

ヘモグロビンの生合成

活性酸素の 分解

鉄

酸素の運搬と 貯蔵

- ① [カタラーゼ]
- ② [ペルオキシダーゼ]

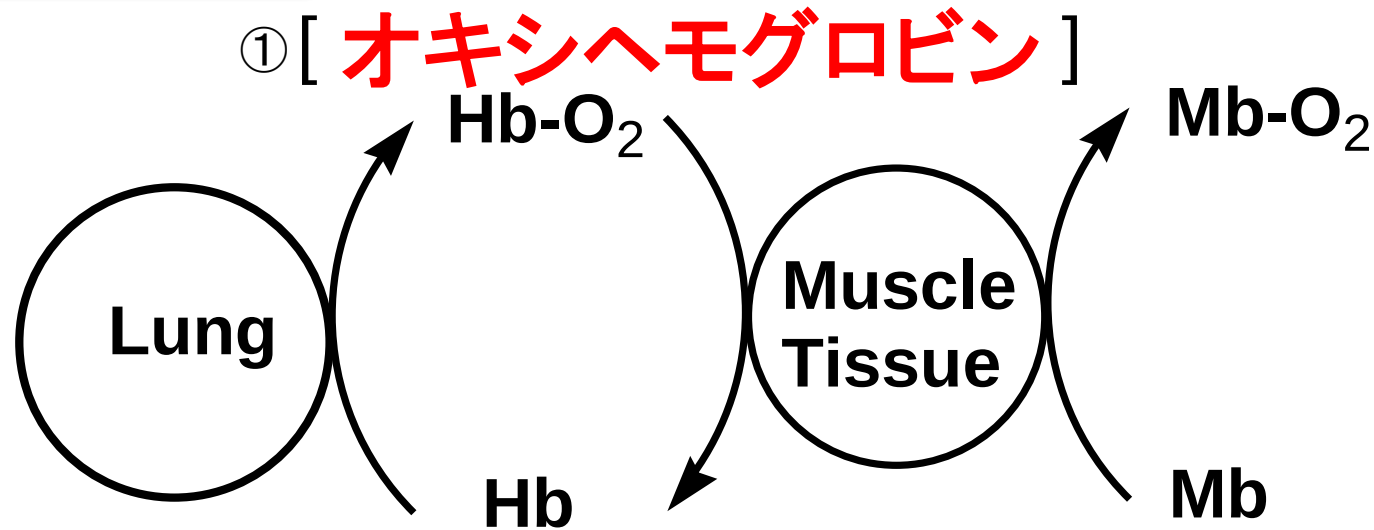
- ③ [ヘモグロビン]
- ④ [ミオグロビン]

シトクロム系 酵素

- ⑤ [シトクロムP450]

酸素の運搬

テキストp.176～

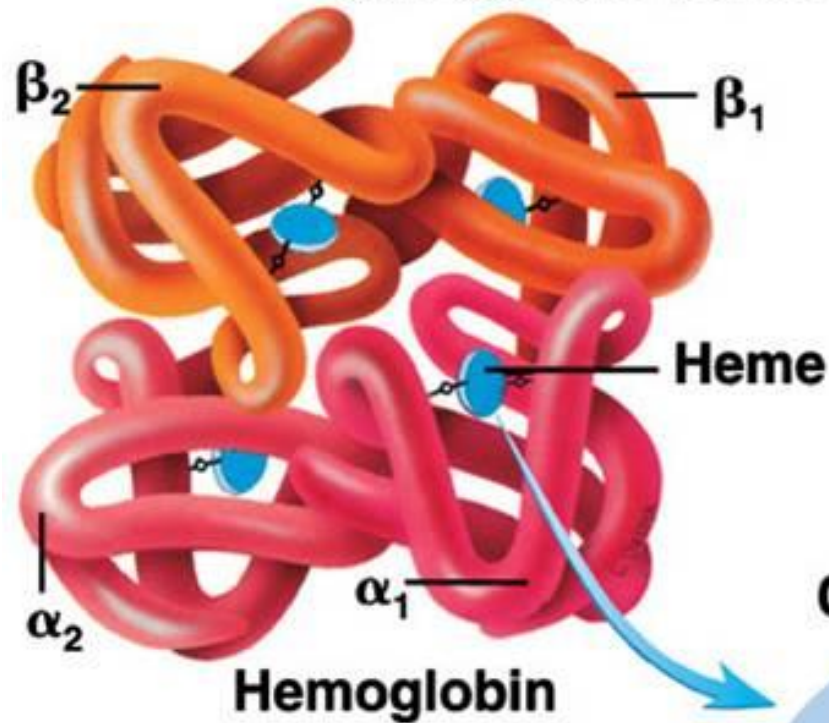


② [**デオキシヘモグロビン**]

