

課題名：

光合成及び光合成模倣系におけるプロトンと金属で制御された電子移動反応の理論的研究

利用者氏名：○畠山 允、楊竟秀

所属：社会知創成事業 イノベーション推進センター 特別研究室プログラム 中村特別研究室

1. 本課題の研究の背景、目的、関係するプロジェクトとの関係

石油をはじめとした化石燃料の資源枯渇が予想される中、再生可能エネルギーの利用法開拓が近年期待されている。本課題は、(i) 太陽からほぼ無尽蔵に供給される光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する光合成反応の理解・デバイス化、(ii) 光合成に倣った二酸化炭素の資源化（水素化）を目指し、関連する触媒反応の分子機構解明や人工利用可能性について研究を行なっている。

1. 1. 光合成研究の背景・目的

光合成系のデバイス化を目指す一環として、本研究では高等植物や光合成細菌が行う天然光合成の機構に注目し、特に水分解・酸素発生反応の理解・応用可能性について検討してきた。天然水分解反応は、光酸化されたクロロフィル色素へ電子を供給し、色素光反応の繰り返しを可能にする（図 1-(a)）。この反応を駆動する酸素発生中心は、含有 Mn_4 クラスタ（図 1-(b)）が光酸化色素からの正孔移動で酸化された後、まず水 2 分子を脱プロトン化して正電荷をタンパク外に放出する。この水 2 分子は、Mn 酸化連動の脱プロトン化を繰り返した後、最終的に酸素分子へ酸化・変換されるが、その正確な脱プロトン化状態と結合位置は反応始状態についてすら解明されていない。

本課題では、Mn を含む重原子位置までが解明されている酸素発生中心の最新結晶構造に基づき、未解明の水素原子位置と脱プロトン化水分子の候補を量子化学計算から探索する。前年度の RICC 一般利用から暗所下安定状態 S_1 (添字は正孔蓄積数) について解析を終えた為、今年度は S_1 の酸化状態 S_2 と還元状態 S_0 について水脱プロトン化状態を検討した。これまでの結果から、 S_1 状態の実験事実を比較的満足するモデルは架橋酸素

01-05 が O^{2-} で水配位子 W1, W3, W4 が H_2O 、そして W2 が H_2O ないし OH^- の場合であった為（図 1-(b) 参照）、 S_1 から水脱プロトン化を経ずに遷移する S_2 状態では $Mn4-W2$ が H_2O と OH^- の 2 例を考慮した。Mn 酸化連動の水脱プロトン化を経て S_1 へ遷移する S_0 については、 $Mn4-W2$ は H_2O としつつ架橋酸素 01-05 が脱プロトン化した可能性を検討した。含有 Mn_4 クラスタの酸化状態として、Mn 内殻励起分光が示唆する以下の組成を考慮した； S_2 : $Mn_4(III, IV_3)$ 、 S_0 : $Mn_4(II, III, IV_2)$ or $Mn_4(III_3, IV)$ 。上記酸化数組成の範囲内で、最安定な酸化数配置を量子化学計算から探索した。 S_0 状態については、酸化数組成自体についても実験家の意見が分かれている為、2 種の組成とも考慮した。

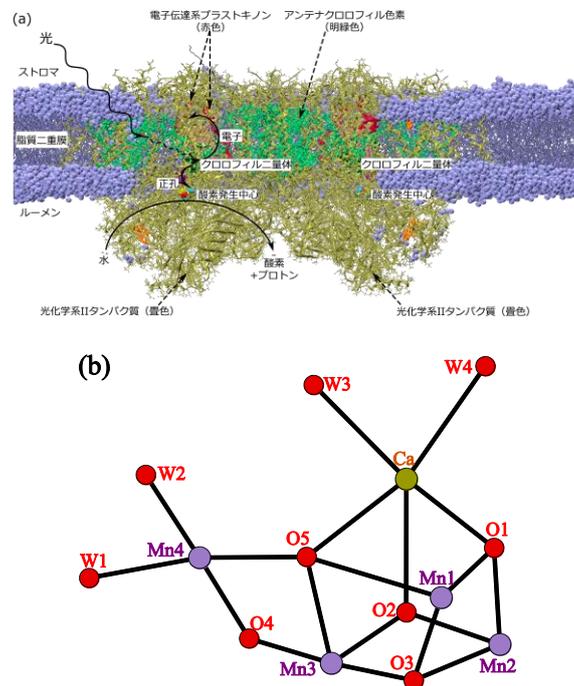


図 1. (a)天然水分解・酸素発生反応を駆動する膜タンパク (b) 水分解触媒 Mn_4 クラスタ（ラベル名は最新結晶構造 (PDB-entry:3ARC) に準拠)

