

氏名・(本籍)	おり 折	はら 原	かつ 勝	お 男
学位の種類	理	学	博	士
学位記番号	理	第	709	号
学位授与年月日	昭和57年10月27日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
最終学歴	昭和39年3月 山形大学工学部卒業			
学位論文題目	水溶液内化学反応における高分子疎水場の効果			
論文審査委員	(主査) 教授 簗野 昌弘 教授 村上 謙吉 教授 桜井 英樹			

論 文 目 次

- 第1章 序 論
- 第2章 水溶液系における疎水場
- 第3章 *p*-ニトロフェニルエステルの加水分解
- 第4章 ハロゲン化2,4-ジニトロフェニルへの求核反応
- 第5章 トリフェニルメタン系色素のアルカリ退色反応
- 第6章 ポリビニルピロリドン加速効果の機構
- 第7章 ポリビニルピロリドン-水系における疎水場
- 第8章 総 括

引用文献

謝 辞

論文内容要旨

本論文は高分子触媒におけるポリマー鎖効果の現象を高分子疎水場の形成と機能の立場から研究したものであり、次の8章から成っている。

第1章 序論

生体系における高分子触媒である酵素の高い触媒機能は基質の吸着と活性化、およびポリマー鎖効果の三つの要因の総合化によると考えられている。従来の合成高分子触媒の研究は前二者をモデルにしたものが多く、第三番目の要因に注目した例は比較的少ない。ポリマー鎖効果は酵素が高分子であることの利点のみごとくに活用した現象であり、この効果について定量的な知見を得ることは関連する研究分野の今後の発展にとって寄与するところ大であると思われる。

このような観点から、ポリマー鎖効果の一現象と考えられる高分子疎水場の水溶液内化学反応における効果を定量的に評価し、かつ総合的に明らかにすることを本研究の目的とした。

高分子疎水場の効果を検討し易いように、側鎖1個あたりの疎水性が弱く、非イオン性で触媒官能基を持たない高分子、ポリビニルピロリドン(PVP)(図1)を用いた。PVPとの比較のためにポリエチレングリコール(PEG)およびポリビニルアルコール(PVA)を、また高分子効果であることの確認のためにPVPの類似低分子化合物、N-メチル-2-ピロリドン(NM2P)(図1)を用いた。これらの高分子あるいは類似低分子を疎水性基を有する求電子試薬Aと求核試薬Bの水溶液内二分子間反応、 $A + B \rightarrow C$ 、に添加し、反応速度に与える効果を検討した。

第2章 水溶液系における疎水場

低分子非極性分子の水中での相互作用、すなわち疎水的相互作用を主に Némethy と Scheraga の研究成果を基礎として論じた。この結果にもとづいて、たとえばPVPのように、ひとつの側鎖あたりの疎水性が弱く水に易溶の非イオン性の高分子でも、高分子鎖の立体構造のために主鎖上の隔たった位置にある疎水性基が集合し、疎水性の強い場すなわち高分子疎水場を形成し得ることを予想した。さらに、このような高分子疎水場を形成する高分子を疎水性の基質Aと求核試薬Bとの水溶液内反応に添加すると、高分子はAを疎水的相互作用により、またBがたとえば OH^- である場合にはこれを高分子の極性基の働らきによって、吸着する可能性が考えられる。このような場合には、高分子鎖内でAとBの双方が局所的に高濃度化されることになり、高分子が触媒官能基を持っていなくとも反応を加速し得ることを予測した。

第3章 p-ニトロフェニルエステルの加水分解

第2章で予想した化学反応における高分子添加効果の発現の有無をp-ニトロフェニルエステルのアルカリ加水分解について調べた。エステルとして疎水性の強さの異なる3種、酢酸p

-ニトロフェニル(PNPA)、カブロン酸*o*-ニトロフェニル(PNPC)、およびラウリン酸*o*-ニトロフェニル(PNPL)を用い、アルカリとして pH 値8.3~10.7の間の緩衝液を用いた。高分子としては市販品ならびに実験室で重合した分子量の異なる数種の PVP と、他に PEG および PVA を用いた。

3種のエステルアルカリ加水分解はいずれも PVP の添加により加速される。加速効果は PVP の濃度が約 $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上で発現し、これ以上約 $5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ までの実験した濃度範囲で一様に増す。また加速効果は PVP の分子量に依存し、粘度平均分子量 5×10^4 付近で最大を示す。類似低分子化合物 NM2P の添加では効果はあらわれない。PVP 加速効果は反応系の pH が8.3~10.7の範囲ではほぼ一定であり、また基質の疎水性とともに増す傾向にある。

反応は分子量300の PEG によっても加速されるが、エチレングリコール(EG)および分子量1500の PEG ではほとんど効果があらわれない。PVA によっても減衰される。

