

氏名	布 浦 弘 ぬの うち ひろし
学位の種類	農 学 博 士
学位記番号	論 農 博 第 6 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 25 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	アミノ酸およびペプチドのクロム錯塩に関するポーラロ グラフィ的研究
論文調査委員	(主 査) 教 授 館 勇 教 授 小野寺幸之進 教 授 川口桂三郎

### 論 文 内 容 の 要 旨

クロムなめしは皮の蛋白であるコラーゲンとクロム錯塩との結合によって、コラーゲンを変性させることであるが、クロム鞣液の製法あるいはマスクング剤として添加される中性塩の種類および濃度によって製品は著しい影響をうける。そして現在のところこの機作に対して十分な解明を与える研究はない。著者はこの点にかんがみ、まずクロム錯塩の性質、クロム錯イオンとコラーゲンの反応、さらに根本的な問題として蛋白構成体であるアミノ酸およびペプチドとクロム錯イオンとの反応をポーラログラフ法によって検討し、あわせて、ニッケルならびにコバルト錯塩とアミノ酸およびペプチドとの反応を研究してクロム錯塩の場合と比較検討した。本論文はその成果を序論ほか6章にわたって論述したものである。

第1章にはクロム錯塩のポーラログラフに関する研究結果が述べられている。

クロム鞣液は重クロム酸塩を還元して錯塩溶液として使用されるが、この溶液には各種のクロム錯塩が存在し、その組成は単一ではない。そこで著者は組成の明らかなクロム錯塩すなわち  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)\text{Cl}_3$ 、 $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl})\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  および  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  の3種のアコクロム錯塩を合成し、これらにつき詳細なポーラログラフ的研究を行なった。

その結果、これら3種の錯塩は水溶液において、それぞれ  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+++}$ 、 $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl})^{++}$  および  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)^+$  に解離し、そのポーラログラフ還元波の半波電位(飽和甘汞電極基準として)は錯塩濃度  $10^{-3}\text{M}$ 、支持電解液  $0.1\text{N}\text{KCl} + 0.005\text{N}\text{HCl} + 0.002\%$  ゼラチン (pH2.9) においてそれぞれ  $-0.91\text{V}$ 、 $-0.89\text{V}$  および  $-0.61\text{V}$  であった。そして、2価および1価の錯イオンは水溶液中では不安定で、時間の経過により、たとえば  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)^+$  は72時間で、 $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl})^{++}$  は6時間で  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+++}$  に変化することを半波電位によって指摘した。このことは錯塩溶液の色の変化によって裏書される。すなわち  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)^+$  の色は緑色であるが、時間の経過によって紫色となり、 $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6)^{+++}$  の色を呈する。著者はこの事実を溶液中において不安定な  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2)^+$  は時間の経過により錯基中の Cl が  $\text{H}_2\text{O}$  に置換され漸次水和されて安定な6アコ錯イオンに変化するものと解した。そしてこの変化の反応速度は

きわめて緩慢であることも指摘した。

つぎにこれらの錯イオンがコラーゲンと反応する場合  $(Cr(H_2O)_4Cl_2)^+$  がコラーゲンと最も多く結合し  $(Cr(H_2O)_6)^{+++}$  が最も少ないことを明らかにした。また、コラーゲンと結合するクロム錯塩量は pH の上昇とともに増大することも指摘した。

重クロム酸カリを硫酸または塩酸酸性にて、種々の還元剤で還元して、クロム鞣液をつくり、そのものをポーラログラフ的に考察したが、そのポーラログラムは複雑で多くの還元波が重なっているような状態を示した。この事実は鞣液中には各種の錯イオンが混在して複雑な組成のものであるのに基づくと推論した。

第2章にはアミノ酸クロム錯塩のポーラログラフイーに関する研究結果が述べられている。

コラーゲンとクロム錯塩との反応の解明に役だたしめるために、本研究を行なったのであるが、アミノ酸クロム錯塩に関する研究は今までに行なわれていないので、現在までかなり詳細に研究されているアミノ酸銅錯塩の結果を参考にして研究をすすめた。