1. 2. 熱水中亜鉛触媒の水素発生, 二酸化炭素水素化
二酸化炭素の水素化及び資源化では、超臨界水と

金属触媒を用いた水熱合成に注目し、触媒表面に活性構造 (e. g. Metal-H) が出来る過程の分子シミュレーションに取り組んでいる。超臨界水及び亜臨界水は溶解度やイオン積が通常の水溶液と大きく異なり、新しい反応経路や生成物開拓の場として近年注目されている。その一環として、二酸化炭素の水素化に従来利用されてきた金属触媒反応が超臨界水で行われ、高い効率が報告されているが、高温・高圧条件のためにその反応機構は未解明である。

本課題では、亜鉛ナノクラスターが触媒する超臨界水からの水素発生及び二酸化炭素水素化反応に注目し、まず亜鉛クラスターが超臨界水から受ける表面修飾の解明を目指している。具体的には、水和亜鉛クラスター表面における水イオン化 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) の自由エネルギーを Blue-Moon 法で解析する。合わせて、亜鉛を含まない純超臨界水でも水イオン化を解析し、超臨界水の大きなイオン積の再現性や亜鉛の影響を明らかにする。

2. 具体的な利用内容、計算方法

2. 1. 天然酸素発生中心の構造・電子状態最適化

酸素発生中心を含む膜タンパクの最新結晶構造 (PDB-entry: 3ARC) から Mn_4 クラスター周囲 40Å 以内の残基を切り出し (約 32,000 原子)、Mn 配位水と Mn 架橋酸素のプロトン化状態が異なる各モデルを作成した。同符号の原子電荷が近接してしまうプロトン化状態はモデルから除いた。また、カリウムイオンをタンパク表面部分に付加し、モデル全体を電氣的に中性化した。

各モデルは、ONIOM-QM (DFT-TPSSH) / MM (Amber) を用いて、QM 領域内全原子と MM 領域水素及びカリウムの位置を最適化した。QM 領域には Mn_4 クラスター第二配位圏内の残基をとり (約 400 原子、約 32000 基底)、残りを MM 領域とした。MM 計算に不足するパラメータの内、原子電荷は残基単体の DFT-B3LYP 計算から得られる Mertz-Kollman 電荷を用い、残りは Gaff 力場で補った。

Mn 酸化数の最安定酸配置を探索する為に、Mn (III) の Jahn-Teller 歪みに関する予想歪み軸を様々に変え、可能な酸化数配置の初期構造と初期電子密度を作成・最適化した。最適化後の Mn

酸化数は、Mn が多くの錯体で高スピン状態を示す事を考慮して、Mulliken スピン密度から決定した。4 つの Mn 間のスピン配向は、spin-contamination を最小にする為に、全 3d 電子スピンの平行な状態とした。

2. 2. 水和亜鉛クラスターの CPMD 計算

周期境界条件下で水 50 分子に水和された Zn_5 クラスターについて、CPMD による構造サンプリングを行った。計算時間と試行計算の観点から、亜鉛クラスターのサイズは Zn_5 クラスターとした。CPMD 計算には PBE 汎関数と vdW 相互作用の Grimm 補正を用いた。平面波基底は 100Ry で打ち切り、亜鉛と酸素の内殻電子寄与は Troullier Martins 擬ポテンシャルで考慮し、水素の内殻は Car-von Varth 擬ポテンシャルで考慮した。電子自由度に対する仮想質量は 1000 a. u. とし、時間刻み幅は 5 a. u. (0.12fs) とした。超臨界水の環境として、温度を Nose 法で 600K 一定にし、密度を 0.8, 0.7, 0.6 g/cm^3 の 3 種考慮した。

水イオン化 ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$) の Blue-Moon サンプリングでは、ランダムに選んだ水素 1 原子と周囲酸素原子との距離を変数とした Fermi 関数を用い、得られる水素原子の配位数を反応座標として $1 \rightarrow 0$ と変化させた。

3. 結果

3. 1. 酸素発生中心 S_2 モデルの Mn 酸化数配置異性体

S_2 状態で可能な脱プロトン化モデルの内 ($\text{Mn}_4\text{-W}_2$ 配位子が H_2O ないし OH^-)、 W_2 が H_2O のモデルについて構造最適化が完了した。 Mn_4 (III, IV₃) 酸化数組成を満足した酸化数配置異性体 2 つを図 2 に示した。Mn1 が III 価の配置は Mn4 が III 価の配置に比べて、エネルギーが低く安定で、広域 X 線吸収構造が示唆する Mn-Mn ペアの距離 (2.7Å が 2 つ、2.8Å が 1 つ、3.3Å が 1 つ) をより満足する構造となった。他の Mn3, Mn4 が III 価の配置は、対応する Jahn-Teller 歪みを初期構造に課しても、最適化中に Mn1 ないし Mn4 が III 価の配置へ変化してしまった。

