

氏名(本籍)	おがさわら 小笠原	りょう 亮(静岡県)
学位の種類	博士(理学)	
学位記番号	博甲第2858号	
学位授与年月日	平成14年3月25日	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当	
審査研究科	化学研究科	
学位論文題目	Organic Cosmo- and Geochemical Studies on Dipeptides and Diketopiperazines in Carbonaceous Chondrites and Recent Sediments (炭素質隕石および堆積物中のジペプチドとジケトピペラジンに関する有機宇宙・地球化学的研究)	
主査	筑波大学教授	Ph. D. 下山晃
副査	筑波大学教授	Ph. D. 山本泰彦
副査	筑波大学教授	理学博士 新井達郎
副査	筑波大学教授	理学博士 岡本健一

論文の内容の要旨

タンパク質はアミノ酸が縮重合した高分子であり、生命作用の維持に不可欠である。このため地球外物質であり、有機物を含むことが知られている炭素質隕石中にタンパク質(あるいはポリペプチド)が存在するかについては多くの研究者が興味を持ち、化学進化の研究分野では解明すべき重要なテーマの1つである。

本論文は、第一章では、これまでに報告された研究を調べることにより本研究を行う必要性和その位置づけを行っている。つまり、生体由来のタンパク質が堆積物中での初期続成作用によりポリペプチドを経てアミノ酸へと分解すること、しかし、これまでの研究では堆積物中にアミノ酸は検出され報告されているが、ポリペプチドの検出は未だにないことが紹介され、その直接的な検出の必要性を指摘している。また、地球外物質の炭素質隕石ではアミノ酸の前駆物質についてその存在が提案されていること、その前駆物質の候補としてポリペプチドが挙げられていることを紹介し、この物質としてアミノ酸存在量から先ず第一にポリペプチドの中でも一番小さいジペプチドに焦点を絞りその存在を明らかにすることの重要性を指摘している。

第二章では、堆積物試料からペプチド結合を切断してアミノ酸にすることなくジペプチドそのものを抽出・分離し、さらに誘導化し、また光学異性体の分離まで含めたガスクロマトグラフィー質量分析計での同定・定量方法を確立した。この方法では、ジペプチドは岩石中から温和な水抽出で得られること、ジペプチドのメチルエステル化は1.5M HCl-メタノールを常温で3 h 反応させることが最適であること、同時にジペプチドのラセミ化は0.1%以下であることも明らかにした。

第三章では、第二章の研究で確立した分析方法を使用し東京湾堆積物中のジペプチド分析とジケトピペラジンおよびアミノ酸分析を行った。その結果、0.03-5.8nmol/gの濃度レベルで34種類のジペプチドを検出すると共に光学異性体ではL-体が優位に存在することを見だし、これらのジペプチドが生体のタンパク質に由来することを明らかにした。また、アミノ酸濃度はほぼジペプチド濃度と同じであること、これに対してジケトピペラジンは検出限界以下であることも明らかにした。

第四章では、炭素質隕石であるYamato-791198隕石とマーチソン隕石中のジペプチド、アミノ酸、ジケトピペラジンなどの分析を行った。その結果、ジペプチドとしては唯一グリシルグリシンのみが11pmol/gと4pmol/gの

濃度で存在することを明らかにした。また、ジケトピペラジンも唯一グリシン 2 量体のみがそれぞれ 18pmol/g と 23pmol/g の濃度で存在することを見いだした。これに対してアミノ酸量は 11pmol/g と 4pmol/g の濃度よりも 3 桁多く存在した。これらの比較より隕石アミノ酸の 2 量化でジペプチドとジケトピペラジンが生成したことを提案した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文で示された、炭素質隕石中のジペプチド検出を目的とし、先ずその微量分析法を確立したことは評価できる。続いてその方法を堆積物に使用して、これまでにはその存在が直接には示されていなかったジペプチドを多く検出・定量し、これらの試料に含まれるジペプチド研究に有用な道を開いたことは十分に評価できるものである。この結果より同分析法を適用して、地球外物質である炭素質隕石中に存在するジペプチドを明らかにした。この研究成果は、世界ではじめてであり、地球外有機物の研究だけでなく化学進化の研究に対してもこれまで未解決の問題であり多くの研究者がその解明を期待したジペプチドの存在について明確な答えをだした点で高く評価でき、博士論文として十分に評価できるものである。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。