論文特集「最新の化学分離法」

(日本化学会誌, 1986, (7), p. 866~872)

© 1986 The Chemical Society of Japan

***d*-ショウノウおよび *l*-メントールプラズマ重合膜による
アミノ酸の透過特性および吸着特性**

(1986 年 1 月 7 日 受理)

長田 義仁*・太田 文彦**・水本 明・高瀬 三男・栗村 芳實***

プラズマ重合法により, *d*-ショウノウおよび *l*-メントールの重合薄膜を作製し, そのアミノ酸水溶液透過特性とアミノ酸吸着特性について検討した。

三酢酸セルロースの多孔質膜上に *d*-ショウノウプラズマ重合膜を作製し, トリプトファンの D 体と L 体の水溶液を透過させたところ, L 体の透過速度は D 体の約 9 分の 1 というきわめて小さな値を示した。逆に *l*-メントールプラズマ重合膜についてトリプトファンの水溶液を透過させたところ D 体の透過速度は L 体の約 7 分の 1 という小さな値を示した。

つぎに表面多孔性微粒子シリカゲルの表面に *d*-ショウノウプラズマ重合膜を作成し, トリプトファンの D 体と L 体の吸着特性について検討したところ, L 体は D 体の約 2 倍量, 優先的に吸着された。

これらの結果から, *d*-ショウノウおよび *l*-メントールプラズマ重合膜は膜中にそれぞれ出発原料の *d*-ショウノウおよび *l*-メントールの基本骨格を有しており, トリプトファンの L 体あるいは D 体との間に光学異性体間の分子会合に基づく相互作用をしていると考えた。

1 緒 言

L 体と D 体の光学異性体の分離, すなわち光学分割の手段としては, すでにいくつかの方法がある¹⁾ (たとえば, 自然分晶法, 優先晶出法, ジアステレマー法, 固定化生体触媒法, 光学活性ポリマーによる分割など)。しかしながら, いずれも操作が煩雑であり, また固定化生体触媒法以外は大量生産向きではない。そこで, 膜やカラムによる光学分割が期待されている。このうち, 膜による物質分離技術は, ①エネルギー損失が小さい, ②迅速である, ③装置が簡単である, ④操作が常温で行なえるなどの特長をもっているため, すでに限外濾過膜, 逆浸透膜, 気体分離膜などへの応用が活発に進められている。しかし, 光学分割用の膜については, ほとんど試みがなされておらず, 唯一, 含浸型液体膜によるアミノ酸の光学分割が最近報告されているだけである²⁾。

一方, 物質分離膜の分野においてプラズマ重合技術の応用研究が, 最近活発になってきている。プラズマ重合法は, 多孔性基材上に直接高分子薄膜を形成できるだけでなく, ④膜厚の均一性, ⑤ピンホールフリー, ⑥高度な橋かけ性による膜物質の強じん性と不溶性など多くの特質を備えた有機薄膜を形成できるため, 従来の分離膜の機能性の向上や新規な機能性付与の点で非常に期待

されている^{3)~6)}。著者らも, 一連のプラズマ重合の研究の中で, プラズマ重合法によりシリコン膜を作製し, その膜が水の透過に対して “Elastic Valve Membrane” としてふるまうことを明らかにしている⁷⁾。

著者らは, プラズマ重合法により光学活性な高分子薄膜を作成し, アミノ酸の光学分割を行なうことを試みた。プラズマ重合法により光学活性な高分子薄膜を作成するには, 原料である光学活性物質の有している基本構造や旋光性を破壊せずに高分子薄膜化することが課題になる。著者らは, プラズマ開始重合法⁸⁾の知見を基礎にして一連のプラズマ重合法の研究により, モノマー分子の構造を維持しつつ重合膜を合成する方法を見だし, *d*-ショウノウや *l*-メントールといった天然光学活性物質を用いて, 光学活性を維持した高分子薄膜を作成することに初めて成功した。

プラズマ重合法によって作成した *d*-ショウノウおよび *l*-メントール重合膜のアミノ酸透過特性, アミノ酸吸着特性について検討した。本報では, これらの重合膜が対応するアミノ酸の D 体と L 体水溶液に対して, 特異な透過特性と選択的な吸着能力を有し

3) J. R. Hollahan, A. T. Bell (ed.), “Techniques and Applications of Plasma Chemistry”, John Wiley and Sons, Inc., New York (1974) p. 177.

