

課題名 (タイトル) :

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, 王元庆, 栗田 康夫

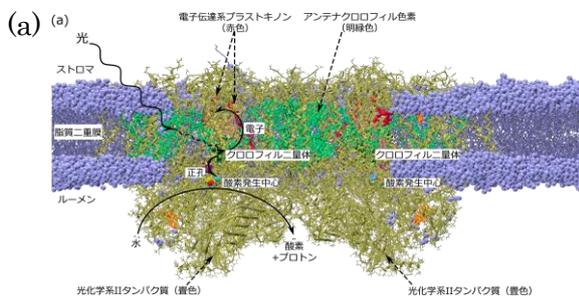
所属 : 和光研究所 社会知創成事業 イノベーション推進センター 中村特別研究室

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

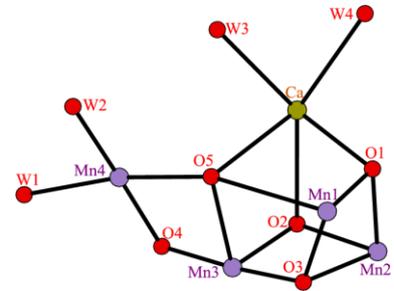
石油をはじめとした化石燃料の枯渇が予想される中、再生可能エネルギーの利用法開拓が近年期待されている。この観点から我々は、(I) 植物や一部細菌が行う天然光合成反応の機構解明およびそれに基づいた人工光合成系の開発、(II) 熱水中金属ナノクラスターに触媒された二酸化炭素水素化機構解明にそれぞれ取り組んできた。

課題 (I) “天然光合成の機構解明” では、水分解・酸素発生過程 (図 1-(a)) に注目し、電圧印加を必要とする現行の人工光合成とその水分解電極反応への示唆を検討してきた。特に、光合成タンパクが内包する水分解触媒  $Mn_4Ca$  クラスタ (図 1-(b)) に注目し、実験研究から得られてきた断片情報と対応するクラスター立体構造を量子化学計算から探索してきた。前年度の RICC 利用から、水分解過程でクラスターが経由する 5 つの酸化状態  $S_i$  ( $i=0-4$ 、添字は光酸化色素から受容した酸化当量、図 1-(c) 参照) のうち、安定状態  $S_1$  と中間状態  $S_2$ 、 $S_0$  の解析を行ってきた。

しかし、 $S_2$  と  $S_0$  の一部モデルは最適化計算が未収束であった為、継続計算が必要であった。加えて本年度は、 $Mn_4Ca$  クラスタの  $Ca \rightarrow Sr$  ないし  $Mg$  置換による触媒能の変化に注目し、 $Ca$  の影響解明にも取り組んだ。XES 分光実験からクラスターの酸化状態変化は  $Mn$  である事が判明しているが、 $Ca \rightarrow Mg$  置換によって三酸化、四酸化状態に遷移しない事も分かっており、 $Ca$  の機能が注目されている。



(b)



(c)

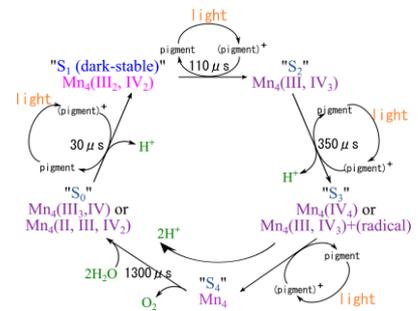


図 1. (a) 天然光合成-水分解反応を駆動する膜タンパク模式図 (b)  $Mn_4Ca$  クラスタの結晶構造 (c) 水分解過程における  $Mn_4Ca$  クラスタの状態変化

課題 (II) “熱水中金属クラスターによる二酸化炭素水素化” では、新規応用例が近年報告されている亜臨界水中の亜鉛クラスターに注目した (Jin, F.; *et al. Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51*, 9921)。亜鉛ナノクラスターは、亜臨界水や水中の二酸化炭素を還元して水素やギ酸を生成する事が報告されている。本研究ではその反応効率改善を目指し、反応機構と遷移状態の解明に取り組んだ。

