

# SAC/SAC-CI 法による Heme Oxygenase の触媒過程における Hydroperoxoferri-HO の電子状態の計算

泉 智恵美、清野 淳司、本田 靖、波田 雅彦

首都大学東京理学研究科 (〒192-0397 東京都八王子市南大沢 1-1)

【緒言】 Heme Oxygenase(HO) は肝臓、脾臓、脳、睾丸などに多く存在する酵素であり、Heme から Biliverdin、Fe イオン、CO へ代謝する反応を触媒している。Heme から Biliverdin に至る反応機構の詳細はいまだ解明されていない。そこで反応経路の解明を目的とし、その第一段階として、還元型 Oxyheme の末端の O にプロトンが結合して生じる Hydroperoxoferri-HO の電子状態を SAC/SAC-CI 法を用いて検討する。

【方法】 Hydroperoxoferri のモデル分子として、Heme の置換基を水素に置き換え、Histidine として Imidazole を配位させた (図 1)、Porphin を  $D_{4h}$ 、分子全体で  $C_s$  対称とした。基底関数は、Fe に 6-311G\*\*、Fe に直接結合する Porphin と Imidazole の N 及び Fe に結合する OOH に 6-311G\*、その他の原子は 6-311G を用いた。

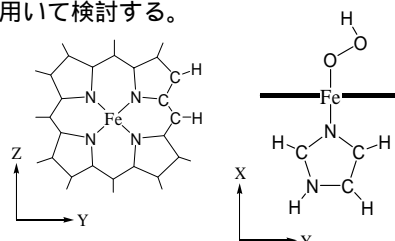


図 1 . Hydroperoxoferri のモデル構造

参照軌道として分子全体の電荷を -1 とした Hartree-Fock 分子軌道を用い、SAC-CI で計算を行った。

【結果】 SAC-CI 法による Hydroperoxoferri の基底状態と低励起状態の結果を表 1 に示す。基底状態 ( $X^2A''$ ) の主配置は HOMO ( $O_2 g + Fe d_{xz}$ ) が開殻となった電子配置である。最低励起状態では Porphin 軌道が開殻となるが、励起エネルギーは 2.2eV となり化学反応へ寄与する可能性は小さい。低励起状態では LUMO より高い軌道への励起は見られなかった。これは HOMO-LUMO 間のエネルギーギャップが 3.5eV と大きいためである。従って、基底状態において 4 重項状態が安定である可能性は小さい。基底状態の主配置である ROHF 配置(表 2)の Gross orbital population の結果、表 3 に示すように Fe の電子状態は  $(d_{z2})^2(d_{xy})^2(d_{xz})^1$  となり、これは Porphin 平面上の  $t_2$  軌道と  $d-t_2$  軌道に 5 つ電子が入るといふ Hydroperoxoferri の実験結果と一致している[1]。当日は Hydroperoxoferri の計算の詳細について検討する。

表 1 . SAC-CI 法による基底状態と低励起状態

State	excitation energy (eV)	main configuration
$X^2A''$	0.0	0.94(120) <sup>a)</sup>
$1^2A'$	2.236	0.86(118)-0.39(116)
$2^2A''$	2.354	-0.87(119)
$2^2A'$	2.705	-0.63(117)-0.60(116)-0.38(118)
$3^2A''$	4.328	-0.66(108)+0.49(115)-0.31(113)

<sup>a)</sup> ( ) はイオン化が生じる参照軌道を示す。

表 2 . 主な ROHF 軌道のエネルギーと性質

Orbital number	Orbital energy (eV)	Orbital character
82 $a'$	-16.208	Fe $d_{z2}$
90 $a'$	-15.567	Fe $d_{xy}$
117 $a'$	-7.371	$O_2 g$
118 $a'$	-6.482	Por
119 $a''$	-5.885	Por
120 $a''$	-3.022	Fe $d_{xz}$ (SOMO)
121 $a'$	0.500	Por (LUMO)

表 3 . Gross orbital population

Fe					
$d_{z2}$	1.709	$d_{yz}$	0.360	$d_{xy}$	1.981
$d_{xz}$	1.046	$d_{x2-y2}$	0.666		

## 【参考文献】

- [1] R.Davydov, V.Kofman, H.Fujii, T.Yoshida, M.Ikeda-Saito, B.M.Hoffman, *J.Am.Chem.Soc.*, **124**, 1798-1808, 2002