

ニトロゲナーゼの P クラスター周囲の水素結合がフロンティア軌道に与える影響に関する理論研究

(阪大基礎工¹・阪大院基礎工²・阪大 QIQB³・阪大 RCSEC⁴・阪大 ICS-OTRI⁵・阪大 SRN-OTRI⁶) ○本城一樹¹、甘水君佳²、林優太²、佐々木 啓介²、津田雅大²、西田光博¹、益田晃希¹、岸亮平^{2,3,4,5}、北河康隆^{2,3,4,5,6}

Theoretical study of effect on frontier orbital by hydrogen bonds around P-cluster of Nitrogenase (¹ Faculty of Engineering Science, Osaka University, ² Graduate School of Engineering Science, Osaka University, ³ QIQB, Osaka University ⁴ RCSEC, Osaka University, ⁵ ICS-OTRI Osaka University, ⁶ SRN-OTRI, Osaka University) ○ Kazuki Honjo,¹ Naoka Amamizu,² Yuta Hayashi,² Keisuke Sasaki,² Masahiro Tsuda,² Mitsuhiro Nishida,¹ Koki Masuda,¹ Ryohei Kishi,^{2,3,4,5} Yasutaka Kitagawa,^{2,3,4,5,6}

A nitrogenase is one of the enzymes in nitrogen-fixing bacteria. The P-cluster, which is found in the nitrogenase is responsible for electron transfer. The P-cluster forms hydrogen bonds with surrounding amino acids, and an effect of the hydrogen bonds on the electron transfer can be understood by comparing frontier orbitals among several models that partially include the hydrogen bonds. In this study, we investigate the effect of the surrounding hydrogen bonds on the frontier orbital of the P-cluster using quantum chemical calculation. Models with the hydrogen bonds and the naked P-cluster are constructed in the reduced (P^N) and oxidized (P^{2+}) states, respectively, as shown in Fig.1. Calculations with the naked P-cluster model indicated that the HOMO in the reduced state and the LUMO in the oxidized state were widely delocalized on the cluster. In the presentation, we will discuss how their distribution is affected by hydrogen bonding with amino acids.

Keywords : *nitrogenase, P-cluster, quantum chemical calculation, hydrogen bond*

窒素固定を行う細菌が持つ酵素であるニトロゲナーゼの P クラスターは電子伝達の働きを担っている。P クラスターは周囲のアミノ酸との間に水素結合を形成しており、水素結合が電子伝達に与える影響は、水素結合を部分的に取り入れたモデルにおけるフロンティア軌道を比較することで理解することができる。本研究では、量子化学計算を用い、周囲の水素結合が P クラスターのフロンティア軌道に与える影響について議論した。Fig.1 のような水素結合を持つアミノ酸の部分と P クラスター部分のモデルを還元状態(P^N)と酸化状態(P^{2+})でそれぞれ作成した。P クラスターのみでのモデルでの計算において、還元状態では HOMO が、酸化状態では LUMO がクラスター上に広く非局在化していた。発表では、それらの分布がアミノ酸との水素結合の影響によりどのように変化するかについて議論する。

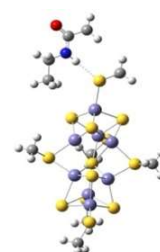


Fig.1 Pクラスター周囲の水素結合の一例