

## 2P058

### 近似スピン射影構造最適化法を用いた2核金属錯体の構造に関する理論的研究

(阪大院理\*, 阪大極限量子科学研究センター\*\*) ○齋藤 徹\*, 伊藤 正秀\*,  
庄司 光男\*, 北河 康隆\*, 川上 貴資\*, 奥村 光隆\*, 山口 兆\*\*

[序] 非制限計算 (Broken-symmetry; BS) 法は開殻系を計算する際に有効な手法であるが、スピン混入が問題となる。スピン混入の影響は主に低スピン状態に現れ、エネルギーや構造に影響する。そのため、基底状態が低スピン状態であっても高スピン状態の混入がエラーを引き起こすケースが多い。当研究グループが開発した近似スピン射影 (Approximately spin projection; AP) 法[1,2]に基づいた近似スピン射影構造最適化 (AP optimization; APOPT) 法[3]を用いれば従来の BS 法から得られた低スピン状態の最適化構造からスピン混入を近似的に取り除いた構造を得られる。本研究では、オキシヘモシアニン (oxyHc) 活性中心モデル錯体に対して APOPT 法を適用し、BS 法から得られた最適化構造との比較を行った。また、有効交換積分( $J$ )値を従来の結果と比較することにより磁氣的相互作用に対するスピン混入の影響についての考察も行った。

[方法] Protein Data Bank (PDB) に掲載されている oxyHc の X 線構造解析による座標 (PDB code: 1OXY) [4]をもとに *Figure 1* のようなモデル錯体を構築し、計算には非制限ハイブリッド密度汎関数法(UB3LYP 法, UBHandHLYP 法) を用いた。基底状態である低スピン状態及び高スピン状態の各々に対して部分構造最適化(POPT; Cu<sub>2</sub>O の4原子のみ) と全原子の構造最適化(FOPT)を行った。POPT 及び FOPT から得られた低スピン状態の Cu<sub>2</sub>O の4原子に対して APOPT 法を適用し (AP-POPT, AP-POPT2)、構造へのスピン混入の影響を明らかにした。また、得られた電子状態から有効交換積分( $J$ )値を算出した。oxyHc 活性中心は架橋酸素を介した超交換相互作用により強い反強磁性的相互作用を示し、EPR 測定によると  $|J| > 300 \text{ cm}^{-1}$  である[5]。本研究では  $J$  値と構造の相関関係や自然軌道解析による磁氣的相互作用の経路という視点から考察を行った。

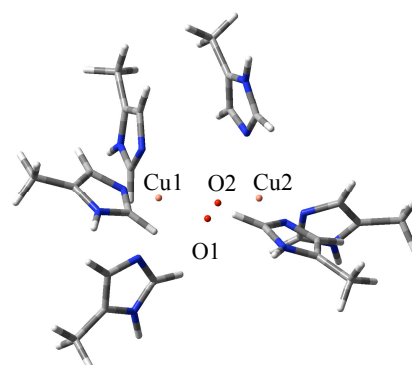


Figure 1. oxyHc 活性中心のモデル構造

[結果・考察] 高スピン状態における Cu(II)のスピン密度は O<sub>2</sub><sup>2-</sup>に非局在化し O<sub>2</sub><sup>2-</sup>がラジカル性を帯び電子状態は極めて不安定である。このため BS 法による最適化構造は高スピン状態と低スピン状態にかなりの違いが見られた。つまりスピン密度分布の不

安定な高スピン状態が混入している系では、構造が大きな影響を受ける。低スピン状態の構造もこの影響を受けたが APOPT 法を用いることで磁氣的相互作用に関わる Cu-O<sub>2</sub>-Cu 部に大きな改善が見られた。ここでは UBHandHLYP 法の結果を示す (Table I.)。これらの結果は、Cu-O<sub>2</sub>-Cu 部分のわずかな変化に対して磁氣的相互作用はかなり敏感であり  $\angle$ Cu-O-Cu と  $J$  値にはよい相関があるという実験結果[6]と矛盾しない。依然として X 線データとの差が見られるものの、APOPT 法を用いることで低い計算コストで最適化構造の補正は可能である。特に、金属酵素活性中心の酸素分子との反応におけるラジカル中間体・遷移状態のより正確な構造を求める際に APOPT 法は効果を発揮する手法といえる。他の計算結果の詳細は当日発表する。

Table I. Correlation between  $J$  values and Cu-O<sub>2</sub>-Cu core by UBHandHLYP calculations

Model <sup>1)</sup>	Cu1-Cu2 <sup>2)</sup>	$\angle$ Cu1-O1-Cu2 <sup>2)</sup>	$\angle$ Cu1-O2-Cu2 <sup>2)</sup>	$J_{ab}[\text{cm}^{-1}]$
X-ray	3.59	120.8	143.1	-1219
BS-POPT(LS)	3.39	120.1	122.4	-640
BS-POPT(HS)	3.36	120.1	122.4	-403
AP-POPT	3.41	120.1	122.4	-963
BS-FOPT(LS)	3.38	119.0	119.0	-511
BS-FOPT(HS)	3.27	112.3	111.9	-198
AP-POPT2	3.40	121.5	121.4	-690

1) POPT (Cu and O atoms were optimized.) FOPT (All atoms were optimized.)

AP-POPT (Cu and O atoms were optimized by AP procedure after BS-POPT (LS) )

AP-POPT2 (Cu and O atoms were optimized by AP procedure after BS-FOPT (LS) )

2) in [ $\text{\AA}$ ] for distance and [degree] for angle

[1] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, in: V.H. Smith, F. Schafer III, K. Morokuma (Eds.), Applied Quantum Chemistry, D.Reidel, Boston, MA, 1986, p. 155

[2] K. Yamaguchi, Y. Takahara, T. Fueno, K.N. Houk, Theor Chim Acta 1988, 73, 337.

[3] Y. Kitagawa, T. Saito, M. Ito, M. Shoji, K. Koizumi, S. Yamanaka, T. Kawakami, M. Okumura and K. Yamaguchi, Chem. Phys. Lett. 2007, 442, 445

[4] K.A. Magnus, B. Hazes, H. Ton-That, C. Bonaventura, J. Bonaventura, W.G.J. Hol, Protein Sci. 1993, 2, 597

[5] D.M. Dooley, R.A. Scott, J. Ellinghaus, E.I. Solomon, H.B. Gray, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 1978, 75, 3019

[6] W.H. Crawford, H.W. Richardson, J.R. Wasson and W.E. Hartfield, Inorg. Chem. 1976, 15, 2107