第4章 ハロゲン化2,4-ジニトロフェニルへの求核反応

前章、第3章の実験では疎水性の強い基質の場合、溶解性を増すため反応系にアルコールを加えた。このことが PVP 添加効果に影響した可能性がある。このため本章では比較的水に溶解し易い基質として、2,4-ジニトロクロロベンゼン(DNCB)および2,4-ジニトロフルオロベンゼン(DNFB)を用いた。他方核試薬には NaOH のほか疎水性基を有するアミン類等を用い、疎水性の基質 + OH⁻ → の反応と疎水性基質 + 疎水性の求核試薬 → の水溶液内反応への PVP 添加効果を比較した。

これらの反応も、前章での反応と同様に、PVP および PEG の添加により加速され、PVA の添加によって減速される。

PVP 加速効果は PVP の濃度および分子量に依存する。PVP の分子量が 2×10^4 付近で最も大きく加速され、DNCB と OH⁻ の反応は $[\text{PVP}] = 0.76 \text{ mol dm}^{-3}$ で300倍加速される。PVP の類似低分子化合物 NM2P、N-ビニル-2-ピロリドン、および α -ピロリドンのいずれによっても加速される傾向はあるが、その程度はきわめて小さい。PVP 加速効果の程度は基質については DNCB > DNFB の順、求核試薬については OH⁻ >> アンモニア > アミン類の順に低下する。

以上の実験結果を総合して、PVP 加速効果の発現には基質 A および求核試薬 B と PVP との間の疎水的相互作用が重要であるとともに PVP 中の極性基の関係する相互作用も寄与していると考えられた。

第5章 トリフェニルメタン系色素のアルカリ退色反応

第3章と第4章の結果から反応が PVP により大きく加速されるための条件のひとつに、基質の疎水性が強かつ水に溶解することがあげられる。本章ではこの点を考慮し、基質にエチルバイオレット(EV)およびクリスタルバイオレット(CV)を選び、これらの NaOH 水溶液中

での退色反応に対する PVP と他の二、三の高分子の添加効果を調べた。また PVP 添加効果におけるビニルピロリドン (VP) 単位の連鎖の役割を考察した。

EV, CV の両反応とも PVP および PEG により加速され、PVA およびエチレン-ビニルアルコール共重合体 (EVAL) によってわずかに減速される。効果の発現し始める PVP の濃度は、PVP の分子量により差があり、約 $10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ の範囲にある。このあと約 $0.1 \sim 0.5 \text{ mol dm}^{-3}$ の PVP 濃度まで効果は一様に増加し、これ以上の濃度では再び低下する。PVP 加速効果は PVP の分子量に依存し、 2×10^4 付近で最大をとる。NM2P ではほとんど効果があらわれない。これらの傾向は第 3 章および第 4 章とほぼ同様であり、PVP の加速効果がいわゆる高分子効果であることを示唆している。他方 PEG による加速効果は分子量が 300 付近の小さい領域で、また濃度が数十パーセントの高いところで発現することから、一種の溶媒効果と考えられ、PVA による減速効果は PVA と基質間に、基質を吸着するような、相互作用がないためであろうと思われた。

PVP の濃度が比較的小さい範囲での PVP 加速効果を第 3 章、第 4 章、および第 5 章で試みた反応の基質について比較すると、*p*-ニトロフェニルエステル<ハロゲン化 2,4-ジニトロフェニル<トリフェニルメタン系色素の順に大きい。また CV と EV の比較では疎水性の強い EV の反応の方がより大きく加速される。

CV, EV, あるいは DNCB と NaOH との反応にビニルピロリドン-ビニルアルコール共重合体 (PPA) を添加しても加速効果はあらわれない。このことから PVP 加速効果の発現は VP の長い連鎖によってのみ形成されるある種の場の働らきによると推定された。

第 6 章 ポリビニルピロリドン加速効果の機構

第 3 章、第 4 章、および第 5 章で実験的に認められた PVP 加速効果の機構がいかなるものかを考察した。前章までの結果から、化学反応への高分子疎水場の効果の検討に PEG および PVA は不適であると考えられたので、本章以後では PVP 添加効果のみについて検討する。

PVP は pH 9 以上でのアスピリンのアルカリ触媒による加水分解を加速するが、pH 9 以上での分子内触媒による加水分解には効果を示さない。このことより PVP は基質アスピリンを吸着するが、活性には影響を与えないと考えられた。また、EV, DNCB, および PNPC の反応について、PVP 加速効果の基質 A ならびに求核試薬 B (NaOH) の濃度依存性を実験し、A, B いずれの濃度増加に対しても効果が飽和することを知った。

