

Title	ω-アミノ酸の銅塩について
Author(s)	富田, 研一
Citation	大阪大学, 1959, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28188
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、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	富田研一 とみ た けん いち
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 22 号
学位授与の日付	昭和 34 年 3 月 25 日
学位授与の要件	理学研究科無機及び物理化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	ω -アミノ酸の銅塩について
論文審査委員	(主査) 教授 仁田 勇 (副査) 教授 広田 鋼蔵 教授 伊勢村寿三

論 文 内 容 の 要 旨

A. 主 論 文 “ ω -アミノ酸の銅塩について”

最近多くの ω -アミノ酸が自然界から発見され、しかもこれらの物質及びその金属塩が生体に対して重要な作用をなすことがわかってきた。構造化学的に或いは生化学的に重要な ω -アミノ酸の金属塩を研究するため、若干の ω -アミノ酸の銅塩を研究対象として選び、これを種々の物理化学的方法で研究した。

論 文 I. “グリシン銅塩についての知見”

ω -アミノ酸中で最も簡単な構造をもつグリシンの銅塩を作り、これを示差熱解析法及び X 線粉末法で調べたところ、グリシン銅塩には 2 種の水化物即ち 1 水化物と 2 水化物の存在すること及び脱水後に於ては両者の構造が全く一致することを見出した。更に赤外吸牧スペクトルの研究から、銅イオンのまわりの配位の状態について推論した。

論 文 II. “グリシン銅塩 1 水化物 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ の結晶構造について”

論文 I で見出した 2 種のグリシン銅塩中、1 水化物を取上げこの物質の結晶構造を X 線法によって決定した。

結晶学的データ：

$$a=10.78\text{\AA}, b=5.21\text{\AA}, c=13.47\text{\AA}$$

斜方晶系に属し空間群は $D_2^4\text{-P}2_12_12_1$ 。

単位格子中に 4 分子含む。

Sharpened Patterson function を用いて銅原子の位置をきめ、分子構造は重原子法できめることが出来た。この物質では中心の銅イオンのまわりに配位するグリシン 2 分子が銅イオンに対して平面シス型構造を取ることが判明したが、この構造は銅錯塩については珍しい構造であり、論文 I の赤外吸牧

スペクトルで推論した結果と一致した。原子間距離や分子間相互作用については、論文 I での結果と比較検討した。

論文 III. “ β -アラニン銅塩 6 水化物 $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_6\text{NO}_2)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ の結晶構造について”

ω -アミノ酸銅塩研究の第 2 段階として β -アラニン銅塩 6 水化物を取上げ、この結晶構造を X 線法によって研究した。

結晶学的データ：

$$a=5.46\text{\AA}, b=7.71\text{\AA}, c=18.11\text{\AA},$$

$$\beta=92^\circ, Z=2。$$

単斜晶系に属し空間群は $C_{2h}^5-P2_1/c$ 。

単位格子中に 2 分子含むことから、銅イオンは単位格子の原点を占め、対称心の上に乗ることになる。従ってこの場合、銅イオンのまわりに配位する β -アラニン 2 分子は中心の銅イオンに対して平面トランス型構造をもつことになる。結晶水は水素結合によって分子間の橋渡しをしている。 β -アラニン自身の構造についてもある程度の推測が出来、 β -アラニンが遊離のときもゴーシュ型構造をもつことが予想された。

論文の審査結果の要旨

理学士富田研一君の提出にかかる学位請求の主論文は“ ω -アミノ酸の銅塩について”の構造化学的、X線結晶学的研究に関するものである。元来、アミノ酸およびその金属塩は、あるいはタンパク質構成成分として、あるいはタンパク酵素として、またあるいはその他の作用顕著な物質の構成要素として、生化学的に重要な意味を有するものであり、その構造化学的ないしX線結晶学的研究はつよく生化的方面から要望せられているものである。ところで従来比較的多く研究されてきたのは α アミノ酸およびその塩であったが、近時自然界における ω -アミノ酸の重要性が漸く認められはじめたので、富田君は ω -アミノ酸の最も簡単なもの、グリシン、 β -アラニン、イソセリンの銅塩の構造研究に着手することとなった次第である。

グリシンの銅塩は富田君の最初に手がけたものであるが、この塩を水溶液から結晶にとり出す場合、2種の結晶種のある事を認め、まず化学分析により、その一方が1分子の結晶水を含み、他方が2分子の結晶水を含むことを認めた。次にこれらのものについて、示差熱解析を行い、1分子の結晶水を含むものは 120° 辺から起る1個の吸熱ピークを示し、2分子の結晶水のもの約 100° 辺から起る第1の吸熱ピークに続いて第2、第3のピークを認めた。試料重量の減小およびX線粉末写真の異同から、富田君は約 100° 辺から起るピークは2分子の結晶水の第1の分子が放たれることに相当し、上記の約 120° 辺から起るピークおよび二水化物の第3のピークは無水物にかわる脱水過程に相当することを確めた。更に別に一水化物、二水化物の赤外吸収スペクトルを撮影して、その異同を検討し、銅原子の周囲の2個のグリシン分子の配位関係が二水化物にあってはトランス、一水化物にあってはシスであることを予想した。

富田君はこの予想を確めるために、一水化物の結晶解析を行った。この解析によれば、単位格子は $a=$

10.78, $b=5.21$, $c=13.47\text{\AA}$ で 4 個の化学単位を含み, $D_2^4-P2_12_12_1$ の対称を有する。Fourier 級数法による解析の結果, 銅原子の周囲には 2 個のグリシン分子が, 2 個の N 原子, 2 個の O 原子のつくる四角形で平面的に, かつシス型に配位することを確めた。なおこれに結晶水 O 原子と他のグリシン分子の O 原子とが配位して, 配位八面体が形成される。

次に β -アラニンの六水化物の結晶解析を行ったが, この結晶は単位格子が $a=5.46$, $b=7.71$, $c=18.11\text{\AA}$, $\beta=92^\circ$ で, 2 個の化学単位を含み, $C_2^5-P2_1/c$ の対称を有する。この結晶における各原子の位置も Fourier 級数法により決定したが, この場合には銅原子は特別な対称位置にあり, これに配位する 2 個の β -アラニン分子はトランスの関係にあることが判明した。なおこれに 2 個の水分子の O 原子が加わって配位八面体を形作る。残余の結晶水は互に OHO 型水素結合によって, 結晶の空間的連絡を強くしている。

なおイソセリン三水化物は, 単位格子が $a=7.06$, $b=22.47$, $c=15.77\text{\AA}$, $\beta=109^\circ 43'$ で, 12 個の化学単位を含み, 空間群は, $C_2^5-P2_1/c$ であることを決定したが, 構造が複雑なため解析をこれ以上すすめることを断念した。

以上はアミノ酸銅塩の構造に関し貴重な多くの知見を探索しえたものであって, 富田君は理学博士の学位をうける十分の資格があるものと認められる。