ポリベータハイドロキシブチレート

—ある簡単な立体規則性ポリエステル—

アイソタクティックで光学活性なポリエステルであるポリベータハイドロキシブチレート (PHB) は、種々のバクテリア中に貯蔵物質として存在する。細胞質中で同時重合結晶化により、いわゆる *nascent morphology* を有すると思われる結晶性の高いこのポリマーは、溶剤で抽出すると、他の熱可塑性ポリマーと同じように、ラメラ状の単結晶を形成し、*melt* から結晶化させると球晶を生成する。また溶媒中では、ポリペプチドのヘリックス-コイル転移と同様の現象を起こす。最近このポリマーが、有機金属化合物を触媒として合成されたと報じられている。

この総説は Robert H. Marchessault 教授 (現 University of Montreal) が中心となって、天然の PHB について行なった一連の研究の結果をまとめたものである。

岡 村 圭 造*

1. 緒 言

ポリベータハイドロキシブチレート (以下 PHB と略す) は、デンプンが貯蔵炭水化物として広く植物界に存在するのと同じように、種々のバクテリア中に貯蔵物質として存在する。PHB に関する最初の文献は 1901 年にまでさかのぼることができるが¹⁾、Lemoigne はバクテリア培養中にこのポリエステルの存在を確認した最初の人である²⁾。このポリマーを加水分解^{3), 4)}、ケン化^{5)~7)}、自己分解⁸⁾ すると D-(+)-β-ヒドロキシ酪酸を生成すること、熱分解⁹⁾、濃硫酸¹⁰⁾ で分解するとクロトン酸を生じ、さらに異なった種類のバクテリアが同じ (C₄H₈O₂)_n という分子式をもつポリマーを与える^{3), 6)~8)}、分子量、固有粘度、その他の物理的データが高分子物であることを示すことから、この物質は下記の構造式をもつポリエステルであることは確実である。

このポリエステルは細胞質中でも高い結晶性を有し、光学的に活性で、*isotactic* なポリマーであり、溶媒中でポリペプチドのヘリックス-コイル転移と同様の現象を起こす⁹⁾。

最近 Case Western Reserve University の Shelton ら^{10), 11)}、あるいは阪大理学部谷研究室¹²⁾において、それぞれ独立にこのポリマーが合成されたことが報告されているが、この総説においては主として天然の PHB の物理的性質について述べ、最後に合成 PHB についてもふれてみたい。

2. Conformational analysis

Alper らは PHB は *in vivo* で結晶性であり、繊維図から繊維周期 5.9 Å を得た¹³⁾。*isotactic* 分子であることを考慮すると、この繊維周期は *helical conformation* を考えることによるのみ説明できるとした。事実このポリマーと同じ *backbone structure* を有する β-プロピオラクトンの固相重合物の繊維周期として、平面ジグザグ構造に相当する 4.85 Å が報告されている¹⁴⁾。Lundgren ら¹⁵⁾はいろいろな種類のバクテリアから得た PHB は、その種類に関係なく同じ X 線回折図を与えることを報告している。

PHB を含む細胞質 (たとえば *Rhizobium*) から熱クロロホルムで抽出し、ジエチルエーテルで沈殿させて精製¹⁷⁾した PHB のクロロホルム溶液から得たフィルムは、ゼイ性が大きくパーチメント紙のようである。これを熱延伸したフィルムは第 1 図に示すような繊維図を与えた。この X 線繊維図は $a=5.76 \text{ \AA}$, $b=13.12 \text{ \AA}$, c (繊維周期)=5.96 Å ですべての回折点が指数づけされ、($h00$), ($0k0$), ($00l$) の回折が奇数のときに消滅則となりたつことから、空間群として $P_{21}2_12_1$ が提案された。単位格子中に 2 モノマーを含む *antiparallel* に並んだ 2

* Keizo OKAMURA 京都大学 (農学部林産工学教室・606 京都市左京区北白川追分町) 助教授・Ph. D. (State Univ. of New York)
Poly-β-hydroxybutyrate—A Simple Stereoregular Polyester

本の分子が通っているとすると、計算密度は 1.262 g/ml となり、実測値 ($1.23 \sim 1.25 \text{ g/ml}$)^{8), 9), 18)} とよく一致する。