4) 穂積啓一郎編, “低温プラズマ化学”, 南江堂 (1976).

5) M. Shen, “Plasma Chemistry of Polymers”, Marcel Dekker, Inc., New York (1976).

6) 長田義仁, 高分子, 32, 342(1983).

7) a) Y. Osada, M. Takase, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, 23, 2425 (1985).

b) 高瀬三男, 長田義仁, 高分子学会予稿集, 32, 2813 (1983).

茨城大学教養部化学教室, 310 水戸市文京

** 現在 日立化成工業株式会社茨城研究所, 317 日立市東町

*** 茨城大学理学部化学教室, 310 水戸市文京

1) 大塚齊之助, 向山光昭編, “不斉合成と光学分割の進歩”, 化学同人 (1982).

2) 山口智彦, 西村浩一郎, 新保外志夫, 杉浦正昭, 日本化学会第 50 春季年会予稿集, p. 332 (1985).

ていることを明らかにした。

2 実 験

2.1 試 薬

d-ショウノウ (関東化学(株), 鹿特級), *l*-メントール (東京化成工業(株), 東京化成規格特級), *D*-トリプトファン (和光純薬工業(株), 和光特級, 以下 *D*-Trp と略記する), *DL*-トリプトファン (関東化学(株), 鹿特級, 以下 *DL*-Trp と略記する), *L*-プロリン (関東化学(株), 鹿特級, *L*-Pro と略記する), *D*-プロリン (Aldrich Chem. Co., Gold Label, 以下 *D*-Pro と略記する), *L*-セリン (和光純薬工業(株), 特級, 以下 *L*-Ser と略記する), *D*-セリン (Aldrich Chem. Co., 特級, 以下 *D*-Ser と略記する), *L*-フェニルアラニン (関東化学(株), 鹿特級, 以下 *L*-Phe と略記する), *D*-フェニルアラニン (関東化学(株), 鹿特級, 以下 *D*-Phe と略記する), *L*-グルタミン酸 (和光純薬工業(株), 特級, 以下 *L*-Glu と略記する), *D*-グルタミン酸 (和光純薬工業(株), 和光特級, 以下 *D*-Glu と略記する) はそのまま使用した。

2.2 実験方法

2.2.1 重合膜の作製: *d*-ショウノウおよび *l*-メントールのプラズマ重合膜は図1のような十字管重合装置を用いて作製した。下部電極上に酢酸セルロース膜 (富士写真フイルム(株), プレフィルター FP, 直径 25 mm, 膜厚 160 μ m, 孔径 5 μ m) を所定枚数設置し, 電極から左右 8 cm の位置に, *d*-ショウノウ (mp

Fig. 1 Schematic diagram of plasma polymerization apparatus

- 8) a) Y. Osada, A. Bell, M. Shen, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **16**, 309(1978).
- b) Y. Osada, A. Bell, M. Shen, ACS Symposium Series, **108**, "Plasma Polymerization", p. 253, Am. Chem. Soc., Washington D.C. (1979).
- c) Y. Osada, Y. Iriyama, M. Takase, *Kobunshi Ronbunshu*, **38**, 629(1981).
- d) Y. Osada, M. Takase, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **21**, 643(1983).
- e) Y. Osada, Y. Iriyama, *Thin Solid Films*, **118**, 197(1984).
- f) Y. Osada, Y. Iriyama, M. Takase, Y. Iino, M. Ohta, *J. Appl. Polym. Sci.: Appl. Polym. Symp.*, **38**, 45(1984).

178~179°C, bp 209°C) または *l*-メントール (mp 43.5~45.5°C, bp 215.5°C) を 5 g ずつ入れた 20 ml 用試料瓶をそれぞれ配置した。つぎに反応器内を 40~53 Pa まで減圧して, 電極 (ステンレススチール製, 直径 130 mm, 距離 40 mm) 間に 13.56 MHz の高周波を印加し, 出力 100 W でプラズマを発生させて所定時間プラズマ重合を行ない, 酢酸セルロース膜の両面に *d*-ショウノウまたは *l*-メントールの重合膜を作製した。得られた複合膜 (以後, それぞれ DC-膜, LM-膜と略記する) は多量のエタノールで長時間洗浄し, 未反応物および可溶性反応物を除去して, 風乾, 減圧乾燥後, 透過実験および分析に用いた。

