

氏 名	おお 太 田 たけ 雄 ひろ 大
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	工 博 第 1899 号
学位授与の日付	平 成 12 年 3 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 4 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 分 子 工 学 専 攻
学位論文題目	Studies on C-H Bond Activation by Dinuclear Iron and Copper Enzyme Model Complexes (2核鉄・2核銅モデル酵素による C-H 結合活性化に関する研究)

論文調査委員	(主 査) 教 授 山 邊 時 雄	教 授 森 島 績	教 授 藤 本 博
--------	----------------------	-----------	-----------

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、2核鉄・2核銅モデル酵素による酸素分子活性化および C-H 結合活性化の機構を量子化学計算により解析するとともに、そのモデル錯体を合成し、それによる炭化水素の酸化触媒反応について実験的に研究したものであって、3編7章よりなっている。

第1編は2章からなっており、第1章では2核鉄酵素であるメタンモノオキシゲナーゼ(MMO)の活性中心と酸素分子の相互作用を明らかにするために、そのモデル系に対して密度汎関数法(ADF)による量子化学計算を行い、酸素分子の2核鉄中心への結合機構および2核鉄酸素錯体の電子状態について考察している。その結果、MMOの2核鉄活性中心への酸素分子の結合様式が $\mu-\eta^1:\eta^1-O_2$ モードのときに、酸素分子が効果的に活性化されることを明らかにしている。また、第2章では2核銅酵素のチロシナーゼによる酸素分子の活性化機構について拡張ヒュッケル法を基にした軌道相互作用を解析し、O-O結合の解裂に重要な電子移動機構を明らかにしている。

第2編は3章からなっており、第1章ではMMOによるメタン-メタノール転化反応の反応機構の第一段階としてメタンのC-H結合活性化機構について、密度汎関数法(B3LYP/LanL2DZ)を用いて解析している。その結果、メタンは、高原子価鉄-オキソ中心と鉄-炭素結合を生成した後、その水素原子が協奏的に酸素原子に転位することにより、そのC-H結合が効果的に活性化されることを見出している。第2章においては、メタンのC-H結合活性化後のメタノールへの転化反応について同様の密度汎関数法を用いて解析している。その結果、メタンのC-H結合活性化後に生じた水酸基に対し、メチル基が協奏的転位を起こすことによりメタノールが生成するという、新しい2段階協奏反応機構を提案している。第3章では拡張ヒュッケル法を用いることにより、2核鉄活性中心上での酸素分子活性化およびメタン活性化機構について軌道相互作用に基づいて解析している。MMOの反応性の特徴の一つである酸化生成物の立体反転も、活性中心の鉄に結合した5配位炭素の反転機構により説明できることを明らかにしている。

第3編は2章からなっており、銅-硫黄結合を活性中心に含む酸化酵素であるドーパミン β -モノオキシゲナーゼ(D β M)についてのモデル研究がなされている。第1章では新規な2核銅-ジスルフィド錯体を合成し、その結晶構造を明らかにしている。さらに、過酸化水素を酸素源としたときの銅-ジスルフィド錯体による炭化水素の酸化触媒能について検討し、アルカンの水酸化およびオレフィンのエポキシ化などD β Mによって触媒される酸化反応性を有することを見出している。第2章では第1章の2核銅-ジスルフィド錯体に加え、新規な銅-チオエーテル錯体を合成し、それらの構造をX線結晶構造解析により明らかにしている。それら銅-硫黄錯体の分光的性質を明らかにするとともに、過酸化水素を用いた酸化触媒能について検討し、2核銅-ジスルフィド錯体のみがD β MのようなC-H結合に対する酸化反応性を示すことを見出している。また、2核銅-ジスルフィド錯体と過酸化水素の反応において、反応の初期の段階で銅-ハイドロパーオキシ中間体を単離し、ラマン分光法によりO-O結合の伸縮振動モードの解析を行っている。その結果、銅-ハイドロパーオキシ中間体の

中の O-O 伸縮振動数が 822 と 836 cm^{-1} であることを明らかにしている。これらの値は、これまでに報告されていた銅-ハイドロパーオキシ種の O-O 伸縮振動数と比べて、最も低い振動数であることから、硫黄原子の配位により O-O 結合が効果的に活性化されていることを見出している。さらに、拡張ヒュッケル法を用いることにより、ラマン分光法で見出した銅-ハイドロパーオキシ中間体の構造について考察している。

以上、本論文の内容は、2 核鉄・2 核銅モデル酵素による酸素分子活性化および C-H 結合活性化機構について考察するとともに、炭化水素の酸化触媒に対する有用な設計指針を提供したものである。

論文審査の結果の要旨

本論文は、2 核鉄・2 核銅モデル酵素による酸素分子活性化および C-H 結合活性化の機構を量子化学計算により解析するとともに、そのモデル錯体を合成し、それによる炭化水素の酸化触媒反応について実験的に研究したもので、得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 2 核鉄酵素のメタンモノオキシゲナーゼ (MMO) のモデル系に対して密度汎関数法による解析を行い、酸素分子の活性中心への結合機構および酸素錯体の電子状態を考察している。また、2 核銅酵素のテロシナーゼによる酸素分子活性化機構について軌道相互作用を解析し、O-O 結合の解裂に重要な電子移動機構を明らかにしている。

(2) MMO によるメタン-メタノール転化機構について、拡張ヒュッケル法および密度汎関数法を用いて解析している。その結果、メタンは、高原子価鉄-オキシ中心と鉄-炭素結合を生成した後、その水素原子が協奏的に酸素原子に転位することにより効果的に活性化されて、さらに、メチル基の協奏的転位によりメタノールが生成するという、新しい 2 段階協奏反応機構を提案している。

(3) 新規な銅-硫黄モデル酵素錯体を合成し、その結晶構造を決定している。さらに、その酸化反応について検討し、反応の初期の段階で銅-ハイドロパーオキシ中間体を単離し、ラマン分光法により O-O 結合の伸縮振動モードの解析を行っている。その結果、硫黄原子の配位により O-O 結合が効果的に活性化されることを明らかにしている。

以上を要するに、本論文は、2 核鉄・2 核銅モデル酵素による酸素分子活性化および C-H 結合活性化機構について考察するとともに、炭化水素の酸化触媒に対する有用な設計指針を提供したものであり、その成果は学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成 12 年 1 月 24 日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。