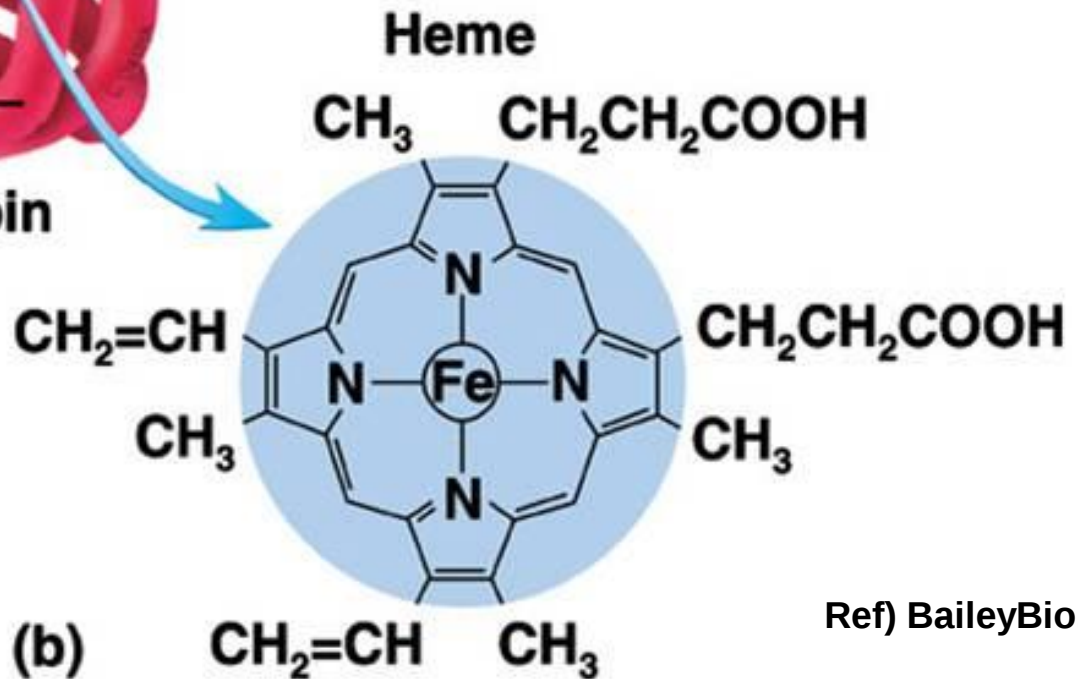
Hb: Hemoglobin

Mb: Mioglobin ... 筋肉組織中に存在して
酸素の貯蔵を担う

Hemoglobin



(a)

