



Title	SYNTHESIS OF NOVEL OXOMOLYBDENUM (IV) DITHIOLATE COMPLEXES FOR THE STUDY OF MACROMOLECULAR CHELATION
Author(s)	近藤, 満
Citation	大阪大学, 1995, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3081540
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

氏 名	近 藤 満
博士の専攻分野の名称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	第 1 1 9 3 9 号
学 位 授 与 年 月 日	平成 7 年 3 月 23 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 2 項該当
学 位 論 文 名	SYNTHESIS OF NOVEL OXOMOLYBDENUM (IV) DITHIOLATE COMPLEXES FOR THE STUDY OF MACROMOLECULAR CHELATION (新規オキソモリブデン (I V) ジチオラート錯体を用いた高分子キレート効果の研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 中 村 晃 (副査) 教 授 蒲 池 幹 治 助 教 授 上 山 憲 一

論 文 内 容 の 要 旨

金属酵素の活性部位に存在する金属錯体は、高分子配位子がキレート配位することにより特異的な反応性を発現することが知られている。本研究は、これらの高分子キレートによる金属錯体の特異的な反応性発現メカニズムを解明していくことを目的として、これまで合成が困難であったオキソモリブデン (I V) ジチオラート錯体の新規合成法を確立し、それらの錯体の構造と反応性の関係を解明した。

アルカンチオラートを配位子に有するオキソモリブデン (I V) 錯体の合成が困難であったのはその極めて負の $\text{Mo (V)}/\text{Mo (I V)}$ 酸化還元電位が原因である。そこで本研究はより正の $\text{Mo (V)}/\text{Mo (I V)}$ 酸化還元電位を有するオキソモリブデン (I V) p-クロロベンゼンチオラート錯体を合成し、この錯体を出発物質として種々のオキソモリブデン (I V) ジチオラート錯体が得られることを見いだした。

この新規合成法を用いて 1,2-エタンジチオラート, α , 2-トルエンジチオラート, 1, 3-プロパンジチオラート, 1, 2-プロパンジチオラート, 2, 3-ブタンジチオラートを配位子に持つオキソモリブデン (I V) 錯体を合成し、それらの立体構造を X 線結晶解析により決定した。得られた錯体の溶液状態での NMR 測定を行い、それらの錯体は固体状態で見られたキレート骨格を溶液状態でも維持していること、このキレート骨格は極めて固定された構造であることを明らかにした。更に得られたオキソモリブデン (I V) 錯体の種々の物理的性質を検討し、これらの錯体の反応性と性質は、キレート骨格上の置換基からの電子的な効果よりも、 90° からねじれた O-Mo-S-C トーション角の大きさに大きく影響を受けることを明らかにした。また、これらの錯体の酸素原子移動反応性は $\text{Mo (V)}/\text{Mo (I V)}$ の酸化還元電位に依存しているのではなく、反応過程に於ける trans/cis 構造転移の制御に依存していることを明らかにした。

cis-1, 2-cyclohexylene (CO-cys-Pro-Leu-cys-OMe)₂ 四座キレートを用いてオキソモリブデン錯体の合成が試みられてきたが得られた錯体は熱的に不安定で室温で取り扱うことは出来なかった。そこで本研究ではこのキレート配列に Ala 残基を挿入した cis-1, 2-cyclohexylene (CO-Ala-cys-Pro-Leu-cys-Gly-Ala-OMe)₂ 四座キレートが室温で熱的に安定なオキソモリブデン (V) 錯体を与えることを見いだした。この錯体の $\text{Mo (V)}/\text{Mo (I V)}$ 酸化還元電位は極めて負にあり、この錯体の O-Mo-S-C トーション角は特異的にねじれていることが示された。

ニトリド錯体はオキソ錯体と同様の電子構造を取る。そこで、bdt キレートに有するニトリドモリブデン (V I) 錯体の合成単離を行い、そのチオラート配位子によるニトリド配位子の活性化メカニズムを検討した。その結果、チ

オラート配位子から Mo イオンへの競争的な $p\pi$ 供与によりニトリド配位子からモリブデンへの電子供与が弱められていることを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

本論文においてはモリブデンを含む金属酵素の作用を化学的に解明するため、酸素原子とキレート型のジチオラート分子を配位子とするモリブデン (IV) 化合物を各種系統的に合成し、その構造と反応性を研究している。特にペプチドチオラートのような天然の蛋白質とよく似た配位子での立体化学的な影響が酸素原子移動機能を制御している事を見出している。従って本論文は博士 (理学) の学位論文として十分価値あるものと認める。