β 炭素が D-(−)- β -ヒドロキシ酪酸の絶対配置をも

第1図 (a) 熱延伸 PHB の繊維図。X 線は繊維に垂直、繊維軸は垂直方向、(b) 格子定数により指数づけされたダイヤグラムの模式図⁸⁾

岡村圭造氏 昭和 30 年京都大学工学部繊維化学科卒業、昭和 32 年同大学院修士課程修了。(株)興人を経て Dept. of Chemistry, State University of New York College of Forestry へ留学、昭和 42 年 Ph. D.。昭和 43 年京都大学農学部林産工学教室に勤務、現在に至る。趣味はスポーツ一般、現在健康法として行なっているのは京都踏水会での水泳。

つこと、配向フィルムの C=O 結合が分子鎖に対して弱い直交赤外二色性を示すこと(第2図)、また配向分子が負の複屈折を示すことなどを考慮し、岡村と Marchessault は PHB に対してある分子配座を提案した⁸⁾。この分子模型をもとにした分子配座は、その後 Cornibert と Marchessault により refine された¹⁹⁾。すなわち、かれらは第3図に示す4個の内部回転角 ($\varphi, \omega, \theta, \psi$) に対して分子内ポテンシャルエネルギーをプロットし、エネルギー的にもっとも安定な conformation を求めようと試みた。

この解析において用いた結合距離および原子価角は次のとおりである。O-C β ; $1.45 \text{ \AA}$, C-C; $1.53 \text{ \AA}$, C-O; $1.36 \text{ \AA}$, C=O; $1.23 \text{ \AA}$, C-H; $1.08 \text{ \AA}$, $\angle$ O-C β -C α ; 110° , $\angle$ C β -C α -C; 113° , $\angle$ C α -C-O; 115° , $\angle$ C-O-C β ; 114° , $\angle$ C α -C=O; 120° , $\angle$ O-C β -C γ ; 110° , $\angle$ O-C β -H β ; 110° , $\angle$ H α -C α -C; 108.6° 。また内部回転角に対するポテンシャルエネルギー関数としては Yan ら²⁰⁾ によって poly-L-aspartic acid や poly-L-glutamic acid について計算された値を用い、非結合原子間のポテンシ

第2図 配向 PHB フィルムの偏光赤外スペクトル。—: 偏光の電気ベクトル $\perp$ 延伸方向, ...: 偏光の電気ベクトル $\parallel$ 延伸方向⁸⁾

第3図 PHB の standard conformation¹⁹⁾
($\varphi=0^\circ$, $\psi=0^\circ$, $\omega=0^\circ$, $\theta=0^\circ$)

第1表 結晶性 PHB の X 線データ^{9),19)}

ミラー指数	面 間 隔		回 折 強 度	
	計算値(Å)	実測値(Å)	計算値 ^a	実測値 ^a
010	13.200	—		
020	6.600	6.575	43	59
100	5.760	—		
110	5.279	5.276	84	71
030	4.400	—		
120	4.339	—		b
130	3.496	3.495	21	19
040	3.300	3.290	39	34
200	2.880	—		
140	2.863	2.870	0	4
210	2.813	—		
220	2.639	2.665	5	2
050	2.640	—		
230	2.409	—		
150	2.399	2.391	4	13
240	2.169	2.167	23	15
001	5.960	—		
011	5.431	5.454	9	9
021	4.423	4.458	29	22
101	4.141	4.181	84	139
111	3.951	3.954	157	163
031	3.539	—		
121	3.508	3.532	81	81
131	3.015	3.013	23	18
041	2.887	2.802	—	
201	2.593	—		
141	2.580	2.571	32	27
211	2.544	—		
221	2.413	—		
051	2.413	2.402	38	25
231	2.234	—		
151	2.226	2.219	31	33
241	2.038	2.030	37	54
002	2.980	2.979	c	
012	2.906	2.900	c	
022	2.715	—		
102	2.646	—		
112	2.595	2.582	23	1
032	2.467	—		
122	2.456	2.463	46	48
132	2.268	—		
042	2.211	2.262	37	10
202	2.070	—		
142	2.064	2.062	71	93
212	2.045	—		
052	1.976	1.962	30	3
222	1.975	—		
232	1.873	1.867	53	53
152	1.869	—		

a. 数値は $\Sigma I_{\text{calc.}} = \Sigma I_{\text{obs.}} = 1000$ で表わしてある。b. この回折はパラクリスタリンの回折と重なっており評価できない。c. 子午線上の回折およびそれに近い回折は正確に計算できなかった。