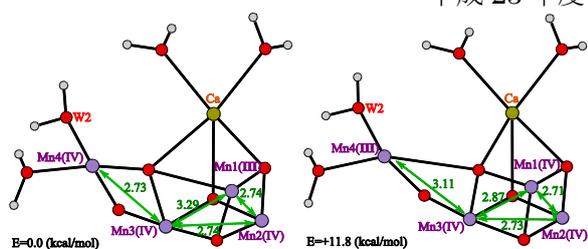
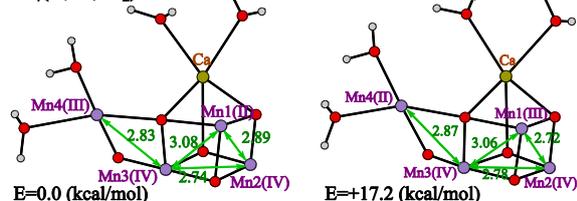


図 2. W2 配位子が H₂O の場合の S₂ 状態-酸化数配置異性体と Mn-Mn 距離 (Å) 及び相対エネルギー (kcal/mol)

3. 2. 酸素発生中心 S₀ モデルの Mn 酸化数配置異性体

S₀ 状態で可能な脱プロトン化モデルの内 (架橋酸素が全て O²⁻の場合と架橋酸素 1 つが OH⁻の場合)、架橋酸素が全て O²⁻のモデルについて最適化が完了した。酸化数組成 Mn₄(II, III, IV)₂, Mn₄(III₃, IV)それぞれについて、得られた最低エネルギー酸化数配置と第二最低配置を図 3 に示した。架橋酸素が全て O²⁻の場合、Mn₄(III₃, IV)配置の方が Mn₄(II, III, IV)よりもエネルギーが低くなった。また Mn-Mn 距離、特に 2.8 Å 以下のペアの点からも、Mn₄(III₃, IV)配置は Mn₄(II, III, IV)₂配置に比べて、広域 X 線吸収構造による Mn-Mn 距離 (2.7 Å が 2 つ、2.8 Å が 1 つ、3.1 Å が 1 つ) に類似の最適化構造を示した。

Mn₄(II,III,IV)₂-models



Mn₄(III₃,IV)-models

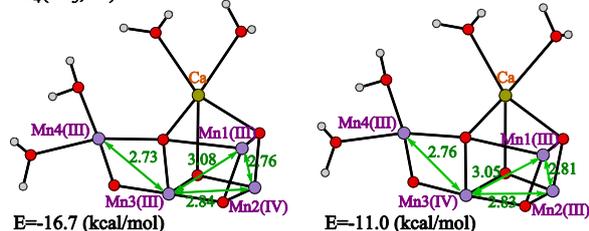


図 3. 架橋酸素が全て O²⁻の場合の S₀ 状態-酸化数配置異性体と Mn-Mn 距離 (Å) 及び相対エネルギー (kcal/mol)

3. 3. Zn₅ クラスタ近傍における水イオン化生成物

Zn₅ クラスタ含有超臨界水において水素 1 原子の配位数を 0.1 に拘束して得られたスナップショットを図 4 に示した。配位数を拘束した H と

OH は Zn₅ クラスタに近接し、H と最近接 Zn は金属水素化物に典型的な 1.4~1.6 Å 距離を示した。しかし同様の操作を Zn₅ クラスタを含まない純超臨界水で行った所、水素 1 原子が周囲酸素原子から受ける配位数を減らす拘束の為に、H⁺が水中に孤立してしまった。これは通常の水イオン化生成物 (H₃O⁺+OH⁻) と異なる為、自由エネルギー計算結果を水の既知イオン積と比較出来るよう、反応座標を酸素 1 原子が周囲水素原子から受ける配位数に変え自由エネルギーを再計算中である。

