



Title	タカアミラーゼAの研究について 1. タカアミラーゼAの基質特異性について 2. タカアミラーゼAのトランスマルトシダーゼ作用について
Author(s)	松原, 省二
Citation	大阪大学, 1960, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28266
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

【 2 】

氏 名・(本籍)	松 原 省 二 まつ ばら しょう じ
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	第 122 号
学位授与の日付	昭 和 35 年 6 月 24 日
学位授与の要件	理 学 研 究 科 生 物 化 学 専 攻 学位規則第5条第1項該当
学 位 論 文 題 目	タカアミラーゼAの研究について 1. タカアミラーゼAの基質特異性について 2. タカアミラーゼAのトランスマルトシダーゼ作用について
論文審査委員	(主 査) (副 査) 教 授 赤 堀 四 郎 教 授 伊 勢 村 寿 三 教 授 奥 貫 一 男 教 授 二 国 二 郎

論 文 内 容 の 要 旨

酵素反応の機構を推定する手掛りの一つは置換基によって反応速度がどう影響されるかを知ることである。タカアミラーゼAにフェニル- α -マルトシダーゼ作用を有することはすでに知られている。本研究の一部では基質の構造の変化と酵素活性との相互関係より、酵素および基質の如何なる基が結合の形成に関与するかを検討し、酵素反応の機構を研究する手懸りとした。基質としてはフェニル- α -マルトシドを用い、ベンゼン環に置換基を導入して構造的な変化をつくり、その置換基の電子効果をハメットの置換基恒数から定量的に測定し推察するようにした。方法は全速度恒数の他に酵素基質複合体形成の平衡恒数と複合体の分解の速度恒数の両方を定量的に測定した。実験の総括はおおむね次の如し。(1) フェニル- α -マルトシドとその十数種類の置換体の合成, (2) 電子吸引基, 反撥基の酵素基質複合体形成及び分解に及ぼす影響, (3) 同時にそれらの置換基の酸, アルカリの接触反応に及ぼす影響。

ベンゼン環への置換基の導入は一般に反応速度を増加し, オルト体はパラ体に比べて大きく, 特に置換基の電子吸引基により促進される。酵素基質複合体の形成に関しては置換基の存在, 特に電子吸引基により促進される。酵素基質複合体の分解は酸触媒反応よりもむしろ塩基触媒反応に似ており, 前者は電子反撥基, 後者は電子吸引基により促進される。酵素分子の如何なる構造が複雑な特異性の決定に関与するかなどの問題は置換基の影響がマルトシド結合に対するものではなく, むしろ酵素基質複合体形成と安定度に対するものと推察した。

一方別の研究ではタカアミラーゼ作用以外にマルトシダーゼ作用の存在と同時に水解作用以外の転移作用の存在を認めた。したがって水解と転移の両酵素作用の本質的な相違は転移作用が加水分解作用の逆反応の一面で単に受容体の相違によるものであり, 糖転移作用が同一酵素中に存在してもよいと結論した。フェニル, その他二, 三の置換体を供与体として反応過程を追跡し, メタノールその他は受容体とした反応混液より糖の転移合成の確認と同時にマルトース転移酵素 (マルトトランスフェラーゼ) が加水分解酵

素と同一すなわち α -マルトシダーゼ自体の作用によりおこなわれたことを確認した。

論文の審査結果の要旨

松原君の研究はタカアミラーゼAの基質特異性、反応速度の解析並びにこの酵素によるマルトース転移反応に関するものである。

酵素反応の機作を解明する一つの手段は基質の構造を部分的に変化せしめそれが反応速度に如何に影響するかを研究することである。タカアミラーゼAが純粋に得られ易いこと、またこの酵素が合成基質であるフェニル- α -マルシドを分解することからこの物質を基準基質とし、この基質に種々の置換基を導入した場合のタカアミラーゼAによる分解速度の変化を測定した。

松原君は先ず α -マルトシド類の合成方法を改良し、従来合成が極めて困難であった十数種のマルトシド類を合成することが出来た。その大多数はフェニル- α -マルトシドのフェニル基に種々の置換基を有するものである。またこれらマルトシドの殆んど総ては新物質である。これら多種類の α -マルトシド類を基質として、タカアミラーゼによる分解反応につき全速度恒数、酵素基質複合体形成の平衡恒数並びに複合体が酵素と反応生成物に分解する速度恒数を夫々測定し置換基の影響に就いては Hammett の法則が適用し得ることを認めた。また同系列の基質を用い酸触媒並びにアルカリ触媒反応に就いても夫々反応速度を測定した。その結果を要約すればベンゼン核への置換基の導入は一般に酵素反応の速度を増し、オルト置換に比してその影響が大である。酵素基質複合体の形成は置換基—特に電子吸引基の導入によって促進される。酵素—基質複合体の分解は反応機作に於て酸触媒反応よりもむしろアルカリ触媒反応に近く電子に吸引基によって促進される。

以上の結果を総合すれば、フェニル- α -マルトシド類の酵素分解に対する置換基の影響は直接マルトシド結合に対するものではなく、酵素基質複合体の形成とその安定度に関するものと考えることが出来る。

第2の研究はタカアミラーゼAによるマルトース転移反応に関するものである。著者は稀メタノール溶液に於てフェノール- α -マルトシドにタカアミラーゼAを作用せしめるとき、生成するフェノール量に比してマルトース生成が常に低いことに着目し、加水分解作用に伴って転移反応が起るものと考え、反応液にメタノールの他二、三のアルコールを添加した溶液でフェニル- α -マルトシド、p-ニトロフェニル- α -マルトシド及びp-クレジル- α -マルトシドの3種の基質にタカアミラーゼAを作用せしめ反応液中にアルキルマルトシドの生成していることを確認した。これらの実験によってタカアミラーゼAには、 α -マルトシダーゼ作用と同時に明らかにトランス α -マルトシダーゼ作用の存在することが示された。

猶参考論文の一つに於て合成基質によるタカアミラーゼAの微量定量法を確立したことも注目すべき業績である。

以上松原君の研究はタカアミラーゼAの基質特異性を明らかにすると共にその作用機作の解明に一つの手掛りを与えたもので酵素化学の進歩に貢献する所大である。よってこの論文は理学博士の学位論文として充分の価値あるものと認める。