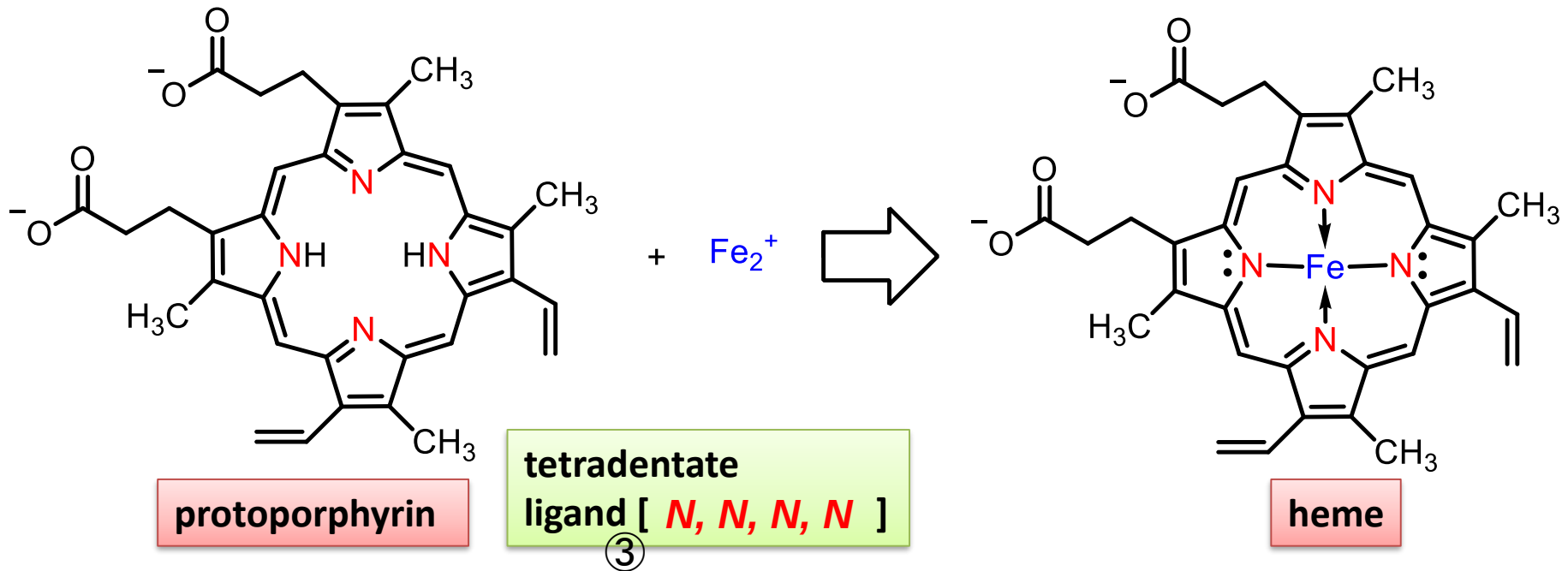


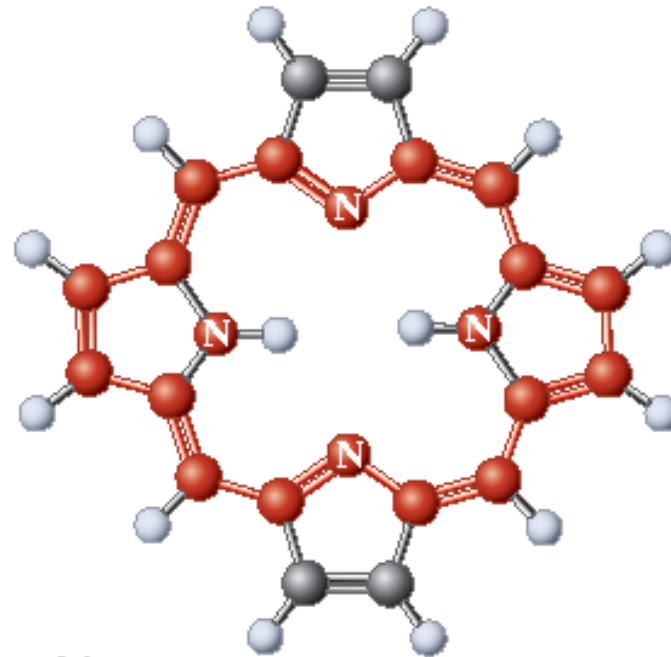
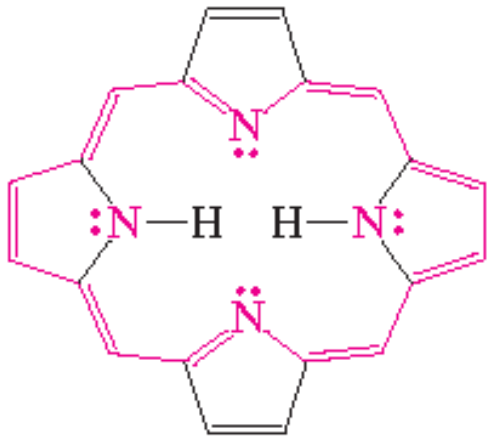
(b)

ヘム(heme)

- ① [2価鉄イオン] と
- ② [プロトポルフィリン] の錯体

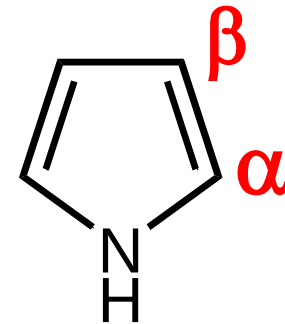
(proto)heme = protoporphyrin + Fe(II)





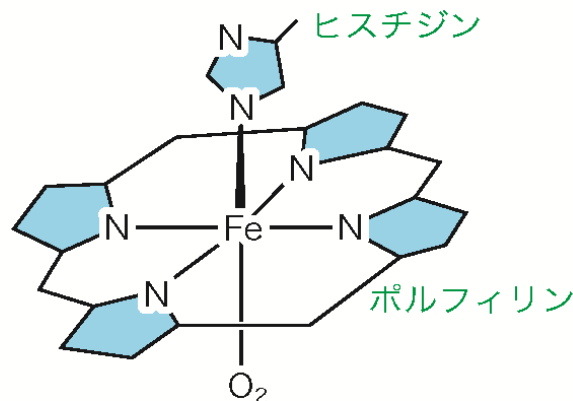
Porphine

①
ポルフィリン：4つの[ピロール]環が
 α 位で4つの(CH)基と交互に結合
 した大環状化合物とその誘導体の
 総称



pyrrole

完全 $\rightarrow$ **安定**
 ②[共役系]



