

平成 30 年 6 月 20 日現在

機関番号：14603

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2013～2017

課題番号：25400335

研究課題名(和文)ヘム蛋白質における多体効果の理論研究-放射光分光の視点から-

研究課題名(英文)Theoretical study of many-body effects in Hem protein -from a viewpoint of synchrotron radiation spectroscopy -

研究代表者

田口 宗孝 (TAGUCHI, Munetaka)

奈良先端科学技術大学院大学・物質創成科学研究科・特任助教

研究者番号：10415218

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではまずポルフィリンクラスター理論模型の構築を行った。次に、その理論模型を用いて共鳴軟X線発光分光、X線光電子分光、X線吸収分光のスペクトル計算をすることに成功した。最終的には実験スペクトルとの比較をする予定であったが、進捗状況が遅れたため実験スペクトルと理論計算の直接の比較が不可能となった。そのため方針を変更し、計算パラメーターを系統的に変化させることで電子状態の変化の様子を調べることにした。

また、ヘム鉄の電子状態とほぼ同じ状態をとるNaCr2O4とFe3O4の研究も行った。この研究成果はPhysical Review BとPhysical Review Lettersに掲載された。

研究成果の概要(英文)：The main purpose of this study was focusing on the many-body effect of iron Hem and discussing electronic states of the hem protein from a viewpoint of solid states physics. In this research, we first constructed a porphyrin cluster model. Next, we succeeded in computing x-ray core-level spectra of resonance soft X-ray emission spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and X-ray absorption spectroscopy based on the theoretical model. Last year that was the final year was planned to compare with the experimental spectrum, but the experimental progress was delayed. Therefore a direct comparison between experimental spectrum and theoretical calculation became impossible. Therefore, we changed the original plane. We examined how the electronic state changes as a function of the physical parameters.

We have also studied chromium oxide NaCr2O4 which has almost the same state as heme iron electronic state. This result was published in Physical Review B in January 2018.

研究分野：光物性理論

キーワード：金属タンパク質 多体効果

### 1. 研究開始当初の背景

近年の蛋白質の結晶化とその構造解析の技術進歩は著しく、次々に新しい蛋白質の構造解析がなされ、構造解析の立場からその機能性について多くの議論がなされている。これは、蛋白質は適切な立体構造をとることで機能を発現し、分子構造がその機能と密接な関係にあるためである。しかしながら、蛋白質の立体構造が解かれても構造と機能発現とのミクロスケールでの関係には多くの未解決な問題が残されている。有機化学や無機化学がそうであったように、やはり真の生体化学反応の理解には電子論的理解が必要不可欠である。特に、ヘム蛋白質は鉄を中心に配位したポルフィリン環を活性中心として含み多様な機能を担っている。したがって、機能発現の微視的な解明にはヘム及びその周辺での電子状態の理解が本質的である。

このような背景のもと、我々は2009年に世界に先駆け軟X線共鳴発光分光(RIXS)法によるミオグロビンの電子状態についての研究を行った(Harada, Taguchi et al. JPSJ 2009)。ミオグロビンは体内の骨格筋や心筋中に多く存在し、鉄を中央に配位したポルフィリン錯体(ヘムと呼ばれる)を反応中心として内包する金属蛋白質である。ここにO<sub>2</sub>、CO、NO等の小分子(基質と呼ぶ)が可逆的に吸脱着することができるため、酸素貯蔵・輸送をはじめとした種々の機能を発現することで知られている。申請者らによるこの研究は、ミオグロビン中の鉄イオンに起因した鉄の3d電子間の励起を調べるものであり、ミオグロビンの活性中心の局所的な電子状態の情報が初めて得られるようになった。その理論解析の結果、鉄の3d電子状態は従来考えられていたほど単純ではなく、鉄イオンのみならずその周りに存在する配位子からの強い影響を考慮することが本質的であることが明らかとなった。しかしながら、用いたクラスターモデルは鉄イオンに最近接な窒素の2p電子軌道のみを考慮したモデルであったため、なぜ基質分子の吸脱着により鉄の価数・スピン状態が容易に変化するのか、ヘムの局所的な構造変化(ヘム面の歪みや鉄原子のヘム面からの変位)が鉄3dの電子状態に与える影響については今後の課題として残された。特に、鉄イオンの電子状態に対して鉄と窒素配位子との強い混成が本質的であることは、窒素配位子からなる分子軌道のみを考慮するだけでは不十分である事を意味している。つまり、これまでのクラスターモデルをさらに発展させ、鉄の3d電子の強い多体効果は従来どおり取り入れつつ、鉄の周りの窒素を含めたポルフィリン環全体の分子軌道を出来るだけ正確に取り込んだ、より現実的で精度の高いクラスターモデルの構築が必要であることを示唆している。

本研究では、ヘム鉄の電子状態についてま

だ解明されていない基礎研究を完成させ、その全貌を捉え、それがヘム蛋白質の機能性に与える影響についての知見を得ることを目指す。上記のクラスターモデルに対する電子状態計算法を確立する第一歩として、申請者は次のような予備的な研究成果を上げている(Taguchi, 2011 RIXS 国際ワークショップ(ラスベガス)にて招待講演)。

- (1) ポルフィリン分子中の24個の炭素・窒素原子による分子軌道の解析的標識の定式化。
- (2) 鉄の3d電子間クーロン相互作用(多体効果)を近似無しで厳密に取り扱う計算機コードの開発。

