



Title	STUDIES ON STRUCTURE AND FUNCTION OF PEROXIDASE
Author(s)	小林, 一雄
Citation	大阪大学, 1984, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/2779">https://hdl.handle.net/11094/2779</a>
rights	
Note	

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	こ	ばやし	かず	お
	小	林	一	雄
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6	5	6
		3		号
学位授与の日付	昭和 59 年 6 月 27 日			
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当			
学位論文題目	ペルオキシダーゼの構造と機能に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 林 晃一郎			
	教授 岡田 弘輔	教授 阿河 利男	教授 大平 愛信	
	教授 笠井 暢民	教授 竹本 喜一	教授 松田 治和	
	教授 園田 昇			

### 論文内容の要旨

本論文は、ペルオキシダーゼの構造と機能の解明を目的として、ペルオキシダーゼおよび比較物質としてミオグロビンとそのモデル化合物について、配位構造と酸化還元反応に関する研究成果をまとめたもので、その内容は緒言と本文 7 章および結語からなっている。

第 1 章では、還元型一酸化窒素ヘムタンパク質およびそのモデル化合物の電子常磁性共鳴スペクトルを測定し、ペルオキシダーゼの配位様式を検討している。

第 2 章では、還元型一酸化窒素ミオグロビンの電子常磁性共鳴スペクトルの pH 変化について検討し、ヒスチジン残基による  $pK = 7$  の変化を見いだしている。

第 3 章では、モデル化合物として合成高分子であるポリビニルピリジン-ヘム-一酸化窒素錯体について電子常磁性共鳴スペクトルを測定し、高分子のコンフォメーション変化により、一酸化窒素ヘム錯体の構造変化が起こることを直接にとらえている。

第 4 章では、3 価ヘム鉄に結合した配位子の光解離について検討し、シアン、アザイドなどのイオン性配位子の光解離が見られないのに対して、一酸化窒素は光解離することを見いだしている。

第 5 章では、鉄 3 価一酸化窒素ミオグロビンおよびペルオキシダーゼの一酸化窒素光解離後 1 ミリ秒には通常の鉄 3 価ヘムが生成することを明らかにしている。

第 6 章では、液体ヘリウム温度において光解離後生成する鉄 3 価 5 配位のヘムを分光学的にとらえ、鉄 3 価ペルオキシダーゼは水が配位していない 5 配位の構造であることを明らかにしている。

第 7 章では、パルスラジオリシス法により生成する水和電子による酸化型ミオグロビンおよびペルオキシダーゼの還元反応より、鉄 3 価ヘムと過酸化水素との反応により得られる鉄 4 価ヘムが生成する

ことを見いだしている。

結語では、本論文の総括で、以上の結果をまとめて述べている。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は、ペルオキシダーゼの構造と機能との関連を明らかにすることを目的とし、その物理化学的性質について多方面から検討を加えたもので、その主な成果は次の通りである。

- (1) ペルオキシダーゼの第5配位子イミダゾール窒素とヘム鉄の結合が他のヘム蛋白質に比べて強く、 $\text{Fe}-\text{N}-\text{O}$ の角度は小さいことを明らかにしている。
- (2) 鉄3価一酸化窒素ミオグロビンおよびペルオキシダーゼの一酸化窒素の光解離より、鉄3価ペルオキシダーゼは水が配位していない5配位の構造であることを明らかにしている。
- (3) 酸素化型ペルオキシダーゼをパルスラジオリシス法により生成する水和電子により還元すると、鉄4価ヘムが生成することを見いだしている。

以上の結果は生化学、有機金属化学、高分子化学の分野に新しい知見を与えるとともに、新しい錯体触媒の合成への道を開いたもので、学術的にも工業的にも寄与するところが大きいものと考えられる。よって本論文は、博士論文として価値あるものと認める。