

【 40 】

氏名	吐 山 尚 美 は やま なお み
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 103 号
学位授与の日付	昭 和 40 年 6 月 22 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	Theory of Capillary Analysis and its Application to Dyeing Chemistry (毛管分析の理論とその染色化学への応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 後 藤 廉 平 教 授 小 泉 直 一 教 授 杉 野 幸 夫

論 文 内 容 の 要 旨

毛管分析というのは、染料の溶液中に汙紙の一端を浸漬すると溶液が上昇するにつれて溶媒と染料の上昇距離に差違を生ずることを利用して染料中の不純物の有無を定性的に検出するのに用いられた分析法の一種であるが、申請者吐山はこの方法を理論的に考察して染料溶液中に他の物質を添加するときに現われる染料上昇率の変化を観察し、染料と他物質との結合に関する研究を行なった。

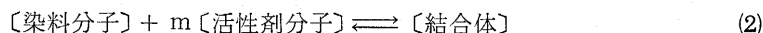
溶液中に一端を浸漬した汙紙上で、溶媒の上昇距離に対する染料の上昇距離の比を R_h と定義し、染料の汙紙および溶液間の分配平衡定数を K とすると、次の関係が導かれる。

$$\alpha K = \frac{1 - \ln 2}{R_h - \ln(1 + R_h)} - 1 \quad (1)$$

ここで α は汙紙定数であって、汙紙上に固定される液量と汙紙上を移動する液量との比である。染料溶液に他の物質を添加するとその濃度とともに R_h が変化するが、これを(1)式から分配係数 K 、したがって、 αK の変化と考え、これを添加物質の濃度の関数として表現した。

(1) 染料と非イオン性界面活性剤との相互作用

染色工程に広く用いられている非イオン性界面活性剤と染料との相互作用の研究に毛管分析法を応用した。直接染料、酸性染料および塩基性染料の中、代表的な染料を用い、非イオン性界面活性剤との相互作用を観察し、水溶液中で染料と活性剤との間につきのような結合平衡が成立していると考えた。



ここに m は染料分子に対する活性剤分子の結合比である。溶液中の染料濃度を $[D_L]$ 、結合体濃度を $[C_L]$ 、活性剤濃度を $[A_L]$ および結合平衡定数を K_2 とすると、次の関係が導かれる。

$$\frac{[C_L]}{[D_L]} = K_2 [A_L] = \frac{1}{R_h^0 - \ln(1 + R_h^0)} - \frac{1}{R_h - \ln(1 + R_h)} \quad (3)$$

$$\frac{1}{R_h - \ln(1 + R_h)} - \frac{1}{R_h^\infty - \ln(1 + R_h^\infty)}$$

ここに R_h^0 は一定の染料濃度において活性剤を添加しない場合の R_h で、 R_h^∞ は活性剤を十分添加して R_h が一定値を示す場合の R_h である。Polyoxyethylene glycol および Polyvinyl pyrrolidone (PVP) と Orange II との相互作用を毛管分析と(3)式とによって検討した結果は、透折平衡から得た結果とよい一致を示した。また、PVP と Benzopurpurine 4B とはよく結合するが、Orange II や Crystal Violet は結合し難いことが毛管分析によって示された。これは NH 基を持つ染料分子は PVP と結合するが、NH 基をもたない染料分子は PVP と結合し難いという Scholtan の説とよく一致する。また、結合比 m の値から各染料は PVP に対して 1 : 1 の結合体をつくるものと考えられる。ところが非イオン性界面活性剤 [L-14] (polyoxyethylene lauryl ether : 14 は ethylene oxide の重合度) の場合は Benzopurpurine 4B に対して 1 : 1 の結合を示すが、Orange II や Crystal Violet に対しては 1 : 2 の結合体をつくる。また、Benzopurpurine 4B に対しては PVP の方が [L-14] よりも少し結合し易いのに対して Orange II や Crystal Violet は L-14 の方が PVP より結合しやすい。Solar Cyanine 5R も [L-14] とよく結合することから非イオン性界面活性剤と染料との結合においては活性剤の $[-O-CH_2-CH_2]_n$ 基と染料の共役二重結合系を含む π 電子系が大きな役割を演じているものと考えられる。つぎに結合平衡定数 K_2 の温度による変化から結合体の生成熱 ΔH° およびエントロピー変化を求めた。

(2) 染料の会合度

染料溶液の R_h は染料の濃度が増すにつれて増大する傾向が認められる。これを染料の会合体が生成すると吸着性が減少することによるものと解釈すると、毛管分析によって、染料の会合度を求めることができる。毛管分析によって求められた会合数は、他の方法で得られた値の中、一番小さい値に近い値を示している。これは毛管分析では電解質を特別に加えないで測定を行なったので、会合数が小さくてたものと解釈される。

(3) DNA と染料の結合性

デオキシリボ核酸 (DNA) は、生体細胞の染色体の主要成分で、生物の遺伝ならびに増殖を支配する重要物質であるとされている。他方、染料が発癌作用を示したり、バクテリオファージに突然変異を起こさせることはよく知られているが、これは DNA と染料との結合性に関連するものと考えられるので、申請者は毛管分析法を用いて DNA と各種の染料との結合性を比較した。

