

## 2P120

OEC の  $S_2 \rightarrow S_3$  遷移の反応機構に関する理論的研究：電子とプロトン移動および水分子の挿入の反応ステップ

(三重大・院工) ○市野智也, 三谷昌輝, 吉岡泰規

Theoretical study on mechanism during the  $S_2 \rightarrow S_3$  transition of OEC: reaction steps of electron and proton transfers and insertion of water molecule

(Mie. Univ.) ○Tomoya Ichino, Masaki Mitani, Yasunori Yoshioka

**【序】** 光化学系 II (PSII)の水分解反応は  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  から成る酸素発生複合体 (OEC) [1]により触媒されている。OEC は光酸化により 5 つの酸化状態  $S_i$  ( $i = 0-4$ )を循環するが、光酸化で生じた PSII 反応中心 P680 のラジカル種が D1-Tyr161 を介して OEC を酸化させることで  $S_i \rightarrow S_{i+1}$  遷移が進行するとされる。プロトンは  $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2 \rightarrow S_3 \rightarrow S_0$  遷移の間に  $1 \rightarrow 0 \rightarrow 1 \rightarrow 2$  個放出される。

$S_0 \rightarrow S_1$  遷移では電子が OEC から取り除かれた後にプロトンが放出されるのに対して、 $S_2 \rightarrow S_3$  遷移ではプロトン放出後に一電子酸化が起きるとされている [2]。さらに近年  $S_2 \rightarrow S_3$  遷移でバルク水が OEC へ挿入する可能性 [3]も示唆された。このような複雑な  $S_2 \rightarrow S_3$  遷移での三つの素反応 (一電子酸化、プロトン移動、水分子の挿入)に関する反応ステップおよび挿入水分子の結合サイトを特定することは OEC の水分解反応の解明に対する重要課題であるといえる。我々は  $S_2$  と  $S_3$  状態の分子構造・酸化状態を密度汎関数計算により決定している [4,5]。今回、既に発表した結果と一貫性をもつ  $S_2 \rightarrow S_3$  遷移の反応ステップを検討した。本発表では、 $S_2 \rightarrow S_3$  遷移で生成される反応中間体の分子構造と電子状態を報告し、反応機構の提案を行う。

**【計算方法】** 1.9 Å の高解像度 X 線構造 (PDB code 3ARC) [1]を基にした反応系のモデリングは参考文献 [4,5]で詳しく説明した通りである。 $\text{H}_2\text{O}$  として割り当てられた  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  コア周囲の 9 つの O 原子 (W1-W9)を含めた。電子状態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。 $S_2$  から  $S_3$  状態までは二重項から三重項の変化とし、broken-symmetry 法により (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4)に( $\uparrow, \downarrow, \uparrow, \downarrow$ )-スピンを局在化させた。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  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$ 、W1-W9、フェノール性 (Tyr161)OH 基の 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】**  $S_2$  状態の全電荷とスピン多重度をそれぞれ 0 と 2 とした。(Mn1, Mn2, Mn3, Mn4)の酸化状態は(III, IV, IV, IV)であり、Mn4 原子上の W1 と W2 はそれぞれ  $\text{H}_2\text{O}$  と  $\text{OH}^-$  となっており、 $S_2$  状態の分光学的結果と一致していることを報告した [4]。その後、水素結合ネットワーク W1  $\rightarrow$  W6  $\rightarrow$  W7  $\rightarrow$  Asp61 沿いのプロトン移動 (PT)が熱的に進行しやすい発熱反応であること見出したことから [6]、W1 と W2 が  $\text{OH}^-$  となった状態 **1** を本研究の出発構造の  $S_2$  状態とした (図 1)。

**1** から一電子が取り除かれた状態 **2** (全電荷+1、三重項)を調べた。Tyr161 が P680 によって酸化されるとき、隣接する His190 とのプロトン共役電子移動機構を利用して中性のチロシルラジカルに変化するとされている。この想定に基づき、Tyr161 のフェノール性 OH 基の H 原子を水素結合の受容体である His190 の  $\epsilon$ -N 原子に移した幾何構造で最適化を実行した。**2** の Mn 原子の酸化状態は  $S_2$  状態 **1** と同じである。Tyr161 と His337 にそれぞれ約  $0.6 e$  と約  $0.4 e$  のスピンの出現し、1 本のスピンの Tyr161 と His337 に非局在化していた。だがスピンの大部分は Tyr161 上にあり、電荷も 0 に近い値を示したこと

から、Tyr161 は中性のフェノキシラジカルになっている。また His190 にはスピンがなく、電荷が+1に近い値を示したことからイミダゾリウムになっている。プロトンは両端の O と  $\epsilon$ -N 原子のそれぞれから 1.34 Å と 1.12 Å 離れたところに位置している (図 1)。したがって、想定通りに **1** の一電子酸化状態が得られた。