ャルエネルギーについては、いわゆる Lennard-Jones 型の “6-12” ポテンシャル関数²¹⁾を用いている。ポテンシャル図は省略するが、X線データ(第1表)、各原子の位置(第2表)、それを用いて求められた分子の a - b 面に対する Fourier projection (第4図) およびこれらによって決められたエネルギー的にかつ結晶学的にもっとも妥当な PHB の三次元的な立体構造を第5図に示す。

3. 結晶の形態学

このポリマーの形態学は Alper¹³⁾によって最初に研

第2表 PHB の 1 residue の原子座標 (単位格子 a, b, c の fraction として表現)¹⁹⁾

原 子	a	b	c
C ^{α}	0.117	0.139	-0.137
C (carbonyl)	0.348	0.080	0.010
O (ester)	0.286	-0.017	0.057
C ^{β}	0.451	-0.070	0.197
O (carbonyl)	0.526	0.122	0.077
C ^{γ}	0.610	-0.136	0.051
H ^{β}	0.555	-0.017	0.290
H ^{α} ,1	0.050	0.175	-0.031
H ^{α} ,2	0.272	0.193	-0.232

第4図 PHB 分子の a - b 面に対する Fourier 投影¹⁹⁾

究された。かれらは *Bacillus cerus* から再結晶した PHB が、はっきりとしたラメラ構造をもつことを見いだした(第6図)。電子顕微鏡写真の影の長さと、小角X線散乱像(第7図)より求めた layer の厚さは 50 Å であった。ラメラ構造は明らかに “単結晶” のそれであり、折りたまたまれたポリマー鎖がラメラ表面に対して直角に配列していると思われる。このことを確かめるために、単結晶を 10000 psi でプレスし、プレス面に平行に X 線をあてると繊維図が得られた。また同じ単結晶について得られた電子線回折スポットは、岡村と Marchessault が求めた PHB の単位格子 $a=5.76$ Å, $b=13.12$ Å ですべて指数づけることができた。Lundgren¹⁵⁾は 11 種の異なったバクテリアから得た PHB の単結晶が、すべて同様の “lath shape” の構造を持っていると報じており、また数平均分子量 1870 から 138000 にわたる PHB 単結晶(融点 114~185°C)について行なった岡村の電子顕微鏡的観察²²⁾においても、いずれも lath shape を示し、重合度のもっとも低いもの ($\bar{M}_n=1870$) でも 40 Å の長周期を示し、また重合度が低くなるとともにその edge-矩形となる。興味のあるのは、Shelton¹¹⁾によって有機金属触媒を用いて β -ブチロラクトンから重合された PHB 単結晶でも lath shape が観察されることである。なお第7図はプレスされた単結晶の典型的な小角X線散乱像である。

PHB の単結晶、300% に冷延伸した配向フィルム、500% に熱延伸した配向フィルムの3種の試料につい

第5図 エネルギー的にも結晶学的にもっとも妥当な PHB の三次元的立体構造¹⁹⁾

第6図 *B. cerus* から得られた PHB 単結晶の電子顕微鏡写真。ゲルマニウムでシャドーイング¹³⁾

て、窒素気流中で熱処理を行ない、小角X線散乱像よりその長周期の変化を追跡した²²⁾。Lauritzen-Hoffmanの理論^{23), 24)}によると結晶化温度、 T_x は次の式で表わされる。

$$T_x = T_m^0 (1 - 2\sigma_e / \Delta h_f L^*) \quad (1)$$

ここで T_m^0 : 無限の長さをもつ結晶の融点, °K

σ_e : 端の表面自由エネルギー, erg/cm²

Δh_f : 融解熱, erg/cm³

L^* : 平衡折りたたみ長さ, cm

T_x に対して $1/L^*$ をプロットしてそのこう配から求めた $\sigma_e / \Delta h_f$ の値は 2.54×10^{-8} cm (単結晶), 8.61×10^{-8} cm (冷延伸フィルム), 9.95×10^{-8} cm (熱延伸フィルム) であり、その切片が与える T_m^0 はいずれの場合でも 200°C であった。DSC の測定により単結晶に対する代表的な