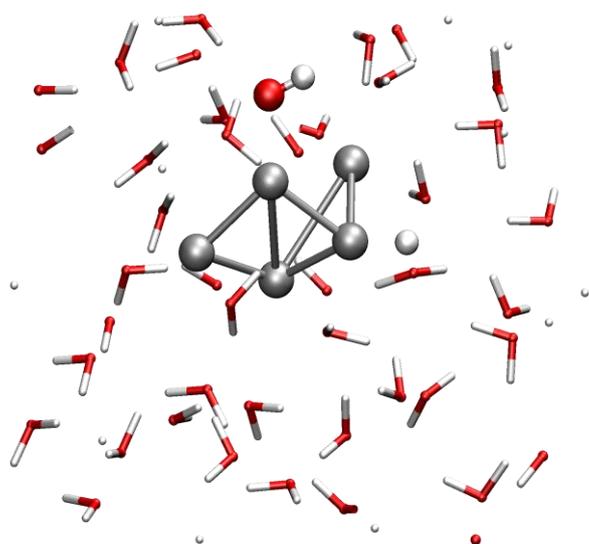


図 4. Zn₅ クラスタ水和構造のスナップショット。水イオン化生成物と亜鉛を大きな球で示した。

4. まとめ

今年度の RICC 一般利用により、まず天然光合成・酸素発生中心の反応中間状態 S₂、S₀ について、一部の脱プロトン化状態の構造最適化を完了し、Mn-Mn 距離の実験結果を満足するモデルを見出した。しかし最適化が収束していないモデルも未だあり、実際の中間状態に対応するモデルを絞り込む為に、追加計算がなお必要である。二酸化炭素水素化の事前研究として行った、熱水中亜鉛クラスタの表面修飾に対する解析では、水イオン化を誘起する水素原子の配位数拘束によって、還元性が期待される Zn²⁺-H 構造が現れた。しかし水素の配位数拘束では、純水溶液において予想イオン化生成物 (H₃O⁺+OH⁻) が得られなかった。水の既知イオン積と自由エネルギー計算結果が比較出来るよう、拘束座標を変えた解析が必要である。

5. 今後の計画・展望

まず、天然光合成・酸素発生中心の水脱プロトン化状態解明については、最適化が未収束の一部の S_2 、 S_0 モデルについて計算を完了させる。前年度の RICC 利用から得られた S_1 状態の結果と合わせて、各 S_0 、 S_1 、 S_2 状態モデルを満足する水分解機構を検討し、新規反応機構として提案していく。また、 S_0 状態はその Mn 酸化数組成と分光解析結果について実験家の解釈が分かれており、量子化学計算から安定な酸化数組成を示す事で、酸素発生中心に有効な分光解釈を提案してゆく。これは、分光解釈が同様に議論されている中間状態 S_3 についても示唆を与えると期待される。

熱水中亜鉛クラスターの表面修飾解明については、純水溶液のイオン積実験値を再現する反応座標を見出した後、同様の座標上で $Zn^{2+}\cdot H$ 構造が現れる可能性を検討する。亜鉛によって水イオン化過程が安定化し、 $Zn^{2+}\cdot H$ 構造形成が自然に示唆された場合、更に $Zn^{2+}\cdot H$ による二酸化炭素水素化の解析へ展開してゆく。

平成 23 年度 RICC 利用研究成果リスト

【論文、学会報告・雑誌などの論文発表】

(論文発表)

著者名：M. Hatakeyama, H. Nakata, M. Wakabayashi, S. Yokojima, S. Nakamura

論文題名：New Reaction Model for O-O Bond Formation and O₂ Evolution Catalyzed by Dinuclear Manganese Complex

雑誌：The Journal of Physical Chemistry A

掲載日：2012 年 6 月 7 日

【ポスター発表】

発表者名： 畠山 允、緒方 浩二、横島 智、中村 振一郎

講演題名：光化学系 II 内 Mn₄ クラスターの Mn 酸化数配置に関する理論的研究

会議名： 日本化学会第 92 春季年会

発表年月日：2011 年 3 月 25 日

場所：慶応大学 日吉キャンパス

発表者名：M. Hatakeyama, W. Uchida, K. Ogata, S. Nakamura

講演題名：Theoretical Study on OH⁻ site and Electronic Spin State of Oxygen-Evolving Complex in Photosystem II at the dark S₁ state

会議名： International Workshop on Solar-Chemical Energy Storage

発表年月日：2011 年 7 月 23 日～28 日

場所：Forest Sendai, Sendai, Japan

発表者名：M. Hatakeyama, W. Uchida, K. Ogata, S. Yokojima, S. Nakamura,

講演題名：Theoretical Study on the Protonation and Electronic Spin State of the O₂-Evolving Complex in Photosystem II at the dark S₁ state

会議名： 第 50 回日本生物物理学会

発表年月日：2012 年 9 月 25 日

場所：名古屋大学 東山キャンパス

発表者名：M. Hatakeyama, W. Uchida, K. Ogata, S. Yokojima, S. Nakamura,

講演題名：Theoretical Study on OH⁻ site and Electronic Spin State of Oxygen-Evolving Complex in Photosystem II at the dark S₁ state

会議名： Structure and Dynamics of Photosynthetic Systems

発表年月日：2012 年 10 月 23 日

場所：岡山大学 津島キャンパス