誘起円偏光二色性によるポリリシン同族体とメチルオレンジ間の相互作用における温度の効果の研究

(1985年2月9日受理)

山本浩之*・中沢綾子・早川忠男

側鎖のメチレン基数を 4, 3, 2 と変えたポリリシン同族体を用いカチオン性合成ポリアミノ酸と色素メチルオレンジ (MO) との不斉相互作用における温度効果を誘起円偏光二色性 (ICD) の測定により検討した。MO 自身やポリアミノ酸-MO 複合体の配座は熱可逆的である。水溶液中のポリアミノ酸-MO 複合体の ICD の強度はおおむね低温側で増加し、逆に高温側で減少するが、個々の複合体の熱挙動はそれぞれ特徴的である。ポリ(L-オルニチン)-MO 複合体の ICD のようにほぼ熱可逆的である場合とその他の複合体のように熱非可逆的に見える場合がある。ICD の温度による挙動はポリアミノ酸側鎖の疎水性と深く関連している。

1 緒 言

1959 年にポリ(L-グルタミン酸) (以下 PLG と略記する) とアクリジノオレンジ (以下 AO と略記する) 系についての誘起旋光分散から始められた生体関連高分子と低分子化合物間の不斉相互作用の研究は¹⁾²⁾, その後アニオン性の多糖³⁾, 核酸⁴⁾, タンパク質⁵⁾へと研究対象が広げられ, その手法も誘起円偏光二色性 (以下 ICD と略記する) へと進歩した⁶⁾。十年余遅れて, カチオン性の生体高分子についても合成ポリアミノ酸⁷⁾, タンパク質⁸⁾, 多糖⁹⁾と色素間の ICD が報告されている。今までの研究結果から ICD に影響を与える因子は多数ある。そのおもなものは pH (立体配座), 高分子構成単位と色素のモル比であるが, ほかに高分子の立体配置, 添加中性塩・アルコール, 高分子鎖長 (重合度), 溶液作成後の時間, 色素の構造などが関与している¹⁰⁾。

低分子化合物の発色団間相互作用による励起子分裂型 CD の温度効果については Urry の報告例があるが¹¹⁾, 生体高分子-色素間の相互作用による ICD の温度効果の研究例はないようであ

る。著者らのカチオン性生体高分子とアゾ色素間の不斉相互作用研究の一環として^{8)~10)12)~17)}, N^ω と C_α 間のメチレン基数を 4, 3, 2 と変え側鎖鎖長の異なるポリアミノ酸-色素系の ICD の温度効果について報告する。

2 実 験

2.1 試 料

ポリ(L-リシン)臭化水素酸塩 (以下 PLL と略記する) (重合度, DP, 3260, 980, 460, 50), ポリ(L-オルニチン)塩酸塩 (以下 PLO と略記する) (DP, 720), ポリ(L- α , γ -ジアミノ酪酸)塩酸塩 (以下 PLDA と略記する) (DP, 210) は N-カルボン酸無水物法で合成した¹⁸⁾。

上記のポリアミノ酸の水溶液にアゾ色素 4-(4-ジメチルアミノフェニルアゾ)ベンゼンスルホン酸ナトリウム塩 (メチルオレンジ, 以下 MO と略記する) 水溶液を加え混合溶液をつくり, その pH は NaOH または HCl ($0.02 \sim 0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) を加えて変えた。色素の最終濃度は $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ であり, ポリアミノ酸

信州大学繊維学部高分子工業研究施設, 386 上田市常田

- 1) E. R. Blout, L. Stryer, *Proc. Natl. Acad. Sci., U. S. A.*, **45**, 1591(1959).
- 2) L. Stryer, E. R. Blout, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1411(1961).
- 3) A. L. Stone, L. G. Childers, D. F. Bradley, *Biopolymers*, **1**, 111(1963).
- 4) K. Yamaoka, R. A. Resnik, *J. Phys. Chem.*, **70**, 4051(1966).
- 5) 篠野昌弘, 清水 透, 高分子学会予稿集, **33**, 344(1984).
- 6) B. E. Ballard, A. J. McCaffery, S. F. Mason, *Biopolymers*, **4**, 97(1966).
- 7) M. Hatano, M. Yoneyama, Y. Sato, Y. Kawamura, *ibid.*, **12**, 2423(1973).
- 8) 山本浩之, 中沢綾子, 早川忠男, 日化, 1984, 1981.
- 9) H. Yamamoto, *Makromol. Chem.*, **185**, 1613(1984).
- 10) H. Yamamoto, A. Nakazawa, T. Hayakawa, M. Mitsuishi, *Polym. J.*, **16**, 791(1984).

