

氏名・(本籍)	えの 榎	もと 本	たか 孝	みち 道
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	第	437	号
学位授与年月日	昭和49年7月24日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	東京理科大学大学院理学研究科 (修士課程)化学専攻修了			
学位論文題目	高分子化合物を供与体とする電荷移動錯体の 分光学的研究			
論文審査委員	(主査) 教授 籾野 昌弘			
			教授	磯部 太郎
			教授	中島 威
			教授	伊藤 光男

論 文 目 次

- 第1章 緒 論
- 第2章 ポリ-N-ビニルカルbazoolと電子受容体における電荷移動現象
- 第3章 Poly- γ -(1-naphthylmethyl)-L(D)-glutamateの電荷移動錯体と円偏光二色性
- 第4章 Poly- γ -(β -N-carbazolyethyl)-L(D)-glutamateの電荷移動錯体と円偏光二色性
- 第5章 Poly- γ -(9-anthrylmethyl)-L(D)-glutamateの合成と円偏光二色性
- 第6章 高分子を供与体とする電荷移動現象と誘起円偏光二色性
- 第7章 総 括

論文内容要旨

第1章 緒 論

低分子有機化合物についての電荷移動現象については多くの研究がされ、系統的解析も行なわれている。しかし、高分子化合物を供与体とする電荷移動錯体に関する現象の系統的考察はまったく行なわれていない状態である。ところで、高分子化合物を研究するに際しては、分子量の不均一性、立体障害などの問題が存在する。特に、立体障害の問題は物性の研究上重要な要因であり、また興味ある要因となりうるであろう。そこで、本研究では、この点に着眼し考察した。すなわち、溶液中でも秩序構造をとりうる高分子化合物を電子供与体として用い、その電荷移動現象と立体障害との関係を解明しようとして試みた。秩序構造を有する高分子化合物の供与体としては、ポリ-N-ビニルカルバゾール、側鎖に電子供与基（多核芳香族環）を有するポリペプチドが考えられる。そのためこれらの高分子化合物を合成し、電子スペクトルの測定によりこれらの化合物の電荷移動現象の考察を行なうことを第一の目的とし、一方、側鎖に電子供与基を有するポリペプチドは不整性を有するため、旋光分散、円偏光二色性の測定により、ポリペプチドの高次構造への側鎖の影響、その電荷移動錯体の形成およびポリペプチドの側鎖発色団による誘起円偏光二色性の解析を第二の目的として考察した。

第2章 ポリ-N-ビニルカルバゾールと電子受容体における電荷移動現象

高分子電子供与体として秩序構造を有するポリ-N-ビニルカルバゾール (PNVC) を用い、これをゲルパーミエーション・クロマトグラフィーにて分子量分別を行ない、分子量分布の狭い試料を得、この系の電荷移動現象に対する分子量依存性について考察した。電子受容体として 7,7,8,8-テトラシアノキノジメタン (TCNQ) を用い、観測される電子スペクトルにより電荷移動錯体形成の平衡定数、その熱力学的パラメーター ($-\Delta H$, $-\Delta S$) を求め、次のようなことが明らかになった。PNVC ~ TCNQ 系では、化学量論的に 1 : 1 の錯体が形成される。そして、PNVC の分子量の増加と共に電荷移動吸収帯の長波長シフトがみられ、N-エチルカルバゾール (PNVC の基本単位に相当する低分子モデル化合物) ~ TCNQ 系よりも分子量 32 万の PNVC と TCNQ の系の方が電荷移動遷移のエネルギーが約 0.06 eV 低下することがわかった。また、錯体形成の平衡定数を求めた結果、PNVC の分子量が増加するにつれて平衡定数が減少し、分子量 2 万以上の PNVC では分子量に依存せずほぼ一定の値となることがわかった。さらに、 $-\Delta H$, $-\Delta S$ も供与体の分子量の増加と共に減少していることがわかった。すなわち、錯体形成前の自由度が高分子量の PNVC の方が小さいことを意味している。これらの結果と PNVC の構造との関係から考察してみると、PNVC は溶液状態でもカルバゾール環が互に分子間力をおよぼしあう距離に存在していることが認められ、その分子間相互作用によりカルバゾール環が立体障害をうけ、側鎖の運動の自由度が小さくなっていると考えられる。したがって、高分子量になる程、この高分子鎖の立体障害は強くなりそのために錯体を形成しにくくなり、平衡定数の低下をもたらしたものであろう。すなわち、高分子化合物の電荷移動現象においては、高分子鎖の形成する立体障害が大きく影響することが明らかになった。

