

Title	Surface Chemistry of Polyamide Series
Author(s)	Yamashita, Takuya
Citation	大阪大学, 1964, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/36">https://hdl.handle.net/11094/36</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏名・(本籍)	山下卓哉
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 5 7 6 号
学位授与の日付	昭和 39 年 6 月 15 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当
学位論文題目	<b>ポリアミド系高分子の界面化学的研究</b>
	(主査) (副査)
論文審査委員	教授 伊勢村寿三 教授 広田 鋼蔵 教授 角戸 正夫

### 論文内容の要旨

#### I ポリ- $\alpha$ -アミノ酸の単分子膜に対する水素結合の影響

ポリ- $\alpha$ -アミノ酸の単分子膜に対する水素結合の影響を、気/水および油/水界面において、ポリアラニン、ポリザルコシン、コポリ-1:1-(グリシン, ザルコシン), コポリ-1:1-(DL-アラニン, ザルコシン), およびポリ- $\alpha$ -アミノイソ酪酸について研究した。

ポリ-L-アラニン, およびポリ-DL-アラニンは、共に蒸溜水上で凝縮型の膜を与え、ポリ-DL-アラニンについては、表面粘度は、表面圧の低い、最密充填面積より大きい面積で検出された。

これらの事実はポリアラニンのペプチド結合間に強い相互作用が存在していることを示唆している。ポリ-L-アラニン, ポリ-DL-アラニンは共に $\beta$ -ケラチン型の構造をとって広がっているものと思われる。ポリ-DL-アラニンを濃硫酸上に広げた場合には、膜は拡張するが、これはペプチド結合間の水素結合が酸のために切断されたことにもとづくものであろう。

ポリ- $\alpha$ -アミノイソ酪酸については、水素結合形成に対する立体障害が認められた。このポリペプチドは蒸溜水上で、拡張型の膜を与え、その表面粘度は、表面圧のかなり高い非常に小さい面積で検出された。

コポリ-1:1-(DL-アラニン, ザルコシン)の膜は、3M塩化カリウム水溶液上で拡張型であり、表面粘度は検出されないが、これはザルコシン残基が存在するために、分子間の水素結合が減少したことによると考えられる。

ポリ-DL-アラニンとポリザルコシンは同一の側鎖を有するにもかかわらず、油/水界面においては、両者の間に著しい差異が存在する。ポリ-DL-アラニンは、油/水界面においてもかなり凝縮しているが、これに対しポリザルコシンは拡張型の膜を与える。この両者の差異は、水素結合が分子間に存在するか、しないかによることは明らかである。ポリザルコシンと同様に、コポリ-1:1-(グリシン, ザルコシン), およびコポリ-1:1-(DL-アラニン, ザルコシン)についても、油/水界面におい

て、拡張型の膜が得られた。

## II. ポリロイシンの単分子膜に対するザルコシン残基の影響

ポリ- $\alpha$ -アミノ酸の単分子類に対する水素結合の影響を、気/水および油/水界面において、ポリ-L-ロイシン、ポリ-DL-ロイシン、コポリ-3:1, 1:1-, および 1:3-(L-ロイシン, ザルコシン) について研究した。

ポリ-L-ロイシン, およびポリ-DL-ロイシンは蒸溜水上で, 凝縮膜を与え, ポリ-L-ロイシンの表面粘度は, その最密充填面積よりも大きな面積で検出された。これらの事実は, ポリロイシンの分子間に強い相互作用が存在することを示している。ポリ-L-ロイシン, ポリ-DL-ロイシンは  $\beta$ -ケラチン型の構造をとって広がっているものと思われる。

これに対し, 蒸溜水上で, コポリ-3:1-(L-ロイシン, ザルコシン), コポリ-1:1-(L-ロイシン, ザルコシン) は拡張膜を与え, その表面粘度は, 非常に小さい面積で検出され, 後者の方が前者よりも小であった。油/水界面では, 膜の圧縮率は, ポリ-L-ロイシンが最も小さく, ザルコシン含量の増加と共に増加し, ポリザルコシンが最も大きいことが認められた。これらの事実から, ポリ- $\alpha$ -アミノ酸の性質はそのペプチド結合間の水素結合の影響を大きく受けることが明らかとなった。

