The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	15N核磁気共鳴の生体物質系への適用
Author(s)	河野, 敬一
Citation	大阪大学, 1977, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/27737
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【3】

氏名・(本籍)	河野敬一（かわの けいいち）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 4009 号
学位授与の日付	昭和52年6月15日
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**^{15}N核磁気共鳴の生体物質系への適用**
論文審査委員	(主査) 教授 京極 好正 (副査) 教授 角戸 正夫 教授 田所 宏行 助教授 畑田 耕一

論文内容の要旨

これまで，生体物質の^{15}N NMRは感度の低さのためにその重要性にもかかわらずほとんど測定されていない。本研究では^{15}Nでラベルしたフラビンやポルフィリンの^{15}N NMRを測定することにより，^{15}N NMRを生体高分子に応用していく上で基礎となる事実を明らかにし，その有用性を示すことを目的とした。また測定を通じて^{15}N NMRにおけるいくつかの新しい現象を見出した。更に，^{15}N NMRの化学シフト，スピン結合，NOEなどと，プロトネーションの位置（互変異性を含む），金属への窒素の配位の効果等の関係をいくつか明らかにすることができた。

1．種々の^{15}Nでラベルしたフラビンの^{15}N NMRスペクトルを測定し，フラビンの化学構造やコンフォメーションを考慮することによってそれらを説明することができた。また，直接Hの結合していない場合でも^{15}N核は負のNOEを受ける（逆向きのピークとして現われる）ことを明らかにし，プロトネーション部位の決定に^{15}N NMRシグナルのNOEを用いるには注意を要することを示した。

2．^{15}Nでラベルしたオクタエチルポルフィリン（OEP）のプロトン照射と非照射の^{15}N NMRスペクトルおよび^{1}H NMRスペクトルから，OEPとそのN—メチル誘導体の互変異性の様子を明らかにした。またその過程で，交換速度が速くなることにより，複数本にカップリングしたピークが1本にならず別の複数本のピークに変化するという特異な現象を見出すことができた。OEPの金属錯体の^{1}H NMRスペクトルの測定から金属を媒介とした^{15}N—^{15}N間のスピン結合が存在し，金属の種類に依存するという事実を発見した。金属錯体の^{15}N NMRスペクトルを測定することにも成功した。

3．ヒスチジンには2種類の互変異性体が存在し，どちらが優勢なのか明らかではなかったが，^{15}N NMRスペクトルのPH変化を測定することによりτ位にHの結合した異性体が優勢であることがわかっ

た。また両者の存在比を^{15}Nのシフト値から算出した。

4．^{15}Nでラベルした種々のコバルトーアンミン錯体の^{15}N NMRを測定し，配位子Xの置換のシフトに対する効果を検討した。Xのトランス位とシス位のアンミン窒素はそれぞれ分れて観測され，トランス位のNが置換によって大きくシフトすることが明らかになった。

5．以上の結果を総合し，更に^{15}N NMRを生体高分子に応用していく場合の問題点と可能性を検討した。

論文の審査結果の要旨

河野敬一君の論文は高分解能の^{15}N核磁気共鳴法を種々の比較的簡単な生体物質に適用し，今後生体高分子の構造研究に用いる基礎的研究を目的としたものである。その過程において^{15}Nの核磁気共鳴法が^{1}Hの結合の仕方についての情報，たとえば互変異性体の構造と存在量を示すのに有効であることを示した。ヒスチジンの中性からアルカリ性にかけて^{1}Hの結合しているNはτ位のものであることを明らかにしたがこのことは酵素の活性部位における^{1}Hの移動機構を理解するために有効である。また金属の配位していないポルフイリンに関しては中心の2個の^{1}Hについてその結合の様式が種々論議されていたが，常温以下ではN核に固定されているが温度が上ると4個のN核の間を動きまわることで^{15}N核磁気共鳴が説明されることを明らかにし，これまでの種々の論議に終止符を打つ結果を得た。さらにポルフィリンに金属が配位した時メチンプロトンのシグナルに金属を介した^{15}N—^{15}N間のスピンースピン結合による分裂を観測し，その大きさが金属の配位の強さと関係のあることを示し，今後金属配位の様式を示す有効な手段を与えてくれる可能性を示した。

以上のように^{15}N核磁気共鳴法は生体物質系の相互作用に重要な働きをしている“弱い結合”の様式に関して重要な情報を与えてくれることを明らかにし，今後のこの手法の生体物質系への適用性を示したことは，理学博士の学位論文として充分価値あるものと認める。