

2P123

S_0 および S_1 状態にある OEC の反応活性部位の構造と電子状態 に関する理論化学計算

(三重大院工) ○市野智也, 三谷昌輝, 吉岡泰規

[序] 生物系の酸化還元反応を触媒する多くの酵素には遷移金属が含まれている。太陽光を利用して水分子を酸化させる植物の反応中心は光化学系 II と呼ばれ、水二分子から酸素分子への四電子酸化反応を触媒する反応活性複合体、酸素発生複合体(OEC)が存在している。OEC は 4 つの Mn イオンからなる Mn_4CaO_4 複合体である。その触媒サイクルは Kok らにより、 S_0 から S_4 までの 5 つの状態を経て、 S_4 から S_0 の遷移のとき O_2 が放出すると提案されている(図 1)。OEC の構造は X 線の分解能が低いためによくわかっていないが、本研究では反応活性中心にキューバン様 Mn_3CaO_4 をもつ 3.5 \AA の分解能の X 線構造(PDBid: 1S5L)を採用した(図 2)。 S_0 状態の Mn イオンの価数は(II, III, IV, IV)あるいは(III, III, III, IV)が提案されているが、どちらの組み合わせであるかわからない。どの Mn イオンがどの価数であるかも特定されていない。本研究では、 S_0 と S_1 状態の OEC の反応活性部位の構造および電子状態について検討した。

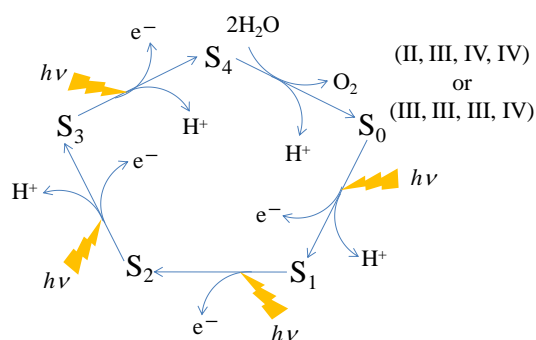


図 1. Kok サイクル

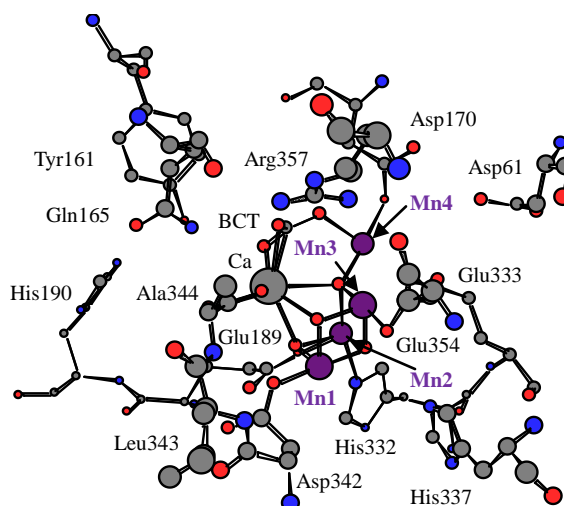


図 2. X 線構造(PDBid: 1S5L)

[計算方法] 検討したモデルは、図 2 の X 線構造から Asp342、Glu189、Glu354、Glu333 はギ酸イオン、Asp170 は酢酸イオン、His332、His190、His337 はイミダゾール基、Tyr161 はフェノール基、BCT は炭酸イオン、Ala344 は C 末端、Leu343 はプロパン、Arg357 はプロトン化したグアニジノ基、Asp61 は酢酸、Gln165 はホルムアミドとしてモデル化した。Mn イオンに対して六配位を満たすよう水分子を加えたものを S_0 状態(全電荷は 0)と想定した。 S_1 状態への遷移では、一電子酸化された Tyr161 は Mn クラスターにより還元され、同時に Asp61 からプロトンが放出される[1]。それに対応するように Mn4 に配位する水分子からプロトンを取り除き、全電子数が 1 少ないものを S_1 状態(全電荷は 0)と想定した。構造最適化は、アミノ酸残基のペプチド結合につながる原子を固定し、低スピン(LS)状態の OEC に対して Broken Symmetry 法を用いた UB3LYP 法によって実行された。 S_0 と S_1 状態のスピン多重度はそれぞれ 2 と 1 とした。基底関数は Mn に Wachters