## III. 合成蛋白質類似物質の界面化学的研究。ポリチロシンおよびその関連重合体

蛋白質におけるチロシン残基の役割を明らかにするために, ポリ-L-チロシン および ポリ-DL-チロシンの, 気/水および油/水界面における単分子膜について界面化学的研究を行なった。尚, 比較のために, ポリ-O-ベンジル-DL-チロシンおよびポリ-DL-フェニルアラニンについても研究した。

ポリ-L-チロシンおよびポリ-DL-チロシンは気/水界面において, ピリジンとイソピロピルアルコールの 1:1 混合溶媒から展開すると, 側鎖の水酸基が解離していない状態では, 他のポリペプチドと比較して, 非常に小さい面積および表面能率を示す。この場合には, ポリ-L-チロシン, ポリ-DL-チロシンは, 単分子膜としてではなく, フェノール性水酸基と主鎖の C=O, 又は N-H 基との間の水素結合のために, まるまった状態で存在しているものと思われる。ポリチロシンの膜はアルカリ性水槽水上ではかなり拡張するが, これは側鎖のフェノール性水酸基が解離するためであろう。

油/水界面では側鎖の間のファン・デル・ワールス力が弱くなるために膜はかなり拡張した。界面能率は水相が酸性の場合とアルカリ性の場合とでは符号が異なり, 側鎖は酸性では油相に, アルカリ性では水相にあるものと思われる。

気/水界面で, ポリ-L-チロシンを強力な水素結合切断剤であるジクロロ酢酸溶液から蒸溜水上に展開すると, ポリ-DL-フェニルアラニンに非常に良く似た構造をとって広がっていることが確かめられた。

ポリ-O-ベンジル-DL-チロシンは蒸溜水上で, ポリ-DL-フェニルアラニンよりも幾分凝縮している。これに反し, 油/水界面では, ポリ-L-チロシン, ポリ-DL-フェニルアラニンよりも大きい面積を占めるが, これらはいずれもこのポリペプチドの非常に大きい側鎖のためであろう。

#### Ⅳ. ポリペプチドの単分子膜に対するチロシン残基の影響

ポリ-DL-フェニルアラニン(Ⅰ), ポリ-L-チロシン(Ⅱ), コポリ-1:1-(チロシン, L-フェニルアラニン(Ⅲ)), コポリ-1:1:2-(L-チロシン, O-ベンジル-L-チロシン, L-フェニルアラニン(Ⅳ)), およびコポリ-1:1-(L-チロシン, グリシン(Ⅴ))の気/水, 油/水両界面における単分子膜について, ポリペプチドの単分子膜に対するチロシン残基の影響を研究した。

(Ⅰ)の表面能率は, アルカリ性水槽水上で50~60mD酸性水槽水上におけるよりも減少したが, これはおそらくペプチド結合のケト-エノール転移にもとづくものであろう。(Ⅱ)の表面能率の減少は100mDであるが, これは側鎖の解離およびペプチド結合のエノール化によるものと考えられる。

気/水界面において, (Ⅱ), (Ⅲ), (Ⅳ), (Ⅴ)の表面圧-面積曲線に対するチロシン残基の解離の影響はあまり著しくはないが, おそらくペプチド結合のエノール化と, 側鎖間のファン・デル・ワールス力のためであろう。(Ⅰ), (Ⅱ), (Ⅲ), (Ⅳ)は $\beta$ -ケラチン型の構造をとって広がっていることが見いだされた。

\*(Ⅴ)は(Ⅰ), (Ⅱ), (Ⅲ), (Ⅳ)の膜よりも, 一残基当たりかなり小さい面積を占めるが, これは側鎖を欠くグリシン残基の存在によるペプチド結合間の非常に強固な水素結合のためであろう。

油/水界面においては, (Ⅰ), (Ⅲ), (Ⅴ)の膜は気/水界面におけるよりもかなり拡張し, 水相水のpHの影響も大であった。これは油のために側鎖間のファン・デル・ワールス力が弱められるためと考えられる。

