

人工フォトレドックス生体触媒を指向したタンパク質への Ru 錯体の修飾

(阪大院工) ○加納 龍成・大洞 光司・林 高史

Modification of a Protein with a Ru Complex toward an Artificial Photoredox Biocatalyst
(Graduate School of Engineering, Osaka University) ○Ryusei Kano, Koji Oohora, Takashi Hayashi

Recently, a reaction system combining a photoredox catalyst and a biocatalyst has been reported toward enantioselectively difficult reaction under mild conditions.¹ However, a simple enantioselective reaction by a photoredox catalyst incorporated into biomolecules has been still challenging. In this study, we attempt to construct an artificial photoredox biocatalyst for the photo-induced imine reduction to yield useful amines by conjugation of a Ru complex as a photoredox catalyst with a protein as a chiral scaffold. Streptavidin was employed as a protein matrix and a Ru-terpyridine-bipyridine complex was coordinated to the histidine residue of the protein (Fig. 1). The modified protein was characterized by UV-vis and mass spectra and the photo-induced imine reduction using this protein as a catalyst was evaluated.

Keywords : Photoreduction Reaction; Artificial Metalloenzyme; Photoredox Catalyst; Ruthenium Complex

温和な条件下で高難度反応を実現するフォトレドックス触媒と立体選択的な反応を可能にする生体触媒を組み合わせる高いエナンチオ選択性を達成する反応系が近年注目されている¹。しかし、その多くは複雑な系であり、フォトレドックス触媒反応の立体選択性を生体分子の反応場により直接的に制御する系は限られている。そこで我々は、不斉反応場を与えるタンパク質にフォトレドックス触媒を修飾した人工フォトレドックス生体触媒の開発を目指している。本研究では、光誘起イミン還元反応に活性を示す人工フォトレドックス生体触媒を指向し、ビオチン結合タンパク質であるストレプトアビジンのヒスチジン残基に空配座を有する Ru-terpyridine-bipyridine 錯体を配位結合により複合化を試みている (Fig. 1)。まず、Ru-terpyridine-bipyridine 錯体にイミダゾール分子が配位したモデル錯体を調製し、ジヒドロイソキノリン誘導体を基質とする光誘起イミン還元反応に活性を示すことを確認した。続いて、ストレプトアビジンと Ru 錯体の複合化を実施し、吸収スペクトルと質量分析により複合化を確認した。種々の条件において、得られた複合体の触媒活性評価を現在実施している。

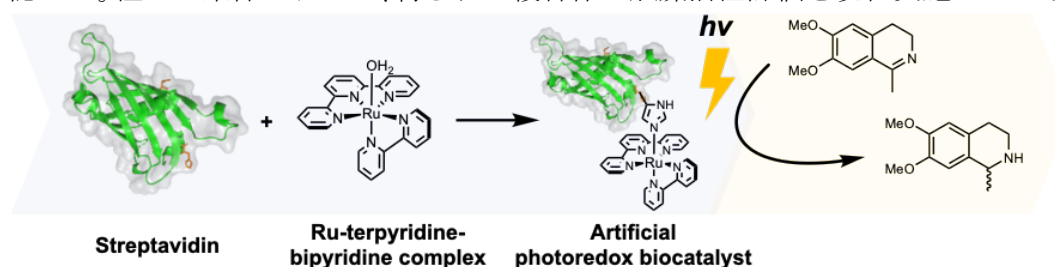


Fig. 1. Photo-induced imine reduction by an artificial photoredox catalyst.

1) X. Guo, T. R. Ward, O. S. Wenger, *et. al.* *Chem. Sci.* **2018**, 9, 5052.