鉄ポルフィセンを含む再構成ミオグロビンによるニトリル合成

(阪大院工) ○阿部美笛・林 高史

Nitrile Synthesis Catalyzed by Myoglobin Reconstituted with Iron Porphycene (*Graduate School of Engineering, Osaka University*) Miteki Abe, Takashi Hayashi,

Nitrile compounds are important intermediates in the chemical industry. Conventional nitrile synthesis generally requires severe conditions such as high temperature, pressure and high catalyst load. In contrast, aldoxime dehydratase, a natural enzyme containing heme b, is known to catalyze the reaction under mild conditions. In this study, myoglobin which has a structure similar to that of aldoxime dehydratase around heme b, was used to prepare an artificial metalloenzyme for the aldoxime dehydration. Here, we report that myoglobin reconstituted with iron porphycene provides the corresponding nitriles from aldoximes, although native myoglobin does not exhibit such catalytic activity.

Keywords: Myoglobin; Dehydration; Artificial Metalloenzyme

ニトリルは化学工業分野において非常に価値のある優れた官能基である。グリーンケミストリーの観点から、従来のニトリル合成で必要な高温高圧や高い触媒負荷等の過酷な条件は解決すべき課題となっている。一方で天然酵素として知られているアルドキシムデヒドラターゼ(Oxd)は中性かつ常温の温和な条件下で副生成物を与えることなく効率的にアルドキシムをニトリルへと変換する¹。

本研究では Oxd と類似の活性中心近傍の構造を有するミオグロビンに着目した。ミオグロビンの補因子へム b を鉄ポルフィセン(FePc)で置換する再構成法を用いて、天然のミオグロビンでは達成できないアルドキシム脱水反応を促進させる人工金属酵素(Mb-FePc)を創製した。実際に、直鎖アルドキシムであるブチルアルドキシムを基質としてアルドキシムの脱水反応を 30 °C, pH 7.0 の条件で行った場合、目的のニトリルが高収率で得られた。さらに、様々なアルドキシムを用いて反応を行ったところ、収率はアルドキシムの構造に大きく依存することが明らかとなった(Figure 1)

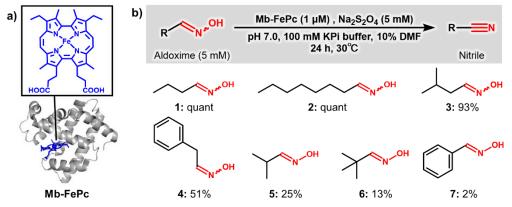


Figure 1. a) Structure of myoglobin reconstituted with FePc.

b) Aldoxime dehydration catalyzed by Mb-FePc.

1) S. Aono et al., J. Biol. Chem., 2009, 284, 32089-32096.