第3章 Poly- γ -(1-naphthylmethyl)-L(D)-glutamateの電荷移動錯体と円偏光二色性

秩序構造を有する高分子化合物をポリペプチドに求め、ポリグルタミン酸の側鎖に電子供与基であるナフチルメチル基を有するポリペプチドを通常のNCA法およびポリ- γ -メチル-D-グルタマートと1-ヒドロキシメチルナフタレンのエステル交換反応により合成した。得られた高分子供与体の電荷移動現象を第2章と同様に電子スペクトルを用いて解析した。また、このポリペプチドについて円偏光二色性、旋光分散を測定し、ポリペプチドの構造におよぼす側鎖の影響および電荷移動錯体と側鎖発色団の誘起円偏光二色性について考察した。その結果、電荷移動現象については、ポリ-N-ビニルカルバゾールの場合と同様に、この供与基は電子受容体(2,4,5,7-テトラニトロ-9-フルオレン)と化学量論的に1:1の錯体を形成し、また、低分子モデル化合物(ナフタレン)よりも錯体形成の平衡定数、 $-\Delta H$ 、 $-\Delta S$ とも小さい値となった。一方、旋光分散の測定から、側鎖ナフチルメチル基の含量が増えるにつれ、ナフタレン環同志の分子間力が強く作用し、 α -ヘリックス構造がくずれることがわかった。そして、PNVCと同様に分子間力により側鎖の運動の自由度が小さくなり、そのために高分子化合物の方が錯体を形成しにくくなるという結果をえた。次に、円偏光二色性を測定した結果、側鎖と受容体で形成する電荷移動錯体の電子遷移がポリペプチドの不整場擾動をうけ、電荷移動遷移に相当する波長領域に誘起円偏光二色性が観測された。これは、電荷移動錯体が主鎖のまわりをとりまくように固定されていることを示している。さらに、側鎖発色団の誘起円偏光二色性が観測され、その形は吸収スペクトルと同じ形で、励起子分裂はみられなかった。したがって、主鎖に対し側鎖発色団が常に一定方向に配向する構造は形成していないものと考えられる。また、このポリペプチドの側鎖発色団の誘起円偏光二色性の強度および α -ヘリックス構造形成には濃度依存性があり、濃度の増加と共に α -ヘリックス構造を形成しやすくなり、その場合に観測される側鎖発色団の誘起円偏光二色性の強度も大きくなる。そして、最終的には液晶を形成することがわかった。

第4章 Poly- γ -(β -N-carbazolyethyl)-L(D)-glutamateの電荷移動錯体と円偏光二色性

第3章の同じ方法で、側鎖にカルバゾリルエチル基を有するポリペプチドの合成を行ない、得られた高分子供与体の電荷移動現象を前章と同じ方法で考察した。その結果、この場合にも受容体と化学量論的に1:1の錯体形成し、その平衡定数および $-\Delta H$ 、 $-\Delta S$ の値は第2章、第3章の結果とは逆に高分子化合物の方が低分子モデル化合物より大きい値が得られた。このポリペプチドは旋光性の測定から、 α -ヘリックス構造を形成し、ナフチルメチル基を導入したときのような側鎖の分子間力により α -ヘリックス構造をくずすという現象はみられなかった。一方、NMRの測定から、ポリ-N-ビニルカルバゾールにおいてみられたようなカルバゾール環の磁気遮蔽効果は現われず、カルバゾール環同志の分子間相互作用が弱いことを示している。このように、側鎖がかなり自由に運動できる構造をとっているため、電荷移動現象に高分子鎖の立体障害があまり影響していないことがわかった。次に、円偏光二色性を測定した結果、第3章の場合と同様に側鎖の形成する電荷移動錯体の吸収波長領域に電荷移動錯体の電子遷移による誘起円偏光二色性が観測された。また、側鎖発

色団の誘起円偏光二色性も観測された。そして、その形は第3章の場合と同様に吸収スペクトルと同じ型の誘起円偏光二色性となった。また、受容体を添加し電荷移動錯体を形成しても、このポリペプチドは α -ヘリックス構造をくずすようなことはなかった。そして、この時の側鎖の誘起円偏光二色性の強度は受容体の添加により大きくなり、 α -ヘリックス構造を形成しているが、錯体形成により側鎖の自由度が規制されるようになったものと思われる。

