

Title	鉄たんぱくのEPR吸収スペクトルの理論的合成について
Author(s)	磯本, 昭夫
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/29897
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

氏名・(本籍)	磯 本 昭 夫 <small>いそ もと あき お</small>
学位の種類	医 学 博 士
学位記番号	第 1 7 2 0 号
学位授与の日付	昭 和 4 4 年 3 月 2 8 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	鉄たんぱくの EPR 吸収スペクトルの理論的合成について
論文審査委員	(主査) 教 授 中馬 一郎 (副査) 教 授 近藤 宗平 教 授 山野 俊雄

論 文 内 容 の 要 旨

〔目 的〕

生化学的反應機構の物理化学的解析は、現在の生物物理・生化学の中心問題であり、その研究には殆んどあらゆる物理化学的手法が駆使されるが、なかでも EPR 吸収法は遊離基および遷移金属イオンの構造論（配位状態・電子構造ともに）、反応論において独自の地位をしめ、他法によって代替できない。我々も多年この方法により、フラビン酵素、ヘム、非ヘム鉄たんぱくなどを研究して来た。しかしこれらのたんぱく分子と結合した活性基の EPR 吸収はきわめて複雑な性質をもち、物理・化学における単結晶を中心とする研究とは異なった解析法が必要である。一方それらの複雑な物質をとりあつかう理論は、物理学者らの興味の焦点を外れていることと、固有の複雑さのために殆んど未開拓である。このような複雑なスペクトルを定量的に解析し、 g 主値や線形、線幅を精密に決定するためには、それらの EPR スペクトルを、適当なパラメタを仮定して理論的に合成し、これを実測スペクトルと比較するほかはない。ことに最近興味をもたれているヘムたんぱくの high spin-low spin 転換や、たんぱく-イオン間相互作用の解析のための線形の研究などに EPR 吸収法の偉力を發揮せしめるには、 g 値による遷移確率の変化をとりいれた EPR スペクトル合成の（電子計算機による）計算プログラムが必要であることに着目し、著者は、十分に一般的な条件のもとで g 値の 3 主値および線形を任意に定めて EPR スペクトルを合成する理論を与えた。またその有効さをたしかめるために、これを用いて 2, 3 の実測スペクトルの simulation を遂行し、考察を試みた。

〔方法ならびに成績〕

仮定として配位子場の歪みが強く、ゼロ磁場分裂が大きくて、1組の Kramers 二重項内の遷移だけを考えればよいとする。これは歴んどの鉄たんぱくで満たされている。また超微細構造は無視する。著者が当面の目標とした鉄たんぱくではこれは考えなくてよい（ただしこれを著者の理論にとり

入れることは困難でない)。これらの仮定のもとに多結晶の EPR 吸収スペクトル合成をはじめて論じたのは Kneubühl であるが彼は遷移確率の計算は行なわず、その g 値依存を無視したため、生化学的応用ではきわめて不満足である。一方 g 値による遷移確率の変化には Bleaney の理論があるが、これは結晶場が軸対称の時だけ成立ち、これも生化学的応用では強い制約である。著者は Bleaney の理論からこの仮定を除いた。すなわち、超微細構造相互作用を無視する範囲でもっとも一般的なスピンハミルトニアンから出発し、この固有値問題を解き、ユニタリ変換の方法を利用して EPR 吸収の遷移確率の一般の表式をみちびいた。これは任意の方位の単結晶、および任意のかたよりの振動磁場に対し成り立つ式であるが、これから遷移確率が極値をとる方向を変分方程式をといて定めた。更に上の表式を単結晶方位と振動磁場のかたよりについて平均し、スペクトル合成の式として

$$I(H) = \int \left\{ g_x^2 + g_y^2 + g_z^2 - \frac{1}{g^2} (\nu_x^2 g_x^4 + \nu_y^2 g_y^4 + \nu_z^2 g_z^4) \right\} f(H-H') d\Omega$$

(ただし $\bar{g}^2 = \nu_x^2 g_x^2 + \nu_y^2 g_y^2 + \nu_z^2 g_z^2$, $H' = h\nu/\beta g$, $d\Omega$ は単位球 $\nu_x^2 + \nu_y^2 + \nu_z^2 = 1$ の面要素で積分はこの面全体にわたる) をみちびいた。ここに f は任意の線形関数である。特に線幅 0 のときはこの積分を遂行することができて第 1 種および第 2 種円積分の和として表わされた。上式を数値積分するプログラムをたてて、NEAC 2200 を用いて met-HdA, 異常ヘモグロビン HdMOSAKA のスペクトルを合成し後者においては実験とよく一致するスペクトルを得た。前者での不一致は high spin, low spin 混在によることが分かった。この問題はまた Catalase-azide でも同様にしらべられ実測は理論曲線とよく一致した。またピロカテカーゼのスペクトル合成に関連して幅の影響によるスペクトルの変形を機討した。

〔総括〕

著者は Bleaney の理論を拡張した。これにより、 g 値の異なる 2 個のピークの面積により共鳴化学種濃度を対定する方法が定量的基礎を得た。またこれにもとづいて Kneubühl のスペクトル合成法は精密化された。得られた式を用いて典型的な 2, 3 のヘムたんぱくの EPR スペクトルの simulation を行ない、実験とよく一致する結果を得た。

論文の審査結果の要旨

本論文はヘム鉄および面ヘム鉄たんぱくにおける EPR 吸収を、配位子場理論にもとづいて解明している。軸対称のない場における遷移確率の g 値依り性の研究およびそれにもとづく無定形物質の吸収スペクトル表式の計算は独創的なものであり、生化学的に興味ある諸物質の EPR 吸収スペクトルの解析に有力な手段を提供するものである。