〔27〕 合成タンパクポリ- γ -ベンジルグルタミン酸のらせん状結晶

(1963年9月20日受理)

平井西夫*

要 旨 ポリ- γ -ベンジルグルタミン酸はプロピオン酸溶液から特異ならせん構造をもったフィブリル状結晶となる。この結晶の中で分子は α -ヘリックス状態にあることが X 線図形より確認される。らせんの方向は D-体では左巻き、L-体では右巻きであり、これは各分子の α -ヘリックスの巻き方と一致する。

1. 緒 言

著者は多くの合成および天然高分子について単結晶をつくり、その形態や構造を研究してきた。この度は合成タンパク質の一つであるポリ- γ -ベンジルグルタミン酸の単結晶をつくることを試みた。今まで研究されている高分子の単結晶は普通 100 Å 程度のうすい層板状で、分子鎖は板面に垂直に通っていた。ところがポリ- γ -ベンジルグルタミン酸ではいささか趣を異にし、結晶は層板とはならず、特異ならせん構造をしていることがわかった。このらせん構造はタンパク質分子のヘリックス構造と深い関係がありそうである。

2. 結晶の作り方

ポリ- γ -ベンジルグルタミン酸 (PBG と略称) をプロピオン酸と混じ、120°C に約 20 分間加熱し、完全に溶解して 0.05% 程度の溶液をつくる。このフラスコを魔法びんに入れ徐冷すると、1 昼夜後に白濁沈殿を生じる。用いた PBG の試料の L-体はジクロル酢酸中での極限粘度 $[\eta]_{25^\circ} = 2.17$ (分子量約 430000) であり、D-体は $[\eta]_{25^\circ} = 1.14$ のものであった。

3. 実験結果

3.1 光学顕微鏡による観察

沈殿のサスペンションの 1 滴をデッキガラス上にとり、光学顕微鏡で調べると Photo. 1 に示すようなフィブリル状のものが見える。フィブリルは放射状集合体あるいは樹枝状結晶(特に魚の骨状の集合体)となっているのが普通である。これらのフィブリルの直径はまちまちであるが、1 ミクロン以下、樹枝状集合体の全長は数十ミクロン程度である。

Photo. 1 にも見られるが、しばしば、直径数ミクロン程度の球状のミクロゲル塊が混在する。これは結晶できなかった PBG であるらしい。結晶化に際し冷却速度を大きくすると、その量が多くなり、またそのときは X 線写真もぼんやりとしてくる。

Photo. 1. Fibrous structure of PBG crystal.

3.2 電子顕微鏡による観察

サスペンションの 1 滴をメッシュにとり、すみやかに減圧乾燥する。これにゲルマニウムシャドウをほどこして、その電子顕微鏡写真をとると Photo. 2~7 に示すように、らせん状フィブリルが多数見られる。これらのフィブリルは太さはまちまちで、1 本のフィブリルは何本かの細いフィブリルがより合わさって、らせん構造をつくっているのがわかる。より合わされている本数は 2 本から数本までいろいろあるようである。細いフィブリルはさらに細いフィブリルの何本かがより合わされており、その巻き方は太いらせんの方と同じである。らせんのピッチは 0.5 ミクロン程度であるが、フィブリルの太さによって異なる。

しばしばフィブリルは折れ曲がって、自分自身でさらにより合わさっているものがある(Photo. 4, 5)。よられたゴムひもを折り曲げるとそれが自分自身でまたより合わされるが、そのときの形態とこれらの電子顕微鏡写真はきわめてよく似ている。最も興味深いことはこれらのらせんの巻き方が L-体では Photo. 2~5 に示すように右巻き、D-体では Photo. 6, 7 に示すように左巻きと常に一定していることである。

3.3 X 線写真

サスペンションをガラスフィルターでろ過し、沈積膜をつくる。この膜面に平行に X 線を入射すると、Fig. 1 のような、かなりぼんやりとはしているが四つのデバ

* 岡山大学理学部(岡山市津島)

Photo. 2.

Photo. 3.

イ環をもった写真が得られる。これは分子鎖の特別な配向がないことを示し、一般の高分子の単結晶^{1),2)}の沈積膜とはやや趣を異にする。

PBG のジオキサン濃厚溶液から糸をひいてつくった繊維の X 線図形は Fig. 2 のようになる。これを Fig. 1 と比較すると結晶化度と結晶の配向状態はサスペンションからの膜の方が不良であるが、結晶構造や分子状態は両者同じであることを示している。すなわち、この分子のポリペプチド鎖はジオキサンからつくった繊維³⁾中におけるのと同じく、 α -ヘリックスとなっていることがわかる。 α -ヘリックスは D-体では左巻き、L-体では右巻きであり³⁾、電子顕微鏡で見られる D- および L-体のらせんの巻き方と一致する。

4. D-L 混合体の結晶化

D-体と L-体を等量混じて溶解し、同じように徐冷して、沈殿をつくる。そのサスペンションを光学顕微鏡で見るとほとんど全部の高分子が球状のマイクロゲル塊とな

Photo. 4.

Photo. 5.

Photo. 2~5. Electron micrographs of the spiral structure of L-PBG crystal. (Fibrils are right handed spiral.)

っている。またその X 線図はほとんど無定形ハローを示す。電子顕微鏡で調べると純粹の D- あるいは L-体の場合のようなよく発達したらせん状フィブリルは見られず、黒い塊が多い。しかし、その中に混ってごく小数のしかも、ごく小さなフィブリルが見られ、それは右あるいは左に巻いているらしい。すなわち混合体ではその相互作用のため結晶化がかなり妨げられることがわか

Photo. 6.

Photo. 7.

Photo. 6~7. Electron micrographs of the spiral structure of D-PBG crystal. (Fibrils are left handed spiral.)

る。しかし、結晶化が起こるときには D, L-両体は分離するようにみえる。

Fig. 1. X-ray diagram of the aggregation of crystals from propionic acid solution.

Fig. 2. X-ray diagram of the fiber of PBG spun from dioxane solution.

付 記： 試料を供与され、またいろいろ有益なご助言をいただいた旭化成技術研究所、橋野康雄氏および味の素中央研究所、高木ヤスオ氏に深甚の謝意を表する。また実験に協力された犬飼喜与志氏にもあわせて感謝する。

文 献

- 1) 平井西夫, 安井武四, 藤田三郎, 山下祐彦: 高化, 20, 413(1963)
- 2) P. H. Lindenmeyer: *J. Polymer Sci.*, Part C, No. 1, 5(1963)
- 3) 坪井正道: 化学と工業, 16, 670(1963)

Spiral Crystals of Poly- γ -benzyl Glutamate

By Nishio Hirai*

Electron micrographs show that poly- γ -benzyl glutamate crystallizes from propionic acid solution in the form of fibrils with spiral structure. The configuration of the molecule in the crystal is confirmed from X-ray diagram to be the α -helix. The twisting direction of the spiral of the fibrils is left handed for the D-mer and right handed for the L-mer which agree with the direction of twist in each α -helix.

* Faculty of Science, Okayama University (Tsushima, Okayama)