

コバルトコリン錯体を活性中心に有する再構成ミオグロビンの構築とラジカル環化反応の検討

(阪大院工) ○小西 俊輔・加藤 俊介・林 高史

Preparation of Myoglobin Reconstituted with a Cobalt(II) Corrin Complex toward Radical Cyclization Reactions

(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Shunsuke Konishi, Shunsuke Kato, Takashi Hayashi

Artificial metalloenzyme is a new type of biocatalyst which has a synthetic metal cofactor within a protein scaffold to enable new-to-nature catalytic activity. Our group has previously reported a model of cobalamin-dependent enzyme, named rMb(Co^{II}(TDHC)), in which myoglobin (Mb) was reconstituted with a cobalt tetrahydrocorrin complex Co^{II}(TDHC) (Figure 1a).¹ rMb(Co^{II}(TDHC)) was found to react stoichiometrically with an alkyl halide to form a cobalt-alkyl complex. Based on this knowledge, we here investigated a photocatalytic radical cyclization reaction of alkyl halides using the rMb(Co^{II}(TDHC)) (Figure 1b). It was assumed that photoirradiation can induce homolytic cleavage of the cobalt–carbon bond, thereby providing a new radical cyclization activity for the reconstituted protein. In this presentation, we will report the construction of rMb(Co^{II}(TDHC)) and the investigation for the radical cyclization reaction under visible light irradiation.

Keywords : Artificial metalloenzyme, Cobalt, Corrin, Radical Cyclization

合成金属錯体をタンパク質の反応場へと導入した「人工金属酵素」は、天然に見られない触媒活性を示すという点で注目を集めている。当研究室では、以前に、コバルトテトラデヒドロコリン錯体 Co^{II}(TDHC) をミオグロビンへと再構成した人工金属酵素 rMb(Co^{II}(TDHC)) を報告した (Figure 1a) ¹。この rMb(Co^{II}(TDHC)) は、化学両論的にハロゲン化アルキルと反応し、コバルト–炭素結合を形成することが明らかとなった。本研究では、このコバルト–炭素結合を光化学的に均一開裂させることで、光触媒的なラジカル環化反応へと rMb(Co^{II}(TDHC)) を応用することを検討した (Figure 1b)。実際に、調製した rMb(Co^{II}(TDHC)) を可視光照射下で基質と反応させることで、室温でのラジカル環化反応の進行を達成したので報告する。

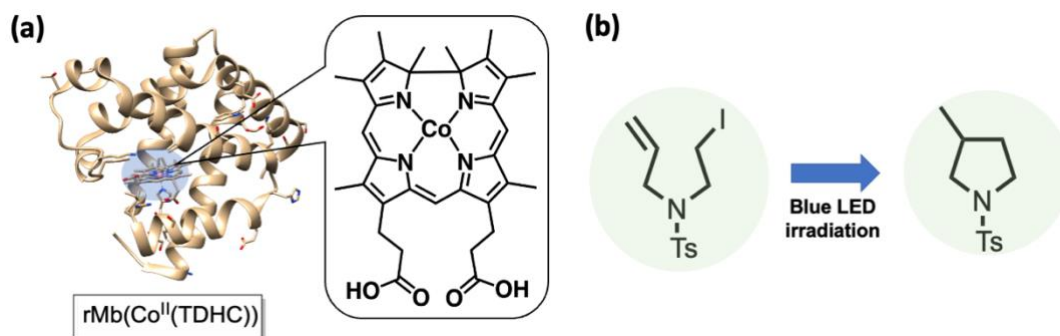


Figure 1. (a) Crystal structure of rMb(Co^{II}(TDHC)) (PDB: 3WFT). (b) Photocatalytic radical cyclization reaction catalyzed by rMb(Co^{II}(TDHC)).

1) Y. Morita *et al.* *Dalton Trans.* **2016**, 45, 3277–3284.