OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Bioinorganic Chemical Studies on Copper Complexes Involving Pyrroloquinoline Quinone (PQQ) and Trihydroxyphenylalanine (TOPA)
Author(s)	中村, 暢文
Citation	大阪大学, 1993, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.11501/3065764
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

【15】

氏名	中村暢文（なかむらのぶふみ）
博士の専攻分野の名称	博士（理学）
学位記番号	第 10593 号
学位授与年月日	平成5年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 理学研究科無機及び物理化専攻
学位論文名	**Bioinorganic Chemical Studies on Copper Complexes Involving Pyrroloquinoline Quinone (PQQ) and Trihydroxyphenylalanine (TOPA)** **（ピロロキノリンキノン（PQQ）及びトリヒドロキシフェニルアラニン（TOPA）を含む銅錯体の生物無機化学的研究）**
論文審査委員	（主査） 教授 鈴木晋一郎 （副査） 教授 海崎 純男　教授 久司 佳彦

論文内容の要旨

キノプロテインは，ピロロキノリンキノン（PQQ）を補因子として含むタンパク質の総称として当初定義された。しかし，その後の研究からPQQだけではなく，トリヒドロキシフェニルアラニン（TOPA）の酸化体であるトーパキノン（TPQ）や，トリプトファンートリプトフィルキノンを補因子とするキノプロテインも存在することが明らかになった。このうち，PQQ含有酵素ではCa（II）イオンが，TPQ含有酵素ではCu（II）イオンが必要とされている。本研究では，これらの有機補因子と金属イオンとの相互作用に関する知見を得る目的で，PQQやTOPAを配位子とする銅錯体を合成し，その構造，物性，反応性等を調べ，キノプロテインにおける有機補因子と金属イオンとの相互作用解明のための基礎データを提示することができた。

PQQには多座配位子としての三箇所の配位可能部位があり，金属イオンとどの部位で錯形成するのか，また，PQQが銅を含むキノプロテインの有機補因子と一時期考えられていたことなどにより，PQQと銅イオンとの間の相互作用に興味が持たれ，PQQを配位子とする各種の錯体に関する研究がなされてきた。しかし，現在まで，PQQを配位子とする遷移金属錯体で，X線結晶構造解析された例はない。本研究では，PQQを配位子とする遷移金属錯体として初めて，複核錯体，[Cu_2（μ-pqq）（terpy）$_2$]のX線結晶構造解析を行ない，その分子構造を明らかにした。その結果，PQQのピリジン部位とピロール部位が銅（II）イオンに対する配位部位であることが明らかとなった。この時，PQQの電荷はマイナス4価でありPQQのピロールプロトンが中性条件下でも遷移金属イオンの存在により容易に脱離することが示された。さらに，マイナス3価のPQQとしては初めての例となるPQQのカリウム塩（K_3Hpqq）のX線結晶構造解析も行った。またPQQは基質の酸化還元に直接関与していることから，酵素中での電子移動過程を理解する上で，PQQそのものの酸化還元挙動を明らかにすることは重要な課題の一つである。本研究では，プロモーターとしてジ（4－ピリジル）ジスルフィドを用い，酸性条件下では初めてPQQの可逆なサイクリックボルタモグラムを得た。単核錯体，[Cu（H_2pqq）（terpy）]に関しても，電気化学的な検討を行った。

一方，TOPAはキノプロテインの中でも銅型のアミン酸化酵素においてごく最近見いだされたため，TOPA自身の化学はほとんど報告されていない。本研究では，銅型アミン酸化酵素のモデルとしてTOPAを配位子とする銅（II）錯体を初めて合成し，そのX線結晶構造解析を行い，分子構造を明らかにした。また，このTOPAを含む銅錯体の物理化学的データを集積し，銅型アミン酸化酵素のモデル反応として，TOPAやその錯体を触媒とするベンジルアミンとの反応を検討し，本錯体が酸化的脱アミノ化反応を促進することを明らかにした。

論文審査の結果の要旨

中村君は，キノプロテインの活性中心における有機補因子と金属イオンの相互作用に関する知見を得るために，補因子ピロロキノリンキノンやトリヒドロキシフェニルアラニンを含む銅（II）錯体を合成し，分子構造を決定することに成功した。さらに，それらの錯体の物理化学的性質や，触媒反応性なども明らかにした。これらは，キノプロテインの一つである銅含有アミン酸化酵素における有機補因子と金属イオンの相互作用解明に基礎的データを提供するものであり，本論文は生物無機化学の発展に寄与するところが大きい。よって本論文は，博士（理学）の学位論文として十分価値あるものと認める。