[528]

第7図 PHB 単結晶マット ($\bar{M}_n = 127,000$) の小角X線像。X線はマット表面に平行、またマット表面は水平方向³¹⁾

Δh_f 値として 1.06×10^8 erg/cm³ が求められているので、これを代入して算出される PHB の σ_e 値は、26.9 erg/cm² (単結晶), 91.3 erg/cm² (冷延伸フィルム), 105.5 erg/cm² (熱延伸フィルム) となり、単結晶の値はポリエチレンの値 (30.0 erg/cm²) と comparable であり、延伸フィルムの値が大きいのは結晶ラメラ表面の texture の違いを反映するものであろう。

PHB はまた他の熱可塑性ポリマーと同じように、熔融状態から冷却すると球晶を生成する¹⁸⁾。徐冷および急冷して得られた球晶を第8図に示す^{22), 25)}。このポリマーが負の複屈折を持っていることから容易に予測できるように、球晶は“正”の球晶 (半径方向の屈折率が切線方向のそれより大きい) であり、分子軸が切線方向に沿っていることを物語っている。また He-Ne ガスレーザ (波長 6328 Å) を用い、ポラロイドフィルムで撮影し

「高分子」1972

(a)

(b)

第 8 図 PHB 球晶の偏光顕微鏡写真 ($\bar{M}_n=127,000$) ; (a) 160°C で結晶化, (b) 25°C に急冷²²⁾

(a) 0° 3°

(a) 0° 3°

(b) 0° 5° 10°

(b) 0° 5° 10°

第 9 図 160°C で結晶化した PHB 球晶の H_v 散乱像 ; (a) 小角, (b) 広角²²⁾

第 10 図 25°C に急冷した PHB 球晶の H_v 散乱像 ; (a) 小角, (b) 広角²²⁾

た小角および広角光散乱パターンを, 第 9 図と第 10 図に示す。Stein と Rhodes の式²⁶⁾を用い, これらのパターンより球晶の大きさと環間隔を計算し, 顕微鏡写真より得られた値と比較して両者の間により一致がみられた。

4. 溶液物性と旋光挙動

PHB の自己分解物が光学活性な α -($-$)- β -ヒドロキシ酪酸であることから, ポリマーもまた光学活性であ

ると考えられる。しかしポリマーの $589\text{ m}\mu$ での比旋光度が -1° という低い値¹⁶⁾のため, 長い間文献に現われなかった。Alper ら¹³⁾はクロロホルム中での旋光分散を報告し, このポリマーが光学活性であることを確認した(第 11 図)。2. の conformational analysis で述べたように, PHB は結晶状態で 2_1 らせん構造をとることが知られているが, このヘリックスが溶液中でも保持されるかどうかを検討するために, 固有粘度, 浸透圧, 超遠心, 光散乱, 旋光分散の実験が行なわれた^{9), 27)}。

第 11 図 クロロホルム中の旋光分散曲線¹³⁾

第 12 図 PHBのクロロホルム中での固有粘度-重量平均分子量, 沈降係数-重量平均分子量の関係⁹⁾

数平均分子量をもとにして固有粘度との関係 $[\eta] = K'M^\alpha$ より α の値を求めると, クロロホルム, 三フルオロエタノール (TFE) 中では 1.3, ジクロル酢酸 (DCA) 中では 0.6 であったが, 重量平均分子量と固有粘度の関係から求められた α の値は 0.82 (クロロホルム), 0.74 (TFE) であり, 沈降係数と重量平均分子量の関係もコイル状態を示唆している (第 12 図)。しかし一方オリゴマーから高重合度に至るポリマーについて, クロロホルム中での分子旋光度と重合度とを Freudenberg プロット²⁸⁾すると第 13 図のようになり, 4 量体以上のコンホメーションは変わらず, 高重合度領域まで規則的な構造をもつことがわかった。また $[\alpha]_{365}^{25}$ を DCA-二塩化エタン混合溶媒中で測定すると, 76:24 容量比において, ポリペプチドのヘリックスコイル転移と同様な現象が観測され (第 14 図), またその組成で温度による比旋光度の急激な変化 (転移温度 75°C) がみられた (第 15 図)。なお PHB の各種溶媒中での ORD および CD 曲

