

アゾ含有 Schiff 塩基銅錯体とリゾチーム複合系の光スイッチングの X線結晶構造解析による直接観測 X-ray Crystallographic direct observation of photo-switching of azo-Schiff base Cu complex including lysozyme

秋津貴城^{1,*}

¹東京理科大学理学部第二部化学科
〒162-8601 東京都新宿区神楽坂 1-3
Takashiro AKITSU^{1,*}

¹Department of Chemistry, Faculty of Science,
Tokyo University of Science,
1-3 Kagurazaka, Shinjuku-ku, 162-8601, Japan

1 はじめに

蛋白質に金属錯体を結合させた「人工金属蛋白質」の研究[1]では、蛋白質内部あるいは表面近傍の立体的に規定された、空間の疎水的・不斉な反応場を利用した触媒錯体の組み込みが主流といえる状況である。筆者らは（アミノ酸誘導体）キラル Schiff 塩基銅錯体の非対称で異方的な構造物性や光反応（活性部位の光触媒能ならびに配位子の光応答性部位）の観点で、酸素還元触媒や電極間の電子移動効率向上のためメディエータ錯体としての機能を検討してきた。電子移動効率は必ずしも静的な（不斉）分子認識、つまりドッキング計算のスコア関数だけで決まるとは限らない。そこで、アゾベンゼンの光異性化が熱力学的に非平衡状態を経る際、有機アゾベンゼン・リガンドでも蛋白質の超分子集合状態や生化学的機能の光スイッチングは研究されているが、錯体の特長としてすでに溶液中では明らかにしている、錯体部位の酸化還元電位のチューニングにともなう錯体・蛋白質両方の立体構造変化を実験的に直接観測することを新たに目指し、錯体探索・結晶化条件・測定条件などの予備的な検討を P 型課題として遂行した。

2 実験

L-スレオニンなどいくつかのアミノ酸を導入した（アゾ含有または含まないサリチルアルデヒドを出発物質とする）Schiff 塩基 Cu(II)錯体[2]を合成し、低分子量イミダゾール錯体と卵白リゾチームとの複合ならびに結晶化条件検討を行った。生成した人工金属蛋白質については、UV-vis, CD, CV, ESR, 単結晶 X 線構造解析(BL-5A)により同定した。さらに結晶構造が得られたものを中心に、市販キットを用いた SOD 活性の測定、UV-vis, ESR 測定による NaN₃ との反応性の調査を行うことで、当該複合系における金属錯体の Cu(II)サイトの活性酸素との反応性および反応機構についてもリガンド-蛋白質ドッキング計算と DFT 計算を援用しながら考察した。

3 結果および考察

一連の実験では、アゾ基を含まない L-スレオニン誘導体の場合だけ、人工金属蛋白質としての結晶構造を解析することに成功した（図 1）。理由の一つとして、アゾベンゼンは疎水的なのでリゾチームとの相性が良くなく、表面の特定の残基にかろうじて配位が可能になることが考えられる。

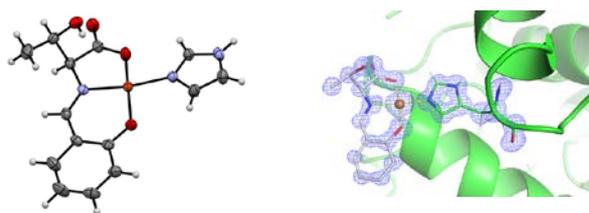


図 1 : Cu(II)錯体 (左) を含む蛋白質 (右)

一方、アゾ基を含む錯体（図 2）については、錯体の合成ならびにリゾチームと複合化させ、緩衝溶液中におけるアゾベンゼンの光異性化に起因する諸性状の観測に留まった。さらなる結晶化条件検討に加えて、リガンド-蛋白質ドッキング計算なども行い、複合化の安定性について理由を考察している。

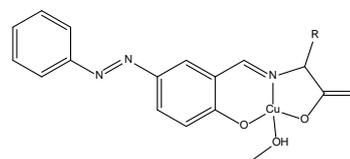


図 2 : アゾ基を含む錯体

4 まとめ

アゾ含有錯体の複合や結晶化が今後の課題である。

参考文献

- [1] J. F. Hartwig and T. R. Ward, *Acc. Chem. Res.*, **52**, 1145 (2019).
[2] N. Katsuimi, T. Akitsu *et al.*, *Acta Cryst.*, **E76**, 1539 (2020).

* akitsu2@rs.tus.ac.jp