

Ni^{II}-フェノラート錯体及び Ni^{II}-フェノール錯体の酸素分子による酸化反応とプロトンの効果

(茨城大院理工¹)・○鈴木 崇¹・島崎 優¹

Oxidation of Ni^{II}-phenolate and Ni^{II}-phenol complexes with O₂: Effects of proton for oxidation
(¹Graduate School of Science and Engineering, Ibaraki University) ○Takashi Suzuki,¹ Yuichi Shimazaki¹

Copper amine oxidase (CAO) activates O₂ for conversion from a phenol moiety of the tyrosine residue in the active-site of the apo-protein to a 2,4,5-trihydroxyphenylalanine quinone (TPQ). In the formation process of the TPQ, a valence tautomer of the Cu^{II}-phenolate species, a Cu^I-phenoxyl radical, has been proposed to be formed.^[1] On the other hand, the TPQ biogenesis is also observed in apo-protein reconstituted with nickel ion. In this process, Ni^{II}-phenolate or Ni^{II}-phenol species has been proposed to activate O₂ to form Ni^{II}-phenoxyl radical intermediate without the redox of Ni^{II} ion. However, a detail formation mechanism of TPQ by Ni^{II} ion is still unclear. In this study, we have investigated the oxidation of the Ni^{II}-phenolate and/or Ni^{II}-phenol complex containing two different phenol moieties by O₂ and its detail reaction mechanisms.

Keywords : enzyme models, dioxygen activation, phenoxyl radical

CAO の触媒反応に必要な補酵素 TPQ は、CAO のアポ体に Cu^{II} イオンを導入することで生成し、この過程において、Cu^{II}-フェノラート種の原子価互変異性体である Cu(I)-フェノキシラジカル種が酸素分子を還元し、TPQ を生成することが知られている^[1]。

一方、TPQ の生成は CAO のアポ体に Ni^{II} イオンを導入した場合においても観測される^[2]。この過程において、Ni^{II}-フェノラート種(もしくは Ni^{II}-フェノール種)が酸素分子を活性化し、Ni^{II}-フェノキシラジカルを中間体として与える。この際、酸素分子の活性化には Ni^{II} イオンは直接関与しないと推測されているが、Ni^{II} 錯体と酸素分子との反応による TPQ の詳細な生成機構は未だ不明である。そこで本発表では、異なる二つのフェノラート部位を有する Ni^{II}-フェノラート錯体、Ni^{II}-フェノール錯体の酸素分子による酸化とその反応機構について報告する。

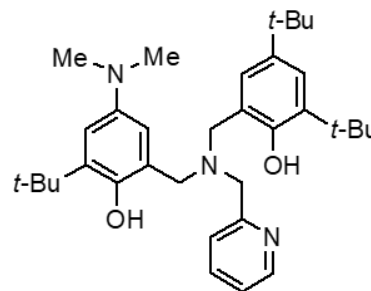


図 1:用いた配位子

[1] J. P. Klinman, *Chem. Rev.*, **1996**, 96, 2541-2561.

[2] K. J. Humphreys, L. M. Mirica, Y. Wang, J. P. Klinman, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131, 4657.