

【121】

氏 名	北 島 恒 子
	きた じま つね こ
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 215 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専 攻	工 学 研 究 科 繊 維 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	二、三の生体高分子モデル物質の物理化学的研究

論文調査委員 (主 査) 教授 稲 垣 博 教授 倉田道夫 教授 中島章夫

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、生体高分子のモデル物質と考えられる二、三の合成高分子を調製し、それらの分子鎖の二次構造的の特異性を物理化学的研究手段によって明らかにしたもので、序論を含み5章よりなっている。

序論では、高分子鎖の二次構造とその構成要素間に働く分子（原子）間力の作用との関連性を論じ、この研究の目的を明らかにしている。第2章では、蛋白質分子のもつ分子形態の一つ、すなわち棒状分子の合成高分子モデルとして数種の異なった分子量を有する ポリ- γ -ベンジル-L-グルタメート (PBLG-A) の合成と、浸透圧法、光散乱法、超速心法、施光分散法などによって、それらの特性化をおこなった結果が述べられ、希薄溶液中での流体力学的諸挙動の解析から、分子がジメチルホルムアミド (DMF) 中で α -ヘリックス構造をとることが確認されている。

第3章では、PBLG-A 分子の鎖の中央部分に屈折点を導入することが試みられ、この目的のために、著者はトリメチレンジアミンを開始剤として同じアミノ酸無水物を重合した。結果として、3つのメチレン基をはさんで両端に PBLG 分子の連なった物質 (PBLG-B) が得られ、この物質を第2章で用いたと同じ手法によって特性化し、PBLG-A と対比しつつ、その流体力学的挙動およびヘリックス-コイル転換の温度依存性などの結果を総合し、PBLG-B 分子は期待されたごとく broken rod 状分子であることを確認している。

第4章は、生体高分子の示す別の性質、すなわち、高分子電解質としての特徴をモデル的に取扱った研究を含み、著者は立体特異性重合によって合成されるイソタクチックならびにアタクチックポリ-2-ビニルピリジン (iso-P2 VP, at-P2 VP) を試料として用い、これらの試料のプロトン解離挙動を電位差滴定法、紫外吸収法などによって調べた。その結果の解析から、at-P2 VP のプロトン解離が、解離度0.4以下で iso-P2 VP のそれと異なることを見出し、この差異を両試料の二次構造における局所の変化として説明している。著者は、また、at および iso-P2 VP の完全イオン化の自由エネルギーを算出し、それぞれ1,000 および1,500cal/mole であること、したがって前者がより強い塩基として存在している

ことを示唆している。

最後の章では、高分子電解質分子の二次構造と解離効果の関係、すなわち、排除体積効果が検討されている。著者は、この目的のために、at-P2 VP を試料として、異なった解離度、添加塩濃度のもとで、極限粘度を決定し、Stockmayer-Fixman の粘度式にもとづいてその分子量依存性を調べた。その結果、高分子鎖の非摂動鎖長 A および長距離相互作用パラメーター B が評価された。まず、未解離（中性）状態の A 値は解離状態における値より小さいこと、したがって、分子内での静電的斥力が働いていること、また B については、その添加塩濃度 C_s への依存性が $\sqrt{C_s}$ に逆比例すると見るのが実験結果により忠実であることを見出し、これに関連して、従来提出された諸理論の検討がなされている。

論文審査の結果の要旨

生体高分子のもつ特異性は、その分子鎖の一次構造と二次、三次構造の関連性を解明することによって理解される面が多い。この論文は、一次構造を異にする高分子、 γ -benzyl-N-carboxy-L-glutamate をくりかえし単位として構成される合成ポリペプチド (PBLG-A)、この分子鎖の中間点に3コのメチレン基を導入した合成ポリペプチド (PBLG-B) ならびにイソタクチックおよびアタクチックポリ-2-ビニルピリジン (iso-, at-P2 VP) をモデル物質として、生体高分子の希薄溶液中で示す二次構造の外部環境依存性に関する知見を与えようとした研究をまとめたものであり、序論を含み、5章よりなっている。

著者は、分子量の異なる上記高分子試料を各数種以上合成し、浸透圧法、光散乱法、超遠心法、旋光分散法、粘度法などの物理化学的手段を用いて試料の特性化を行ない、得られた諸物理量を既存の理論ならびに独自に展開した理論に基づいて解析し、幾多の注目すべき結論を提出しているが、特に重要と考えられる点は以下のごときものである。

1) PBLG-A 分子はジメチルホルムアミド (DMF) 中で α -ヘリックス構造をとり棒状分子として挙動する。

2) PBLG-B 分子は、合成過程から予想されたごとく、DMF 中では broken-rod 状分子として挙動し、分子鎖中に導入されたメチレン基が屈折点となることを明らかにした。

3) iso- および at-P2 VP のプロトン解離に関する電位差滴定曲線は解離度 0.4 以下では、それぞれ異なった形を示し、at-P2 VP 分子鎖の局所的二次構造に何らかの変化のおこることを示唆した。しかし、この変化は流体力学的性質には反映されなかった。

4) 完全イオン化の自由エネルギーは iso- および at-P2 VP に対し、それぞれ 1,500, 1,000 cal/mole と算定され、at-P2 VP は iso-P2 VP に比較してより強い塩基性高分子として存在することを結論した。

5) at-P2 VP の非摂動鎖長は水系溶媒中では非水系溶媒中より明らかに大きくなり、分子内の静電的斥力の影響を確認し、さらに長距離相互作用パラメーターの添加塩濃度 C_s に関する依存性は $\sqrt{C_s}$ の逆数と直線関係にあることを見出し、この結果を批判基準として高分子電解質分子の排除体積理論の妥当性を検討した。

以上のごとく、本研究は生体高分子のもつ特異性を分子レベルで理解する上に重要な基礎的知見を数多く提供したものであり、学術上ならびに実際上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。