

[Ni(SEt)₄]^{2-,1-} の DFT 計算による安定構造と電子状態の検討 —ヒドロゲナーゼ Ni 中心に関連して—

(日大生産工¹、三菱マテリアル²、東理大理³) ○宮崎 淳¹、坂庭 大輔^{2,3}、山村 剛士³

【序】[NiFe] ヒドロゲナーゼの活性中心は、Ni に 4 つの Cys 残基の S が結合し、そのうちの 2 つの S が Fe と架橋した二核錯体である。我々はこれまで[NiFe] ヒドロゲナーゼやその他のタンパク質の活性中心に見られる最も短いキレート型シーケンスである Cys-X-Y-Cys に着目し、その Ni 錯体の合成と構造解析について検討を行ってきた。

現在、H⁺ と Na⁺ を対イオンとする H₂[Ni(CPLC)₂] と Na₂[Ni(CPLC)₂] (CPLC=Boc-Cys-Pro-Leu-Cys-OPac) を単離することに成功し、EXAFS と NMR の結果を基に制限分子動力学計算 (RMD) により構造解析を進めている。RMD 計算で得られた (H⁺)[Ni(CPLC)₂]²⁻ 構造を Fig.1 に示す。解析を進める過程において、中心骨格である[Ni(CPLC)₂]²⁻ は、Ni に対して 4 つの S がほぼ平面上で配位した Square Planar 構造を取る事が明らかとなった。しかし、RMD 計算の結果からは以下に示す 2 つの非対称性が予測された。(1) Ni-S3 = 2.19 Å, Ni-S5 = 2.20 Å でほぼ等しいが、Ni-S2 = 2.16 Å, Ni-S4 = 2.22 Å となり Ni-S 結合長に違いが見られる。(2) Ni-S-C の回転角が異なる。特に Ni-S5-C の回転角の非対称性が大きい。

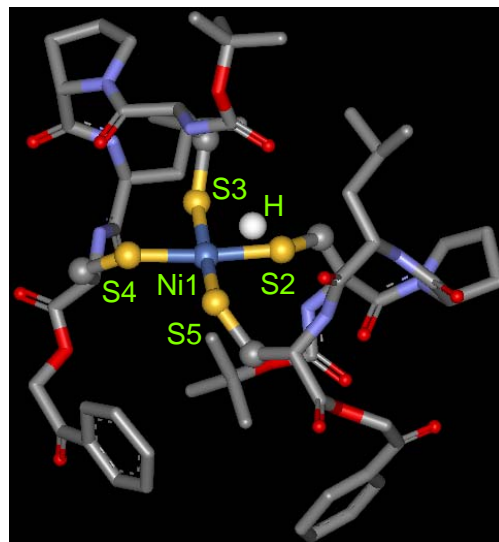


Fig. 1 Structure of (H⁺)[Ni(CPLC)₂]²⁻

[Ni(CPLC)₂]²⁻ 骨格に見られる 2 つの非対称性が、分子全体の安定性や H⁺ の捕獲位置にどのような影響を与えるかを調べるためには、Ni を中心とした分子構造の安定性や電子状態についての議論が不可欠である。本研究では、Ni 中心に着目して (CPLC)₂ 基を (SEt)₄ 基に置き換えた [Ni(SEt)₄]^{2-,1-} をモデル構造として、密度汎関数法 (DFT) により安定構造を検討した。また、(H⁺)₂[Ni(SEt)₄]^{2-,1-} を用いて H⁺ の安定位置の探索をおこない、電子状態についての検討を行った。

【実験】DFT 計算は、PC-Linux 上に展開した分子軌道計算ソフト Gaussian03 を使い、基底関数は UB3LYP/TZV と UB3LYP/TZVP を使用した。[Ni(SEt)₄]^{2-,1-} の構造は、[Ni(CPLC)₂]²⁻ の XAFS 解析と RMD 計算で得られた構造を基本モデル (Fig. 2) とし、結合長や結合角を変化させてシングルポイント計算 (SCF=Tight, NoSymm) を行い、結合エネルギーと電子状態について検討した。

【結果及び考察】 1. [Ni(SEt)₄]^{2-,1-} の構造安定性

(1) Ni-S 結合長が分子に与える影響

[Ni(SEt)₄]²⁻ 基本モデルの Ni-S2 と Ni-S4 の結合距離を変化させてシングルポイント計算を行い、結合エネルギーを検討した (Ni-S3, Ni-S5 = 2.19 Å で固定)。4 種類の構造について検討を行ったが、エネルギー差は 0.144 kcal/mol となり、Ni-S 結合長の非対称性に対する構造安定性への寄与は小さいことが明らかとなった。

