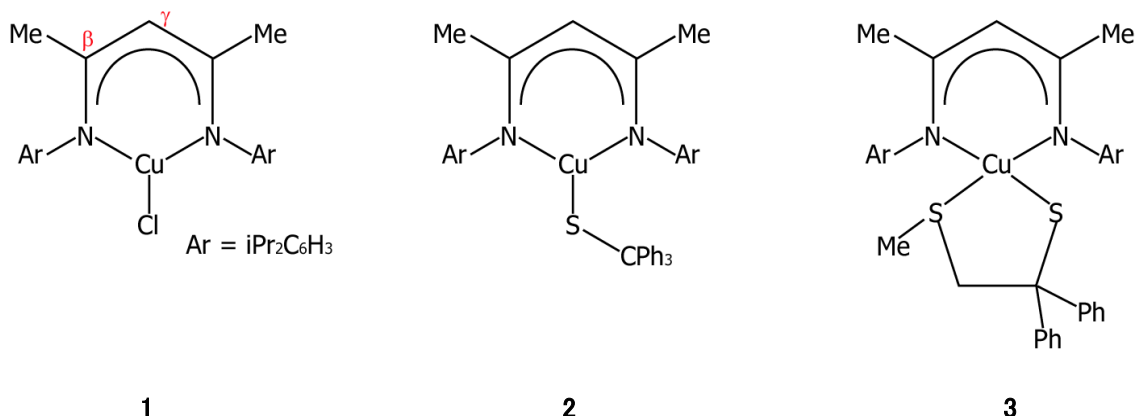


固体高分解能 NMR による電子伝達タンパク質 モデル Cu(II)錯体の SOMO の決定

(北大院理) ○大桃貴之, 丸田悟朗, 武田 定

【序】近年、電子伝達タンパク質の物性が注目され精力的に研究されているが、中でも、600nm 付近に吸収帯をもち、 $3000\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ 以上の吸光係数をもつブルー銅タンパク質(Blue copper protein)が注目されている。このブルー銅タンパク質の例として、光合成に関与しているプラストシアニン、バクテリアの呼吸に関与しているアズリンなどがあり、これらの機能を明らかにするためには電子のやり取りが行われる SOMO(半占軌道)の解析が必要不可欠であると考えられている。本研究では、そのブルー銅タンパク質であるアズリンのモデル錯体(1-3)に関して、固体高分解能 NMR 測定と量子化学計算の二つのアプローチを行うことで、各原子の超微細結合定数、さらには、そのモデル錯体の SOMO を原子レベルで決定することを目的とした。各モデル錯体の Cu(II)イオンまわりは、**1** が N 二原子と Cl 原子の 3 配位、**2** が N 二原子と S 原子の 3 配位、そして **3** が N 二原子と S 二原子の 4 配位である。



【実験】錯体合成に関しては既に報告されている^{1,2}。現在、**1** を得ており、**2, 3** に関しては合成中である。マジック角回転法による固体高分解能 NMR 測定は、Bruker DSX300 を用いて行った。測定には、セラミック製の円筒形ローター(外径; 2.5, 4mm)を用いた。また、**1-3** に対して密度汎関数(DFT)法(UB3LYP)を用いて計算を行った。基底関数には、LanL2DZ を用いた。

【結果と考察】**1** の ^1H , ^{13}C -固体高分解能 NMR 測定を行った。その NMR スペクトルを Fig. 1 に示す。Fig. 1(a) は、320K におけるマジック角回転数を 25kHz として測定した ^1H -NMR スペクトルであり、Fig. 1(b) は、298K における回転数を 9kHz として測定した ^{13}C -NMR スペクトルである。Fig. 1(a) に示すように ^1H -MAS NMR 測定では、三本のピーク ABC を検出した。DFT 法による計算結果から求めた超微細結合定数より、**1** の各水素原子の NMR シフトを見積もったところ、A はイソプロピル基由来のピーク、B はベンゼン環のプロトン由来のピーク、そして C がメチル基由来のピークと考えられる。また、Fig. 1(b) に示すように ^{13}C -NMR 測定でも、I, II, III 三本のピークが検出された。こちらも同様に DFT 法による計算結果から求めた超微細結合定数より NMR シフトを見積もったところ、I はイソ