以上 2 つの実験結果より、PVP 加速効果の機構として A および B の双方が何らかの力で PVP に引きつけられ、局所的に高濃度化され、濃度効果によって反応の平均速度が増すと考えられた。この推定をもとに、PVP 添加効果による反応の初速度の増加分 Δv が

$$\Delta v = k_2 \left\{ \Delta C'_A \Delta C'_B \times \frac{V_1}{V_0} - (C_A - C'_A) (C_B - C'_B) \right\} \quad (6-1)$$

で与えられることを導いた。ただし、 k_2 は反応の二次速度定数、 V_1 は PVP による吸着場の体

積, V_0 は反応系の全体積, $\Delta C'_A$, $\Delta C'_B$ は A, B の吸着場と自由場との濃度差, C_A , C_B は系全体での A, B の平均濃度, C'_A , C'_B は PVP 添加後の自由場での A, B の平均濃度である。

本章で実験的に推定された反応機構を適用して, 第 3 章, 第 4 章, および第 5 章で観測された PVP 加速効果の PVP 分子量依存性および PVP 濃度依存性を合理的に解釈できた。

第 7 章 ポリビニルピロリドン-水系における疎水場

反応基質と PVP との間の相互作用が何であるかを確かめることを目的に, 第 3 章, 第 4 章, および第 5 章で用いた各基質と他に約 20 種の水溶性染料について, PVP との間の相互作用を純水溶媒中とエタノール混合によって水の構造を壊した溶媒中とで観測し, 双方の結果を比較検討した。相互作用の観測は可視～紫外域における光吸収スペクトル法によった。

基質と PVP の相互作用は純水溶媒中では認められるが, エタノールを 40% 混合した水液中ではほとんど認められない。他方反応についても, 純水溶媒の反応系にエタノールを添加して PVP 添加効果を観測すると, 表 1 に結果の一例を示すように, エタノールの添加量とともに PVP 加速効果が著しく低下し, PVP と基質の相互作用における変化と対応する。これらの実験結果から, 第 6 章で推定されたように, PVP 加速効果の原因が PVP への基質の吸着による局所の高濃度化であり, さらに基質の PVP への吸着の原動力は PVP と基質間の疎水的相互作用であることが示唆された。

PVP のかわりに NM2P を用いると, たとえ純水溶媒中でも基質との間の相互作用はほとんど認められず, 第 3 章, 第 4 章, および第 5 章で NM2P が反応をほとんど加速しなかったことと対応する。このことから, 前述の PVP と基質間の疎水的相互作用は PVP が高分子であることによっておこる現象であることがわかった。

第 8 章 総括

各章ごとの成果を要約した。

さらに PVP 加速効果の発現に関し,

反応基質の PVP への吸着による局所の高濃度化による。(第 6 章)

基質の PVP への吸着は疎水的相互作用による。(第 7 章)

PVP 加速効果および PVP と基質の相互作用は共に PVP が高分子であることによって発現する現象である。(第 3, 4, 5, および 7 章)

PVP 加速効果はビニルピロリドン単位の長い連鎖によって形成されるある場の働らきによる。(第 5 章)

の各実験結果を総合して, PVP が水溶液中で高分子疎水場を形成し, その高分子疎水場が水溶液内化学反応を加速するうえで主な役割を担っていると結論された。

以上により, 第 1 章で本研究の目的とし, 第 2 章でその可能性を予測した, 高分子疎水場の形成と高分子疎水場の水溶液内化学反応への効果を実証し, ポリマー鎖効果の定量的な評価を

合成高分子である PVP を用いて行なうことができた。

本研究の成果は、酵素あるいは合成高分子触媒の関連する分野の研究において、ポリマー鎖効果の重要性を認識し活用するうえで役に立つと考えられる。また汎用高分子である PVP について新しい機能性を見出し、さらに機能性発現の原理を解明したことは、工業的応用の面においても、意義があると思われる。

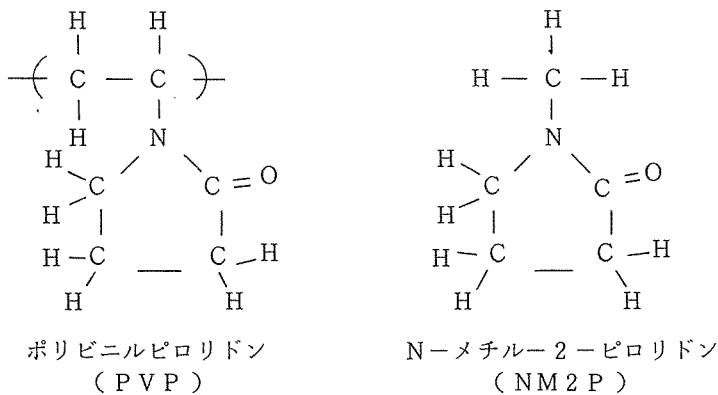


図1 PVP ならびに NM2P の分子構造

表1 エチルバイオレット (EV) のアルカリ水溶液中での退色反応における PVP 加速効果 (k_1/k_{10}) と効果に対するエタノール添加の影響

Ethanol	PVP ($M_v = 16 \times 10^4$)	$k_{10}, K_1 \times 10^4$	k_1/k_{10} ^{a)}
v/v%	10^{-2} gcm^{-3}	s^{-1}	
0	0	4.5	} 44
0	1.0	290	
17	0	3.8	} 25
17	1.0	96	
33	0	6.4	} 3.0
33	1.0	19	

[EV] = $0.83 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$; [NaOH] = $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$; temp., 25°C.

a) k_1 and k_{10} are the pseudo 1st-order rate constants in the presence and the absence of PVP respectively.

