

4E06 スーパーオキシ鉄ポルフィリン錯体の電子状態と結合状態
 (阪大院理) ○山口兆、庄司光男、小泉健一、北河康隆、
 川上貴資、山中秀介、奥村光隆

【序】 P450 は不活性なアルカンを特異的に水酸化する酵素である。この反応は生体内において非極性のステロイド、薬物、汚染物をヒドロキシル化することによって可溶化させ、細胞から取り除く作用を持つため非常に重要である。この反応において分子状酸素が酸化剤であり、我々は $\text{Fe}=\text{O}$ と O_2 との類似より、図 1 の 3 つの機構を提案している[1-3]。一方、S.Shaik, 吉澤らはラジカル中間体を經由するリバウンド機構を提案している[4,5]。これらの研究ではスピン対称性の破れた(Broken Symmetry, BS)解を使用しているが、その詳細な解析は行われていない。

本研究では P450 の活性サイトの各電子状態を明らかにするため、スーパーオキシ及びオキシ鉄ポルフィリン錯体の種々のスピン状態と電子構造について解析を行った。特に低スピン BS 解の自然軌道解析を行い、有効結合次数(b)、ジラジカル性(y)、不對電子密度(Q)等を求め、鉄酸素間化学結合様式について考察した。

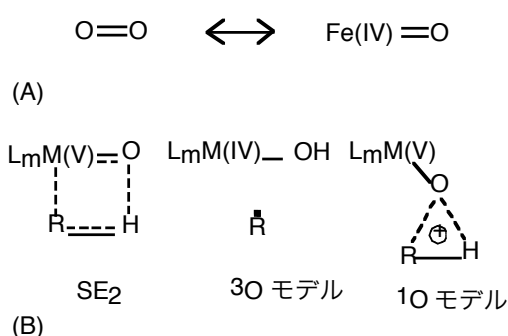


図 1.(A) $\text{Fe(IV)}=\text{O}$ は酸素分子と等電子状態.(B)ヒドロキシル化反応における 3 つの反応機構(文献 1 および 2)

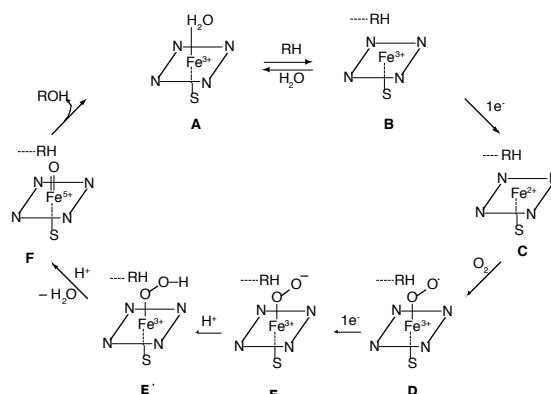


図 2. P450 反応サイクルにおける中間体 (A-F)。RH は基質。(文献 3)

【方法】

Gaussian 98 を使い、A-F の状態について Broken-Symmetry (BS)密度汎関数(DFT)法で構造最適化した。汎関数は B3LYP を使い、基底関数は ECP である CEP-31G を用いた。軸配位子は CH_3S -でモデル化した。低スピン(LS)BS DFT 解の縮約密度行列を対角化することにより自然軌道と占有数(n_i)を求めた。さらに n_i を用いて化学結合指数(b, y, Q など)を計算した。また自然軌道を可視化することにより鉄オキシ部分とポルフィリン間の軌道相互作用を明らかにした。

【結果】

A-C までの結果を Table.1 にまとめた。A では配位水の存在により Fe(III) low spin (LS) 配置(π ホール)が最安定であり、Fe 原子はポルフィリン環平面上に存在する。B では水の不存在のため high spin 配置($S=5/2$)が最安定になる。この場合、Fe 原子は環からずれた位置に存在する。1 電子還元され配位水が存在しなくなると(C) Fe(II) は高スピン(HS) $S=4/2$ の状態が最安定であり、低スピン(LS) $S=2/2$ の状態は $9.04 \text{ kcalmol}^{-1}$ だけエネルギー的に高い。A, C, の状態には種々の電子配置があるが、そのエネルギー差も比較的小さい事が分かった。D-F では様々の解が存在するので詳細な解析を実行した。特に、LS 及び HS の相対安定性は配位環境によって変化するため、PorFe=O の反応機構も図 1 に示したように、変化しうる可能性がある。そのため HS 状態(^3O モデル)だけでなく LS 状態(^1O モデル)における反応性も議論すべきと考えられる。

Table 1. P450 モデルにおける最適化構造と Mulliken population analysis の結果 ^a

State	Sz	Optimized bond length / Å			Mulliken charge (spin) population		
		Fe-S	Fe-O	ΔFe	Fe	S	O
A	1/2	2.28	2.10	-0.087	0.574 (1.024)	0.216 (0.060)	-0.710 (0.001)
B	5/2	2.35	—	-0.509	1.017 (4.100)	0.099 (0.471)	—
C	4/2	2.44	—	-0.505	0.825 (3.840)	-0.180 (0.236)	—
C	2/2	2.47	—	-0.285	0.605 (2.30)	-0.160 (0.329)	—

^aUB3LYP/CEP-31G

^b Fe 原子のポルフィリン環平面からの距離

【参考文献】

- [1] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, in: V. H. Smith Jr., H. F. Scheaffer III, K. Morokuma, (Eds.), Applied Quantum Chemistry, D. Reidel, Boston, 1986, p. 155.
- [2] K. Yamaguchi, Singlet Oxygen III (A.A. Frimer Ed. CRC press, 1985), p237.
- [3] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, Studies in Organic Chemistry (W. Ando and Y. Morooka, Eds, Elsevier)1988, 33, 263.
- [4] S. Shaik, D. Kumar, S. P. de Visser, A. Altun, W. Thiel, Chem. Rev. 2005, 2279.
- [5] K. Yoshizawa, T. Kamachi, Y. Shiota, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 9806.
- [6] B. Meunier, S. P. de Visser, S. Shaik, Chem. Rev. 2004, 104, 3947.