

酵素モデル化合物の溶液中における物性の理論的研究

(京大院理) ○東 雅大・加藤 重樹

遷移金属を含む酵素は、自然界で最も重要な役割を担う物質の一つである。これらの物質では、活性部位に遷移金属を複数含むものが多く、その遷移金属間の相互作用が反応や物性にどのような影響を与えるか興味を持たれている。この分野の研究は古くから行われており様々なデータがあるものの、電子状態を理論的に扱うのは系が巨大なために困難であり、近年計算機の進歩と方法論の発達により扱えるようになったばかりである。しかし、遷移金属を扱うためには非常に高度な電子状態計算を必要とするため、定量的には十分な精度で扱えないのが現状である。

一方、溶液内における電子状態理論において、積分方程式と分子軌道法を組み合わせた RISM-SCF 法により微視的な溶媒和構造を再現し、物性や反応をよく再現できることが過去の研究により知られている。本研究では、この積分方程式と分子軌道法を組み合わせた方法を上で述べたような酵素などの大きな系に適用し、定量的に十分な精度で求めることのできる新しい方法を開発することを目的とする。今回の発表ではその第一歩として、酵素の活性部位をかたどったモデル化合物の溶液中での物性が、現在の RISM-SCF 法でどれだけ再現できるのか示す。具体的な物質として生体内の電子移動反応に重要な Iron-Sulfur Protein の一つである [2Fe2S]ferredoxin のモデル化合物 (図 1、R=phenyl, o-xyllyl などがある) を扱う。この物質の Heisenberg coupling constant、溶液中での励起スペクトル及び還元ポテンシャル (酸化状態 Fe(III)–Fe(III) から還元状態 Fe(III)–Fe(II) に変化) などの物性を RISM-SCF 法より求め、実験と比較する。

計算は R をメチル基で置き換えたもので行った。用いた溶媒は DMSO である。電子状態計算は CASSCF、MRMP などを用い、基底は Fe, S には SBKJC の ECP basis に polarization とさらに S には diffuse を加えたものを、それ以外には 6-31G を用いた。

計算結果の一部を以下に示す。溶液中において酸化状態で構造を最適化した後、励起スペクトルを求めると表 1 のようになった。真空中と溶媒状態ではスペクトルに変化は見られなかったが、CASSCF に動的電子相関を加えた MRMP では低波長側にシフトすることが分かる。また、それぞれの電子状態を調べたところ、これらのスペクトルが中央の S から Fe への Charge Transfer によるものであることが分かった。この MRMP のスペクトルの値は、実験で得られた 493nm のブロードなピークとほぼ一致する。

また、還元ポテンシャルの値は表 2 のようになった。なお、CASSCF と MRMP 計算において $\Delta\mu$ は変化しないものとし、

$$\begin{aligned}\Delta E_{redox} &= (E_{solute}(\text{red}) + \Delta\mu(\text{red})) - (E_{solute}(\text{ox}) + \Delta\mu(\text{ox})) \\ &= \Delta E_{solute} + \Delta(\Delta\mu)\end{aligned}$$

である。これを見ると溶質自身は還元状態（電荷−3）より酸化状態（電荷−2）の方が安定しているが、逆に溶媒和エネルギーは還元状態の方が電荷が大きいため安定しており、還元ポテンシャル全体としては還元状態の方が安定となっていることが分かる。この傾向は実験と一致しているが、定量的な値（R=phenyl で 3.50eV、R= *o*-xylyl で 3.25eV）からはややずれている。これは、実際の物質はベンゼン環がついているために相対的により還元状態の方が安定するためだと思われる。

その他の結果、及び議論は当日発表する予定である。

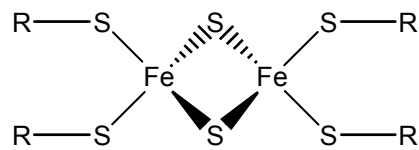


図 1：モデル化合物

表 1：励起スペクトル（単位 cm^{-1}/nm ）

	CASSCF/gas	CASSCF/DMSO	MRMP/DMSO
Ag→B1u	13544/738	13529/739	19622/510
Ag→B2u	13499/741	13568/737	19962/501
Ag→B3u	11548/866	11564/865	16897/592

表 2：還元ポテンシャル（単位 eV）

	CASSCF	MRMP
ΔE_{solute}	-4.82	-5.13
$\Delta(\Delta\mu(\text{HNC}))$	6.88	6.88
E_{redox}	2.06	1.75