本課題では次の 3 つの研究目的達成を目指した ; (1) 天然光合成における水分解触媒  $Mn_4Ca$  クラスタについて、その中間状態  $S_0$ 、 $S_2$  における実験結果、特に  $Mn-Mn/Ca$  距離の EXAFS 分光結果に注目し、対応するクラスター立体構造を量子化学計算から解明する。(2)  $Mn_4Ca$  クラスタ構造と電子状態の  $Ca \rightarrow Sr$ 、 $Mg$  置換による変化を解析し、クラスターにおける  $Ca$  の機能を解明する。

(3) 亜臨界水中の亜鉛ナノクラスターによる水還元および水素発生の機構解明に向けた一里塚として、亜鉛と水一水素原子の衝突過程を拘束付き Car-Parrinello 分子動力学計算によって解析した。また衝突前後の自由エネルギー変化を解析し、衝突反応の可否を検討した。

## 2. 具体的な利用内容、計算方法

目的 (1) “天然酸素発生中心の中間状態  $S_2 \cdot S_0$  の解明” については、 $Mn_4Ca$  クラスタから半径  $40\text{\AA}$  以内のタンパク構造を QM(DFT)/MM(Amber) によって最適化した (Gaussian 09 パッケージ)。 $Mn_4Ca$  クラスタと第二配位圏 (原子数: 約 400、基底関数数: 約 32000) を QM 領域とし、その外縁 (原子数: 約 32,000) を MM 領域とした。 $S_0 \cdot S_2$  状態の初期構造には、安定状態  $S_1$  の事前計算 (Hatakeyama, M.; et al. *Solar Chemical Energy Storage AIP Conf. Proc.*, **2013**, 53.) の結果を用いた。 $S_1$  構造を参照する際、 $Mn_4Ca$  クラスタの  $S_1$  状態遷移に伴って水基質が脱プロトン化する実験事実 (図参照) を考慮した。具体的には、 $S_1$  状態モデルでは Mn 配位水が  $H_2O$  で架橋オキソ酸素が  $O^{2-}$  のものが EXAFS 分光結果等を満たした為、 $S_1$  以前の  $S_0$  状態モデルにはオキソ酸素 1 つのプロトン化を考慮し、脱プロトン化無しに  $S_1$  から遷移する  $S_2$  状態モデルでは水配位子を  $H_2O$ 、オキソ酸素は  $O^{2-}$  とした。QM-DFT 計算の初期電子密度は、XANES 分光が示唆する酸化数 ( $S_0$ ;  $Mn_4(II, III, IV_2)$  or  $Mn_4(III_3, IV)$ 、 $S_2$ ;  $Mn_4(III, IV_3)$ ) を参照し、可能な Mn 酸化数の配置を密度行列分割化によって作成した。

目的 (2) “ $CaMn_4O_5$  クラスタ触媒における  $Ca \cdot Sr$  置換効果の解明” については、目的 (1) と同様に QM(DFT)/MM(Amber) を用いた最適化を行う (担当: 楊)。

目的 (3) “熱水中亜鉛クラスターにおける表面修飾構造の解明” については、亜鉛クラスター表面における Zn-H 衝突 ( $Zn+H \rightarrow Zn-H$ ) と水の開裂 ( $H_2O \rightarrow H+OH$ ) に伴う自由エネルギー変化を、Car-Parrinello 分子動力学計算と Blue-Moon 法から解析した。原子価の観点から衝突する水素周りの結合変化 ( $H-OH+Zn \rightarrow OH+Zn-H$ ) を考慮した。結合変化の可否は自由エネルギーから検討し、ま