- 11) D. W. Urry, "Spectroscopic Approaches to Biomolecular Conformation", ed. D. W. Urry, American Medical Association, Chicago (1970) pp. 33~121.
- 12) H. Yamamoto, A. Nakazawa, T. Hayakawa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 131(1983).
- 13) H. Yamamoto, *Makromol. Chem.*, **184**, 1479(1983).
- 14) H. Yamamoto, A. Nakazawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **56**, 2535(1983).
- 15) H. Yamamoto, A. Nakazawa, T. Hayakawa, N. Nishi, T. Naruse, *ibid.*, **57**, 1699(1984).
- 16) H. Yamamoto, A. Nakazawa, *Biopolymers*, **23**, 1367(1984).
- 17) T. Takagishi, N. Kuroki, S. Shima, H. Sakai, H. Yamamoto, A. Nakazawa, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **23**, in press (1985).
- 18) E. R. Blout, R. H. Karlson, *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 941(1956).

残基と色素分子のモル比 (R/D) は5を用いた。

2.2 測定

吸収および CD スペクトルの測定には日本分光社製の UVI DEC-1 分光光度計および J-40 A 円二色性分散計を用いた。測定には 1~10 mm の石英セルを用い、測定温度は Haake 社の F 3-K 循環恒温槽を用いて変えた。実験データは全色素濃度またはアミノ酸残基濃度に基づき、モル分子吸光係数 ϵ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$) (SI 単位表示を用いた) およびモル楕円率 $[\theta]$ ($\text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$) で表わした。

3 結果と考察

3.1 色素の温度変化

熱や光によるアゾベンゼンやその誘導体のシス・トランス互変異性は広範に研究されており^{19)~21)}、アゾベンゼンは通常熱力学的に安定なトランス基底状態にある。図1に pH 6 での MO の吸収スペクトルの温度依存性を示す。温度を 25°C から 80°C へと上げてゆくと 467 nm ($\epsilon_{467}=25600$, 25°C) の可視部ピークは 457 nm ($\epsilon_{457}=24200$, 80°C) へとブルーシフトし浅色効果が観察される。この加熱によるブルーシフトと浅色効果は直線的な変化であり、冷却により完全にもとの状態に戻り図2に示すように熱可逆的である。

炭素-炭素二重結合のトランス→シス異性化やビフェニル化合物の束縛回転における置換基効果において発色団 (フェニル)

Fig.1 Absorption spectra of MO in water at various temperatures (pH 6)

Temperature (°C) :

A ; 25, B ; 40, C ; 60, D ; 80

- 19) G. S. Hartley, *J. Chem. Soc.*, 1938, 633.
- 20) G. M. Wyman, *Chem. Rev.*, 55, 625(1955).
- 21) H.-O. Kalinowski, H. Kessler, "Topics in Stereochemistry", Vol. 7, eds. N. L. Allinger, E. L. Eliel, John Wiley & Sons Inc., New York (1973) pp. 295~383.

Fig.2 Thermal changes of $\lambda_{\max}$ (A) and $\epsilon_{\max}$ (B) of MO in water at various temperatures (pH 6)

○ ; Heating, + ; Cooling

が同一平面性を失なうと短波長シフトし分子吸光係数が低下する²²⁾。これらの現象と同様に、図2のピークのブルーシフトと分子吸光係数の低下は MO 分子は温度の上昇につれ、アゾ基両側のフェニル基の同一平面性が失われる傾向にあることを示している。しかしながら、この変化（とくに分子吸光係数の低下）はごく小さく、MO は 80°C でもトランス形である^{19)~21)}。

3.2 ICD の温度変化

PLL-MO 複合体の ICD についてはいくつかの報告があり、立体化学的にまた動力学的に詳述されている⁷⁾¹²⁾²³⁾²⁴⁾。本研究との関連で著者らは PLL の重合度は分裂型 ICD の強度に影響を与え高重合体 (DP~1500 までの) はどより大きい楕円率を誘起すること¹⁰⁾、および同じ ω -アミノ基を有するポリリシン同族体で

- 22) 吉田善一, "新染色加工講座 3, 染色系の基礎化学", 共立出版 (1972) pp. 111~146.
- 23) 安藤靖子, 東京工業大学学位論文 (1981) p. 204.
- 24) K. Murakami, T. Sano, N. Kure, K. Ishii, T. Yasunaga, *Biopolymers*, 22, 2035(1983).