① Fe^{2+} d^6 錯体
② [6] 配位

③ [近位] ヒスチジン

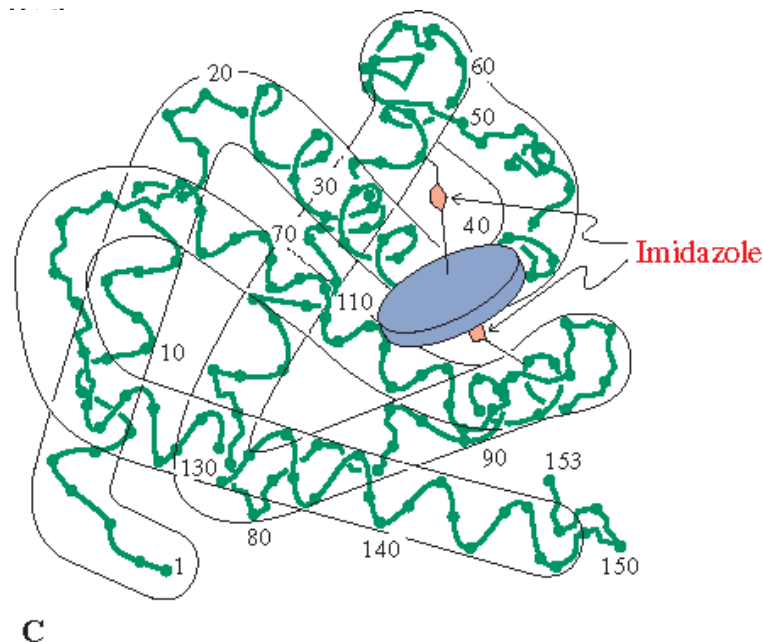
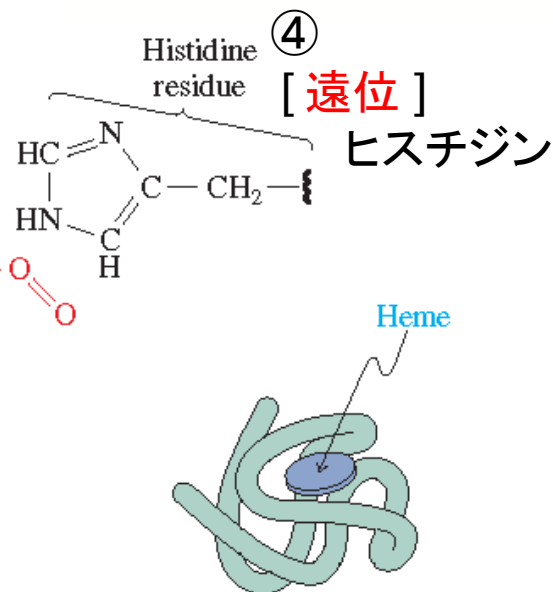
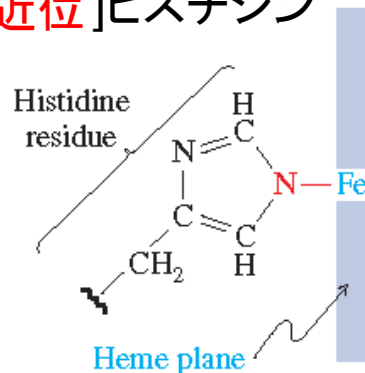


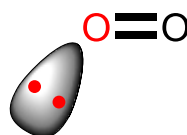
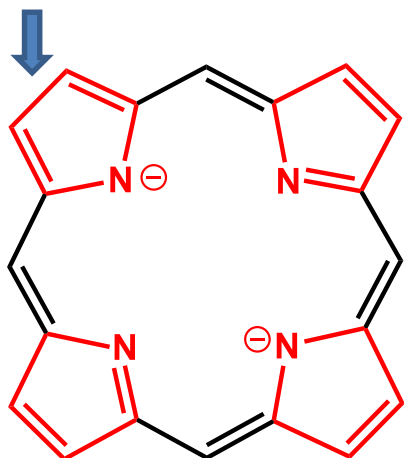
Figure 26-8 (A) Schematic representation of the active site in myoglobin, showing the iron atom in the heme plane bound to a molecule of oxygen and to the imidazole nitrogen atom of one histidine residue. (B) Schematic representation of the tertiary structures of myoglobin and its heme. (C) Secondary and tertiary structure of myoglobin. (After "The Hemoglobin Molecule," by M. F. Perutz, *Scientific American*, November 1964. Copyright © 1964, Scientific American, Inc.)