#### Ⅴ. $\omega$ -アミノカルボン酸から得られたナイロンの気/水界面における単分子膜

$\omega$ -アミノカルボン酸から得られた, 一残基当たり2~11個の $\text{CH}_2$ 基を含むポリアミド, ナイロン3~12の気/水界面における単分子膜について,  $\text{CH}_2$ 基の数と膜の性質との関係について研究した。尚, ナイロン9の油/水界面における単分子膜, およびポリノナメチレン尿素の気/水界面における単分子膜についても研究を行なった。

ナイロン3の膜は, 40%硫酸水溶液上で凝縮型であるが, これはポリグリシンと同様に,  $\text{C}=\text{O}$ 基と $\text{N}-\text{H}$ 基との間の非常に強い水素結合によるものであろう。ナイロン4, 5, 6の40%硫酸水溶液上, およびナイロン6の蒸溜水上における膜は拡張型であるが, これは $\text{CH}_2$ 基の数の増加と共に水素結合の影響は弱まり, これらのナイロンは界面において, 完全にのびた構造をとって広がっているものと思われる。ナイロン7は拡張型ではあるが, ナイロン6に比べると, かなり凝縮している。これは $\text{CH}_2$ 基の数の増加と共に, 炭化水素鎖間のファン・デル・ワールス力が増加するためであろう。

ナイロン8~12, およびポリ尿素の膜は, 蒸溜水上で凝縮型であり, 奇数ナイロンと偶数ナイロンとの間では, 表面圧-面積, 表面能率面積, 表面粘度-面積曲線に著しい差異が見いだされた。表面圧を0に外挿した面積は奇数ナイロンでは1残基当たり,  $23\text{\AA}^2$ であり, 偶数ナイロンでは,  $19\sim 20\text{\AA}^2$ であっていずれも完全に伸び切った構造に対して分子模型から得られる値よりは著しく小さい。ナイロン9の膜は油/水界面においてはかなり拡張することから, これらの物質の膜の凝縮には, 炭化水素鎖間のファン・デル・ワールス力の寄与が非常に大きいことがわかる。これらはおそらく, 極限面積においては, 炭化水素鎖が折りたたまれたような状態で界面に存在しているものと思われる。奇数ナ

イロンの表面能率は偶数ナイロンより幾分高いが、折りたたまれた炭化水素鎖の形状の相異が、C=O, N-H基の配向に影響をおよぼすためであろう。ナイロン8~12の表面粘度は、かなり大きい面積(1残基当り、60~100Å<sup>2</sup>)で増加し始めるがこれはアミド結合間の水素結合の形成によるものと考えられる。

ナイロン6~9を濃硫酸上に広げた場合には、膜の著しい拡張、および表面能率の著しい増加が認められたが、これはアミド結合への水素イオンの附加によるものとして説明された。

#### VI. 含ヒスチジンポリペプチドの単分子膜に対する銅イオンの影響

含ヒスチジンポリペプチドと種々の塩類との相互作用を単分子膜法により気/水界面において研究した。用いた試料は、ポリ-L-ベンジル-L-ヒスチジン、およびコポリ-2:2:2:1(グリシン, O-ベンジル-DL-セリン, β-ベンジル-L-アスパルテート, L-ベンジル-L-ヒスチジン)である。

ポリ-L-ベンジル-L-ヒスチジンの単分子膜に対する影響は、アルカリ塩類と硫酸第二銅とでは著しく異なっていることが見いだされた。アルカリ塩類水溶液上では、膜は蒸溜水上よりも拡張するが、これは側鎖と陰イオン間で塩が形成されるためと思われる。他方、硫酸第二銅水溶液上では膜の拡張は更に著しく、表面粘度の著しい増加が認められた。これは銅イオンと側鎖の間で錯化合物が形成され、その結果、ポリペプチド分子間に網目構造が出来るためと考えられる。共重合物についてはヒスチジン残基の含量が少ないため、銅イオンの影響は認められなかった。

