

Title	溶液中における規則性ポリペプチドのコンホメーション
Author(s)	伊藤, 敏
Citation	大阪大学, 1979, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32635">https://hdl.handle.net/11094/32635</a>
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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</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)	伊 藤 敏
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 4 7 2 1 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 9 月 29 日
学位授与の要件	理学研究科 高分子学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学位論文題目	溶液中における規則性ポリペプチドのコンホメーション
論文審査委員	(主査) 教授 藤田 博 (副査) 教授 小高 忠男 助教授 寺本 明夫

### 論 文 内 容 の 要 旨

ポリペプチドは溶液中において安定な二次構造，たとえば， $\alpha$ -ヘリックスなどを取り，その定量的知見が旋光分散や円二色性の分光学的手段で容易に得られるという特徴を持っている。

蛋白質の構造上のモデルを得るために，分子鎖が 2 種以上のペプチド残基で構成されている共重合ポリペプチドについて，コンホメーションとペプチド残基の種類や残基の配列との関連が研究されている。

本研究ではペプチド残基の配列と転移挙動の関係をしらべるために，規則性共重合体を取り上げ， $\gamma$ -ベシジル-L-グルタメートと $\epsilon$ -カルボベンゾキシー-L-リジンを構成残基とした。まず交互共重合体，ポリ( $\epsilon$ -カルボベンゾキシー-L-リジルー $\gamma$ -ベシジル-L-グルタメート)を合成し，ジクロル酢酸-エチレンクロライド混合溶媒中でヘリックス-コイル転移挙動を観測した。得られたデータをホモポリペプチドに対する永井の理論を交互共重合体に対する場合に拡張した式により解析し，次の結論を得た。1) ホモポリペプチドの理論を交互共重合体へ拡張し，数値計算した結果，交互共重合体の転移挙動は，平衡定数  $s$  が親ポリマーの  $s$  の幾何平均に，協同性パラメーター  $\sqrt{\sigma}$  が代数平均の値を持つホモポリペプチドと本質的に同じである。2) ジクロル酢酸-エチレンクロライド混合溶媒中での交互共重合体の転移挙動は 1) で予想されたより，ヘリックスが安定であり，転移の協同性はより大きい。次に，交互共重合体をヘリックス溶媒，N,N-ジメチルホルムアミドに溶かし，分子形態を，粘度，沈降速度，光散乱測定により測定し，剛直棒モデルとして扱えるかどうかの検討を行った。その結果，重合度が千以下の場合には剛直棒モデルで取り扱えるが，千以上になると折れまがりやすくなる，ということが判った。また，ポリ( $\epsilon$ -カルボベンゾキシー-L-リジルー $\epsilon$ -カル

ボベンゾキシールーリジルーγベンジルーLーグルタート)を合成し、ヘリックス溶媒中でのコンホーメーションと、ジクロロ酢酸ーエチレンクロライド中におけるヘリックスーコイル転移を調べ、αーヘリックスを取ることで、転移挙動は、ヘリックスの安定性が交互共重合体とポリ(εーカルボベンゾキシールーリジン)の間にくることがわかった。

## 論文の審査結果の要旨

αーヘリックスを形成するホモポリペプチド、 $(L)_n$ 、 $(G)_n$ の構成ペプチド残基L、Gの規則的な繰返しから成る規則性ポリペプチド、 $(LG)_n$ 、 $(LLG)_n$ なども多くの場合溶液中でαーヘリックスを形成する。規則性ポリペプチドのヘリックス安定性と対応するホモポリペプチド(親ポリマー)のヘリックス安定性の関連を明らかにすることを目的として、伊藤君は本研究を行った。まず、同君はホモポリペプチドのヘリックスコイル転移の統計力学理論を交互共重合体 $(LG)_n$ に拡張し、ヘリックス含量を重合度 $N(=2n)$ および2組の転移パラメーター( $s_G$ 、 $\sigma_G$ 、 $s_L$ 、 $\sigma_L$ )で表わす式を導き、 $(LG)_n$ のヘリックス含量のN依存性が $s=(s_G s_L)^{1/2}$ 、 $\sqrt{\sigma}=\frac{1}{2}(\sqrt{\sigma_L}+\sqrt{\sigma_G})$ で特徴づけられるホモポリマーのそれと一致することをはじめて明らかにした。実験的には、まずεーカルボベンゾキシールーリジン(L)とγベンジルLーグルタート(G)を構成成分とする高分子量の $(LG)_n$ および $(LLG)_n$ を合成した。ORD、CD、光散乱、粘度測定などにより、トリフルオロエタノール、ジメチルホルムアミドのようないわゆるヘリックス溶媒中では、 $(LG)_n$ 、 $(LLG)_n$ ともにαーヘリックスを形成すること、また両者ともジクロロ酢酸ー1.2 ジクロロエタン混合物中でヘリックスコイル転移を起こし、親ポリマー、 $(L)_n$ 、 $(G)_n$ の中間的挙動を示すことを明らかにした。これらの実験結果を上述の新しい理論結果に基づいて解析し、 $(LG)_n$ のヘリックス安定性につき次の結論を得た。(1)  $s_G s_L > \hat{s}_G \hat{s}_L$ 、すなわち交互共重合体のヘリックスは親ポリマーの特性(上に丸をつけて表してある)から予想されるより安定である。(2)交互共重合体の方が転移の協同性が強い。これから、転移の平衡定数S及び協同性因子σは個々のペプチド残基の特性で残基配列には依らないと仮定することは一般には正しくないことが明らかとなった。以上の如く、伊藤君の研究は共重合ポリペプチドのヘリックス安定性の解明に新しい一歩を印したもので、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。