は側鎖メチレン基数が 4 (PLL) → 3 (PLO) → 2 (PLDA) と短くなるにつれ分裂型 CD の強度が小さくなることを報告した²⁵⁾。

重合度が 3260, 980, 460, 50 と大きく異なる PLL を用い MO との複合体形成による ICD の温度効果を測定した。高重合度 PLL (DP, 3260)-MO 複合体の結果を図 3 に、低重合度 PLL (DP, 50)-MO 複合体の結果を図 4 に示す。図 3 の PLL-MO 複合体の分裂型 ICD は 5°C から温度の上昇とともに強度が増し、40°C 近傍で最大強度になり、さらに温度を上げると徐々に強度は減少する。一度 80°C 以上に加熱した複合体溶液の温度を下げると図中の破線のように CD の強度は増しつづける。25°C に冷却し一夜同温度に放置しても、 $[\theta]_{359}=271000$, $[\theta]_{371}=-261000$ の楕円率を示し、加熱前の 25°C の CD 強度 $[\theta]_{359}=129000$, $[\theta]_{371}=-128000$ の約 2 倍になり、さらに数日間放置しても CD の強度は変化しない。重合度 980, 460, 50 (図 4) の PLL-MO 複合体の場合にも、CD の強度は重合度の低下につれ小さくなるが、傾向としてはほぼ同様である。

MO 自身は中性 pH で $\epsilon_{467}=25600$ 程度の可視部吸収ピークを示すが、PLO と複合体を形成すると短波長側の 365 nm に第二の吸収ピークが現われる。このブルーシフトした吸収は色素分子がほぼ平行にならんでいることを示唆し、二量化した色素分子とも呼ばれている⁷⁾⁽¹⁶⁾⁽²⁶⁾。図 5 に温度を変えたときの PLO-MO 複

Fig. 3 Thermal change of the induced CD extrema of the PLL (DP 3260 sample)-MO complex in water at pH 6 and $R/D=5$

359 nm : —○—; Heating and —△—; Cooling,
371 nm : —●—; Heating and —▲—; Cooling

Fig. 4 Thermal change of the induced CD extrema of the PLL (DP 50 sample)-MO complex in water at pH 6 and $R/D=5$

359 nm : —○—; Heating and —△—; Cooling,
371 nm : —●—; Heating and —▲—; Cooling

Fig. 5 Absorption spectra of the PLO-MO complex in water at various temperatures (pH 6 and $R/D=5$)

Temperature (°C) :
---; 11, —; 25, —·—; 40, ...; 60

25) 山本浩之, 中沢綾子, 早川忠男, 高分子年次大会予稿集, 34, 691(1985).

26) M. Kasha, H. R. Rawls, M. El-Bayoumi, *Pure Appl. Chem.*, 11, 371(1965).

Fig. 6 Induced CD spectra of the PLO-MO complex in water at various temperatures (pH 6 and $R/D=5$)

Temperature (°C):

---; 14, —; 25, - - -; 40, ...; 60

合体の吸収スペクトルを示す。11°C から 40°C までは 365 nm の吸収は少しずつ減るが、60°C では急激にこの 365 nm のピークは減少し、もとの単量体 MO の吸収 (467 nm) が増加する。この吸収スペクトルの温度変化はほぼ可逆的で 60°C 以上に加熱した PLO-MO 複合体溶液を 25°C に冷却すると 1 時間程度で加熱前の 25°C の吸収スペクトルが再生する。

図 6 に温度を変えたときの PLO-MO 複合体の ICD スペクトルを示す (加熱 30 分後)。溶液作成 2 時間後の PLO-MO 複合体の 25°C での ICD の強度は $[\theta]_{367} = -44900$, $[\theta]_{356} = 46300$ である。0°C から温度を上げると 40°C まで CD 値は少しずつ減少し、45°C 以上では急激に減り、60°C 以上では 5 分後に完全に消失し、図 5 の吸収スペクトルにおける熱変化との相関関係を示している。この ICD の減少あるいは消失の時間経過を図 7 に示す。図 8 には図 7 の 30 分後における ICD の強度をプロットした。図 8 中の破線は 60°C 以上に加熱した PLO-MO 溶液を冷却したときの ICD 値の回復状況を示す。60°C 以上でいったん消失した ICD が冷却とともにほぼ再生してくる PLO-MO 複合体の挙動は図 3, 4 に示した PLL-MO 複合体の場合と異なり、おおまかにいえば熱可逆的である。

