高分子科学 最近の進歩

高分子の相互作用と機能 生体関連高分子について

山本浩之・早川忠男

Hiroiyuki Yamamoto・Tadao Hayakawa,
信州大学 繊維学部

1. はじめに

相互作用と機能はともに大きな科学用語であり、ここ一年あまりに限っても英国で1979年4月からInternational Journal of Biological Macromoleculesが発刊され、機能と相互作用の専門雑誌であるとうたっているなど、情報は多量である。高分子の相互作用については詳細なレビューがあり¹⁾、類似主題で本連載に総説があり^{2),3)}、本題と同じ書名の成書もある⁴⁾。ここでは文献3以降について天然および合成生体関連高分子を中心に、相互作用と機能にはっきりと言及されているものをまとめたが、示唆に富むものについては片方の考察の少ない場合もとりあげた。

相互作用や機能を考える基盤を広げる研究を列举す

Function and Interactions of Biological Macromolecules

山本浩之 信州大学繊維学部高分子工業研究施設(386 上田市常田3-15-1) 助教授・理博(左)

昭和43年北海道大学大学院理学研究科博士課程修了。同年信大繊維学部助手、50年助教授となり、現在に至る。専門は高分子化学。特にポリアミノ酸の合成、構造および触媒作用の研究に従事。〈趣味〉読書、俳句

早川忠男 同上・教授・理博(右)

昭和28年金沢大学理学部化学科卒。33年金沢大理学部講師、39年北大理学部助教授、41年信大繊維学部助教授となり、43年より現職。専門は高分子化学。現在の研究は生体関連高分子の合成と構造。〈趣味〉囲碁

ると、疎水性ポリアミノ酸(α , β , ω 型)のX線解析からの相互作用⁵⁾、逆平行および平行 β 型をとりやすいアミノ酸の分類⁶⁾、芳香族アミノ酸(Trp)とダイポールとの相互作用($\cdot\text{NH}_2>\cdot\text{NHCO}>\cdot\text{CONH}>\cdot\text{COO}^-$ の順に減る)⁷⁾、核酸塩基の相互作用による不斉配列の立体化学⁸⁾などの研究がある。核酸塩基の分子間相互作用は昇華熱の測定から $\text{G}\cdot\text{C}\gg\text{C}\cdot\text{C}>\text{A}\cdot\text{U}>\text{A}\cdot\text{T}>\text{U}\cdot\text{T}>\text{T}\cdot\text{T}$ であり、塩基トリマーの安定性は $\text{C}\cdot\text{C}\cdot\text{C}>\text{A}\cdot\text{U}\cdot\text{U}>\text{T}\cdot\text{U}\cdot\text{U}>\text{U}\cdot\text{U}\cdot\text{U}$ である⁹⁾。ポリペプチド-金属(II)-ポリ核酸の三成分コンプレックスではポリペプチドは α -ヘリックスをとるが、ポリ核酸はスタッキングしない¹⁰⁾。アニオン性多糖類について構成ウロン酸と二価イオンの選択的結合やカルボキシレート基およびその隣接残基効果によるキラルな性質が調べられている¹¹⁾。

2. 触媒作用

2-1. 合成反応・分解反応

ジペプチド $\text{X}\cdot\text{AA}_1\cdot\text{AA}_2\cdot\text{Y}$ が金属酵素サーモライシンにより合成された。 AA_1 と疎水性アミノ酸 AA_2 との縮合は良好に進み、Yはエステルよりアミドがよい¹²⁾。加水分解に関してはS-2-アミノエチル-CysやS-カルボキシメチル-Cysをぶら下げ、金属を配位させたポリスチレンによるVal, Leu, Phe, Hisエステルのエナンチオ選択加水分解¹³⁾、イミダゾールを含むポリエチレンイミンのニトロフェニルカプロエートの加水分解の二価金属効果($\text{Cu}>\text{Co}>\text{Zn}>\text{Ni}>\text{Mn}$ の順)¹⁴⁾、卵白リゾチームの糖分解活性におけるクーロン力や疎水性の検討¹⁵⁾、赤血球カルボニックアンヒドラーゼBの中心金属Zn(II)をCo, Cu, Ni, Mn, Cd, Hgに置換したときの立体構造の変化と CO_2 水およびエステル分解反応¹⁶⁾についての報告がある。生分解が問題となる使い捨て用、医用、農業用高分子として立体規則性や疎水性を変えたポリ- β -プロピオラクトン- β -エステルの菌類による分解が調べられ、分子量4万以下では生分解をうける¹⁷⁾。

