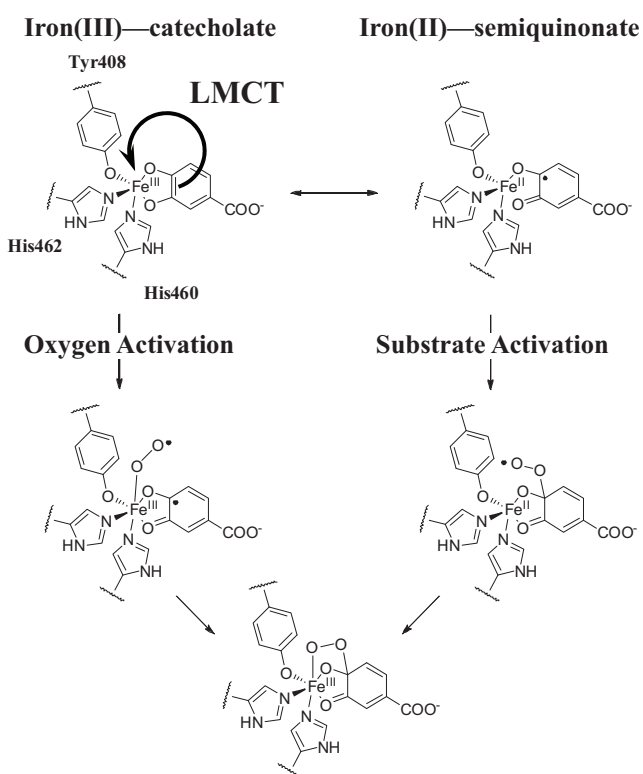


(京大院工、京大福井セ) ○中谷 直輝、中尾 嘉秀、佐藤 啓文、榎、茂好

【緒】 土壌バクテリアなどに存在するカテコールジオキシゲナーゼは酸素分子を活性化し、カテコールおよびその誘導体の芳香環を切断する反応を触媒する。酸素分子の基底状態は三重項であり、カテコールを含む多くの有機化合物に対して不活性であるため、カテコールジオキシゲナーゼは反応を進行させるために酸素分子を活性化する必要がある。酸素分子の活性化にカテコールジオキシゲナーゼの活性中心の非ヘム鉄(III)錯体が重要な役割を果たしていると考えられる。これまでの実験研究から、この酸素活性化過程に関して「酸素活性化機構」および「基質活性化機構」と呼ばれる2つのメカニズムが提案されているが、明確な結論は得られていない(Scheme 1)。

Scheme 1



一方で、非ヘム鉄(III)錯体特有の複雑な電子状態に由来して波動関数に強い多配置性が現れることから電子状態計算が難しく、理論研究はほとんど行われていない。本研究では波動関数の多配置性をあらわに考慮することができる CASSCF/CASPT2 法による高精度量子化学計算によって、この酸素活性化過程の全容の解明を試みた。

【方法】 本研究ではまず、酵素として protocatechuate 3,4-dioxygenase (PCD) および機能モデル錯体として $[\text{Fe}(\text{TPA})(\text{CAT})]^+$ (TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine, CAT = catecholate) をとりあげ、その UV/Vis スペクトルの理論計算から鉄(III)—カテコール錯体の基底・励起状態の電子状態を CASSCF/CASPT2 法により詳細に解明した。次に、酸素取り込み過程のポテンシャルエネルギー曲線を CASSCF/CASPT2 法で求め、酸素活性化過程の詳細を解明した。

【結果と考察】 MS-CASPT2 法による鉄(III)—カテコール錯体の励起エネルギーの計算値は実験値とよく一致した(Table 1)。したがって、MS-CASPT2 法は鉄(III)—カテコール錯体の基底・励起状態の電子状態に信頼できる結果を与えると結論できる。基底状態の鉄(III)—カテコール電子配置の

重み w が大きくなると、励起エネルギーも大きくなり、これらの中には明確な相関があることが示された。したがって、低エネルギー側に LMCT 吸収を持つ錯体ほど鉄(III)—カテコール電子配置の寄与は減少し、鉄(II)—セミキノンラジカル電子配置の寄与が増加していると言える。これは、LMCT 状態が共鳴構造として基底状態に寄与するというこれまでの実験分野の提案を理論的にサポートする結果である。

Table 1. The excitation energies of iron(III)—CAT complexes calculated by MS-CASPT2 and the weight of iron(III)—CAT configuration in MS-CASPT2 wavefunction.