著者は種々のアミノ酸、アミノ酸誘導体およびジならびにトリペプチッド（以下アミノ酸類と総称する）について研究した。

アミノ酸類のクロム錯塩は pH の広い領域にわたり一つの還元波を示す。アミノ酸類とクロム錯塩の場合、アミノ酸銅錯塩の場合のようにクロムに配位するアミノ酸の数をポーラログラフ測定結果から計算することができなかったが、pH 2.5~4.5 の範囲においては、アミノ酸濃度の対数とアミノ酸クロム錯塩の半波電位との関係および pH と半波電位との関係は直線的であることから、この pH 領域においてはアミノ酸類とクロムは比較的安定な錯塩をつくることを推論した。

クロムなめしにおいて、鞣液にマスキング剤として中性塩類が添加される。著者はアミノ酸類のクロム錯塩生成に対する多種の中性塩類の影響につきポーラログラフ法ならびに色調変化の考察のため可視部吸収スペクトル分析法を用いて研究した。

アミノ酸類のクロム錯塩は中性塩類の添加により安定化し、中性塩の種類によりその安定化が異なり、半波電位の測定により、安定化に対する中性塩類の序列を定めた。その序列は可視部吸収スペクトル測定によっても全く同一の結果を得た。

第3,4および5章にはそれぞれアミノ酸ニッケル錯塩、アミノ酸コバルト錯塩およびジペプチッドおよびトリペプチッドとニッケルおよびコバルト錯塩のポーラログラフイーについての研究結果が述べられている。

これらの研究はアミノ酸類クロム錯塩とニッケルおよびコバルトのそれと比較検討する目的をもって行なった。ニッケルおよびコバルトはそのアンミン錯塩が最もよく研究されているので、支持電解液としてアンモニヤ-塩化アンモン緩衝液を用いた。本研究においては交流ポーラログラフ法も併用した。

アミノ酸類添加により上記支持電解質溶液においては、ニッケルあるいはコバルトのアンミン錯塩の還元波以外にアミノ酸の配位数の異なった2種の錯塩の存在を推定し得る二つの還元波を示す。

半波電位を比較して、アミノ酸類はニッケルと最も強く配位結合し、コバルトこれにつぎクロムにおいて実験条件はちがうが結合力の最も弱いことを推定した。また、ペプチッド類はアミノ酸に比してニッケルおよびコバルトと配位しがたいことをポーラログラフ法によって推定した。このことからニッケルおよ

びコバルトはさらに高分子のコラーゲンとは結合しがたく、したがって鞣剤には利用されないことが明確にされた。

### 論文審査の結果の要旨

本研究はクロムなめし作用機作の解明の一助として、クロム錯塩およびアミノ酸クロム錯塩に関するポーラログラフ的研究であるが、クロム錯塩はニッケルやコバルトなどの錯塩と異なり、研究の困難な対象とされており、したがってその研究成果もきわめて少ない。

著者は合成によって得た純粋のアコクロム錯塩3種につき詳細なポーラログラフ的研究を行ない、錯塩の種類によってコラーゲンとの結合に難易のあることを明確にしたばかりでなく、アミノ酸とクロムとの錯塩、その生成に対する中性塩の影響につきスペクトル分析を併用して研究し、さらにニッケルおよびコバルトとアミノ酸類との錯塩につき研究して、クロム錯塩と比較検討して多くの新知見を得た。

著者の研究条件が皮のクロムなめしの条件とは全く同一ではないといえども、本研究の成果は皮のクロムなめしの機作を考案する上に重要な資料である。

クロム錯塩とくに蛋白との反応あるいはアミノ酸やペプチッドとの反応に関しては、なお多く研究課題をのこしているが、ポーラログラフ法によって本研究の新しい道を開いたとはクロム錯塩の化学に対してはもちろん、また皮革化学に貢献するところ少なくない。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。