



Title	Vibrational Circular Dichroism of Oligopeptides
Author(s)	Miyazawa, Mitsuhiro
Citation	大阪大学, 1992, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3060118
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

【13】

氏名	宮 澤 光 博
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10119 号
学位授与年月日	平成 4 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科 無機及び物理化学専攻
学位論文名	Vibrational Circular Dichroism of Oligopeptides (オリゴペプチドの赤外円偏光二色性)
論文審査委員	(主査) 教授 京極 好正 (副査) 教授 鈴木晋一郎 教授 海崎 純男 助教授 菅田 宏

論 文 内 容 の 要 旨

本研究は分子振動状態の遷移に基づく赤外領域の円偏光二色性（VCDまたはIRCD）法により生体高分子の不斉構造を解明するための基礎を確立することを目的として、VCD法によるモデルオリゴペプチドの構造解析を行なったものである。

まず、生体関連分子の測定が可能となるように分散型分光器における測定法の検討や、フーリエ変換型赤外円偏光二色性分光装置の開発を行った。これより分散型分光器では再現性がよく、高いS/N比でアミドA吸収帯のVCDスペクトルが得られるようになり、フーリエ変換型分光装置によってアミドI, II吸収帯を含む低波数領域VCDスペクトルの測定ができるようになった。

新しい分光法が分子の構造解析の標準的な方法となるためには、構造とスペクトルの相関を確立することが最も重要な課題となる。特に、VCD法は各種の吸収帯の測定から局所的な構造について豊富な情報が得られると期待される。このため本研究では、分子内水素結合によって局所構造が安定化される各種の折れ曲り構造（Turn構造）について詳細な研究を行った。測定対象として種々のモデルオリゴペプチドを合成し、アミドAおよびアミドI吸収帯のVCDと赤外吸収スペクトルを測定し解析を行った。これより7員環分子内水素結合によって安定化されている γ -turn, 5員環分子内水素結合を形成しているC₅コンホメーション, 10員環分子内水素結合を含む β -turn, および1つのアミド基が2つのカルボニル基と水素結合をするC₇・C₅コンホメーションについてそれぞれ特有なVCDバンドを明らかにし、ペプチドの構造とスペクトルの相関を確立した。これらのマーカーバンドはオリゴペプチドの局所構造解析に利用できる。またVCDは濃度変化にたいして鋭敏で、吸収スペクトルだけでは得られない分子間会合状態についても詳細な情報を与えてくれることがわかった。特に2量体会合のVC

Dスペクトルの解釈を双極子-双極子相互作用に基づいて行ない、理論面からも実測データと構造を関連づけた。

VCD法による構造解析への応用として、生理活性環状ペプチドであるバリノマイシンおよびグラミシジンSについてもVCDの測定を試みた。その結果、金属イオンとの錯体形成、あるいは溶媒の極性によるコンホメーション変化に伴い、興味あるVCDスペクトルの変化が観測され、VCD法がペプチド鎖の構造研究に実際に有用であることがわかった。

本研究のモデルオリゴペプチドおよび生理活性環状ペプチドのVCD法による測定結果より赤外円偏光二色性（VCD）分光法の生体分子の不斉構造解析に対する有用性と可能性が示された。また、生体関連分子のみならず、有機化合物や金属錯体などの不斉構造の研究に対しても本研究で用いた分光装置は有力な手段となりうることが期待される。

論文審査の結果の要旨

宮澤光博君は赤外領域の円偏光二色性（VCD）測定装置の開発に貢献し、さらにVCDをオリゴペプチドの構造研究に応用した。その結果各種折れ曲り構造の存在様式とVCDスペクトルとの対応関係を確立し、二量体会合のVCDスペクトルは双極子相互作用モデルで説明できることを示した。オリゴペプチドの構造研究にVCDが有用であることを示した本論文は博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。