

HiPIP の[4Fe-4S]活性中心周囲の水素結合がイオン化ポテンシャルに与える影響に関する理論研究

(阪大院基礎工¹・阪大基礎工²・阪大 CSRN³・阪大 QIQB⁴・阪大 RCSEC⁵・阪大 ICS⁶)
上村泰五¹、甘水君佳¹、長奎吾¹、佐々木啓介²、林優太²、津田雅大²、岸亮平^{1,4,5}、
北河康隆^{1,3,4,5}、中野雅由^{1,3,4,5,6}

Theoretical study of effect on ionization potential by hydrogen bonds around [4Fe-4S] active site in HiPIP (¹*Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ²*Faculty of Engineering Science, Osaka University*, ³*Center for Spintronics Research Network, Osaka University*, ⁴*Center for Quantum Information and Quantum Biology, Osaka University*, ⁵*Research Center for Solar Energy Chemistry, Graduate School of Engineering Science, Osaka University*, ⁶*Innovative Catalysis Science Division, OTRI, Osaka University*) Taigo Kamimura,¹ Naoka Amamizu,¹ Keigo Cho,¹ Keisuke Sasaki,² Yuta Hayashi,² Masahiro Tsuda,² Ryohei Kishi,^{1,4,5} Yasutaka Kitagawa,^{1,3,4,5} Masayoshi Nakano^{1,3,4,5,6}

The redox potential of electron-transfer protein is largely determined by the ionization potential of the active site, and it is thought to be controlled by the surrounding hydrogen bonds. HiPIP, which is one of the electron-transfer proteins, has a [4Fe-4S] cluster in its active site, and amino acids provide five hydrogen bonds to the cluster. In this study, we investigate the effect of the hydrogen bonds on the ionization potential of the [4Fe-4S] cluster using quantum chemical calculations. By comparing the calculated ionization potentials between the models with and without five hydrogen bonds, it is revealed that the five hydrogen bonds shift the ionization potential of [4Fe-4S] cluster by +1.387 eV. In addition, ionization potential is also calculated on the models involving one, two, three, or four hydrogen bonds. The result plotted against numbers of hydrogen bonds shows the ionization potential is roughly proportional to the numbers of hydrogen bonds. The slope of the plotted line is 0.275, indicating each hydrogen bond increases the ionization potential by +0.275 eV on average.

Keywords : DFT calculation, HiPIP, hydrogen bond

電子伝達タンパク質の酸化還元電位には活性中心のイオン化ポテンシャルが大きく寄与しており、その値は周囲の水素結合によって制御されていると考えられている。電子伝達タンパク質である HiPIP の活性中心[4Fe-4S]クラスターは周囲のアミノ酸との間に 5 本の水素結合を形成している。本研究では、量子化学計算を用い、5 本の水素結合が[4Fe-4S]クラスターのイオン化ポテンシャルに与える影響について議論した。

5 本の水素結合が含まれるモデルと含まれないモデルのイオン化ポテンシャルを比較すると、周囲の水素結合が[4Fe-4S]クラスターのイオン化ポテンシャルを+1.387 eV 増大させることが明らかになった。水素結合の組み合わせを考え、1-4 本含まれるモデルを用いて計算し、クラスターのイオン化ポテンシャルを水素結合の本数に対してプロットすると、イオン化ポテンシャルは水素結合に概ね比例する傾向が見られた。プロット直線の傾きより、水素結合 1 本あたり約 0.275 eV イオン化ポテンシャルを増大させていることが示唆された。