

鉄ポルフィリン-酸素モデル錯体の高精度計算と P450 の反応機構の理論的解明への適用

(阪大院理¹・理研²) ○大塚 瑞生¹・川上 貴資^{2,1}・土川 真理恵¹・山中 秀介¹・奥村 光隆¹・山口 兆^{2,1}

Theoretical studies on electronic properties in iron-oxo porphyrin model complex and reaction process in P450 (¹Graduate School of Science, Osaka University, ²Center for Computational Science, RIKEN) ○Mizuki Otsuka,¹ Takashi Kawakami,^{2,1} Marie Tsuchikawa,¹ Shusuke Yamanaka,¹ Mitsutaka Okumura,¹ Kizashi Yamaguchi^{2,1}

Iron-oxo porphyrin model complex is the main target to study the nature of hemoglobin, cytochrome and P450 etc. Thus, theoretical studies on electronic properties in the series of this complex have to be carried out by using accurate theoretical methods. High-valent iron ions are strong and important oxidants and contribute to oxygen-transfer in catalytic process. The active intermediate is widely known as radical cation species (Cpd I), where Fe(IV) ion is stabilized by oxygen and porphyrin ligand. Since higher oxidation state Fe(V) is also feasible with stronger ligands, electron-transfer from Fe ion to porphyrin is interesting to study the catalytic ability of Cpd I. In this study, we start to investigate relative stabilities among all possible electronic configuration by UB3LYP methods under broken-symmetry (BS) approach. Post-HF methods are also employed in order to reveal more accurate electronic properties.

Keywords : iron-oxo porphyrin complex; P450; hybrid-DFT method; broken-symmetry approach

シトクロム P450 は、自然界で最も汎用性の高い酵素の 1 つであり、特定の酸化還元酵素ファミリーに属する酵素の総称である。この酵素は、様々な有機化合物を酸化する反応により、ホルモンの生合成や解毒、薬物代謝を行うことが知られている。P450 の化学反応性は非常に多様であるが、最も一般的にはアルカン分子の水酸化を行う。この触媒に関係する活性中心は鉄ポルフィリン-酸素モデル錯体と呼ばれる活性中間体であり、鉄イオンが IV 価から III 価に変化する。この活性中間体は、ラジカルカチオン種 Cpd I : [(Fe(IV)=O)(Por⁺)]⁺Cl⁻ である¹⁾。本研究では軸配位子に Cl⁻ が配位した錯体において、Broken-Symmetry(BS)アプローチにて UB3LYP 計算、及び post-HF 計算により解析を行った。

鉄イオンの *d* 電子やポルフィリンのラジカル電子は磁気スピンを持つため、それらの局所スピンによるスピン多重度も考慮すると、例えば ²[³(Fe(IV)=O)²(Por⁺)]⁺Cl⁻ (左肩の数値はスピン多重度)と表現できる。これらを、ポルフィリンの占有軌道の対称性(a_{1u}, a_{2u})に関連付けて、²A₁, ²A₂と表現する。加えて、より高い多重度となる ⁴A₁, ⁴A₂も相対安定性の議論を実行するために採用した。同様に、鉄イオンからポルフィリンに分子内電子移動して鉄イオンがより高原子価となった ²E : ²[²(Fe(V)=O)¹(Por)]⁺Cl⁻も考慮した。これら全ての電子状態 ²A₁, ²A₂, ⁴A₁, ⁴A₂, ²E, ...の解を作成し解析した。

1) DFT and ab initio study of iron-oxo porphyrins: May they have a low-lying iron(V)-oxo electromer? M. Radon, E. Broclawik, K. Pierloot, *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 898.