムの強い相互作用と関係のあるラマンバンドを特定することができた。このラマンバンドとア

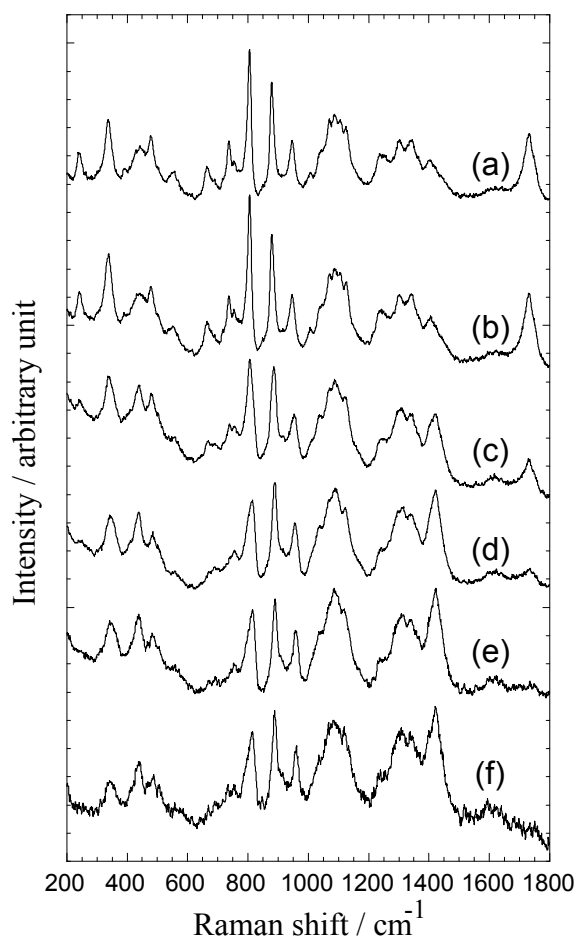


図2 pHが(a) 2, (b) 2.5, (c) 3, (d) 3.5, (e) 4, (f) 5の水溶液から調製したアルギン酸カルシウムのラマンスペクトル

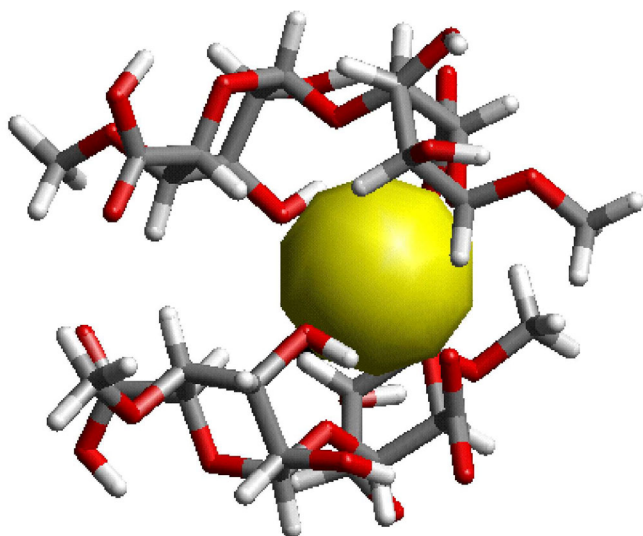


図3 エッグボックス構造モデル

ルギン酸カルシウムの立体構造の関係を調べるために、エッグボックス構造およびそのカルシウム塩モデル(図3)の立体構造を密度汎関数計算によって最適化し、ラマンスペクトルをシミュレーションした。計算と実測のラマンスペクトルを比較して、エッグボックス構造にカルシウムが吸着した際の構造変化について考察した。