ヘム中のFe (II)は、基本的には6配位

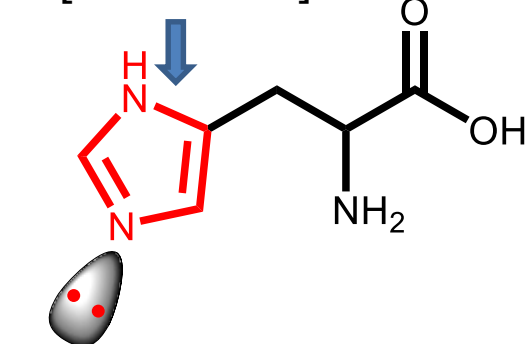
オキシヘモグロビンの場合

{ プロトポルフィリン……四座
酸素分子……一座
ヒスチジンのN……一座

ピロール



①[イミダゾール]

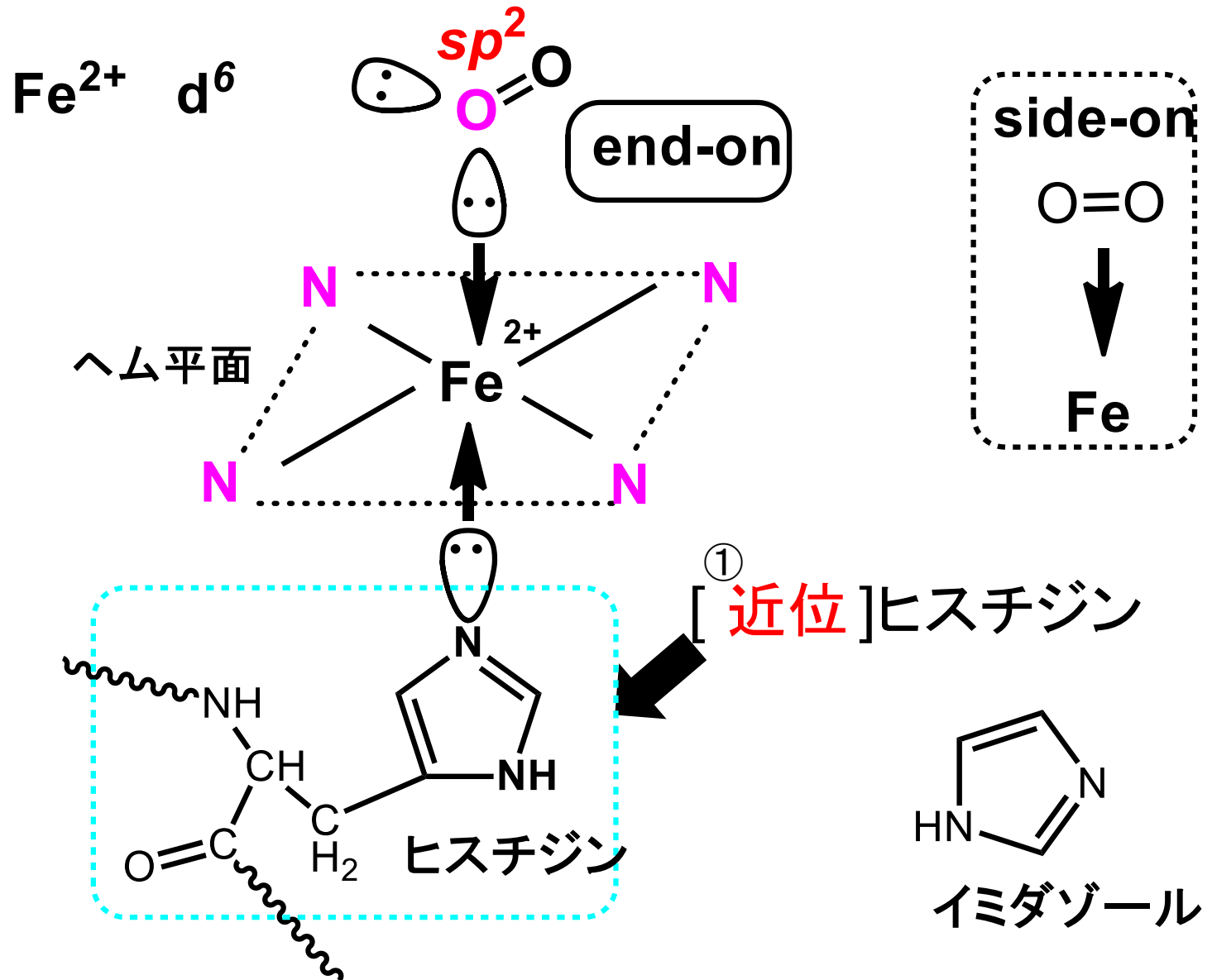


ヒスチジン

安定に酸素を運搬できる要因

- ① 1. ヘム周辺のタンパクの[立体構造]
- ② 2. 酸素の Fe^{2+} への配位様式
酸素 O_2 の混成軌道 [sp^2]
- ③ 3. 低スピン状態(オキシヘモグロビン)での
[有効イオン半径]減少
高スピン・低スピン d軌道の分裂
- ④ 4. [キレート]効果

