

## 2P100

異なった水素結合様式をもつ

OEC の  $S_2$  状態における分子構造と安定性に関する理論的研究

(三重大・院工<sup>1</sup>, 三重大・工<sup>2</sup>) ○市野智也<sup>1</sup>, 星山信幸<sup>2</sup>, 三谷昌輝<sup>1</sup>, 吉岡泰規<sup>1</sup>

Theoretical study on molecular structures and stability at the  $S_2$  state of OEC

with different hydrogen bonding patterns

(Grad. Sch. Eng. Mie. Univ.<sup>1</sup>, Eng. Mie. Univ.<sup>2</sup>)

○Tomoya Ichino<sup>1</sup>, Nobuyuki Hoshiyama<sup>2</sup>, Masaki Mitani<sup>1</sup>, Yasunori Yoshioka<sup>1</sup>

[序] 緑色植物や好熱性シアノバクテリアや藻類のもつ光化学系 II で行われる光駆動水分解反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) は  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  core をもつ酸素発生複合体 (OEC) により触媒される。触媒サイクルとして、OEC は 5 つの酸化状態 ( $S_0 \sim S_4$ ) を循環すると提案されている。暗所安定な  $S_1$  状態から酸化当量が 1 つ蓄積された  $S_2$  状態は EPR 測定で  $g = 2.0$  での多重線シグナルが観測されており、 $S = 1/2$  の基底電子状態に起因するシグナルであると解釈されている。4 つの Mn 原子は [1 Mn(III) + 3 Mn(IV)] の酸化状態であると推定されており、交換結合定数の測定からこれらの Mn は反強磁性的にスピнкаップリングしている。現在、キューバン様  $\text{CaMn}_3\text{O}_4$  core に架橋した 4 番目の Mn 原子 (Mn4) には  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{OH}^-$  が配位しているとの見方が主流であるが、基質の結合サイトやプロトン化状態、さらに  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  core の周囲にある水分子との相互関係については未だ議論の余地がある。

我々は、密度汎関数計算を用いて、 $S_2$  状態の分子構造および酸化状態をすでに報告しており、上で述べた実験結果と一致している [1]。今回、Mn4 に直接配位している  $\text{H}_2\text{O}$  の水素結合様式が異なる  $S_2$  状態について検討した結果、以前の研究で得られたものよりエネルギーの低い構造が得られた。本発表では、これらの構造における分子構造と安定性について報告する。さらに、4 つの Mn に局在化した  $\alpha$ -spin および  $\beta$ -spin の配列パターンの違いによる相対安定性についても報告する。

[計算方法] モデル化は高解像度 X 線構造 (PDB ID: 3ARC) を基にした [2]。  $\text{CaMn}_4$  クラスタを架橋する 5 つの O 原子は全てオキシに、Asp170・Glu333・Asp342・Ala344・Glu354 はギ酸イオンに、Asp61・Glu189 は酢酸イオンに、His190・His332・His337 はイミダゾールに、Tyr161 はフェノール (PhOH) に、Gln165 はホルムアミドに、Arg357 はグアニジウムイオンに置き換えた。X 線構造解析で  $\text{H}_2\text{O}$  として割り当てられた  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  core 周囲の 9 つの O 原子を含めた。ただし、想定される  $S_2$  状態では Mn4 に直接配位する 1 つの O 原子を  $\text{OH}^-$  とした。系全体の電荷は 0、スピン多重度は二重項とした。計算は遷移金属を含む系に定評のある B3LYP 汎関数を用いた非制限法で実行した。さらに broken-symmetry 法を合わせ、4 つの Mn 原子にスピンが局在化した 3 つのスピン配列を検討した: (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4) = ( $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ ), ( $\beta, \alpha, \beta, \alpha$ ), ( $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ )。Mn 原子には Wachters の DZ 基底を、H・C・N・O・Ca 原子には 6-31G\* 基底を使用した。構造最適化は  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  core、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、PhOH の H 原子に対して行い、残りの原子は X 線構造の位置で固定した。全ての計算は Gaussian09 で実行した。

[結果・考察] 今回の検討で得られた新しい  $S_2$  状態のモデルと文献 [1] で報告したモデルの結果を表 1 にまとめた。表中のモデル 7 が以前の  $S_2$  状態 (文献 [1] のモデル 9) に対応している。表 1 に示した 4

