

氏 名	伊 藤 昇 いとう のぼる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	論 理 博 第 271 号
学位授与の日付	昭 和 44 年 5 月 23 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	親水性ポリマーのポーラログラフ的及び分光化学的研究

論文調査委員 (主 査) 教授 藤永太一郎 教授 後藤良造 教授 重松恒信 教授 国近三吾

論 文 内 容 の 要 旨

親水性の天然高分子であるゼラチンは極めて特異的な表面活性を有し、写真化学におけるハロゲン化銀の保護コロイドとして、またポーラログラフにおける極大抑制剤として古くから知られている。

申請者は、構造が比較的簡単であって、界面化学的な性質がゼラチンに類似したポリマーをモデルとして選び、水銀およびハロゲン化銀表面への吸着性を検討したものである。

すなわち主論文第1部においては、幾つかの水溶性ホモポリマー、およびアクリル酸とアクリルアミドと1-ビニル-2-メチルイミダゾールとのコポリマーについてテンサメトリー法によって滴下水銀電極への吸着性を検討しており、その結果として(1)吸着性はポリマーの末端基と主鎖の双方に依存して変化すること、(2)同一構造のポリマーでは低重合度のもの方が吸着性が強いこと、(3)ポリマーの混合物では吸着性は平均的な性質にはならないで強い方のポリマーの性質を示すこと、(4)これに反してコポリマーでは強い基と弱い基との平均的な性質を示すこと、(5)解離基を含むポリマーでは非解離の pH 領域において吸着性が大きいこと、などを明らかにしている。

主論文第2部においては、ポーラログラフ法における極大抑制作用を利用して各種ポリマーの吸着性を検討している。すなわち非イオン性ポリマーであるポリアクリルアミドでは抑制作用は濃度の増加とともに大となるが解離基を有するポリアクリル酸では濃度の増加と共に脱着するような挙動を示すことを認めており、ついで両者のコポリマーについて測定した結果では、コポリマー中のカルボキシル基の含量が30モル%以下ではアミド基による電極表面への物理吸着がカルボキシル基による静電的な吸着を上廻るが、それ以上では逆に静電吸着の方が上廻ることを明らかにしている。

主論文第3部においては、ゼラチン中に不純物として含まれる核酸及びその成分であるアデニンのハロゲン化銀結晶の成長速度に及ぼす影響を比濁法を用いて測定し、pH の中性域では両者共に成長を阻害するが、低 pH 域では核酸のみが阻害作用をあらわすことを示している。

主論文第4部においては、アデニンのハロゲン化銀への吸着量を紫外線吸光光度法によって測定し、第

3部の結果とよく一致することを述べるとともに、赤外線吸収スペクトルによる解析によって、アデニンの吸着は銀イオンとアデニンの錯塩形成による化学吸着である事を明らかにしている。

主論文第5部においては、アデニンの吸着機構を推定する為に、比較的構造の簡単な幾つかのベンツイミダゾール類をとり上げ、第3部と同様の比濁法を用いて、濁度とpHとの関係を調べている。その結果、濁度—pH曲線には2つの変曲点があるが、その位置が置換基の電子吸引性ととも到低pHに、電子供与性ととも至高pHに、それぞれ移動することより、低pH域ではイミダゾールの窒素原子はプロトン付加によって銀イオンと親和力がなく、第1第2変曲点の間のpH域では銀イオンと配位結合にもとづく吸着がおこり、さらに高pH域では解離したイミダゾールと銀イオンとの塩形成による吸着がおこると説明している。

参考論文6編は、いずれも構造が既知である各種の水溶性合成高分子について濁度測定法によってハロゲン化銀に対する親和性を検討したものであって、其1、其2においてはゼラチンと同様の吸着性を示す物質は、ホモポリマーや、その混合物では得られず、適当な基を有する幾つかの一定比率からなるコポリマーによって得られることを示している。其3はゼラチン類似のコポリマーのpH依存性を、其4では各種ポリマーのハロゲン化銀結晶の分散条件を、其5ではポリマー類の合成条件と重合度の相違による効果を、其6ではビニール・イミダゾール誘導体の塩化銀結晶成長速度に及ぼす影響をそれぞれ詳細に検討している。

論文審査の結果の要旨

ゼラチンは古くから写真化学においてハロゲン化銀の保護コロイドとして使用され今日に到っているが、その構造は複雑であって、詳細には解明されていない。

申請者伊藤昇は、合成高分子を用いて写真化学におけるゼラチンの役割を演じさせる目的をもって本研究を行なったものであるが、その際ゼラチンのアミノ酸分析の結果にもとづいて2-メチルイミダゾールを陽性基、カルボキシル基を陰性基、アミド基を非イオン基とするビニールモノマーを選び、これらのホモポリマー、コポリマーを調製して、比較検討している。

すなわち主論文第1部においては、これら各種の水溶性ポリマーについてテンサメトリー法による解析を行ない、滴下水銀電極に対する吸着性に及ぼすポリマー主鎖の効果、末端基の効果を明らかにするとともに、同一構成単位のポリマーでは低重合度のものが、吸着性が強く、二種のポリマーを混用すれば、強い方の吸着性のみがあらわれることを示している。ところが、吸着性の異なる2種のモノマーによるコポリマーではその組成によってそれぞれのホモポリマーの平均的性質を示すものであるという重要な事実を見出しており、これによって天然のゼラチンに類似した吸着性のもとより、任意の吸着性をもつ合成高分子を調整し得る可能性を明らかにしている。

主論文第2部においては、ポーラログラフイーにおける極大抑制作用を用いて、これらポリマーの吸着性を検討し、非イオン性ポリマーでは抑制能は濃度増加に比例するが、解離基を有するポリマーでは一定の電位領域では逆に脱着がおこることを見出しており、このことからポリマーの水銀電極への吸着はポリマーの溶解度に関連した物理的吸着と電極の間の静電的吸着の総合されたものであることを明らかにして

いる。

主論文第3部においては、ゼラチン中の不純物である核酸及びアデニンのハロゲン化銀結晶成長速度に及ぼす効果を比濁法を用いて検討し、中性域では両者ともに阻害するが、低 pH では核酸のみが成長阻害作用を示すことを明らかにしている。

主論文第4部においては、アデニンのハロゲン化銀への吸着を紫外線吸光光度法を用いて検討し、第3部の結果とよく一致すること、また、赤外線吸収スペクトルの検討によってアデニンと銀イオンの錯塩形成が吸着の原因であることを示している。

主論文第5部においては、アデニン類似物質として各種のベンツ・イミダゾール誘導体を用いてハロゲン化銀への吸着性を検討し、これら分子中の窒素原子の不対電子の銀イオンへの配位、あるいは活性基と銀イオンの塩形成にもとづく化学吸着がその原因であることを明らかにしている。

また、参考論文6編はいずれもゼラチン類似の水溶性高分子についてハロゲン化銀への吸着性と活性基との関係を明らかにした研究であって、そのいずれにも興味ある貴重な知見を得ている。

要するに、申請者伊藤昇は、交流・直流ポーラログラフ法及び比濁法、紫外および赤外線分光光度法などの諸方法を巧みに駆使して、ゼラチン類似の親水性ポリマーのコロイド化学的諸性質を明確にするとともにゼラチンの水銀およびハロゲン銀に対する吸着機構を明らかにしたものであって、分析化学およびコロイド化学の分野に寄与するところが少なくない。

また、主論文、参考論文を通じて、この分野に豊富な知識および優れた研究能力を有していることを認めることができる。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値があるものと認める。