

氏名(本籍)	とも ひろ たけ のり 友 廣 岳 則 (福 井 県)		
学位の種類	博 士 (理 学)		
学位記番号	博 乙 第 734 号		
学位授与年月日	平成 4 年 1 月 31 日		
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 2 項該当		
審査研究科	化 学 研 究 科		
学位論文題目	Synthesis and Characterization of Novel Iron-Sulfur Protein Analogues with a Hydrophobic Macrocyclic and CO ₂ Fixation Reactions Using Fe ₃ S ₄ Clusters as Electron Carriers (大環状型鉄—硫黄クラスターの合成と性質, および炭酸ガス固定化反応)		
主 査	筑波大学教授	工学博士	古 川 尚 道
副 査	筑波大学教授	理学博士	安 藤 亘
副 査	筑波大学教授	理学博士	日 高 人 才
副 査	筑波大学教授	工学博士	細 見 彰

論 文 の 要 旨

本論文は鉄—硫黄タンパクの活性中心の一つであるフェレドキシンのモデル化と重要な化学的性質の酸化・還元反応に及ぼす鉄—硫黄クラスターの周囲の環境因子の研究を行うために、各種の新規な疎水性環境を有する環状化合物に被われたクラスターを合成し、その安定性に及ぼす疎水環境の効果、固定化の効果进行研究し、環状の疎水基が酸化・還元反応に大きな影響を及ぼすことを述べたものである。またこれらのモデル化された鉄—硫黄クラスターを用いたCO₂の固定化と電子移動による蟻酸生成反応についての研究を全4章にまとめたものである。

第1章では、各種のチオール基を有する含窒素大環状化合物の設計、合成を行っている。フェレドキシンの鉄—硫黄クラスターの生体モデルの合成ではテトラアザ環を有し、内径が10Å以上のポリアザ基を組み込んだ大環状化合物が最適であるとはCPKモデルを用いた理論的考察より明らかにされている。著者は高度希釈法を用いずにメチレン鎖を有するモノブromアルコールとエチレンジアミン類を出発原料とした段階的合成法を開発した。この方法では上記2化合物を環化させるのに、セシウムイオンを用いると収率が向上し、7ステップの反応で全収率が30~50%となる驚異的な合成法を確立している。これにチオール基を有する酸クロリドを反応させ、環としてメチレン鎖、シクロファン型、クラウンエーテル型の3種でメチレン鎖が28, 32, 36, 40, 44員環を持つ4ケのチオール基を有する大環状化合物の合成が述べられている。

第2, 3章では、上記で合成した大環状化合物と別途合成した鉄—硫黄クラスターのチオール交

換反応を用い、クラスターを固定化した後、ゲルクロマト法でこれらの立方体（キューバン型）の鉄—硫黄クラスターを精製した。この化合物の構造は、UVスペクトル、NMR、元素分析等により明らかにされ、メスバウフースペクトルにより鉄の原子価状態が確認されている。このクラスターは酸素存在下では不安定であるが、非環境化合物と比べると2～4倍安定であることが明らかにされている。環サイズは36員環が最も安定である。酸化—還元電位の測定では、36員環やシクロファン型の疎水性環状化合物ではDMSO中で1—/2—, 2—/3—, 3—/4—の全てのレドックス波が認められ優れた可逆性を示し、高電位鉄—硫黄タンパクに匹敵することを明らかにしている。また、本研究で合成されたクラスターの酸化—還元電位は水を加えても殆どシフトが見られず、疎水性が強いいため配位子の溶媒和や水素結合などが遮へいされていることが示された。

第4章では、CO₂固定に対する鉄—硫黄クラスターの電子伝達能力と触媒作用が検討されている。CO₂雰囲気下で本研究で合成された鉄—硫黄クラスターを用いDMF中銀を電極に用い、-2.0V (vs. Ag/AgCl)で電解還元が行われ、電流効率最高40%で蟻酸を生成し、低分子のクラスターを用いた時に比べ収率が2倍になることを見いだしている。その他にケトンの一電子還元を伴うCO₂の挿入反応や、エタノールアミンとCO₂よりオキサゾリドン合成の触媒として本研究で合成したクラスターは有効であることが判った。

審 査 の 要 旨

鉄—硫黄クラスターを用いる酸化—還元系の研究は近年盛んに行われるようになってきているが、クラスターの安定性に問題があり、生体物質のモデル化としては良いものが見いだされていない。本研究の著者はこのクラスターを大環状化合物に閉じ込め、良い疎水場におけば安定なクラスターが得られることを予測し、各種の大環状化合物の新しい合成法を開発し、疎水場を持つ環境に鉄—硫黄クラスターを閉じ込め、従来のモデルよりはるかに安定なクラスターを得ている。この研究では有機合成の新技术を用いた合成技術の発展のみならず、生体物質であるフェレドキシンのモデル化に成功した点は高く評価される、またこれらの触媒を用いたCO₂の固定化はC₁化学へ寄与することが大きいばかりでなく、生体機能を扱う生物有機、無機化学にも寄与しており高く評価される。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。