

2P096

QM/MM による酸化型[NiFe]hydrogenase モデルの水素生成反応機構

(京大院工) 中野 博史 土井 謙太郎 立花 明知

hiroshinakano@kcat.zaq.ne.jp

【序】化石燃料に変わる次世代エネルギーの水素の生成法として、[NiFe]hydrogenase の $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$ という反応の触媒をする酵素を用いて、 H_2 を作る研究が注目を浴びている。[NiFe]hydrogenase には代表的なものに *Desulfovibrio gigs* 株 (Dg) と *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F 株 (DvMF) がある。この DvMF 株は図 1 のように 1 万以上の原子からなるたんぱく質である。その活性中心のモデルを下の図 2 に示した。X にあたる原子は DvMF では硫黄原子、Dg では酸素原子である。反応機構を明らかにするためにはリガンド X, L1, L2, L3 をさまざまに変えて、変化を見る必要がある。またこのたんぱく質内に含まれる電子伝達系を通して、電子を授受するということが考えられているので、電荷の状態によって反応過程にどのような変化が生まれるかという議論も必要になってくる。今回はまず図 2 のような Fe 原子に 2 つの CO と 1 つの CN 配位子を持つ DvMF モデルを考え、高スピン、低スピンそれぞれについて各状態の安定構造を求め、水素生成過程における活性化エネルギー、微視的な電子ストレスの描像、反応過程を検討した。

【計算方法】 Gaussian03⁽¹⁾ を用いて密度汎関数法(B3LYP)により最適構造および遷移状態を調べた。基底は LanL2DZ に Dunning と Huzinaga の分極関数を加えたものを用いた。次に QM/MM においては QM に密度汎関数法(B3LYP)を用い、MM に UFF を用いた。

また Molecular Regional DFT⁽²⁾ を用いて電子状態を分析した。

【結果と考察】

[NiFe]hydrogenase の中で触媒作用を示すといわれている活性中心の酸化型の状態を高スピン及び低スピンにおいて構造最適化した。高スピン状態が Higuchi らによる X 線結晶解析から得られた構造と一致した⁽³⁾。また遷移状態の計算を行う事により酸化型状態での反応機構を導く事ができた。これは新たに



図 1 DvMF 株の全体図

還元型での反応機構の存在も示すものである。この酸化型の反応機構では高スピン状態のほうが、水素生成時の活性化エネルギーが小さく、10.82kcal/mol であった。また低スピンの活性化エネルギーは 19.89kcal/mol であった。このエネルギーダイアグラムを図 3 に示した。

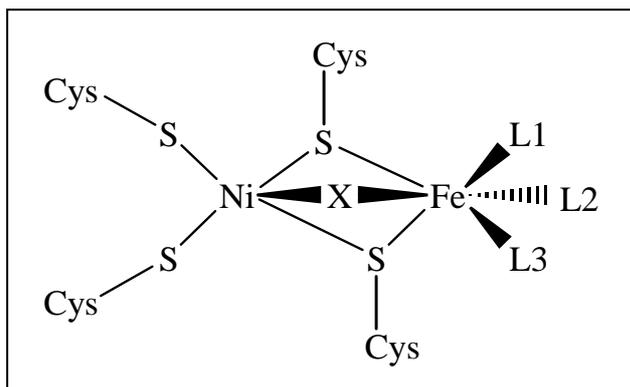


図2 今回用いた酸化型モデル。

L1=CO, L2=CN, L3=CO

次に、おのこの状態に一電子還元および二電子還元の状態でもエネルギーを計算すると図3のようになった。全ての状態でも、電荷が-1の状態が最もエネルギーが低く、ついで電荷が-2の状態が次にエネルギーが低くなった。このことから反応は電荷が-1の状態を基底状態として行われることがわかった。活性化エネルギーは電荷が-1のときに低スピンで11.85kcal/mol、高スピンで17.46kcal/molになり、電荷が-2の状態では低スピンで25.20kcal/molであるが、高スピンの場合はTSb⁻の状態のほうが2b⁻・3b⁻よりもエネルギーが低くなった。これは反応経路の一つとして、電子伝達系との電子の授受により3b⁻もしくは3a⁻の状態から電荷-2の高スピン状態に移行したあとエネルギー障壁無しで水素生成反応が起こることを示している。

最後にこれまでの研究で従来の還元型の[NiFe]hydrogenaseとは異なる酸化型での触媒反応機構を求める事ができた。次にQM/MM計算で構造最適化した結果、ほとんど構造に違いが見られなかった。今回第一原理計算で最適化されたモデルに対して、本来たんぱく質中に存在する活性中心以外の部分をMM領域として加えたときに、エネルギーの変化がどう起こるかをQM/MMで計算し、String modelを用いて考察する⁽⁴⁾。また異なるリガンドのモデルや*Desulfovibrio gigas*株についても同様に計算している。

文献

- (1) M.J. Frisch et al., Gaussian 03, Revision B.05, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, 2003.
- (2) K. Nakamura, K. Doi, A. Tachibana, Molecular Regional DFT program package, ver. 1, Tachibana Lab. Kyoto University, Kyoto, 2004.
- (3) Y. Higuchi, T. Yagi, N. Yasuoka, Structure 5 (1997). 1671.
- (4) A. Tachibana, J. Math. Chem. 7 (1991) 95.

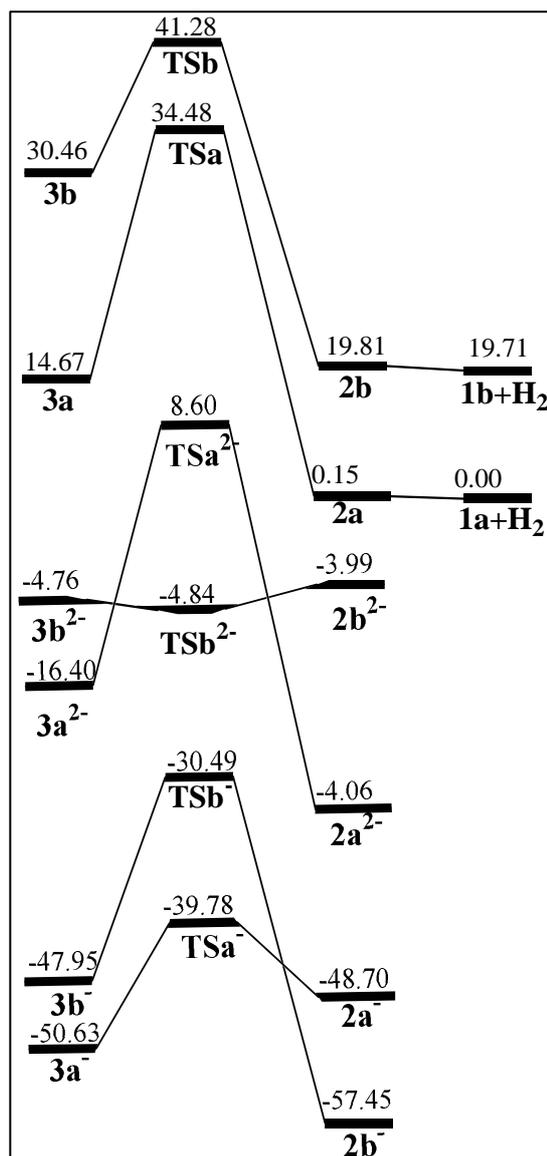


図3 水素生成反応のエネルギーダイアグラム