#### VII. ポリ-L-ベンジル-L-ヒスチジンの単分子膜に対する、亜鉛、コバルト、およびカルシウムイオンの影響

ポリ-L-ベンジルヒスチジンと種々の金属イオンとの相互作用を単分子膜法により研究した。

気/水界面において水槽水中に亜鉛イオンが存在する場合には、対照の醋酸-醋酸ソーダ緩衝溶液(pH5.6)上に広げた場合に認められた表面圧-面積曲線の水平部分は消失し、表面粘度の現れる面積が増加したが、前報の銅イオンの場合程著しくはなかった。亜鉛イオンも銅イオンと同様に、ポリ-L-ベンジル-L-ヒスチジンの側鎖と錯化合物を形成し、その結果、ポリペプチド分子間に、網目構造が形成されるものと思われる。尚コバルト、カルシウムイオンもこのポリペプチドと錯化合物を作ることが見いだされた。相互作用の強さは、Cu<sup>++</sup>, Zn<sup>++</sup>, Co<sup>++</sup>の順に減少した。

油/水界面では、側鎖の間のファン・デル・ワールス力が弱められるので、膜は著しく拡張するが、油のために金属イオンが側鎖の活性点に接近しにくくなるので、気/水界面において、強く相互作用する銅イオンを除いて、他の金属イオンの影響は認められなかった。

### 論文の審査結果の要旨

この論文は各種のポリアミド系高分子を気/水または油/水界面に展開して得られる単分子膜についてその表面圧、表面電位、表面粘度を測定し、側鎖の大きさ、主鎖のペプチド間の水素結合、主鎖

におけるメチレン基の数などが膜の性質におよぼす影響について詳細に研究し、なおベンジルヒスチジンの重合体の単分子膜に対する二価金属イオンの影響をしらべ、蛋白質会合における金属イオンの役割を模型的に検討するなどポリアミド系高分子の単分子膜の性質に関して行なわれた広汎な実験的研究で全部で7篇より成っている。

まずアラニンのごとき $\alpha$ -アミノ酸の重合体は凝縮性の膜を与えるがそれと組成を一にするザルコシンとの共重合体は膜のいちじるしい拡張を来たすことを示し、主鎖ペプチド間の水素結合が膜の凝縮に大きな役割を演じていることを明かにし、ロイシンとザルコシンの共重合体においても膜の拡張することから側鎖間の Van der waals 力の増大にかかわらず膜が拡張することはペプチド間の水素結合の役割の大きいことを立証している。

次にチロシンの重合体は一般の合成ポリペプチド膜に比し一層凝縮した膜を与えるが、側鎖のフェノールの OH をベンジル化するか、水素結合の切断溶媒として知られるジクロロ酢酸溶液から展開するとポリフェニルアラニン膜と類似の挙動をとり、側鎖にある OH 基の主鎖のカルボニル又はイミノ基との水素結合生成の影響であることが明らかにされた。

さらに $\beta$ アラニンにはじまる一連の $\omega$ アミノカルボン酸の重合体(ナイロン3~12)およびポリメチレン尿素の単分子膜について主鎖のメチレン基の数と膜の性質との関連を追求した。ナイロン3は凝縮性の膜を与えるがメチレン基の増加と共に拡張し、メチレン基が7個以上に達すると再び膜が凝縮性に転ずること、および奇数ナイロンと偶数ナイロンとの間に膜の性質にいちじるしい差異のあることを見出している。油/水界面におけるナイロン9の拡張はナイロン系高分子の膜で主鎖メチレン基間にかなりの Van der waals 力による凝縮作用のあることを示している。

最後にポリベンジルヒスチジンの膜に対する銅、コバルト、亜鉛などの2価金属イオンの作用をしらべ、銅イオンの作用がもっとも大きくベンジルイミダゾール基とはたらいてポリペプチド間にキレートを生じることを示す一方油/水界面では側鎖の油側侵入で金属イオンの到達が困難で、相互作用の最も大きい銅イオン以外は何等の影響も与えないことを示し、この相互作用のつよさは蛋白質分子の会合の金属イオンによる影響とよく対応していることを明かにした。

以上山下君の研究はポリアミド系高分子について側鎖、主鎖の大きさや構造から膜の拡張、凝縮に対する水素結合の重要性、分子会合におけるイミダゾール基の役割などに関し、定性的にはあるが多くの知見を加え蛋白質化学的にもまた界面化学的にも、その寄与は少なくない。

よってこの論文は学位論文として十分な価値あるものと認める。