図 9 に温度を変えたときの PLDA-MO 複合体の ICD スペクトルを示す (加熱 30 分後)。この複合体は pH 6, $R/D=5$, 25°C で $[\theta]_{381} = 12400$, $[\theta]_{363} = -7000$ の値をもつ少し対称性のわるい分裂型 CD を示し、その波長と楕円率の符号の関係は PLL-MO, PLO-MO 両複合体と逆になる。PLDA-MO 複合体の ICD の温度を変えたときの挙動は複雑である。まず、8°C から温度を 35°C まで上げると ICD 値は温度上昇とともに減少する。40°C では 35°C 以下で観察される 363 nm の負の CD ピークが正に反転し、新たに 373 nm に負のピークが現われる。60°C 以上では、50

Fig. 7 Thermal change of the positive extremum at 356 nm of the PLO-MO complex in water (pH 6 and $R/D=5$)

Temperature (°C):

A; 10, B; 25, C; 30, D; 40, E; 45, F; 50, G; 55, H; 60

Fig. 8 Thermal change of the induced CD extrema of the PLO-MO complex in water at pH 6 and $R/D=5$

356 nm: —○—; Heating and —△—; Cooling,
367 nm: —●—; Heating and —▲—; Cooling

Fig. 9 Induced CD spectra of the PLDA-MO complex in water at various temperatures (pH 6 and $R/D=5$)

Temperature (°C):

—; 25, ···; 50, ---; 80

°C 以下の温度で 381 nm に観察される正のピークが消失し, 373 nm に負, 363 nm に正の対称性のよい分裂型 CD スペクトルに変わる。現象論的には 25°C の一対の分裂型 ICD は 60°C 以上に加熱すると完全に符号が反転したことになる。80°C に加熱した PLDA-MO 複合体を 25°C へと冷却すると $[\theta]_{373} = -27200$, $[\theta]_{363} = 15200$ へと CD 値の増加が見られた。つづけて 25°C で 1, 2, 18, 22 時間放置した後の CD を測定したが, それ以上の変化は認められなかった。2 日放置後も加熱前 (25°C) の ICD スペクトルにはまったく戻らなかったため, PLDA-MO 複合体の挙動は熱不可逆的である (図 10)。

3.3 複合体の配座の温度変化

一例として, PLO-MO 複合体の紫外外部 CD スペクトルの温度変化を図 11 に示す。60~80°C の高温での PLO-MO 複合体では 230 nm 付近に幅広で小さい負の楕円率の CD ($[\theta]$ 値約 -700) が現われる。この負の CD に関してはポリ(L-セリン) やポリ(S-カルボキシメチル-L-システイン) は 222~227 nm に負の CD (楕円率 -6000~-10000) を示し β -構造によると帰属されているので²⁷⁾, 60°C 以上での PLO-MO 複合体の配座には少量の β -構造が混入していると思われる。一方, PLO のみの場合には温度上昇につれ 217 nm の正の楕円率が減少するのみで β -構造を示唆する負の CD は観察されない。図 12 に PLO および PLO-MO 複合体の配座の温度変化を示す。ペプチド結合の $n-\pi^*$ (217 nm) および $\pi-\pi^*$ (197 nm) 遷移の楕円率はともに温度を下

Fig. 10 Thermal change of the induced CD extrema of the PLDA-MO complex in water at pH 6 and $R/D=5$

381 nm: —○—; Heating,

363 nm: —●—; Heating and —▲—; Cooling,

373 nm: —×—; Heating and —△—; Cooling

Fig. 11 Ultraviolet CD spectra of the PLO-MO complex in water at various temperatures (pH 6 and $R/D=5$)

Temperature (°C):

---; 14, —; 25, —·—; 40, ···; 60

げると増加し, 上げると減少し, その変化は熱可逆的である。pH 6, 23°C で PLO は $[\theta]_{217} = 5300$, $[\theta]_{197} = -31500$ の楕円率を示し, 電荷反発による伸長構造を含むいわゆるランダムコイル配

27) 浜口浩三, 武貞啓子, “蛋白質の旋光性”, 東京大学出版会 (1971) pp. 41~54.

