

氏 名	垣 内 隆 かき うち たかし
学 位 の 種 類	農 学 博 士
学 位 記 番 号	農 博 第 280 号
学位授与の日付	昭 和 53 年 7 月 24 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	農 学 研 究 科 農 芸 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Studies on the Electrocapillarity and Adsorption Phenomena of Amino Acids at the Mercury-Aqueous Solution Interface (アミノ酸の水銀—水溶液界面における電気毛管性と吸着現象に 関する研究) (主 査) 教 授 千 田 貢 教 授 駒 野 徹 教 授 深 海 浩
論文調査委員	

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、アミノ酸の帯電界面における吸着挙動を厳密な実験にもとづいて解析し、その挙動を支配する因子を明らかにし、またアミノ酸側鎖の界面疎水性について研究した成果をまとめたものである。

1. 一連の脂肪族 α -アミノ酸の水銀—溶液界面における吸着挙動を、界面微分容量—電位曲線、零電荷電位、及びその電位での界面張力の測定にもとづいて解析した。各種濃度での微分容量—電位曲線上に特徴的にみられる共通交点は吸着量—電位曲線の変曲点に対応することを熱力学理論にもとづいて明らかにし、実験的に証明した。 α -アミノ酸の吸着挙動は、双極イオンと側鎖との二つの因子により、その界面配向と吸着エネルギーの界面電位または電荷依存性を考慮に入れて、Frumkin 式で説明される。吸着分子間相互作用エネルギーと側鎖との相関が明らかにされた。

2. ベタインの吸着挙動はその双極イオンの正末端が疎水性であることを考慮するとよく説明される。吸着分子間相互作用パラメーターは界面電荷の正負域にわたり負の値をとり、しかも界面電荷に依存する。この結果は、このパラメーターの物理的意味に、界面相内の水分子の状態を考慮に入れることが必要であることを示している。

3. 芳香族 α -アミノ酸の吸着挙動は、脂肪族 α -アミノ酸のそれとかなり異り、その特徴的な挙動は芳香族側鎖の界面配向が界面電荷の正、負及び大きさにより、さらに吸着量により変化する効果によって説明される。また、フェニールアラニン、トリプトファン、及びメチオニンの L 体または D 体の吸着挙動と DL 体の吸着挙動とに明瞭な差異が認められた。この差異は吸着分子間相互作用エネルギーの差にもとづいて、Flory-Huggins 式によって説明される。

4. 水銀表面は疎水性界面を形成する。14 種の中性 α -アミノ酸及び関連物質について、正、零及び負帯電水銀界面での標準吸着自由エネルギー、 ΔG_a^0 を求めた。 ΔG_a^0 の界面電荷に対する依存性は二群に大別できるが、いずれも双極イオンと側鎖の配向と吸着エネルギーの特性にもとづいて理解される。グリシンの $\Delta G_{a, gly}^0$ を基準とした各アミノ酸 R の標準吸着自由エネルギー $\Delta G_t^0 = \Delta G_{a, R}^0 - \Delta G_{a, gly}^0$ は各アミノ

酸側鎖の疎水性界面における界面疎水性の熱力学的尺度と考えることができる。この尺度の順列は、水相-有機相間の移動の自由エネルギー変化にもとづく疎水性尺度と基本的に一致した。一部の差異及び界面電荷の効果は双極イオン及び側鎖の界面配向を考慮すると理解される。

論文審査の結果の要旨

アミノ酸の界面化学は生化学的にも重要な研究領域であるが、その帯電界面での吸着現象の系統的な研究はいまだ行われていない。

本論文は、アミノ酸の水銀-水溶液界面における吸着挙動を、この界面が疎水性帯電界面であることに注目しつつ、厳密な手法を用いて解析した研究成果をまとめたものである。すなわち、一連の脂肪族及び芳香族 α -アミノ酸の水銀-水溶液界面での吸着現象を精密な測定結果にもとづいて詳細に解析し、その結果をもととして、帯電疎水性界面でのアミノ酸の吸着挙動を、アミノ酸の双極イオン及び側鎖の二つの因子により系統的に説明することに成功している。さらに、脂肪族 α -アミノ酸吸着における吸着分子間相互作用パラメーターと側鎖構造との相関関係を明らかにし、また、芳香族 α -アミノ酸、たとえばフェニールアラニンのL体またはD体とDL体とでその吸着挙動に明確な差異があることを見出し、この差異が吸着分子間相互作用エネルギーの差にもとづくことを示すなどの興味深い結果をえている。

アミノ酸側鎖の疎水性はタンパク質の高次構造を規定する主要な因子の一つであるが、本論文は、アミノ酸の水銀-水溶液界面吸着自由エネルギーをもとにして、側鎖の界面疎水性の熱力学的尺度を提示し、その零、正、及び負帯電疎水性界面での値について考察を加えており、極めて興味深い。

各種濃度での微分容量-電位曲線が一点で交わる事実は、他の有機化合物でもしばしば観察されているが、この共通交点の意味を熱力学理論にもとづいて初めて明らかにし、かつ実証するとか、また吸着等温式におけるいわゆる相互作用パラメーターの解釈には界面相の水の構造を考慮に入れることが必要であることを指摘するなど、界面化学上の重要な知見もえている。

以上のように、本論文はアミノ酸の界面化学並びにこれに関連した分野に寄与するところが大きい。

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。