表 1. W1 の水素結合様式および 4 つの Mn のスピン配列の違いによるモデル **1-7** の相対安定性

水素結合様式	(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4)		$E_{rel}$ (kcal/mol)	Mulliken のスピン密度 ( $e$ )			
	酸化状態	スピン配列		Mn1	Mn2	Mn3	Mn4
<b>1</b> [W6, Asp61]	(III, IV, IV, IV)	( $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ )	0.0	3.888	-3.093	-3.042	3.024
<b>2</b> [W6, Asp61]	(III, IV, IV, IV)	( $\beta, \alpha, \beta, \alpha$ )	0.2	-3.899	3.072	-3.027	3.021
<b>3</b> [W6, Asp61]	(III, IV, IV, IV)	( $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ )	2.3	3.901	3.145	-3.039	-3.072
<b>4</b> [W7, Asp61]	(III, IV, IV, IV)	( $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ )	2.9	3.889	-3.095	-3.045	3.009
<b>5</b> [W7, Asp61]	(III, IV, IV, IV)	( $\beta, \alpha, \beta, \alpha$ )	3.1	-3.899	3.073	-3.029	3.006
<b>6</b> [W8, Asp61]	(III, IV, IV, IV)	( $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ )	3.1	3.886	-3.091	-3.031	3.015
<b>7</b> [W8, Asp61]	(III, IV, IV, IV)	( $\beta, \alpha, \beta, \alpha$ )	3.3	-3.898	3.073	-3.014	3.010

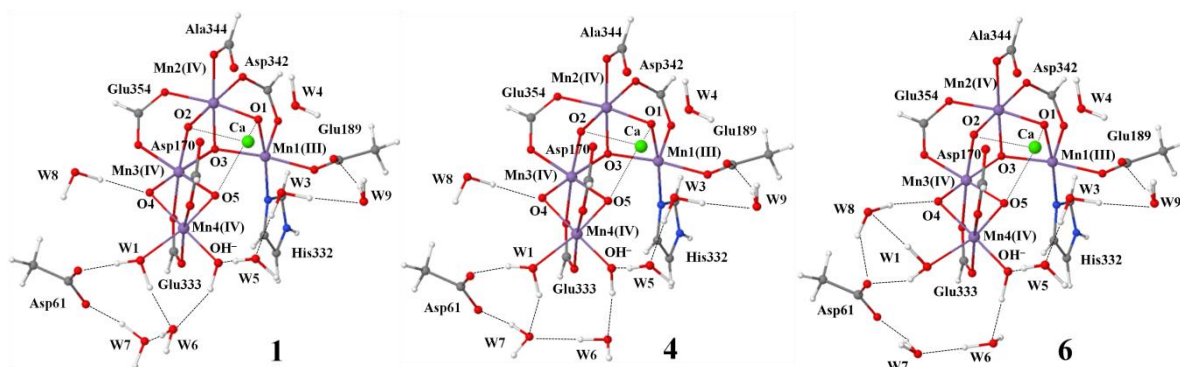


図 1. モデル **1, 4, 6** に見られる水素結合ネットワーク。W は水分子を表す。Mn・Ca・H・C・N・O 原子はそれぞれ紫・黄緑・白・灰・青・赤色の球で表現される。

つの Mn 原子の Mulliken のスピン密度値から個々の Mn の酸化状態を (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4) = (III, IV, IV, IV) として明確に割り当てることができ、 $S_2$  状態の EPR 結果に一致する。

図 1 に  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  core とその周囲の水素結合ネットワークを示した。Mn4 原子には水分子 (W1) と  $\text{OH}^-$  が直接配位している。以前の  $S_2$  状態では W1 が [W8, Asp61] に水素結合していたが、新たに [W6, Asp61] および [W7, Asp61] と水素結合する構造が得られた。表 1 に示した相対エネルギー ( $E_{rel}$ ) から、[W6, Asp61] との水素結合様式をもつ構造 (**1, 2, 3**) が最も安定であり、順に [W7, Asp61] 様式をもつ構造 (**4, 5**) が 2.9–3.1 kcal/mol、報告した [W8, Asp61] 様式をもつ構造 (**6, 7**) が 3.1–3.3 kcal/mol ほどエネルギーが高くなる。我々は  $\text{OH}^- \rightarrow \text{W6} \rightarrow \text{W7} \rightarrow \text{Asp61}$  の水素結合ネットワークがプロトン移動・放出過程に関与しうると想定している [1]。W1 がその水素結合ネットワーク近傍に安定に配向することから、W1 もプロトン移動過程に関与しうると考えられる。

3 つの異なるスピン配列による相対安定性についても検討した。表 1 のモデル **1, 2, 3** の  $E_{rel}$  から、文献 [1] で報告した ( $\beta, \alpha, \beta, \alpha$ ) 配列より ( $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ ) 配列の方が 0.2 kcal/mol だけ安定であり、( $\alpha, \alpha, \beta, \beta$ ) 配列が 2.3 kcal/mol ほど不利あることが判った。4 対 5 と 6 対 7 の比較からも ( $\beta, \alpha, \beta, \alpha$ ) 配列より ( $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ ) 配列の方が 0.2 kcal/mol だけ安定であることが確認できる。

よって、( $\alpha, \beta, \beta, \alpha$ ) 配列をした W1  $\rightarrow$  [W6, Asp61] 水素結合様式をもつ構造が最適な  $S_2$  状態である。

## 参考文献

- [1] T. Ichino et al., *Bull.Chem.Soc.J.*, **2013**, 86, 479-491. [2] Y. Umena et al., *Nature*, **2011**, 473, 55-61.