Osaka University Knowledge Archive

Title	MIXED α-AMINO ACID-COPPER(II) COMPLEXES WITH LIGAND-LIGAND INTERACTIONS
Author(s)	櫻井, 武
Citation	大阪大学, 1978, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/2696
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【56】

氏名・(本籍)	櫻井　武（さくらい　たけし）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第　4308　号
学位授与の日付	昭和53年3月25日
学位授与の要件	基礎工学研究科　化学系 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**配位子間相互作用を有する混合α-アミノ酸銅(Ⅱ)錯体**
論文審査委員	(主査)教授 中原　昭次 (副査)教授 大塚齊之助　教授 結城　平明　教授 山田祥一郎

論文内容の要旨

金属酵素の触媒過程における反応中間体のひとつ，酵素タンパク－金属－基質錯合体は一種の混合配位子錯体とみなすことができる。それ故，反応加速や高度の基質特異性の有力な駆動力となる酵素タンパクと基質間の合目的的な非共有結合性相互作用は，いわば錯体分子内の配位子間相互作用と考えられる。そこで，生体系モデルとして，配位子間で非共有結合性相互作用を有する様な新しいタイプの混合配位子銅(Ⅱ)錯体について研究した。

まず，静電相互作用の有無について検討するため，銅(Ⅱ)と側鎖に負の電荷を有する酸性アミノ酸（L－およびD－アスパラギン酸，L－およびD－グルタミン酸，これらをAとする）と側鎖に正の電荷を有する塩基性アミノ酸(L－アルギニン，L－リジン，L－オルニチン，これらをBとする)からなる混合配位子錯体CuABの合成を行ない，正負電荷間の相互作用が混合配位子錯体の単離を容易にすることを明らかにした。そして，配位子間相互作用の存在をこれらの錯体に特徴的なCDスペクトルの異常性によって確認した。さらに，電位差滴定のデータを非線形最小二乗法によってコンピューターを用いて解析し，混合配位子錯体の安定度定数を得，これらの値の比較検討からも，配位子間相互作用の存在とそれによる混合配位子錯体の安定化を示すことができた。一方，配位子間相互作用の立体的要請により，活性体Cu(L—A)(L—B)はトランス体，メソ体Cu(D—A)(L—B)はシス体となることがわかったので，この幾何異性を利用して配位子アミノ酸の光学分割を試みたところ，アミノ酸の組み合わせによって，大きいものでは約90%の光学分割率に達した。

ついで，血液と組織の間において銅の運搬を行っていることが知られているヒスチジンとアスパラギン，グルタミン，スレオニンまたはセリンからなる混合配位子銅(Ⅱ)錯体を合成した。各種スペク

トル測定や安定度定数の算出などから，血清中において，ヒスチジンのカルボキシレートと相手アミノ酸の側鎖の官能基との間における水素結合によって，特定のヒスチジン含有混合α－アミノ酸銅(Ⅱ)錯体の生成が推進されるものと考えられた。また，これらの錯体を経由してのヒスチジンのほぼ完全な光学分割が行なわれた。

論文の審査結果の要旨

本論文は，金属酵素の触媒過程における酵素タンパクと基質との間の合目的的で，幾何学的に適合した非共有結合性相互作用機構を金属錯体の構造内に配位子間相互作用としてモデル化した生物無機化学分野の研究報告である。

まず静電的相互作用の例として銅(Ⅱ)と側鎖に負の電荷をもつ酸性アミノ酸と，側鎖に正の電荷を有する塩基性アミノ酸からなる混合配位子錯体の合成を行ない，正負電荷間の相互作用が混合配位子錯体の単離を容易にする事実を明らかにした。また，配位子間相互作用の存在をこれらの錯体に特徴的な可視部CDスペクトルの異常性によって確認している。さらに，電位差滴定のデータを非線形最小二乗法によってコンピューターを用いて解析し，混合配位子錯体の安定度定数をえ，それらの値の比較検討からも配位子間相互作用の存在とそれによる混合配位子錯体の安定化を指摘した。

一方2種のL－アミノ酸からなる銅(Ⅱ)錯体がトランス型，D－およびL－アミノ酸からなる銅(Ⅱ)錯体がシス型となることを認め，その幾何異性を利用して，配位子アミノ酸の高能率の光学分割に成功した。

ついで，血液と組織の間において銅(Ⅱ)の運搬を行なっているとされるヒスチジンとアスパラギン，グルタミン，トレオニンおよびセリンなどからなる混合配位子銅(Ⅱ)錯体を合成した。これらの系についても各種スペクトル測定や安定度定数の算出などから配位子間相互相互作用の存在を推定した。すなわちヒスチジンのカルボキシレート酸素と相手アミノ酸の側鎖官能基との間の分子内水素結合こそ，ヒスチジン含有混合アミノ酸銅(Ⅱ)錯体の生成を助長するものと提案した。また，これらの錯体を経由してヒスチジンのほぼ完全な光学分割が達成された。

以上，錯体化学，生物無機化学両分野に共通した重要な事実の発見，その応用面の開発などユニークな業績であるので博士論文として価値あると判断するものである。