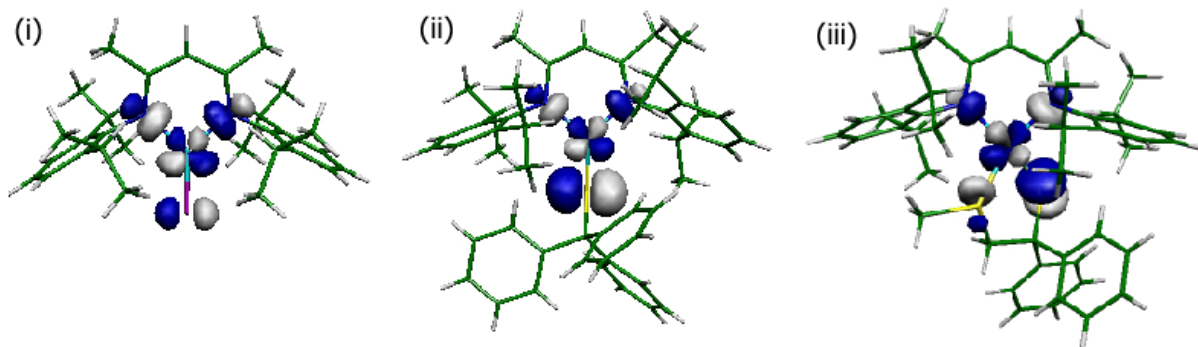


Fig. 2 UB3LYP による SOMO(cutoff = 0.05)。 (i), (ii), (iii)は順に **1**, **2**, **3** の SOMO

プロピル基のメチル基由来のピーク、II は γ -C 由来のピーク、そして III が β -C 由来のピークと考えられる。

Fig. 2 には、DFT 法による計算結果から得られた SOMO(cutoff = 0.05)を、**1-3** それぞれについて示した。計算結果から、**1-3** それぞれに共通して Cu (II) イオンの電子スピンの配位子全体に大きく非局在化している様子が見てとれる。これは、ブルー銅タンパク質で SOMO の非局在化の度合いが強いという性質と似ていると捉えることもできる。さらに、Fig. 2(i)と Fig. 2(ii), (iii)との比較から、配位原子としては塩素原子よりも硫黄原子のほうが Cu(II)イオンからの電子スピンの染み出しがより大きいことが理解できる。また、Fig. 2(iii)より、配位原子である二つの硫黄原子については、電子スピンの片方の硫黄原子に大きく偏って分布している。

今後は、**1** の β -CMe と γ -CH のプロトンを重水素で置換した錯体を合成し、 ^{13}C -NMR スペクトルの S/N を向上させて、190K-350K の範囲で NMR 測定を行うことで、シフトの温度依存性を測定し、各原子上の超微細結合定数と SOMO の形状を決定する。加えて、その実験結果と DFT 法による計算結果との直接的な比較を行うことで、より詳細な解析を行う。**2, 3** についても同様の議論を行っていきたい。

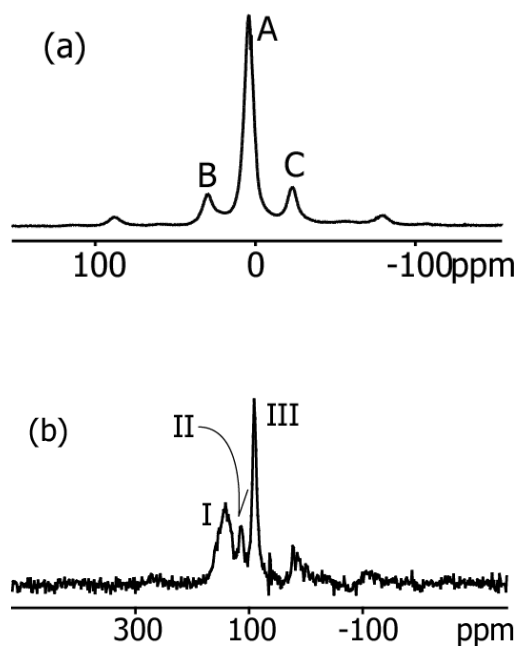


Fig. 1 **1** の NMR スペクトル

(a) ^1H -NMR スペクトル

(b) ^{13}C -NMR スペクトル

(1) Holland, P. L.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7270.

(2) Holland, P. L.; Tolman, W. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6331.