論文審査の結果の要旨

折原勝男提出の論文は高分子触媒におけるポリマー鎖効果の現象を高分子疎水場の形成と機能の立場から研究したものであり、8章からなっている。第1章の序論において高分子触媒の触媒作用へのポリマー鎖効果の重要性をのべ、本研究においてポリマー鎖効果の一つとして水溶液化学反応への高分子疎水場の効果の定量的評価を行った理由を詳細にのべている。高分子疎水場の効果を定量的に吟味した研究は極めて少なく、ここに本論文の意義がある。第2章においては水溶液系における疎水場について Némethy-Scheraga の理論を基礎として論じ、本論文において用いたポリビニルピロリドンで期待される高分子疎水場を熱力学的にのべている。さらに、この様な高分子疎水場を形成する高分子を疎水性の基質 A と求核試薬 B との水溶液反応に添加すると、高分子は A を疎水的相互作用によりとりこむ可能性が考えられる。基質のポリマー鎖内へのとりこみとともに、求核試薬 B のポリマー鎖内へのとりこみも期待される。第2章で予想した水溶液内化学反応の例として *p*-ニトロフェニルエステルのアルカリ加水分解反応をとりあげ、エステル残基として疎水性の強さの異なる3種の *p*-ニトロフェニルエステル類のアルカリ加水分解反応をえらび、ポリビニルピロリドンの添加による加速効果を第3章でのべている。 $5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 以上の濃度のポリビニルピロリドンの添加によって、いちじるしい加速効果が認められる。N-メチル-2-ピロリドンではこの様な加速効果はあらわれない。第4章では疎水性基質として2,4-ジニトロクロロベンゼン、2,4-ジニトロフルオロベンゼンを用い、求核試薬として NaOH、アミン類を用い、これらの試薬の水溶液内反応に対するポリビニルピロリドンの添加効果をのべている。この反応例においてもポリビニルピロリドンの加速効果が認められた。第3章と第4章の結果から反応がポリビニルピロリドンの添加により大きく加速される条件のひとつとして基質の疎水性があげられる。第5章ではこの点をさらに実証するためにエチルバイオレット、クリスタルバイオレットの NaOH 水溶液中での退色反応に対するポリビニルピロリドンの添加効果を研究している。これらの反応はポリビニルピロリドン、ポリエチレングリコールの添加によって加速される。この加速効果は分子量に依存し、 2×10^4 の分子量の高分子の添加の場合に加速効果は最大となる。疎水場の効果の発現には長いポリマー鎖の存在が必要である。このことは種々のビニルピロリドンとビニルアルコール共重合体の加速効果の結果からも支持される。第3章～第5章で実験的に確認されたポリビニルピロリドンの加速効果の機構を明らかにするために、アスピリンのアルカリ触媒による加水分解反応に対するポリビニルピロリドンの添加効果を速度論的に検討し、その結果を第6章でのべている。基質としてアスピリンと求核試薬としての OH^- のポリビニルピロリドン鎖の疎水場へのとりこみを仮定することにより、この速度論的実験結果が合理的説明される。また、ポリビニルピロリドンの加速効果における分子量依存性、濃度依存性も上記の仮定によって説明される。ポリビニルピロリドンと基質との相互作用を分光学的に証明するため、20種の染料の吸収スペクトルを水～エタノール混合溶媒、純水溶媒中で測定した。第7章にのべられている

この分光学的実験により、基質とポリビニルピロリドンとの相互作用は容積比で40%以上のアルコールを水に添加すると消失することが確認された。基質の反応も同様に容積比40%以上のアルコールの添加により加速されない。以上の結果はポリビニルピロリドンの加速効果は溶媒の水の構造と密接に関連していることを示している。第8章の総括で各章の実験の総合的吟味を行い、水溶液内化学反応における高分子疎水場の効果を合理的に説明した。

折原勝男は周到な計画と巧みな実験によって高分子疎水場の効果を実験的に証明し、その研究成果はこの領域の化学の進歩に大きく貢献した。従って、折原勝男提出の論文は博士論文として適当であり、本人が自立して研究活動を行うに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって、折原勝男提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。