

# エピクロルヒドリンとアミノ酸類の共重合による 高分子吸着剤の合成\*

伊藤 昌明\*\*

土谷 哲夫\*\*\*

阿部 和夫\*\*

(昭和46年9月1日受理)

## Synthesis of Polymer Adsorbents by Copolymerization of Epichlorhydrin with Amino Acids

by Masaaki ITO, Tetsuo TSUCHIYA  
and Kazuo ABE

Polymerization reactions of epichlorhydrin with amino acids (glycine, DL- $\alpha$ -alanine,  $\beta$ -alanine, DL-serine, L-glutamic acid) in the presence of sodium hydroxide were carried out at 70°C for 150 to 400 min and the cross-linked polymers (N-GHP) were obtained.

The polymers obtained have frames like that of the polymer prepared by polymerization of epichlorhydrin with sodium hydroxide (GHP) and contain the partial structures introduced from amino acids. The adsorbabilities of the polymers for methylene blue were detected in solution. The consequences of mole fraction of partial structures based on amino acids and isoelectric points of amino acids in determining the adsorbability of polymers are quite predictable and N-GHPs prepared monoamino monocarboxylic acids show large adsorbabilities compared with other adsorbents in ordinary use.

### I. 緒 言

エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムの重合反応によって、吸着性を示す重合体が得られることは既報<sup>1),2)</sup>のとおりであって、またその吸着性は分子内官能基の影響を受ける<sup>3)</sup>。

タンパク質が色素をよく吸着する事実およびポリアמידがクロマトグラフ用吸着剤として用いられる事実から考えて、著者らはエピクロルヒドリンの水酸化ナトリウムによる塊状重合系にアミノ酸を介在させて反応を行ない、アミノ酸からの部分構造を含むポリマーを合成し、それらの吸着性の検討を行なった。

\* 昭和45年8月30日、日本化学会・化学関係学協会連合秋季大会で講演、於 札幌

\*\* 北見工業大学工業化学科

\*\*\* 当時北見工業大学工業化学科、現在シェル石油株式会社中央研究所

## II. 実験結果

エピクロルヒドリンと各種アミノ酸（グリシン，DL- $\alpha$ -アラニン， $\beta$ -アラニン，DL-セリン，L-グルタミン酸）の1つと水酸化ナトリウムを塊状重合させて，アミノ酸からの構造単位を含む共重合体（N-GHPと略称）を得た。もちろんこのN-GHPの骨格は，エピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムだけを反応させて得られる重合体（GHPと略称）と類似のものであることは，表1の構造単位モル分率の計算結果および図1に示したN-GHPの赤外線吸収スペクトルがGHPのそれと近似していることから明らかである。

表1 エピクロルヒドリン，各種アミノ酸および水酸化ナトリウムの共重合

Table 1. Polymerization of Epichlorhydrin with Various Amino Acids and Sodium Hydroxide

反 応 体			反 応 条 件		生 成 重 合 体			構 造 単 位 モ ル 分 率	
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ (g)	アミノ酸 (g)	NaOH (g)	温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	時 間 (min)	取 量 (g)	N (%)	Cl (%)	アミノ酸	
								グリシン	グリシドール
185.1	グリシン 18.8	20.0	70	175	19.5	0.75	0.92	0.040	0.960
92.5	DL- $\alpha$ -アラニン 11.2	10.0	70	195	6.5	0.79	1.97	0.045	0.955
27.8	$\beta$ -アラニン 3.0	3.0	70	150	0.9	1.90	2.03	0.247	0.753
14.0	DL-セリン 2.0	1.6	70	210	1.5	0.49	微量	0.026	0.974
92.5	L-グルタミン酸 18.4	10.0	70	400	8.0	0.31	1.49	0.017	0.983

