



Title	Metal complexes of multidentate chelate peptides as analogues of the active sites of metalloenzymes
Author(s)	梶原, 篤
Citation	大阪大学, 1990, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/37080
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏名・(本籍)	梶	原	篤
学位の種類	理	学	博
学位記番号	第	9 0 4 3	号
学位授与の日付	平成 2 年 3 月 24 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	Metal complexes of multidentate chelate peptides as analogues of the active sites of metalloenzymes 金属酵素活性部位の特異反応性解明のための多重キレート 型ペプチド金属錯体		
論文審査委員	(主査)		
	教授 中村 晃		
	(副査)		
	教授 蒲池 幹治	教授 小林 雅通	

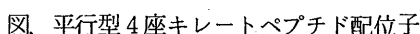
論文内容の要旨

大きく分けて 2 つの知見が本研究から得られた。1 つは Mn のチオラート、セレノラート錯体の基礎的な性質に関する知見であり、2 番目は金属酵素の活性部位における多重キレート構造の重要性に関する知見である。

まず第 1 に生物無機化学的な研究が他の生体必須金属にくらべ遅れている Mn イオンの性質や反応性を調べるためと、硫黄とセレンの配位の違いによる錯体の性質の差を比較するために、 $(\text{NMe}_4)_2 [\text{Mn}(\text{SePh})_4]$ と既に報告のある $(\text{NMe}_4)_2 [\text{Mn}(\text{SPh})_4]$ とを合成し、X 線結晶構造解析、Raman、E SR 分光法、サイクリックボルタンメトリー等により性質を詳しく検討した。電子状態を反映する固体の E SR や、酸化還元挙動には、S と Se との差がはっきりと現れた。

これら Mn-チオラート、セレノラート錯体は空気中の分子状酸素により容易に酸化をうけ、高原子価の種に変化する。この高原子価の種が、ベンゾイン、ベンズアルデヒド、ベンズヒドロール、ヒドラゾベンゼン等の空気酸化において均一系触媒となることを見出した。Mn-チオラート錯体と分子状酸素との反応では、 $(\text{PPh}_4)_2 [\text{Mn}(1,2\text{-benzenedithiolato})_2]$ も合成し、配位子のキレート効果が反応に及ぼす影響について調べた。

第 2 番目に、金属酵素活性部位の環境を再現し、その特異反応性のしくみを調べるために、テトラペプチド鎖 (Cys-Pro-Leu-Cys) を 2 本平行型にもつ多重キレート型ペプチド配位子 cis-1,2-cyclohexylene (CO-Cys-Pro-Leu-Cys-OMe)₂ (図) を合成した。



論文の審査結果の要旨

天然の金属酵素や金属蛋白質には、蛋白質中のシステイン残基のチオラート基が鉄、銅、亜鉛、モリブデンなどの金属イオンに直接配位結合したものが多く見出されて居り、生体活動を支えている。このような特異な状況にある金属イオンは、システイン以外の金属近傍のアミノ酸残基の影響も受け更に独得の性質を持つ事が推定されていた。梶原君はこの点を解明するために新しい型の多重キレート型ペプチド配位子を各種合成し、次いで各種の金属イオンを導入して、モデル錯体を系統的に作ったあと、反応性とスペクトル特性を調べ、上記の高分子環境による効果について重要な実験結果を提供したもので、この分野に新しい展望を切り開いたものとして高く評価出来る。特にペプチド中のアミノ酸配列に依存して鉄やモリブデンの酸化還元作用が著しく変ることを見出している。従って本研究での梶原君の業績は理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。