

## 生物系に見られる一方向的なプロトンおよび電子移動の 化学的な機構について

<sup>1</sup>京大福井センター

○山本憲太郎<sup>1</sup>, 高塚和夫<sup>1</sup>

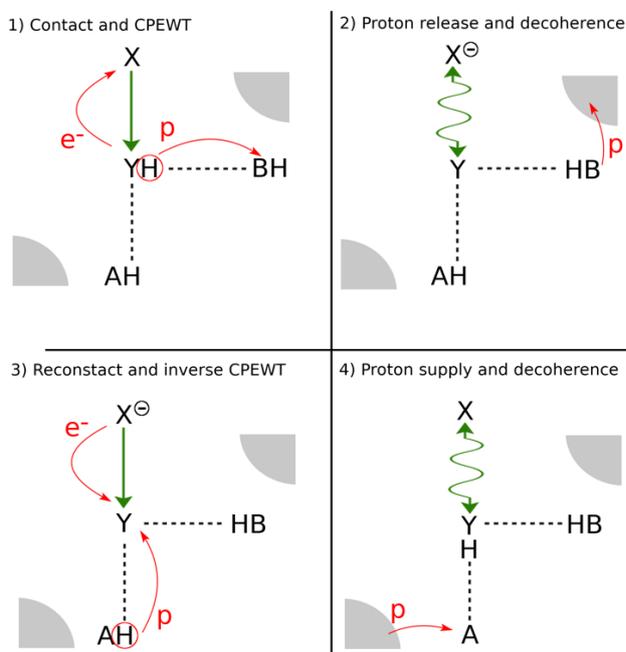
### A Chemical Mechanism of One-Way Proton-Coupled Electron Transfers in Biological Systems

○Kentaro Yamamoto<sup>1</sup>, Kazuo Takatsuka<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Japan*

**【Abstract】** We propose a chemical reaction mechanism of unidirectional proton transportation, in an analogy of sequential one-way electron transfer [1]. The core molecular moiety that works to transfer protons from one site to another is schematically represented as “ $\cdots\text{AH}\cdots\text{Y}(\leftarrow\text{X})\text{H}\cdots\text{BH}\cdots$ ”, in which AH = acid, BH = base, YH = (weak acid), and X = (redox counterpart for Y). “ $\cdots$ ” denotes hydrogen bonding. Y should become a strong acid when it is oxidized by X. AH is hydrogen bonded to a proton supplying unit (PS), whereas BH is tied with a proton accepting unit (PA). It is shown that the system, if appropriately designed, can perform unidirectional proton pumping from PS to PA. The key to materialize this “chemical machinery” is the contact and the recession of X and Y to switch on and off the electronic coherence for the coupled proton electron-wavepacket transfer (CPEWT) and the inverse CPEWT.

**【序】** プロトンポンプは生化学における基本的な機構のひとつである。たとえば、bacteriorhodopsin (BR) や cytochrome *c* oxidase (CcO) はそのような機能を持ち、生じたプロトン勾配を ATP の合成に利用する。このプロトンポンプは、電子状態の変化と何らかの形でカップルしているため、proton-coupled electron transfer (PCET) として理解されている。実際には、BR では retinal の光励起に伴う、CcO では一連の酸化還元反応に伴う PCET によって、proton pumping がそれぞれ駆動される。どちらの場合も、electron と proton の動力学的な関係は単純ではなく、基本的な機構は明らかではない。本研究は、非対称性を持つタンパクの動作機構によるものではなく、「化学反応的な」原理による一方向的なプロトン移動の機構を提案する。この仕組みを実現する簡単な分子システムの構築とその非断熱電子動力学ダイナミクスの詳細を示す。



**Fig. 1.** Schematic representation of the mechanism of unidirectional proton transportation, which proceeds sequentially from Panel (1) to (4).

