

## 4P097

OEC による  $S_0$  から  $S_4$  状態までの水分子酸化機構に関する理論的研究  
(三重大院工) 市野智也・三谷昌輝・吉岡泰規

Theoretical study on oxidation of water molecule from  $S_0$  to  $S_4$  states catalyzed by OEC  
(Mie Univ.) Tomoya Ichino・Masaki Mitani・Yasunori Yoshioka

[序] 近年、太陽光エネルギーの利用の観点から光合成の仕組みに関心がもたれている。大気中の酸素分子は光エネルギー吸収で駆動する水の四電子酸化反応 ( $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ) で生成される。この反応は活性中心に  $\text{CaMn}_4\text{O}_x$  クラスタをもつ酸素発生複合体 (OEC) に触媒される。電子とプロトンを段階的に放出しながら  $S_0$  から  $S_4$  の 5 つの酸化状態を経由する OEC の触媒サイクル (Kok サイクル) が提案されているが、反応中間体に関するデータが不足しているため反応機構は未だ確立されていない。

酸素発生は  $S_4 \rightarrow S_0$  遷移で起こるとされていることから、 $S_4$  状態あるいは  $S_0$  への遷移の間で O-O 結合が生成すると想定される。しかしながら、 $S_4$  状態は他の S 状態に比べ分光学的解析が困難なため、分子構造・酸化状態は明らかにされていない。さらに、 $S_3$  あるいは  $S_4$  状態で Mn(V)-oxo 結合や Mn(IV)-oxyl 結合といった高原子価 Mn-O 結合の生成が必要とされ、この活性種と  $\text{Ca}^{2+}$  イオンに配位する水 ( $\text{OH}^-$ ) あるいは第二配位圏にある水との間で O-O 結合が生成されると提案されているものの、基質水分子の位置が不明瞭であるためその詳細は謎である。

2011 年に報告された高解像度 X 線構造は OEC 中の水の位置を初めて明らかにし、水の酸化反応の解明に期待されている [1]。本発表では  $S_0$  から  $S_4$  状態までの分子構造と酸化状態を理論的に明らかにし、O-O 結合生成に関与する反応物を含めた  $S_0$  から  $S_4$  状態までの水の酸化反応機構を提案する。

[計算方法] 高解像度 X 線構造 (PDB ID: 3ARC) を利用し、 $\text{CaMn}_4$  クラスタを架橋する 5 つの O 原子はすべてオキソとしてモデル化し、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。Ca および Mn 原子に配位する 4 つの水を含めた計 9 つの水を含め、酸化反応に関与すると想定される水二分子に対して Kok サイクルに基づき脱プロトン化を行った。電子状態計算は低スピン状態に対して broken-symmetry 法を合わせた非制限 B3LYP 法で実行した。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  $\text{CaMn}_4\text{O}_5$  クラスタ・水分子・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。すべての計算は Gaussian09 で実行した。

[結果・考察] 図 1 に OEC による  $S_0$  から  $S_4$  状態までの水の酸化反応機構を模式的に示す。図中の各 S 状態の Mn 原子の酸化数に対するスピン密度の値を表 1 に示す。 $S_0$  状態の酸化状態は (Mn1, Mn2, Mn3, Mn4) = (III, III, IV, III) として割り当てられ、もう一つの (II, III, IV, IV) 型ではない。 $\text{CaMn}_3$  キューブの外側にある Mn4(III) と  $\text{Ca}^{2+}$  イオンのそれぞれには水二分子が配位している。

$S_1$  状態へは Mn2(III) が Mn2(IV) へ酸化され、酸化状態は (III, IV, IV, III) となる。脱プロトン化は  $\text{Ca}^{2+}$  イオン上の水二分子ではなく、Mn4(III)- $\text{OH}_2(\text{W}2) \cdots \text{OH}_2(\text{W}6) \cdots \text{OH}_2(\text{W}7) \cdots \text{Asp61}$  の水素結合ネットワークを形成する W2 である。生成した  $\text{OH}^-$  は Mn4(III) に配位し、その配位距離は 1.835 Å である。

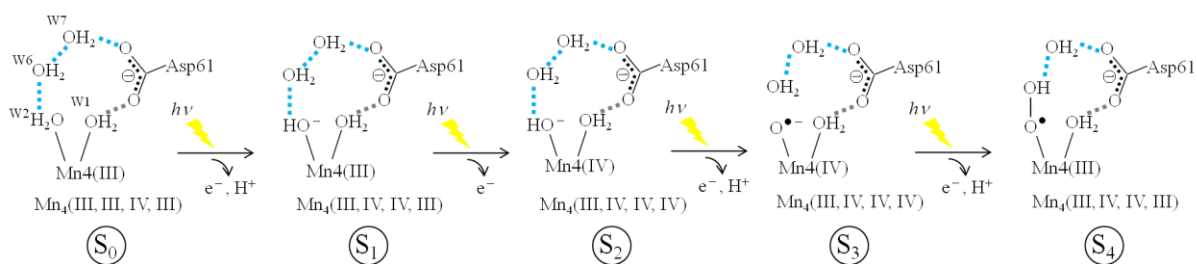


図 1. OEC による  $S_0$  から  $S_4$  状態までの水の酸化反応機構。点線は水素結合を表す。

$S_2$  状態へは  $Mn4(III)$  が  $Mn4(IV)$  へ酸化され、酸化数は (III, IV, IV, IV) となる。 $Mn4$  原子の電荷の増大により  $Mn4(IV)-OH^-$  結合長は  $1.782 \text{ \AA}$  と短くなる。