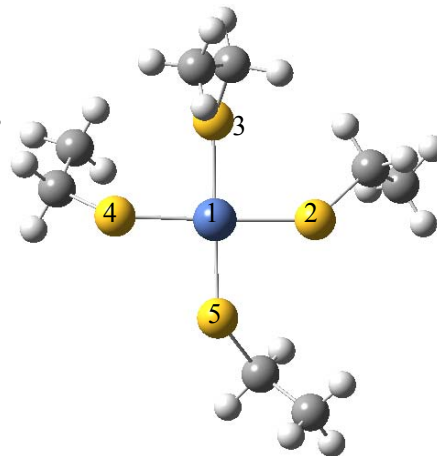


Fig.2 Structure of [Ni(SEt)₄]²⁻

(2) Ni-S-C 回転角の非対称性が分子に与える影響
 非対称性の大きい Ni-S5-C 回転角を変化させて、結合エネルギーを検討した。 $[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{2-}$ の回転角に対する結合エネルギー変化を Fig. 3 に示す。Fig. 2 の基本モデル($\theta = 0^\circ$, $\Delta E = 0 \text{ kcal/mol}$) を基準として、他の構造とのエネルギー差をプロットしてある。 θ を変化させると、 $\theta = 240^\circ$ で極小($\Delta E = -2.902 \text{ kcal/mol}$)、 $\theta = 120^\circ$ で極大($\Delta E = 7.652 \text{ kcal/mol}$) となることから、Ni-S5-C 回転角の構造安定性への寄与が大きいことが分かった。中心の Ni を 1 電子酸化した $[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{1-}$ でも検討を行ったが、 $\theta = 240^\circ$ で極小($\Delta E = -0.685 \text{ kcal/mol}$)、 $\theta = 120^\circ$ で極大($\Delta E = 4.635 \text{ kcal/mol}$) となり酸化種においても安定性への寄与が大きい事が明らかとなった。

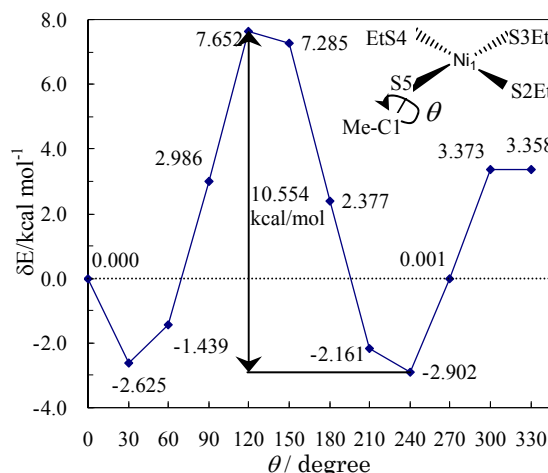


Fig. 3 Energy difference depending on the dihedral angle

2. H^+ の安定位置の探索

H^+ の代わりに H 原子と点電荷(PC) を用いてシングルポイント計算を行い、 H^+ の安定位置の探索を行った。 H^+ の存在位置としては、①S5 近傍、②S2 近傍、③S2 と S5 の直線上、④S2 と S5 の垂直二等分線上の 4 つが予測される。RMD 計算で得られた構造では、 $\text{S2-H} = 2.47 \text{ \AA}$ 、 $\text{S5-H} = 2.43 \text{ \AA}$ で S2 と S5 のほぼ垂直二等分線上に H^+ が存在する(Fig.4) ことから、Fig. 4 構造を基準として S-H 距離を変化させて結合エネルギーを検討した。Fig. 5 に $[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{2-}$ 上の S5 と H 原子間距離を変化させた場合 (①) のエネルギー変化を示す。

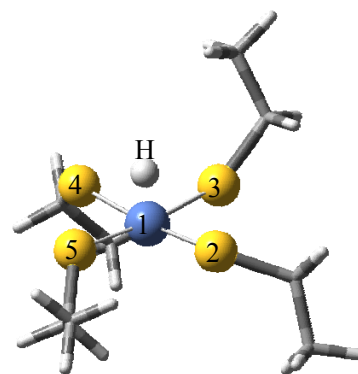


Fig. 4 Structure of $(\text{H}^+)[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{2-}$

Fig.4 の基本構造を基準($\Delta E = 0 \text{ kcal/mol}$) として、他のモデルとのエネルギー差をプロットしてある。H 原子が S5 に近づくにつれて ΔE の値は小さくなり、 $\text{S5-H} = 1.348 \text{ \AA}$ で極小値($\Delta E = -49.64 \text{ kcal/mol}$) を取った。S2-H 距離を変化させた場合 (②) や S2-S5 直線上で H を変化させた場合 (③) においても $\text{S-H} = 1.34 \text{ \AA}$ 付近で極小となり、S2-S5 垂直二等分線上で H の位置を変化させた場合 (④) には、 $\text{S-H} = 1.70 \text{ \AA}$ で極小値を取ることがわかった。①~④の極小値を比較すると①の $\text{S5-H} = 1.348 \text{ \AA}$ の構造が本研究における最安定構造となった。 $\text{S-H} = 1.34 \text{ \AA}$ は SH 共有結合距離とほぼ一致することから、SH 結合の生成により分子全体が安定化したと考えられる。 $[\text{Ni}(\text{SEt})_4]^{1-}$ 構造で S-H 距離を変化させた計算結果においても $\text{S5-H} = 1.348 \text{ \AA}$ で安定構造を取ることから、S5-H 結合生成による分子構造の安定化への寄与が大きいと考えられる。S-PC 間距離を変化させた計算結果と合わせて電子状態について議論する。

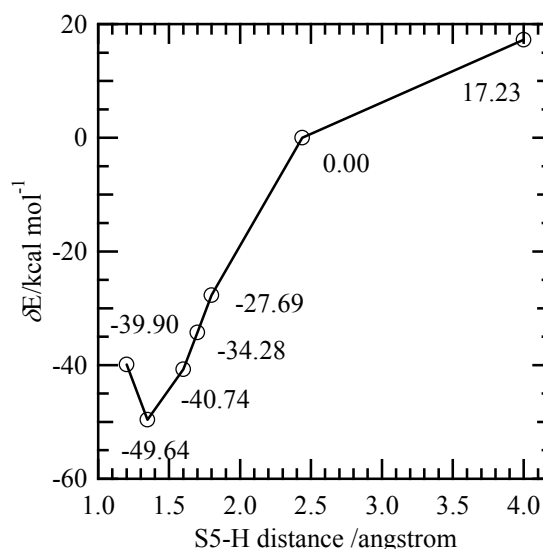


Fig. 5 Energy difference depending on S5-H distance