



Title	高分子金属錯体の生成と性質に関する研究
Author(s)	白井, 汪芳
Citation	大阪大学, 1974, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/554
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

[49]

氏名・(本籍)	白井汪芳
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 3210 号
学位授与の日付	昭和 49 年 10 月 24 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	高分子金属錯体の生成と性質に関する研究
論文審査委員	(主査) 教授 竹本 喜一 (副査) 教授 笠井 暢民 教授 大平 愛信 教授 園田 昇 教授 阿珂 利男 教授 大河原 六郎 教授 桜井 洸 教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は、高分子金属錯体の生成と性質に関する研究をポリビニルアルコール (PVA) とその誘導体の銅 (Ⅱ) 錯体、および銅タンパクモデルとしての絹フィブリン銅イオン錯体について行なったもので、その内容は緒論と 3 編、16 章からなっている。

緒論は本研究の目的と内容についての概要を述べている。第 1 編では、PVA と銅 (Ⅱ) イオンの反応を均一水溶液中で行ない、錯生成の確認、錯体の構造、および錯生成反応の熱力学的な研究から、高分子錯体生成に対する種々の効果、特にその高分子性について明らかにしている。また、錯体水溶液から形成されたフィルムの結晶性と熱的性質を高分子錯体の特異構造から考察し、さらに、高分子配位子の主鎖の可撓性がいかに影響するかを部分アセタール化した PVA の銅 (Ⅱ) 錯体を用いて明らかにしている。

第 2 編では、フィルム状リガンドと金属錯体溶液間の不均一配位子置換反応とこれによって発現するメカノケミカル現象に着目し、その機構について検討している。まず PVA フィルムの銅 (Ⅱ) アンミン錯体水溶液中での錯生成反応を行ない、配位吸着におよぼす錯体濃度、pH (アンモニア濃度)、高分子構造の影響、および錯体フィルムの構造と性質について明らかにし、さらにフィルム巻層法をこの系に応用して、フィルム内部への銅 (Ⅱ) 錯体生成反応の進入機構を考察している。この反応をメカノケミカル系に応用して、PVA-銅 (Ⅱ) アンミン錯体-EDTA 配位子置換筋を試作し、その機構を述べている。この反応は銅 (Ⅱ) イオンに撰択的であったが、部分リン酸化 PVA-金属イオン-EDTA 配位子交換系では種々の金属についてこの現象が見られたので、金属の種類からその伸縮機作を議論し、本反応がエネルギー変換高分子に適用できることを提案している。

第3編は銅タンパクのモデルとして、第1編、第2編の基礎結果をもとに、より複雑な配位子絹フィブロインと銅(Ⅱ)イオンの反応を行なった結果を詳述している。すなわちこの反応を各 pH で行ない、そのとき生成する錯体の構造変化およびその機構を明らかにし、さらに錯生成に対するフィブロイン中の β 構造の影響を柞蚕フィブロインを用いて検討している。これらの結果をもとにして繊維状フィブロインへ金属錯体を不均一法で形成させ、構造と性質を取り扱っている。

近年、生体内における金属錯体の機能とその応用化学に対する関心が高まりつつあるが、本研究で明らかにされた実験方法や結果がこれらの基礎としても十分意義があることを最後に総括して記述している。

論文の審査結果の要旨

近年、合成高分子化学と生化学との境界領域の研究に対する関心が高まり、とくに生体高分子の高度の機能性をもった新しい合成高分子を、工業化学的レベルで開発することを目的とする研究方向は興味深く、重要なものと考えられる。

本論文は、高分子金属錯体の生成と性質に関する研究を、高分子としてポリビニルアルコール、およびその誘導体を対象として行ない、その銅錯体の合成と機能を銅タンパクモデルとしての絹フィブロイン銅錯体と比較検討したものである。錯体合成に関する系統的研究の結果、錯体の構造や錯体生成に対する高分子効果について詳しい知見が得られたことは、金属を含む酵素モデルの開発研究に大きい寄与をなしたものと考えられる。また、とくにフィルム状の高分子錯体について、メカノケミカル系を開発し、金属の種類をかえてそれら筋肉モデルとしての伸縮機作を考察し、一連のエネルギー変換性の合成高分子が得られたことは興味深い。

以上のように本研究は、ポリビニルアルコールという工業的に重要な材料を用いて、これに高度の反応性と機能性を賦与することによって、生体高分子のもつ触媒活性やエネルギー変換能力などを合成高分子化学の立場から開発する端緒を開いたものであって、学術的にも工学的にも寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。