

Title	STUDIES ON THE REACTIONS OF THE FIRST-ROW TRANSITION METAL SCHIFF BASE COMPLEXES WITH MOLECULAR OXYGEN AND RELATED SPECIES
Author(s)	松下, 隆之
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	http://hdl.handle.net/11094/2513
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

氏名・(本籍)	まつ 松	した 下	たか 隆	ゆき 之
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	6205	号	
学位授与の日付	昭和58年10月31日			
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当			
学位論文題目	第一遷移金属シッフ塩基錯体と酸素および関連化学種との反応に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 庄野 利之			
	教授 高椋 節夫	教授 艸林 成和	教授 塩川 二郎	
	教授 三川 禮	教授 田中 敏夫	教授 小泉 光恵	

論 文 内 容 の 要 旨

酸素は好気性生物にとって必須であるが、酸素の関与した代謝系が解明されるに伴い、酸素の関連種であるスーパーオキシドイオン (O_2^-)、過酸化水素 (H_2O_2) およびヒドロキシラジカル ($HO\cdot$) は生体に有毒であることが明らかにされ、また、生体内にはこれら酸素毒性に対する防御システムとして種々の金属酵素が存在することがわかってきた。しかし金属酵素は高分子構造を有することや、不安定な場合が多いことなどから未だ機能の詳細については解明されていない点も多い。従ってこれら金属酵素のモデルとして、より簡単な構造を有し、酵素の機能を発現しうるような金属錯体を探索することは意義深いものと考えられる。

本論文はこのような観点から一連のシッフ塩基を配位子とする遷移金属錯体（主にマンガン錯体）と酸素およびその関連化学種との反応について検討を加えたもので内容は緒言、本文7章および結論からなっている。

緒言ではこの研究分野の概要を述べ、本研究の目的を記述している。第1章では酸素分子を可逆的に吸脱着するヘモグロビンやミオグロビンのモデル化合物としてマンガン(Ⅱ)シッフ塩基錯体ならびにポリスチレンに担持した鉄(Ⅱ)シッフ塩基錯体と酸素との反応について記述している。第2章ではマンガン(Ⅱ)シッフ塩基錯体と酸素との反応は用いた溶媒に依存して異なる酸素化錯体を与えることからマンガン原子と溶媒との相互作用を知る目的で種々のβ-ジケトン配位子とするマンガン(Ⅱ)錯体とDMF、DMSOおよびピリジンとの付加錯体を合成しその性質を明らかにしている。第3章では単核、二核および多核構造を有するマンガン(Ⅲ)シッフ塩基錯体と O_2^- との反応について、さらに第4章では同様の構造を有する鉄(Ⅲ)シッフ塩基錯体と O_2^- との反応について述べ、マンガン(Ⅲ)お

よび鉄(Ⅱ) シッフ塩基錯体と O_2^- との反応は錯体の電子状態と構造に依存し、酸素化錯体を生成する錯体と2価錯体に還元される錯体とに大別されることを明らかにしている。緑色植物の光合成における水の酸化による酸素の発生過程にはマンガンを含む酵素蛋白が関与することは以前から指摘されているが、第5章では従来研究の極めて少ないマンガン(Ⅳ) シッフ塩基錯体の合成と性質について述べ、第6章ではこれらマンガン(Ⅳ) 錯体と水との反応による分子状酸素の発生について述べている。第7章ではビス(サリチリデンアミナト)銅(Ⅱ) 錯体がピリジン中で酸素により配位子のイミノ基がニトリル基まで脱水素酸化されることを見出し、錯体の構造変化について考察を行っている。結論では本研究で得られた知見をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は生体系における酸素毒性の防御をつかさどる種々の金属酵素系のモデルとして、一連のシッフ塩基を配位子とする種々の遷移金属錯体を合成し、酸素およびその関連化学種との反応について検討したものでその成果を要約すると次の通りである。

- ① マンガン(Ⅱ) 錯体と酸素との反応では三種の異なるMn-O結合を有する錯体を単離同定することに成功し、さらに酸素との反応における溶媒、酸素分圧、シッフ塩基配位子の役割を明らかにしている。また鉄(Ⅱ) 高分子錯体では酸素との反応が可逆的であることを見出している。
- ② マンガン(Ⅲ) 錯体および鉄(Ⅲ) 錯体と O_2^- との反応では錯体構造に依存して酸素化錯体を生成する場合と2価錯体に還元される場合とに大別できることを見出している。
- ③ 従来、同定された例の極めて少ないマンガン(Ⅳ) 錯体の合成に成功し、その性状を明らかにしている。
- ④ マンガン(Ⅳ) 錯体と水との反応により分子状酸素が発生することを認め、マンガンを含む酵素蛋白のモデルとして利用出来ることを明らかにしている。

以上のように一連のシッフ塩基を配位子とする遷移金属錯体と酸素および O_2^- などの化学種との反応を詳細に解析して明らかにされた本論文の重要な知見は金属錯体化学に関する学術および応用の両面において貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。