The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	STRUCTURAL STUDIES OF Ou(II) CHELATES OF SOME SCHIFF BASES WHIOH RELATE TO THE NON-ENZYMATIO TRANSAMINATION REACTIONS
Author(s)	Ueki, Tatsuo
Citation	大阪大学, 1968, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/1226
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【24】

氏名・(本籍)	植木龍夫（うえき たつお）
学位の種類	理学博士
学位記番号	第 1456 号
学位授与の日付	昭和 43 年 3 月 28 日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文名	**非酵素トランスアミネーション反応に関連ある二、三のシッフ塩基を含む銅錯体構造研究**
論文審査委員	(主査) 教授 角戸 正夫 (副査) 教授 桐山 良一 教授 森本 信男

論文内容の要旨

トランスアミネーション反応に類似の反応に関与する錯体（N-サリチリデングリシナート銅（11）と，関与しない錯体（ピルビデン-β-アラニナート銅（11））の二つの錯体分子を対象にし，それらの分子構造をX線結晶構造解析法により明らかにした。前者は1.5分子の水(Ⅰ)と5分子の水(Ⅱ)を有する結晶が異なる温度でえられ，後者は3分子の結晶水(Ⅲ)をもって結晶する。これら三結晶は単斜晶系に属する。

銅(11)イオンの配位構造は五配位四角錐で，四つの配位結合（その配位子は底面を作る）と一つの長い配位結合を含む。底面配位子の内一つは水の酸素である。第五の長い配位結合の配位子は水分子の酸素や隣接分子の酸素である。この5配位4角錐構造は比較的新しく見出され，ペプチドの銅(11)錯体では殆んどの場合にこの構造である。その分子構造で興味のある点は，N=C の2重結合と隣りの C—N 1重結合の距離である。即ち，この3種の錯体では窒素原子の周囲に電子が流入している事実で，(Ⅰ)(Ⅱ)ではその電子は C—N 結合を短かくし，(Ⅲ)では N=C 結合に集まっている。したがって，(Ⅰ)(Ⅱ)では窒素周囲の2重結合の加水分解によってグリシンのアミノ基が転移したアミノ基転移生成物も見られ，(Ⅲ)ではその分解によって出発化合物のみを得る。これらの分子構造解析によって，Transamination 反応と構造の関連が明らかになった。

結晶構造は(Ⅰ)(Ⅱ)では分子構造の類似にもかかわらず異なり，(Ⅰ)では銅(11)イオンへの第5配位子が隣分子の酸素であるので分子は強い結合によって鎖を形成する。(Ⅰ)(Ⅱ)共に水素結合によって分子は結ばれているが(Ⅰ)では他に短いファンデルワールス接触がある。(Ⅱ)では前述の様に配位結合は分子間にないので，その温度因子は(Ⅰ)よりも大きい。(Ⅲ)では水分子を経て，分子間は水素結合によって結ばれ，鎖状構造を作る。

(Ⅱ)は室温（15〜25°C）で空気中に放置すると，脱水してその結晶水の多くを失ない0.5分子の

結晶水を有する結晶粉末になる。その粉末のX線写真は，(Ⅰ)(Ⅱ)とも一致しない。その錯体分子の構造は水分子の数から判断すると(Ⅰ)(Ⅱ)とは異なっていると考えられる。

論文の審査結果の要旨

本論文は，transamination 類似の反応に関与する鎖体（N-サリチリデングリシナート銅 (11)）と，これに関与しない錯体（ピルビデン-β-アラニナート銅 (11)の二つの錯体分子を対象にし，それらの分子構造をX線結晶構造解析法により明らかにし，その反応を考察したものである。

前者は1.5分子の水(Ⅰ)と5分子の水(Ⅱ)を有する結晶が異なる温度でえられ，後者は3分子の結晶水(Ⅲ)をもって結晶する。これら三つの結晶はすべて単斜晶系に属し，銅(11)イオンの配位構造は5配位四角錐で，四つの配位結合（その配位子は底面を作る）と一つの長い配位結合を含む。底面配位子の内一つは水の酸素である。第5の長い配位結合の配位子は水分子の酸素や隣接分子の酸素である。この5配位四角錐構造は比較的新しく見出され，ペプチドの銅(11)錯体ではほとんどこの構造である。その分子構造で本反応につき問題となる一つの点は—C—N=C—の2重結合と1重結合の位置とその距離である。この3種の錯体ではいずれも窒素原子の周囲に電子が流入している事実が明らかにされた。(Ⅰ)(Ⅱ)ではその電子は C—N 結合を短かくし，(Ⅲ)では C=N結合に集まっている。したがって，(Ⅰ)(Ⅱ)では窒素周囲の2重結合の加水分解によってグリシンのアミノ基が転移したアミノ基移生成物も見られ，(Ⅲ)ではその分解によって出発化合物のみを得る事実と矛盾しないことがわかった。これら分子構造解析によって，Transamination 反応と構造の関連が明らかになった。

結晶構造は，(Ⅰ)では銅(11)イオンへの第5配位子が隣分子と共有して鎖を形成する。(Ⅱ)では前述の様な配位結合は分子間にない。(Ⅲ)では水分子を経て，分子間は水素結合によって鎖状構造を作り，それぞれ特有の構造が見られた。(Ⅱ)は室温空気中で脱水して0.5分子の結晶水を含む結晶に転移する。

以上植木君の論文は，シッフ塩基を含む3配位座銅錯体の構体の構造を始めて明らかにし，かつその transamination 反応の結果を説明できただけでなく，この類似反応に対する今後の考察に重要な知見を与えたことにより理学博士の学位論文として十分価値あるものと認める。