

無花果蛋白酵素 (Ficin) の合成作用に就て

On the Synthesizing Action of Ficin

内 野 仙 治・米 谷 俊 雄

Senji Uchino and Toshio Yoneya

Papain, bromelain, cathepsin の如き細胞内酵素が peptide 結合を合成する事が最近 Bergmann 學派¹⁾ に依り報告されているが、植物性酸性蛋白酵素である ficin も亦本研究で peptide 結合を合成し得る事を明かにした。

酵素製品としては無花果乳汁をそのまま或はそのアセトン乾燥粉末即ち ficin を用いたが主として後者に依つた。

1) 馬尿酸と aniline 或は phenylhydrazine との混合に ficin を加え 37° に保置すれば縮合して anilide 或は phenylhydrazide を析出する。この hippurylanilide 合成の pH 領域は pH 3~7 でその最高收得量からみると至適 pH は 4.5 であつて、之に依つて ficin の分解作用の至適 pH と同一である事が判つた。従つて本研究に於ては溶媒として専ら pH 4.5 の 0.1 モル枸橼酸鹽緩衝液を使用した。

2) 次に ficin に依る合成作用は glycine の benzoyl 誘導體に限られず leucine 及び phenylalanine の benzoyl 誘導體も亦 anilide を形成したが試験した中で amino 酸 そのもの、acetamide, benzamide 及び acetyl glycine では anilide を析出しなかつた。

3) 次に DL-amino 酸の benzoyl 誘導體を用いると天然の L 型成分のみが anilide を形成し、その對掌體である D 型成分は合成を受けずそのまま母液に残る。従つて ficin の合成作用も前述の細胞内酵素と同様に光學的特殊性を有している事が明かである。

この DL-amino 酸の acyl 誘導體の天然型が ficin の作用に依つて aniline と結合して析出し非天然型がそのまま母液に残る事は合成に依つて收取する DL 型を兩型に分割する方法として甚だ興味ある點と思う。通常酵素分割法は天然型を破壊して、非天然型を残す方法であるが、本法に依れば兩型とも殆んど定量的に收得出来る。

次に DL-phenylalanine の分割一例に就て要點を述べる。8.4 瓦の benzoyl-DL-phenylalanine と 6.6 瓦の aniline の枸橼酸鹽緩衝溶液に 3 瓦の ficin を加え 37°, pH 4.5 に孵置すると既に數分後に極めて難溶性の benzoyl-L-phenylalanine anilide (融點 219.5°, 比旋度 +27.3°) が析出し始め、二日後には殆んど定量的(97%)に得られた。之を 20% 鹽酸で 12 時間水解し、その析出物からエーテルで安息香酸を除く。残つた L-phenylalanine の鹽酸鹽を温水に溶解し、醋酸アンモンにて pH 5 に調整して之に二倍容の 95% 酒精を加えて氷室に放置すれば、比旋度 -34.9° の L-phenylalanine の結晶が得られる。その收量は 70% であつた。

次に L-anilide を除いた母液を煮沸して除蛋白し減壓濃縮した後、鹽酸にて pH 2 に調整して

氷室に放置して benzoyl-D-phenylalanine (融點 141° , 比旋度 -17.1°) が得られた。之を20%鹽酸にて12時間水解した後、前と同様の操作を施して82%の D-phenylalanine (比旋度 $+34.6^{\circ}$) の結晶を得た。

文 献

- 1) Bergmann, M., and Fraenkel-Conrat, H., J. Biol. Chem., **119**, 707 (1937).

(昭和24年2月28日受理)

核振動と電子状態との相互作用に就いて

On the Interaction between Nuclear-Vibrational and Electronic States

鳴海 元・高野 義郎

Hajime Narumi and Yoshirō Takano

分子系の量子化に際して、通常核運動と電子運動とを分離して取扱うことが一定の条件のもとで可能であることは既に周知の所であるが、¹⁾ 電子状態間の距離が核振動のポテンシャルエネルギーと同じ程度である限りに於ては兩者の相互作用を最早無視することは許されない。²⁾ 斯る事實に注目し、線型分子の電子状態が縮退している場合に、これが核の變形基準振動と結合することによつて、準位の分離が期待される結果を明らかにすることがこの研究の主題である。

4項に對する分離が r^4 に比例する事實から、固有値 E に屬する變形振動の固有函數 $\psi^I(r, \varphi)$, $\psi^{II}(r, \varphi)$ の滿たす Schrödinger 方程式は、 ψ^I , ψ^{II} を二元ベクトル Ψ の成分と解して、次の如く求められる。

4項に對する分離が r^4 に比例する事實から、固有値 E に屬する變形振動の固有函數 $\psi^I(r, \varphi)$, $\psi^{II}(r, \varphi)$ の滿たす Schrödinger 方程式は、 ψ^I , ψ^{II} を二元ベクトル Ψ の成分と解して、次の如く求められる。

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial}{\partial \varphi} - O \right)^2 \right) \Psi(r, \varphi) + \kappa^2 (E - a^2 r^2 + \delta Q r^4) \Psi(r, \varphi) = 0 \quad (1)$$

$$O = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad Q = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}, \quad \kappa^2 = \frac{8\pi^2 \bar{M}}{h^2} \quad (\bar{M} \text{ は核の還元質量})$$

(1) に於ける振動項 $\delta Q r^4$ を無視すれば、第零次近似として次の解が得られる。

$$\begin{pmatrix} \psi_{1V_m}^{(0)} \\ \psi_{2V_m}^{(0)} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \psi_{1V_m}^{(0)} \\ \psi_{2V_m}^{(0)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{i(m+2)\varphi} R_{V_{jm}}(r), \quad \begin{pmatrix} \psi_{1V_m}^{(0)} \\ \psi_{2V_m}^{(0)} \end{pmatrix} = \frac{1}{\sqrt{4\pi}} e^{i(m-2)\varphi} R_{V_{jm}}(r). \quad (2)$$

は Laguerre 陪函數で、 $L_{\mu}^{jm}(\rho)$ (但し $\mu = \frac{V+|jm|}{2}$) を含む動徑函數 $R_{V_{jm}}(r)$ は

$$R_{\mu_{jm}}(r) = R_{\mu_{jm}}(\rho) = N_{\mu_{jm}} \exp(-\rho/2) \rho^{\frac{jm}{2}} L_{\mu}^{jm}(\rho), \quad \rho = \kappa a r^2, \quad (20)$$