酸化-還元系についてはポリ-L-Glu-Cu(II)およびポリ-L-ドーバ-Cu(II)の過酸化水素分解¹⁸⁾、ポリ-

ール-ペプチド(Ala-Lys-Glu など)が合成され、網膜と結合させると吸収極大波長がシフトする⁵⁹⁾。7, 11-シス²-レチナールが合成され、視黄と安定な視色素アナログを形成する⁶⁰⁾。

遺伝に関連してクロマチン(染色質)の熱変性の報告がある⁶⁰⁾。また、エチジウムのはまりこみは DNA のヘリックスを安定化させるため二重鎖は解離しにくくなり複製を妨げる⁶¹⁾。

4. 分離・輸送

R-1,2-プロパンジアミンを結合させたポリスチレン Cu(II) を吸着させ、ラセミ体アミノ酸を分割すると L-体の保持時間は短く、 k_L/k_D は 2.8 に及ぶ⁶²⁾。L-Asp-L-Phe OMe の金属塩は芳香族アミノ酸の光学分割に有効である⁶³⁾。4-フェノキシ-3,5-ジニトロベンゾイルポリエチレングリコールはポリペプチド中の SH 基とすばやく反応し、他の官能基との反応は遅い⁶⁴⁾。エピクロルヒドリンで橋かけしたグリコーゲンは膨潤性がよく、酵母グリコーゲンシンターゼをよく吸着し、精製に利用できる⁶⁵⁾。

カチオン輸送や膜透過に関して BOC-(L-Val-D-Val)₄-OMe の二量体の内部は親水性の筒(長さ 14.8 Å, 直径 5.1 Å)で外側は疎水性の層となる⁶⁶⁾。N-アルキル(メチル~デシル)グリシンを含む環状オクタペプチドのカチオン輸送能は $\text{Ca} > \text{Na} > \text{K} > \text{Mn} > \text{Cu} > \text{Mg} > \text{Co} > \text{Zn}$ で Ca は Mg の 10 倍輸送される⁶⁷⁾。シクロ(L-Pro-L-Val-D-Ala-D-Val)₈ はカチオンとコンプレックスを形成すると擬 S₆ 対称になり、カチオンはねじれた八面体のくぼみに位置しカチオンを失うと C₆ 対称になる⁶⁸⁾。カテコール基をもつ環状トリペプチドエンテロバクチンの鉄輸送が報告されている⁶⁹⁾。

5. 膜機能

高分子膜については最近の総説がある^{70), 71)}。ポリアミノ酸皮膜(ポリ-DL-Met)は水を透過しないが、水蒸気を通す特性があると古くから指摘されている。人工肺、皮膚、角膜の生体材料として、ポリ-L-Met やポリ-L-Glu エステル皮膜の水蒸気や酸素透過⁷²⁾、ベンゼン蒸気透過⁷³⁾、N-ヒドロキシアクリルアミドの共重合体膜を用いる能動輸送(Cl⁻の濃縮)⁷⁴⁾、テトラシアノプラチナート(I)を含むセルロース誘導体の液晶膜⁷⁵⁾などが研究されている。はじめ I は円偏光二色性(CD)を示さないが、水蒸気下で、40°C, 1 分間加熱すると複屈折性の液晶膜に変わり、I の CD が現われる。