Fig. 12 Molar ellipticities of the peptide $n-\pi^*$ (A) and $\pi-\pi^*$ (B) transitions at various temperatures for PLO and PLO-MO complex in water (pH 6)

PLO: —●—; Heating and —▲—; Cooling,

PLO-MO complex at $R/D=5$: —○—; Heating and —△—; Cooling

座をとっている^{28)~30)}。PLO が色素と複合体を形成すると $n-\pi^*$, $\pi-\pi^*$ 遷移の精円率が 2900, -22500 (23°C) とそれぞれ小さくなるのは、以前に PLG-AO 系で報告された結果³¹⁾と同じ傾向である。PLL および PLL-MO 複合体の配座の温度変化は図 12 の PLO および PLO-MO 複合体と類似の挙動をし熱可逆的である。

上記の 3 種類の PLL 同族体-MO 複合体の ICD の温度依存性の結果を統一的に理解するのは相当困難であるが、以下の若干の考察を試みる。古くからポリアミノ酸の側鎖鎖長と配座との関連は興味をもたれ³²⁾、PLL 同族体についての研究も多くある³³⁾³⁴⁾。非解離の PLL は完全な α -ヘリックス構造になるが、PLO は部分ヘリックス構造になり、PLDA はほとんどヘリックス構造にならない(室温)。これら PLL 同族体の水溶液中の配座の温度依存性も研究され³⁴⁾、0°C まで温度を下げると非解離 PLO も完全な α -ヘリックス構造になり、PLDA でさえ約 50% ヘリックス構造を巻き、側鎖の疎水性と主鎖の水素結合形成に関して考察されている。 pK_0 値は 25°C で 10.0~9.8 であり、1°C で 11.1~10.5 であり³⁴⁾、 ω -アミノ基の塩基性については PLL 同族体はほぼ同じである。解離すると PLL, PLO, PLDA とともに類似の不

規則構造をとる³³⁾³⁴⁾。ここに略述した PLL 同族体の配座の研究結果は側鎖鎖長の大きな役割を示しているが、本報告の PLL 同族体-MO 複合体の ICD の温度効果を側鎖鎖長との関連で系統的に説明するのは困難に思われる(図 3, 8, 10)。

結合振動子理論によると λ_i と λ_j に吸収極大をもつ i, j 二発色団の電子遷移間の旋光強度 R_{ij} は近似的に

$$R_{ij} = \frac{2\pi}{hc} \frac{\lambda_i \lambda_j r_{ij} (\mu_i \times \mu_j) V_{ij}}{(\lambda_i^2 - \lambda_j^2)} \quad (1)$$

と表わされる¹¹⁾³⁵⁾³⁶⁾。ここで μ_i と μ_j は電子遷移モーメントベクトル、 c は真空中の光速、 h は Planck の定数、 r_{ij} は遷移モーメント間の距離ベクトル、 V_{ij} は二つの遷移双極子モーメント間の相互作用のエネルギーである。さらに、(1)式の四重積項は

$$r_{ij} \cdot (\mu_i \times \mu_j) V_{ij} = D_i D_j r_{ij}^{-2} e_{ij} \cdot (e_i \times e_j) \{e_i \cdot e_j - 3(e_i \cdot e_{ij})(e_j \cdot e_{ij})\} \quad (2)$$

と表わされる³⁵⁾³⁶⁾。ここに、 r_{ij} は遷移双極子モーメント間の距離、 D_i と D_j は発色団 i と j の遷移双極子強度であり、 e_i, e_j, e_{ij} はベクトル μ_i, μ_j, r_{ij} の単位ベクトルである。(2)式から、旋光強度は発色団間距離の二乗に反比例し、二面角の積に比例する。

Urry はほぼ典型的な分裂型 CD を示すアデノシン-5'-モノニコチネートの配座の温度効果を調べ¹¹⁾、62°C まで温度を上げると CD の強度が減少し正負の対称性がわるくなり、90°C ではアデノシンとニコチネートの発色団間積重構造(stacked conformation)が壊れてゆくことを示した。また、励起子相互作用によ

35) I. Tinoco, Jr., *Adv. Chem. Phys.*, **4**, 113(1962).

