

2A05 フェレドキシンタンパク活性部位の電子状態と電子伝達メカニズムの考察

(金沢大自然) ○小田竜樹, 長尾秀実, 杉山歩, 和田敬四郎

【序】フェレドキシンタンパクに含まれ鉄イオウクラスターは、生命活動において、電子伝達の重要な機能を果たしている。鉄イオウクラスターの活性部位と考えられている部分だけを取り出して、電子伝達のミクロなメカニズムを解明するため、電子状態計算が行われてきた。近年、実験的に、植物型フェレドキシンタンパク (Fd) とその酸化還元補酵素 (FNR) である分子との複合体分子の結晶化に成功し、構造解析が行われるようになってきた。この解析から、Fd から FNR への電子伝達のミクロなメカニズムを推察することが可能であるが、具体的な電子構造と関連させて説明されることには至っていない。複合体分子の電子論的理解と電子伝達メカニズムの解明の足がかりとして、Fd 活性部位の電子状態計算をより現実的に行う必要がある。そこで、活性部位のアミノ酸を取り入れた分子の電子状態を計算した。アミノ酸残基が、鉄イオウクラスターを保持し、電子伝達のために必要な環境を作り出していると考えられているが、電子伝達の過程で、活性部位付近のアミノ酸が電子論的にどの程度重要であるかは、明らかではない。イオウ原子に結合した水素結合が、重要であるとの実験的報告があるが非経験的な電子状態計算から水素結合の役割は明らかになっていない。活性部位の鉄イオウクラスターを順次大きくしながら電子状態を計算することがまず重要なアプローチであると考えられる。

【計算方法】計算の対象とした鉄イオウクラスターは、

$[(\text{FeS})_2(\text{S-H})_4]^{2-}$ (H 末端クラスター), $[(\text{FeS})_2(\text{S-CH}_3)_4]^{2-}$ (メチル基末端クラスター),

$[(\text{FeS})_2\text{S}_4(\text{CH}_3\text{CO-Cys-NH}_2)_4]^{2-}$ (システイン末端クラスター),

$[(\text{FeS})_2\text{S}_3(\text{CH}_3\text{CO-Cys-NH}_2)_3\text{S}(\text{CH}_3\text{CO-Ser-Cys-Ala-Ala-NH}_2)]^{2-}$ (7 ペプチドクラスター)

の 4 種類である。ただし、Cys 由来の S 原子は、Cys の記号の中に含めずに記述した。アミノ酸を含むクラスターについては N 末端をアセチル基(-COCH₃)で、C 末端をアミノ基(-NH₂)で終端した。クラスターの原子構造は、X 線構造解析結果から得られている構造 (PDB コード: 4FXC) を用いた。計算には、計算ソフト AMBER を用いて水素化した構造データを用いた。7 ペプチドクラスターでは、Cys 由来のイオウに 1 箇所、中心クラスター(FeS)₂に由来するイオウに 2 箇所に、アミノ酸残基主鎖の NH との水素結合が存在すると考えられる。

密度汎関数理論に基づいた、磁性体にも適用可能な第一原理分子動力学計算コードを用いた。(文献 T.Oda et al., Phys.Rev.Lett.**80**,1998,3622) このコードは、平面波基底、擬ポテンシャル法を用いている。擬ポテンシャルにはウルトラソフト型のポテンシャルを用いており、酸素、窒素または、3d 遷移金属を含む系の分子や凝縮系の価電子状態、原子構造、動力的性質に関する研究を行うことが可能である。電子状態をセルフコンシステントに収束させる場合、平面波基底関数の線形結合の係数に乱数を用いた初期値から出発し、波動関数を更新する型の計算を行っており、多くの場合、半自動的に基底状態に収束する。このため、基底状態だけに興味があるならば、磁性クラスターで多くの磁性状態を別々に計算する必要はない。鉄イオウクラスターを修飾したことによる電子状態の違いを明確にする目的で、末端部分の一部を除いて、原子構造の最適化は行わなかった。

【計算結果】計算した全ての酸化型クラスターにおいて、反強磁性が最安定な磁性状態として得られた。図1は、酸化型システイン末端クラスターの電子状態密度である。フェルミ準位付近の電子状態は、イオウと鉄の混成軌道により形成されていることが分かった。HOMO準位は、イオウの3p軌道からなり、LUMO準位は、鉄3d軌道の少数スピン状態から成っている。鉄3d軌道には5 eV程度の交換分裂がみられ、反強磁性基底状態は、イオウ3p軌道を媒介にした超交換相互作用に起因すると考えられる。HOMO-LUMOギャップの大きさは、小さいクラスターから、1.0, 0.89, 0.74, 0.46 eVであり、クラスターが大きくなるほどギャップが小さくなっていくことが分かった。図1にみられるように、上向きスピンと下向きスピン状態の準位が異なっているのは、鉄に結合しているイオウ原子が正四面体配置から大きく歪んでいるからである。7ペプチドクラスターのもう一つのスピン状態によるギャップは、0.93 eVであり、スピン状態に依存してギャップの大きさに大きな違いが見られた。

鉄原子に結合しているイオウ原子の中でも、鉄原子に架橋しているイオウの方が、システイン由来のイオウに較べて、鉄との混成が強い。このことは、 $(\text{FeS})_2$ のクラスターをまとめて扱う考え方と矛盾しないが、図1からも分かるように結合の特徴に大きな違いを与えるものではない。

交換分裂で分離した鉄3dの多数スピンと少数スピン状態の間に、イオウ2p成分以外には、タンパク主鎖を形成するアミノ酸の炭素2p、窒素2p、および酸素2p成分が存在するが、フェルミ準位近傍には、これらの状態はほとんど存在しないことが分かった。

一連の鉄イオウクラスターの孤立系での電子親和力（電子を付けるときに安定化するエネルギー）は一般に負の値を持ち、還元型クラスターは、より高いエネルギーをもつ。予備的な計算からは、クラスターが大きくなると電子親和力が大きくなる方向へ変化すると予想されるが、この変化は、活性中心の酸化還元電位では、正の方向に変化することに対応する。

【結】主に酸化型クラスターについて計算結果を述べた。これらの電子構造を見る限り、活性部位の伝達電子は、鉄の少数スピン状態を占有すると結論できる。これは、従来の考え方に沿ったものである。伝達されてくる電子や伝達されてゆく電子がどのようなプロセスを経て移動するのかを、さらに大きな系の計算を実行することにより、明らかにする必要がある。

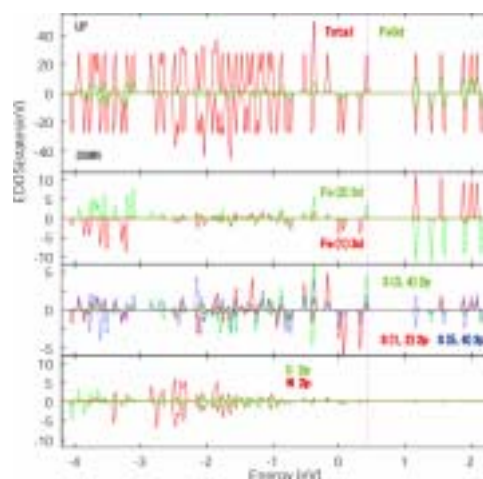


図1 酸化型システイン末端クラスターの電子状態密度。垂直線は、HOMO準位を示す。