細胞膜を変化させる抗生物質アラメチシン類似ペプ

チドが合成された。α-分枝アミノ酸とヘリックスを巻く性質のアミノ酸の交互配列は生体膜との親油性の相互作用に必要らしい⁷⁶⁾。またノナデカペプチドは天然アラメチシン同様の溶血活性を示すが、ヘキサデカペプチドは赤血球に対して不活性であり、親油性ヘリックス部分には最低 19 アミノ酸残基が必要である⁷⁷⁾。ペプチドグリカンの単分子膜や多分子膜の三次元構造が理論計算され、バクテリア細胞膜が高い内部浸透圧に耐えることが示されている⁷⁸⁾。

6. 光化学・電気伝導性

光照射によりシス-トランス互変異性するアゾベンゼンをキャップしたβ-シクロデキストリンを用いて基質のとりこみを断(トランス)続(シス)する光調節型スイッチが考えられている⁷⁹⁾。トリ-α-アミノイソ酪酸-金属コンプレックスを 100W タングステンランプで照射すると、Cu(III) コンプレックスでは 3 分以内に、Ni(III) では約 30 分で光分解(脱炭酸)し、アセトンが生成するが、暗所では安定である⁸⁰⁾。ランソウ類の光合成に主要な青色タンパク質 C-フィコシアニンのモデルとして青色素フィコシアノビルン-ヘプタペプチドが作られ、分子間のチオエーテル結合の性質と互変異性が研究された⁸¹⁾。Mg-クロロフィルド-アポミオグロビンコンプレックスが合成され、このタンパク質のキラリティーはクロロフィル間相互作用に比し無視できる⁸²⁾。

タンパク質半導体の理論計算がされた⁸³⁾。高分子有機半導体としてヘミボルフィラジ型ポリマーが合成され、電気伝導度は $10^{-14} \sim 10^{-10} (\Omega \text{cm})^{-1}$ であるが、金属をキレートすると 2 桁伝導度が増す⁸⁴⁾。Si, Ge, Sn-フタロシアニンを重合させた部分酸化ポリマーの電気伝導度は $10^{-8} (\Omega \text{cm})^{-1}$ であるが、ヨードを吸収させると $10^{-1} \sim 10^{-2} (\Omega \text{cm})^{-1}$ へと増す⁸⁵⁾。

以上、膨大な情報量のうちから気ままにピックアップした。紙数の制限により事項が羅列的にになり、また文献としてあげられなかったものが多数あり、残念であるが、この将来性に富む分野の歩んでいる方向がわかる総説になっていれば幸いである。

文 献

- 1) Y. Imanishi: *J. Polym. Sci., Makromol. Rev.*, **14**, 1 (1979)
- 2) 清水剛夫: 高分子, **26**, 216 (1977)
- 3) 井上祥平: 同上, **28**, 121 (1979)
- 4) 日本化学会編: 高分子の相互作用と機能(化学総説, No. 17), 学会出版センター (1977)
- 5) O. Yamashita, T. Yamane, T. Ashida, S. Yamashita, T. Yamashita: *Polym. J.*, **11**,

