



Title	高分解能固体NMRによる繊維状生体高分子の構造と運動の研究
Author(s)	藤原, 敏道
Citation	大阪大学, 1985, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/34611">https://hdl.handle.net/11094/34611</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）	ふじ 藤	わら 原	とし 敏	みち 道
学 位 の 種 類	理	学	博	士
学 位 記 番 号	第	6	7	8
学位授与の日付	昭 和 60 年 3 月 25 日	9	号	
学位授与の要件	理学研究科 無機及び物理化学専攻			
	学位規則第 5 条第 1 項該当			
学 位 論 文 題 目	高分解能固体 NMR による繊維状生体高分子の構造と運動の研究			
論 文 審 査 委 員	(主査)			
	教 授	京 極	好 正	
	(副査)			
	教 授	千 原	秀 昭	教 授 桑 田 敬 治

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文の目的は、高分解能固体 NMR を用いて、繊維状生体高分子の構造と運動を調べ、その解析の基礎を明らかにすることにある。

対象とした試料は、核酸と絹フィブロインであり、核酸については二重らせんの骨格構造中にりん酸エステルとして含まれる  $^{31}\text{P}$  のシグナルを観測し、フィブロインについては、その  $\beta$  構造骨格にあるアラニン残基のカルボニル炭素にラベルした  $^{13}\text{C}$  を観測した。繊維状高分子であるという特性を利用し、試料は配向させ、静磁場と配向方向とのなす角度を変えて、化学シフトの異方性を測定した。

構造についての解析は、スペクトルをシミュレーションすることにより、測定される原子の配向を、繊維軸に対し決定することにより行った。得られた結果と、今までに X 線構造解析より提案されている多くの構造モデルと定量的な比較検討を行った。その結果、核酸については、一般に B 型ヘリックスと言われる構造は、局所的な構造の多様性に豊んでいるが、A 型ヘリックスは、均一であることが示された。また、フィブロインの  $\beta$  構造は、大きな周期でねじれており、合成核酸 poly (dA)・poly (dT) のヘリックスは、超らせん構造をとっている可能性が示された。

分子運動については、スペクトル線形のシミュレーションと、緩和時間の解析を行った。その結果、配向した高湿度下では、核酸の運動を説明するためには、ヘリックス軸についての回転運動（ねじれ）、ヘリックス軸自身のゆらぎ（曲げ）、速い内部運動、が不可欠であることを明らかにし、その回転拡散定数と運動の範囲を決めた。

また、核酸の運動を解析するには、その運動の現象的に正確な記述を行うために、円錐状のポテンシャルを持ちオイラー角により表わされる回転拡散方程式を解いた。その結果は、一般化した球面関数に関す

る時間相関関数は、単一指数関数と定数でよく近似できることを示し、その近似式と、相関時間と回転拡散定数の関係を明らかにした。また、核酸のねじれ運動については、溶媒の粘性と核酸の弾性が結びついた粘弾性モードに基く立場から、一般化したランジュバン方程式を立てた。これより、時間に対しべき乗で減衰する負の速度相関関数の存在を示し、測定した回転拡散定数の物理的意味を考察した。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は  $^{31}\text{P}$  および  $^{13}\text{C}$  高分解能固体核磁気共鳴の方法を用いて、繊維状の核酸および絹フィブロインについて、その構造と運動の様式を解明するとともに、その解析方法の基礎を明らかにしたものである。

核酸に関しては配向試料の  $^{31}\text{P}$ -NMR の線形に現れた化学シフトの異方性をシミュレーションすることにより、リン酸基の繊維軸に対する配向を決定した。これより DNA が高湿度下でとる B 形の構造は局所的な多様性に富んだものであるのに対して、低湿度下の A 形は均一であることが示された。また X 線回折図形にもとづいて提出されているいくつかのモデルに対して NMR のデータからその妥当性を検討した。DNA の運動についてもスペクトルの線形のシミュレーションと緩和時間の解析から運動は DNA 鎖のねじれ、曲げ、内部運動の存在によって説明されることを示した。絹フィブロインに関しては  $^{13}\text{C}$  をエンリッチしたアラニン残基を含む  $^{13}\text{C}$ -NMR の線形のシミュレーションからその構造はいわゆる  $\beta$  形のシート構造より扁平なものであることを示した。

分子運動の解析に際しては、複雑な複数の内部運動を持つ現象を記述するために円錐形ポテンシャルを持つモデルを立てその回転拡散方程式を解いた。その結果、本論文の方式は、ある条件下で従来適用されていた方法をも包括するものであることが示された。また、DNA について観測された回転拡散定数は、DNA を均質弾性体とみなした時のねじれ運動の存在として説明された。

以上本論文は、高分解能固体 NMR の方法が複雑な生体高分子の構造と運動の様式の解明に有用であることを示し、さらにその解析方法の基礎を明らかにした点で、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。