第5章 Poly- γ -(9-anthrylmethyl)-L(D)-glutamateの合成と円偏光二色性

アンスリルメチル基を側鎖に有するポリペプチドの合成を第3章、第4章と同様に行なった。得られたポリペプチドについて電荷移動現象を解析しようと試みたが試料の溶解性が悪いため考察できなかった。しかし、円偏光二色性を測定した結果、ナフチルメチル基、カルバゾリルエチル基を有するポリペプチドと同様に、吸収スペクトルと同じ形の側鎖発色団の誘起円偏光二色性が観測され、側鎖がポリペプチド主鎖のまわりをとりまく構造をとっていることがわかり、また、アンスリルメチル基の立体障害により、ナフチルメチル基の場合と同様に、 α -ヘリックス構造をくずすという傾向が認められた。

第6章 高分子を供与体とする電荷移動現象と誘起円偏光二色性

第2章から第5章までの実験結果にもとづき、高分子を供与体とする電荷移動現象および誘起円偏光二色性について総合的に考察した。

第7章 総括

以上の結果から、次のようなことが明らかになった。

- 1). 高分子を供与体とする電荷移動錯体では、高分子鎖の形成する立体障害が大きな要因となることがわかった。
- 2). ポリペプチドの高次構造におよぼす側鎖残基の影響および電荷移動錯体形成の影響が認められた。
- 3). ポリペプチド側鎖の形成する電荷移動錯体の誘起円偏光二色性が始めて観測された。また、側鎖発色団の誘起円偏光二色性の測定から、ポリペプチドの側鎖の運動の自由度と側鎖発色団の誘起円偏光二色性が関係することがわかった。
- 4). Poly- γ -(1-naphthylmethyl)-L-glutamate は液晶を形成することが認められた。

論文審査の結果の要旨

低分子有機化合物についての電荷移動現象については多くの研究がなされ、系統的解析も行なわれてきたが、高分子化合物を供与体とする電荷移動錯体に関する現象の系統的研究はまったく行なわれていない。また、高分子化合物特に秩序構造を有する高分子化合物を供与体とする電荷移動錯体の研究は生体内における種々の反応を理解する上においても極めて重要である。

榎本孝道提出の論文は七章からなる。第一章の緒論につづき、第二章においてポリ-N-ビニルカルバゾールを供与体とし、種々の受容体との電荷移動錯体の溶液の電子スペクトルを観測している。ここに用いられた高分子化合物としてのポリ-N-ビニルカルバゾールにはゲルパーミエーション法で分子量分別したポリ-N-ビニルカルバゾールが用いられ、この電荷移動錯体系の生成平衡定数、電荷移動吸収帯などに対する供与体高分子化合物の分子量依存性を考察した。分子量1万以下の試料についてはこれらの測定値への分子量依存性はいちぢるしく、この分子量依存性は溶液内における高分子化合物の側鎖基間相互作用によって説明されている。

一方、第三章においては高分子化合物供与体としてポリ-N- γ -(1-ナフチルメチル)-D-グルタメートが用いられている。この高分子化合物は秩序構造、すなわちヘリックス構造を有し、生体高分子のモデルとして興味深い。榎本はこの点に着目し、生体内における電荷移動現象との関連において、この高分子化合物と受容体との間の電荷移動現象を考察した。ここに見出された電荷移動錯体生成への分子量依存性も第二章の研究例と同様に側鎖基間相互作用によって説明されている。この側鎖基間相互作用を実証するために、この高分子化合物およびその電荷移動錯体系の円偏光二色性を測定し、側鎖基および側鎖基と電子受容体間の電荷移動錯体に起因する円偏光二色性バンドを確認し、単純な理論的考察を基礎とし、観測された円偏光二色性バンドの起源について説明をこころみている。以上の実験結果および推論には相互に矛盾はない。

さらに、第四章においては第二章と第三章との関連性を明らかにするために、ポリ- γ -(β -N-カルバゾリルエチル)-D-グルタメートを供与体とする電荷移動錯体生成系についても電子スペクトル、円偏光二色性スペクトルを用いた詳細な解析を行なっている。ここでも、熱力学的パラメーターの測定が行なわれ、さらに電荷移動錯体形成とヘリックス構造形成との関連が論じられている。この第四章につづき、第五章においてポリ- γ -(9-アントリルメチル)-D-グルタメートを供与体とする電荷移動錯体の形成が論じられ、第六章において本論文で求められた平衡定数、熱力学パラメータに対して、線括的考察がなされ、高分子化合物を供与体とする電荷移動錯体生成には供与体の側鎖基間の立体障害効果が重要な要因となっていることを明らかにした。

榎本孝道提出の論文は以上のように生体高分子などの高分子化合物を供与体とする電荷移動錯体形成を詳細に解析し、この錯体形成に及ぼす諸要因をはじめて明らかにした研究である。この研究成果は高分子化学、生物物理化学の発展に大きい貢献をもたらした。

よって、榎本孝道提出の論文は理学博士の論文として合格と認める。