

Title	ジフェニルカルバミルアミノ酸の重縮合によるポリペプチドの合成
Author(s)	大泉, 千尋
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/28565
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 29 】

氏名・(本籍)	大 泉 千 尋 お いずみ ちろ ひろ
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 336 号
学位授与の日付	昭 和 37 年 9 月 18 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	ジフェニルカルバミルアミノ酸の重縮合による ポリペプチドの合成
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教 授 谷 久 也 教 授 金 子 武 夫 教 授 村 橋 俊 介

論 文 内 容 の 要 旨

アミノ酸-N-カルボン酸無水物 (NCA) は重合して高分子量のポリペプチドを与える。このようにして得られるポリペプチドの性質の研究から蛋白質化学は重要な進歩をとげたが、この方法ではアミノ酸配列の一定したポリペプチドの合成はできない。これらのことから新しいポリペプチドの合成法が研究されている。

アミノ酸とジフェニルカルバミルクロリドから得られるジフェニルカルバミルアミノ酸は、適当な条件下に高分子量のポリペプチドを与えることが著者によって見出された、例えばジフェニルカルバミル-DL-アラニンあるいはジフェニルカルバミル- α -アミノ-DL-ラウリン酸からそれぞれ得られるポリアラニン、ポリアミノラウリン酸は、カルボキシル末端基定量法あるいは光散乱測定その他から分子量20,000~30,000と考えられる。またこの重合法はラセミ化を伴わない。

β -アラニンの場合には同様にポリアミドを与えるがその分子量は α -アミノ酸の場合よりも小さい。

この重合反応のメカニズムは 1) ジフェニルカルバミルアミノ基は酢酸その他と反応しないこと、2) 氷酢酸中でもなお重合反応が起ること、3) NCA を氷酢酸中で重合させると、このモノマーを氷酢酸中で重合させた場合と全く同一結果を与えること、4) 重合中間段階にアミノ基が証明されたこと、5) ザルコシン誘導体からの生成物がザルコシンジフェニルアミドであること等の理由から、ジフェニルカルバミルアミノ酸が一旦分子内で閉環して NCA を生じそれが重合するものであることが認められた。

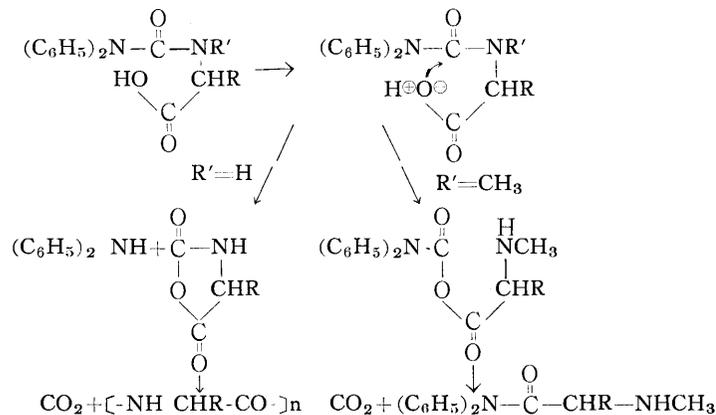
論 文 の 審 査 結 果 の 要 旨

大泉君の提出した論文は、「ジフェニルカルバミルアミノ酸の重縮合によるポリペプチドの合成」と題するものである。ポリアミノ酸の合成法としては現在Nカルボキシアミノ酸無水物の重縮合による方法が

一般に採用されているが、この方法の欠点を補う意味で新重合法の出現が望まれている。大泉君の合成法もこの線に沿う研究の一つである。

ジフェニルカルバミルアミノ酸は溶媒および温度を適当に選ぶことにより高分子量ポリペプチドに変化することを見出した。まずこの重合に適する反応条件を種々のアミノ酸の誘導体について検討した。ついでこの方法で重合を行なう時にラセミ化反応が起らないことを、生成したポリペプチドの加水分解により生成するアミノ酸の旋光度によって確認した。

さらに進んでこの重合反応の機構の研究を行なった。反応機構の研究に当っては反応速度の測定とともにジニトロクロルベンゼンまたは水酢酸の存在下での重合生成物の検討、およびNカルボキシアミノ酸無水物とジフェニルカルバミルアミノ酸とを同一条件で重合する時の反応生成物の比較検討などの各種の実験結果を総合することによって、この重合反応がNカルボキシ無水物を中間体として進行することをほぼ確実に証明することができた。一方Nにメチル基を持つザルコシン誘導体に重合反応と同一条件下でザルコシンアミドへの転移反応が起ることを確認した。この実験結果は上記重合反応の機構と関連して次のように説明し得るものであり、間接的に上記反応機構を支持するものと考えることができる。



以上大泉君の研究はジフェニルカルバミルアミノ酸の重縮合反応の研究とともに、 α -アミノ酸のN置換カルボニル系誘導体を用いる他の重合反応をも含めて、この種の重合反応を説明し得る合理的な反応機構を提案し、ポリペプチド合成に関して新知見を加えたものとして理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。