た Zn と H の電子状態変化も解析した。Blue-Moon 法の反応座標には任意の水素 1 原子に対する酸素と亜鉛の配位数をとり、酸素の配位数より亜鉛の配位数が大きくなるように拘束力を掛けた。配位数の評価は Sprik らの手法 (*Chem. Phys.* **2000**, 258, 139) を参照した。計算は水 50 分子と  $Zn_{10}$  クラスタで行った。亜臨界状態の温度  $T=570K$  と圧力  $P=10MPa$  は実験条件を考慮し、参照に常温常圧状態での解析も行った。エネルギーと力の計算には DFTB+パッケージ (Aradi, B.; et al. *J. Phys. Chem. A*, **2007**, 111, 5678) を用いた。

## 3. 結果

天然光合成一酸素発生中心の  $S_0$  状態の最適化構造を図 2 に示した。 $S_1 \rightarrow S_0$  状態変化に伴うオキソ酸素のプロトン化を考慮した所、O5 が OH のものが最安定であった。Mn 酸化数の配位に関しては、 $Mn_4(III_3, IV)$  の最安定構造 (図 2-(a)) が  $Mn_4(II, III, IV_2)$  の最安定構造 (図 2-(c)) より 4.5 (kcal/mol) 低いエネルギーを示し、 $Mn_4(III_3, IV)$  が最安定配置となった。最適化構造における Mn-Mn 距離を EXAFS 分光結果 (3.3Å の Mn-Mn が 1 つ、2.9Å の Mn-Mn が 1 つ、2.8Å の Mn-Mn が 2 つ) と比較すると、 $Mn_4(II, III, IV_2)$  の最安定構造が EXAFS と対応しなかった。 $Mn_4(II, III, IV_2)$  最安定構造では、クラスター外縁の所謂ダングリング Mn が II 価となってその反結合性 3d 軌道が全て電子占有され、クラスターは歪み、2 つの Mn-Mn ペアが 3Å 以上に伸びて EXAFS と対応しなかった。一方で  $Mn_4(III_3, IV)$  の最安定構造は、3.1Å と 3.0Å の Mn-Mn を 1 つずつと 2.8Å の Mn-Mn を 2 つ示し、 $Mn_4(II, III, IV_2)$  よりも EXAFS と対応した。

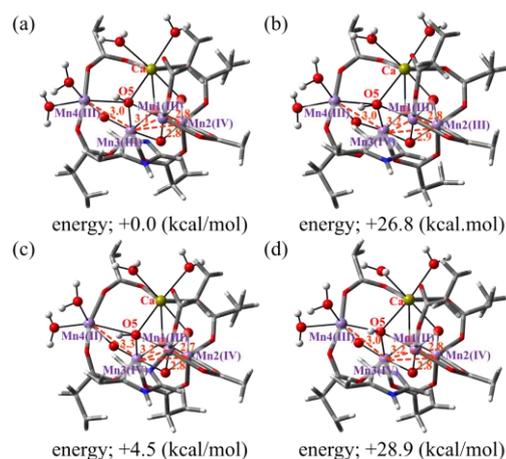


図 2.  $Mn_4Ca$  クラスタ  $S_0$  状態の構造異性体

酸素発生中心  $S_2$  状態の最適化構造を図 3 に示した。Mn1 ないし Mn4 が III 価の酸化数配置 (Mn<sub>4</sub>(III,IV,IV,IV)、Mn<sub>4</sub>(IV,IV,IV,III)) が安定であり、Mn<sub>4</sub>(III,IV,IV,IV) が最安定状態となった。最適化構造における Mn-Mn 距離を  $S_2$  状態の EXAFS 実験結果 (2.7Å 距離の Mn-Mn ペアが 3 つ、3.3Å の Mn-Mn が 1 つ存在) と比較すると、Mn<sub>4</sub>(III,IV,IV,IV) の構造が同程度の Mn-Mn 距離を示した。

