

Title	Chemical Simulation of Biological CO <sub>2</sub> Fixation and NO <sub>2</sub> Reduction by Metal Complexes
Author(s)	米田, 修敏
Citation	大阪大学, 1994, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/38820">https://hdl.handle.net/11094/38820</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">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈/a〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

氏名	こめ だ のぶ とし 米 田 修 敏
博士の専攻分野の名称	博 士 (工 学)
学位記番号	第 1 1 3 4 0 号
学位授与年月日	平成 6 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 工学研究科応用化学専攻
学位論文名	Chemical Simulation of Biological CO <sub>2</sub> Fixation and NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> Reduction by Metal Complexes (金属錯体による生物学的 CO <sub>2</sub> 固定と NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 還元反応の化学的 シミュレーション)
論文審査委員	(主査) 教 授 足立 吟也 教 授 池田 功 教 授 野村 正勝 教 授 永井 利一 教 授 米山 宏 教 授 松林 玄悦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、自然界の物質循環における窒素サイクルと二酸化炭素固定サイクルを、金属酵素モデル化合物により化学的に再現し、これらの酵素反応機構を明らかにすることを目的としている。

第 1 章では、光合成細菌の CO<sub>2</sub> 固定によるピルビン酸生成のモデル反応として、[Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>を用いた無水アセトニトリル中でチオエステルへの CO<sub>2</sub> 固定によりピルビン酸等の α-ケト酸 (RC(O)COO<sup>-</sup>) 生成反応について述べている。CO<sub>2</sub> が [Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> の骨格の塩基性の最も高い硫黄部分に配位した反応中間体を考えることにより反応機構を説明できることを示している。

第 2 章では、(Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>)]<sub>2</sub> をグラッシーカーボン上に修飾した電極を用い、pH10 において NO<sub>3</sub><sup>-</sup> あるいは NO<sub>2</sub><sup>-</sup> を還元し NH<sub>3</sub> あるいは N<sub>2</sub> を生成することおよび NH<sub>3</sub> あるいは N<sub>2</sub> 生成の選択性は NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 還元における修飾電極の電位に依存することを明かとしている。またこの反応の中間体として遊離の NO が生成することならびに、遊離の NO 生成には NO<sub>2</sub><sup>-</sup> が 0 で配位したニトリト錯体を經由することにより説明できることを示している。

第 3 章では、銅タンパクを含む亜硝酸還元酵素のモデル化合物として、三脚型四座配位子を持つ銅錯体を用い、NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 異化型還元による N<sub>2</sub>O 生成反応と触媒活性に及ぼす銅錯体の構造変化について検討し、三方錘構造をとる tpa (tris [(2-pyridyl)methyl] amine) を配位子として持つ銅錯体が、最も NO<sub>2</sub><sup>-</sup> の還元反応活性があり、温和な条件 (pH7, -0.4V vs. Ag/AgCl) で微量の NO の生成を伴いながら N<sub>2</sub>O を生成することを明かとしている。

本研究では、フェレドキシンあるいはニトロゲナーゼの活性部位のモデル化合物としてのモリブデー徹一硫黄クラスター、[Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup> あるいは [MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>3</sub>(o2c6cl4)]<sub>2</sub><sup>4-</sup> と銅を含む亜硝酸還元酵素のモデル化合物としての銅錯体を用いて、CO<sub>2</sub> 固定あるいは NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 還元反応を行った結果により、それぞれの反応機構について考察し、化学的にシミュレーションを行っている。

### 論 文 審 査 の 結 果 の 要 旨

CO<sub>2</sub> 固定あるいは NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 還元反応は環境問題の観点からも大いに注目されている。本研究は、自然界の物質循環

における窒素サイクルと二酸化炭素固定サイクルを、金属酵素モデル化合物により化学的に再現し、これらの酵素反応機構を明らかにすることを目的として行われた研究をまとめたもので、その主な成果を要約すれば次のとおりである。

- (1) 現在、種々の遷移金属を触媒に用いて電気化学的に二酸化炭素を一酸化炭素やギ酸に還元する研究がさかんに行われている。しかしながら二酸化炭素をC1ビルディングブロックとして光合成で見られるような炭素-炭素結合生成を伴う有機物への二酸化炭素固定反応はほとんど行われていない。光合成細菌によるCO<sub>2</sub>固定のモデル反応として、アセチル補酵素Aとフェレドキシンのモデル化合物であるチオエステル(RO(O)SEt)とモリブデン-鉄-硫黄クラスター([Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>)を用い、電気化学的に二酸化炭素還元を行い、生体での反応での同様にα-ケト酸(RC(O)COO<sup>-</sup>)生成に成功している。この反応機構はCO<sub>2</sub>が[Mo<sub>2</sub>Fe<sub>6</sub>S<sub>8</sub>(SEt)<sub>9</sub>]<sup>3-</sup>の骨格の硫黄部分に配位した反応中間体を考えることにより説明できることを示している。
- (2) NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の電気化学的あるいは光化学的還元反応は数多く行われているが、本研究では、ニトロゲナーゼの活性中心のモデル化合物として合成された(Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>[MoFe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>(SPh)<sub>3</sub>(O<sub>2</sub>C<sub>6</sub>Cl<sub>4</sub>)]<sub>2</sub>を用い、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>やNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の同化型、異化型還元反応を行い、反応機構の検討を行っている。NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の異化型還元反応におけるNOの発生はNO<sub>2</sub><sup>-</sup>が酸素で酵素に結合した際に起こると仮定すると説明できることを示している。
- (3) 三脚型四座配位子を持つ同錯体を、銅を含む亜硝酸還元酵素のモデル化合物として用い、その構造とNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の反応性の相関について検討を行っている。三方両錘構造をとるtpa(tris[(2-pyridyl)methyl]amine)を配位子として持つ銅錯体が、最もNO<sub>2</sub><sup>-</sup>の還元反応活性があり、pH7のリン酸バッファー中で-0.4Vvs. Ag/AgCl、温和な条件で微量のNOの生成を伴いながらN<sub>2</sub>Oを生成することを明かとしている。

以上のように本論文は、生体に於けるCO<sub>2</sub>固定あるいはNO<sub>2</sub><sup>-</sup>還元反応のモデル反応を化学的に行い重要な知見を与えており、錯体化学および生物無機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。