オキシヘモグロビン



ヘモグロビン



methemoglobin

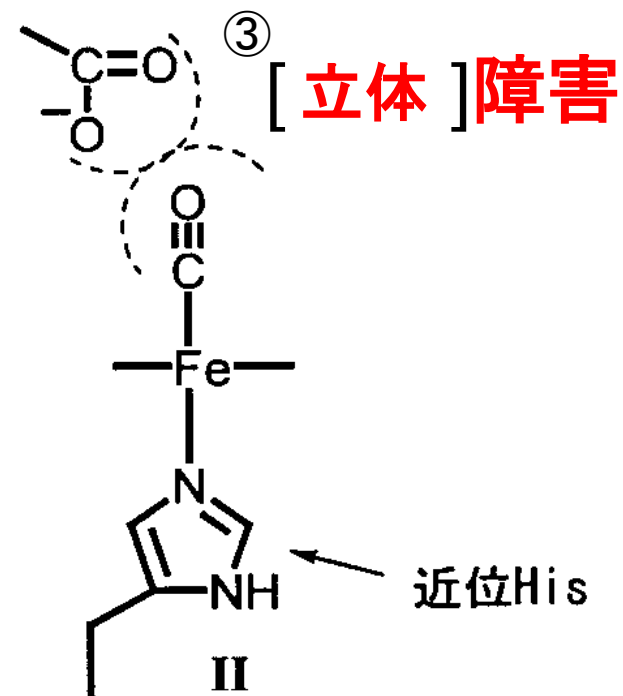
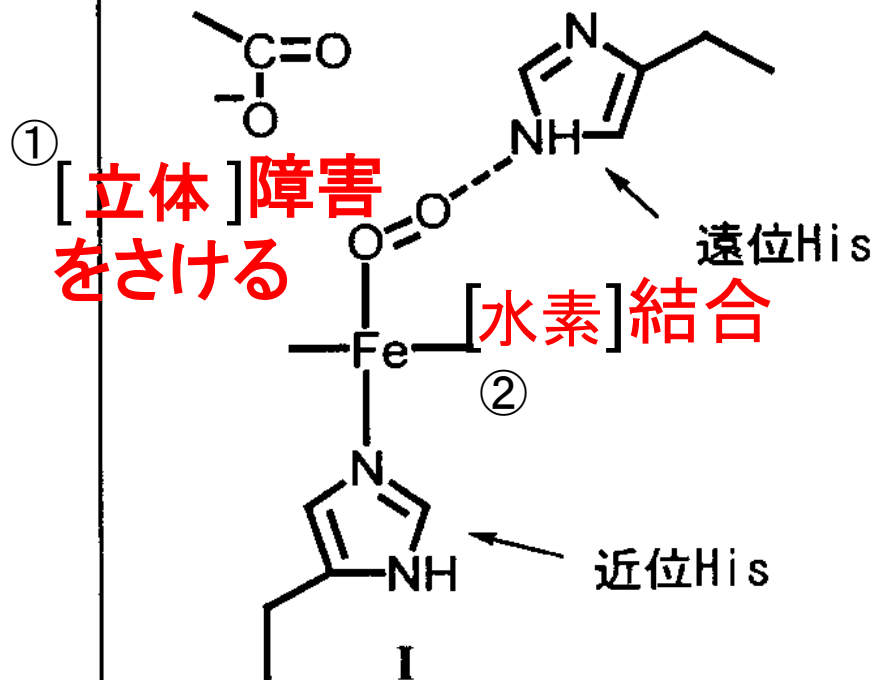
メトヘモグロビン



O_2 と錯体を $\textcircled{3}$ 形成しない]