2.2.2 赤外吸収スペクトル: 日立製作所(株)製 270-30 形赤外分光光度計を用い, KBr 錠剤法で測定した。

2.2.3 アミノ酸水溶液透過実験: 全容積が 10 ml, 有効面積, 3.4 cm² のバイオエンジニアリング(株)製 MC-I 型の限外濾過装置を用いた。加圧する場合は, MC-I 型限外濾過装置にバイオエンジニアリング(株)製 PO-3 型の逆浸透装置 (容量 180~200 ml) を補助タンクとして連結して行なった。加圧にはアルゴンガスを 0~0.6 kg/cm² の範囲で行なった。DC-膜および, LM-膜はそれぞれ直径 25 mm の膜を所定枚数重ねて透過実験に用いた。透過実験後は, DC-膜を多量の蒸留水で洗浄し, 風乾, 減圧乾燥後くり返し使用した。

2.2.4 プラズマ重合膜被覆シリカゲルの作製: アミノ酸吸着実験には, *d*-ショウノウプラズマ重合膜で被覆したシリカゲルを用いた。すなわち, 下部電極上に直径 9 cm のシャーレに入れた表面多孔性微粒子シリカゲル (粒径 4~32 μ m, 孔径 260 Å の球状) を設置し, 電極から左右 8 cm の位置に, *d*-ショウノウを 5 g ずつ入れた 20 ml 用試料瓶を配置した。つぎに重合膜作製時と同様の重合条件で, 5 時間プラズマ重合を行なった。重合時間中 1 時間ごとに常圧にもどして, シャーレ中のシリカをかきまぜ, シリカゲル表面に均一に重合膜が被覆されるようにした。重合後, 得られた *d*-ショウノウプラズマ重合膜被覆シリカゲル (以後, DC-シリカと略記する) は, 多量のエタノールで長時間洗浄し, 未反応物および可溶性反応物を除去し, さらに風乾, 減圧乾燥して実験に用いた。

2.2.5 アミノ酸吸着実験: DC-シリカ 200 mg を 2.46×10^{-2} mol/l の *D*-, および *L*-Trp 水溶液それぞれ 8 ml 中に入れて室温で所定時間かきまぜた。つぎに, 濾過によって DC-シリカを除き, 濾液を 200 倍に希釈して吸光度を測定して, 吸着量を求めた。

2.2.6 紫外可視吸収スペクトルの測定: 日立製作所(株)製124形紫外可視分光光度計を用い, 10 mm 石英セルで測定した。

2.2.7 旋光度の測定: 日本分光(株)製, DIP-140 Digital Polarimeter を用い, 10 mm あるいは 100 mm 石英セルで測定した。

2.2.8 熱重量分析: 理学電機製 8100 型高速示差熱てんびんで測定した。

3 結果と考察

3.1 重合膜の作製と構造

3.1.1 重合結果: 表1に基板の酢酸セルロース膜上に *d*-ショウノウおよび *l*-メントールのプラズマ重合膜を作製した結果を示す。いずれの場合も, 重合後, 基板は淡褐色に着色し, 表1に

Table 1 Results and reaction conditions of plasma polymerization

Substrate	Plasma duration (min)	Plasma power (W)	Weight increased (%)	Thickness (μm)
Substrate	—	—	—	160
<i>d</i> -Camphor	{ 40 40	100	15	180
<i>l</i> -Menthol	{ 40 60	100	3.8	170

Substrate weight : 0.6787 g.

示すような、基板の重量および膜厚の増加が観測され、重合膜の生成が確認された。しかしながら、表1からわかるように、*l*-メントールのプラズマ重合の場合、基板の膜厚および重量の増加は *d*-ショウノウのそれと比較して小さい。これは、*l*-メントールのほうが蒸気圧が低い (100°C において、*d*-ショウノウは 23 mmHg, *l*-メントールは 12 mmHg) ため、重合時のモノマーの供給速度が *d*-ショウノウと比較して相対的に小さくなり、重合膜の生成速度が小さくなったものと思われる。