### 2. 研究の目的

ミオグロビンに代表されるヘム蛋白質の反応中心にある鉄イオンは、何故にO<sub>2</sub>などの基質の吸脱着によって価数やスピン状態を変化させるのであろうか。本研究では、鉄の多体効果に注目してこの疑問に迫りたい。ヘム蛋白質を凝縮系物質とみなし、物性物理の土俵でヘム蛋白質を電子論的に議論する。具体的には、放射光分光の物性研究で成功を収めた数値シミュレーション法をヘム蛋白質に適用し実験スペクトルと比較することで、その様々な機能に関連するヘム鉄の電子状態を理論的に解明する。

本研究の計画項目は、(1) 鉄の多体効果とポルフィリン環の強い混成効果と同等に扱うことができるクラスターモデルの構築、(2) 基質分子の可逆的な吸脱着による鉄の電子状態変化の機構解明、(3) ヘム鉄の局所的な構造変化が鉄の3d電子状態に与える影響、の三つである。

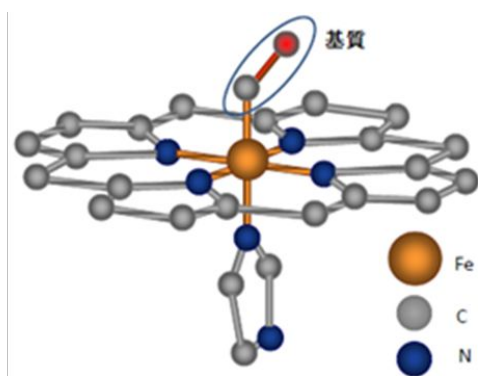


図1 本研究で用いたポルフィリンクラスターモデル

### 3. 研究の方法

本研究では、まず信頼度の高い最も簡単な鉄・ポルフィリンクラスターモデルを確立する。これにより活性中心にある鉄及びその周りの局所的な電子状態を明らかにし、ヘム蛋白

質の「機能」発現のミクロなメカニズムを理解するための基盤研究を行う。研究期間内には以下の事を明らかにする。

- (1) 鉄の多体効果とポルフィリン環による強い混成効果を考慮し、かつRIXSスペクトルを忠実に説明できる最も簡単な鉄・ポルフィリンクラスターモデルを構築する。
- (2) なぜ鉄イオンは基質の可逆的な吸脱着によって価数やスピン状態を変化させるのかを、上記モデルに基づいて解明する。
- (3) 鉄の電子状態の変化に伴い、なぜヘム面が歪んだり鉄イオンがヘム面から変位をする必要があるのかについて電子論的に解明する。

#### 4. 研究成果

本研究ではまずポルフィリンクラスター理論モデルの構築を行った。次に、その理論モデルを用いて共鳴軟X線発光分光、X線光電子分光、X線吸収分光のスペクトル計算をすることに成功した。最終年度であった昨年度は、実験スペクトルとの比較をする予定であったが、進捗状況が遅れたため実験スペクトルと理論計算の直接の比較が不可能となった。そのため方針を変更し、計算パラメーターを系統的に変化させることで電子状態の変化の様子、またそれに伴ってスペクトル形状がどのような変化をするのかを調べた。

また、本研究の派生として、ヘムタンパク質の活性中心である鉄の3d電子状態は混合原子価状態をとることが明らかになったが、電子数は異なるもののヘム鉄の電子状態とほぼ同じ状態をとるクロム酸化物  $\text{NaCr}_2\text{O}_4$  の研究やマグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  も行った。我々はX線吸収分光スペクトルの理論解析から  $\text{NaCr}_2\text{O}_4$  が負の電荷移動状態と正の電荷移動状態が混在する系であることを、マグネタイト  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  に関しては硬X線光電子分光を用いて真のバルク状態を明らかにした。Physical Review BとPhysical Review Lettersにそれぞれ掲載された。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 2 件)

M. Taguchi, H. Yamaoka, Y. Yamamoto, H. Sakurai, N. Tsujii, M. Sawada, H. Daimon, K. Shimada, and J. Mizuki, Unusual coexistence of negative and positive charge transfer in mixed valence  $\text{Na}_x\text{Ca}_{1-x}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , Physical Review B, 査読有、96巻、2017、245113/1-6  
DOI: 10.1103/PhysRevB.96.245113

M. Taguchi, A. Chainani, S. Ueda, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, S.

Tsuda, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, H. Daimon, S. Todo, H. Tanaka, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, Temperature Dependence of Magnetically Active Charge Excitations in Magnetite across the Verwey Transition, Physical Review Letters, 査読有、115巻、2015、256405/1-5  
DOI: 10.1103/PhysRevLett.115.256405

[学会発表](計 2 件)

M. Taguchi, Theory of core-level spectroscopy of Fe based mixed-valence systems, Kick-off Workshop "Computing novel functions in low-dimensional systems" (招待講演)、2015年、千葉大学

M. Taguchi, A. Chainani, S. Ueda, M. Matsunami, Y. Ishida, R. Eguchi, S. Tsuda, Y. Takata, M. Yabashi, K. Tamasaku, Y. Nishino, T. Ishikawa, H. Daimon, S. Todo, H. Tanaka, M. Oura, Y. Senba, H. Ohashi, and S. Shin, Revising the Electronic Structure of Magnetite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  by Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy, International Conference on Electron Spectroscopy and Structure: ICESS-15, 2015年、Stony Brook University (USA)

[図書](計 0 件)

[産業財産権]

出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

取得状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

[その他]  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

田口 宗孝 (TAGUCHI Munetaka)

奈良先端科学技術大学院大学 物質創成

科学研究科 特任助教

研究者番号：10415218