第 13 図 クロロホルム中で PHB の Freudenberg プロット (モノマーあたりの分子旋光度を $(n-2)/n$ に対してプロットしてある)⁹⁾

第 14 図 波長 365 mμ における PHB の比旋光度-溶剤比 (DCA と二塩化エチレンの容量比) との関係 (同一サンプルについて異なった人が異なった濃度で測定)⁹⁾

線は第 16 図に示すとおりであり, ORD の crossover と CD のピークの位置は $213 \pm 3 \text{ m}\mu$ であり, この正の Cotton 効果はエステルカルボニルに起因するものであろう。Marchessault ら⁹⁾は第 12 図の結果を次のよ

うに解釈している。すなわち、分子量の増大とともに分子内会合状態が変わり、軸比のより大きな密な円体となると考えられる。エステル基の双極子モーメントはア

第15図 DCA—二塩化エチレン 76：24（容量比）混合溶媒中の 365 mμ ににおける PHB の比旋光度の温度依存性⁹⁾

第16図 種々の溶媒中における PHB の旋光分散。重合度のもっとも低いサンプルについては、円偏光二色性 ($\Delta\epsilon$) が示されている。●—○ (85,500, クロロホルム), —●— (85,000, 二塩化エタン), —○— (85,500, DMF, 58°C), — (569, エタノール), ... (569, エタノール, CD)⁹⁾

第3表 光散乱法および超遠心法により求められた TFE 中の PHB の $\bar{M}_w$ および分子パラメータ (22°C で測定)²⁷⁾

試料	M	E	K	J
$\bar{M}_w$	1.01×10^5	8.4×10^5	3.8×10^5	1.35×10^5
$\bar{M}_w$ (超遠心)		7.8×10^5	3.7×10^5	
$\bar{M}_n$		1.27×10^5	8.5×10^4	
$\bar{R}^2, (\text{\AA}^2)$	1.25×10^8	0.94×10^8	0.42×10^8	0.23×10^8
$\bar{L}, (\text{\AA})$	3900	3400	2250	1700
$b, (\text{\AA})$	13.0	12.7	10.5	7.2
$p = \bar{L}/2b$	149	132	107	115
$(M/L)_{\text{asympt.}}, (\text{g}/\text{\AA})$	280	260	180	
$\bar{M}_w/\bar{L}(\text{g}/\text{\AA})$	260	250	170	81

ミド基のそれよりかなり小さく、分子内水素結合を持たない PHB では、ヘリックスの安定性はポリペプチドに比してはるかに低いであろう。他方、分子が極性を持ち、ヘリックスセグメント間の第二次的な相互作用を考えれば、分子鎖が折りたたまれてゆるい、あるいは、“interrupted” ヘリックスを形成する可能性もある。このような仮説に基くと、クロロホルム、TFE、二塩化エタンは helicogenic な溶媒であり、DMF と DCA はコイル溶媒と分類することができる。このようなモデルの妥当性を検討するために TFE 中での光散乱による研究が行われた²⁷⁾。

剛直な棒状モデルを仮定し、系が単分散であるとする、平均分子長 L は慣性半径 R を用いて次式で表わすことができる。

$$L^2 = 12R^2 \quad (2)$$

単位長さあたりの質量 (M/L) は PHB の結晶学的なヘリックス²⁸⁾ から計算される値、28.9 Å よりもずっと大きいことがわかった (第3表)。この結果を説明するために、DNA のような superhelix か folded chain の二つのモデルが考えられるが、 M/L が M とともに増大することから superhelix は妥当でない。chain folding モデルでは、 M/L が分子量とともに増大し、分子鎖が長くなるとともに fold の数も増すことを意味している。