Cplx.	MS-CASPT2			Exptl.
	ΔE / eV	(f)	w^a	ΔE / eV
[Fe(TPA)(CAT)] ⁺	1.45	(0.17)	0.74	1.53
[Fe(TPA)(DMC ^b)] ⁺	1.25	(0.19)	0.68	1.39
[Fe(TPA)(4CC ^b)] ⁺	1.54	(0.17)	0.76	1.58

^a Weight of iron(III)—CAT configuration

^b DMC = 3,5-dimethylcatecholate, 4CC = 4-chlorocatecholate

Scheme 2

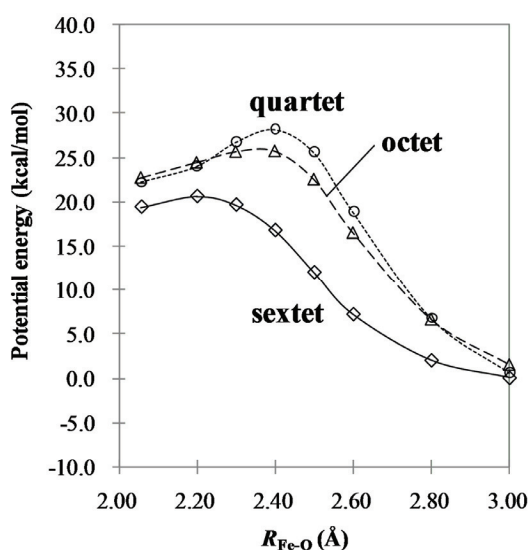
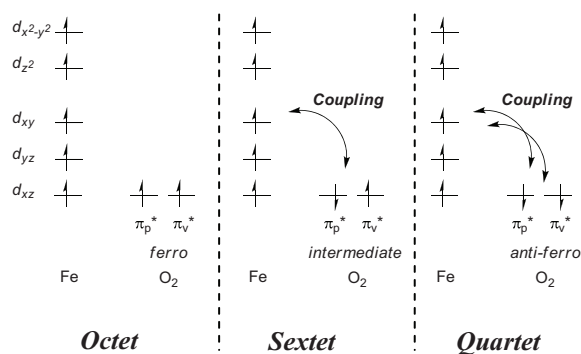


Figure 1. Potential energy curves of dioxygen binding process calculated by CASPT2 method

次に、酸素取り込み過程のポテンシャルエネルギー曲線(PEC)を CASPT2 法で計算し、酸素活性化過程の詳細を検討した。鉄(III)中心は高スピン状態にあるため、酸素分子との相互作用によって、八重項、六重項、および四重項状態を考慮する必要がある(Scheme 2)。これら全てについて PEC を求め、Figure 1 に示した。

酸素活性化機構に関する PEC は活性障壁を過大評価する傾向があったが、六重項状態が基底状態と計算され、この結果は実験結果と定性的に一致した(Figure 1)。

酸素分子が鉄(III)中心と結合すると、カテコールからの直接的な電荷移動によってスーパーオキシド種が生成する。カテコールの π 軌道の準位が高くなると、LMCT 吸収が低エネルギー側へシフトすると共に、酸素への電荷移動が容易になると考えられる。このことは、LMCT 吸収と酸素分子への反応活性が相関するという実験結果を定性的に説明している。

以上の結果は、酸素活性化機構を支持する。