



Title	アオリイカヘモシアニンの活性部位とその関連化合物に関する研究
Author(s)	木村, 政蔵
Citation	大阪大学, 1982, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/33236">https://hdl.handle.net/11094/33236</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">大阪大学の博士論文について</a>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)	木	村	政	蔵
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	5	6	9
学位授与の日付	昭和 57 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	基礎工学研究科	化学系専攻		
	学位規則第 5 条第 1 項該当			
学 位 論 文 題 目	アオリイカヘモシアニンの活性部位とその関連化合物に関する研究			
論 文 審 査 委 員	(主査)	教 授	中原	昭次
	(副査)	教 授	大塚齊之助	教 授 中崎 昌雄 教 授 山田祥一郎

## 論 文 内 容 の 要 旨

ヘモシアニン(Hc)は節足動物や軟体動物の血リンパ中に含まれて酸素運搬体として機能している銅タンパク質であり、その活性中心には2個の銅イオンが存在し、1分子の $O_2$ を可逆的に結合している。Hcに含まれる銅はType III銅と呼ばれESRで検出されず、その銅の回りの構造即ち活性中心の構造を解明することは困難であった。そのため本研究ではHcの活性中心の構造を理解することを目的としてアオリイカ(*Septoteuthis lessoniana*)のoxyHcに試薬を作用させて変性させたり銅のかわりにCo(II)イオンを置換することによって次の1及び2の結果を得た。またHcの銅を含めて一般にType III銅の磁氣的及び酸化還元的性質を理解することを目的として複核及び単核の銅錯体を合成し種々の性質を測定して次の3及び4の結果を得た。

- oxy Hc に80%までエチレングリコールを加えると可逆的に紫色になりこれをpurple Hcと呼ぶが、このpurple Hcには ESR シグナルを与える tetragonalな部位とCu(I)になりやすい部位が存在すること、またそのESRスペクトルの窒素の超々微細構造から窒素原子が銅の回りに3～4個結合していることが明らかになった。
- Hcの銅を除きapoHcとしてCo(II)で置換すると活性中心の50%だけ置換されたhalf apo Co(II) Hcができるがこのことから活性部位の2つの部位は非等価であること、また可視吸収スペクトル及びMCDスペクトルからCo(II)の入った部位はtetrahedralな対称で、Co(II)が高スピンであることが示された。またhalf apo Co(II) HcのMCDスペクトルは340nm付近に全吸収を持たないことから活性中心にはイオウ原子が存在していないこと、更にそのMCDスペクトルはCo(II) HCAB・CN(HCAB:ヒト炭酸脱水酵素B)のスペクトルに酷似していることから活性中

心にはヒスチジン残基のイミダゾールが3個結合していることが明らかになった。

3. 複核銅錯体を合成してその ESR スペクトル及び液体ヘリウム温度からの磁化率の温度変化を測定した結果から、Hc を含めた Type III 銅が非常に強く反強磁性的にカップリングして反磁性を示しているのは架橋配位子がそれぞれの銅に equatorial-equatorial で加橋しているためであると結論した。

4. 種々の単核銅錯体を合成してその酸化還元電位及び ESR スペクトルを測定した結果から、Type III 銅が非常に高い酸化還元電位を持っているのは銅の回りが容易に tetrahedral 的に歪みうるような環境を持っているためであると推定した。

これらの結果をもとにしてアオリイカヘモシアニンの銅の回りの配位原子及びその対称性などについて考察を行い活性中心の構造の解釈を進展させた。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は、アオリイカヘモシアニンの活性部位の構造について、銅タンパク質であるヘモシアニンそのものおよび関連する低分子銅錯体を用いて研究した結果を記述したものである。

まず、ヘモシアニンのエチレングリコール処理体の構造を各種分光学的方法によって解明し、活性部位の2個の銅の一方が1価、他方が正方対称の2価となっていること、そのうち2価銅の周辺にはヒスチジンのイミダゾール窒素が少なくとも3個配位していることを明らかにした。つぎにヘモシアニンの銅のコバルト(II)置換を行い、コバルト(II)が一方の銅部位、おそらくエチレングリコール処理で1価となる銅部位にのみ導入され、正四面体対称、高スピン型をとること、その配位原子がヒスチジンイミダゾール窒素3個であることを明らかにした。また、従来から懸念とされていた配位原子中にS原子の含まれている可能性を完全に否定した。

つぎに、数種の単核および複核の銅(II)錯体を合成し、その特色づけを行うことにより、オキシヘモシアニンにおける2個の銅(II)イオンの強力な反強磁性的カップリングは軸上に配位した原子を通じてではなく、面内に配位した架橋原子を通じての相互作用により成立するものであることを指摘した。さらにオキシヘモシアニンの高還元電位は、容易に正四面体的に歪みうる配位環境をもつものであることを指摘した。

以上を総合して、本論文は難解なヘモシアニンの活性部位の構造に関し、多くの重要な知見を与えたものであり、博士論文として価値あるものと認められる。