分子の剛直性を検討する他の尺度として Daune²⁹⁾ により提案された方法が PHB に適用された。すなわち回転円偏光二色性については、rod 長の広い範囲にわたって次の式が成りたつことが知られている。ここで N_A はアボガドロ数である。

$$M^2/[\eta] = (45/2\pi N_A) (M/L)^3 \log M + B \quad (3)$$

$M^2/[\eta]$ に対して $\log M$ をプロットすると第17図のようになり、 $M^2/[\eta]$ の値が急激に上昇していることから、rod 分子の可とう性の大きいことがわかる。また光散乱および固有粘度の結果はともに温度の上昇とともに rod 長が短くなるという現象を示している。このように PHB

第17図 Daune の可とう性のクリテリオン： $\bar{M}_w/[\eta]_{\text{TFE}}$ 対 $\log \bar{M}_w$ のプロット²⁷⁾

が溶液中でもヘリックス構造をとり、しかもヘリックスセグメントが folding していることが明らかとなった。

5. Native granule の形態学

PHB をつくるバクテリアの細胞をリゾチームで処理すると細胞膜が溶け、さらに sonic oscillation 処理をすると直径 $0.2 \sim 0.7 \mu$ の球状の granule が得られる³⁰⁾。この PHB を主成分とする granule は native granule と呼ばれる。PHB の単結晶の形態学については g. で述べたが、ここでは PHB が native な状態でどのような texture を持っているかについてふれてみたい。

Ellar⁸¹⁾ は native granule をいろいろな組成のアセトン水溶液で処理して電子顕微鏡で観察した。アセトン濃度の低いとき (5% 水溶液) は granule の表面の membrane coat を破壊し (第 18 図)、幅 $100 \sim 150 \text{ \AA}$ 、厚さ $50 \text{ \AA}$ のフィブリル状の表面構造が明らかになる。アセトンの濃度を増すとともにフィブリル以外に厚さ $50 \text{ \AA}$ のリボン状のものが現われ、アセトン 25% では単結晶の lath 構造に似たものが観察される (第 19 図)。フ

第 18 図 5%アセトン水溶液で処理した PHB native granule のカーボンレプリカの電子顕微鏡写真; (f) フィブリル, (R) リボンが示されている⁸¹⁾

第 19 図 25%アセトン水溶液で処理した PHB native granule のカーボンレプリカの電子顕微鏡写真; 矢印は lath 構造が現われはじめてることを示す⁸¹⁾

ィブリルは granule が生成する段階で simultaneous synthesis and crystallization が起こるために、このようなユニークな形態を示すものであり、この extended chain よりなるフィブリルがアセトン水溶液で処理されると、厚さ $50 \text{ \AA}$ のリボンに再組織され、さらに折りたたみをもつ単結晶ラメラに変わるのであろうと解釈している。これを裏づける事実としては native granule を凍結乾燥した粉末の小角 X 線散乱像は、単結晶のそれとは異なり、はっきりとした maximum を与えないこと、DSC に対する response が両者で異なること、さらに native granule を解重合させる酵素もアセトン処理した granule には作用しないことがあげられる³⁰⁾。しかし、morphology の違いを明白に表わす電子回折像が、試料の電子線に対する sensitivity が高いために得られなかったことは、この解釈を弱めていることは否めない。また、granule の表面 membrane, フィブリルの形成について第 20 図のような speculative なメカニズムを提出している。

6. PHB の合成

DL-β-ブチロラクトンから有機金属を触媒として DL-PHB を合成する試みは以前からなされてきたが^{32), 33)}、合成されたポリマーの性質は天然の PHB とは異なり、光学活性ではなかった。最近 Shelton^{10), 11)} および谷

第 20 図 酵素によりミセル内で合成された PHB の extended chain フィブリルの生合成メカニズム。モノマーは酵素膜を通過し、内表面で重合; 六角形 (A, B) は重合系の subunit, B と C は unit が集合してミセルを形成するところを示す⁸¹⁾

ら¹²⁾によって、光学活性な PHB の合成が報じられているので、合成 PHB の性質についても少しふれてみたい。

まず Shelton らはクロトン酸のベンゼン溶液にかわいたシュウ化水素を付加して DL-β-プロモ酪酸を得、D-(+)-α-(1-ナフテル)エチルアミン (NEA) のエチルアセトン-ベンゼン中で L-(+)-対掌体に分割し、Na₂CO₃ 水溶液およびクロロホルムを加えて D-(+)-β-ブチロラクトンを得ている。この光学活性なモノマーをアンプルに入れ、トリエチルアルミニウム：水 (1:1) の触媒を加え、窒素中で 0°C で振とうして光学活性なポリマーを得た。