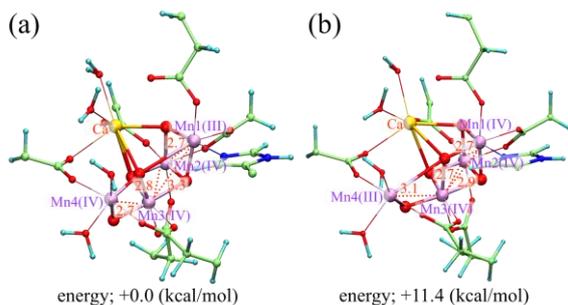


図 3. Mn<sub>4</sub>Ca クラスター  $S_2$  状態の構造異性体

得られた  $S_2$  状態 Mn<sub>4</sub>(III,IV,IV,IV) の最適化構造に基づき、Ca を Sr ないし Mg に置換した構造を解析した。Sr 置換した構造は Ca 含有構造と同様の Mn-Mn 距離を示し、Sr 置換では EXAFS スペクトルが変化しないという実験事実と対応した。Mg 置換した構造は、Ca ないし Sr 含有構造に比べて、W3 配位水がクラスターに近接した形となった。イオン半径距離 (Ca ; 1.1Å, Sr ; 1.3Å, Mg ; 0.9Å) による結果と考えられる。現在、W3 配位水と Mg 置換の実験事実 (Mn<sub>4</sub>Ca クラスターが  $S_2 \rightarrow S_3$  状態遷移しなくなる) の関連を解析・検討中である。

Zn<sub>10</sub> クラスターと水 50 分子から得られた [Zn<sub>10</sub>-H]<sup>+</sup> 形成過程の自由エネルギー変化を図 4 に示した。反応座標の負側は水素原子に対する酸素の配位数が亜鉛の配位数よりも大きい状態

(例 ; Zn<sub>10</sub> + 50H<sub>2</sub>O) であり、反応座標の正側は亜鉛の配位数が大きい状態 (例 ; [Zn<sub>10</sub>-H]<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup> + 49H<sub>2</sub>O) である。結果から、反応座標の正負それぞれに自由エネルギー曲線上の谷が現れ、水分解前後 (含む [Zn<sub>10</sub>-H]<sup>+</sup>) はそれぞれ局所安定である事が分かった。自由エネルギー曲線上の 2 つの谷は亜臨界状態 (図 4 赤線) と常温常圧 (図 4

青線) の両方で現れた。亜臨界状態では水分解後の方がエネルギーが低く、常温常圧では水分解前後のエネルギーはほぼ同等となった。しかし、実験的には常温常圧下の水分解は確認されておらず、モデルの改善課題が残った。反応座標正側で現れた [Zn<sub>10</sub>-H] についてその電子分布を解析すると、H が 1.4 程度の電子密度を示し、ヒドリドに近い状態である事が分かった。その H に対する電子供給源として Zn<sub>10</sub> に注目すると、目立って電子密度の減少した Zn は見つからなかった。Zn<sub>10</sub> クラスターの分子軌道はクラスター全体に分布しており、その電子数変化はクラスター全体で補償されると考えられる。

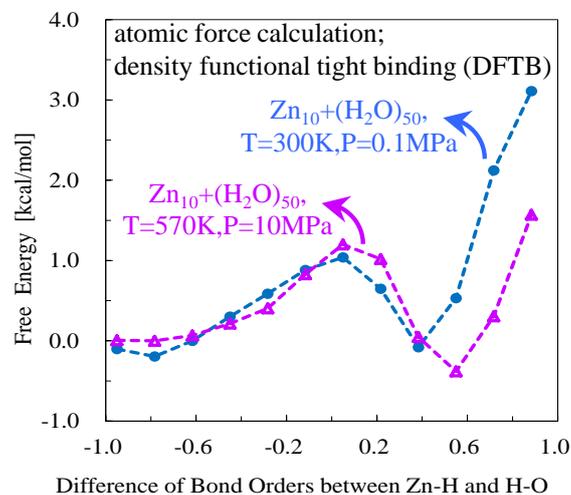


図 4. Zn<sub>10</sub>+(H<sub>2</sub>O)<sub>50</sub> における H-Zn, O 配位数変化に沿った自由エネルギー変化

