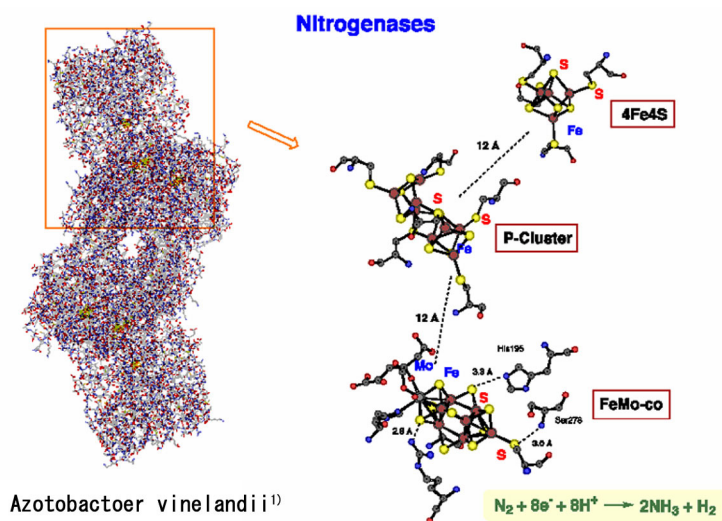


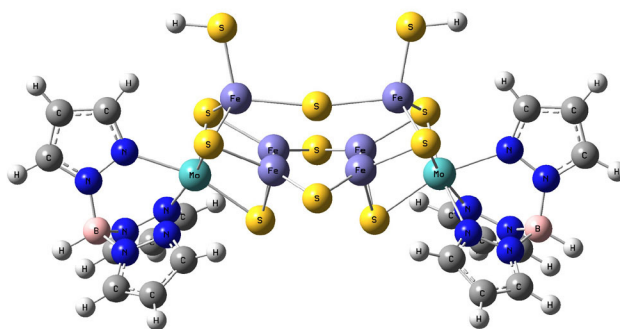
1Pa145 ナイトロゲナーゼの窒素固定反応に関する理論化学的研究 (九大院総理工) 茂木孝一

[序] 生物が行う窒素循環において、空気中の窒素分子をアンモニアに変換する窒素固定は最も重要な生物反応である。 $\{\text{Fe}_7\text{MoS}_9\}$ および $\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$ を骨格中心にもつナイトロゲナーゼでは常温・常圧条件下で窒素固定を行っている。ナイトロゲナーゼの窒素固定の反応機構をカギは、蛋白質の電子伝達機能の定量的な理解と、窒素分子の三重結合と2つのナイトロゲナーゼ骨格中心との相



互作用による電子状態を理解することが最も重要である。本研究では、ナイトロゲナーゼなどの鉄硫黄蛋白質における鉄硫黄クラスターの相違と窒素固定反応機構を、量子化学的アプローチにより研究する。近年、 $\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$ の骨格中心に関する構造で新たな骨格構造が確認され¹⁾、この骨格構造を模した $\{\text{Fe}_8\text{S}_{11}\}$ ²⁾や $\{\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_{11}\}$ ³⁾が合成に成功している。今回のプロジェクトでは、RASSCF 法を用いた理論的アプローチにより、これらの反強磁性状態にある鉄硫黄蛋白質のモデル無機合成化合物の電子伝達機能を解明する。

図2 無機合成により決定された $\{\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_{11}\}$



[計算手法] 反強磁性状態を密度汎関数法で行う場合、Noodleman の Symmetry-Broken (SB) 法が使用される。本研究では SB-B3LYP 法を使用し、 $\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$ (C_{2v})、 $\{\text{Fe}_7\text{MoS}_{11}\}$ (C_s) および $\{\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_{11}\}$ (C_{2v}) の構造最適化 (カッコ内にはそれぞれの系の対称性を示す) を行い、それぞれの構造で RASSCF 法を行った。RASSCF 法の active space を選択するにあたり、窒素分子との相互作用を行うと思われる軌道について選択を行った。これにより RAS2 の軌道を8軌道、2電子励起のみを行うRAS1 および RAS3 をそれぞれ4軌道と統一して計算を行い、それぞれの系の電子構造を比較検討した。RASSCF 法による active space の制限によりCSFが1万を下る計算となった。

