

I タンパク質内プロトン輸送機構の理論解析

Theoretical analyses of proton transport processes in Cytochrome *c* Oxidase

神谷克政・重田育照・押山 淳
Kamiya, K., Shigeta Y., Oshiyama, A.

立体構造と電子状態の間の表裏一体性に着目し、蛋白質の構造と機能の間の相関関係を電子論的に調べている。高分解能で立体構造が決定されているチトクロム酸化酵素に対し、本酵素が駆動するプロトン移動や電子移動の反応機構を、量子論に基づく第一原理電子状態計算により調べた。プロトン移動経路を構成するアミノ酸や水分子により形成される水素結合環境の機能的な重要性、および電子移動の構成要素であるヘム分子の機能的な物性が明らかになった。

II 人工 DNA の構造と安定性の理論解析

Theoretical analyses of structure and stability of artificial DNA

重田育照
Shigeta Y.

近年、DNA類似塩基を持つ人工DNAの合成が注目を浴びている。例えば、[H-Cu²⁺-H] (H: ヒドロキシピリドン) を5個並べた銅イオンを含む金属含有人工DNAが合成され、EPRの結果からCu-Cu の距離が $3.7 \pm 0.1 \text{ \AA}$ であるとしている。我々は、[H-Cu²⁺-H]の二量体や様々な金属含有人工DNAにおいて、金属イオン間の距離と励起スペクトルを指標とし、安定構造を求めた。また、金属の種類やカルコゲン原子の組み合わせを変えた人工DNAの安定性を見積もり、その分子設計を行っている。

III 生体ナノシステム解析のための 第一原理分子動力学計算法の開発

Development of first principle molecular dynamics for nano-bio systems

重田育照・押山 淳
Shigeta Y., Oshiyama, A.

ピコメーターサイズの現象は、量子力学に基づいている。特に、機能を司る化学反応を理解する為には、系の電子状態変化を解析する必要がある。一方、系を構成する粒子数が多くなると、動力学的揺らぎや統計力学的な取り扱いも必要になる。我々は、生体ナノシステム解析のため実空間密度汎関数理論+メタダイナミクス法を開発し、タンパク質内での構造揺らぎを伴う水素移動を研究している。また、水素の量子同位体効果を扱う新規手法開発も行っている。

発表論文 List of Publications

- I -1 K. Kamiya, Y. Shigeta, A. Oshiyama, “Effects of Hydrogen-Bonding Environments on Protonation States around the Entrance of Proton Transfer Pathways in Cytochrome c Oxidase”, *AIP Conference issue* **1102**, 257-261 2009.
- I -2 K. Kamiya, S. Yamamoto, K. Shiraishi, A. Oshiyama, “Significant Change in Electronic Structures of Heme Upon Reduction by Strong Coulomb Repulsion between Fe d Electrons”, *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 6866-6872, 2009.
- I -3 Y. Shigeta, “Energetics at an entrance part of proton transfer pathway”, *3rd. International Conference of Computational Science*, Bali, Indonesia, 2009.
- I -4 Y. Shigeta, K. Kamiya, “Energy Compensation Mechanism for Protonation States of a Asp-His Pair at entrance of D pathway in Cytochrome c Oxidase”, *International Meeting of Metalloprotein Functions*, Hyogo, July 31st -Aug 1st, 2009.
- I -5 重田育照、神谷克政、「金属蛋白質の触媒反応の理論解析」、*第47回生物物理学会年会*、徳島文理大学・アスティとくしま、Oct 31th, 2009.
- II -1 T. Matsui (東京大学), T. Sato (東京大学), Y. Shigeta Y, K. Hirao (東京大学), “Sequence-dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair II: The origin of stabilities of proton-transfer products”, *Chemical Physics Letters* **478**, 238-242, 2009.
- II -2 T. Matsui (大阪大学), H. Miyachi (東京大学), Y. Nakanishi (大阪大学), Shigeta, Y. Kitagawa (大阪大学), M. Okumura (大阪大学), Hirao (東京大学), “Theoretical Studies on Sulfur and Metal Cation (Cu(II), Ni(II), Pd(II), and Pt(II))-Containing Artificial DNA”, *Journal of Physical Chemistry B* **113**, 12790-12795 2009.
- II -3 T. Matsui (東京大学), T. Sato (東京大学), Y. Shigeta, “Sequence dependent proton-transfer reaction in stacked GC pair I: The possibility of proton-transfer reactions”, *International Journal of Quantum Chemistry* **109**, 2168-2177, 2009
- II -4 Y. Nakanishi (大阪大学), Y. Kitagawa (大阪大学), Y. Shigeta, T. Saito (大阪大学), T. Matsui (東京大学), H. Miyachi (東京大学), T. Kawakami (大阪大学), M. Okumura (大阪大学), K. Yamaguchi (大阪大学), “Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in salen nucleobases”, *Polyhedron* **28**, 1945-1949, 2009
- II -5 Y. Nakanishi (大阪大学), Y. Kitagawa (大阪大学), Y. Shigeta, T. Saito (大阪大学), T. Matsui (東京大学), H. Miyachi (東京大学), T. Kawakami (大阪大学), M. Okumura (大阪大学), K. Yamaguchi (大阪大学), “Theoretical studies on magnetic interactions between Cu(II) ions in hydroxypyridone nucleobases”, *Polyhedron* **28**, 1714-1717, 2009.