- 763 (1979)
- 6) S. Lifson, C. Sander : *Nature*, **282**, 109 (1979)
- 7) P. Skrabal, V. Rizzo, A. Baici, F. Bangerter, P. Luigiluisi : *Biopolymers*, **18**, 995 (1979)
- 8) H. Matheliev, F. Howard, H. Miles : *ibid.*, **18**, 709 (1979)
- 9) I. Yanson, A. Teplitsky, L. Sukhodub : *ibid.*, **18**, 1149 (1979)
- 10) A. Bere, C. Helene : *ibid.*, **18**, 2659 (1979)
- 11) G. Seely, R. Hart : *ibid.*, **18**, 2745 (1979)
- 12) Y. Isowa, T. Ichikawa : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 796 (1979)
- 13) I. Yamskov, B. Berezin, L. Belchich, V. Davankov : *Makromol. Chem.*, **180**, 799 (1979)
- 14) T. Takagishi, I. Klotz : *Biopolymers*, **18**, 2497 (1979)
- 15) G. Krishnamoorthy, B. Prabhananda, S. Gurnani : *ibid.*, **18**, 1937 (1979)
- 16) L. McCoy, Jr., K. -P. Wong : *ibid.*, **18**, 2893 (1979)
- 17) T. Araki, S. Hayase : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 1877 (1979)
- 18) H. Yamamoto, T. Hayakawa : *Int. J. Biolog. Macromolecules*, **2**, in press (1980) ; *Polymer Preprints, Japan*, **28**, 1178 (1978)
- 19) M. Barteri, B. Pispisa, M. Primiceri : *Biopolymers*, **18**, 3115 (1979)
- 20) J. Schutten, P. Piet, A. German : *Makromol. Chem.*, **180**, 2341 (1979)
- 21) S. Shinkai, K. Mori, Y. Kusano, O. Manabe : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 3606 (1979)
- 22) R. Pasternack, B. Halliwell : *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1026 (1979)
- 23) F. -T. Liu, N. Leonard : *ibid.*, **101**, 996 (1979)
- 24) R. Kluger, P. Davis, P. Adawadkar : *ibid.*, **101**, 5995 (1979)
- 25) C. Wharton : *Int. J. Biolog. Macromolecules*, **1**, 3 (1979)
- 26) *J. Polym. Sci., Polymer Symposia*, No. 66 (1979)
- 27) S. Broyde, B. Hingerty : *Biopolymers*, **18**, 2905 (1979)
- 28) H. Berman, W. Stallings, H. Carrell, J. Clusker, S. Neidle, G. Taylor, A. Achari : *ibid.*, **18**, 2405 (1979)
- 29) Y. -C. Chiao, K. Rao, J. Hook, III., T. Krugh, S. Sengupta : *ibid.*, **18**, 1749 (1979)
- 30) R. Johnson, I. Klotz : *ibid.*, **18**, 313 (1979)
- 31) Y. Osada, T. Chiba : *Makromol. Chem.*, **180**, 1617 (1979)
- 32) V. Hofmann, H. Ringsdorf : *ibid.*, **180**, 595 (1979)
- 33) V. Hofmann, H. Ringsdorf, A. Seganova, W. -H. Wagner : *ibid.*, **180**, 837 (1979)
- 34) H. Yamamoto, T. Hayakawa : *Biopolymers*, **18**, 3067 (1979)
- 35) P. Ferruti, M. Tanzi, F. Vaccaroni : *Makromol. Chem.*, **180**, 375 (1979)
- 36) S. Yolles, J. Morton, M. Sartori : *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **17**, 4111 (1979)
- 37) C. McCormick, D. Lichatowich : *J. Polym. Sci., Polym., Lett. Ed.*, **17**, 479 (1979)
- 38) V. Hrubby, D. Upson, D. Yamamoto, C. Smith, R. Walter : *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2717 (1979)
- 39) *Chemical & Engineering News*, **58**(6), 18(1980)
- 40) W. Saenger, D. Suck, M. Knappenberg, J. Dirx : *Biopolymers*, **18**, 2015 (1979)
- 41) M. Yoshida, M. Kumakura, I. Kaetsu : *Polym. J.*, **11**, 775 (1979)
- 42) T. Hirano, W. Klesse, H. Ringsdorf : *Makromol. Chem.*, **180**, 1125 (1979)
- 43) R. Lenkinski, B. Pearce, J. Dallas, J. Glickson : *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, 131 (1980)
- 44) D. Patel : *Biopolymers*, **18**, 553 (1979)
- 45) W. Scovell, R. Reaach : *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 174 (1979)
- 46) M. Wilchek : *Makromol. Chem. Suppl.*, **2**, 207 (1979)
- 47) 赤池敏宏, 桜井靖久 : 高分子, **28**, 669 (1979)
- 48) M. Nagarajan, V. Rao : *Biopolymers*, **18**, 1407 (1979)
- 49) G. Gatti, B. Casu, G. Hamer, A. Perlin : *Macromolecules*, **12**, 1001 (1979)
- 50) Y. Kikuchi, T. Koda : *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **52**, 880 (1979)
- 51) O. Malhotra, W. Rippon, D. Salomon, A. Walton : *Int. J. Biolog. Macromolecules*, **1**, 137 (1979)
- 52) O. Yamauchi, T. Sakurai, A. Nakahara : *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 4164 (1979)
- 53) Y. Inoue, S. Sase, R. Chujo, S. Nagaoka, M. Sogami : *Biopolymers*, **18**, 373 (1979)
- 54) P. Davanloo, D. Crothers : *ibid.*, **18**, 2213 (1979)
- 55) J. Gosline, C. French : *ibid.*, **18**, 2091 (1979)
- 56) R. Cundall, J. Lawton, D. Murray, G. Phillips : *Makromol. Chem.*, **180**, 2913 (1979)
- 57) J. Borejdo : *Biopolymers*, **18**, 2807 (1979)
- 58) P. Das, R. Becker, D. Hannak, E. Bayer : *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 239 (1979)
- 59) A. Kini, H. Matsumoto, R. Liu : *ibid.*, **101**, 5078 (1979)
- 60) A. Schwartz, G. Fasman : *Biopolymers*, **18**, 1045 (1979)
- 61) R. Ornstein, R. Rein : *ibid.*, **18**, 2821 (1979)
- 62) A. Kurganov, L. Zhuchkova, V. Davankov : *Makromol. Chem.*, **180**, 2101 (1979)
- 63) C. Gilon, R. Leshem, Y. Tapuhi, E. Grushka : *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7612 (1979)
- 64) J. Glass, L. Silver, J. Sondheimer, C. Pande, J. Coderre : *Biopolymers*, **18**, 383 (1979)
- 65) J. Zemek, S. Bauer, L. Kuniak : *ibid.*, **18**, 2135 (1979)
- 66) E. Benedetti, B. Blasio, C. Pedone : *Nature*, **282**, 630 (1979)

