

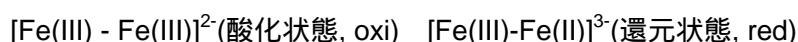
1P114

酵素モデル化合物の電子移動反応：RISM-SCF 法によるアプローチ

(京大院理) 東 雅大, 加藤 重樹

生体内における電子移動反応は非常に重要な反応の1つである。Iron-Sulfur proteins と呼ばれるタンパク質群は Fe に S が四面体配位したものが複数個つながった活性部位を持ち、生体内における様々な電子移動反応に深く関わっている。そのため、活性部位を模した構造の物質が実験的に合成され、溶液内での還元ポテンシャル等様々な実験データが報告されており、実際のタンパク質との比較が行われている。このような遷移金属を複数個含む物質を理論的に扱うのは高度な電子相関を必要とするため非常に困難であり、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。

本研究では RISM-SCF 法を用いて[2Fe2S] ferredoxin のモデル化合物(図 1, R=phenyl, o-xylyl などがある)の溶液内における物性や電子移動反応



の還元ポテンシャル、活性化エネルギー等を求め、実験と比較し、溶液内でのモデル化合物及び実際のタンパク質の電子状態を明らかにすることを目的とする。

計算は R をメチル基で置き換えたもので行った。溶媒としては DMSO を用い、電子状態計算は CASSCF 法, MRMP 法を使用した。基底に関しては 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、残りの C, H には 6-31G を用いた。

計算結果の一部を以下に示す。まず、CASSCF 法を用い RISM-SCF で構造最適化した構造では、Fe - S 間の結合長が非常に長くなり、そこからさらに MRMP 計算をした構造と大きく異なることが分かった。そのため、Fe - S 間の結合長を固定したまま CASSCF 法で構造最適化し、その後に MRMP 計算を数点で行い、MRMP 法での構造最適化を試みた。この結果、Fe - S 間の結合長は実験値と非常に近い値が得られた。

また、還元状態での電子状態には Fe 上に均等に電荷の分布した対称性 D_{2h} の状態と Fe 上に異なる電荷が分布した対称性を崩した C_{2v} の状態が考えられる。それぞれの電子状態で計算した結果を表 1 に示す。表 1 を見ると分かるように、CASSCF 法と MRMP 法での結果が逆転した。これらの結果は、CASSCF 法では動的な相関を充分に取り込めず電子状態の正確な記述ができなかったものが、MRMP 法で動的相関を取り込むことにより正しい電子状態を記述できるようになったことに起因すると考えられる。

MRMP 法 + GF 近似によって得られた還元ポテンシャルは 3.36eV と実験値(R=phenyl で 3.58eV、R=o-xylyl で 3.18eV)と非常に近い値が得られた。また、RISM-SCF 法の枠内で溶媒の揺らぎによる溶質のサイトにかかる電場の揺らぎを求めることができる。これにより solvation coordinate に沿った free energy curve が得られ、この電子移動反応における活性化エネルギーを求めた。

その他の結果、及び議論は当日発表する予定である。

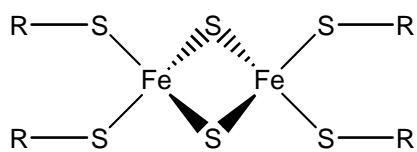


図 1 : モデル化合物

表 1 : 同構造での対称性の違う電子状態のエネルギー(単位 : hartree)

	red(D_{2h})	red(C_{2v})
CASSCF	-463.48862	-463.54650
MRMP	-465.48554	-465.45644