

Title	2-アミノプロピオニトリルからのオリゴペプチド類及びそれらのN-(1-カルボキシエチル)誘導体の生成
Author(s)	川城, 克博
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/35457">https://hdl.handle.net/11094/35457</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)	川 城 克 博
学位の種類	理 学 博 士
学位記番号	第 7375 号
学位授与の日付	昭 和 61 年 6 月 21 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	2-アミノプロピオニトリルからのオリゴペプチド類及びそれらの N-(1-カルボキシエチル)誘導体の生成
論文審査委員	(主査) 教 授 池 中 徳 治 (副査) 教 授 崎 山 文 夫 教 授 芝 哲 夫 教 授 乾 利 成

### 論 文 内 容 の 要 旨

化学進化における前生物的なポリペプチド(原子蛋白質)の生成機構として、エネルギー的に有利な $\alpha$ -アミノニトリルの重合が提案されている。本研究においては $\alpha$ -アミノニトリル等の原料成分の定量法及びオリゴマー生成物の分離同定法を初めて確立した。アミノアセトニトリルに比べて2-アミノプロピオニトリル(2-APN)の重合物は完全に水溶性であり、水溶液としての分離分析操作に有利であることが分かった。

- 2-APNの重合物中に存在すると考えられるモノマー及びオリゴマー性化合物として、2-APN, 2,2'-イミノジプロピオニトリル(2,2'-IDPN)とその誘導体(アラニンのイミノ化合物), イミノジカルボン酸及びC-末端にニトリル, 酸アミド又はカルボン酸を持つアラニンのペプチド等を調製し, イオン交換クロマトグラフィー(IEC)における溶出位置を決定した。
- IECではニンヒドリン反応陰性物質は検出できないので, 上述の標準試料及びN-(1-カルボキシエチル)ジアラニン等についてトリメチルシリル(TMS)揮発性誘導体を調製し, ガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリー(GC-MS)により, 標準マススペクトルを測定した。
- アセトアルデヒド, シアン化水素及びアンモニアを混合して調製した液状の原料混合物(2-APN 35.6重量%, 2,2'-IDPN 38.2%, アンモニア 8.9%)を5°Cで10年間反応させて, 2-APNの低温重合物を得た。この重合物をイオン交換クロマトグラフィーにより中酸性(A-C), 弱塩基性(D-F)及び塩基性区分(J)に分画し, Jが主成分であることを認めた。A, E及びJは更にセファデックスG-10でゲルろ過を行い, 平均分子量がA<E<Jの順に高くなり, 特にJの一部は700以上の分子量を持っていることが分かった。

4. 上述の中酸性小区分A及び弱塩基性小区分Eのゲルろ過フラクションを更にTMS誘導体とし、GC-MSを行った。Aではオリゴペプチドとして、アラニンのジケトピペラジンと共に直鎖のジアラニン、トリアラニン、テトラアラニン、N-(1-カルボキシエチル)ジアラニン及びN-(1-カルボキシエチル)ジアラニンアミドが同定された。EにはN-(1-カルバモイル)ジアラニンアミドとアラニンのジケトピペラジンが存在した。

以上のように本研究においては、2-APNの重合生成物中に種々のオリゴペプチド類の存在することがGC-MSを使用して初めて確かめられた。

### 論文の審査結果の要旨

原始地球上における原始蛋白質の生成機構としてエネルギー的に有利な $\alpha$ -アミノニトリルの重合によるポリペプチドの生成が提案されている。しかしこれまでにこの機構によりペプチドが生成したという実験的証明はされていない。本論文は $\alpha$ -アミノニトリルとして2-アミノプロピオニトリル(2-APN)を用い、長時間重合させることによりアラニンのオリゴペプチドおよびそれらのN-(1-カルボキシエチル)誘導体の生成することを種々の分析法を用いて確認したものである。

川城君はまず2-APNの重合物中に存在すると考えられる多数のモノマー性及びオリゴマー性の生成物を合成し、これらをアミノ酸分析計を用いるイオン交換クロマトグラフィーで、また上記方法で確認されないニンヒドリン陰性のオリゴマー性生成物はトリメチルシリル化して揮発性物質としガスクロマトグラフィー-マススペクトロメトリーにより構造を検討する方法を確立した。

つづいて川城君は、アセトアルデヒド、シアン化水素およびアンモニアを混合して調製した混合物(2-APN 35.6%, 2,2'-イミノジプロピオニトリル 38.2%, アンモニア 8.9%)を5℃で10年間反応させて重合物を得、イオン交換クロマトグラフィー、ゲルろ過により分画後、上記分析法を用いてアラニンのジケトピペラジン、ジアラニン、トリアラニン、テトラアラニンおよびこれらアラニンオリゴペプチドの種々の誘導体が生成していることを確認した。

以上本論文は原始蛋白質の生成機構として考えられる重合反応を実験的に行い、その重合生成物中にオリゴペプチドの存在を証明したものであり、理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。