#### 4. まとめ

天然光合成における水分解触媒 Mn<sub>4</sub>Ca クラスターの反応中間状態  $S_2$ 、 $S_0$  について、既知の EXAFS 分光結果および Mn-Mn 距離実験値を満足するクラスター立体構造を見出した。その構造と Mn-Mn 距離計算値は 4 つの Mn の酸化数 (III ないし IV) によって異なり、最安定酸化数配置の構造が EXAFS との対応を示した。

Mn<sub>4</sub>Ca クラスターの Ca→Sr、Mg 置換による変化を解析した所、Sr 置換した構造は元の Ca 含有クラスターと同様の構造を保つ一方、Mg 置換した構造ではクラスター配位水の位置が大きく変化した。これらの最適化構造の変化は Ca 置換の実験結果 (Sr ; EXAFS スペクトルが変化しない、Mg ; クラスターが  $S_2 \rightarrow S_3$  遷移しなくなる)

とも対応した。

亜臨界水中亜鉛クラスターの表面修飾に対する解析では、亜鉛—水素衝突を誘起する拘束付き分子動力学計算によって、亜鉛に水素が配位した **Zn-H** 構造が得られた。また自由エネルギー計算から、**Zn-H** 構造は低エネルギー構造として安定に存在しうる事が分かった。電子密度解析から **Zn** に配位した **H** はヒドリドと分かり、ヒドリド還元の可能性が見出された。しかし、常温常圧条件の自由エネルギー計算においても **Zn-H** 構造は安定となり、実験の反応条件との齟齬が残った。

## 5. 今後の計画・展望

天然光合成の水分解触媒  $Mn_4Ca$  クラスターの間状態  $S_0$ 、 $S_2$  におけるクラスター立体構造が得られた為、前年度の RICC 利用から得られた安定状態  $S_1$  の結果と併せて、水分解過程におけるクラスターの構造変化として論文化していく。

$Mn_4Ca$  クラスターの  $Ca \rightarrow Sr$ 、 $Mg$  置換変化の解析結果は現在論文化中であり、来年度成果として期待される。

亜臨界水中の亜鉛クラスター表面に関する分子シミュレーションでは、常温常圧における **[Zn-H]** 構造形成の可否に関して計算と実験の齟齬が残った為、その解決に取り組む。水分子数とクラスターサイズを拡張したモデルを用い、常温常圧下の自由エネルギー変化を再検討する。また **[Zn-H]** 構造に見出されたヒドリドに注目し、**[Zn-H]** ヒドリドと水—水素原子の衝突による水素分子発生の可否を検討する。

平成 25 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】**

(学会発表)

発表者名: 畠山 允、緒方 浩二、中村 振一郎

講演題名: 亜臨界水中亜鉛クラスターの表面構造に関する分子シミュレーション

会議名: 第7回分子科学討論会 2013 京都

発表年月日: 2013 年 9 月 24 日～27 日

場所: 京都府民総合交流プラザ、京都

発表者名: S. Nakamura, K. Fujii, K. Ogata, M. Hatakeyama, Y. Wang, X. Zeng, F. Jin

講演題名: Activation of the CO<sub>2</sub> Molecule, A Theoretical Study

会議名: 2013 Materials Research Society Fall Meeting

発表年月日: 2013 年 12 月 1 日～6 日

場所: Boston, Massachusetts, United States

**【国際会議などの予稿集、proceeding】**

**【国際会議、学会などでの口頭発表】**

発表者名: M. Hatakeyama, S. Nakamura

講演題名: QM/MM approach on Mn valence assignment of Mn<sub>4</sub>Ca-cluster of photosystem II

会議名: The first SJTU-RIKEN Workshop on Energy and Environment

発表年月日: 2013 年 10 月 21 日～22 日

場所: Shanghai Jiao Tong University, Shanghai, China

**【その他】**