

金属錯体によって制御された剛直なヘムタンパク質多量体の構築

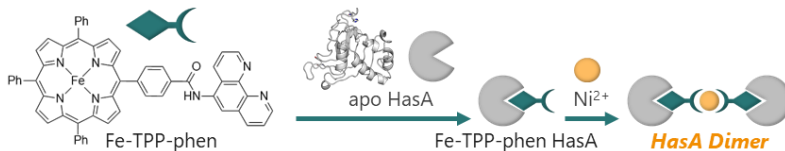
(名大院理¹・JST CREST²・理研 SPring-8³) ○稲葉大晃¹・四坂勇磨¹・上田我竜¹・鈴木和人¹・有安真也¹・愛場雄一郎¹・杉本宏^{2,3}・荘司長三^{1,2}

Construction of rigid heme protein multimers controlled by metal coordination (¹Graduate School of Science, Nagoya University, ²JST CREST, ³RIKEN SPring-8 Center) ○Hiroaki Inaba¹, Yuma Shisaka¹, Garyo Ueda¹, Kazuto Suzuki¹, Shinya Ariyasu¹, Yuichiro Aiba¹, Hiroshi Sugimoto^{2,3}, Shoji Osami^{1,2}

Supramolecular heme protein assemblies undergo great developments in recent years, but it is not so easy to control defined architectures because reported systems have flexible scaffolds. On the other hand, when using synthetic small molecules, self-assembled metal complexes such as MOF achieve control of highly defined architectures by metal coordination. Based on this knowledge, we have attempted to construct rigid heme protein multimers controlled by metal coordination for units of rigid supramolecular heme protein assemblies. Thus, we focused on heme acquisition system protein A (HasA) which can capture various metalloporphyrin derivatives other than heme. We synthesized an iron(III) tetraphenylporphyrin (Fe-TPP) derivative linked with phenanthroline (phen) and incorporated it into HasA. By addition of Ni²⁺ to solution of Fe-TPP-phen HasA monomer, HasA dimer was obtained. Currently, we are investigating this dimer for the detail and other metal ions are also under consideration.

Keywords : Heme Protein; Porphyrin Complexes; Supramolecular Chemistry; Bioinorganic Chemistry

近年、非共有結合的にヘムタンパク質を集合させた、複雑な構造を有するヘムタンパク質超分子が発展してきている。しかし、その多くは柔軟な骨格を用いているため、その高次構造の制御は困難と推測される。一方で合成小分子では、金属配位を利用した MOF などの超分子金属錯体において、多様な高次構造の制御と機能発現を達成しており、剛直な高次構造の構築に金属配位が有効だと考えられる。そこで本研究では、剛直なヘムタンパク質超分子の骨格となり得る、金属錯体によって制御された剛直なヘムタンパク質多量体の構築を目指した。ヘムタンパク質として、ヘムと大きく構造の異なるポルフィリン錯体と複合化可能なヘム獲得タンパク質 (HasA)¹⁾に着目し、配位子を有する剛直なポルフィリン錯体との複合化により、下図のような金属配位による剛直な HasA 多量体の形成が可能だと推測した。まず、鉄テトラフェニルポルフィリン (Fe-TPP) とフェナントロリン (phen) をアミド結合で連結した Fe-TPP-phen を合成し、HasA との複合化を確認した。次に、得られた複合体に Ni²⁺を添加したところ、GPC の結果から二量体の形成が示唆された。現在は、得られた二量体の同定と溶液中での動的特性の調査を行っており、その他の金属についての検討も行っている。



1) H. Uehara, *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, 56, 15279.