4Pa142

マンガンポルフィリンと酸素の相互作用における理論的研究

（阪大院理）　○ 小泉健一・庄司光男・西山祐輔
丸野祐介・北河康隆・山口兆

［序］

生体酵素は特定の化学反応を活性化することで必要な反応を取り出し、化学反応の連鎖がうまく働くように機能的に作用している。このような酵素の性質はほとんどの生化学反応において深く関与している。酵素反応の理論的研究の第一段階として我々は遷移金属と酵素の関係に注目した。遷移金属イオンは様々な酵素の活性中心として用いられている。最も知られている系としては、ヘモグロビンでの鉄の役割である。鉄は酸素と結合することで、酸素運搬の役割を担っている。本研究では、このアナロジーとしてマンガンポルフィリンと酸素の反応を調べてみることにした。マンガンは多様な酸化数がとりえるが、今回の研究においては二価のマンガンを用いた。

［方法］

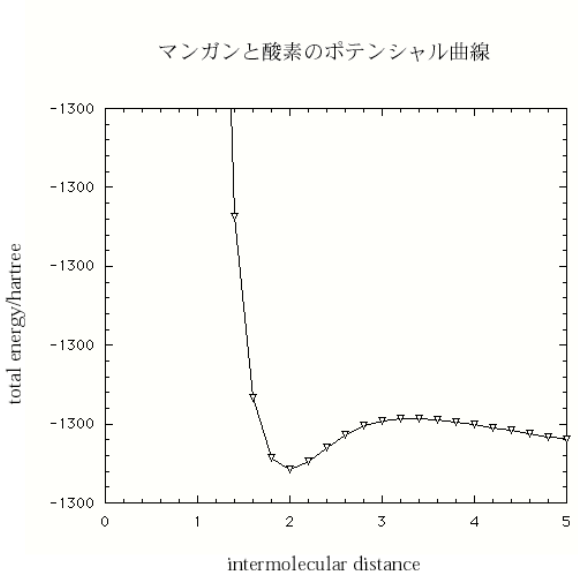
本研究ではまずポルフィリン環を四つのアンモニアでモデル化した。この時、環内でマンガンがとれる最安定状態を調べた。具体的には、マンガンの二重項状態と六重項状態について、環の中心からの距離をパラメータとして変化させたときのトータルエネルギーの変化を調べることで、マンガンの最安定位置及び最安定スピン状態を決定し、その電子状態を考察した。さらに、この最安定状態のマンガンに対して結合角 180 度及び 90 度で酸素分子を近づけ、そのポテンシャル曲線から、酸素とマンガンの結合を調べた。同様の研究をフルモデルのポルフィリン環にも行った。ポルフィリン環は平面型と歪み型の二種類を使っている。これは生体内のヘモグロビンが酸素と結合するとき、環が歪むことを反映しておりこの構造変化が、活性中心の金属と酸素の相互作用に影響をもたらすだろうという予測によるものである。また、フルモデルでは二重項、六重項両方に対してポテンシャル曲線からの考察を行った。これらの酸素との結合状態の比較として、リガンドのない裸の状態でのマンガン-酸素とのポテンシャルも計算し、これと比較することで、マンガン-酸素の結合においてポルフィリン環の及ぼす影響を考察した。

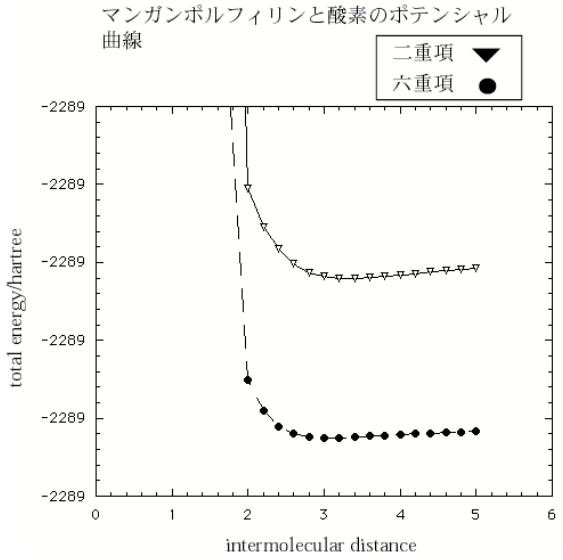
手法はDFT（UB3LYP）を用いた。マンガンの基底関数としてはFujinagaのMIDI+P

を用い、酸素とポルフィリンの基底関数として 6-31G*を用いて Gaussian98 による計算を行った。

[結果及び考察]

マンガン-酸素のポテンシャル曲線とマンガンポルフィリン-酸素のポテンシャル曲線（両方とも結合角は 180 度）を以下に示す。一連の研究によりモデル錯体、フル





モデル錯体両方において配位子は酸素との結合を弱くするすることがわかった。さらにフルモデル錯体はモデル錯体よりも酸素との結合が弱いということがわかった。分子軌道を考察することにより、フルモデル錯体ではモデル錯体よりもマンガンと環との明らかな MO の重なりがないことから、当初フルモデル錯体はモデル錯体よりも比較的ゆるくマンガンを保持しており、このため環の影響が小さくなると予想していたが、逆にポルフィリン環が強く酸素を遠ざける原因となることがわかった。また、スピン状態については六重項が一貫して二重項より安定であることもわかった。今回の研究では環の歪みの効果と結合角の違いは明らかに表れることはなかった。さらなる詳細に付いては当日報告する予定である。

[参考文献]

1．小泉、庄司、西山、丸野、北河、山口、分子構造討論会 2002、4p054