(685 頁へ続く)

- 16) T. Takeuchi, S. Tsuge, T. Okumoto: *J. Gas Chromatogr.*, **6**, 542 (1968)
- 17) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **42**, 2870 (1969)
- 18) H. Seno, S. Tsuge, T. Takeuchi: *J. Chromatogr. Sci.*, **9**, 315 (1971)
- 19) T. Okumoto, T. Takeuchi, S. Tsuge: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2080 (1970)
- 20) 奥本忠興, 武内次夫: 日化, **1971**, 71
- 21) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi: *Makromol. Chem.*, **123**, 123 (1969)
- 22) Y. Yamamoto, S. Tsuge, T. Takeuchi: *Macromolecules*, **5**, 325 (1972)
- 23) S. Tsuge, T. Kobayashi, T. Nagaya, T. Takeuchi: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1**, 133 (1979)
- 24) T. Okumoto, T. Takeuchi, S. Tsuge: *Macromolecules*, **6**, 922 (1973)
- 25) S. Tsuge, S. Hiramitsu, T. Horibe, M. Yamaoka, T. Takeuchi: *ibid.*, **8**, 721 (1975)
- 26) S. Tsuge, T. Kobayashi, Y. Sugimura, T. Nagaya, T. Takeuchi: *ibid.*, **12**, 988 (1979)
- 27) Y. Sugimura, S. Tsuge: *Anal. Chem.*, **50**, 1968 (1978)
- 28) Y. Sugimura, S. Tsuge: *Macromolecules*, **12**, 512 (1979)
- 29) S. Tsuge, T. Kobayashi, T. Nagaya, T. Takeuchi: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **1**, 221 (1980)
- 30) Y. Sugimura, T. Nagaya, S. Tsuge, T. Murata, T. Takeda: *Macromolecules*, in press
- 31) M. Seeger, E.M. Barrall, II: *J. Polym. Sci., Part A-1*, **13**, 1515 (1975)
- 32) M. Seeger, H.J. Cantow: *Makromol. Chem.*, **176**, 1411 (1975); *ibid.*, **176**, 2059 (1975)
- 33) M. Seeger, R.J. Gritter: *J. Polym. Sci., Part A-1*, **15**, 1393 (1977)
- 34) H. Seno, S. Tsuge, T. Takeuchi: *Makromol. Chem.*, **161**, 185 (1972)
- 35) H. Seno, S. Tsuge, T. Takeuchi: *ibid.*, **161**, 195 (1972)
- 36) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi: *Macromolecules*, **2**, 200 (1969)
- 37) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi: *ibid.*, **2**, 277 (1969)
- 38) S. Tsuge, H. Ito, T. Takeuchi: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 3341 (1970)
- 39) H. Ito, S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi: *Makromol. Chem.*, **138**, 111 (1970)
- 40) S. Tsuge, T. Okumoto, Y. Sugimura, T. Takeuchi: *J. Chromatogr. Sci.*, **7**, 250 (1969)
- 41) S. Tsuge, T. Okumoto, T. Takeuchi: *ibid.*, **7**, 253 (1969)
- 42) M. Suzuki, S. Tsuge, T. Takeuchi: *J. Polym. Sci.*, **10**, 1051 (1972)
- 43) Y. Sugimura, S. Tsuge: *J. Chromatogr. Sci.*, **17**, 269 (1979)
- 44) 柘植 新, 高分子, **28**, 481 (1979)
- 45) 武内次夫: 柘植 新: 「高分子の熱分解ガスクロマトグラフィー」, 南江堂 (1977)
- 46) V.G. Berezkin, V.R. Alishoyev, I.B. Nemirovskaya: "Gas Chromatography of Polymers" Elsevier (1977)
- 47) A.H. Willbourn: *J. Polym. Sci.*, **34**, 569 (1959)

