



Title	ブルー銅タンパクモデルならびに関連銅（Ⅱ）錯体に関する研究
Author(s)	青井, 信雄
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35143
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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed >大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【4】

氏名・（本籍）	あお 青	い 井	のぶ のぶ	お 雄
学 位 の 種 類	工	学	博	士
学 位 記 番 号	第	7 2 5 3	号	
学位授与の日付	昭 和 61 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	工学研究科 応用化学専攻 学位規則第 5 条第 1 項該当			
学 位 論 文 題 目	ブルー銅タンパクモデルならびに関連銅（Ⅱ）錯体に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教 授 田中 敏夫			
	教 授 塩川 二郎	教 授 岡原 光男	教 授 野村 正勝	
	教 授 米山 宏	教 授 永井 利一		

論 文 内 容 の 要 旨

ブルー銅タンパク質は活性部位に銅イオンを有する金属タンパク質のひとつで、生体系における電子伝達系として機能している。このタンパク質は従来の低分子銅（Ⅱ）錯体にはみられない特異的な性質を有している。ブルー銅タンパク質であるプラストシアニンならびにアズリンでは、活性部位に存在する銅イオンに、ヒスチジン残基由来の 2 つのイミダゾール、メチオニン残基由来のチオエーテルならびシステイン残基由来のチオレートが配位しており、歪んだ四面体型の配位構造をとっていることが知られている。

本論文は、ブルー銅タンパク質におけるチオエーテルならびにチオレートの銅イオンへの配位に着目し、チオエーテルならびにチオレートを配位子とする銅（Ⅱ）錯体を合成し、その性質、反応性ならびに構造を明らかにすることを目的として行った研究をまとめたもので、緒論、本文 4 章および結論からなっている。

緒論では本研究の目的ならびに概要を述べている。第 1 章では、チオエーテルをイオウ配位子とし、イミダゾール、ピリジンまたはアミンを窒素配位子とする $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_2\text{S}_2$ 型錯体を合成し、その分光学的および電気化学的性質を検討するとともに、イミダゾールおよびピリジンを窒素配位子とする 2 種の錯体の構造を明らかにしている。第 2 章ではチオエーテルをイオウ配位子、イミダゾールまたはピリジンを窒素配位子とする $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_2\text{S}_2$ 型錯体とフェロセンおよび 1, 1'-ジメチルフェロセンとの反応が前駆錯体形成を経由する電子移動反応であることを見出している。第 3 章では、一般に不安定であると考えられているチオレート配位子を有する銅（Ⅱ）錯体の単離に成功し、その性質を明らかにしている。第 4 章では、チオレートを架橋配位子とする銅（Ⅱ）複核錯体をはじめて合成し、その性質を明らかにする

とともに2種の複核錯体の構造を解明している。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、ブルー銅タンパク質の活性部位に関連の深いチオエーテルならびにチオレート配位子とする銅(Ⅱ)錯体の合成、性質、ならびに構造についての研究をまとめたもので、以下に述べる新しい知見、または結論を得ている。

- (1) チオエーテルをイオウ配位子とし、イミダゾール、ピリジンならびにアミンを窒素配位子とする銅(Ⅱ)錯体を合成し、その性質をブルー銅タンパク質の性質と比較検討することにより、銅(Ⅱ)錯体のd-d吸収帯の波数と酸化還元電位の相関ならびにESRスペクトルにおける超微細結合定数 $|A_{||}|$ と $g_{||}$ 値の相関を見出すとともに、窒素配位子の π 電子受容性と関連づけている。さらにイミダゾールおよびピリジンを窒素配位子とする2種の銅(Ⅱ)錯体の構造を解明している。
- (2) イミダゾールまたはピリジンを窒素配位子とし、チオエーテルをイオウ配位子とする $\text{Cu}^{\text{II}}\text{N}_2\text{S}_2$ 型錯体とフェロセンおよび1,1'-ジメチルフェロセンとの反応を速度論的に研究し、これらの反応がブルー銅タンパク質と金属錯体の反応と同様に、前駆錯体を經由する電子移動反応であることを明らかにしている。
- (3) 不安定であるために、現在までに報告例の少ない、チオレート配位子を有する銅(Ⅱ)錯体ならびにブルー銅タンパク質の活性部位との関連が深い脂肪族チオレートを配位子とする銅(Ⅱ)錯体の単離に成功し、それらの性質を明らかにしている。
- (4) チオレートを架橋配位子とする銅(Ⅱ)複核錯体を初めて合成し、この複核錯体がチオレートを配位子とする銅(Ⅱ)錯体としてはきわめて安定であることを示している。さらに、2種の複核錯体の構造を明らかにし、これらの錯体の安定性との関連を示している。

以上の結果は、学術ならびに応用の両面において金属錯体化学の発展に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。