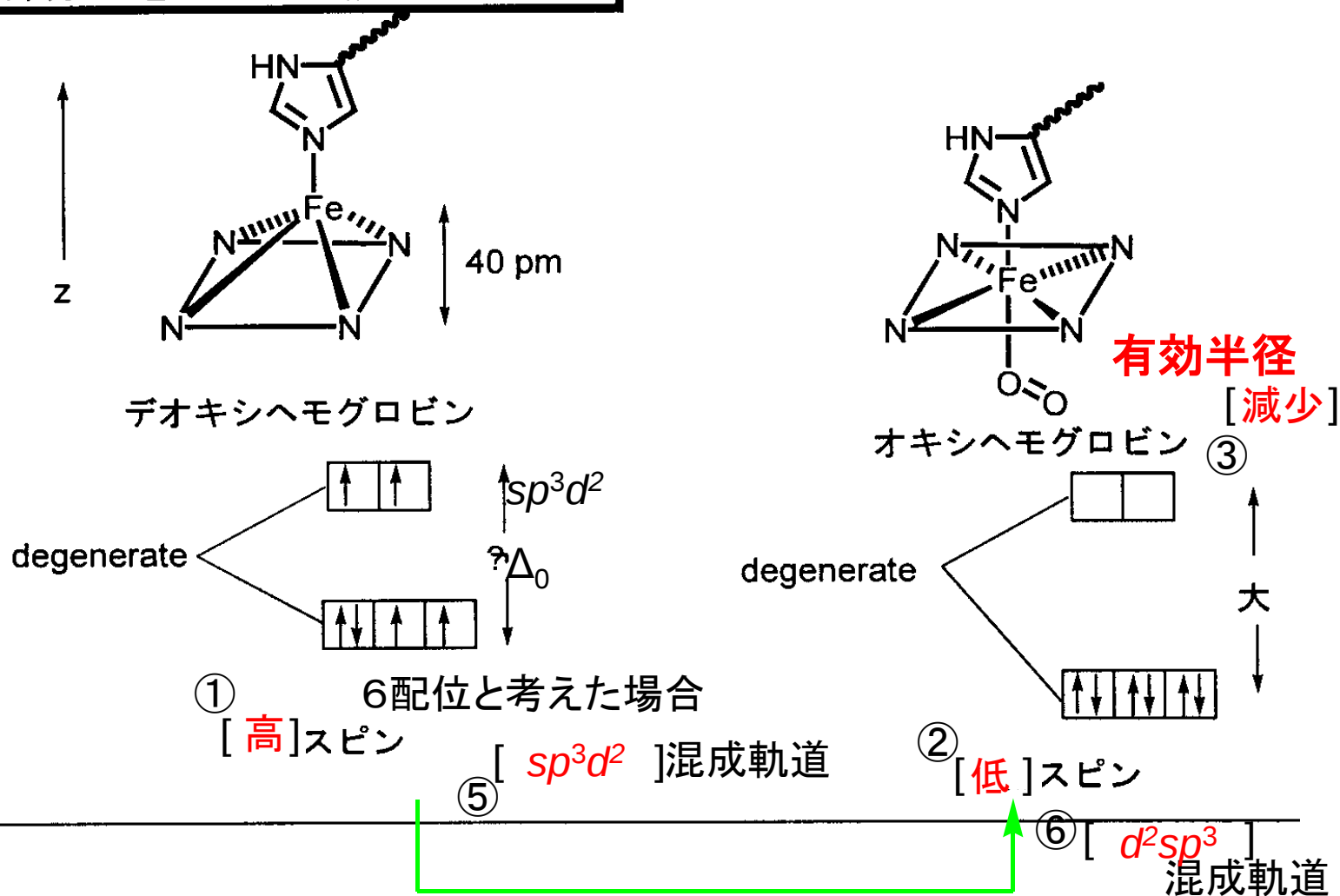
O_2 の π^* 軌道への逆供与・・・配位子場理論

ヘモグロビンのヘムとリガンドの結合



ヘモグロビンのデオキシ体とオキシ体の のヘム部分の電子状態と構造

*d*軌道の分裂



酸素電子とFe(II)d電子の電子間反発を
減らすために起こる

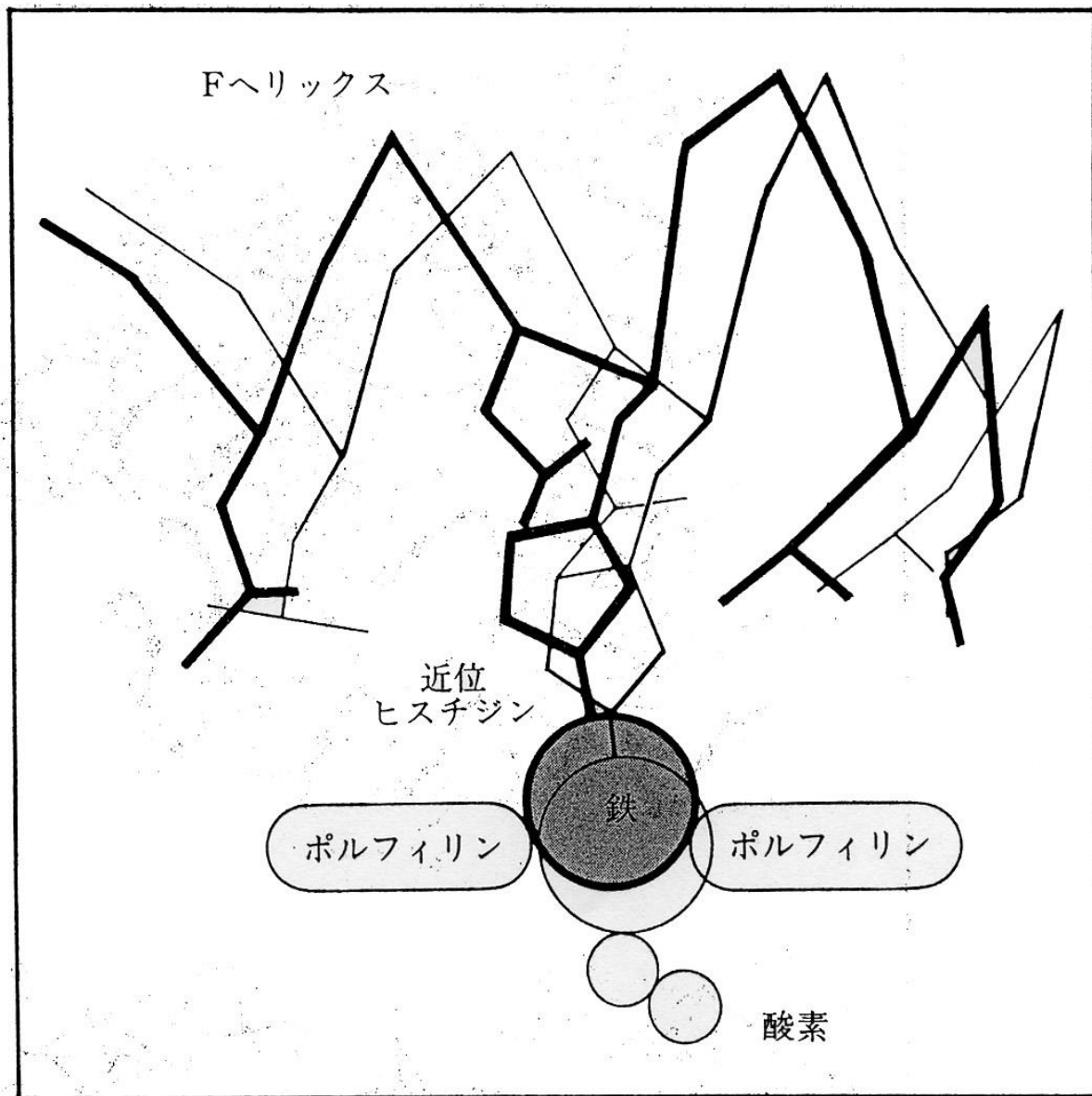