3.1.2 重合体の赤外吸収スペクトル：図2に、*d*-ショウノウおよび下部電極上に生成した *d*-ショウノウ重合体の赤外吸収スペクトルを示した。

重合体のスペクトルは、モノマーと比較して全般にピークが幅広になっているものの、1-位に結合したメチル基の C-H 結合の逆対称伸縮および対称伸縮吸収ピークが、それぞれ 2950 と 2870 cm^{-1} に、C-H 結合の逆対称変角、対称変角の吸収ピークが 1450 と 1375 cm^{-1} に観測されること、環を構成するメチレン基の C-H 逆対称伸縮が 2925 cm^{-1} に、C-H 変角振動の吸収が 1470 cm^{-1} に観測されること、橋頭位のメチル基の C-H 対称変角吸収が 1390, 1370, 1195 cm^{-1} に観測されること、1745 cm^{-1} にカルボニルの吸収が観測されることなどから、モノマーの主要な構造がプラズマ重合体中にも維持されていると考えられる。また、1710 cm^{-1} および 1650 cm^{-1} に新たな吸収ピークが観測されたが、前者は、*d*-ショウノウの橋頭位結合の一部が切断して、二環構造から単環構造に変化したため、環のひずみがなくなり、カルボニルのピークが低波数側にシフトしたことを示唆している。また、後者は、プラズマ重合反応中に生じる脱プロトン反応によ

Fig. 2 IR spectra of *d*-camphor (a) and plasma-polymerized *d*-camphor (b) Fig. 3 IR spectra of *l*-menthol (a) and plasma-polymerized *l*-menthol (b)

て生成した二重結合によるものと考えられる。

図3に、LM-膜作製時に下部電極上に生成した *l*-メントールプラズマ重合体と *l*-メントールの赤外吸収スペクトルを示した。LM-膜の場合も、DC-膜と同様に重合体の吸収スペクトルは、全体的に幅広になっているが、モノマー構造の主要なピークが観測され、モノマー構造が十分に維持されていることが明らかである。すなわち、ヒドロキシル基に対する2-位に結合したイソプロピル基の C-H 変角が 1380 cm^{-1} に観測され、5-位に結合したメチル基の C-H 逆対称伸縮が 2962 cm^{-1} に、対称伸縮が 2872 cm^{-1} に、C-H 変角の逆対称伸縮が 1450 cm^{-1} に観測される。また、環を構成するメチレン基の C-H 逆対称伸縮は 2910 cm^{-1} に、対称伸縮が 2850 cm^{-1} に、C-H 変角のはさみ振動が 1460 cm^{-1} に、3300 cm^{-1} にヒドロキシル基の O-H 伸縮振動が観測される。これらの結果は、モノマーの主要な構造がプラズマ重合体中に維持されていることを示している。また、*d*-ショウノウ、*l*-メントールいずれの場合も 1500~1800 cm^{-1} に出発物質にはない新たなピークが観測されている。ピークが幅広ではっきりした同定はむずかしいが、1710 cm^{-1} 付近にカルボニルの伸縮振動によると思われる吸収、1650 cm^{-1} 付近には二重結合の伸縮振動吸収によると思われるピークが観測される。これらは、プラズマ重合のさい、一般に見られる酸化反応（生成物中に残存するラジカルが空気と接触することによって酸化しカルボニル基を生成する）や脱プロトン反応によるものと思われる。

3.2 アミノ酸水溶液透過特性

3.2.1 DC-膜の透水性：図4の(a), (b)にこのようにして作製した DC-膜を 16 枚重ねて、透水性を調べた結果を示した。この図から、この膜の透水速度は通常の透過膜と同様、圧力の一次に比例することがわかる。

3.2.2 アミノ酸水溶液透過特性：図5に、DC-膜 16 枚を重ね、0.5 wt% の D-Trp, L-Trp 水溶液を無加圧で透過させた場合の透過量と時間の関係を示した。破線で示した直線は水の場合である。この DC-膜は D-Trp 水溶液に関しては、水とはほぼ等しい透過速度を示した。しかし、L-Trp 水溶液の透過速度は、D-Trp 水溶液の約9分の1というきわめて小さな値を示した。

つぎに同様の実験条件で D-Trp, L-Trp 水溶液の濃度を 1 wt% とし、0.1 kg/cm^2 の圧力を加えて透過実験を行なった (図6)。無加圧のときに比較して、いずれの溶液でも膜の透過速度は数倍大きくなっているが、0.5 wt% の Trp 水溶液の場合と同様、D-Trp 水溶液は水とはほぼ同じ透過速度を示すものの、L-Trp

