

電子伝達に働く Cu_A 部位の分子構造-電子構造相関の理論的研究

Computational study of the relationship between the molecular and electronic structures of the Cu_A site

鷹野優・重田育照・中村春木

Y. Takano^a, Y. Shigeta^{a,b}, and H. Nakamura^a

^a大阪大学蛋白質研究所・^b大阪大学大学院基礎工学研究科

Institute for Protein Research, Osaka University, Suita, Osaka 565-0871
Graduate School of Engineering Science, Osaka University, Toyonaka, Osaka 560-8531

【序】Cu_A 部位はシトクロム *c* 酸化酵素や亜酸化窒素還元酵素にみられる電子伝達に働く金属中心であり、二核の銅イオンが二つのシステイン残基によって架橋され、二つのヒスチジン残基、メチオニン残基及びペプチドカルボニル基が配位している。各種実験から、銅-銅間距離が短く直接相互作用していること、そのため酸化型 (Cu^{II}-Cu^I: *S*=1/2) が錯体モデルのようにπ_u基底状態ではなく、σ_u*基底状態をとることが報告されている。この電子状態では蛋白質の与える非対称な場であっても不対電子の非局在性を維持でき、速い電子移動が可能となっている [1]。このような Cu_A 部位の特異な電子構造に何が重要なのかといった最小構成要素を明らかにするために、密度汎関数法を用いて Cu_A サイトの Cu₂S₂ コアの電子構造の詳細な解析を行ってきた[2, 3]。その中で X 線結晶構造から Cu₂S₂ コアの構造を調べたところ、銅-銅間距離が 2.34~2.59 Å、S-S 間距離が 3.76~4.24 Å と多様な分布を示していた。本研究では、密度汎関数法を用いてその構造の多様性と電子構造の関係を調べた [4]。

【計算方法】本研究のモデルの作成には、様々な生物種のシトクロム *c* 酸化酵素、亜酸化窒素還元酵素で、解像度が 2.0 Å 以下のものを用いた。(PDB ID: 1V54, 1V55, 2CUA, 2DYR, 2EIJ, 2GSM, 3ABK, 3ABM, 3AG2, 3AG3, 1FWX, 2IWF, 2IWK, 1CC3) モデルとしては、二核の銅イオンと架橋するシステインからできている core model と、Cu_A 部位の第一配位圏までとりこんだ ligand model を構築した。密度汎関数法には、M06 法を用いた。基底関数には銅イオンに Wachters+f を、それ以外には 6-311++G(df,pd)を用いた。

【結果】σ_u*状態とπ_u状態のエネルギー差およびイオン化ポテンシャルを計算したところ、銅-銅間距離依存性、S-S 間距離依存性が確認された。またこれらの依存性は軌道相関図を用いて説明できることがわかった。またσ_u*状態でのイオン化ポテンシャルに関しては、π_u状態のものに比べて変動が小さいことが明らかとなった。これは、σ_u*状態が Cu_A 部位の分子構造の変化に対してロバストであることを示唆している[4]。

【参考文献】

- [1] Solomon, Xie, and Dey *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 613.
- [2] Takano, Shigeta, Koizumi, and Nakamura *Int. J. Quantum Chem.* **2012**, 112, 208.
- [3] Koizumi, Shigeta, Okuyama, Nakamura, and Takano *Chem. Phys. Lett.* **2012**, 531, 197.
- [4] Takano, Okuyama, Shigeta, and Nakamura *Int. J. Quantum. Chem.* **2012**, 112, 3756.