反応条件，生成重合体の収量およびそれらの微量元素分析値は，表1に示したとおりである。表1の構造単位モル分率は，グリシンの場合を例にとると，(1)の構造を仮定し，[1]式により算出したものである。ただし[1]式において，繰かえし構造単位であるグリシドール構造部分のモル分率を $F_G(N)$ ，部分分子量を[G]，アミノ酸からの構造部分のモル分率を $F_A(N)$ ，その部分分子量を[A]であらわした。またNは含窒素パーセントである。



$$F_G(N) = \frac{1400 - [A] \times N}{1400 - \{[A] - [G]\} \times N} \quad F_A(N) = 1 - F_G(N) \quad [1]$$

もちろん(1)の構造はN-GHPの詳細な化学構造を無視しているが，それはエピクロルヒドリンと水酸化ナトリウムのみの反応で得られるGHPの炭素，水素分析値がグリシドール構造単位と近似した値を示す<sup>1)</sup>こと，さらにはアミノ酸からの構造単位の結合様式についてはIII考察の部に後述するが，計算の根拠とする簡単な式であらわすことが困難であること，また，

N-GHP がはん用有機溶剤に不溶でその化学構造の究明を困難にしていることによる。

得られた N-GHP の吸着能は表 2 に示したとおりであって、N-GHP 1g あたりのメチレンブルー吸着量を mg で示してある。GHP (エピクロロヒドリンに、100 モル% の水酸化ナトリウムを使用し、65°C で反応) の吸着能が 5.8 であり、著者らの経験による最高値でも 10.6 にとどまることと比較すれば、N-GHP は分子内に導入されるアミノ酸如何によって非常に大きな吸着能を示すのである。比較のために、表 3 にははん用吸着剤および GHP の吸着能を、同様な方法で実測して示したが、いずれも N-GHP にくらべ低い値である。

表 2 N-GHP の吸着能  
Table 2. Adsorbabilities of N-GHP

N-GHP	吸着能 メチレンブルー / N-GHP mg / g	アミノ酸からの 構造単位モル分率	等電点 <sup>4)</sup>
β-アラニン	18.25	0.247	6.90
DL-α-セリン	13.90	0.045	6.00
グリシン	8.83	0.040	5.97
DL-セリン	8.50	0.026	5.68
L-グルタミン酸	2.03	0.011	3.22

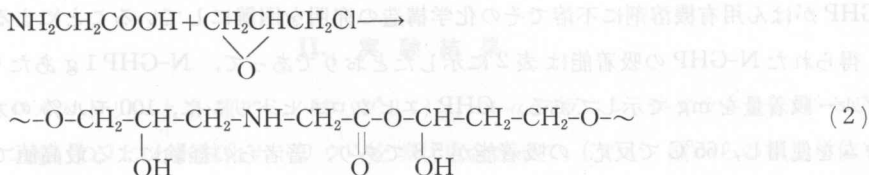
表 3 はん用吸着剤の吸着能  
Table 3. Adsorbabilities of Commonly used Adsorbents

吸着剤	吸着能 メチレンブルー / 吸着剤 mg / g
GHP (NaOH 100 モル%, 65°C)	5.80
シリカゲル (外国製)	3.70
シリカゲル (国産)	1.50
ポリアミド (国産)	0.13
酸性白土 (北海道産)	5.10
アルミナ (塩基性, 外国製)	0.64

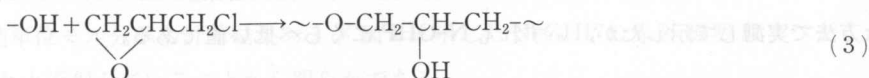
また、N-GHP の吸着能は表 2 からわかるとおり、アミノ酸からの構造単位モル分率に比例し、そのモル分率は試料アミノ酸の等電点が大であるほど大きな値を示している。

### III. 考 察

まず、N-GHP の化学構造と生成反応について考察を行なう。モノアミノカルボン酸は一般に 3 官能性であるが、DL-セリンは 4 官能性であり、アミノジカルボン酸である L-グルタミン酸が 4 官能性であることはいままでもない。アミノ基とカルボキシル基の反応は、グリシンを例にとって、(2) 式のように考えられる。



