

酸素酸化触媒機能を有するグアニジノ基含有フラビン分子の合成

(徳島大理工¹・徳島大院理工²・徳島大教養³)○中川 実佳¹・南川 慶二^{1,2,3}・今田 泰
嗣^{1,2}・荒川 幸弘^{1,2}

Synthesis of Guanidine-Containing Flavins That Catalyze Aerobic Oxygenations

(^{1,2}Department of Applied Chemistry, ³Institute of Liberal Arts and Sciences, Tokushima University) Omika Nakagawa,¹ Keiji Minagawa,^{1,2,3} Yasushi Imada,^{1,2} Yukihiro Arakawa^{1,2}

We have so far introduced various artificial flavin molecules that catalyze flavoenzyme-like aerobic oxygenation reactions such as sulfoxidation and Baeyer-Villiger reaction. Herein, we present novel flavin molecules containing a guanidino group designed for such an aerobic oxidation catalysis.

Keywords : *Flavin; Guanidine; Aerobic Oxidation; Peptide*

哺乳類の肝臓に分布するフラビンモノオキシゲナーゼ (FMO) は、フラビン補酵素の持つイソアロキサジン環 (フラビン環, **Fl**, Figure 1) を活性中心として、酸素分子中の酸素原子を様々な基質へ移動させる反応 (酸素添加反応) を触媒

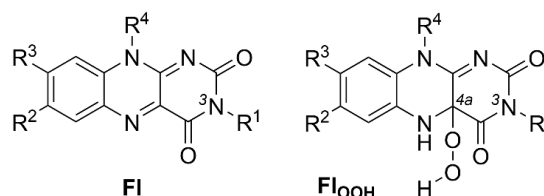


Figure 1. FI および FI_{OOH} の構造

している。FMO の優れた酸素添加機能は、活性種である 4a-ヒドロペルオキシフラビン (**Fl_{OOH}**, Figure 1) が周辺タンパク質との水素結合により適度な安定化を受けることに起因する。当研究室では、分子内水素結合による **Fl_{OOH}** の安定化を想定して設計したフラビン含有ペプチド (フラボペプチド) により、FMO の酸素添加触媒機能を非酵素環境において模倣することに初めて成功している¹⁾。

本研究では、従来型フラボペプチド¹⁾の構造を基に、**Fl**の *N*3 位にアルギニン残基を含むペプチド鎖を導入したフラボペプチド (3-FlC2-Pro-Arg-Ado-NH-PS, PS=ポリスチレン樹脂, Figure 2) を新たに設計し、そのトリフルオロ酢酸 (TFA) 塩が分子状酸素を末端酸化剤とする酸素酸化反応において FMO と類似した触媒機能を示すことを明らかにした。

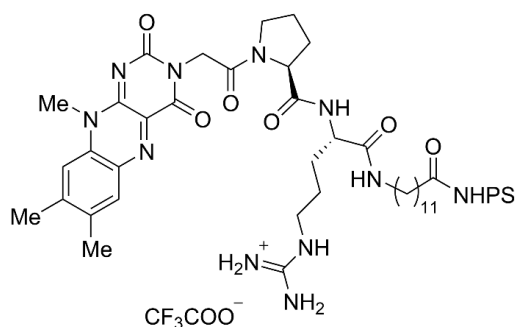


Figure 2. 3-FIC2-Pro-Arg(TFA)-Ado-NH-PS の構造

- 1) Arakawa, Y.; Yamanomoto, K.; Kita, H.; Minagawa, K.; Tanaka, M.; Haraguchi, N.; Itsuno, S.; Imada, Y. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 5468–5475.