

## 1P083

*Anabaena* PCC7119 ferredoxin 活性中心のイオン化ポテンシャルの構造依存性  
(阪大院理) ○安田 奈都美, 畑ヶ 宇宙, 齋藤 徹, 片岡 祐介, 北河 康隆, 川上 貴資,  
山中 秀介, 奥村 光隆

【序】 生体内では様々な酸化還元反応が起こっており、その反応には電子伝達体となる分子やタンパク質が関わっている。Ferredoxin (Fd) は代謝や光合成に関与している電子伝達タンパク質の1つであり、鉄-硫黄クラスターを含有している。そのクラスターに含まれる鉄、硫黄原子の数は Fd の種類によって異なり、[2Fe-2S] Fd、[3Fe-4S] Fd、[4Fe-4S] Fd が存在する。これらのクラスターは Fe<sup>II</sup> と Fe<sup>III</sup> を含んでいるため多様な電子状態が考えられるが、生体内に存在する電子状態は酸化状態と還元状態の 2 つの状態に限られる。生体はこの状態をうまく制御することにより、機能を発現させている。従って、これらの酸化還元電位も含めたクラスターの電子状態制御機構は理学的視点のみならず応用という観点からも大変興味深い。本研究では機構解明への第一歩として、クラスターの構造変化がイオン化ポテンシャルにどのような影響を与えるのかを密度汎関数計算により調べた。

【計算したモデル】 本研究では藻類の一種である *Anabaena* PCC7119 に存在する [2Fe-2S] Fd に着目した。この Fd は酸化状態と還元状態のそれぞれの X 線結晶構造が得られている [1]。そこで、酸化型 [2Fe-2S] Fd (PDB ID: 1QT9)、還元型 [2Fe-2S] Fd (PDB ID: 1CZP) の座標を用いて Fig. 1 に示したような 2 つの活性中心モデル構造を構築した。まず、水素結合を含まない

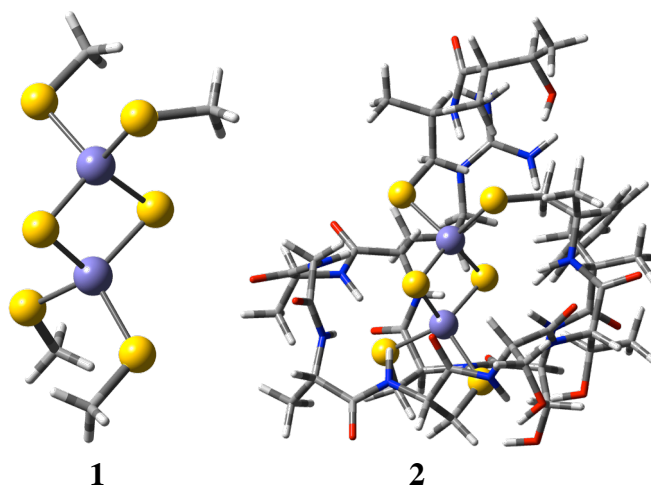


Fig. 1 計算したモデル

モデル(1)として [2Fe-2S] クラスターに配位する Cys 残基をメタンチオールで置換したもの、つぎに水素結合を含むモデル(2)として、水素結合に関与するアミノ酸 13 残基全てを含んだものに対して計算を行った。

【計算方法】 計算手法は UB3LYP を使い、基底関数は Fe, C, N, O, H に関しては 6-31G\*、S に関しては 6-31+G\* を用いた。酸化状態と還元状態について計算を行い、エネルギーの差から 4 種類のイオン化ポテンシャルを式(1) – (3) を用いて求めた。

$$IP_{O-O} = OX(ox) - OX(red) \quad \dots(1)$$

$$IP_{R-R} = RED(ox) - RED(red) \quad \dots(2)$$

$$IP_{O-R} = OX (ox) - RED (red) \quad \dots(3)$$

ここで構造について酸化型を OX、還元型を RED とし、電子状態について酸化状態を ox、還元状態を red と示す。

【結果】 計算されたイオン化ポテンシャルは、モデル 1 では  $IP_{O-O}$ ,  $IP_{R-R}$ ,  $IP_{O-R}$  の全てで負の値となり、酸化状態が安定であることを示したが、モデル 2 では  $IP_{O-O}$  は負の値、 $IP_{O-R}$  は正の値となり、構造により電子状態の安定性に違いが生じた。また、その絶対値は水素結合の有無により全く異なった (Table 1)。モデル 1 においては、同一の構造でのイオン化ポテンシャルである  $IP_{O-O}$ ,  $IP_{R-R}$ , 異なる構造間でのイオン化ポテンシャルである  $IP_{O-R}$  の全てにおいてほとんど同じ値が得られた。これはクラスター部分における構造変化によるエネルギーの違いが酸化状態、還元状態ともにほとんどないことを示している。他方モデル 2 の結果より、どちらの構造においても周辺アミノ酸残基からの水素結合がイオン化ポテンシャルに大きく影響することが明らかとなった。 $[2Fe-2S]$  クラスタは、酸化状態  $[Fe_2S_2(Cys)_4]^{2+}$ , 還元状態  $[Fe_2S_2(Cys)]^{3-}$  ともに負電荷を帯びている。鉄-硫黄クラスターはこのように負電荷をもつものが多く、周辺アミノ酸のペプチド結合と、鉄に配位している Cys 残基の硫黄または架橋硫黄とが水素結合することによる、負電荷の中和が重要であると考えられている。モデル 2 において  $IP_{O-O}$  の絶対値がモデル 1 に比べ小さくなったのは、水素結合により還元状態がより安定化されることで酸化状態とのエネルギー差が小さくなったためである。これにより電子の授受がより起こりやすくなると考えられる。また、モデル 2 における構造と電子状態によるエネルギーの違いを Fig. 2 に示した。還元状態のエネルギーは酸化型構造と還元型構造で 0.10 eV の差を示した。以上の結果から、タンパク場が無い場合(モデル 1)では、クラスターの構造変化はイオン化ポテンシャルにほとんど影響を及ぼさないが、周辺のアミノ酸残基を加えることにより差異が現れるということが明らかになった。

Table 1 イオン化ポテンシャル [eV]

	モデル 1	モデル 2
$IP_{O-O}$	-5.40	-0.07
$IP_{R-R}$	-5.38	
$IP_{O-R}$	-5.39	0.03

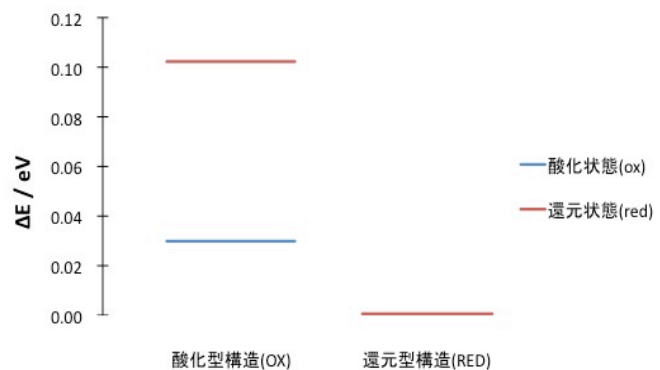


Fig. 2 モデル 2 の構造と電子状態によるエネルギー差

【参考文献】

[1] R. Morales, et al. Biochemistry 38 (1999) 15764.