The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Structural and Functional Model Studies for Nitrogenases and Hydrogenases with Multinuclear Organometallic Complexes
Author(s)	久禮, 文章
Citation	大阪大学, 2008, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/48634
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。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【14】

氏　　名	久　禮　文　章（くれ　ぶんしょう）
博士の専攻分野の名称	博　士（工　学）
学　位　記　番　号	第　２１９８３　号
学位授与年月日	平成 20 年３月 25 日
学位授与の要件	学位規則第４条第１項該当 工学研究科生命先端工学専攻
学　位　論　文　名	Structural and Functional Model Studies for Nitrogenases and Hydrogenases with Multinuclear Organometallic Complexes **（多核有機金属錯体を用いたニトロゲナーゼとヒドロゲナーゼの構造・機能モデル研究）**
論　文　審　査　委　員	（主査） 教　授　福住　俊一 （副査） 教　授　菊地　和也　　教　授　宮田　幹二　　教　授　金谷　茂則 教　授　高井　義造　　教　授　伊東　一良　　教　授　渡部　平司 教　授　兼松　泰男

論　文　内　容　の　要　旨

生体には複数の金属元素をその活性中心に有する酵素が数多く含まれ、生命に不可欠の反応を行っている。「ニトロゲナーゼ」と「ヒドロゲナーゼ」はそれらの酵素の中でも特に興味深い。なぜなら、ニトロゲナーゼの活性中心は、対称中心を持たないダブルキュバン型鉄-モリブデン硫化物構造を持ち、温和な条件下で不活性な窒素をアンモニアに還元する酵素であるからである。また、ヒドロゲナーゼの活性中心は、ニッケル又は鉄が硫黄で架橋された２核構造であり、次期エネルギーとして有望な水素の吸収・発生を行う酵素であるからである。しかし、それら酵素の活性中心の多核金属構造と酵素が行う触媒機能の関係は未だに明らかになっていない。

本博士論文では、Cp*Ir (Cp* = η^5-C_5Me_5) と（η^6-C_6Me_6)Ru といった有機金属ユニットを有する多核有機金属錯体を用いたニトロゲナーゼとヒドロゲナーゼの構造・機能モデル研究の成果をまとめた。有機金属ユニットをモデル錯体に導入する理由は、⑴多核金属錯体の末端に有機金属ユニットを入れることにより錯体の核数を容易に制御できる、⑵有機金属配位子により多核金属錯体の溶解度を上げる（通常は多核であるほど有機溶媒に対して不溶となる）、⑶錯体の同定が ^{1}H NMR により容易になる（配位子が複数の等価なメチル基を持つことによる）ためである。

第１章では、ニトロゲナーゼとヒドロゲナーゼのこれまでの研究状況を記した。第２章第１節では、ニトロゲナーゼ活性中心の構造モデル錯体として、「(η^6-C_6Me_6)Ru 有機金属ユニットを有する対称中心を持たないダブルキュバン型異種金属硫化物錯体の合成」を述べた。第２章第２節では、第２章第１節の結果を受け、ニトロゲナーゼの活性中心構造と機能の関係を考察した。第３章第１節では、ヒドロゲナーゼの機能モデル錯体として有機金属ユニットを有する Ni(μ-S)$_2$Ru(η^6-C_6Me_6) 錯体を用いた「基質の水素化」と「H_2/D_2O 同位体交換」を検討した。第３章第２節では、ヒドロゲナーゼの機能モデルとなり得る「新規水溶性 Cp*Ir 有機金属イリジウム二核錯体の合成」について述べた。

論文審査の結果の要旨

久禮文章君（学位申請者）は「ニトロゲナーゼ」と「ヒドロゲナーゼ」という生体における還元酵素に着目し、博士課程の３年間で注目すべき成果を上げた。(*Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 589-594、*J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14366-14374、*Chem. Lett.* **2007**, *36*, 1468-1469)。これらの論文中において報告された「２つのヒドリド配位子からの水素発生が、基質を還元するトリガーとなる反応機構」は申請者の独創的なアイデアに基づくものであり、国内外に類似の研究は見当たらない。さらに、「ニトロゲナーゼ」と「ヒドロゲナーゼ」の反応機構の解明は生化学のみならず合成化学・環境化学・触媒化学などに携わる多くの人々の興味を引く非常に大きな研究成果である。

以上のように、本論文は化学の広範な研究分野に大きなインパクトを与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。