

溶液中における鉄イオン $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ の酸化還元電位 に関する理論的研究

(金沢大院・自然¹) ○岩山将士¹, 齋藤大明¹, 川口一朋¹, 長尾秀実¹

【緒言】 酸化還元反応は溶液中において還元剤と酸化剤の間で起こる電子移動反応である。生体内においては代謝や光合成、細胞内シグナル変換の電子伝達過程に大いに関連している。またバイオ電池等の燃料電池の効率化の点でも酸化還元反応の予測と制御は極めて重要な技術である。これまでに酸化還元反応に関する研究は Mn や Fe といった金属錯体において精度の高い実験的・理論的な報告が為されている^[1,2]。一方でシトクロムやミオグロビンといった生体分子においては、そのサイズの大きさゆえにシミュレーション等による反応メカニズムの解明は未だ行われてはいない。これら巨大なタンパク質の分子動力学等による構造揺らぎや、活性部位の電荷の違いを含めた精度の高い酸化還元電位の算出を行うには、新規計算方法の提案が必要となる。

活量がともに一定である標準状態での平衡電位は標準酸化還元電位 (SPR) として知られ、標準水素電極に対する電位として評価される。熱力学的に SPR は溶液中における溶質の自由エネルギー変化により求められる。例えば Born-Haber Cycle 法を用いることで溶媒和自由エネルギー差と気相中の自由エネルギー差の和で表される^[3]。従って溶質-溶媒相互作用を如何にして見積もるかが SPR に大きな影響を与えると考えられる。そこで本研究では生体分子等の酸化還元反応のメカニズムの解明を目指し、含水鉄イオン錯体 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6$ をもとに分子動力学計算及び量子化学計算によるシミュレーションを実行した。溶媒和自由エネルギー、内部エネルギー等の評価を行うことで SPR 値を導出し、実験値との比較と考察を行う。

【計算手法】 鉄イオン錯体には鉄イオンに水が六配位した正八面体構造を適用し、還元型は二価の陰イオン、酸化型は三価の陰イオンを用いて計算を行った (図 1)。これら錯体内の結合長や結合角といった各相互作用パラメータは Gaussian 03 による基底関数 LanL2DZ による B3LIP/6-31G レベルの計算により構造最適化したものを与えた。分子動力学計算には AMBER 10 を使い、溶媒には TIP4P 剛体水分子モデルを還元型・酸化型ともに 2136 個用意した。系の温度は Langevin 熱浴を用いて $T=300\text{K}$ に制御し、一辺 32\AA のセルのもと NPT アンサンブル MD を実行した。またカットオフを 8\AA 、 $\Delta t=1\text{fs}$ とし、総時間 6ns の平衡化計算を行った。

溶液中における自由エネルギー差は Born-Haber Cycle 法により表式をまとめた結果、式(1)で表される。

$$\Delta G = k_B T \ln \left[\frac{\rho_{\text{Ox}}}{\rho_{\text{Red}}} \right] - k_B T \ln \left[\frac{\langle \exp(-\beta \omega_{\text{Ox}}) \rangle}{\langle \exp(-\beta \omega_{\text{Red}}) \rangle} \right] + (u_{\text{Ox}} - u_{\text{Red}}) \quad (1)$$

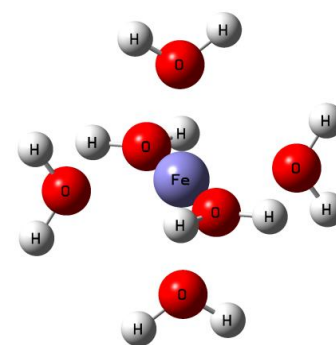


図 1. 鉄六水和イオン錯体

式中第二項は溶質-溶媒相互作用として働く過剰化学ポテンシャルの差 (ECP)、第三項は溶液中における内部エネルギーの差である。本稿では ECP を松林らが開発したエネルギー表示法を用いて計算した^[4]。また内部エネルギーは、六水和した鉄イオン錯体を QM 領域、溶媒を MM 領域 (点電荷) と定義した QM/MM 計算を用いることで、溶質-溶媒間の分極効果を取り入れた内部エネルギーの導出を試みた。この際に MM 領域として用いた溶媒の数は六水和を含めた第三水和層までとし、計 180 個の溶媒分子を採用した。これらの計算から得られた自由エネルギー差と、真空中における水素電極値 (実験値: 4.43.eV) との差から SPR を導出した。

【結果】 自由エネルギーの解析は、系が平衡化に達した 1ns - 5ns の時間領域から 40 点分の構造サンプルを用いて行った。その結果、還元型の平均値は $-4.27 \pm 0.11 \text{eV}$ 、酸化型は $-10.34 \pm 0.11 \text{eV}$ であり、その差は $-6.07 \pm 0.16 \text{eV}$ であった。また内部エネルギーは還元型が $-46847.88 \pm 0.20 \text{eV}$ 、酸化型は $-46831.52 \pm 0.26 \text{eV}$ であり、その差は $16.37 \pm 0.33 \text{eV}$ であった。また式(1)第一項は還元型と酸化型の体積比に比例し本計算では 0 に近似する。これらの値から計算される溶液中における自由エネルギー差は $10.30 \pm 0.37 \text{eV}$ である。従って SPR は $5.87 \pm 0.37 \text{eV}$ であり、実験値 0.77eV と比較した場合、約 5eV の差が生じた。これらの結果と詳細については講演で報告する。

[1]X. Zeng, W. Yang., et al., *J. Chem. Phys.*, **128**(2008)124510.

[2]M. Undsemaa, T. Tamm, *J. Chem. Phys.*, **107**(2003), 9997.

[3]P. Kollman, *Chem. Rev.* **93**(1993), 2395.

[4]N. Matsubayashi, M. Nakahara, *J. Chem. Phys.*, **117**(2002), 3605.