の DZ を、C、N、O、Ca、H に 6-31G*を用いた。全ての計算には Gaussian03 を使用した。

[結果・考察] 表 1 に検討した S_0 , S_1 状態と X 線構造における OEC の Mn-Mn 距離を示す。X 線構造は暗所安定である S_1 状態に対応しており、Mn-mono- μ -oxo-Mn 距離はよい一致を示すが、Mn-di- μ -oxo-Mn 距離は 0.16–0.20 Å の範囲の誤差が見られた。最適化途中の構造を図 3 に示す。 S_0 状態の構造最適化では、Mn1 の水分子からプロトンが Glu189 へ移動し OH⁻が配位した。 S_1 状態の構造最適化でも Mn1 の水分子から OH⁻が配位し、さらに Mn4 に配位する OH⁻は Mn3 の水分子からプロトンが移動し水分子に戻り、代わりに Mn3 に OH⁻が配位した。二つの OH⁻は Mn1-di- μ -oxo-Mn3 平面上にある。スピンは各 Mn 上に局在しており、そのスピン密度から Mn の価数を決定することができる。 S_0 状態では(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4) = (IV, III, III, III)であり、(II, III, IV, IV)型のスピン配置は得られなかった。 S_1 状態では(IV, III, IV, III)であるから、 S_0 から S_1 の遷移では電子は Mn3 から取り除かれることが分かった。OEC の触媒過程において OH⁻が配位する Mn の価数は IV である。OH⁻の生成と Mn の酸化から、Mn3 および Mn4 付近が反応点である可能性が高い。

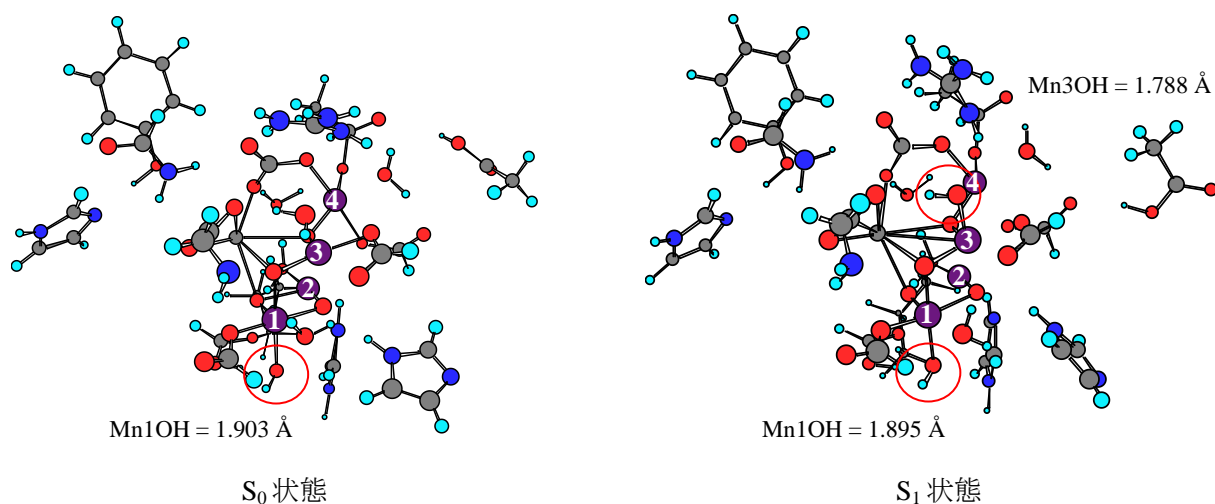


図 3. OEC の途中構造

表 1. 検討した S_0 , S_1 状態と X 線構造における OEC の Mn-Mn 距離(Å).

	Mn1-Mn2 ^a	Mn1-Mn3 ^a	Mn2-Mn3 ^a	Mn3-Mn4 ^b
S_0	2.785	2.897	3.016	3.374
S_1	2.838	2.865	2.882	3.271
X-ray	2.648	2.669	2.718	3.255

^a Mn-di- μ -oxo-Mn

^b Mn-mono- μ -oxo-Mn

[参考文献]

[1] M. H. V. Huynh et al., Chem. Rev. 107, 5004 (2007).