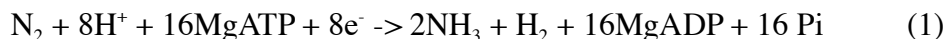


2C01 ニトロゲナーゼ P-cluster の電子状態についての理論的研究 (阪大院理¹、阪大極限²) ○庄司光男¹、齋藤徹¹、北河康隆¹、 川上貴資¹、山中秀介²、奥村光隆¹、山口兆²

【序】ニトロゲナーゼは窒素固定を行う酵素であり、自然界の窒素循環サイクルにおいて重要な働きをしている。反応式は



であり、化学的に不活性な窒素を活性化してアンモニアへと還元する。この窒素還元反応は工業プロセスで非常に重要であるにもかかわらず、従来の手法では効率が悪いので、ニトロゲナーゼの酵素反応が非常に注目されている。

ニトロゲナーゼは[4Fe-4S] cluster や P-cluster、FeMo-cofactor とよばれる多核鉄中心を持っている。前者2つは電子伝達中心、最後は酵素活性中心であることがこれまでの多くの物理化学的測定で推定されてきたが、未だ詳細な電子状態や反応機構までは解明されていない。

我々はこれら多核金属中心の構造変化、電子状態、スピン構造について第一原理計算により解明する事を試みてきた。まず初めに、実験的測定が正確になされている[8Fe-7S]無機モデル錯体[1]についてスピン構造や電荷分布を磁化測定や Mössbauer spectra 結果と一対一に対応させて議論した[2]。これによりこのような多核金属中心でも正確に物性値を求めて詳細に理論解析できることを示した。

ニトロゲナーゼ P-cluster は[8Fe-7S]クラスターを持ち、FeMo-cofactor を還元するために以下の2電子還元状態を取ることが報告されている。



P^{N} クラスターはすべて Fe(II)で構成されており、 $S = 0$ スピン状態にある。 P^{POX} は1電子酸化体で $S = 1/2$ と $S = 5/2$ (7/2)の混合スピン状態を取っているとされている。 P^{OX} は2電子酸化体で $S = 3$ か $S = 4$ の状態にあるとされている。 P^{N} -cluster と P^{OX} クラスターについては X 線結晶構造が報告されている。前者は対称性の高い[4Fe-3S]ダブルキューバンで構成されているのに対し、後者はクラスターが壊れた歪んだ構造を取っている。このようにこれらの電子状態やスピン状態は未だ解明されていない点が多いため、正確な P-cluster の電子状態についての解析が必要である。そこで本研究では P^{N} -cluster について第一原理計算からの理論的な電子状態解析を試みた。

【方法】計算モデルは金属中心と配位するアミノ酸側鎖を含めるように X 線結晶構造から切り出した(Fig1)。計算手法は第一原理計算法である Broken symmetry HDFT

法 (BS-HDFT)を用い、異なる 20 BS スピン状態を計算した。これにより、鉄スピ
ンサイト間に働くすべての磁氣的相互作用について求めた。電荷分布は基底 BS スピ
ン状態について Mössbauer パラメーター(異性体シフト、四極分裂)を求めた。

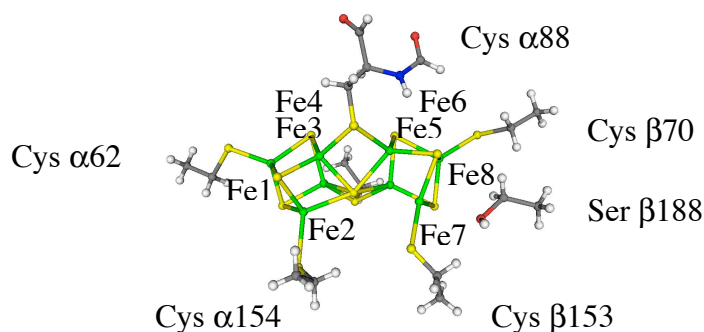


Fig1. 計算に用いた P-cluster 構造。

【結果】

鉄スピンサイト間には反強磁性的相互作用が働いていた。特にキューバン内の磁氣的
相互作用が強いのに対し、キューバン間は弱い相互作用になっていた。このことは自
然軌道(NO)やその chemical index、反強磁性スピン相関関数からも示された。スピン

状態を $|S^{Fe1}, S^{Fe2}, S^{Fe3}, S^{Fe4}, S^{Fe5}, S^{Fe6}, S^{Fe7}, S^{Fe8} : S^{Total}\rangle$ で表すと基底 BS スピン構造は

$$|\downarrow, \uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow, \downarrow, \downarrow, \uparrow : S_z = 0\rangle \quad (3a)$$

であることが分かった ($\uparrow : S_z = 2, \downarrow : S_z = -2$)。これはモデル錯体と同じスピン構造で
ある点で興味深い。第一励起 BS 状態は

$$|\downarrow, \uparrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow, \uparrow, \uparrow, \downarrow : S_z = 4\rangle \quad (3b)$$

であり左右のキューバンでスピン構造に違いが現れている。これは左側のキューバン
(Fe1-Fe4)は Trapped valence state (TV)構造を好み、右側のキューバン(Fe5-Fe8)は Mixed
valence state (MV)を好むことを示唆している。計算された Mössbauer parameter は
Fe1, Fe8 が他の鉄サイトと非常に異なる値を示し、実験で観測される S 成分に相当す
ることが示された。このように P-cluster は [8Fe-7S]無機錯体と多くの類似点があるが、
左右のキューバンが異なる性質を持っている事が異なり非常に興味深い。現在
基底スピン状態での構造最適化を行っている。当日はより正確な構造での P-cluster
のスピン構造、鉄電荷分布の帰属結果について議論する予定である。

【参考文献】

- [1] K. Ohki et al, JACS 125(2003) 4052.
- [2] M. Shoji et al, Int. J. Quantum Chem. 106(2006) 3288.