[結果および考察] 表にRASSCF法で得られた $\{\text{Fe}_8\text{S}_{11}\}$ および $\{\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_{11}\}$ の主要CI配置を示す。ここでそれぞれの軌道でMO係数の大きい原子軌道と軌道占有率を表記しておいた。RASSCF法により得られた電子状態は、極めて多数の配置間の相互作用により表現される。特徴的なことは、多くの配置は閉殻電子状態であり、開殻電子状態よりも大きなCI

係数をもつ。軌道占有率を見ると、 $\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$ では多くの軌道で 1 に近い値を示し SOMO に近い軌道占有率になっているが、 $\{\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_{11}\}$ では Mo に大きく偏っているのが特徴である。これらの軌道占有率の高い $\text{Fe}_3(3d_0)$ は窒素分子と σ 供与を、 $\text{Mo}(3d_{2-})$ や $\text{Fe}_3(3d_{2+})$ は π 逆供与を行い、窒素分子が相互作用する場合に大きな役割を果たす。

$\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$									$\{\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_{11}\}$								
45a ₁	45a ₁	45a ₁	33b ₁	34b ₁	41b ₂	28a ₂	29a ₂	CI coef.	47a ₁	48a ₁	49a ₁	34b ₁	35b ₁	42b ₂	43b ₂	29a ₂	CI coef.
$\text{Fe}_3(3d_0)$	$\text{Fe}_3(3d_{2-})$	$\text{Fe}_3(3d_0)$	$\text{S}_{12}(3p_2)$	$\text{Fe}_3(3d_{1-})$	$\text{Fe}_3(3d_{2+}+3d_{2-})$	$\text{S}_{12}(3p_2)$	$\text{Fe}_3(3d_{1-})$		$\text{Mo}(3d_{2-})$	$\text{Fe}_3(3d_0)$	$\text{Fe}_3(4s)$	$\text{Mo}(3d_{2-})$	$\text{Fe}_3(3d_{1-})$	$\text{Mo}(3d_{1-}+3d_{2-})$	$\text{Fe}_3(3d_0)$	$\text{Mo}(3d_{2-})$	
1.246	1.026	0.735	1.022	0.978	0.992	1.024	0.976		1.677	0.320	0.002	0.971	0.005	1.682	0.317	1.019	
2	0	0	0	2	2	2	0	0.209	2	0	0	2	0	2	0	2	0.587
2	0	0	2	0	2	0	2	0.208	2	0	0	2	2	2	0	0	-0.570
2	2	0	0	2	0	2	0	-0.208	0	0	0	2	0	2	2	2	-0.126
2	2	0	2	0	0	0	2	-0.207	2	2	0	2	0	0	0	2	-0.125
2	2	0	2	0	0	2	0	0.177	0	0	0	2	2	2	2	0	0.124
2	0	0	2	0	2	2	0	-0.175	2	2	0	2	2	0	0	0	0.124
2	2	0	0	2	0	0	2	0.164	+	-	0	2	0	-	+	2	-0.123
2	0	0	0	2	2	0	2	-0.163	-	+	0	2	0	+	-	2	-0.123
0	2	2	2	0	0	0	2	0.133	+	-	0	2	2	-	+	0	0.120
0	2	2	0	2	0	2	0	0.133	-	+	0	2	2	+	+	0	0.120
2	2	0	+	+	0	-	-	-0.126	-	-	0	2	0	+	+	2	0.117
2	2	0	-	-	0	+	+	-0.126	+	+	0	2	0	-	-	2	0.117
2	0	0	-	-	2	+	+	0.126									
2	0	0	+	+	2	-	-	0.126									