Fig. 4 Permeation profiles of water through plasma-polymerized *d*-camphor membrane

- (a) Permeation of water by plasma-polymerized *d*-camphor membrane
(b) Relationship between rate of water permeation and pressure applied

Fig. 5 Permeation of aqueous D- and L-tryptophan through plasma-polymerized *d*-camphor membrane

- a : L-Trp solution (conc. 0.5 wt%)
b : D-Trp solution (conc. 0.5 wt%)
c : Water

水溶液は D-Trp 水溶液の約 14 分の 1 というきわめて小さい透過速度を示した。この特異な結果は、DC-膜は L-Trp に対して何らかの選択的、おそらく D 体と L 体という光学異性体間の分子会合に基づくと思われる相互作用をし、L-Trp の透過性を阻害していることを示唆している。もしその場合には、L 体のプラズマ重合膜は今度は D 体アミノ酸水溶液の透過を阻害することが期待される。

そこで、LM-膜 14 枚を重ね、それぞれ 1 wt% の D-Trp および L-Trp 水溶液を 0.1 kg/cm² の圧力下で、透過実験を行なった。結果を図 7 に示す。DC-膜とは逆に D-Trp 水溶液の透過速度は L-Trp 水溶液の約 7 分の 1 と小さな値を示し、上に述べた考えを支持している。すなわち、膜中に保存された光学活性な部位、すなわち *d*-ショウノウあるいは *l*-メントールの基本構造と、L-Trp あるいは D-Trp との間で、光学異性に基づく相互作用が存在するために、一方を優先的に吸着するため、透過速度に差がでたものと思われる（この吸着現象については次節で証明される）。通常、限外ろ過膜の溶液透過においては、膜上に濃度分極層

Fig. 6 Permeation of aqueous D- and L-tryptophan through plasma-polymerized *d*-camphor membrane

- a : L-Trp solution (conc. 1 wt%)
b : D-Trp solution (conc. 1 wt%)
Pressure : 0.1 kg/cm²

Fig. 7 Permeation of aqueous D- and L-tryptophan through plasma-polymerized *l*-menthol membrane

- a : D-Trp solution (conc. 1 wt%)
b : L-Trp solution (conc. 1 wt%)

Fig. 8 Permeation of aqueous D- and L-proline through plasma-polymerized *d*-camphor membrane

a : L-proline (conc. 1 wt%)
b : D-proline (conc. 1 wt%)
c : Water

が形成されて、透過速度が減少することがわかっている⁹⁾。したがって、本実験の場合も、DC-膜に L-Trp が優先的に吸着されることにより、DC-膜上に L-Trp のより大きな濃度分極層が形成され、水溶液の透過速度が減少したと思われる (LM-膜についても同様)。とくに、今回の実験装置では膜面付近のかきまぜなどによる濃度の均一化を行なう系にしていなかったため、濃度分極層はより一層形成されやすい。

以上のような現象は、ほかのアミノ酸についても観測されるはずであり、種々のアミノ酸水溶液に関して、透過性について検討した。

図8は、孔径 $1.2\ \mu\text{m}$ の酢酸セルロース膜に堆積した DC-膜 18 枚を重ねて、1 wt% の D-Pro, L-Pro 水溶液を無加圧で透過させた場合の経時変化を示している。この場合においては L-Pro 水溶液は D-Pro 水溶液より小さな速度で透過するが、その差は約2分の1である。D-Trp, L-Trp の場合と比較して D 体と L 体の透過速度の差があまり大きくない理由として、不斉中心炭素のまわりの置換基が Trp ほどこさ高くないため、不斉識別が効率的に行なわれなかったものと考えられる。そこで、 $1.2\ \mu\text{m}$ の酢酸セルロース膜を基板とした DC-膜でアミノ酸のアミノ酸置換基の効果を、フェニルアラニン、グルタミン酸を用いて検討した。いずれの場合も、D 体と L 体の水溶液では透過速度に差がなかった。したがって、このような D 体と L 体による透過性の差異は、アミノ酸の置換基の影響を強く受けることがわかった。

