

OEC の高解像度 X 線構造における CaMn_4O_5 クラスターの
電子状態に対する構造最適化の効果

(三重大院工) ○市野智也、吉岡泰規

[序] 酸素発生複合体 OEC は光化学系 II で水二分子を酸素分子へ変換する四電子酸化反応を触媒する酵素である。OEC の反応活性部位は 4 つの Mn と 1 つの Ca から成る酸化物クラスターである。その触媒サイクルは S_0 から S_4 までの 5 つの酸化状態を介して進行すると知られている。

OEC の立体構造は今まで 3.5–3.0 Å 分解能の X 線回折実験[1,2]により決定されてきたが、低分解能のために構造の不確かさが目立っていた。例えば、3.5 Å 分解能での X 線構造「ロンドン構造」(PDB id:1S5L)[1]は各 Mn の配位数が充たされておらず、基質水分子も解像されていない。しかし、全ての金属原子と周りのアミノ酸残基が適度に解像されたことで、量子化学計算による触媒機構解明の出発構造として利用された。本年、1.9 Å 分解能での X 線構造(PDB id:3ARC)[3]が新たに決定された。「ロンドン構造」と比較すると、この反応活性部位は CaMn_4O_4 と異なって、図 1 に示すようにオキソ酸素が 1 つ増えた CaMn_4O_5 である。さらに各 Mn は 6 個の配位子によって充たされており、そのうちの 1 つの Mn のみと Ca にそれぞれ 2 つの水分子が配位していることから、これらの水分子が基質水分子である可能性が高い。アスパラギン酸やグルタミン酸は金属原子に対し単座的ではなく二座的に配位結合している。Tyr161 から Asp61 までの水分子による水素結合ネットワークが形成されている。

この新しい X 線構造に基づき、Asp61 や Tyr161 や Arg357 のような CaMn_4O_5 の第二配位子を含めた大きな系を取り扱った理論化学計算はまだない。本研究では、まず S_0 状態を想定した X 線構造そのものの CaMn_4O_5 に対する高スピン(HS)状態の電子状態を明らかにする。次に、 CaMn_4O_5 と水分子を最適化した構造に対する HS 状態と低スピン(LS)状態の電子状態を明らかにする。さらに S_1 と S_2 の電子状態を明らかにする。

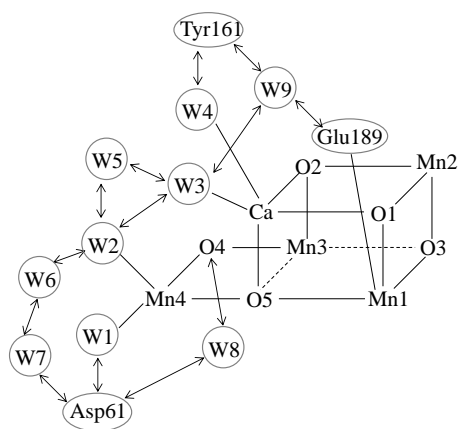


図 1. CaMn_4O_5 クラスター骨格と水分子(W)の概略図。両矢印は水素結合を表す。

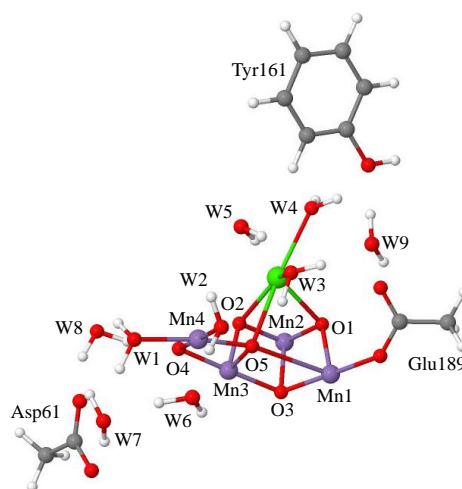


図 2. モデル 2 の CaMn_4O_5 クラスター骨格と水分子(W)の構造。

[計算方法] 計算方法は遷移金属を含む系に有用な結果を与える B3LYP 法に加えて、HS 状態には通常の非制限法を、LS 状態には HS 状態の軌道を利用した broken-symmetry 法を適用した。基底関数は Mn に Wachters の DZ を、H、C、N、O、Ca に 6-31G*を用いた。全ての計算には Gaussian09 を使用した。

[結果・考察] 表 1 に S_0 状態を想定したモデル **1** と **2** と **3** における CaMn_4O_5 の電荷とスピン密度を示す。**1** では解像された原子を固定し、水分子として付け加えた水素原子のみを最適化してある。**2** では CaMn_4O_5 と水分子を最適化させた(図 2)。**1** のスピン密度を見ると、オキソ酸素に負のスピン密度が出現し、Mn のスピン密度から Mn の酸化数を明確に決定することができない。最適化された **2** の Mn のスピン密度を見ると、Mn3 のみが 3 に近く、他の 3 つの Mn は 4 に近く、Mn の酸化数は(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4)=(III, III, IV, III)である。 S_0 状態の Mn の酸化数は(II, III, IV, IV)または(III, III, III, IV)であると考えられているが、我々の計算結果は後者の酸化数の組みと一致しており、Mn(II)は存在しないと予想される。このように X 線構造中の CaMn_4O_5 と水分子を部分構造最適化することで、個々の Mn の酸化数を明確に決定することができる。LS 状態は HS 状態の **2** を用いてつくられた。Mn のスピン密度から Mn3 は down-spin でなければならず、残りの Mnのうち Mn2 を down-spin に換えたモデルを **3** とする。**3** は **2** よりエネルギー的に 3.73 kcal/mol 安定である。 $\langle S^2 \rangle = 7.861$ の計算値は本来の $\langle S^2 \rangle = 0.75$ と比べて 7.111 も多くずれており、これは Mn 同士による 7 組の反強磁性的スピンカップリングの形成を意味している。

表 1. S_0 状態を想定したモデル **1** と **2** と **3** における CaMn_4O_5 の電荷(ρ)とスピン密度(σ)

	1^a		2^a		3^b	
	ρ	σ	ρ	σ	ρ	σ
Mn1	1.736	3.889	1.726	3.889	1.718	3.855
Mn2	1.696	4.058	1.737	3.935	1.749	-3.879
Mn3	1.631	3.931	1.845	3.094	1.812	-2.963
Mn4	1.590	4.503	1.710	3.913	1.717	3.901
O1	-0.936	-0.218	-0.994	-0.028	-0.975	0.046
O2	-0.949	-0.143	-0.956	-0.067	-0.982	-0.103
O3	-1.087	-0.048	-1.110	0.075	-1.083	0.030
O4	-0.849	-0.570	-0.994	-0.009	-0.976	-0.021
O5	-0.812	-0.637	-1.006	-0.046	-1.001	0.023
Ca	0.722	0.028	0.779	0.020	0.773	0.002

^a (C, 2S+1)=(-1, 16)

^b (C, 2S+1)=(-1, 2)

[参考文献]

- [1] K. N. Ferreira, et al., Science. 303 (2004) 1831-1838. [2] B. Loll, et al., Nature, 438 (2005) 1040-1044.
 [3] Y. Umena, et al., Nature, 473 (2011) 55-60.