OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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（みやざわみつひろ）
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チプ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 C_5 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 C_7・C_5 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。