その結果からわかることは(1)アニオン性高分子である DNA に対してカチオン性 (塩基性) 染料が大きい結合性を示すことおよび(2)染料の中、比較的小さく、かつ平面構造を持つものが結合し易いことである。また、DNA の分子構成単位と考えられるプリン核、ピリミジン核、糖類およびリン酸基などを有する単純な物質とニューメチレンブルーとの結合性を測定した結果、糖類やピリミジン核に対する結合性に比較して、プリン核に対する結合性が著しく大きいことが確かめられた。また、DNA の溶液を 100°C に保った後これを急冷し、上記の実験を行なうと、加熱時間を長くするにしたがって染料に対する結合性が減少することが認められたが、これは DNA の二重らせん構造が破壊されたことに起因するものと考えられる。また、DNA に染料メチレンブルーを添加すると、DNA の塩基対によると考えられる赤外線吸収 (2680cm^{-1}) が次第に減少する事実や、染料の結合比 m の値などを考え併せて、DNA に対する染料の結合は主として DNA の二重らせん構造の内部にある塩基成分 (特にプリン核部分) において起こる可能性

が多いと推論した。

参考論文1および2：重合度を異にするポリオキシエチレングリコールの分子量を種々の溶液中の氷点降下法を用いて測定し、溶媒効果を比較した結果、ベンゼンを用いるのが最も適当であることを指摘した。これは非イオン界面活性剤の親水基に関連する研究である。

参考論文3：沝紙上に付着した種々の染料を、各種の界面活性剤水溶液で展開すると、イオン性活性剤では、かえって染着性を増して展開作用を示さないが、非イオン性活性剤の場合には著しい展開作用 (R_f 値の増大) を示した。そこでこの現象を染料と界面活性剤とが特殊な結合をするものと考え、クロマトグラフィーの理論に基づき、 R_f と界面活性剤濃度および染料と活性剤との結合平衡定数 K_2 との関係式を導き、実験結果と比較して K_2 の値を求めた。しかし、クロマトグラフィー法は、この研究を定量的に検討するのに若干難点があることが認められたので、主論文の毛管分析法を研究することになった。

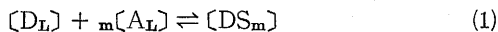
参考論文4, 5および6：主論文と同一内容である。

参考論文7：ポリエステル染色促進剤の一つであるフェノール水溶液中において、ポリエステルフィルムに化学クリープを測定して、フェノールによる膨潤作用はフェノールがポリエステル内に浸入してその弾性機構を弱めることによるものと推論し、この膨潤作用を速度論的に考察した。

論文審査の結果の要旨

染料の水溶液中に短冊状の沝紙の一端を垂直に立てると、染料と溶媒の上昇距離に差が現われ、染料に不純物を含む場合には分離される。この方法は古くから毛管分析法として知られたものであるが、主として定性分析的に用いられ、理論的検討が行なわれていない。

申請者吐山は、この方法を理論的に考察して一定の染料濃度において、染料と溶媒との上昇距離の比を R_h と定義し、染料の吸着平衡定数 K と R_h の関係を導いた。次に、染料溶液に界面活性剤その他の物質を添加したとき、染料 (D) と添加物質 (A_L) との間に



で示されるように、結合平衡が成立する場合を考え、染料および結合体と沝紙との吸着平衡を考慮して、上記の K と R_h の関係式を用いると、(1)式の結合平衡定数 K_2 、結合比 m 、添加物質の濃度 $[A_L]$ および R_h との間の関係式が導かれることを示した。

染料としては、一定濃度の Benzopurpurine 4B, Orange II および Crystal Violet を用い添加物質としては種々の濃度の非イオン界面活性剤 Polyoxyethylene glycol (POG) および Polyvinyl pyrrolidone (PVP) を用いて実験を行ない、理論的に予想される関係が成立することを確かめ、結合平衡定数 K_2 および結合比 m の値を求めた。なお、比較のため、種々の混合比の下に Suminol Cyanine 5R を非イオン活性剤との混合溶液について、分光学的に得た Y 関数の値から結合比 m を求めると、 $m=1$ となり、毛管分析法によって得られた値と一致することを確認した。また、 K_2 の温度変化を測定して、結合体の結合エネルギー、生成熱やエントロピー変化も求めている。

また、染料単独でも濃度の増加とともに R_h が増加することから、上記の理論に従って、染料の会合度が求められている。同様にして、界面活性剤単独の場合の会合性についても知見が得られ、一定濃度で、

ミセル形成が行なわれることを示した。ただし、この場合には R_h を測定するのに、特殊な発色法が用いられている。これによって、上記の方法は適当な発色法を用いると、無色の物質についても適用されることが示された。

次に、デオキシリボ核酸 (DNA) と各種染料との相互作用を同様の方法で検討して、結合平衡定数、結合比および結合エネルギーを求めて、塩基性染料の中、比較的小さい分子で、平面構造をとるものが DNA と結合し易いことを認めている。なお、温度の影響、赤外線吸収スペクトルおよび DNA の構造単位と考えられる物質との相互作用などを検討して、染料と DNA の結合形式に関する推論を行なっているが、この推論は、原理の全く異なる別の方法を用いてなされた他の研究者による推論と基本的によく一致している。

参考論文は、いずれも上記の研究に関連するものであるが、特に参考論文(3)は、この研究の基礎となったものであると同時に、クロマトグラフィーと毛管分析法との差異を示している。

要するに、申請者吐山尚美は、古くから知られていた毛管分析法に理論根拠を与え、種々の物質間の相互作用の研究に応用できることを示したものであって、染色化学のみならず、生物化学的研究にも貢献する所が少なくない。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があると認める。