$S_3$  状態へはプロトンの移動・放出および水分子の挿入を伴う反応経路を通る必要がある。**2** の構造には  $\text{OH}^-$  (W2)  $\rightarrow$   $\text{H}_2\text{O}$  (W6)  $\rightarrow$   $\text{OH}^-$  (W1) の水素結合ネットワークがある。参考文献 [5] の  $S_3$  状態 (**1**) の W1 と W2 がそれぞれ  $\text{H}_2\text{O}$  と O ラジカルであることから、一電子酸化後に PT が起き、水素結合ネットワークが  $\text{O}^-$  (W2)  $\leftarrow$   $\text{H}_2\text{O}$  (W6)  $\leftarrow$   $\text{H}_2\text{O}$  (W1) となった状態 **3** を想定した。**3** は想定される PT の始原状態 **2** より 6.4 kcal/mol もエネルギー的に低い。O (W2) には約 1.0  $e$  のスピンが出現していることから、O ラジカルとなっている。Mn 原子の酸化状態は(III, IV, IV, IV)のままである。さらに構造最適化中にイミダゾリウム (His190) から中性のフェノキシラジカル (Tyr161) への自発的な PT が起きた。変化後の Tyr161 および His190 にスピンはなく、電荷も 0 に近い値を示したことから元の中性分子に戻っている。これは明らかに W2 から Tyr161 までの一電子移動と His190 から Tyr161 への PT が共役したことを意味している。 $\text{OH}^-$  (W2) からプロトンが移動すると、中性のチロシルラジカルによって酸化され O ラジカルが生成する (図 1)。**3** は  $S_3$  状態の前駆体としてみなされる。

文献 [5] で決めた  $S_3$  状態と水分子の複合体 ( $\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) の構造を基にすると、**3** からプロトンの放出およびバルク水の挿入が起きると (全電荷が 0)、O ラジカルと W6 の水素結合が消滅することになる ( $\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O}$  の W2-W6 距離は 3.94 Å)。その後の検討で挿入水分子 (W10) の新たな結合サイトを見出し、 $\mathbf{1}\cdot\text{H}_2\text{O}$  [5] より 3.5 kcal/mol だけ安定な状態 **4** を得た。W10 は O ラジカルと W6 を架橋するように配置されて水素結合を形成している (図 1)。W10 が架橋配置をとることで W2-W6 距離が 3.39 Å にとどまった。文献 [5] で W2 と W6 の間で O-O 結合が生成すると提案したことと考え合わせると、W10 には W6 を O ラジカルと反応しやすいような位置にとどめておく役割があると考えられる。

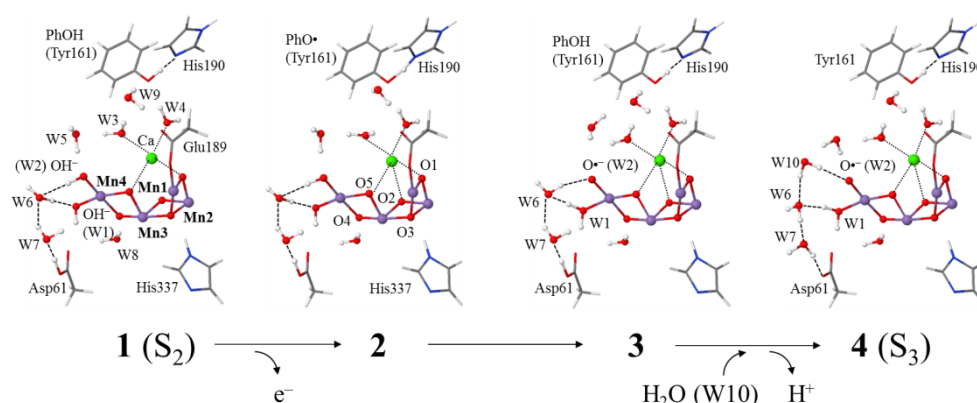


図 1. 状態 **1-4** の  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  コアと水分子 (W1-W10) と重要アミノ酸残基の分子構造。破線は水素結合を表している。 $S_2 \rightarrow S_3$  遷移では (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4) は (III, IV, IV, IV) のままである。

**【参考文献】** [1] Y. Umena et al., *Nature* **2011**, 473, 55. [2] H. Dau et al., *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 273. [3] H. Suzuki et al., *Biochemistry* **2008**, 47, 11024. [4] T. Ichino et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 86, 479. [5] T. Ichino et al., *Chem. Phys. Lett.* **2014**, 595-596, 237. [6] Manuscript in preparation.