

氏 名	北 川 進 きた がわすすむ
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	工 博 第 625 号
学位授与の日付	昭 和 54 年 7 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専攻	工 学 研 究 科 石 油 化 学 専 攻
学位論文題目	Studies on the Nature of Metal-Ligand Binding and the Oxidation-Reduction Properties of Some Organometallic Complexes (若干の有機金属錯体における金属配位子間結合の性質ならびにそ の酸化還元反応の作用機構に関する研究) (主 査) 教 授 米澤貞次郎 教 授 福井謙一 教 授 岡本邦男
論文調査委員	

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、NMR、光電子分光など種々の物理化学的測定手段を用いて、主として金属ポルフィリン錯体の分子構造、電子状態、その酸化還元反応機構についての研究結果をまとめたもので、3篇12章からなっている。

第1篇は、溶液中における錯体の分子構造に関する研究結果をまとめたもので、第1章は序論である。第2章では、水溶液中における種々のアミノ酸-常磁性金属錯体の溶液構造の pH 依存性が、各種官能基と金属イオンとの結合性に注目して ^{13}C NMR を用いて追究されている。特に緩和時間の解析から得られた官能基-金属イオン相互作用に関する化学交換速度は、pH、官能基によって顕著な変化を示し、系の動的描像がえられることが示されている。第3章では、軸配位子に σ 系アミンを有する低スピン鉄3価ポルフィリン錯体の ^1H 常磁性シフトをはじめて観測し、ポルフィリン側鎖に置換基を種々導入した系統的解析から、これら錯体の鉄-アミン結合に特異的な結合 N 原子上の負スピン密度を見いだした。第4章ではメト型ミオグロビン並にメト型ヘモグロビンのモデルポルフィリン錯体を、溶液中にてはじめて生成させることに成功し、アルコール、アミン類を配位子とする6配位高スピン鉄3価ポルフィリン錯体の生成機構、安定性を論じている。

第5章では、この生成方法に基き、系統的に誘導体を用いて、この錯体の物理化学的性質を、NMR、可視スペクトル、磁化率測定によって検討がなされている。すなわち軸配位子の組み合わせがアルコールと含窒素分子（アミン、ピリジン、またはイミダゾール）の場合には、中心鉄はすべて高スピン状態にあり、鉄の正電荷を安定にする負電荷を有するイオンのアルコール、アミンとの相互作用が錯体を安定させる要因であることが示されている。

第2篇はポルフィリン鉄錯体を含む若干の金属錯体の電子構造についての実験結果について述べた部分で、第1章は序論である。

第2章は、2価金属-アセチルアセトナト錯体の光電子スペクトルの解析から、配位子、金属 d 軌道電

子のイオン化ポテンシャルの値がえられ、錯体の軌道エネルギーがd電子、 π 電子、n電子の順に小さくなることなどが示されている。第3章では、種々の金属を有するポルフィリン錯体の光電子スペクトルの測定から、最高被占軌道とそれに近接したエネルギーを有する2つのポルフィリン環 π 軌道のイオン化ポテンシャルが中心金属の電気陰性度と良い相関を示すことを明らかにした。さらに電気化学的に得られる酸化還元電位との関連から中心金属—ポルフィリン結合の性質について論じられている。第4章では、金属ポルフィリン錯体の質量スペクトルが観測され、その解析結果から、フラグメンテーション機構が、ポルフィリン部分の π カチオン状態に依存することを示している。

第3篇は、ポルフィリン鉄錯体の動的構造に注目して、酸化還元反応について研究した結果について述べている。第1章は序論で、第2章ではポルフィリン鉄の酸化還元電位を決定する要因として、ポルフィリン錯体を用いて研究がなされている。側鎖置換基について定義されたハメット型置換基定数と中心鉄の酸化還元電位との直線関係が、軸配位子の種々異なる錯体について成り立ち、その反応定数から、中心鉄—軸配位子、中心鉄—ポルフィリン結合の性質が論じられている。