(704 頁より続く)

- 67) C. Deber, P. Adawadkar: *Biopolymers*, **18**, 2375 (1979)
- 68) D. Davis, B. Gisin: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 3755 (1979)
- 69) W. Harris, C. Carrano, S. Cooper, S. Sofen, A. Avdeef, J. McArdle, K. Raymond: *ibid.*, **101**, 6097 (1979)
- 70) 浦上 忠: 化学, **33**, 772 (1978)
- 71) 清水剛夫, 吉川正和: 同上, **35**, 163 (1980)
- 72) N. Minoura, Y. Fujiwara, T. Nakagawa: *J. Appl. Polym. Sci.*, **22**, 1593 (1978); *ibid.*, **23**, 2729 (1979); *ibid.*, **24**, 965 (1979)
- 73) N. Minoura, T. Nakagawa: *ibid.*, **23**, 815 (1979)
- 74) N. Ogata, K. Sanui, H. Fujimura: *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **17**, 753 (1979)
- 75) F. Saeva, G. Olin, R. Ziolo, P. Day: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 5419 (1979)
- 76) W. Mayr, R. Oekonomopulos, G. Jung: *Biopolymers*, **18**, 425 (1979)
- 77) R. Oekonomopulos, G. Jung: *ibid.*, **19**, 203 (1980)
- 78) R. Virudachalam, V. Rao: *ibid.*, **18**, 571 (1979)
- 79) A. Ueno, H. Yoshimura, R. Saka, T. Osa: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 2779 (1979)
- 80) S. Kirksey, Jr., T. Neubecker, D. Margerum: *ibid.*, **101**, 163 (1979)
- 81) J. Lagarias, A. Glazer, H. Rapoport: *ibid.*, **101**, 5030 (1979)
- 82) S. Boxer, K. Wright: *ibid.*, **101**, 6791 (1979)
- 83) S. Suhai, T. Collins, J. Ladik: *Biopolymers*, **18**, 899 (1979)
- 84) G. Koßmehl, M. Rohde: *Makromol. Chem.*, **180**, 345 (1979)
- 85) K. Schoch, Jr., B. Kundalkar, T. Marks: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 7071 (1979)