3.3 DC-シリカによるアミノ酸吸着特性

まず、 $1.22 \times 10^{-4}\ \text{mol/l}$ の D-Trp および L-Trp の水溶液 8 ml 中に、DC-シリカを 200 mg、および 500 mg 入れてかきまぜ、それぞれ Trp の吸着量を測定した結果が表2である。前者の場合、かきまぜ3時間後で L-Trp の吸着量は D-Trp のその約4倍に達しており、DC-シリカは L-Trp を優先的に吸着する能力があることを示している。一方、後者の場合は D-Trp と L-Trp の吸着量はほぼ等しくなる。この結果は D-Trp および L-Trp の DC-シリカへの吸着の違いは、吸着速度の大小に起因していることを支持している。

Table 2 Adsorption of D- and L-tryptophan onto *d*-camphor-coated silica microparticles

Amount of silica time	Relative amount of Trp adsorbed (Trp% in residual solution)		
	D	L	L/D
200 mg/3 h	6.3 (93.7)	27.3 (72.7)	4.33 (0.78)
500 mg/15 h	82.2 (17.9)	89.4 (10.6)	1.1 (0.59)

DC-シリカへの D-Trp および L-Trp の吸着の経時変化を調べた。 $2.46 \times 10^{-2}\ \text{mol/l}$ の D-Trp および L-Trp 水溶液 8 ml 中に DC-シリカ 200 mg を入れて吸着量の経時変化を追跡した結果が図9である。Trp の吸着量はかきまぜ3時間程度まではほぼ直線的な増加を示し、この間の吸着速度は、L-Trp のほうが D-Trp よりも約2倍大きいことがわかった。しかしながら3時間後は、次第に飽和し、かきまぜ約7時間以降では吸着量が一定になり、この時点での L-Trp の吸着量は D-Trp の吸着量の約2倍であった。

つぎに、種々の濃度の D-Trp および L-Trp 水溶液 8 ml 中に DC-シリカ 200 mg を入れて吸着量の濃度依存性を検討した (図10)。この場合も、L-Trp の吸着量は D-Trp のそれより大きくかつ、D-Trp と L-Trp の吸着量の差も、水溶液の濃度に比例して大きくなることがわかった。

以上、一連の吸着実験を通して、DC-シリカへの L-Trp の優先的な吸着現象が明らかである。

つぎに、多孔性微粒子シリカ上にプラズマ重合により担持され

Fig. 9 Time dependence of L-tryptophan (a) and D-tryptophan (b) adsorption onto DC-silica gel

Fig. 10 Concentration dependences of adsorption of L-tryptophan (a) and D-tryptophan (b) onto DC-silica gels

9) 萩原文二, 橋本光一編, “膜による分離法”, 講談社(1980) p. 87.

Fig. 11 Thermogravimetric curves of silica gel (a), DC-silica gel (b) and plasma-polymerized *d*-camphor (c)

た *d*-ショウノウ重合体の定量を熱重量分析によって試みた。図 11 に DC-シリカ、シリカ、および *d*-ショウノウプラズマ重合体（反応器壁面に生成したもの）を空気雰囲気中で昇温速度 10°C/min で加熱した場合の重量減少の様子を示す。*d*-ショウノウプラズマ重合体は約 220°C から重量減少を開始し、約 600°C で 87.5 wt% の重量減少を示した。つぎに DC-シリカとシリカ（単独）の加熱重量減少は 330°C 付近から両者の重量減少の割合に差がはじめ、DC-シリカ上の *d*-ショウノウプラズマ重合体の熱分解が開始されたことを示している。600°C 以上では、DC-シリカの重量減少量は、シリカ単独と比較して、プラズマ重合体に相当する分だけつねに大きい（この差は、測定試料の約 3.4 wt%）。加熱によってタールピッチになった部分を考慮すると、DC-シリカの重量の約 3.9 wt% が、担持されている *d*-ショウノウプラズマ重合体の量であることがわかった。

3.4 透過液の旋光度の変化

DC-膜あるいは LM-膜を用いてアミノ酸の D 体と L 体の光学分割の可能性を検討するため、LM-膜に D-Trp および L-Trp 水溶液を透過させたときの滲液を旋光度を測定し、LM-膜による D-Trp の阻止に関する実験を行なった。