$S_3$  状態へは  $Mn4(IV)$  に配位する  $OH^-$  が脱プロトン化と一電子酸化されて oxyl ラジカル種 ( $O^{\bullet-}$ ) となる。 $S_2 \rightarrow S_3$  遷移では  $Mn$  原子あるいは水誘導配位子の酸化を伴うとされているが、計算は  $Mn$  原子が酸化され (IV, IV, IV, IV) 型になるのではなく、脱プロトン化と共に水誘導配位子 ( $OH^-$ ) が酸化されると推測する。生成した  $Mn4(IV)-O^{\bullet-}$  結合長は  $1.696 \text{ \AA}$  である。oxyl ラジカルは  $Mn4(IV)$  の不対電子と反強磁性的にカップリングしている。 $Mn4$  原子に配位する  $W2$  が oxyl ラジカル種まで酸化されることから、この水分子が基質水分子の一つであると考えられる。この oxyl 原子と他方の  $O$  原子として可能性のある  $Ca^{2+}$  イオンに配位する水 ( $W3$ ) および第二配位圏にある  $W6$  との  $O$  原子間距離はそれぞれ  $3.212 \text{ \AA}$  と  $2.304 \text{ \AA}$  であり、後者の方が著しく近い。 $S_0 \rightarrow S_1 \rightarrow S_2$  状態の間、 $O(W6)$  原子は  $O(W2)$  原子から  $2.64-2.86 \text{ \AA}$  も離れているが、 $S_3$  状態になると接近する。

$S_4$  状態の最適化構造を図 2 に示す。 $S_3 \rightarrow S_4$  遷移で  $Mn4(IV)-O^{\bullet-}$  結合は  $Ca^{2+}$  イオンに配位する  $W3$  ではなく第二配位圏の  $W6$  と反応し、 $O-O$  結合が形成される。 $W6$  の脱プロトン化を伴った  $OOH$  基が中性の  $OOH$  ラジカルであること、および酸化状態が (III, IV, IV, III) であることから、 $S_3 \rightarrow S_4$  遷移での一電子酸化とともに  $Mn4(IV)$  から  $Mn4(III)$  へと一電子還元が起きる。 $O-O$  結合長は酸素分子の二重結合長 ( $1.21 \text{ \AA}$ ) より若干長い  $1.318 \text{ \AA}$  である。 $OOH$  ラジカルは  $Mn4(III)$  の不対電子と反強磁性的にカップリングしている。この反応機構は、 $S_4$  状態で生成する  $Mn4(IV)-oxyl$  ラジカル種が  $Ca^{2+}$  イオンに配位する水あるいは  $Ca^{2+}$  イオンと  $CaMn_3$  キューブ外側の  $Mn$  原子を架橋する  $O$  原子と反応する機構とは異なる [2, 3]。

表 1. Mulliken の population 解析によるスピン密度

	$S_0$	$S_1$	$S_2$	$S_3$	$S_4$
$(C, 2S+1)^a$	(-1, 2)	(-1, 1)	(0, 2)	(0, 3)	(0, 2)
Mn1	-3.854	-3.910	3.898	3.898	3.900
Mn2	3.856	3.047	-3.073	-3.075	-3.064
Mn3	-2.940	-2.943	3.014	2.988	2.965
Mn4	3.899	3.895	-3.010	-2.857	-3.909
O (W2)				0.618	
				(-0.493) <sup>b</sup>	
OOH					0.992
					(-0.017) <sup>b</sup>

<sup>a</sup>  $(C, 2S+1)$  = (全電荷, スピン多重度). <sup>b</sup> O (W2) および OOH の電荷.

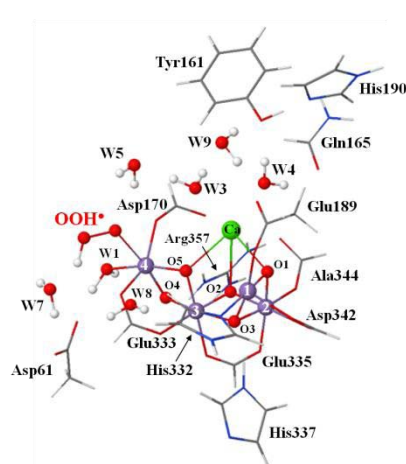


図 2.  $S_4$  状態の最適化構造。

#### 参考文献

- [1] Y. Umena et al., *Nature*, **2011**, 473, 55-61. [2] E. M. Sproviero et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 3428-3442. [3] P. E. M. Siegbahn, *Acc. Chem. Res.*, **2009**, 12, 1871-1880.