合成された PHB の ORD は第 11 図のそれとほぼ等しく、また DL-β-プロモ酪酸を分割せず、同様に重合させた DL-PHB の X 線繊維図、IR スペクトル、NMR スペクトルは天然の PHB とほぼ同じものを与え、DL-PHB のキシレン溶液から沈殿させたポリマー結晶が、天然の PHB のそれと同じようなラメラ構造 (たとえば第 6 図) を示したことは興味深い。一方谷らはトリアルアルキルアルミニウムまたはその誘導体を触媒として、isotactic なポリマーを合成している。偏光 IR スペクトルの結果は天然のそれ (第 2 図) と同じであり、X 線繊維図から求めた繊維周期は 5.94 Å であり、岡村ら⁹⁾が天然 PHB について得た値 5.96 Å とほぼ同値である。モノマーとして DL 混合物が用いられていることから、合成された D- および L-chain が結晶部分で独自にクリスタリットを形成していることを暗示すると述べているが、興味ある見解だと思われる。

以上、主として天然 PHB の物性についていろいろな面から概観してみたが、総花的で散漫になったのではないかと懸念される。PHB だけでなく $[-\text{O}-\text{CR}_3\text{R}_4-\text{CR}_1\text{R}_2-\text{CO}]_n$ といった一般式で表わされるポリエステル¹⁴⁾の conformation, その合成は興味のある問題であり、今後の研究に待ちたい。

文 献

- 1) M. W. Beijerinck: *Bact.*, **11**, 650 (1901)
- 2) M. Lemoigne: *Ann. Inst. Pasteur*, **39**, 144 (1925)
- 3) D. H. Williamson, J. F. Wilkinson: *J. Gen. Microbiol.*, **19**, 198 (1958)

- 4) E. W. Hopkins, W. H. Peterson: *J. Bacteriol.*, **19**, 9 (1930)
- 5) G. Sierre, N. E. Gibbons: *J. Microbiol.*, **8**, 225 (1962)
- 6) M. Lemoigne: *Ann. Inst. Pasteur*, **41**, 148 (1927)
- 7) A. O. Kepes, C. Péaud Lenoël: *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **34**, 563 (1952)
- 8) K. Okamura, R. H. Marchessault: in "Conformation of Biopolymers" ed. by G. N. Ramachandran, Academic Press, London (1967), p. 709-720
- 9) R. H. Marchessault, K. Okamura, C. J. Su: *Macromolecules*, **3**, 735 (1970)
- 10) J. R. Shelton, J. B. Lando, D. E. Agostini: *Polymer Letters*, **9**, 173 (1971)
- 11) D. E. Agostini, J. B. Lando, J. R. Shelton: *J. Polymer Sci. A-1*, **9**, 2775 (1971); **9**, 2789 (1971)
- 12) H. Tani, S. Yamashita, K. Teranishi: *Polymer J.*, **3**, 417 (1972)
- 13) R. Alper, D. G. Lundgren, R. H. Marchessault, W. A. Côté: *Biopolymers*, **1**, 545 (1963)
- 14) 岡村誠三, 林晃一郎, 北西泰久, 西井正信: 同位体と放射線, **3**, 510 (1960)
- 15) D. G. Lundgren, R. Alper, C. Schnaitman, R. H. Marchessault: *J. Bacteriol.*, **89**, 245 (1965)
- 16) J. N. Baptist, F. X. Werber: *SPE Trans.*, **4**, 245 (1964)
- 17) J. N. Baptist: U. S. Patents 3036959 および 3044942 (1962)
- 18) H. G. Schlegel, G. Gottschalk: *Angew. Chem.*, **74**, 342 (1962)
- 19) J. Cornibert, R. H. Marchessault: *J. Mol. Biol.*, に投稿中
- 20) J. F. Yan, G. Vanderkooi, H. A. Scheraga: *J. Chem. Phys.*, **49**, 2713 (1968)
- 21) H. A. Scheraga: *Advances in Physical Organic Chemistry*, **6**, 103 (1968)
- 22) 岡村圭造: 学位論文, State University of New York, College of Forestry, Syracuse, N. Y. 1967 年 6 月
- 23) J. I. Lauritzen, Jr., J. D. Hoffman: *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **64A**, 73 (1960)
- 24) J. D. Hoffman, J. I. Lauritzen, Jr.: *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **65A**, 297 (1961)
- 25) 岡村圭造, R. H. Marchessault: 第 18 回高分子年次大会, 京都 (1969)
- 26) R. S. Stein, M. B. Rhodes: *J. Appl. Phys.*, **31**, 1873 (1960)