第3章は第2章にひきつづき軸配位子の鉄の酸化還元電位に与える効果について、種々の配位子について研究した結果がまとめられている。その結果、中心鉄の酸化還元電位を規定する因子として、配位子が通常の σ 系アミンの場合は、配位子のpKa値、イミダゾール系では、(i)鉄との結合に関与しない窒素原子の関連するN—H基と、溶液中の Cl^- などの負イオンとの相互作用、(ii)置換基による立体因子、(iii)pKaが挙げられることが示されている。

これらの事実はヘム蛋白質における中心鉄の酸化還元電位と構造との関連に関する研究に有用であることが明らかにされた。さらにメト型ヘモグロビン、ミオグロビンモデル錯体の酸化還元反応を詳細に検討し、その構造の特異性について論じられている。

最後に結論の項では、これらの総括が述べられている。

論文審査の結果の要旨

ヘム蛋白質をはじめとする金属酵素に関する研究は、それら酵素の基質特異性、高能率で反応を触媒することなどから、多面的な応用との関連で注目を集めている。本論文では、核磁気共鳴(NMR)、光電子分光、酸化還元電位などの測定手段を用い、ポルフィリン鉄錯体を主とした、若干の有機金属錯体の構造と電子状態を、特に配位子—金属結合の性質に注目して研究したもので、3篇12章よりなっている。その主な成果は次のとおりである。

- (1) ヒスチジンなどのアミノ酸と常磁性金属イオンとの水溶液中における相互作用を、 ^{13}C NMRによるコンタクトシフトおよび緩和現象の測定から検討し、各種アミノ酸と金属イオン結合に特徴的なスピン伝達機構、相関時間(化学交換速度)の存在、およびその溶液中の錯体構造のpH依存性を明らかにした。
- (2) ヘム蛋白質の構造と機能との関連において、ポルフィリン鉄—軸配位子結合に着目し、主として ^1H NMRによる常磁性シフトの解析から、鉄—配位子間の電荷移動型ならびに、鉄のd軌道に属する電子間の交換相互作用に基いて、配位子の窒素原子に負のスピン密度が現われることを明らかにした。
- (3) 高スピン鉄3価6配位ポルフィリン錯体生成の方法をみいだし、種々の軸配位子を変えて、この混合

配位子錯体の安定性と構造との関連について検討し、その要因となる3つの因子として、(i)軸配位子の塩基性、(ii)配位子置換基の立体因子、(iii)軸配位子近傍に存在する負イオンによる鉄の正電荷の安定化があげられることを結論した。

(4) コバルト、ニッケル、マンガンなどの各種2価金属アセチルアセトナト錯体の真空紫外光電子スペクトルをはじめて測定し、これより錯体の平面性—非平面性が論じられることを指摘した。

(5) 種々の金属を有するポルフィリン錯体の真空紫外光電子スペクトルを測定し、中心金属によって著しく異なる特長的なスペクトルが得られることを見い出した。

(6) 種々の軸配位子、側鎖置換基を有するポルフィリン鉄錯体（低スピン6配位鉄3価状態）の鉄の酸化還元電位を系統的に測定し、鉄の酸化還元電位の高低を定める因子は、高スピン6配位鉄3価ポルフィリン錯体の安定性を決定する因子と同一であることを見い出した。さらにヘム蛋白質の構造と機能、とくに電子伝達機能の要因となるものとして、外部配位子とヘム近傍アミノ酸残基との相互作用を指摘した。

以上要するに本論文は、ポルフィリン錯体を主とする有機金属錯体について、NMRによる溶液中の構造決定、ならびにそれをプローブとするヘム蛋白質モデルの生成を行い、光電子分光法を用いてそれらの電子構造を決定し、これらに基いて酸化還元電位と構造との関連を明らかにした。これらは有機金属錯体の構造と機能の関連の考察にいくつかの有用な知見を加えたもので、学術上はもとより、工業上にも寄与するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。