

# スピン反転を伴うヘム錯体モデル-O<sub>2</sub>結合生成の反応機構

<sup>1</sup>埼玉大・理工, <sup>2</sup>北海道大・触媒科学研究所

○齋藤滉平<sup>1</sup>, 渡部祐也<sup>1</sup>, 藤原隆司<sup>1</sup>, 高柳敏幸<sup>1</sup>, 長谷川淳也<sup>2</sup>

遷移金属を含む反応系は、エネルギーの近い複数のスピン状態があるため、反応の途中でスピン状態が変化することが多い。一般的に、このような反応はスピン反転反応(Spin-inversion reaction)と呼ばれている。触媒反応や生体反応の多くは遷移金属を含むため、スピン反転の機構を理解することは極めて重要な課題である。

生体内で起こるヘムタンパク質中の Fe<sup>2+</sup>と O<sub>2</sub>の結合生成時に、スピンの反転が起こる。Fe<sup>2+</sup>はポルフィリン環構造の中心に配位しており、O<sub>2</sub>が結合していない状態では5重項であるが、3重項 O<sub>2</sub>との相互作用によって、系全体で7, 5, 3, 1重項の4種のスピン状態をとりうる。そして、最終的に O<sub>2</sub>が結合した状態では1重項となることが知られている。

Fe<sup>2+</sup>-ポルフィリン複合体にイミダゾールが配位した分子をヘム錯体モデルとして用いて、O<sub>2</sub>結合生成に関する理論研究がなされてきた<sup>[1]</sup>。しかし、これまでの多くの研究ではヘム錯体モデル-O<sub>2</sub>系の全自由度が考慮されていない。また、スピン反転箇所の構造は、1重項と3重項の間の構造のみ見つかっているが<sup>[1]</sup>、異なる4つのスピン状態間のエネルギー交差点構造を見つける体系的な計算は行われていない。

この背景を踏まえて、我々は、Born-Oppenheimer 分子動力学計算と、GRRM プログラムを利用したスピン反転箇所を自動探索できる方法<sup>[2,3]</sup>および量子波束計算<sup>[4]</sup>を用いて、結合生成のより詳細なメカニズムの解明を試みた。

7重項(septet)と5重項(quintet)の間のスピン反転箇所の自動探索を行った後、IRC 計算によって得られた septet-quintet 間の反応経路が Fig.1<sup>[3]</sup>である。このスピン反転反応について、反応座標になりうるパラメータを解析した結果、反応の進行に従って、ポルフィリン環の中心に配位した Fe<sup>2+</sup>イオンが O<sub>2</sub>側に動いていることがわかった。

5重項-3重項, 3重項-1重項間の反応経路も、同様の計算で得ることができた。解析の結果、Fe-O-Oのなす角度や、ポルフィリン環平面に対する Fe<sup>2+</sup>の垂直方向の動きが、スピン反転に重要な役割をすることが示唆された。詳細は当日発表する。

## 【参考文献】

- [1] Y. Kitagawa, Y. Chen, N. Nakatani, A. Nakayama, J. Hasegawa, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 18137–18144.
- [2] T. Takayanagi, T. Nakatomi, *J. Comp. Chem.* **2018**, *39*, 1319–1326.
- [3] K. Saito, Y. Watabe, T. Fujihara, T. Takayanagi, J. Hasegawa, *J. Comp. Chem.* **2020**, *41*, 1130–1138.
- [4] K. Saito, Y. Watabe, T. Miyazaki, T. Takayanagi, J. Hasegawa, *J. Comp. Chem.*, in press.

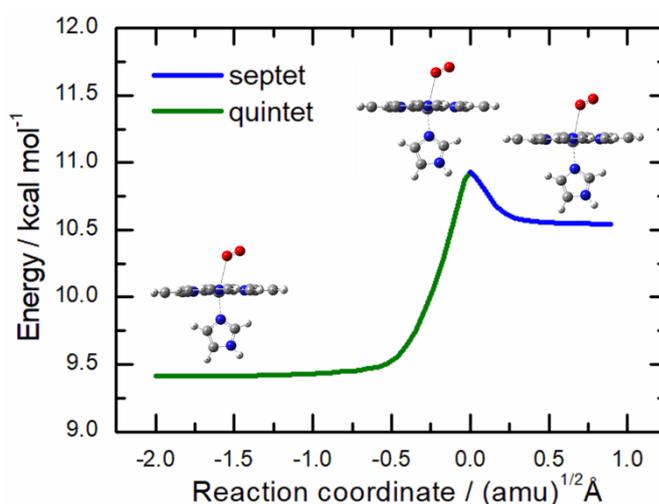


Fig.1: IRC potential energy profiles for septet-quintet spin-inversion processes. The results were obtained at the B97D level of theory. The energy is measured from the most stable singlet minimum structure.