

高電位鉄硫黄タンパク質の活性中心の構造と電子状態についての理論的解析

(筑波大理工学群物理学類¹・筑波大学計算科学研究センター²) ○佐藤 綾香¹・堀 優太²・重田 育照²

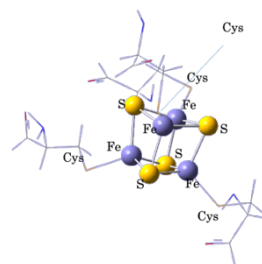
Theoretical analysis for the geometrical and electronic structures of the active center of high-potential iron-sulfur protein (¹*College of Physics, School of Science and Engineering, University of Tsukuba*, ²*Center for Computational Sciences, University of Tsukuba*) ○Ayaka Sato,¹ Yuta Hori,² Yasuteru Shigeta²

High-potential iron-sulfur protein (HiPIP) is an electron-transport protein working in the photosynthetic electron-transfer chain. HiPIP has a cubane-type iron-sulfur cluster of [4Fe4S] in the active center as well as ferredoxin (Fd), but the redox potential in HiPIP is much higher than that in Fd because of the difference in surrounding protein environment around [4Fe4S].¹ In addition, the fine structure of HiPIP has been obtained by an ultra-high resolution X-ray analysis recently.² In this study, we performed density functional theory calculations for the geometrical and electronic structures around [4Fe4S] in HiPIP by changing the calculation models around [4Fe4S] and taking into account the influence of the surrounding protein environment.

A spin configuration of the singlet state was determined to be the most stable electronic state by from the calculation of among all 32 possible spin configurations for the oxidized type (3Fe(III)Fe(II)) of HiPIP. From the results of the oxidized type, the most stable electronic state of the reduced type (2Fe(III)2Fe(II)) was also predicted to be a spin configuration of the doublet state.

Keywords : *Quantum chemical calculations; Iron-sulfur protein*

高電位鉄硫黄タンパク質 (HiPIP) は、光合成電子伝達系で働く電子運搬タンパク質である。HiPIP はフェレドキシン (Fd) と同様に活性中心に[4Fe4S]のキューバン型の鉄硫黄クラスターを持つが、Fd に比べて極めて酸化還元電位が高い。この原因として、鉄硫黄クラスター周りの構造が要因である可能性が指摘されている¹⁾。また、近年の超高分解能の X 線構造解析により HiPIP の微細構造が明らかになった²⁾。本研究では、HiPIP の鉄硫黄クラスター周りの構造環境に注目し、周辺のアミノ酸からの影響を考慮したクラスターモデルの電子状態を密度汎関数法により計算し、安定構造と電子状態について考察した。



計算により、HiPIP の酸化型(3Fe(III)Fe(II))について、考え得る 32 通りの全てのスピン配置の中から、1 重項状態に対応するスピン配置が最安定な電子状態であることがわかった。また、酸化型の結果から還元型(2Fe(III)2Fe(II))の最安定な電子状態は 2 重項状態に対応するスピン配置であると予測できた。

1) Shuqiang Niu, Toshiko Ichiye, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 5724.

2) Yu Hirano, Kazuki Takeda, Kunio Miki, *Nature*. **2016**, *534*, 281.