

Title	モリブデン酵素ならびに鉄-イオウタンパクモデル錯体に関する研究
Author(s)	中許, 昌美
Citation	
Issue Date	
oaire:version	
URL	https://hdl.handle.net/11094/35718
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、 https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed 大阪大学の博士論文について https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

【54】

氏名・(本籍)	なか	もと	まさ	み
	中	許	昌	美
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	7932	号	
学位授与の日付	昭和62年	12月	24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	モリブデン酵素ならびに鉄-イオウタンパクモデル錯体に関する研究			
論文審査委員	(主査) 教授 田中 敏夫			
	教授 庄野 利之	教授 米山 宏	教授 岡原 光男	
	教授 野村 正勝	教授 永井 利一		

論文内容の要旨

本論文は、生体内で酸化還元触媒として作用しているモリブデン酵素ならびに電子伝達触媒として機能している鉄-イオウタンパクの活性部位に対するモデル錯体として、種々のチオレート配位子を有するモリブデン錯体、鉄-イオウクラスター、鉄-セレンクラスターおよびモリブデン-鉄-イオウクラスターを合成し、その分光学的性質、電気化学的酸化還元挙動および数種の基質との反応性を明らかにすることを目的としており、内容は緒論、本文5章および結論とから成っている。

緒論では本研究の目的と内容についての概要を述べている。

第1章ではオキソ型のモリブデン酵素に対するモデル錯体として、フェロセンカーボジチオレートを配位子にもつオキソモリブデン錯体を合成し、その電気化学的酸化還元挙動について検討している。その結果、6価、5価、4価のいずれの錯体も、その電気化学的酸化還元反応において配位子の解離を伴わず、この配位子の電子供与性により、電解酸化生成物が安定化されることを明らかにしている。

第2章ではベンゼンカーボジチオレート、フェロセンカーボジチオレートおよびジエチルジチオカーバメートを配位子とする3種のカルボニルモリブデン錯体と酸素を含む基質との酸素移動反応について検討している。その結果、酸素、ジメチルスルホキシドとの反応ではモリブデン原子への酸素移動によりオキソモリブデン錯体を生成するのに対し、亜硝酸イオンとの反応では配位カルボニルへの酸素移動により二酸化炭素の発生とニトロシルモリブデン錯体を生成することを示している。

第3章ではクラスター型のモリブデン酵素である窒素固定酵素のモデル錯体としてベンゼンチオレートを配位子とする鉄-イオウおよびモリブデン-鉄-イオウクラスターを取り上げ、その還元種がアセチレンと付加体を形成し、そのときチオレート配位子の解離を伴うことを見いだしている。

第4章ではフェロセンチオレート配位子として導入した鉄-イオウならびにモリブデン-鉄-イオウクラスターを合成し、アセチレン還元に対する触媒能について検討し、その結果、pH 7の水溶液中、定電位電解の条件下で、これらのクラスターが触媒活性とエチレン生成の選択性を示すことを明らかにしている。

第5章では疎水性チオレートまたはセレンレート配位子とする鉄-イオウおよび鉄-セレンクラスターのみセル水溶液中における酸化還元挙動から、合成クラスターのプロトン化挙動について検討している。クラスターの酸化還元電位はみセル水溶液中において、生体内のフェレドキシンのそれにほぼ等しい値を示し、その酸化還元反応に一つのプロトンが関与していることを見い出している。さらに、生体内におけるフェレドキシンの水素結合と関連して、クラスターのpK値の測定から、酸化型クラスターへのプロトン化が末端配位子上のイオウおよびセレン原子上で起こるのに対し、還元型クラスターへのプロトン化はコア内のイオウおよびセレン原子上で起こることを明らかにしている。

結論は、本論文の総括で、以上の結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、モリブデン酵素ならび鉄-イオウタンパクの活性部位に関連して種々のチオレート配位子を有するモリブデン錯体、鉄-イオウクラスター、鉄-セレンクラスターおよびモリブデン-鉄-イオウクラスターをモデル錯体として合成し、その分光学的性質、電気化学的酸化還元挙動ならびに数種の基質との反応についての研究をまとめたもので、主要な結果を要約すると次の通りである。

- (1) 電子供与性のフェロセンカーボジチオレート配位子にもつオキソモリブデン錯体は、6価、5価、4価の酸化状態ともに安定であり、この配位子の電子供与性により、電解酸化生成物が安定化されることを見いだしている。
- (2) 酸素を含む基質とカルボニルモリブデン錯体との酸素移動反応について検討し、その反応には2つのタイプがあることを見いだしている。即ち、酸素分子、ジメチルスルホキシドとの反応ではモリブデン原子への酸素移動によりオキソモリブデン錯体を、亜硝酸イオンとの反応では配位カルボニルへの酸素移動により二酸化炭素の発生とニトロシルモリブデン錯体を生成することを示している。
- (3) 還元型鉄-イオウおよびモリブデン-鉄-イオウクラスターがアセチレンと付加体を形成し、そのときチオレート配位子の解離を伴うことを明らかにしている。また、フェロセンチオレートを配位子として導入した鉄-イオウならびにモリブデン-鉄-イオウクラスターによるアセチレン還元は、定電位電解の条件下、触媒的に進行し、選択的にエチレンが生成することを見いだしている。
- (4) 疎水性チオレートまたはセレンレート配位子を有する鉄-イオウおよび鉄-セレンクラスターの酸化還元電位が、みセル水溶液中において、生体内のフェレドキシンのそれにほぼ等しい値を示し、その酸化還元反応に一つのプロトンが関与することを見だしている。また、クラスターのpK値の測定から、酸化型クラスターへのプロトン化が末端配位子上のイオウおよびセレン原子上で起こるのに対し、還元

型クラスターへのプロトン化はコア内のイオウおよびセレン原子上で起こることを明らかにしている。

以上のように、本論文は、モデル錯体による化学的アプローチから、モリブデン酵素ならびに鉄-イオウタンパクの活性部位について多くの新しい知見を得ており、生物無機化学ならびに触媒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。