

Title	MECHANISMS AND CATALYSIS OF REDOX REACTIONS INVOLVING NADH AND FLAVIN COENZYME ANALOGUES
Author(s)	Ishikawa, Masashi
Citation	
Issue Date	
Text Version	none
URL	http://hdl.handle.net/11094/27772
DOI	
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【 3 】

氏名・(本籍)	いし 石	かわ 川	まさ 正	し 司
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9788	号	
学位授与の日付	平成3年5月2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	Mechanisms and Catalysis of Redox Reactions Involving NADH and Flavin Coenzyme Analogues (NADHおよびフラビン補酵素類縁体が関与する酸化還元反応の反応機構と触媒作用)			
論文審査委員	(主査)			
	教授 高椋 節夫			
	(副査)			
	教授	園田 昇	教授	柳田 祥三 教授 城田 靖彦
	教授	横山 正明	教授	新原 皓一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、NADH(ジヒドロニコチンアミドアデニンジヌクレオチド)、およびフラビン補酵素類縁体が関与する酸化還元反応の反応機構と触媒作用についての研究結果をまとめたものであり、緒論と本文8章および結論よりなっている。

緒論では、本研究の目的と意義について述べている。すなわち、非酵素系において従来困難であった補酵素類縁体と基質との様々な酸化還元反応を効率よく進行させるために、本研究では酸触媒による基質の活性化、または光による補酵素類縁体の活性化に着目し、特に酸触媒を用いる際には、NADH類縁体として酸により分解を受けない9,10-ジヒドロ-10-メチルアクリジン (AcrH₂)を用いることの意義について述べている。

第1章では、NADH類縁体であるAcrH₂によるパラベンゾキノン類の無触媒、ならびに酸触媒存在下での還元反応の機構について明らかにしている。

第2章では、酸触媒として過塩素酸-酢酸混合触媒を用いると、従来非酵素系では還元が困難であった芳香族アルデヒド類をAcrH₂によって温和な条件において還元できる事、ならびにその反応機構について述べている。

第3章では、高濃度の過塩素酸を酸触媒として用いると、AcrH₂によって脂肪族カルボニル化合物、特に従来例の見られないアセトアルデヒドを還元できることを示し、反応機構についても論じている。

第4章では、AcrH₂によるトリフェニルメタノールの酸存在下での還元反応について、ならびにその機構について述べている。

第5章では、これまで用いてきた過塩素酸に加え、固体超強酸を酸触媒として用いた場合のAcrH₂による酸素分子の還元反応とその機構について述べている。

第6章では、NADH類縁体として AcrH_2 、ならびに一般的な類縁体であるBNAHを光励起することにより活性化すると、これらにより酸素分子の還元が可能になることについて述べている。さらに、この反応において、フラビン類縁体であるリボフラビントトラアセテート (F1) の光触媒作用についても明らかにしている。

第7章では、 AcrH_2 を光励起により活性化すると、これによって種々のハロゲン化物の還元的脱ハロゲン化反応が可能になることについて述べ、さらに、 AcrH_2 が光触媒として機能することを示している。

第8章では、 AcrH_2 、またはF1が関与する光酸化還元反応を利用するとこれら補酵素類縁体の酸化体と還元体間の可逆変換が可能となる事を示し、そのフォトクロミック材料への応用についても述べている。

結論では、本研究で得られた重要知見を総括している。

論文審査の結果の要旨

本論文は、酸により分解をうけないNADH類縁体を用い、酸触媒による基質の活性化、あるいはNADHおよびフラビン補酵素類縁体の光励起により、NADHおよびフラビン補酵素類縁体が関与するこれまで不可能であった様々な酸化還元反応を行った結果をまとめたもので、その主な成果は次のとおりである。

- (1) NADH類縁体である9,10-ジヒドロ-10-メチルアクリジン (AcrH_2) から基質へのヒドリド移動は、無触媒条件では電子-プロトン-電子の3段階の移動で進行するのに対し、酸触媒作用を受ける場合には電子-水素の2段階の移動で進行することを示し、従来明確でなかった機構を解明している。
- (2) 過塩素酸等の酸触媒存在下で、酸により分解を受けない AcrH_2 によって不活性なカルボニル化合物、トリフェニルメタノール、酸素分子などの従来のモデル系では還元が難しいとされていた様々な基質の還元成功し、その反応性は主に酸触媒電子移動を考慮すれば予想できることを明らかにしている。
- (3) AcrH_2 またはBNAH (1-ベンジル-1,4-ジヒドロニコチンアミド) の光励起により、酸素分子をラジカル連鎖機構で還元できることを明らかにし、またフラビン類縁体 (F1) がこの反応の光触媒として作用することを示している。
- (4) AcrH_2 の光励起により光電子移動を経てハロゲン化物を還元できることを示し、さらに AcrH_2 を NaBH_4 によるハロゲン化物還元の実用的な光触媒として利用できることを見いだしている。
- (5) AcrH_2 またはF1の光酸化還元反応等を利用することにより、これら補酵素類縁体の酸化体と還元体との間の可逆変換に成功し、これらのフォトクロミック材料への応用も可能であることを示している。

以上のように本論文は、強力な酸にも分解されないNADH類縁体であるAcrH₂を用いることにより、酵素系に見られるような酸触媒作用の発現をモデル系において再現することに成功し、それらの機構を解明することにより、電子移動過程への酸触媒作用が活性発現の源であることを明らかにしている。さらに本研究で用いた補酵素類縁体は、光触媒またはフォトクロミック材料としての利用も可能なことを明らかにしたもので、生体関連化学ならびに光化学の発展に寄与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。