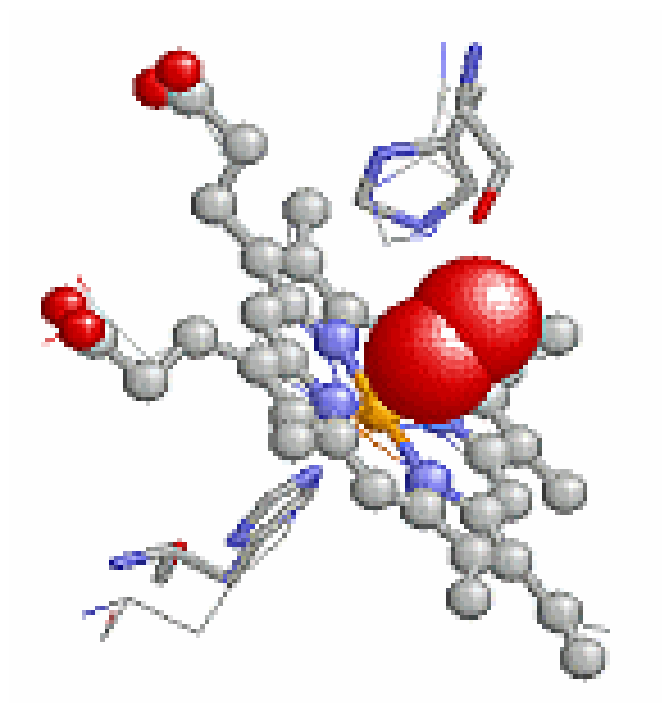


図 2-13 デオキシ Mb (太線) とオキシ Mb (細線) のヘム近傍構造. 酸素解離により鉄原子は $0.6\text{\AA}$ ポルフィリン平面から浮き出る.

[J. M. Baldwin and C. Chothia: *J. Mol. Biol.*, **136**, 103 (1979)]



ビタミンB₁₂

① [シアノコバラミン]

② [Co +III]

③ [コリン]環

