



Title	パラプロモーカルボベンゾキシグリシルーLープロリルーLロイシルーグリシンの結晶構造
Author(s)	勝部, 幸輝
Citation	大阪大学, 1963, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/28690
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

氏名・(本籍)	勝 部 幸 輝
	かつ べ ゆき てる
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 446 号
学位授与の日付	昭 和 38 年 9 月 20 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	パラブロモ—カルボベンゾキシ—グリシル— L—プロリル—Lロイシル—グリシンの結晶構造
	(主 査) (副 査)
論文審査委員	教 授 角 戸 正 夫 教 授 桐 山 良 一 教 授 関 集 三 教 授 伊 勢 村 寿 三

論 文 内 容 の 要 旨

I 序論： コラーゲンの結晶部分の構造を知る目的で題名のテトラペプチドの結晶解析をおこなった。

II 単位格子および空間群の決定：

$$a=6.25\text{\AA}, b=14.29\text{\AA}, c=29.68\text{\AA}, p2_12_12_1, z=4$$

と決定された。又これに関係する他のテトラペプチド(オルト置換体及び無置換体)の単位格子及び空間群も決定した。又低温下にて測定をおこなった。

III 結晶解析法の検討： 直結法, 重原子法, 同型置換法等々の各種の解析法に対し検討をくわえ, 如何なる方法で解析をおこなうかを決定した。

IV 重原子の位置の決定： 二次元及び三次元パターン関数を合成した。又尖鋭化の度合いをかえた尖鋭化パターン関数をも合成した。これらの種々の原子間ベクトル図より重原子(ブROM原子)の位置を決定した。更にこれを確認するため, 同型置換法を応用したパターン関数を合成した。

V 重原子法の適用：

VI 同型置換法の適用：

V及びVIにて最初の電子密度図を得た。

VII 分子モデルの組立： 上記の結果より合理的な分子モデルを作り, これを用いて各原子の座標を推定した。

VIII 分子構造および結晶構造の決定： 各種の考察および上記の結果に基づき軽原子の座標を求め電子密度を計算し, 試謬的に分子構造の近似を逐次高めた。しかしその収斂は非常におそかった。これは結晶構造自身に原因する高次の反射強度データーの不足によるものと考えられた。最終的に得られた構造は最小二乗法により精密化された。

Ⅸ 結果および考察： 分子は二つの分子内水素結合によりリボン状にそのペプチド鎖が折れ曲っている。この構造にて、赤外吸収スペクトル及び旋光分散の結果をよく説明し得た。又、かかるテトラオリゴペプチドの結晶解析はこれが最初のものである。

論文の審査結果の要旨

勝部幸輝君の論文は「パラブロムカルボベンゾキシ・グリシル・L-プロリル・L-ロイシル・グリシンの結晶構造」と題する研究である。カルボベンゾキシ・グリシル・L-プロリル・L-ロイシル・グリシル・L-プロリン (Z-G-P-L-G-P) はコラーゲン分解酵素コラゲナーゼの基質として合成されたもので、この構造はコラーゲンの結晶性部分の構造を推定する重要な資料を与え、またコラゲナーゼ活性とその基質特性との関係について知識を与えるかもしれない。しかしながらこの基質は結晶の多形およびブロム原子以外の重原子の導入が不可能なため、X線による構造解析はかなり困難であると予想される。このものから酸末端のアミノ酸残基一つとり去ったカルボベンゾキシ・グリシル・L-プロリル・L-ロイシル・グリシン (Z-G-P-L-G) は基質特性はないが構造の類似性は十分と考えられるので、まずこの物質の結晶構造の解析を試みた。これもまた分子が非常に大きいのでパラブロム置換体たる $pB_r\text{-Z-G-P-L-G}$ ($C_{23}H_{33}O_7N_4Br$) について結晶解析をおこなった。分子量は 511 で、醋酸エチルから析出した非常に小さい針状晶 ($0.02 \times 0.02 \times 2.0\text{mm}$) を用いた。

この結晶はその分子量から見ると Br 原子 1 個だけでは重原子法による解析は無理であり、また同型置換法を適用するには分子が小さすぎ、実際に平行しておこなわれた無置換体、オルト置換体とは完全な同型系列を作らない。したがってこの解析は解析方法自体について従来と異った新しい方法を開発していかなければならなかった。勝部君はこの結晶に対し先ず従来のパターンソン法を 3 種についておこない、さらに尖鋭化パターンソンその他特殊な計算によって最初に Br の位置の決定を行なった。またこの Br の位置は同型置換法の応に用よっても確かめられた。次にこの確かな Br の位置にもとづいて回折角の小さい所では同型置換、大きい所はで重原子法の原理にしたがって各回折ごとに位相角の比較検討をおこないながら逐次位相を決定する方法をとり、モデルと併用してフーリエ法、最小自乗法により構造因子の近似を進めていった。得られた最終の分子構造は、分子鎖が二つの分子内水素結合によってリボン状にそのペプチド鎖が折れ曲っている。酸末端は a 軸に平行な鎖を作るように分子間水素結合によって、隣りの分子の最初のアミド基と結合している。パラブロモカーボベンゾキシ基は c 軸方向にそって、 a 軸らせん軸によって逆平行に並んでいる。結晶内の分子間ではオルト位置およびプロリン残基附近に小さな空間があるが、このことでオルト置換体の単位胞の大きさの変化を説明し得る。以上の構造はこの結晶の赤外吸収スペクトルおよび溶液の旋光分散の結果をうまく説明することができた。なおテトラオリゴペプチドの結晶解析は現在ではこれが最初であり、このようにリボン状に曲ったペプチド鎖の構造の可能性は従来推定モデルとしてはあったが、この結晶解析によって初めてその存在が実証された。

以上の勝部君の研究は非常に大きい分子を解析する一つの解析法を開いたこと、またこの程度の大きさのペプチドの構造がはじめて明らかにされたことなど多くの新しい事実の発見を含み、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。