- 27) J. Cornibert, R.H. Marchessault, H. Benoit, G. Weill: *Macromolecules*, **3**, 741 (1970)
- 28) K. Freudenberg, C. Blomquist: *Chem. Ber.*, **68**, 2070 (1935)
- 29) M. Daune, L. Freund, G. Spach: *J. Chim. Phys.*, **59**, 485 (1962)
- 30) J.M. Merrick, M. Doudoroff: *J. Bacteriol.*, **88**, 60 (1964)
- 31) D. Ellar, D.G. Lundgren, K. Okamura, R.H. Marchessault: *J. Mol. Biol.*, **35**, 489 (1968)
- 32) S. Inoue, Y. Tomoi, T. Tsuad, J. Furukawa: *Macromol. Chem.*, **48**, 229 (1961)
- 33) 山下雄也, 石川義男, 津田鉄雄, 三浦定美: 工化, **66**, 104 (1963), **66**, 110 (1963)
- 34) たとえば G. Carazzolo: *Chimica Industria*, **46**, 525 (1964)

学界うちと

Tobolsky 教授 逝去

Arthur Victor Tobolsky 教授は9月6日 New York 州北部の Sagamore で開催中の "Sagamore Conference on Block and Graft Copolymers" に出席中、会場で突然脳溢血で倒れ、翌7日朝 Utica の St. Luke 病院で不帰の客となりました。享年 53 歳。常に高分子化学の最先端をリードし、目下働き盛りの教授を失ったことは高分子化学にとって大きな損失であり、惜しみてもあまりあるものがあります。つつしんで故教授のご冥福を祈りたいと思います。

Tobolsky 教授は New York 市 (1919) で生れ、1940 年 Columbia 大学を卒業、1944 年 Princeton 大学で H. Eyring 教授のもとで Ph.D. をとり、マンハッタン計画に参加した後、1946 年助教授として Princeton 大学に帰り、準教授 (1953)、正教授 (1960) と昇進し、正式の称号は Russell Wellman Moore Professor of Chemistry でした。その間 Polytechnic Institute of Brooklyn の教授 (1950-51)、Textile Research Institute の Assistant Director (1949-50) を勤めました。

その研究分野はきわめて広く、高分子の粘弾性、ゴ

高橋勇蔵氏 (北海製缶) 5 月 25 日撮影

ム弾性、形態学、ラジカル重合およびアニオン重合の機構と動力学、平衡重合、高分子の酸化、いわゆるケモレオロジーから統計熱力学、生体高分子の物性に及び、300 以上の論文を発表し、7 冊の著書を著わしております。その業績に対してはレオロジー学会からビンガムメダル (1956)、米国物理学会からフォード賞 (1968)、Society of Polymer Engineers から International Award (1970)、さらに本年 4 月には米国化学会から高分子化学部門の賞を授与されています。教育の面では、50 人近くの Ph.D. を育てあげ、その中には R.D. Andrews, R.S. Stein, S. Krim, K.F. O'Driscoll, A. Eisenberg, M.C. Shen, H. Yu, W.J. Macknight, S. Cooper, J.J.

Aklonis, J. Yannas, D.B. DuPre の各教授があり、また Postdoctoral fellow として Tobolsky 研究室で学んだ人も多く、いずれも学界、産業界の第一線で活躍しております。

なお遺族は、Dorothy 夫人、2 人の令息 (いずれも Princeton 大学生)、すでに結婚した令嬢とで、令孫が 1 人おられる。 (東大工 中村茂夫)