Osaka University Knowledge Archive

Title	新規補酵素PQQの化学的機能に関する研究
Author(s)	伊東, 忍
Citation	大阪大学, 1986, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35149
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、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【7】

氏名・(本籍)	伊東　忍（いとう しのぶ）
学位の種類	工学博士
学位記番号	第 7256 号
学位授与の日付	昭和61年3月25日
学位教授の要件	工学研究科　応用精密化学専攻 学位規則第5条第1項該当
学位論文題目	**新規補酵素ＰＱＱの化学的機能に関する研究**
論文審査委員	(主査) 教授 松田 治和 教授 園田 昇　教授 大平 愛信　教授 竹本 喜一 教授 笠井 暢民　教授 林 晃一郎

論文内容の要旨

本論文は新規補酵素ＰＱＱ（ピロロキノリンキノン）の化学的機能に関する研究をまとめたものであり，緒論，本論6章，結論からなっている。

緒論では，本研究の目的と意義，およびその背景について述べ，特に新規補酵素ＰＱＱに関するこれまでの研究例を紹介しつつ，本研究の概略についても示している。

第1章では，ＰＱＱのトリメチルエステル体のアルカリ水溶液中での加水分解挙動を検討し，一段階でのＰＱＱモノメチルエステル体およびＰＱＱの合成法を明らかにしている。

第2章では，ミセル場を用いたＰＱＱによるアミン類の触媒的酸化反応を検討し，アミンオキシダーゼのモデル反応を見い出している。さらに嫌気条件下における速度論的研究により，ＰＱＱとアミン類との反応機構についても明らかにしている。

第3章では，第2章で明らかにしたＰＱＱによるアミン類の酸化的脱アミノ化反応に対する種々の界面活性剤の影響を検討し，基質の取り込み位置ならびに反応の場に対する知見を得ている。

第4章では，ＰＱＱによるチオール類の酸化反応を見い出し，その反応機構について考察している。さらにＰＱＱが，チオール類の空気酸化に対して良好な触媒として機能することを明らかにし，ＰＱＱが生体内においても，チオール類の代謝過程に関与している可能性を示している。

第5章では，ＰＱＱによるアルコール誘導体の酸化を種々検討し，有機溶媒中において，ＰＱＱのトリメチルエステル体が，アルミニウムやマグネシウムアルコキシドの酸化に効果的であることを見いだしている。

第6章では，還元型ＰＱＱの合成法を示し，さらに，ＰＱＱの酸化－還元サイクルにおいて，もう一

つの重要なステップである還元型ＰＱＱと酸素との反応について検討し，特に中性からアルカリ性の水溶液中において，還元型ＰＱＱが空気中の酸素と速やかに反応して，元の酸化体に戻ることを明らかにしている。

結論では，以上の研究成果をまとめて述べ，新規補酵素ＰＱＱの特徴的な化学的性質，特に酸化還元機能の解明が生体関連化学をはじめ多方面に対して有用な知見を与えることを強調している。

論文の審査結果の要旨

本論文は，近年発見された新しいタイプの補酵素であるＰＱＱ（ピロロキノリンキノン）の化学的性質，特にその酸化－還元機能の解明を目的とした研究のまとめである。この補酵素ＰＱＱは発見されてまだ日も浅く全く未解明の分野であるにもかかわらず，その基礎的な性質を系統的に検討し，多くの興味ある知見を得ている。主な成果を要約すると次のとおりである。

(1) ＰＱＱのトリメチルエステル体のアルカリ加水分解挙動を明らかにし，ＰＱＱの酵素活性部位への結合様式を明らかにするとともに，より簡便なＰＱＱおよびそのモノメチルエステル体の合成法を確立している。

(2) ミセル場を用いることによって，ＰＱＱによるアミン類，およびアミノ酸の触媒的酸化反応系を構築することに成功しており，これが特に最近注目されているアミンオキシダーゼのモデルとなることを明らかにしている。さらに，速度論的研究により反応機構を明らかにしている。

(3) ＰＱＱによるアミン類の酸化反応に対するミセルの影響を詳細に検討した結果，反応場がミセル表面であることを明らかにするとともに，アポ酵素モデルとしてのミセルの機能に対する興味深い知見を得ている。

(4) ＰＱＱがチオール類をジスルフィド類へ効率よく酸化することを見いだし，生体系におけるチオールの代謝過程にＰＱＱが関与している可能性を示している。

(5) ＰＱＱトリメチルエステル体によるアルミニウムやマグネシウムアルコキシドの酸化反応がアルコールデヒドロゲナーゼのモデル反応となりうることを見いだしている。

(6) 還元型PQQ（ＰＱＱH_2）の合成法を確立し，ＰＱＱH_2の酸素による再酸化過程を明らかにすることにより，ＰＱＱの酸化－還元サイクルをより詳しく解明することに成功している。

以上のように，本論文は新規補酵素ＰＱＱの基本的な化学的性質を解明するとともに，ＰＱＱによるアミン，アミノ酸，チオール，ならびにアルコール類の酸化反応を確立し，従来全く未解明であったＰＱＱの化学に対して重要な知見を与えた意義は大きく，合成化学的にもまた工学的にも貢献するところが大である。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。