表 1 RASSCF 法による $\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$ および $\{\text{Fe}_6\text{Mo}_2\text{S}_{11}\}$ の主配置と軌道占有率

両クラスターでは-2 価の電荷状態である $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}_2\text{S}_9]^{2-}$ および $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}}\text{Mo}^{\text{V}}\text{S}_9]^{2-}$ で最安定構造となり、さらに Fe(II)と Fe(III)の混合原子価状態であることが特徴であった。この Fe の混合原子価状態により、それぞれ電子供与型(-3 価, -4 価)および電子受容型(-1 価, 0 価)へのいずれの電荷移動が可能である。このように、電子供与および電子受容を行うことができるのは鉄硫黄クラスターサイズが4以上の $\{\text{Fe}_4\text{S}_4\}$ および $\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$ に特徴的であり、クラスターサイズが3以下の $\{\text{FeS}_4\}$ 、 $\{\text{Fe}_2\text{S}_2\}$ 、 $\{\text{Fe}_3\text{S}_4\}$ のフェレドキシンでは Fe(III)から Fe(II)へ1電子移動を伴う電子供与のみを行う。 $\{\text{Fe}_7\text{MoS}_9\}$ の特徴は、モリブデンの二電子移動反応が可能であり、分子内電荷移動によりモリブデンの形式電荷が最安定状態 Mo(V)から Mo(VI)または Mo(IV)への低い励起状態が存在することである。さらに、電子供与型(-3 価)および電子受容型(-1 価)においてもモリブデンの形式電荷の変化を伴う低い励起状態が存在する。 $\{\text{Fe}_7\text{MoS}_9\}$ の二電子移動過程を伴う電子受容に要するエネルギーは、 $\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$ での一電子受容過程に要するエネルギーよりも小さい。これらの骨格中心の電荷移動のメカニズムの相違から、 $\{\text{Fe}_7\text{MoS}_9\}$ を骨格中心とするナイトロゲナーゼの窒素固定の反応経路では、 σ 供与と π 逆供与の窒素分子との相互作用により、多電子電荷移動反応過程が容易に起こることが分かった。

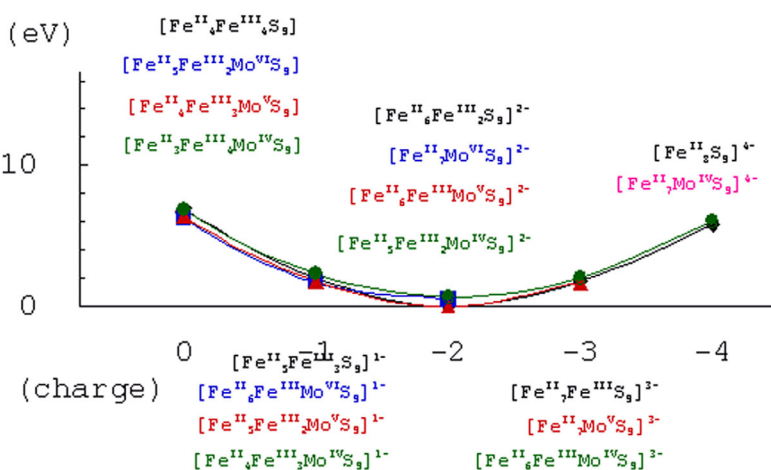


図3 $\{\text{Fe}_8\text{S}_9\}$ および $\{\text{Fe}_7\text{MoS}_9\}$ のポテンシャル曲線

1) Rees D. C., Howard J. B., *Science* (2003) **300**, 929. 2) Ohki, Y., Sunada Y., Honda M., Katada M., Tatsumi K. *JACS* (2003) **125**, web publicaton. 3) Zhang Y., Zuo J.-L., Zhou H.-C., Holm R. H., *JACS* (2002) **124**, 14292.