



Title	新しいモリブデンチオレート錯体とニトロゲナーゼコ ファクターモデル合成の試み
Author(s)	鎌田, 政人
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/32819">https://hdl.handle.net/11094/32819</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていない ため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利 用をご希望の場合は、<a href="https://www.library.osaka- u.ac.jp/thesis/#closed">大阪大学の博士論文につい て</a>をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	鎌 田 政 人
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 3 1 1 号
学位授与の日付	昭 和 56 年 3 月 25 日
学位授与の要件	基礎工学研究科 化学系専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当
学 位 論 文 題 目	新しいモリブデンチオレート錯体とニトロゲナーゼコファクターモデル合成の試み
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 大塚齊之助 (副査) 教 授 坪村 宏 教 授 寺西士一郎 教 授 中原 昭次

### 論 文 内 容 の 要 旨

窒素固定酵素のコファクターの構造が EXAFS 等により推定され、活性中心のモリブデンイオンは硫黄を配位子として持つ鉄-モリブデン-硫黄の混合クラスターを形成しているものと考えられている。最近いくつかの Fe-Mo-S 混合クラスターが合成されているが、いまだにアポ蛋白へ取込まれ活性を示すものは見出されていない。チオレート Mo 錯体はこのような意味から重要であるにもかかわらずこれまでに置換活性のチオレート錯体は合成されていなかった。そこで出発原料となる新しい四価錯体  $[\text{Mo}(\text{t-BuS})_4]$  (1) を始めてつくることに成功したので、これから種々のチオレートモリブデン錯体を合成した。まず (1) と CO との反応では新しい Mo(I) の複核錯体  $[\text{Mo}_2(\text{t-BuS})_2(\text{CO})_8]$  を得た。この錯体はアセチレン類と容易に反応し、例えば  $\text{Mo}_2(\text{t-BuS})_2(\text{CO})_4(\text{PhC}\equiv\text{CPh})_2$  を与えることも分った。1 と イソニトリルとの反応では高収率で二価錯体  $[\text{Mo}(\text{t-BuS})_2(\text{t-BuNC})_2]$  を与える。この二価錯体も反応性に富みアセチレン類と非常に容易に反応して、アルキン錯体  $[\text{Mo}(\text{t-BuS})_2(\text{t-BuNC})_2(\text{RC}\equiv\text{CR}')] (R=R'=H; R=\text{Ph}, R'=H; R=R'=\text{Ph})$  を生じる。これらアルキン錯体においてチオール配位子の存在はアセチレンのモリブデンへの配位結合を強化するに役立っていることが X 線構造解析などにより明らかにされた。1 はさらにホスフィン ( $\text{PMe}_2\text{Ph}$ ) ととも反応し、四価複核錯体  $[\text{Mo}_2\text{S}_2(\text{t-BuS})_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$  を与えることが分かった。又 Mo-Fe-S の混合クラスター、 $[(\text{tBuS})\text{MoFe}_3\text{S}_4(\text{SPh})_3]^{2-}$  をも合成しアセチレンの半還元反応における電子伝達剤としての効果を調べた。これらの研究は今後窒素固定酵素のモデル研究に役立つものと思われる。

## 論文の審査結果の要旨

本論文は新しいモリブデンチオレート錯体に関する基礎研究であり、ニトロゲナーゼコファクターのモデル合成を目指したものである。ニトロゲナーゼ、その他、Moを含む酵素との関連で重要であるにも拘らず、単純な単座配位のチオレートを含むモリブデンの低原子価錯体はこれまでほとんど知られていない。そこで、まず、 $\text{Mo}(\text{t-BuS})_4$ を始めて合成し、構造を確立した。ついで、このものからイソシアニド、一酸化炭素、ホスフィンなどの配位子を含むMo(I), Mo(II), Mo(IV)のチオレート錯体、さらにニトロゲナーゼの基質となるアセチレンを含むチオレート錯体を合成し、それらの構造をX線解析により明かにした。また、ニトロゲナーゼコファクターのモデル化合物としてFe, Mo, S, SRからなる混合クラスターを合成し、種々の物性を調べた。これら一連のチオレートを含む新しいモリブデン錯体に関する構造、化学的物性の知見は錯体化学、ことに無機生物化学の新しい分野の開拓に貢献するものであり、博士論文として価値あるものと認められる。