

2E11

光合成反応中心タンパク質複合体の密度汎関数計算
(東大生研) ○平野敏行, 上村(西野)典子, 恒川直樹, 西村康幸, 佐藤文俊

【緒言】紅色光合成細菌における光合成反応中心タンパク質複合体(PSRC)の高効率な電荷移動反応は、色素(バクテリオクロロフィル(P, B)・バクテリオフェオフィチン(H)等)だけでなく、それを支持する周辺タンパク質(L鎖、M鎖、H鎖)の効果が重要であるといわれている。この電荷移動反応に特異な興味の一つは、構造的には色素群が擬2回転軸を有し、ほぼ対称であるにもかかわらず、その電荷移動反応は A-branch とよばれる色素群(P_A , B_A , H_A)にのみ観測され非対称な点である。これまでに計算化学的手法を用いた研究は多く行われてきたが、色素とタンパク質を対等に扱う全電子量子化学計算は、計算サイズ・計算コストの制限から行うことが困難であった。我々はこのような超大規模シミュレーション実現のために、全電子密度汎関数計算プログラム ProteinDF システムを改良・発展させている。本発表ではその進捗について報告する。

【モデル・方法】計算に用いた PSRC モデル分子の構造を図 1 に示す。モデル構造の作成手順は既報の通りである[1]。初期構造は、紅色光合成細菌 *Rhodobacter Sphaeroides* 野生株の X 線結晶構造解析から得られた Protein Data Bank のエントリ 2JBC を用いた[2]。電子状態計算には、RI 法に基づくガウス型基底密度汎関数計算プログラム ProteinDF/QCLO [3, 4] を用いた。Mg、S の基底関数は DZVP、それ以外の元素については DZV を用いた。計算方法は RKS 法, 交換相関汎関数には B3LYP[5] を採用した。タンパク質各鎖の初期値は QCLO 法[6]を用いて作成した。

【結果・考察】これまでに色素周りの全電子計算によって得られた結果の一部を示す。(a)スペシャルペア(P_A , P_B)のみ、(b)スペシャルペアとバクテリオクロロフィル(B_A , B_B)、そして(c)さらにバクテリオフェオフィチン(H_A , H_B)を加えた部分モデルのそれぞれについて、全電子計算によって得られた Mulliken 電荷を表に示した。バクテリオクロロフィル(P, B)には Mg に配位した HIS を含む隣接 3 残基を含めた。モデル(a)とモデル(b)の Mulliken 電荷には大きな差は観察されなかったが、バクテリオフェオフィチン(H)を加えたモデル(c)では、A-branch において大きな Mulliken 電荷の差が見られた。特に P_A 近傍の HIS と周辺アミノ酸残基と、バクテリオクロロフィル B_A の差が大きかった。一方、B-branch の P, B, H にはそれほど大きな Mulliken 電荷の差は見られなかった。A-branch のみに大きな電荷の差が観測され

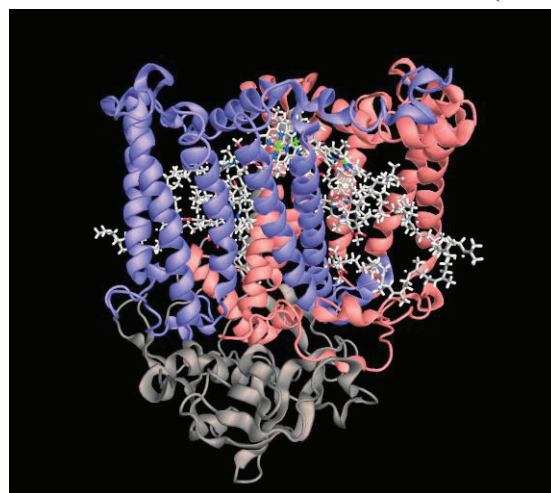


図 光合成反応中心タンパク質複合体モデル分子の構造
青、赤、灰色の cartoon 表示はそれぞれ L 鎖、M 鎖、H 鎖を示し、stick 表示は色素(ヘテロ分子)を示す。

た原因として、大きく B_A の方へ屈曲した H_A のフィトール基の影響によるものと推察される。また、いずれの部分モデル構造においても、荷電アミノ酸が含まれていないにもかかわらず、A-branch の Mulliken 電荷の総和はわずかに正に偏っていることは興味深い。

この色素群の全電子計算においても、スペシャルペア周辺の構成原子の影響により、電子状態に差が見られることがわかった。タンパク質を含めた全電子計算は、最終的に原子数 約 14 000、電子数 約 52 000、基底関数の総数(次元数)約 77 000 に達する。現在、さらに周辺タンパク質残基を含めた計算を行っている。

表 部分モデル構造の全電子計算による Mulliken 電荷

計算モデル	(a) $P_A P_B$	(b) $P_A P_B + B_A B_B$	(c) $P_A P_B + B_A B_B + H_A H_B$
P_A	0.031	0.048	-0.314
(P_A のみ)	-0.241	-0.236	-0.210
(HIS を含む 3 残基)	0.272	0.283	-0.104
B_A		0.002	0.389
(B_A のみ)		-0.395	0.002
(HIS を含む 3 残基)		0.397	0.388
H_A			-0.028
A-branch	0.031	0.050	0.048
P_B	-0.031	-0.046	0.019
(P_B のみ)	-0.315	-0.324	-0.261
(HIS を含む 3 残基)	0.284	0.279	0.279
B_B		-0.004	0.008
(B_B のみ)		-0.216	-0.208
(HIS を含む 3 残基)		0.212	0.216
H_B			-0.074
B-branch	-0.031	-0.050	-0.048

【参考文献】

- [1] 平野敏行, 上村(西野)典子, 恒川直樹, 西村康幸, 佐藤文俊, 第 2 回分子科学討論会 2008, 福岡, 3P116 (2008).
- [2] J. Koepke, E. M. Kramer, A. R. Klinge, P. Sebban, G. M. Ullmann, G. Fritzsche, *J. Mol. Biol.*, **371**, 396 (2007).
- [3] F. Sato, T. Yoshihiro, M. Era, H. Kashiwagi, *Chem. Phys. Lett.*, **341**, 645 (2001).
- [4] H. Kashiwagi, H. Iwai, K. Tokieda, M. Era, T. Sumita, T. Yoshihiro, F. Sato, *Mol. Phys.*, **101**, 81 (2003).
- [5] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, **98**, 5648 (1993).
- [6] N. Nishino, T. Hirano and F. Sato, *J. Chem. Phys.*, **127**, 184106 (2007)