

氏 名	中 谷 博 なか たに ひろし
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理 博 第 312 号
学位授与の日付	昭 和 49 年 1 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研 究 科 ・ 専 攻	理 学 研 究 科 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	Kinetics of Stereoselective Complexation Reactions of Histidine and Leucyltyrosine with Divalent Metal Ions in Aqueous Solution (水溶液中におけるヒスチジン、ロイシルチロシンと2価金属イオンとの立体選択的な錯体反応の速度論的研究) (主 査)
論 文 調 査 委 員	教 授 大 杉 治 郎 教 授 波 多 野 博 行 教 授 辻 川 郁 二

論 文 内 容 の 要 旨

アミノ酸にはL型とD型との光学活性があるが、一般の化学的作用には、この差異はあらわれない。

最近になって錯体生成反応の平衡定数がD型、L型などによって異なることが見出され、立体選択的な配位のおこることが明らかにされた。

申請者はこの点に注目して、これに関して速度論的な研究をしている。実験法は高速反応探究の一つの手段である温度ジャンプ法であって、これを自ら開拓して製作している。その装置は高電圧のコンデンサーから電解質の入った試料溶液を通じて放電して、試料の溶液の温度を約 $10 \mu\text{sec}$ 、内に 4.5°C 上昇させるものである。そして平衡系が新しい温度に対応する状態に移行する過程を光学的に追跡し記録している。得られた反応曲線より緩和時間を求めて、それに最もよく合致する反応機構を決定している。そして適切な実験条件をえらぶことにより、個々の素過程の速度定数を求めている。

その結果によると Ni(II) 、 Co(II) 、 Zn(II) について2配位錯体の生成速度はL-ヒスチジンでもDL-ヒスチジンでも変りがないが、錯体の解離の速度定数は約2倍異なることを明らかにしている。

さらにL-ロイシル-L-チロシンとD-ロイシル-L-チロシンと Ni(II) の錯体形成反応を吟味し同様に生成反応の速度定数は等しいが、解離反応では異なることを見出している。このことは生成反応では配位水分子の脱離が律速であるという Eigen らの機構を支持している。ヒスチジンの解離反応における立体選択性は静電的な反発力によって理解出来るとしている。ロイシルチロシン錯体の場合も生成反応については同様であるが、解析反応については立体障害が主な原因であると考えている。

参考論文は4編あり、温度ジャンプ法の装置を完成し、 Fe(III) と P-ニトロフェニールとの錯体生成、 Ni(II) と L-アスパラギンとの錯体生成について吟味した論文をはじめとして、 Cu(II) あるいは希土属元素についての錯体形成反応の研究論文である。この他に自らの立場でまとめた温度ジャンプによる高速反応研究の総説1編がある。

論文審査の結果の要旨

高速化学反応の研究法は20年程以前より急速に進歩し、物理化学的な化学反応の探究法として大きな興味をもたれてきたが、我国におけるこの分野の進歩は大きくおくれていた。

申請者はわが国ではじめてその研究法の1つである温度ジャンプ法を完成し、この方法によって、従来測定が不可能であった錯体形成反応につき速度論的に解明を行ったのである。

申請者は種々な高速錯体形成反応につき研究を行い参考論文に報告しているが、主論文においては水溶液中におけるヒスチジン、ロイシルチロシンと2価金属イオンとの立体選択的な錯体形成反応の速度論的研究を行っている。

従来錯体化学の分野における研究は平衡論的な、言い換えると安定度に関する研究が主流をなし、速度論的な研究はおそい反応に関するものが主になっていた。高速反応の研究法の進歩によって速い錯体形成についても知見が得られるようになり、例えば Eigen らは2価金属の錯体形成の律速過程はイオン対生成後の金属イオン配位した水分子の脱離過程であることを明らかにしている。しかし配位子の構造と速度に関する一般的な知見は得られていない。

申請者の取扱ったのはアミノ酸と Co(II) 、 Ni(II) 、 Zn(II) との錯体反応であるが、その中でもアミノ酸の L 型、D 型の光学活性体の反応速度論的な研究は全く未開拓の分野である。

実験法は化学平衡系の温度を数 μsec 内に上昇させ、新しい平衡に移行する速度を時間的に追跡するのである。この方法によって、緩和時間を求め、それより反応の素過程の個々の速度定数を求めるのである。本研究の装置では $10\mu\text{sec}$ 以内に 4.5°C 上昇させている。反応曲線はシンクロスコープの掃引をポーラロイドカメラで記録し解析している。試料の金属イオンは2価の Ni 、 Co 、 Zn 、 Cd を用い、配位子としてはヒスチジン・ロイシルチロシンをえらんでいる。測定された緩和時間をもとにして、それに最もよく合致する反応機構を考え、そのそれぞれの素反応の速度定数を求めている。

結果によると光学的異性体 L-ヒスチジンと DL-ヒスチジンの速度定数の差異は錯体の生成反応ではみとめられずその解離反応にあることを明らかにしている。

また、ジペプチドの L-ロイシル-L-チロシンと D-ロイシル-L-チロシンとの差異は Ni^{++} について 1 配位の錯体生成反応ではみとめられず、その解離反応に差異のあることを見出している。

このようにヒスチジン、ロイシルチロシンの結果から立体選択的な錯体反応は速度論的には生成反応に影響なく、解離反応に影響することを明らかにし、これは前者では配位水分子の脱離が律速であるという説を支持し、後者の差異はヒスチジンでは結合サイトの有効電荷の差に依存していると考え、ロイシルチロシンの錯体の系では、残基間の相互位置がシスあるいはトランスになることによる立体障害が原因であると結論している。

参考論文は温度ジャンプ法の開発に関する論文ならびに主論文の前駆となった錯体形成反応の他の研究例でいずれも興味ある結果を得ている。要するに申請者の主論文ならびに参考論文を併せて考えると、申請者の研究はこの分野の研究の発展に寄与するところ大きい。

よって、本論文は理学博士の学位論文として価値あるものと認める。