またセリンの水酸基は、



(3) 式に示したごとく、オキシラン環の開環に寄与するであらう。

N-GHP (グリシン) の IR スペクトルを GHP のそれと比較的に 図 1 に示した。-NH-3400  $\text{cm}^{-1}$ , N-H 1630  $\text{cm}^{-1}$ , C-N 1247  $\text{cm}^{-1}$  などの特性吸収が見られるが、その他の特性吸収が GHP のそれに類似していて、その化学構造が骨格的に GHP と大差ないものであることを示し、また各 N-GHP とも 751~757  $\text{cm}^{-1}$  に C-Cl の特性吸収を有している。

N-GHP は前述のとおり、はん用有機溶剤に不溶であるので、より詳細な化学構造の究明は困難である。

N-GHP つまり GHP にアミノ酸からの構造単位を導入した吸着剤は、はん用吸着剤にくらべ格段に大きい吸着能を示す。GHP の吸着性が分子内の官能基の影響を受ける<sup>3)</sup> ののであるが、とりわけアミノ酸からの構造単位が効果的であることを、本報告で実証したものである。

なお参考までに、アミン類とエピクロロヒドリンの反応については、多数の報告・特許のあることを付記しておく。

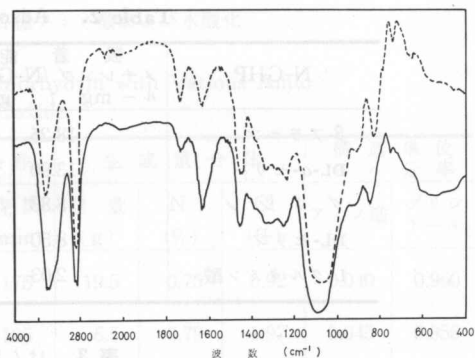


図 1 N-GHP (グリシン) の IR スペクトル  
Fig. 1. Infrared spectrum of N-GHP (glycine)  
— N-GHP (glycine)    - - - GHP

#### IV. 実 験

IR スペクトルは島津製作所 IRG-27 型を用い、臭化カリウム錠剤法により測定した。炭素、水素、塩素は島津製作所微量元素分析装置により、窒素はケルダール法で求めた。吸着能は、日立 101 光電比色計を用い、光電光度法により測定された。

1. 試薬類 エピクロロヒドリンは和光一級品を、各アミノ酸は和光特級品を、水酸化ナトリウムは和光一級品を使用時 20°C、湿度 40% の室内で手早く粉碎したものを使用した。

2. N-GHP の合成 丸底フラスコにソーダライムおよびシリカゲル管付空気冷却器を付し、表 1 に記載した所定量のエピクロロヒドリン、アミノ酸、水酸化ナトリウムを入れ、電

磁カキマゼ下に、昇温(30°Cから、20分ごとに10°Cづつ昇温)しながら70°Cに達せしめ、以後は定温70°Cで反応させた。反応時間は表1に記載のとおりである。

重合反応生成物は、口過後、水およびアセトンで洗浄し、減圧乾燥をすることによって得られ、僅かに黄色を帯びた白色の粉体である。各N-GHPの収量、元素分析値は表1に示してあり、またそれらのIRスペクトルについては前述した。

**3. メチレンブルー吸着能** 10 ppm メチレンブルー水溶液中に、所定量の試料を平衡に達するまで2時間浸漬し、遠心分離(8,000 rpm)により上澄液をとり、620 m $\mu$ における透過率を測定し、吸着能を算出した。

The Effect of Pressure on the Thermal Decomposition  
of Calcium Oxalate Monohydrate  
文 献

- 1) 伊藤・阿部：北見工大研報, 1, No. 3, 19-27 (1965).
- 2) 伊藤・阿部・土谷・梅原・山城：北見工大研報, 3, No. 1 131-143 (1971).
- 3) M. Ito, T. Homma, K. Abe：北見工大研報, 2, No. 4, 581-584 (1969).
- 4) 赤堀ほか編：タンパク質化学, 1, アミノ酸・ペプチド, 271 (1969), 共立出版(東京).