36) 原田宣之, 中西香爾, "円二色性スペクトル", 東京化学同人(1982).

28) Y. P. Myer, *Macromolecules*, **2**, 624(1969).

29) M. L. Tiffany, S. Krimm, *Biopolymers*, **11**, 2309(1972).

30) M. L. Tiffany, S. Krimm, *ibid.*, **12**, 575(1973).

31) M. Hatano, M. Yoneyama, Y. Sato, *ibid.*, **12**, 895(1973).

32) G. D. Fasman, "Poly- α -Amino Acids", ed. G. D. Fasman, Marcel Dekker, New York (1967) pp. 499~604.

33) M. Hatano, M. Yoneyama, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 1392(1970).

34) M. J. Grouke, J. H. Gibbs, *Biopolymers*, **10**, 795(1971).

る絶対構造が詳細に研究されているステロイドベンゾエートでは遷移双極子モーメントの二面角と CD の強度・符号の関係が検討され、70°で最大 CD 強度を与える顕著な二面角依存性が計算されている³⁶⁾³⁷⁾。本研究のポリアミノ酸-MO 複合体の分裂型 ICD は二量化 MO 分子の双極子間相互作用に起因する。この二量化 MO 分子の分率（たとえば PLL-MO 複合体の 366 nm での吸収強度）は温度を上げるにつれ減少する。主鎖の局所的な配座の温度変化は直線的で可逆的である（図 12）。一方、熱によるポリアミノ酸-色素複合体の ICD の変化は図 3, 4, 8, 10 に示すようにいちじるしく、かつ特徴的に変化する。最短側鎖の PLDA-MO 複合体（図 9, 10）における CD 符号の反転を含む ICD の複雑な温度挙動や熱可逆・不可逆現象を一、二の因子にしばって結論付けることは困難であるが、側鎖鎖長と発色団間の二面角の重要性は指摘し得るであろう。

記載した実験例のほかに解離基を変えた系での温度効果も測定した。グアニジノ基をもつポリ(L-アルギニン) 硫酸塩-MO 複合体は PLO-MO 複合体類似のほぼ熱可逆性の挙動を、またイミダゾール基をもつポリ(L-ヒスチジン) 塩酸塩-MO 複合体は熱不可逆性の挙動をした³⁸⁾。

以上のようにカチオン性ポリアミノ酸-色素間の不斉相互作用による ICD の温度効果についての知見を報告した。個々の複合体は現象論的には特徴的で興味ある ICD の挙動をするが、その統一的な理由付けは現状では困難であった。みかけは類似の典型的な分裂型 CD を示しても、共有結合のため発色団間距離や二面角が決めやすい低分子化合物の系とイオン結合のため外部因子の影響を受けやすい静電相互作用の系が、どの程度類似の系であるかは多面的に検討を要する課題である。

37) N. Harada, S. L. Chen, K. Nakanishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5345(1975).

38) H. Yamamoto, A. Nakazawa, T. Hayakawa, N. Nishi, *Int. J. Biol. Macromol.*, **7**, 167(1985).

Study of Thermal Effect on the Complex Formation of Poly(L-lysine) Homologs with Methyl Orange Using Induced Circular Dichroism

Hiroyuki YAMAMOTO*, Ayako NAKAZAWA and Tadao HAYAKAWA

Institute of High Polymer Research, Faculty of Textile Science and Technology, Shinshu University; Tokida, Ueda-shi 386 Japan

Induced circular dichroism (ICD) of azo dye with cationic biopolymers have been studied. Many factors such as pH and residue/dye ratio influence the ICD of such systems. As an additional factor, thermal changes in the chiral complexes of three kinds of poly(L-lysine) homologs with Methyl Orange (MO) are examined by means of ICD. The magnitudes of ICD of the three complexes increased when the temperature of the systems was lowered, and decreased when raised. Although the spectral changes of MO and the conformations of the three polypeptide-MO complexes were thermally reversible, the behaviors of the ICD spectra of the individual complexes were more sensitive to temperature change and inverted the sign of ICD with shortening the side-chain length. Among the three complexes, the ICD spectra of the poly(L-ornithine)-MO complex were almost thermally reversible. The results were discussed from the standpoints of the side-chain length, and the distance and dihedral angle between dye chromophores.