図 12 に、LM-膜に D-Trp および L-Trp 水溶液を透過させた場合の滲液の旋光度の変化を示した。図 12(a) は 1 wt% の溶液を透過させ透過液を 3 ml ずつ採取し、石英セル（光路長 10

mm）で測定した結果である。旋光度の値は 6 回測定した値の平均値である。D-Trp 水溶液を透過させた場合、原液に比較して第一（F1）、第二（F2）、第三（F3）透過液のいずれも旋光度が減少しており、また減少の割合も第一透過液が 15.6% と一番大きく徐々にその減少の割合は小さくなった。L-Trp 水溶液の場合は原液よりも 6~10% 程度滲液の旋光度が増加していた。その理由は不明である。図 12(b) と (c) は光路長 100 mm の石英セルを用いて測定した結果である。(b) は 1 wt% の D-, L-Trp 水溶液を LM-膜に透過させ、透過液を 10 ml ずつ採集したときの結果である。(c) は 0.5 wt% の D-, L-Trp 水溶液を LM-膜に透過させたときの結果である。いずれの場合も、D-Trp 水溶液を透過させたときは、原液に比較して透過液の旋光度は減少している。さらに、限外濾過装置の中に残った D-Trp 水溶液 (R) の旋光度は原液のそれよりも大きかった。(b) および (c) の実験において L-Trp 水溶液の透過液 (F1'~F3') および残存液 (R') の旋光度は原液のそれとほとんど同じであった。これらの結果は LM-膜によって D-Trp の透過が阻止されたため、旋光度が小さくなったものと考えられる。LM-膜によって D-Trp の透過が阻止される理由は、前に述べたように LM-膜による D-Trp の吸着によるものと思われる。D-Trp の透過液は、第一、第二、第三透過液の順で旋光度が原液に近くなる理由としては、図 10 で示したように、D-Trp 水溶液の透過初期においては、LM-膜の吸着サイトが多量に存在するため D-Trp の吸着が優先的に進行し、透過液中の D-Trp は大きく減少するが、次第に吸着サイトが D-Trp で占有されて、吸着される量が少なくなり、LM-膜の透過前後の溶液中の D-Trp の量は変化しなくなることが考えられる。

なお、ラセミ体水溶液の分別は溶解度が小さく、旋光度測定が困難なため試みることはできなかった。

4 結 論

- 1) プラズマ重合により、*d*-ショウノウおよび *l*-メントールの重合膜を作製できる。
- 2) 得られた重合膜は、出発物質の基本構造を有している。
- 3) 酢酸セルロース上に担持させた *d*-ショウノウプラズマ重合膜および *l*-メントールプラズマ重合膜はそれぞれトリプトファンおよびプロリンの D 体と L 体で異なった透過性を示す。
- 4) *d*-ショウノウプラズマ重合膜被覆シリカゲルは、D-トリプトファンと L-トリプトファンに対して選択的な吸着能を示す。

シリカゲルを提供下さいました、日本大学松戸歯学部教授、堀江港三先生に深く感謝申し上げます。

Fig. 12 Change of rotatory power with D-tryptophan (A) and L-tryptophan (B) solution permeated through the plasma-polymerized *l*-menthol membrane

- (a) Conc. of original solution : 1 wt%
 (b) Conc. of original solution : 1 wt%
 (c) Conc. of original solution : 0.5 wt%

Special Articles on
Modern Chemical Separation

Specific Permeation and Adsorption of Aqueous Amino Acids by Plasma-
Polymerized Membranes of *d*-Camphor and *l*-Menthol

Yoshihito OSADA*, Fumihiko OHTA**, Akira MIZUMOTO, Mituo TAKASE
and Yoshimi KURIMURA

Department of Chemistry, Ibaraki University; Bunkyo, Mito-shi 310 Japan

*** On leave from Ibaraki Research Lab., Hitachi Chemical Co. Ltd.;
Hitachi-shi 317 Japan*

Polymeric *d*-camphor and *l*-menthol membranes were prepared by plasma polymerization, and permeation and adsorption characteristics of amino acids by these membranes were investigated.

It was found that plasma-polymerized *d*-camphor and *l*-menthol membranes possessed fairly the structure of their starting compounds and that the permeabilities for aqueous D-tryptophan and D-proline were different from those of L-amino acids.

It was also found that silica particles, the surface of which was covered with plasma-polymerized *d*-camphor membranes, adsorbed L-tryptophan preferably to D-tryptophan.

~~~~~