**【方法論】** Fig. 1 は、一方向的な電子移動の機構 [1]の類推から構築された、一方向的なプロトン移動の機構の概念図である。ここで AH= 酸, BH= 塩基, YH=弱酸, そして X=(Y に対する酸化および還元剤) である。Y は X に酸化されることによって強酸に変化する。破線は水素結合を示す。AH は proton supplying units (PS, Fig. 1 の各パネルの左下の領域) と, BH は proton accepting unit (PA, 同右上の領域) にそれぞれ水素結合している。そして以下に示すスキームによって実質的に, PS から PA に proton が移動する(= proton pumping): (1) X が YH に近づくことによって, 電子状態的なコヒーレンスが生じ, そこで coupled proton electron-wavepacket transfer (CPEWT) が起こって  $\text{HB}^+\text{H}$ ,  $\text{X}^-$ , そして  $\text{Y}^\bullet$  が生じる。(2) X が  $\text{Y}^\bullet$  から離れてコヒーレンスが切れるため, 逆反応がブロックされる。同時に,  $\text{HB}^+\text{H}$  の proton が PS に渡される。(3) ある程度の時間が経ってから, X が  $\text{Y}^\bullet$  の方に戻ることで再びコヒーレンスが生じ, inverse CPEWT によって X, YH の組が再生される。このとき, AH の方の proton が使われる。(4) X が YH から再び離れるときに, A が PS から proton をもらうことで, AH が再生する。よって, core の部分が最初の状態に戻る。このような機構が実現可能であることを示すために, Fig. 2 に示すような具体的なモデル系を構築する。そしてプロセス全体 (Fig. 3) に対して energetics を計算し, 重要な部分について全自由度の非断熱電子動力学 [2] を計算する。

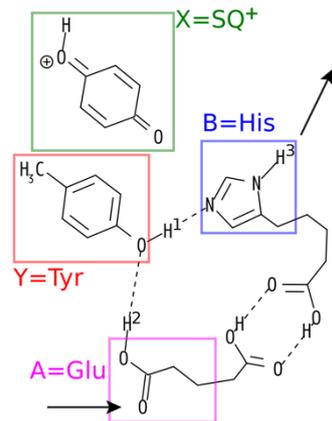


Fig. 2. Model system.

**【結果・考察】** Fig. 3 に示す I から VI の間の全てのモデル系について, 概念的に示す電子状態が, 基底状態として得られた。これらの中で, I→II および III→IV は, proton pumping の機構の鍵となるプロセスである。Proton transfer の一方向性を理解する上で重要なのは,  $\text{X} = \text{SQ}^+$  と  $\text{Y} = \text{Tyr}$  の距離によって, 電子のコヒーレンスの on/off が切り替えられることである。これによって, proton transfer の一方向性がもたらされる。計算結果から, 非断熱遷移がこのような役割を担うことわかる。本講演では, この機構 (proton transfer) に関する計算結果の詳細に加えて, electron transfer の機構 [1]との関連について述べる。これらの機構は, サイト間のコヒーレンスの on/off, および CPEWT によって, 統一的に理解することができる。

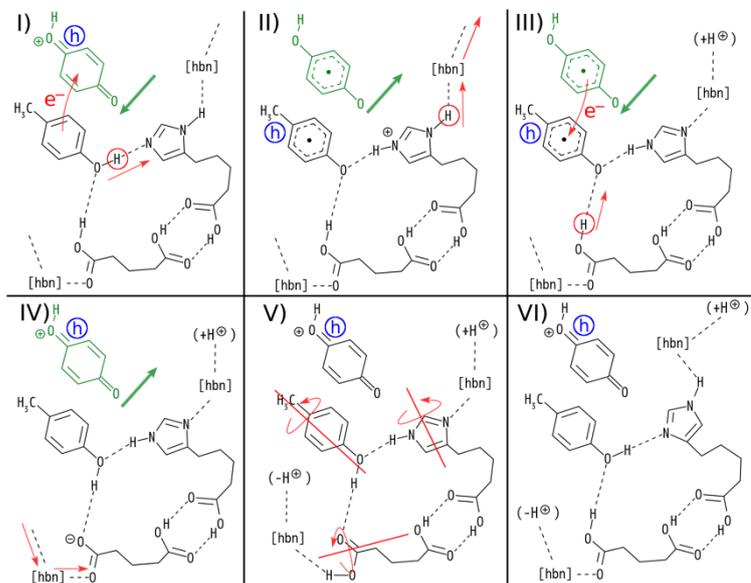


Fig. 3. Schematic snapshots of the one-way proton transfer dynamics; proceeding from panel I to VI. “h denotes hole position.

### 【参考文献】

- [1] K. Yamamoto and K. Takatsuka, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 1229 (2018).  
 [2] T. Yonehara, K. Hanasaki, and K. Takatsuka, *Chem. Rev.* **112**, 499 (2012).