



# アミド基を有するコバルトポルフィリンによる生体 様酸素分子活性化

著者	山西 克典
発行年	2014-12
出版者	静岡大学
URL	<a href="http://doi.org/10.14945/00008731">http://doi.org/10.14945/00008731</a>

(課程博士・様式9)

審 査 要 旨

専攻 光・ナノ物質機能 学籍番号 55244001 学生氏名 山西克典

論文題目 アミド基を有するコバルトポルフィリンによる生体様酸素分子活性化

本研究では、生体系で見られる酸素分子の活性化をモデル錯体による再現と、その反応メカニズムの解明が行われている。対象とされている反応は、ヘムオキシゲナーゼやシトクロム P-450 (CYP) の活性中心に存在する鉄ポルフィリン錯体上での酸素分子の活性化である。これらの酵素による酸素分子の活性化には“プッシュプル効果”と呼ばれる、第五配位座からの軸配位子からの電子供与効果と、鉄イオンに結合した酸素分子と相互作用する極性アミノ酸残基による共同効果が大きく寄与していると考えられてきたが、そのメカニズムに基づいて酸素分子を活性化したモデル反応は未だ皆無であった。

本研究では、その酵素の活性中心における酸素分子の配位環境を模倣するため、アミド基を導入したポルフィリン (amtp) を合成し、そのコバルトポルフィリン錯体の酸素分子に対する活性化反応が検討されている。空気に対して不活性な化合物が第五配位座における軸配位子の配位により、酸素分子の活性化を誘起して、ポルフィリン環の炭素—炭素結合を開裂しており、とくにその反応にはアミド基が必要であることから、“プッシュプル効果”を再現した酸素分子の活性化が再現されている。

酸素分子が活性化されて、酸化反応に寄与していることの直接的な証明として、 $^{18}\text{O}_2$  ガスを用いた実験で、生成物に酸素分子由来の酸素が導入されること、また  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  を共存させることで、水に由来する酸素は生成物に導入されないことも明らかにしている。また、酸素分子が活性化される過程が ESR を用いて追跡され、酸素分子とコバルトの結合が確認され、また軸配位子の塩基性強度を系統的に変化させることで、プッシュプル効果が酸素分子の活性化に与える効果を明らかにしている。一連の研究から、コバルトポルフィリンの二量化を経たプロセスが推定され、その推定メカニズムを裏付けるための、Co(III)-ポルフォジメテン型錯体の単離とその生成メカニズムに基づいた反応機構が提案されており、過去に無い新しい知見と発見を多く含んだ研究である。

論文発表会においては、研究背景、研究目的、並びに関連した研究、並びに本研究で用いた配位子の設計指針が紹介された後、個々の研究成果の詳細な内容と説明がパワーポイントを用いて説明された。実験結果は生データや模式図を用いて分かり易く説明された。25分に渡り質疑応答が行われたが、個々の質問に対する回答も明快で、議論の内容も非常にレベルの高いものであった。これらの研究成果、および発表内容は博士(理学)の学位を授与するに値するものと認められる。