- II-6 Y. Shigeta, T. Matsui (東京大学), “Electron conduction of metal containing artificial DNA”, *International Conference of Computational Methods in Sciences and Engineering 2009*, Rhodes, Greece 2009.
- III-1 Y. Shigeta, “Molecular theory including quantum effects and thermal fluctuations”, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **82** (Award Accounts), 1323-1340, 2009.
- III-2 Y, Shigeta, H. Miyachi (東京大学), T. Matsui (東京大学), N. Yokoyama (東京大学), K. Hirao (東京大学), “Quantum Theory in Terms of Cumulant Variables”, *Advances in the Theory of Atomic and Molecular Systems, Conceptual and Computational Advances in Quantum Chemistry*, Ed. P. Piecuch, J. Maruani, G. Delgado-Barrio, S. Wilson, Chap.1 3-34, Springer, 2009.
- III-3 重田育照・宮地秀明 (東京大学)、「Side-on 型配位遷移金属錯体の反応解析」第104回触媒討論会(特別講演)、シーガイヤ・宮崎大学、Sep 29th, 2009.
- III-4 重田育照、「速い電子と遅い電子の集団運動の実時間解析」、特定領域研究「実在系の分子理論」成果報告会金沢シンポジウム、金沢大学、Sep. 4th 2009.
- III-5 重田育照、「量子ゆらぎと熱ゆらぎの動的分子理論」、第89回日本化学会年会(日本化学会進歩賞受賞講演)、日本大学船橋キャンパス、Mar. 27th 2009.

大学院生命理学研究科

なし

科学研究費補助金等

- 1 科研費補助金 (平成 20~21 年度) 若手研究 B 課題番号:20750004
研究課題 プロトン結合電子移動反応の実時間解析：量子キュムラント動力学法
研究代表者 重田育照
- 2 科研費補助金 (平成 20~21 年度) 特定領域研究 課題番号:20038008
研究課題 電子ダイナミクスによる電子集団運動の解析
研究代表者 重田育照
- 3 CREST・JST(平成 20~22 年度)
研究課題 計算機科学によるナノアーキテクチャ構築
研究代表者 押山 淳 (東京大学教授・県立大客員教授)
- 4 兵庫県立大学特別教育研究助成金 (平成 21 年度) 先導的研究
研究課題 チトクロム酸化酵素内 D 経路のプロトン輸送メカニズムの理論解析
研究代表者 重田育照