

ミオグロビン活性中心において環状 π 共役系を変化させた場合の酸素親和性の違いに関する理論研究

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 RCSEC⁴・阪大 ICS-OTRI⁵・阪大 OTRI-Spin⁶)

○原田茉依¹・多田幸平²・岸亮平^{2,3,4,5}・北河康隆^{2,3,4,5,6}

Theoretical study on difference in oxygen affinity when the cyclic π -conjugated systems are replaced in myoglobin (¹Faculty of Engineering Science, Osaka University, ²Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ³QIQB, Osaka University, ⁴RCSEC, Osaka University, ⁵ICS-OTRI, Osaka University, ⁶OTRI-Spin, Osaka University) ○Mai Harada¹, Kohei Tada², Ryohei Kishi^{2,3,4,5}, Yasutaka Kitagawa^{2,3,4,5,6}

In recent years, ‘artificial metalloenzymes’, which artificially combine proteins with synthesized metal complexes as cofactors, have attracted attention as an attempt to extend the functionality of metalloenzymes to non-natural chemical reactions. Myoglobin, an enzyme present in vivo, has a high oxygen affinity and stores molecular oxygen bound to an iron porphyrin complex i.e. heme, in its active center. Therefore, it is important to control Fe-O₂ bonding, which dominates the oxygen affinity, for the reconstitution of myoglobin. The DFT calculation has revealed some orbitals that energetically close to the frontier orbitals (HOMO, LUMO), are delocalized in the porphyrin-ring in addition to Fe and O₂. In this study, therefore, we discuss the difference in oxygen affinity of the myoglobin active site when porphyrin is replaced with other cyclic π -conjugated systems by theoretical calculation.

Keywords : artificial metalloenzymes; myoglobin; cyclic π -conjugated systems; quantum chemical calculation; transition metals

近年、金属酵素の機能性を非天然の化学反応にまで拡張する試みとして、人工的に合成した金属錯体を補因子としてタンパク質と組み合わせた「人工金属酵素」が注目を集めている。生体内に存在する酵素であるミオグロビンは高い酸素親和性を持ち、活性中心にあるヘムと呼ばれる鉄ポルフィリン錯体に酸素分子が結合することで酸素貯蔵を行っている。

したがって、ミオグロビンの再構成には酸素親和性に影響を及ぼす Fe-O₂ 結合の制御を行うことが重要である。Fig. 1 のようなモデルで DFT 計算を行ったところ、Fe と O₂ に加えて、ポルフィリン骨格にも分布をもった軌道が、フロンティア軌道 (HOMO, LUMO) 近傍の軌道に見られる。そこで、本研究では、ミオグロビン活性中心においてポルフィリンを他の環状 π 共役系へと変化させた場合の酸素親和性の違いを、理論計算により議論した。

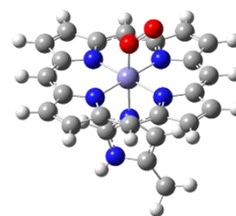


Fig.1 オキシミオグロビンのモデル構造